



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BOUIRA



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE PREPARE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN CHIMIE

OPTION

Chimie des Matériaux et Nanomatériaux

THEME

Synthèse de la Bétaine-30 et étude solvatochromique

Présenté par :

Sini Fatima Zahra
Lounnas Samia

Date de soutenance : le 10 Juillet 2016

Devant le jury :

Président : M^{me}. Zeudmi Sahraoui Djamila MCB Univ Bouira

Rapporteur : Mr. Sbagoud Kamal MAB Univ Bouira

Examineurs : Mr. Berriche Lakhdar MAA Univ Bouira

Remerciements

Au début, nous tenons à remercier le bon dieu de nous avoir accordé beaucoup de chance et assez de force pour réaliser ce travail.

Nos remerciements vont également à Monsieur Kamal Sbagoud, maître assistant à l'UAMOB qui est notre directeur de mémoire, pour nous avoir proposé ce sujet, et pour la qualité de son encadrement et sa disponibilité. Nous le remercions aussi pour la confiance qu'il nous a donnée tout au long de ce travail, et pour le temps passé à la correction de ce manuscrit.

Nous témoignons l'expression de notre respectueuse et profonde gratitude :

À Madame Zeudmi Sahraoui Djamila maître de conférences à l'UAMOB, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire de Master.

À Monsieur Berriche Lakhdar maître assistant, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Remerciement spécial à toutes les personnes qui nous ont aidés dans la recherche bibliographique et celle de : M^{lle} Laura RONCHI.

Nos remerciements aux membres de la bibliothèque de la faculté des sciences et sciences appliquées pour leur aide et serviabilité tout le temps.

Dédicace

*Je dédie le fruit d'une longue durée d'étude à mes très **chers parents** qui sont un exemple d'espoir et d'idéalité, aussi pour leur pousse, encouragements et sacrifices tout le temps.*

À mes chers frères et sœurs :

Respectivement et avec gratitude à notre grand Sofiane.

À la civilisation perfect Youcef.

Au rusé et le cerveau vivant krimo.

À la majesté de future maître Ahmed pour les milliers capsules de paracétamol.

À la calme ambitieuse Hadda.

À la petite jalousie à la fraise la plus charmante de toutes : Naïma.

À mon binôme de travail Samia, et j'exprime mes fortes dédies à toute sa famille.

À tous mes amis(es) et merci encore pour les bons moments.

Fatima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- *La mémoire de mon grand père.*
- *Ma grande mère.*
- *Mes très chers parents dont je n'oublierais jamais leurs encouragements, leurs conseils et leur soutien illimité tout au long de mes études.*
- *Mes sœurs et mes frères : Amira, Khadidja, Sid Ali et Ahmed Samy.*
- *Toute ma famille, et surtout mes deux tantes : Fatiha et Saliha.*
- *Toutes mes amies en général et en particulier : Rebiha, Houria, Hamida, Ahlem, Amina, Fatiha, Nabila, Hanifa, et Meriem. Merci pour votre Fidélité.*
- *Ma partenaire dans ce mémoire : Fatima et toute sa famille.*

Samia

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction	2
I. Les bétaines	4
1) Description structurale de la glycine bétaine	4
2) Propriétés et utilisations des bétaines	4
a) Dans le domaine pharmacologique.....	4
b) Dans le domaine de l'industriel	4
3) La bétaine-30.....	5
a) La structure générale.....	5
b) Les deux formes de la bétaine-30	5
II. Généralités sur les solvants	6
1) Définition	6
2) Caractéristiques et propriétés d'un solvant	6
3) Interaction soluté-solvant	6
a) La solvatation.....	6
b) Les différentes interactions intermoléculaires lors de la solvatation.....	7
i. Les liaisons hydrogènes	8
ii. Les interactions de type Van Der Waals.....	8
iii. Les interactions de type ion – dipôle	8
4) Classification des solvants	8
a) Classification selon leur nature chimique.....	9
i. Les solvants inorganiques	9
ii. Les solvants organiques	9
b) Classification selon leur polarité	9
i. Les solvants polaires	10
ii. Les solvants apolaires aprotiques	11
III. Interactions lumière-matière	12
1) Que ce qu'une spectroscopie ?	12
2) Spectroscopie d'absorption UV-visible	13
a) Le principe	13
b) Spectre UV-visible.....	14

Sommaire

• Loi de Beer-Lambert.....	15
• Validité de la loi de Beer-Lambert.....	16
c) Couleurs des objets.....	16
d) Probabilité de transition.....	17
e) Principes et règles de sélection.....	18
3) Effets sur les transitions électroniques.....	19
Références bibliographiques du chapitre I.....	21

Chapitre II : Solvatochromie et échelle de polarité

Introduction.....	23
I. Partie historique.....	23
II. Définition du solvatochromisme.....	24
III. Théorie du solvatochromisme.....	24
1) Les différents types de solvatochromisme.....	25
a) Le solvatochromisme positif.....	25
b) Le solvatochromisme négatif.....	26
IV. L'échelle de polarité.....	27
1) L'échelle $E_T(30)$ de Dimorth et Reichardt.....	27
2) Méthode de mesure par la $E_T(30)$	28
V. Application de la solvatochromie dans la chimie.....	29
Conclusion.....	30
Références bibliographiques du chapitre II.....	31

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction.....	33
I. Produits et réactifs.....	34
1) L'acétophénone.....	34
2) La chalcone.....	35
3) Le 2,6-diphénylphénol.....	35
II. Mécanismes réactionnels.....	36
1) Le schéma réactionnel.....	36
a) Formation de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium.....	36
b) Formation du 4-amino-2,6-diphénylphénol.....	36

Sommaire

c)	Condensation de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium et du 4-amino-2,6-diphénylphénol.....	37
2)	Mécanismes détaillés.....	37
a)	Formation de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium	37
b)	Formation du 4-amino-2,6-diphénylphénol.....	40
c)	Condensation de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium et du 4-amino-2,6-diphénylphénol.....	42
III.	Procédure expérimentale	44
1)	Préparation de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium	44
2)	Préparation du 4 nitro-2,6-diphénylphénol.....	44
3)	Réduction du 4-nitro-2,6-diphénylphénol en 4-amino-2,6-diphénylphénol.....	45
4)	Formation de la bétaine-30.....	45
IV.	Etude solvatochromique.....	45
1)	Etude solvatochromique de la bétaine-30.....	45
a)	L'influence de solvant sur le transfert de charge de la bétaine-30	45
b)	Comportement de la bétaine-30 dans différents solvants.....	47
i.	Spectre d'absorption UV-visible de la bétaine-30.....	48
ii.	Facteurs influençant la variation des spectres.....	49
2)	Autres molécules présentant un comportement solvatochromique	50
a)	Exemple d'un solvatochromisme négatif: l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium	50
b)	Exemple de solvatochromisme positif : le 4,4'-Bisdiméthylaminofuchsons	53
3)	Etude comparative sur les molécules solvatochromiques	54
a)	Entre deux colorants de caractères solvatochromiques opposés	54
b)	Entre deux colorants de même caractère solvatochromique.....	55
V.	Les conditions essentielles pour une molécule sonde	56
VI.	Limitation de l'échelle $E_T(30)$	56
	Résultat et intérêt de l'étude.....	56
	Conclusion.....	58
	Références bibliographiques du chapitre III	59
	Conclusion générale	61

Liste des abréviations

S	Seconde
Å	Angström
Hz	Hertz
Kcal	kilo calorie
nm	Nanomètre
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
CH ₃ CN	Acétonitrile
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Tétraméthylsilane
μ	Moment dipolaire
X	Espèce solvaté
ε	Constante diélectrique
SN ₂	Substitution nucléophile du second ordre
h	Constant de planck
ν	Fréquence d'onde
c	Célirité de la lumière
λ	Longueur d'onde
$\bar{\nu}$	Nombre d'onde
ΔE	Ecart d'énergie entre deux états
E ₁	Energie de l'état fondamental
E ₂	Energie de l'état excité
A _{max}	Absorption maximale
I ₀	Intensité incidente

Liste des abréviations

I	Intensité produite
UV	Ultra-Violet
T	Transmittance
C	Concentration molaire d'un composé
l	Longueur de la cuve
ϵ_λ	Coefficient d'extinction molaire
Z	Echelle de polarité de Kosower
$E_T(30)$	Echelle de polarité de la bêtaïne-30
ΔE_{po}	Différence d'énergie entre deux états polaires
ΔE_{ap}	Différence d'énergie entre deux états apolaires
NA	Nombre d'Avogadro
E_T^N	Echelle de polarité normalisé
Δ	Symbole de chauffage
+M	Effet mésomère donneur
IPSO	Position au pied du groupement prioritaire sur un benzène
C_8H_8O	Acétophénone
$C_{15}H_{12}O$	Chalcone
$C_{18}H_{14}O$	2,6-diphénylphénol
CH_3OH	Méthanol
C_2H_5OH	Ethanol
i $C_5O_{11}OH$	Isopentanol
$C_6H_5OCH_3$	Anisole
$(C_6H_5)_2O$	Diphényl ether

Introduction générale

Introduction générale

Les chercheurs ont toujours le curieux scientifique d'être major à traduire les phénomènes qui les entourent, d'exploiter ces bienfaits et de chercher des méthodes artificielles afin de reproduire ces premières ; le tout pour but d'exploiter le maximum de ces bienfaits et les gérer avec un bilan moins coûteux.

La chimie moderne permet de copier les couleurs existant dans la nature et qui sont dispersé d'une manière très agréable sur toute la planète. La coloration artificielle d'une matière organique est responsable de plusieurs propriétés de cette dernière, et nécessite une bonne maîtrise de la structure intime de la matière.

D'autre part, la classification des solvants en fonction de leur polarité nécessite l'utilisation des sondes de polarité présentant des caractères chromiques spécifiques.

En combinant ces deux derniers points, nous allons présenter – dans ce manuscrit – une étude sur un phénomène de changements de coloration d'une molécule en fonction de la polarité des solvants : le solvatochromisme.

Le travail exposé dans cette étude inclue trois chapitres :

Le premier chapitre présente quelques rappels généraux sur les outils nécessaires pour expliquer le phénomène du solvatochromisme. Dans un premier temps, nous rappelons quelques notions générales sur les bétaïnes, puis nous abordons quelques propriétés des solvants et leurs classifications. Dans la deuxième partie, nous décrivons la spectroscopie d'absorption UV-visible en raison de son utilisation dans l'étude physicochimique du phénomène en question.

Le second chapitre est consacré à l'étude théorique sur les échelles de polarité des solvants et du solvatochromisme. Le choix de la $E_T(30)$ comme une meilleure échelle de polarité sera également discuté.

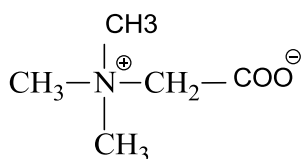
Le troisième chapitre est réservé aux résultats et discussions de cette recherche. Dans la première partie, nous présentons la synthèse de la bétaïne-30 (sonde de polarité) et nous mettons en évidence son caractère chromique. Dans la dernière partie, nous complétons cette étude avec d'autres molécules présentant un comportement solvatochromique, et nous comparons ces résultats à la bétaïne-30.

***Chapitre I : Etude
bibliographique***

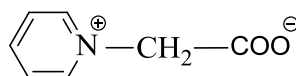
Introduction :

Dans la littérature, le terme « bétaine » est souvent utilisé pour désigner la glycine bétaine [1,2]. Cette dernière est présente dans la betterave rouge (du latin : *beta vulgaris*). Les anciens l'ont considéré comme un fortifiant du sang et du foie [3].

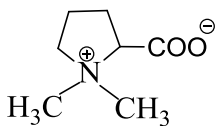
Le mot bétaine est aussi utilisé comme suffixe pour désigner un acide organique (très souvent un acide aminé) dont l'atome électronégatif est souvent un azote qui porte une charge positive [4]. Il est également utilisé pour mentionner un composé possédant un azote quaternaire et une autre fonction (acide, alcool, etc.) [5].



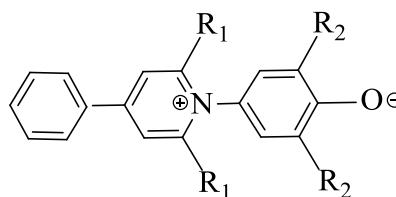
Glycine bétaine [6]



Pyridinium bétaine [7]



Proline bétaine [8]



Phényl-3-pyridinium-N-phénolate bétaine substitué [7]

Dans ce chapitre nous présentons quelques rappels généraux sur les outils nécessaires pour la rédaction de ce rapport.

La première partie présente des connaissances générales sur les bétaines (propriétés et utilisations) ainsi qu'une petite description concernant la molécule qui nous intéresse (la bétaine-30).

La deuxième partie contient quelques rappels sur les solvants (caractéristiques et classification) nécessaires pour expliquer le phénomène du solvatochromisme qui est le sujet de ce mémoire.

La dernière partie décrira quelques généralités sur la spectroscopie d'absorption UV-visible indispensable dans cette étude.

I. Les bétaines :

1) Description structurale de la glycine bétaine :

La première bétaine découverte est la triméthylglycine (N,N,N-triméthylglycine) qui est un composé zwitterionique dont l'atome portant la charge positive est quaternaire et n'est pas adjacent à l'atome portant la charge négative. Aujourd'hui, elle est appelée « glycine bétaine ».

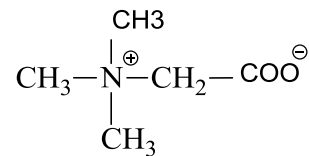


Figure I.1 : Structure de la glycine bétaine.

2) Propriétés et utilisations des bétaines :

a) Dans le domaine pharmacologique :

La glycine bétaine est présente dans plusieurs plantes (betterave, blé, épinards), animaux et micro-organismes [9]. Elle joue un rôle important dans la résistance au stress osmotique chez les bactéries, les algues, les plantes et les mammifères [3] en stabilisant les structures des protéines et des membranes [9]. Dans l'organisme humain, elle provient de l'alimentation et aussi du métabolisme de la choline [10,11].

L'administration de la bétaine a montré des effets protecteurs contre les blessures du foie induites par les médiateurs de l'oxydation de l'éthanol, du chloroforme [12] et des déficiences du système cardiovasculaire [13] vis-à-vis de l'accumulation de l'oxygène réactif et de la peroxydation des lipides [14].

b) Dans le domaine industriel :

Les bétaines trouvent des applications dans le secteur industriel, et leur utilisation a connu un large essor dans différents domaines, comme les produits détergents et le domaine cosmique (les shampooings, savons liquides...).

3) La bétaine-30 :

a) La structure générale :

En chimie, les bétaines constituent un groupe de molécules possédant toutes la même structure générale de type pyridinium N-phénolate (**Figure I.2**) avec des groupements R_1 à R_5 variables. Dans le cas de la bétaine-30 (la 30^{ème} de la série des bétaines), tous les groupements R_1 à R_5 sont des phényles.

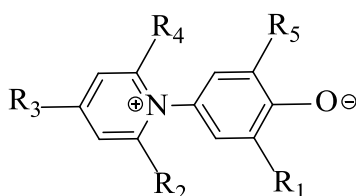


Figure I.2 : Structure générale des bétaines.

b) Les deux formes de la bétaine-30 :

La bétaine-30 peut exister sous deux formes différentes, généralement présentées sous forme d'un équilibre entre la forme radicalaire et la forme chargée (zwitterionique) (**Schéma I.1**) [15].

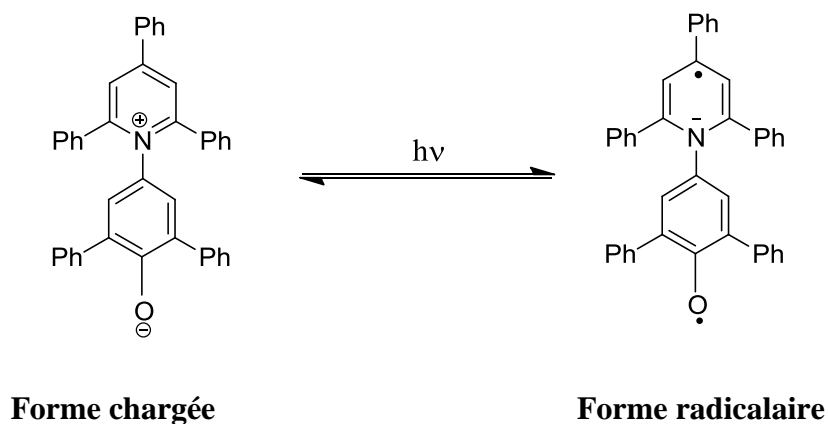


Schéma I.1 : L'équilibre entre les deux formes radicalaire et chargée de la bétaine-30.

II. Généralités sur les solvants :**1) Définition :**

Un solvant est une substance chimique capable de mettre en solution d'autres espèces chimiques [16,17].

2) Caractéristiques et propriétés d'un solvant :

- Son état physique « liquide ».
- Sa viscosité, sa volatilité ainsi que son coefficient de diffusion de la lumière [18].
- Il facilite le bon déroulement d'une réaction chimique (permettre l'interaction des différentes espèces chimiques).
- Il permet d'extraire des principes actifs naturels comme les huiles essentielles.
- Il permet la séparation et la purification des composés organiques.

3) Interaction soluté-solvant :**a) La solvation :**

Lorsque la structure du solvant est perturbée au voisinage d'une espèce dissoute, l'espèce est dite solvatée.

La solvation résulte de l'organisation particulière d'un certain nombre de molécules de solvant autour de cette espèce (ion ou molécule neutre). Cette organisation est due à des interactions attractives soluté-solvant.

Une espèce solvatée est notée « X ». La solvation de X en présence des molécules d'eau s'appelle « hydratation ». Une espèce X hydratée est le plus souvent représentée par « X_{aq} » ou « X ». L'ensemble des molécules de solvant en interaction avec l'espèce dissoute s'appelle la cage de solvation (**Figure I.3**).

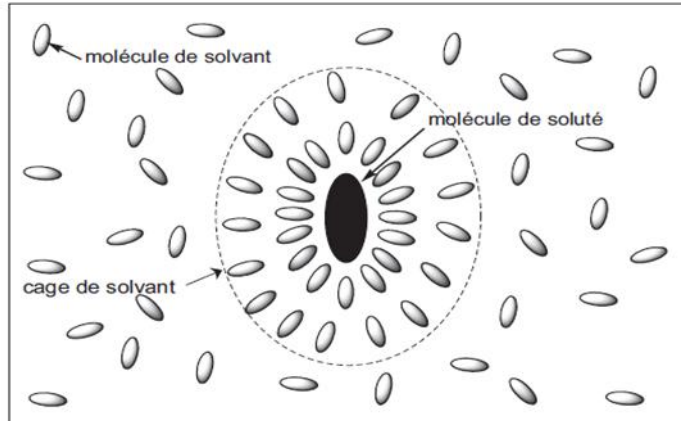


Figure I.3 : Phénomène de la cage de solvation [19].

Dans la figure précédente :

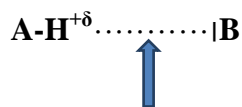
- À un instant donné, l'espèce dissoute est au contact d'un certain nombre de molécules de solvant qui constituent la sphère primaire de solvation. La valeur moyenne du nombre de molécules de solvant de la sphère primaire est le nombre (ou degré) de solvation primaire.
- Entre cette première couche et le solvant non perturbé, se trouve la sphère secondaire de solvation, dont les molécules de solvant sont en interaction plus faible avec l'espèce dissoute.
- Les molécules de solvant impliquées dans ces deux sphères de solvation s'échangent en permanence. Le temps de résidence d'une molécule de solvant dans la sphère primaire dépend de la nature de l'espèce dissoute, et peut aller de quelques picosecondes (1 picoseconde = 10^{-12} secondes) à dix secondes (10 s). La force des interactions entre les molécules de solvant et l'espèce dissoute dépend de la nature des interactions : de type ion-dipôle, Van Der Waals, dipôle-dipôle (permanent ou induit) ou encore les liaisons hydrogènes [20].

b) Les différentes interactions intermoléculaires lors de la solvation :

Les molécules de solvant interagissent avec les molécules du soluté par différents type d'interaction parmi lesquelles on peut citer :

i. Les liaisons hydrogènes :

On appelle liaison hydrogène (ou liaison H) l'interaction attractive qui se développe entre les espèces **A-H** et **B**, où **A** et **B** sont des éléments électronégatifs et **B** possède un doublet d'électrons non liants [21] (**Figure I.4**).



Etablissement de la liaison hydrogène

Figure I.4 : Représentation schématique de la liaison H [21].

ii. Les interactions de type Van Der Waals :

Il existe trois types d'interactions de type Van Der Waals :

- **Les forces électrostatiques de Keesom** : attraction entre moments dipolaires permanents.
- **Les forces électrostatiques de London** : interaction attractive entre moments dipolaires induits.
- **Les forces électrostatiques de Debye** : interaction attractive entre un moment dipolaire permanent et un autre induit.

iii. Les interactions de type ion – dipôle :

Elles décrivent les interactions dans le cas d'un soluté ionique avec des molécules polaires du solvant.

4) Classification des solvants :

Les solvants peuvent être classés soit en fonction de leur nature chimique ou en fonction de leur polarité.

a) Classification selon leur nature chimique :**i. Les solvants inorganiques :**

Ce sont des solvants qui ne contiennent pas de carbone dans leur structure. L'eau, les solutions aqueuses contenant des additifs (tensioactifs, solution tampon...) et l'acide sulfurique concentré sont les solvants inorganiques les plus connus.

ii. Les solvants organiques :

Ce sont des solvants qui contiennent du carbone dans leur structure. Ils sont classés en trois familles :

- Les solvants hydrocarbonés : ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cela concerne les solvants :
 - Aliphatiques : alcanes, alcènes...
 - Aromatiques : benzène, toluène...
- Les solvants oxygénés :
 - Les alcools : éthanol, méthanol...
 - Les cétones : acétone...
 - Les acides : acide acétique...
 - Les esters : acétate d'éthyle...
 - Les éthers : l'éther (éther d'éthyle) ... mais aussi les éthers de glycol.
 - Les autres solvants oxygénés : DMF, DMSO...
- Les solvants halogénés : les hydrocarbures halogénés comme le dichlorométhane, le chloroforme et le tétrachloréthane (nocifs pour la couche d'ozone) [22,23].

b) Classification selon leur polarité :

Des investigations maniables sur les diverses propriétés des solvants ont conduit certains chercheurs à classer les solvants selon leur caractère de polarité. Nous commençons cette partie par de courtes définitions sur la notion de polarité et le moment dipolaire, puis nous décrivons les différentes classes de polarité des solvants.

- **Notion de polarité :**

Un élément est dit polaire lorsqu'il porte à travers une liaison chimique deux charges électriques opposées : une charge positive et une autre négative. On dit alors que la liaison est polarisée.

- **Le moment dipolaire « μ » d'une molécule :**

Un moment dipolaire « μ » est la représentation vectorielle de la polarisation d'une liaison chimique.

Le moment dipolaire d'une molécule est, par conséquent, la somme vectorielle des différents moments dipolaires des liaisons chimiques qui la construisent. Le calcul théorique de sa valeur est rarement en accord avec l'expérimentation, car divers paramètres physicochimiques ne sont pas pris en compte lors des calculs. Certains composés organiques possèdent un moment dipolaire nul, sachant que les moments dipolaires des différentes liaisons sont différents de zéro. Cela revient que ces termes s'annulent lors de la sommation, comme le tétrachlorméthane [16].

Les solvants sont classés, selon leur polarité, en deux grandes classes : polaires et apolaires.

i. Les solvants polaires :

Ce sont des solvants qui présentent un moment dipolaire électrostatique permanent ou dipôle. L'eau et l'acide éthanoïque (acide acétique) sont des exemples. Leur polarité est due à l'électronégativité de l'hétéro atome présent dans ces deux solvants (l'oxygène) et à la géométrie de la structure autour de cet atome qui conduit à l'existence d'un moment dipolaire permanent non nul.

Il existe deux types de solvants polaires : protiques et aprotiques.

- **Les solvants polaires protiques :**

Appelés aussi solvants protogènes. Ils possèdent un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptible(s) de former des liaisons hydrogène. Exemples : l'eau, le méthanol et l'éthanol.

- **Les solvants polaires aprotiques :**

Ils possèdent un moment dipolaire non nul et sont dénués d'atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogène. Exemple: l'acétonitrile (CH_3CN), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le tétrahydrofurane (THF).

- ii. **Les solvants apolaires aprotiques :**

Ils se caractérisent par une faible constante diélectrique ($\epsilon < 15$), un faible moment dipolaire et sont incapables d'agir comme des donneurs d'hydrogène, comme les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques et leurs dérivés d'halogène [22,23].

L'origine de cette classification résulte des conclusions expérimentales de certaines réactions de type SN_2 (substitution nucléophile du second ordre). En effet, la solvation des anions est beaucoup plus forte dans des solvants aprotiques par rapport aux solvants protiques [24].

Parmi ces quelques rappels, nous nous intéressons dans cet étude beaucoup plus à la polarité des solvants afin d'expliquer le phénomène du solvatochromisme qui est le sujet de ce mémoire.

Or, le solvatochromisme est basé sur l'interaction de la lumière avec la matière, nous allons présenter dans la partie suivante quelques rappels sur l'interaction lumière – matière.

III. Interactions lumière-matière :

Les phénomènes d'absorption et d'émission d'un photon par une molécule sont soumis aux lois de la mécanique quantique, c'est-à-dire que son énergie $h\nu$ doit correspondre à la différence énergétique entre le niveau électronique de plus basse énergie de la molécule (état fondamental) et un des niveaux électroniques de plus haute énergie (état excité).

L'étude de ces phénomènes ainsi que la quantification des énergies mises en jeu nécessite l'utilisation des outils de pointe appelés spectroscopies.

1) Que ce qu'une spectroscopie ?

La spectroscopie est l'analyse du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière [25].

Dans notre cas, nous nous intéressons à la spectroscopie d'absorption UV-visible pour illustrer le phénomène de solvatochromisme.

❖ Dualité onde-corpuscule :

Le rayonnement électromagnétique se comporte comme un flux de particules (les photons) se déplaçant à la vitesse de la lumière ($c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) selon un mouvement ondulatoire [26]. L'énergie d'un photon est donnée par l'équation de Bohr (**Equation I.1**).

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Equation I.1}$$

Avec:

$h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$: est la constante de Planck

ν : la fréquence de l'onde en Hertz (Hz)

Ce rayonnement peut également être défini par:

- La fréquence angulaire ou pulsation $\omega = 2\pi\nu$ exprimée en radian ou s^{-1} (Hz).
- La longueur d'onde $\lambda = c / \nu$ en unité de longueur.
- Le nombre d'onde $\bar{\nu} = \nu / c = 1 / \lambda$ dont l'unité pratique est le cm^{-1} .

L'ensemble des radiations constitue le spectre électromagnétique. Et d'après l'Equation I.1, l'énergie d'un rayonnement est proportionnel à sa fréquence et à l'inverse de sa longueur d'onde (Figure I.5).

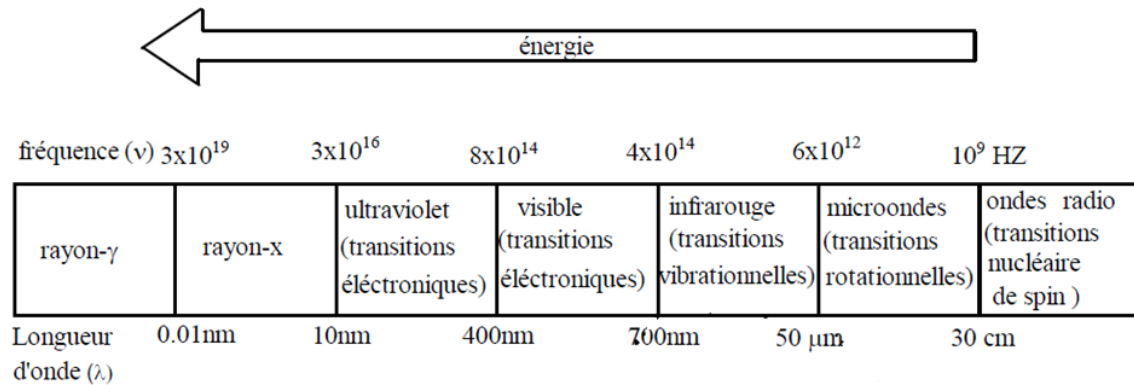


Figure I.5 : Spectre électromagnétique de la lumière [26].

2) Spectroscopie d'absorption UV-visible :

a) Le principe :

Cette spectroscopie consiste à étudier l'excitation d'une molécule soumise à un rayonnement dans l'UV ou le visible compris entre 175 nm et 800 nm.

Considérons deux niveaux d'énergie E_1 (état fondamental) et E_2 (état excité) d'une molécule, et un électron dans son état fondamental occupant le niveau d'énergie E_1 de plus basse énergie.

La spectroscopie d'absorption UV-visible est basée sur l'irradiation de la molécule avec un photon d'énergie $E = h \cdot \nu$ [27]. L'électron qui se trouve à l'état E_1 absorbe ce photon et passe à l'état E_2 (excitation), puis lorsqu'il revient à l'état fondamental (désexcitation), il y aura émission d'un photon ayant la même énergie $E = h \cdot \nu$ (Figure I.6).



Figure I.6 : Principe de la spectroscopie UV-visible.

b) Spectre UV-visible :

Un spectre UV-visible est le tracé graphique de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{\max} et par son intensité liée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} .

Par conséquent, un spectre UV-visible comporte toujours une bande d'absorption caractérisée par une longueur d'onde λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale A_{\max} (Figure I.7).

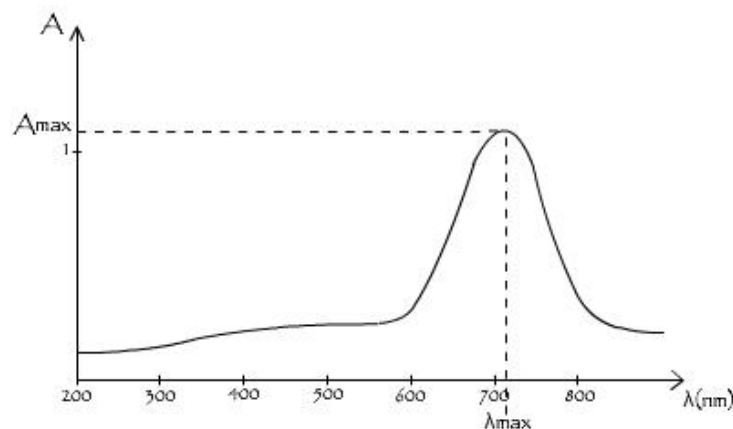


Figure I.7 : Spectre UV-visible [27].

- **Loi de Beer-Lambert :**

Pour enregistrer un spectre d'absorption UV-visible, on utilise une cuve en quartz de longueur (l) dans laquelle est introduite la solution du composé à mesurer. Soit c la valeur de sa concentration. La cuve est traversée par un rayonnement de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 [28]. (**Figure I.8**)

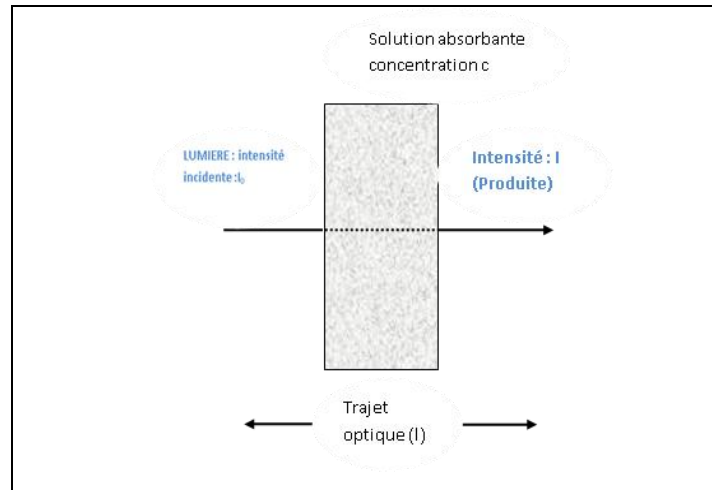


Figure I.8 : Principe de l'absorption d'un rayonnement UV-visible.

S'il n'y a pas absorption à la longueur d'onde considérée, le rayon lumineux sortira de la cuve avec la même intensité I_0 . Si par contre il y a absorption, l'intensité du rayonnement transmis sera I avec $I < I_0$.

On définit alors la transmittance T et l'absorbance A par les relations suivantes :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Equation I.2}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} \quad \text{Equation I.3}$$

A une longueur d'onde donnée, l'absorbance est proportionnelle à la longueur de la cuve et à la concentration en soluté.

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c \quad \text{Equation I.4}$$

Avec:

l : est la longueur de la cuve en cm. Généralement $l = 1$ cm.

c : est la concentration du composé en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

ε_{λ} : est le coefficient d'extinction molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

- **Validité de la loi de Beer-Lambert :**

- La lumière doit être monochromatique : pour produire une lumière monochromatique il est possible de réaliser une source monochromatique à la longueur d'onde souhaité (par exemple : laser) ou bien décomposer la lumière polychromatique fournie par la lampe en ses différents constituants et de sélectionner une bande spectrale très étroite de longueur d'onde donnée.
- Utiliser des faibles concentrations.
- La solution ne doit pas être ni fluorescente ni hétérogène (bulles, précipité...).
- La solution ne doit pas être pas le siège d'une réaction photochimique [28].
 - ❖ Une réaction photochimique est une réaction qui se déroule sous l'action de la lumière dans laquelle l'énergie nécessaire à son déclenchement parvient au système chimique sous forme d'ondes électromagnétiques dans le domaine UV-visible.

c) Couleurs des objets :

Si un objet absorbe des radiations dans le spectre visible, il apparaît coloré. Les différentes couleurs du spectre visible correspondent chacune à un petit domaine de longueurs d'onde. Le **Tableau I.1** fait correspondre à chaque couleur absorbée la couleur complémentaire qui est la couleur de la substance [29].

Tableau I.1 : Couleurs absorbées et couleurs complémentaires [29].

Longueurs d'ondes absorbées (nm)	Couleur absorbée par le corps	Couleur du corps (couleur complémentaire)
400 – 420	Violet	Jaune verdâtre
420 – 445	Bleu-indigo	Jaune
445 – 490	Bleu	Orange
490 – 510	Bleu-vert	Rouge
510 – 530	Vert	Pourpre
530 – 545	Vert-jaune	Violet
545 – 580	Jaune	Bleu indigo
580 – 630	Orange	Bleu
630 – 720	Rouge	Bleu-vert

d) Probabilité de transition :

Une molécule interagissant avec une onde électromagnétique peut subir une transition c'est-à-dire un changement énergétique d'un niveau discret à un autre niveau discret. La transition est dite permise ou interdite selon sa probabilité à s'effectuer. Deux conditions doivent être remplies pour qu'elle soit permise :

- La lumière interagissant avec la molécule doit posséder une fréquence correspondant à l'écart énergétique (ΔE) entre les niveaux concernés. Autrement dit, la matière doit posséder un dipôle oscillant à la même fréquence que la lumière.
- L'absorption, l'émission ou la diffusion d'une onde électromagnétique n'est possible que s'il peut s'établir un couplage entre la radiation et le système dans les deux états énergétiques initial et final. Ce couplage permet le passage de l'énergie de l'onde sur le système ou l'inverse.

Les états d'énergie d'un système entre lesquels peuvent s'effectuer des transitions radiatives sont définis par certaines lois appelées règles de sélection. Ces règles dépendent des nombres quantiques (n-l-m-s) du composé concerné [30].

e) Principes et règles de sélection :

Une transition UV-visible correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité. Mais toutes les transitions énergiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique [30].

Dans le cadre de notre sujet, nous allons aborder et expliquer le terme de chromophore.

❖ C'est quoi un chromophore?

C'est l'entité la plus simple qui permet l'absorption d'un photon. Parmi lesquelles, on peut citer les fonctions alcènes, carbonyles et les cycles aromatiques [26]. Le **Tableau I.2** présente quelques exemples de chromophores.

Tableau I.2 : Quelques exemples de groupements chromophores [26].

Chromophore	Exemple	λ_{\max} (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	Solvant
C=O aldéhyde	Acétaldéhyde	290	17	Hexane
COOH	Acide acétique	280	32	Ethanol
CONH ₂	Acétamide	178	9 500	Hexane
		220	63	Eau
Alcyne	Oct-2-yne	178	10 000	Heptane
Aromatique	Benzène	255	215	Hexane

3) Effets sur les transitions électroniques :

Les transitions électroniques sont influencées par plusieurs paramètres, qui sont responsables des modifications de certaines propriétés spectrales parmi lesquelles on peut citer :

- **Les groupements auxochromes** : se sont des groupements saturés liés à un chromophore et qui modifient la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption, exemple : OH, NH₂, Cl.
- **L'effet bathochrome** : Concerne le déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde.
- **L'effet hypsochrome** : Concerne le déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde.
- **L'effet hyperchrome** : Concerne l'augmentation de l'intensité d'absorption.
- **L'effet hypochrome** : Concerne la diminution de l'intensité d'absorption [31].

Ces différents effets sont représentés dans la **Figure I.9** suivante :

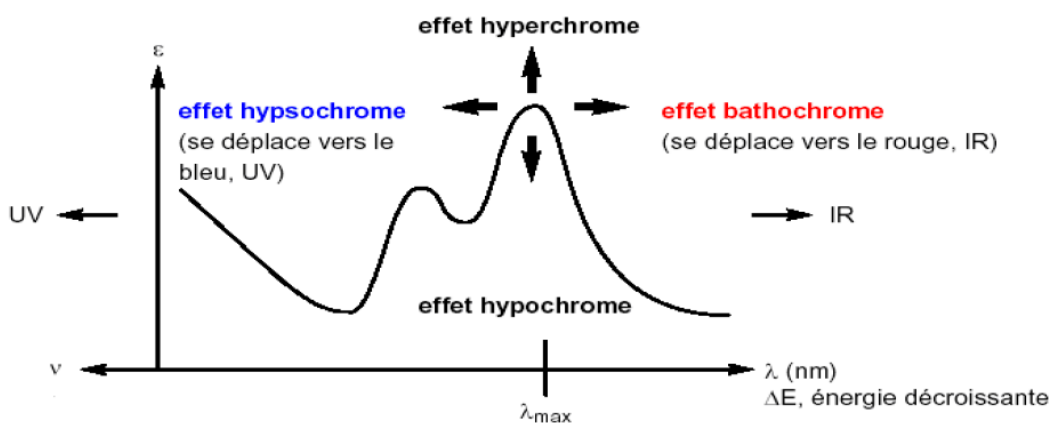


Figure I.9 : Les différents effets sur les transitions électroniques [31].

- **L'effet de la substitution :**

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituant sur le chromophore. Par exemple, plus le groupement éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome.

- **L'effet de la conjugaison :**

L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergie. Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [32].

- **L'effet de solvant :**

La position, l'intensité et la forme des bandes des composés en solution dépendent de la nature du solvant. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. Par exemple, en augmentant de la polarité du solvant (principe de solvatochromisme).

L'étude du déplacement des bandes par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature des transitions observées [32].

Références bibliographiques du chapitre I :

- [1] M. Lever, W. Atkinson, P. M. George, S. T. Chambers, *Clin. Biochem.*, **2007**, *40*, 798-801.
- [2] R. Likes, *J. Cereal Sci.*, **2007**, *46*, 93-95.
- [3] F. Chafaa, Mémoire de Magister, Université de Badji Mokhtar, Annaba, **2011**, (chapitre 1).
- [4] K. V. Wood, *J. Phys. Chem.*, **2002**, *59*, 759-765.
- [5] P. Wydro, M. A. Paluch, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *286*, 387-391.
- [6] B. A. Peddie, *Fems Microbiol. Lett.*, **1998**, *160*, 25-30.
- [7] N. Zakanda-Françis, Thèse de Doctorat, Université de Liège, Belgique, **2012**, 12.
- [8] M. K. Storer, C. J. Mcentyre, M. Lever, *J. Chromatogr. A.*, **2006**, *1104*, 263-271.
- [9] J. Huang, *J. Biochem.*, **2008**, *46*, 647-654.
- [10] M. Yagisawa, *Rev. Chem.*, **2006**, *26*, 266-270.
- [11] W. Atkinson, *Rev. Anal. Chem.*, **2009**, *16*, 1-7.
- [12] S. K. Kim, Y. C. Kim, *J. Hepatol.*, **2005**, *42*, 907-913.
- [13] E. A. Stepnova, V. E. Tikhonov, T. A. Babushkina, *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 2414-2421.
- [14] M. N. Banu, *J. Plant Physiol.*, **2009**, *166*, 146-156.
- [15] C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2319.
- [16] E. Bardey, "Chimie Générale", *Dunod*, **2009**, ISBN 978-2-10-054123-0.
- [17] N. Hamsi, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, **2013**, 32.

- [18] Y. Marcus, "Properties of Solvents", *Wiley Series in Solution Chemistry*, **1998**, 4, ISBN 047-98369-1.
- [19] E. Obert, Thèse de Doctorat, ENS Cachan, France, **2008**, 52.
- [20] C. Mialocq, T. Gustavsson, S. Pommeret, CNRS Editions, **2007**, 1.
- [21] B. Fosset, J. B. Boudin, F. Lahitete, "Chimie Toute en un MPSI/PISI". *Dunod*, Paris, **2013**, ISBN 978-2-10-07018-10.
- [22] C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 3rd Ed., *VCH*, **1990**, ISBN 3-527-30618-8.
- [23] L. Mostfaoui, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, **2011**, 50.
- [24] J. R. Partington, *MacMillan*, London, **1964**, 4, 637.
- [25] B. Rajashekara, P. Sowmendrand, *J. Photochem. Photobiol.*, **2012**, 238, 20-23.
- [26] F. Rouessac, A. Rouessac, "Analyse Chimique", 7^e édition, *Dunod*, Paris, **2009**, ISBN 978-2-10-051861-6.
- [27] P. Krawsz, B. R. Granet, "Mini manuel de Chimie Organique", *Dunod*, **2008**, ISBN 978-2-10-050888-4.
- [28] J. P. Bayle, "400 Manipulations Commentées de Chimie Organique", **2006**, 1, ISBN 978-2-7298-3563-8.
- [29] R. Ouahes, B. Devallez, "Chimie Générale", 4^e édition, *Alger : O.P.U.*, **2010**, ISBN 978-9961-0-06488-1.
- [30] G. Burgot, J. L. Burgot, "Méthodes Instrumentales d'Analyse Chimique et Application", 2^e édition, **2006**, ISBN 2-74-30-0878.
- [31] M. Chagueur, Mémoire de Magister, Université de Mentourie de Constantine, Algérie, **2007**, (chapitre1).
- [32] P. Bamfield, "Chromic Phenomena", *RSC*. **2001**, ISBN 0-8404-474-4.

Chapitre II :
Solvatochromie et
échelle de polarité

Introduction :

La conclusion tirée lors de l'étude sur la spectroscopie UV-visible est que les spectres d'absorption d'un composé sont plus ou moins sensibles à la nature du milieu. Nous avons abordé l'influence du solvant sur le déplacement des spectres et cela nous a mené à expliquer le phénomène qui est à l'origine de ces changements : le solvatochromisme.

Le mot solvatochromisme est constitué de deux parties : solvant et chromisme. Le terme de solvant est déjà présenté dans le Chapitre I, et le mot chromisme est un terme général qui correspond au changement réversible de la couleur d'un composé vis-à-vis d'une stimulation externe (variation de certains paramètres au sein de solvant comme la température...etc.), et se traduit par une modification de sa distribution électronique. Il existe plusieurs types de chromismes attribués à ces phénomènes [1], parmi lesquels le perichromisme (du mot grec **péri** qui signifie around = l'entourage), qu'étudie l'influence du milieu (le solvant) sur une substance chimique [2].

I. Partie historique :

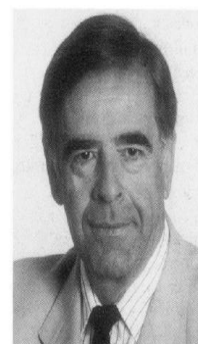
Le lien entre l'étude spectroscopique d'un composé et le milieu qui l'entoure existe depuis plus d'un siècle. La recherche d'une relation de corrélation entre l'influence du solvant et l'allure des spectres d'absorption a conduit Kundt [3] à proposer en 1878 la règle qui porta par la suite son nom. En effet, à l'aide des spectres de six colorants (chlorophylle, fuschine, vert d'aniline, cyanine, quinzaine et jaune d'œuf) dans douze solvants différents, Kundt énonça que : « le maximum d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction du solvant croît » [3].

Puis, Hantzsch a baptisé le phénomène des variations de la position, d'intensité et de la forme des bandes d'absorption d'un composé en fonction de la nature du solvant sous la dénomination de « solvatochromie » [4,5].

L'effet combiné « soluté-solvant-spectre d'absorption » permet, dans certains cas, d'étudier de façon qualitative ou quantitative l'effet de la polarité d'un solvant [6]. La première suggestion qui sert à déterminer un indicateur empirique des colorants solvatochromiques est réalisée par Brooker et autres en 1951 [7]. Mais sept ans après (en 1958), Kosower [8,9,10] a réalisé une balance (échelle de polarité des solvants en

spectroscopie UV-visible) nommée **l'échelle Z**. Cette technique utilise le transfert de charge intermoléculaire dans l'absorption de l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium comme sonde sensible au processus d'absorption, et le paramètre **Z** comme l'énergie de transition intermoléculaire [11,12].

En 1963 et après les travaux sur les balances de polarité et les indicateurs colorés, Christian Reichardt (né en 1934 en Allemagne) a réussi à inventer un nouveau paramètre empirique pour déterminer la polarité des solvants qui s'appelle la **E_T(30)**. Cette méthode, jusqu'à présent la plus étendue, utilise des colorants possédant d'importants moments dipolaires permanents tels que les bêtaïnes. La bande d'absorption de ces composés subit un déplacement hypsochrome très important avec l'augmentation de la polarité des solvants [13]. L'échelle de polarité des solvants a pu être étendue en utilisant une bêtaïne plus lipophile : la bêtaïne-30 [5,14].



II. Définition du solvatochromisme [13,14,15] :

Le solvatochromisme est la propriété d'une molécule à changer de couleur en fonction du solvant dans lequel elle est dissoute. Deux paramètres principaux doivent être pris en compte lors d'une étude solvatochromique :

- Le caractère polaire et la nature structurale du solvant.
- La nature structurale du soluté : ceci concerne l'équilibre entre les deux formes : zwitterionique et radicalaire [16,17].

III. Théorie du solvatochromisme :

Le solvatochromisme est due à la différence d'énergie de solvation entre les états électroniques associés à la transition [18,19].

L'énergie de transition électronique dans le vide est donnée par l'équation :

$$\Delta E = E_1 - E_0$$

Avec : **E₀** = l'état fondamental et **E₁** = l'état excité.

En solution et en raison de l'interaction entre le soluté et le solvant, l'énergie de transition est différente (par rapport au vide) et dépend de la nature du solvant. Cette interaction stabilise la molécule et donc abaisse l'énergie des états E_0 et E_1 [20].

Un solvant peut stabiliser différemment une molécule dans son état excité et dans son état fondamental. C'est ce qui explique le changement du spectre d'absorption d'un composé en fonction du solvant. Plus celui-ci est polaire, plus une molécule polaire en solution est stabilisée, autrement dit : un solvant polaire solvate mieux les molécules polaires.

1) Les différents types de solvatochromisme [2,19,20,21,22] :

Les scientifiques divisent ce phénomène en deux grandes familles :

a) Le solvatochromisme positif :

Le solvatochromisme est dit positif lorsque le moment dipolaire d'une molécule à l'état excité est supérieur à celui de l'état fondamental [09]. En effet, l'état excité ayant une grande polarité est plus solvate en solvant polaire par rapport à l'état fondamental qui subit peu d'effet de solvant. L'énergie de l'état excité est diminuée donc mieux stabilisé, ce qui conduit à un abaissement de l'énergie de transition, par conséquent à une augmentation de la longueur d'onde du maximum d'absorption. C'est l'effet bathochrome (**Figure II.1**).

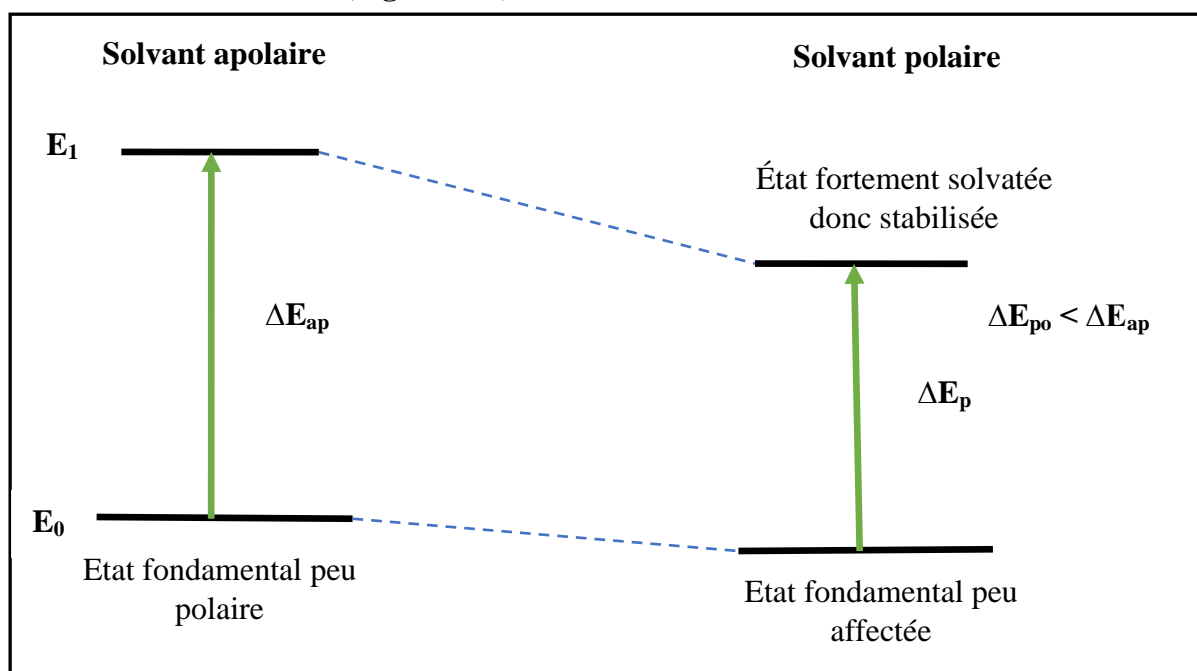


Figure II.1 : Diagramme d'énergie en fonction de la polarité du solvant, cas de solvatochromisme positif.

b) Le solvatochromisme négatif :

Dans un solvant polaire, une meilleure solvation revient à l'augmentation du moment dipolaire et aussi de la polarité de l'état fondamental par rapport à l'état excité qui ne subit pas trop d'effet de solvant. L'énergie de l'état fondamental est abaissée donc mieux stabilisée, ce qui conduit à une augmentation des énergies de transition d'où les longueurs d'ondes du maximum d'absorption diminuent vers des plus petites valeurs. C'est l'effet hypsochrome [9]. (**Figure II.2**)

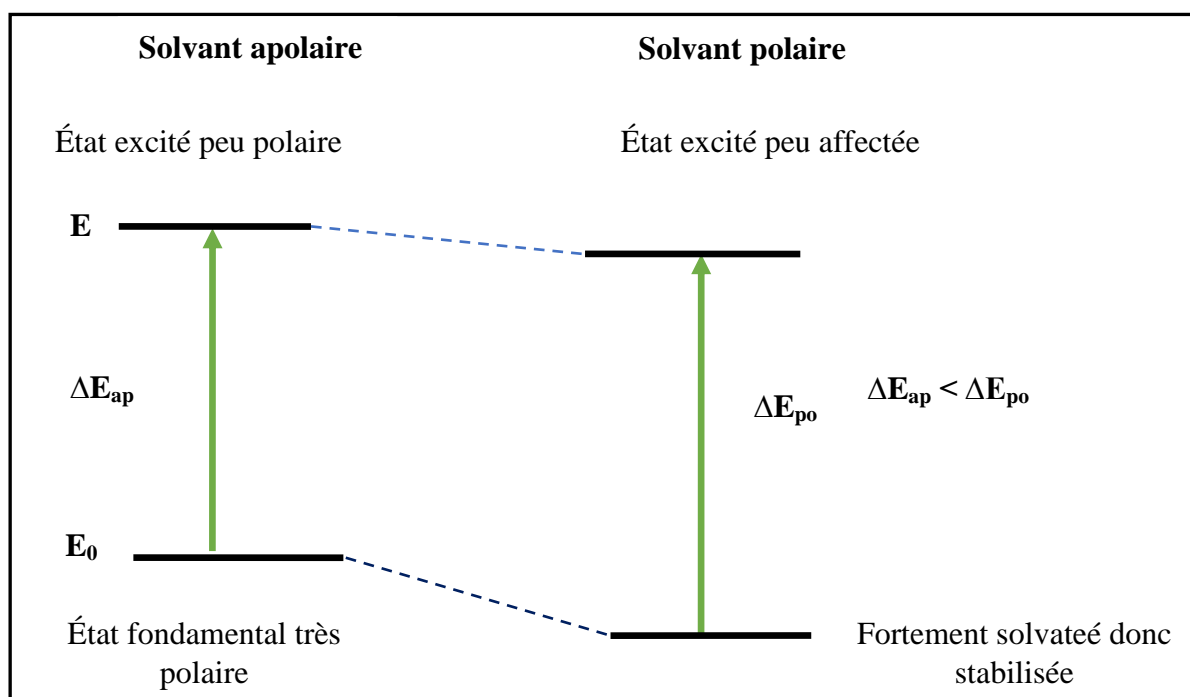


Figure II.2 : Diagramme d'énergie en fonction de la polarité du solvant, cas de solvatochromisme négatif.

IV. L'échelle de polarité :

Parmi les méthodes les plus efficaces dans l'étude de la polarisation d'un solvant d'une manière fiable et efficace, il y'a la plus célèbre $E_T(30)$ développée par Reichardt en 1963. Elle consiste simplement à incorporer un substrat – utilisé comme sonde de polarité – dans le solvant concerné, puis l'apparition d'une couleur spécifique nous informe sur la polarité du solvant.

1) L'échelle $E_T(30)$ de Dimorth et Reichardt :

Cette échelle est définie par la position (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec $1\text{cal}=4.184\text{ J}$) du maximum de la première bande d'absorption d'une bétaine : *2,6-diphényl-4-(2,4,6-triphényl-pyridinium)phénolate* [1,2] est basée sur un large déplacement des longueurs d'ondes dans le visible [2,19].

2) Méthode de mesure par la $E_T(30)$:

Cette technique de mesure est basée sur des calculs en utilisant les données de la transition : $E_0 \rightarrow E_1$.

Les valeurs empiriques de la $E_T(30)$ sont définies comme les énergies de transition molaire de la bétaine standard (bétaine-30) mesurées dans des solvants de différentes polarités à une température de 25°C et sous une pression de 1bar. L'équation de mesure est donnée ci-dessous :

$$E_T(30) = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_{\max} \cdot NA = (2.8591 \cdot 10^{-3}) \cdot \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 28591 / \lambda_{\max} (\text{nm})$$

Equation II.1

Avec :

$\tilde{\nu}$: Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1}

λ : La longueur d'onde exprimée en nm

h : La constante de Planck

C : Célérité de la lumière

NA : Nombre d'Avogadro

L'échelle de polarité selon la méthode $E_T(30)$ s'étend de 63.1 kcal/mol de l'eau (le solvant le plus polaire) à 30.7 kcal/mol du TMS (Tétraméthylsilane).

L'unité de mesure **kcal/mol** n'étant pas l'unité du système internationale (SI) a conduit, en 1963, à normaliser l'échelle de mesure et la symboliser par E_T^N . Cette nouvelle échelle de mesure est construite à l'aide des valeurs normalisées de l'eau ($E_T^N = 1,000$) et celle de TMS ($E_T^N = 0,000$) [23,24,25,26,27].

$$E_T^N \text{ (normalisée)} = E_T \text{ (solvant)} - E_T \text{ (TMS)} / E_T \text{ (eau)} - E_T \text{ (TMS)}$$

$$= E_T \text{ (solvant)} - 30.7 / 32.4$$

Equation II.2

Les valeurs de la $E_T(30)$ et de la E_T^N (normalisée) sont mesurées pour plus de 360 solvants et pour quelques mélanges de solvants binaires et ternaires, avec l'eau et le TMS comme des valeurs arbitraires fixées sur cette échelle. Le **Tableau II.1** présente quelques valeurs de ces deux méthodes.

Tableau II.1 : Classification de quelques solvants selon les valeurs de $E_T(30)$ et de E_T^N (normalisée).

Solvant	$E_T(30)$ (Kcal/mol)	E_T^N
Eau	63,1	1,000
Méthanol	55,4	0,762
Phénol	53,4	0,701
1-Propanol	50,7	0,617
DMSO	45,1	0,444
DMF	43,2	0,386
Acétone	42,2	0,355
Dichlorométhane	40,7	0,309
Pyridine	40,5	0,302
Chloroforme	39,1	0,259
Styrène	34,8	0,127
Benzène	34,3	0,111
Toluène	33,9	0,099
TMS (Tetraméthylsilane)	30,70	0,000

V. Application de la solvatochromie dans la chimie :

L'utilisation de la solvatochromie (pyridinium N-phénolate) dans la mesure de polarité des solvants, des mélanges de solvants, des polymères dopés [28] de la bétaine solvatochromique ainsi que d'autres médias (polymères, surfaces) a connu un grand essor. L'une des applications les plus récentes et marquantes est la détection des additifs polaires dans une matrice, par exemple : la détection des alcools comme le méthanol (solvant toxique) [29].

L'extrême sensibilité aux petits changements d'un milieu laisse la bétaine et ses dérivées comme des molécules sondes les plus utilisées, notamment dans l'étude de polarité des systèmes micellaires [30] et des microémulsions [31].

La bétaine a également été utilisée dans l'étude de micellisation de tensioactifs tels que les bétaines homologues de tetraalkylammonium. La micellisation avec diminution de la concentration du tensioactif peut facilement être suivie à l'aide de la spectroscopie UV-visible. En effet, la valeur de la $E_T(30)$ diminue fortement après atteinte de la concentration micellaire critique (cmc) [28,32].

La solvatochromie est aussi appliquée dans le deuxième principe de la chimie verte : « Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux ». En effet, la solvatochromie permet de diminuer l'usage des solvants toxiques, et les remplacer par des mélanges de solvants ayant les mêmes propriétés de polarité déterminées à l'aide de cette première.

Conclusion :

A travers cette présentation de solvatochromie, nous concluons que c'est un phénomène de changement de coloration d'une espèce chimique, dont les méthodes de mesures ont évolué au cours du temps. La méthode $E_T(30)$ est la plus efficace est la plus utilisée.

Cette méthode de mesure devient très intéressante lorsqu'une sonde de mesure est supportée (exemple : les tensioactifs).

Le rappel de quelques théories sur l'interprétation, l'évolution du solvatochromisme ainsi que la méthodologie pour développer une balance de polarité, nous ont permis d'envisager – ver la fin de ce chapitre – quelques applications intéressantes en chimie notamment la chimie verte.

Références bibliographiques du chapitre II :

- [1] P. François Loos, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy 1, France, **2008**, 109-113.
- [2] C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2319.
- [3] A. Kundt, *Poggendorfs. Ann. Phys. Chem. N. F.*, **1878**, *4*, 34.
- [4] S. E. Sheppard, *Rev. Mod. Phys.*, **1942**, *14*, 303.
- [5] A. Hantzsch, *Ber. Ditch. Chem. Gels.*, **1922**, *55*, 953.
- [6] O. Dimroth, *Ann. Chem.*, **1913**, *399*, 91.
- [7] K. H. Meyer, *Chem. Ber.*, **1914**, *47*, 826.
- [8] L. S. Brooker, G. H. Keyes, D. W. Heseltine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 5350.
- [9] G. H. Wagner, N. Y. Kenmore, UC. CC., **1953**, *637*, 738.
- [10] G. Torrès, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Paris, France, **1986**.
- [11] E. M. Kosower, W. J Patton, J. A. Skorcz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *80*, 2188-2191.
- [12] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 3253-3260.
- [13] E. Obert, Thèse de Doctorat, ENS Cachan, France, **2008**, 52-55.
- [14] P. Fayon, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, **2011**, 13-14.
- [15] B. R. Osterby, R. D. McKelvey, *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 260.
- [16] D. T. Sawyer, W. R. Heinemann, J. M. Beebe, "Chemistry Experiments for Instrumental Methods", Wiley, **1984**, 215-221, ISBN 978-0-471-89303-5.
- [17] L. Villanuala., A. Carballido, J. Muniz, *J. An. Bromatol.*, **1968**, *20*, 113-136.
- [18] M. Chaguer, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, **2007**, 40-42.

- [19] P. Bamfield, "Chromic Phenomena the Technological Applications of Colour Chemistry", RSC, **2001**, ISBN 0-8404-474-4.
- [20] J. Preat, P.F. Loos, X. Assfeld, D. Jacquemin, E. A. Perpète, *Int. J. Quantum Chem.*, **2007**, *107*, 574.
- [21] J. Preat, P. F. Loos, X. Assfeld, D. Jacquemin, E. A. Perpète, *J. Mol. Struct.*, **2007**, *808*, 85.
- [22] K. Darriet, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, **2001**, 77.
- [23] M. Reza, M. Javad, *J. Chem. Eng.*, **2008**, *27*, 4.
- [24] C. Reichardt, *Pure Appl. Chem.*, **2004**, *76*, 1903-1919.
- [25] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1963**, *661*, 1.
- [26] C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, *10*, 721-743.
- [27] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed., VCH, **1990**, ISBN 3-527-30618-8.
- [28] C. Reichardt, T. Welton, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", Wiley, **2010**, ISBN 978-3-527-32473-6.
- [29] S. Spange, M. Lauterbach, A. K. Gyra, C. Reichardt, *Liebigs Ann Chem.*, **1991**, 323-329.
- [30] K. A. Zachariasse, N. Van Phuc, B. Kozankiewicz, *J. Phys. Chem*, **1981**, *85*, 2676.
- [31] J. E. Klijn, J. B. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1825.
- [32] J. Kriwanek, R. Miller, *Colloids Surf. A*, **1995**, *105*, 233.

Chapitre III :
Résultats et
Discussions

Introduction :

Il s'est écoulé un demi-siècle durant lequel un grand intérêt s'est tourné vers un composé unique, le pyridinium N-phenolate [1] encore appelé, bétaine-30 dont la variabilité de réponse optique selon la polarité de son milieu a une amplitude des plus remarquables [2,3]. En effet, l'immersion de ce composé organique dans un solvant polaire ou apolaire aura pour effet de provoquer un large déplacement du maximum d'absorption à faible énergie. Ce qui rend clairement compte de la sensibilité de la bétaine-30 à son milieu. Ce colorant organique est majoritairement composé de cycles non fusionnés [4], ce qui se traduit par une structure non-planaire dans leur état fondamental en raison d'une minimisation des interactions stériques [4].

La synthèse de la bétaine-30 est déjà décrite dans la littérature [5].

Nous allons dans ce chapitre décrire sa synthèse (mécanisme et mode opératoire) puis présenter son comportement solvatochromique et nous terminons par une comparaison entre la bétaine-30 et d'autres molécules présentant un comportement solvatochromique.

I. Produits et réactifs :

La voie de synthèse qui a été retenue dans ce travail a été décrite par Osterby et McKelvey [5] dont le schéma réactionnel est le suivant :

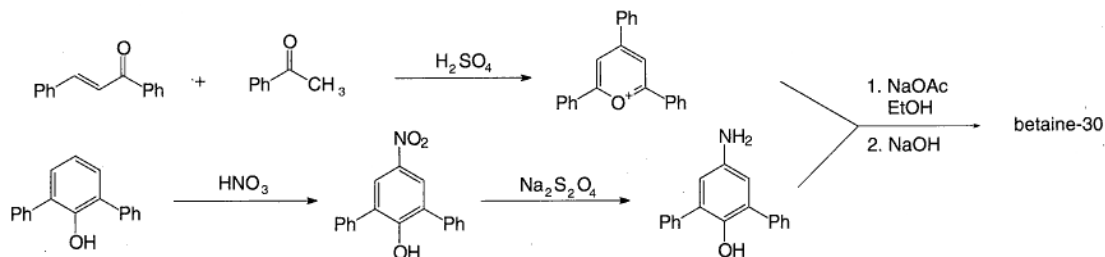


Schéma III.1 : Synthèse de la bêtaïne-30 [5].

Parmi les produits utilisés dans cette synthèse on peut citer :

1) L'acétophénone :

L'acétophénone est un composé organique de formule brute C₈H₈O. C'est la plus simple des cétones aromatiques (phénones). L'acétophénone est un produit nocif.

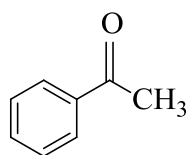


Figure III.1 : Structure de l'acétophénone.

• La synthèse de l'acétophénone :

L'acétophénone s'obtient par une acylation de Friedel-Crafts sur le benzène avec un chlorure d'acyle (**Schéma III.2**). Au cours duquel un cycle benzénique est acylé (substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement acyle) [6].



Schéma III.2 : Synthèse de l'acétophénone par une acylation de Friedel-Crafts.

2) La chalcone :

La chalcone (1,3-diphényl-2-propen-1-one [7]), est un composé organique aromatique de formule brute $C_{15}H_{12}O$ naturellement synthétisé par de nombreuses plantes. Il est néanmoins possible de le mettre au point en laboratoire. Ses dérivés sont utilisés pour lutter contre les cancers [7]. Elle est constituée d'une molécule de prop-1-ène liée à chaque extrémité à un groupement phényle.

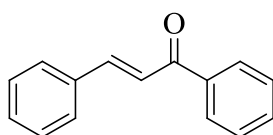


Figure III.2 : Structure de la chalcone.

• La synthèse de la chalcone :

La chalcone peut être préparée par la condensation du benzaldéhyde avec l'acétophénone (Schéma III.3). Cette réaction est catalysée par une base, généralement de la soude [8] :

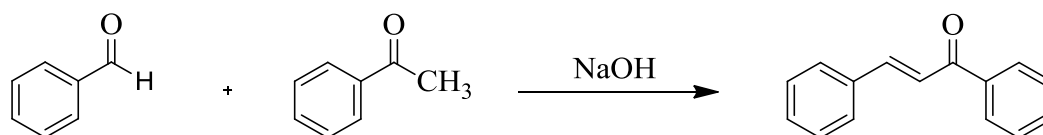


Schéma III.3 : Synthèse de la chalcone.

3) Le 2,6-diphénylphénol :

Le 2,6-diphénylphénol est un composé organique de formule brute $C_{18}H_{14}O$ appartenant à la famille des phénols. Le 2,6-diphénylphénol est un solide blanc, et c'est l'un des composés utilisés dans la préparation du colorant de Reichardt.

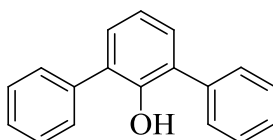


Figure III.3 : Structure du 2,6-diphénylphénol.

Pendant notre stage, nous n'avons pas accès à ces produits (produits non disponibles au laboratoire), et donc nous n'avons pas fait de pratique au laboratoire. C'est pourquoi nous allons rappeler les résultats décrits dans la littérature [5].

Dans un premier temps, nous présentons les mécanismes réactionnels de toutes les étapes de synthèse, puis nous décrivons brièvement les modes opératoires.

II. Mécanismes réactionnels :

1) Le schéma réactionnel :

D'après le schéma réactionnel présenté en **Schéma III.1**, la synthèse de la bétaine-30 s'effectue en trois étapes :

a) Formation de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium [5] :

Cette réaction est réalisée en présence de la chalcone et d'acétophénone dans un milieu acide qui est l'acide sulfurique H_2SO_4 (**Schéma III.4**).

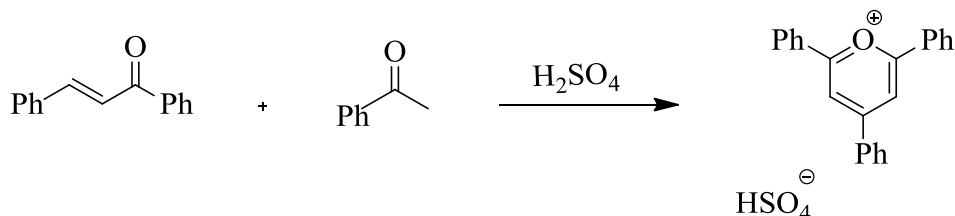


Schéma III.4 : Préparation de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium.

b) Formation du 4-amino-2,6-diphénylphénol [9] :

Cette étape commence par la formation du 4-nitro-2,6-diphénylphénol par nitration du 2,6-diphénylphénol, suivie de la réduction du groupement nitro en présence du dithionite de sodium $Na_2S_2O_4$ (**Schéma III.5**).

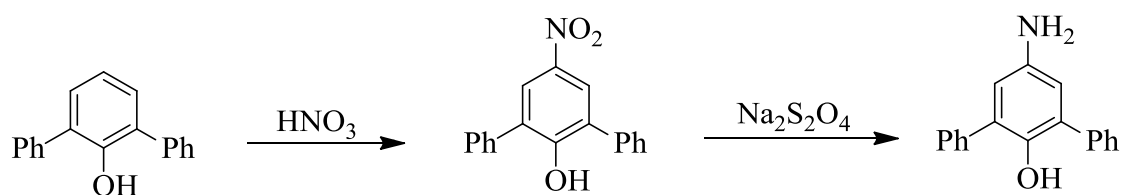


Schéma III.5 : Préparation du 4-amino-2,6-diphénylphénol.

c) Condensation de l'hydrogène-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium et du 4-amino-2,6-diphénylphénol [5] :

Cette étape permet la formation de la bétaine-30 par condensation de l'hydrogène-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium et du 4-amino-2,6-diphénylphénol en milieu basique (NaOH). (Schéma III.6).

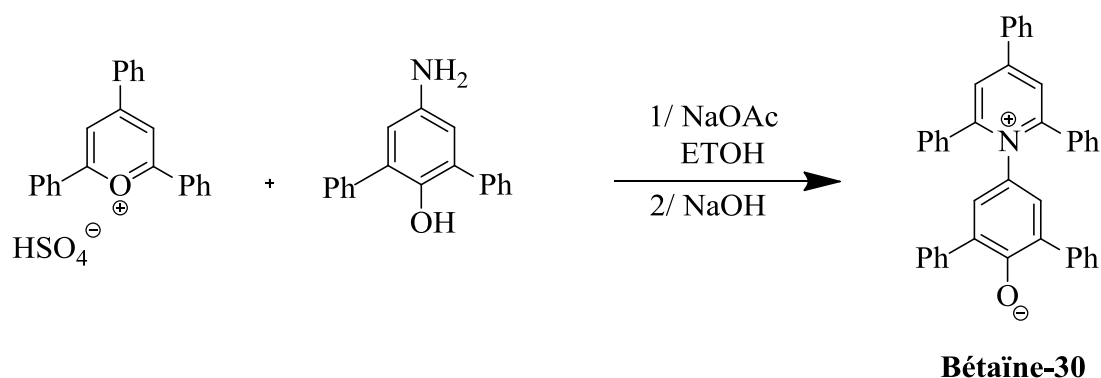


Schéma III.6 : Formation de la bétaine-30.

2) Mécanismes détaillés :

a) Formation de l'hydrogène-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium :

En présence d'un catalyseur acide (H_2SO_4) et de la chaleur, cette étape commence par la protonation du groupement carbonyle de la chalcone et conduit à la formation d'un carbocation plus stable (carbocation tertiaire). La délocalisation de la charge positive permet d'obtenir un carbocation secondaire plus stable mais plus réactif pour cette étape.

Ensuite, la forme énol de l'acétophénone réagit sur le carbocation secondaire et libère un proton H^+ (catalytique). Le produit de cette condensation est un énol qui conduit à la formation de la cétone (forme A) par un équilibre céto-énolique. Ce dicétone symétrique est la forme qui va réagir par la suite (**Schéma III.7**).

- ❖ Un équilibre céto-énolique est un équilibre entre les deux formes cétone et énol d'une molécule possédant un proton en alpha d'un groupement carbonyle. La forme cétone est majoritaire.

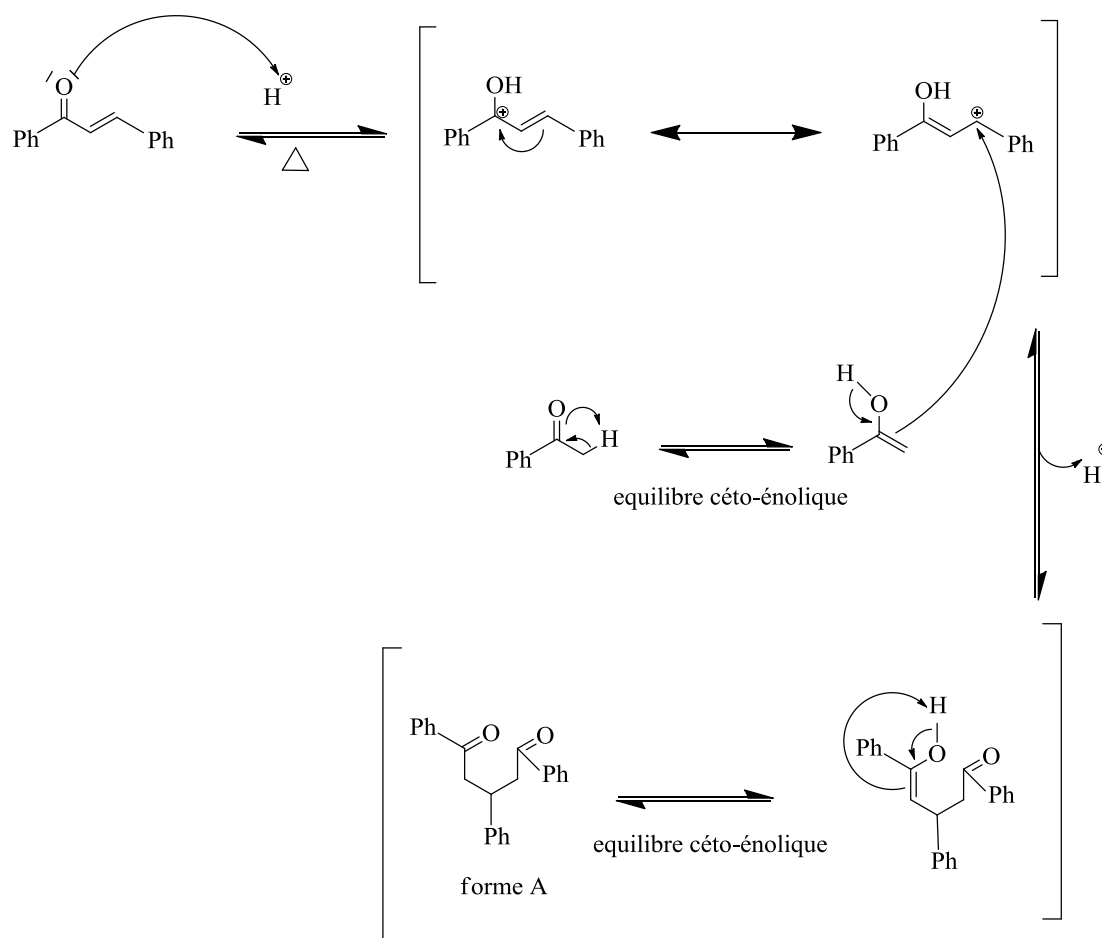


Schéma III.7 : Les premières étapes pour la synthèse de l'hydrogéné-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium.

Ensuite, la protonation d'une des deux cétones conduit à la formation d'un site électrophile réactif. L'attaque de l'oxygène (de la deuxième cétone) sur cet électrophile conduit à la formation d'une entité cationique (oxonium). La suite du mécanisme peut être expliquée par deux chemins :

Le chemin **1** (flèches bleu) est direct, et s'effectue par l'attaque de l'oxygène sur le proton en β suivie du rabattement de la liaison et la libération d'une molécule d'eau (réaction de crotonisation).

Le chemin **2** (flèches rouge) s'effectue en deux étapes : d'abord, la protonation de la fonction alcool par un proton catalytique conduit à la formation d'une espèce dicationique. Ensuite, la régénération du proton en β favorise l'élimination d'une molécule d'eau.

Enfin, une oxydation aromatisation (à l'air) - par élimination de deux protons - conduit à la formation du produit attendu (**Schéma III.8**).

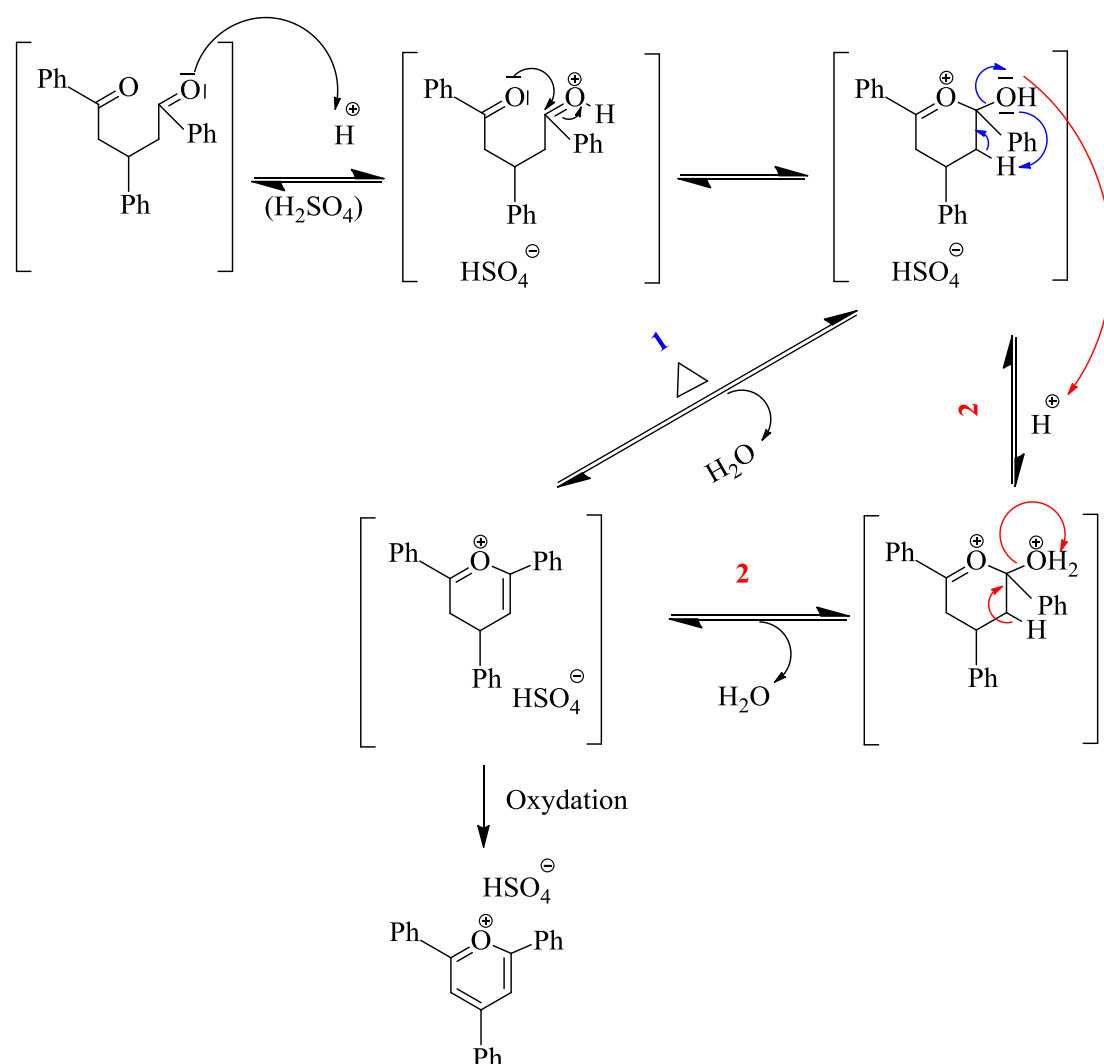


Schéma III.8 : La suite des étapes pour la synthèse de l'hydrogéné-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium.

b) Formation du 4-amino-2,6-diphénylphénol :

Cette réaction s'effectue en trois étapes :

La première étape : est la formation de l'agent électrophile NO_2 (qui prend ensuite acte dans une substitution électrophile aromatique) à partir de HNO_3 et H_2SO_4 qui joue le rôle d'un catalyseur, ensuite par élimination de l'eau le NO_2 se forme et réagit en même temps (réaction *in situ*) (**Schéma III.9**).

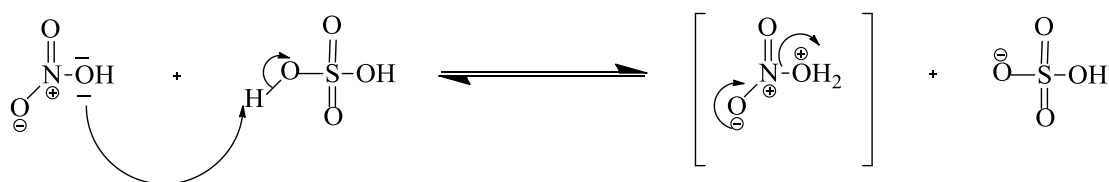


Schéma III.9 : Formation de l'agent électrophile NO_2 à partir de HNO_3 et H_2SO_4 .

La deuxième étape : est la fixation de l'électrophile NO_2 sur la position para (par rapport à OH) du 2,6-diphénylphénol car c'est la position la plus activée par effet mésomère (+M) de OH. Le carbocation obtenu est stabilisé par les différentes formes mésomères par délocalisation de la charge positive dans le cycle. Enfin, l'attaque du HSO_4^- sur le proton en IPSO du groupement NO_2 permet le retour à l'aromaticité et la régénération du catalyseur H_2SO_4 .

La troisième étape : est la réduction du groupement NO_2 en NH_2 en présence du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (**Schéma III.10**).

Remarque : La réduction par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ n'est pas précisée par souci de manque d'informations sur la réduction radicalaire.

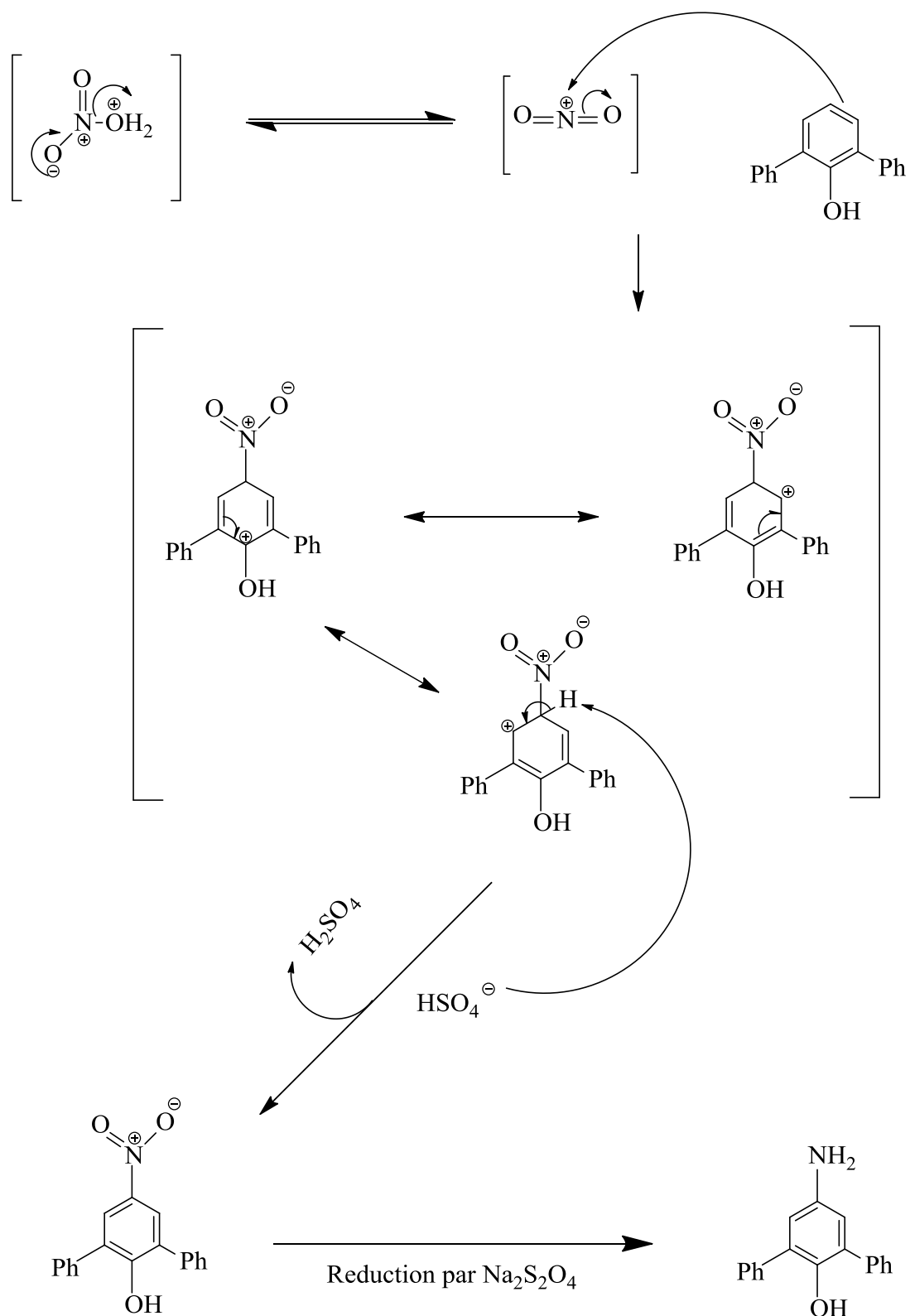


Schéma III.10 : Formation du 4-amino-2,6-diphénylphénol.

c) Condensation de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium et du 4-amino-2,6-diphénylphénol :

La condensation des produits des deux étapes précédentes permet la formation de la bétaine-30.

Au premier lieu, le groupement NH_2 du 4-amino-2,6-diphénylphénol joue le rôle de nucléophile et attaque le site électrophile (la position en alpha de l'oxonium) de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium.

Au cours de ce mécanisme, il y'a deux étapes de prototropie et deux réarrangements intramoléculaires.

- ❖ Une prototropie est un équilibre qui permet d'échanger un proton H^+ entre deux hétéroatomes (ici, l'oxygène et l'azote).

Enfin, la bétaine-30 est obtenue par la libération d'une molécule d'eau (**Schéma III.11**).

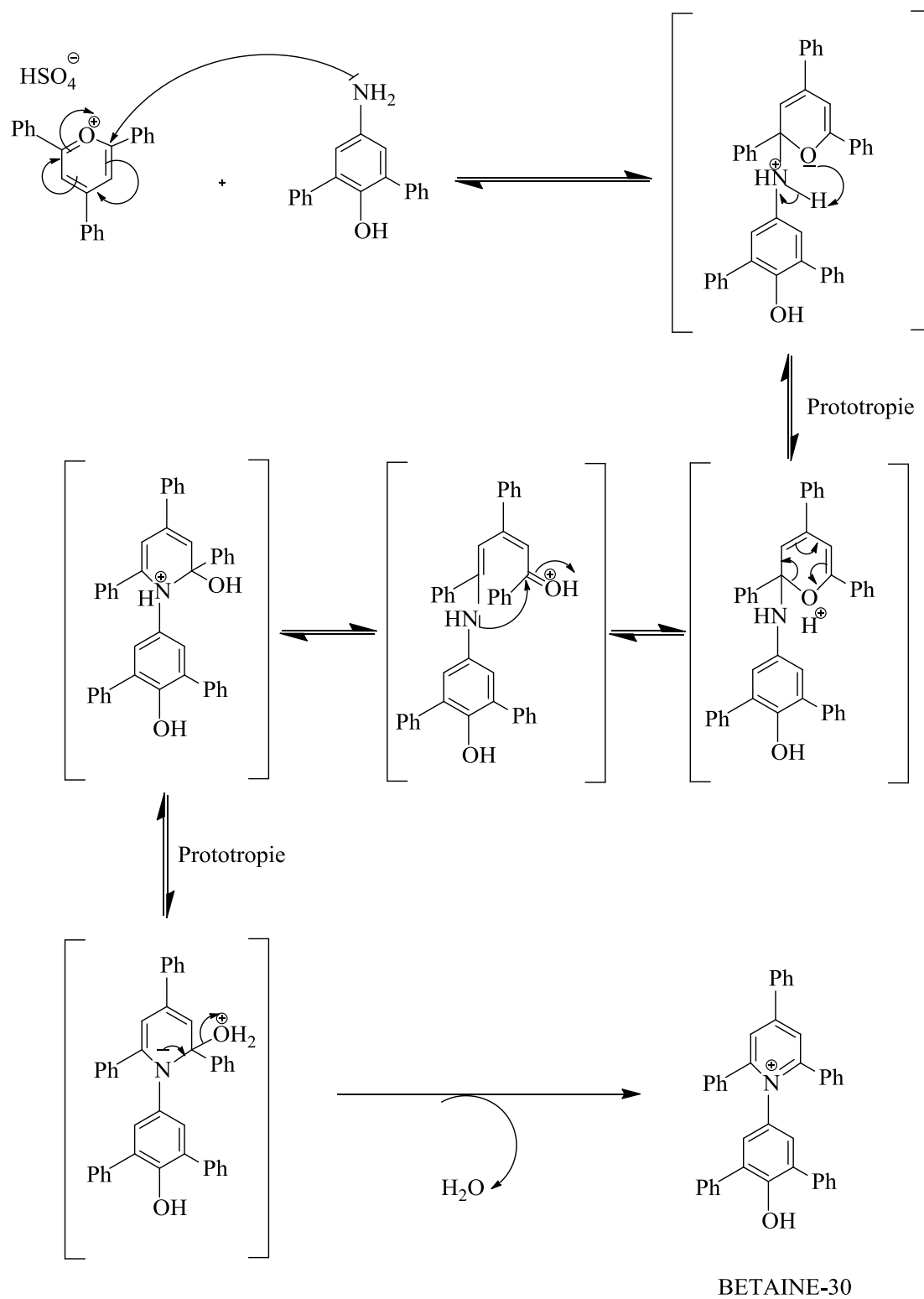


Schéma III.11 : Formation de la bétaine-30.

III. Procédure expérimentale :

La préparation de la bétaine-30 s'effectue en quatre étapes :

1) Préparation de l'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphenylpyrylium

[5] :

Dans un erlenmeyer de 25ml, sont introduits :

- 4,2 g de chalone
- 1,24 g d'acétophénone
- 3,2g d'acide sulfurique concentré

Le tout est placé dans un bain-marie sous agitation pendant trois heures, puis sont ajoutées 25 ml d'eau. Un précipité se forme et sera dissout par chauffage. Au cours de ce chauffage il y a formation de deux phases distinctes (une phase jaune et une autre noire plus dense). Les deux sont séparées par filtration sur papier filtre, puis la phase noire restée dans le papier est lavée avec 4 ml d'eau chaude.

Après refroidissement, la phase jaune recueillie est ensuite traitée avec 0,2 ml de d'acide sulfurique concentrée.

2) Préparation du 4 nitro-2,6-diphénylphénol [5] :

Dans un Becher, sont introduits :

- 6 ml d'eau
- 6 ml d'acide nitrique à 65%
- 2 g de 2,6-diphénylphénol sont ensuite ajoutés sous agitation

Après quelques minutes la solution prend une coloration jaune puis orange. L'agitation est poursuivie sur toute la nuit. Le produit est ensuite filtré sur Büchner et rincé à l'eau. Le filtrat est dissout dans l'éthanol chaud, puis quelques spatules de charbon actif sont ajoutées sous une légère agitation. Le tout est ensuite filtré à travers de la célite sur fritté, puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit est ensuite recristallisé à l'aide d'un bain de glace, filtré sur Büchner, lavé à l'eau et séché.

3) Réduction du 4-nitro-2,6-diphénylphénol en 4-amino-2,6-diphénylphénol [5] :

Dans un bécher, sont introduits :

- 50 ml de soude à 5%
- 1,16 g de 4-nitro-2,6-diphénylphénol

Le tout est mis sous une forte agitation, puis du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ est ajouté en petites portions jusqu'à ce que la solution prenne une couleur jaune. Une dernière pointe de spatule est ajoutée et le mélange est chauffé sur une durée de 15 minutes. Le pH est ensuite ajusté à 5 à l'aide d'acide acétique glacial conduisant à une précipitation. Après refroidissement le produit est filtré sur Büchner et rincé à l'eau froide.

4) Formation de la bétaine-30 :

Dans un ballon, sont mélangés :

- 0,172 g de 4-amino-2,6-diphénylphénol
- 0,251 g d'hydrogéo-sulfate de 2,4,6-triphénylpyrylium
- 0,245 g d'acétate de sodium anhydre
- 3,1 ml d'éthanol

Le mélange est porté à reflux pendant 3 heures, puis 1,5 ml de soude à 5% sont ajoutés. Des cristaux bleu foncé sont obtenus après filtration à chaud, et sont rincés avec de l'eau, puis séchés dans un dessiccateur. Les cristaux virent au vert.

IV. Etude solvatochromique :

1) Etude solvatochromique de la bétaine-30 :

a) L'influence de solvant sur le transfert de charge de la bétaine-30 :

La **Figure III.4** présente l'influence de solvant sur le transfert de charge de la bétaine-30. D'après les deux formes de la bétaine-30, l'état fondamental à gauche (plus polaire) est représenté sous la forme zwitterionique et l'état excité à droite (moins polaire) sous la forme radicalaire.

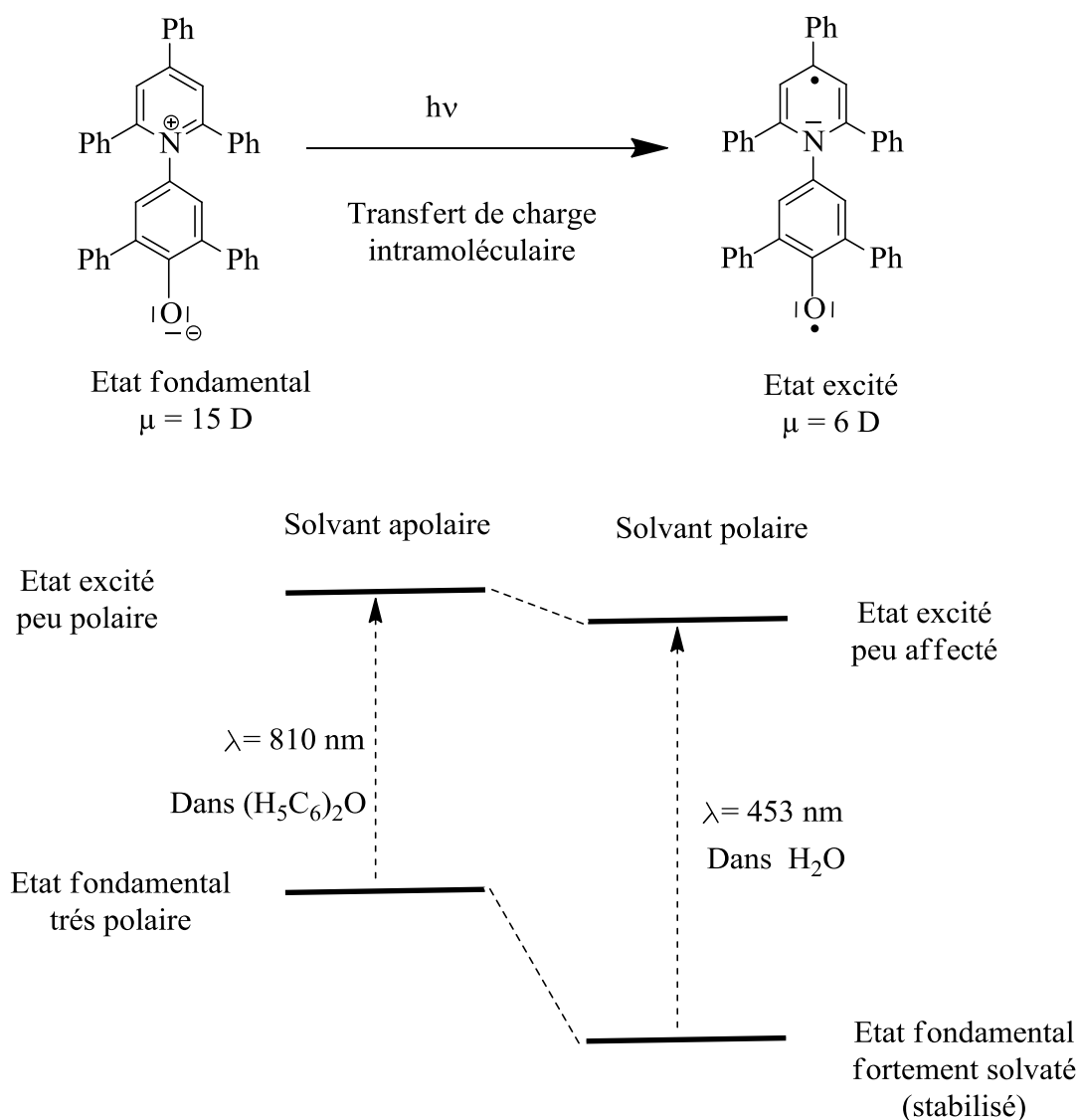


Figure III.4 : Illustration qualitative simplifiée de l'influence du solvant sur le transfert de charge intramoléculaire de la bêtaïne-30.

Une différence de 357 nm est mesurée pour cette transition entre les solvants diphenyle éther et l'eau. Ce fait s'explique que l'état fondamental ($\mu=15 \text{ D}$) est beaucoup plus solvatable dans un solvant polaire (ici l'eau) que l'état excité ($\mu=6 \text{ D}$) résultant d'un transfert de charge à longue portée entre le phénolate et le noyau pyridinium central [10]. C'est cette propriété particulière qui nous permet de rationaliser le solvatochromisme de la bêtaïne-30.

D'après ces résultats, nous constatons que la bêtaïne-30 possède un comportement solvatochromique négatif.

b) Comportement de la bétaine-30 dans différents solvants :

Les solutions de la bétaine-30 dans différents solvants apparaissent sous différentes couleurs parmi lesquelles on peut citer : le rouge dans le méthanol, le violet dans l'éthanol, le bleu dans le 2-propanol, le vert dans l'acétone et le jaune dans l'anisole (méthoxybenzène). (**Figure III.5**)



Figure III.5 : Les différentes couleurs de la bétaine-30 dans différents solvants [11].

Le **Tableau III.1** présente quelques paramètres et couleurs de la bétaine-30 pour une sélection de solvants.

Tableau III.1 : Les longueurs d'onde du maximum d'absorption λ_{\max} et les couleurs de la bétaine-30 dans différents solvants ainsi que leurs valeurs de $E_T(30)$ [12].

Solvants	$(C_6H_5)_2O$	$C_6H_5OCH_3$	CH_3COCH_3	$iC_5H_{11}OH$	C_2H_5OH	CH_3OH	H_2O
λ_{\max} (nm)	810	771	677	583	550	516	453
Couleur	-	Jaune	Vert	Bleu	Violet	Rouge	-
$E_T(30)$	35,3	37,1	42,2	49,0	51,9	55,4	63,1
Polarité Des solvants							

Les valeurs de $E_T(30)$ sont proportionnelles aux polarités des solvants c'est-à-dire quand la polarité des solvants augmente la valeur de $E_T(30)$ augmente. L'eau est ainsi le solvant le plus polaire [10].

i. Spectre d'absorption UV-visible de la bétaine-30 :

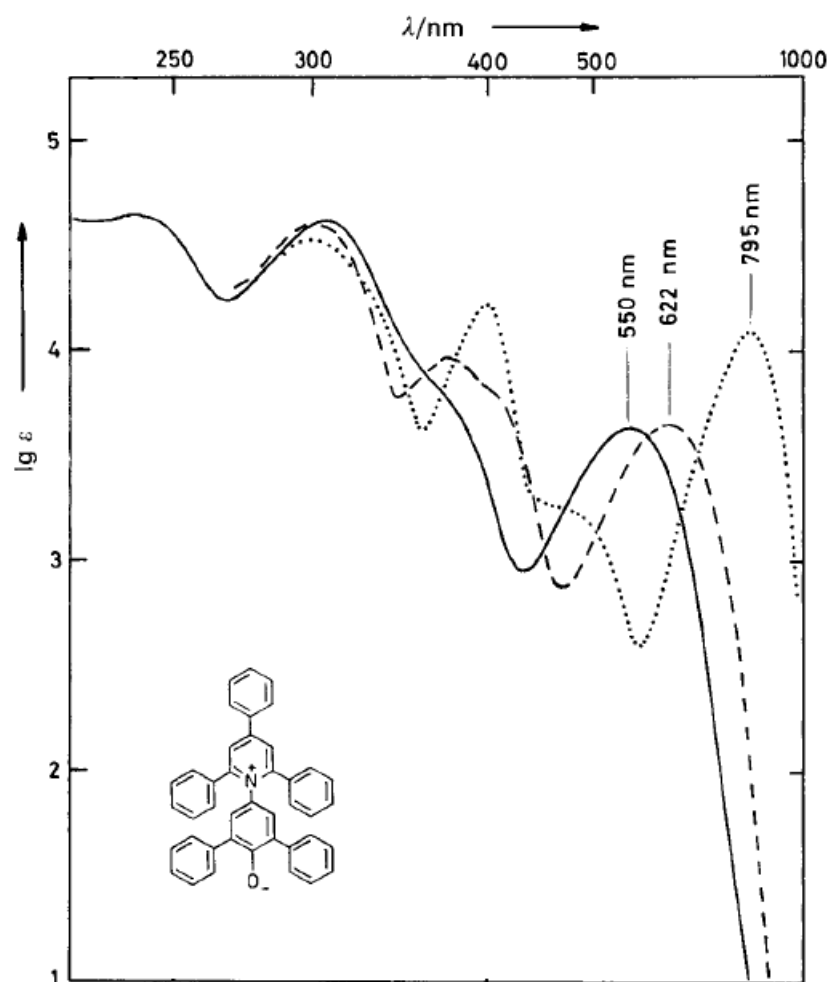


Figure III.6 : Spectre d'absorption UV-visible de la bétaine-30 dans l'éthanol (—), l'acétonitrile (- - -) et le 1,4-dioxane (.....) à 25°C [13,14,15].

L'étude spectrale de la bétaine-30 dans différents solvants (à 25°C et sous une pression de 1 bar) présente trois courbes différentes avec des valeurs de λ_{\max} différentes. Ces résultats sont en accord avec les changements de couleurs observés dans différents solvants (**Tableau III.2**).

Tableau III.2 : Les valeurs de λ_{\max} et les couleurs observées pour les trois solvants.

Solvant	1,4-dioxane	Acétonitrile	Ethanol
λ_{\max} (nm)	795	622	550
Couleur de la solution	Jaune-verdâtre	–	Violet

Les courbes correspondent à des expériences réalisées dans trois solvants : l'éthanol, l'acétonitrile et le 1,4-dioxane.

L'éthanol (solvant polaire protique) possède une polarité plus grande par rapport à l'acétonitrile (solvant polaire aprotique) et le 1,4-dioxane (solvant apolaire). D'où la longueur d'onde d'absorption dans l'éthanol est moins importante que celle de l'acétonitrile et du 1,4-dioxane.

L'état fondamental est plus solvato dans un solvant polaire (l'éthanol), donc stabilisé (abaissé en énergie), ce qui conduit à une augmentation de l'énergie de transition (par rapport au 1,4-dioxane). Donc plus le solvant est polaire, plus la longueur d'onde du maximum d'absorption de la bétaine-30 est petite. C'est l'effet hypsochrome.

Ces résultats sont en accord avec le caractère chromique négatif de la bétaine-30, et confirment la sensibilité extrême du spectre d'absorption de la bétaine-30 aux petites variations du milieu [16,17,18,19].

ii. Facteurs influençant la variation des spectres :

Le pyridinium N-phénolate est sensible non seulement aux changements dans le milieu mais aussi :

- A l'introduction des substituants sur les groupements phényles ou encore des ionophores.
- Aux changements de température et de pression. Par exemple : une variation de température de 25°C à -75°C, la solution devient rouge dans l'éthanol avec $\lambda_{\max} = 513$ nm, et à +75°C, la solution devient violette avec $\lambda_{\max} = 568$ nm.

2) Autres molécules présentant un comportement solvatochromique :

a) Exemple d'un solvatochromisme négatif : l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium [20]

Nous avons mentionné dans le chapitre II que la première échelle de polarité **Z** a été établie par Kosover en 1958 [20]. En effet, ce dernier a utilisé comme colorant de référence l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium qui présente un effet solvatochromique négatif (**Schéma III.12**).

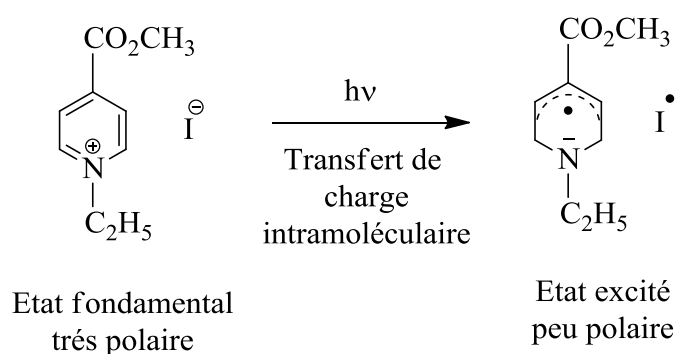


Schéma III.12 : Structure de l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium à l'état fondamental et excité.

Pour cette transition, on a mesuré une différence de longueur d'onde $\Delta\lambda = -125$ nm entre l'eau et l'acétonitrile. Ce fait s'explique que l'état fondamental est plus solvatable - en solvant polaire - que l'état excité, résultant d'un transfert de charge de l'anion iodure vers le cation pyridinium [12], ce qui engendre un état excité sous une forme radicalaire moins polaire.

- Spectre d'absorption de l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium :

L'analyse graphique du spectre UV-visible pour cette molécule est présentée ci-dessous :

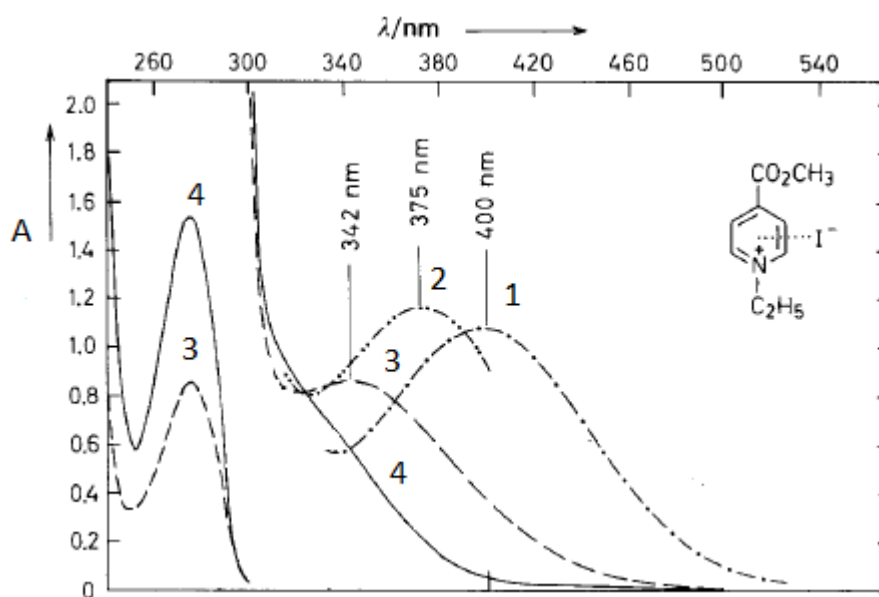


Figure III.7 : Le spectre d'absorption UV-visible pour l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium dans l'acétonitrile **1**, le 2-propanol **2**, le méthanol **3** et l'eau **4** [21,22,23].

Les courbes correspondent à des expériences réalisées dans différents solvants : tel que l'eau est plus polaire que le méthanol, le 2-propanol et l'acétonitrile. Par conséquent, l'état fondamental (polaire) sera plus solvato dans l'eau donc stabilisé (abaissés en énergie). Cela conduit à une augmentation de l'énergie de transition et une diminution de la longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max}) par rapport aux autres solvants (effet hypsochrome).

Le **Tableau III.3** résume les valeurs de λ_{\max} , les moments dipolaires μ , l'échelle de polarité **Z** ainsi que les couleurs observées dans les quatre solvants étudiés. Nous constatons que les valeurs de **Z** sont proportionnelles à la polarité des solvants ce qui explique la grande polarité de l'eau.

Tableau III.3 : Les valeurs de λ_{\max} , μ , Z ainsi que les couleurs observées pour les solvants étudiés.

Solvant	Acétonitrile 1	2-Propanol 2	Méthanol 3	Eau 4
λ_{\max} (nm)	400	375	342	275
$\Delta\lambda$ (nm)	-125			
Couleur de la solution	-	-	Orange	-
μ (D)	3,45	1,65	1,71	1,80
Z	71,3	79,4	83,6	94,6
Polarité des solvants				

b) Exemple de solvatochromisme positif : le 4,4'-Bisdiméthylaminofuchsons [24] :

Le 4,4'-Bisdiméthylaminofuchsons (**Schéma III.13**) est un autre exemple de molécule sensible à la polarité des solvants. Elle présente un comportement solvatochromique positif, donc opposé à celui de la bétaine-30.

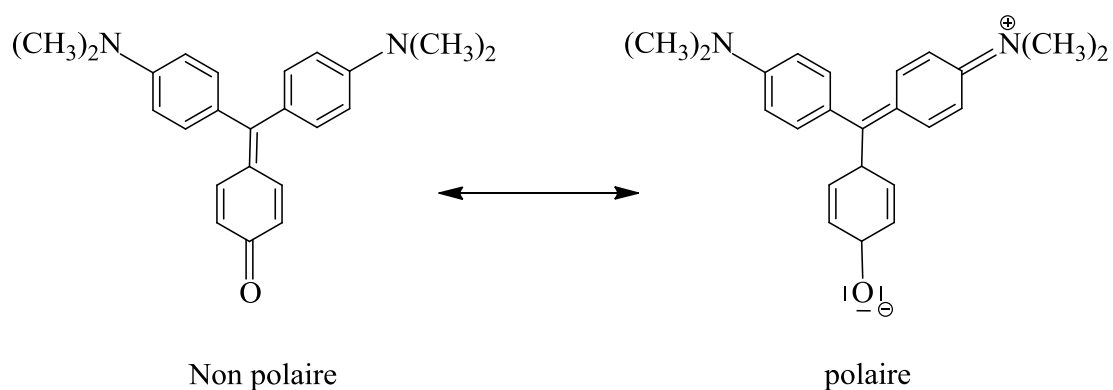


Schéma III.13 : Structure du 4,4'-Bisdiméthylaminofuchsons dans son état fondamental et excité.

D'après les deux formes mésomères du 4,4'-Bisdiméthylaminofuchsons présentées ci-dessus, l'état excité (à droite) est polaire contrairement à son état fondamental (à gauche). On s'attendrait que l'état excité soit plus solvatable en solvant polaire.

- **Spectre d'absorption du 4,4'-Bisdiméthylaminofuchsons :**

L'analyse graphique du spectre UV-visible pour cette molécule est présentée ci-dessous :

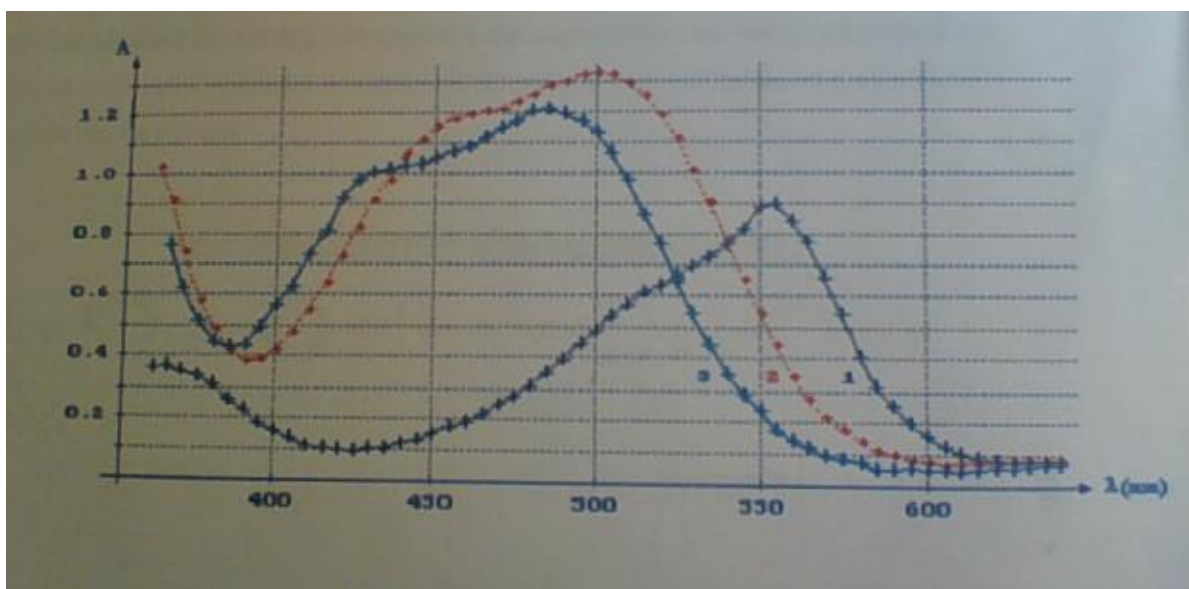


Figure III.8 : Le spectre d'absorption UV-visible du 4,4'-Bisdiméthylaminofuchsons dans le méthanol (courbe 1), l'acétone (courbe 2) et le toluène (courbe 3) [25].

L'étude solvatochromique est effectuée dans différents solvants : le méthanol, l'acétone et le toluène. Or, le méthanol est plus polaire que l'acétone et le toluène, la valeur de λ_{\max} dans le méthanol est plus importante que les deux autres solvants car effet bathochrome.

Une différence de longueur d'onde de 70 nm ($\Delta\lambda = +70$ nm) est mesurée entre le méthanol et le toluène. De ce fait, l'état excité sera plus solvaté dans un solvant

polaire qui est le méthanol donc stabilisé (abaissé en énergie), cela conduit à une diminution de l'énergie de transition (par apport au toluène).

Par conséquent, plus le solvant est polaire, plus la longueur d'onde du maximum d'absorption est grande. C'est l'effet bathochrome. Le **Tableau III.4** présente quelques paramètres concernant les solvants indiqués ci-dessus.

Tableau III.4 : Les valeurs de λ_{\max} , les moments dipolaires μ et les couleurs observées dans les solvants précédents [23] :

Solvant	Toluène	Acétone	Méthanol
λ_{\max} (nm)	485 / 445	500 / 470	555 / 365
$\Delta\lambda$ (nm)	+70		
Couleurs de la solution	Orange	Rouge	Pourpre
μ (D)	0.43	1.3	1.71

3) Etude comparative sur les molécules solvatochromiques :

Les exemples que nous avons étudiés sont tous des composés solvatochromiques. La comparaison entre eux est qualifiée aux notations suivantes :

a) Entre deux colorants de caractères solvatochromiques opposés :

La bétaine-30 et le 4,4'-Bisdiméthylaminofuschson présentent deux types de solvatochromisme différents. Dans les deux cas, la position du spectre d'absorption dépend de la polarité du solvant. Le solvatochromisme de chaque molécule correspond à la stabilisation d'un état (fondamental ou excité) plus que l'autre en solvant polaire, et donc à une augmentation ou diminution de l'énergie de transition qui se traduit par une diminution ou augmentation de la longueur d'onde correspondant.

- i. **La bétaine-30** : correspond au caractère solvatochromique négatif qui s'explique par un moment dipolaire très élevé à l'état fondamental. En solvant polaire, cela se traduit par un déplacement vers les plus petites longueurs d'ondes (bleu shift), ce qui induit une augmentation de l'énergie de transition : c'est l'effet hypsochrome.
- ii. **Le 4,4'-Bisdiméthylaminofuchsons** : correspond au caractère solvatochromique positif qui s'explique par un moment dipolaire très élevé à l'état excité. Dans ce cas, le déplacement des courbes se fait vers les plus grandes longueurs d'ondes (red shift), ce qui induit une diminution de l'énergie de transition : c'est l'effet bathochrome.

Enfin, l'échelle des couleurs différera entre une espèce présentant un solvatochromisme positif et une autre présentant un solvatochromisme négatif. Par exemple : en solvant polaire, la première présentera une couleur dans le bleu et la deuxième dans le rouge.

b) Entre deux colorants de même caractère solvatochromique :

La comparaison entre la bétaine-30 et l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium engendre les notations suivantes :

- ❖ L'échelle de polarité **Z** originellement présentée par Kosower et qui utilise l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium comme sonde a été appliquée par Kosower sur 20 solvants [26] et par Marcus [27] sur 61 solvants. Cependant, l'échelle de la **E_T(30)** qui utilise la bétaine-30 comme sonde a été appliquée à 360 solvants avec une large gamme de mesure (de 30,7 Kcal/mol dans le TMS à 63,1 Kcal/mol dans l'eau).
- ❖ Actuellement, l'utilisation des valeurs de **Z** qui n'ont pas été mesurées se fait par extrapolation des valeurs déjà calculées. Par contre l'utilisation de la **E_T(30)** est vaste, et les mesures sont effectuées directement par incorporation de la sonde (la bétaine-30) dans le solvant désiré.

- ❖ L'utilisation de l'échelle **Z** nécessite une concentration très élevée de la sonde afin d'obtenir un ruban mesurable de transfert de charge. En conséquence, la position de la bande d'absorption dépend souvent de la concentration de la sonde. Par contre, une petite concentration est suffisante dans le cas de la **E_T(30)**.

V. Les conditions essentielles pour une molécule sonde :

L'utilisation d'une molécule (ici la bétaine-30) comme une sonde de polarité doit répondre à certains critères essentiels :

- ❖ Le composé solvatochromique doit être facile d'accès (synthèse simple ou commercialisé).
- ❖ Il doit être un composé cristallin, facile à manipuler et stable en solution.
- ❖ Il doit posséder une solubilité suffisante dans tous les solvants (du moins polaire au plus polaire = l'eau).
- ❖ Il ne doit pas effectuer des réactions chimiques dans le milieu et particulièrement avec les solvants acides ou basiques.

VI. Limitation de l'échelle E_T(30) :

La limitation major de cette échelle est qu'elle ne peut pas être utilisée des mesures pour des solvants acidifiés comme les acides carboxyliques. En effet, l'addition des traces d'acides à une molécule sonde (ici la bétaine-30) change immédiatement la couleur de la solution. Cela est dû à la protonation de l'atome d'oxygène sur le groupement phénolique et qui modifie les conditions des mesures.

Résultat et intérêt de l'étude :

L'étude de la bétaine-30 comme une sonde de polarité et la **E_T(30)** comme une échelle de mesure nous ont permis de tirer les résultats suivants :

- ❖ La sonde bétaine-30 offre la mesure spectroscopique de l'interaction soluté-solvant sur une échelle microscopique, et nous recueillons des informations

concernant des paramètres physiques (constante diélectrique, indice de réfraction...) qui sont des paramètres macroscopiques [28].

- ❖ La bétaine-30 répond à toutes les conditions citées ci-dessus. Elle est alors classée en tête de liste parmi les indicateurs de la polarité des solvants [1].
- ❖ Il est important de noter que l'étude spectrale de la bétaine-30 a permis non seulement d'exhiber un solvatochromisme extraordinaire, mais aussi de mettre la main sur les phénomènes de thermochromisme et piezochromisme, qui sont la capacité d'une espèce à changer de couleur en fonction de la température et de la pression respectivement. C'est pour cette raison que la bétaine-30 a été proposé par la suite comme détecteur de la vapeur des solvants [29,30].
- ❖ La méthode $E_T(30)$ a été appliquée à grande échelle grâce à son grand intérêt, non seulement dans la mesure de la polarité des solvants (un solvant ou mélange de solvants), mais aussi à son utilisation dans la caractérisation des polymères et des matériaux chromatographiques [30,31].

Conclusion :

La présentation des mécanismes réactionnels ainsi que les modes opératoires de synthèse de la bétaine-30 nous ont permis d'expliquer les différentes étapes de sa préparation.

L'absence des réactifs de départ nous a empêchés d'effectuer la synthèse et l'étude physico-chimique au laboratoire.

L'étude – théorique – du solvatochromisme nous a permis d'exploiter l'effet de la polarité des solvants sur les spectres d'absorption de la bétaine-30, de l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium, et du 4,4'-Bisdiméthylaminofuchsons. En effet, grâce aux déplacements des spectres d'absorption, nous avons pu déterminer le caractère chromique de chaque entité.

La comparaison effectuée entre la bétaine-30 et les deux autres molécules nous a permis de mieux comprendre les différences entre les deux échelles : **Z** et **E_T(30)**, et de choisir cette dernière comme la méthode la plus efficace.

Enfin, la bétaine-30 reste la sonde de polarité par excellence malgré sa limitation dans certaines conditions opératoires.

Références bibliographiques du chapitre III :

- [1] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1963**, 661, 1-37.
- [2] V. G. Machado, R. I. Stock, C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 10429-10475.
- [3] V. G. Machado, C. Machado, *J. Chem. Educ.*, **2001**, 78, 649.
- [4] C. Reichardt, *Pure Appl. Chem.*, **2008**, 80, 1415-1432.
- [5] B. R. Osterby, R. D. McKelvey, *J. Chem. Ed.*, **1996**, 73, 260.
- [6] N. Lubin-Germain, J. Uziel, "Chimie Organique en 25 fiches", *Dunod*, **2008**, ISBN 978-2-10-053949-9.
- [7] B. Chetana-Patil, A. Suvarna-Katti, *J. Pharm. Sci. Res.*, **2009**, 1, 11-22.
- [8] A. Rahman, R. Qureshi, M. Kiran, F. Latif-Ansari, *J. Org. Chem.*, **2007**, 31, 25-34.
- [9] M. C. Rezende, C. M. Radetski, *Quim. Nova.*, **1988**, 11, 353-354.
- [10] T. Etienne, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, **2015**. (chapitre1).
- [11] V. Gageiro, M. Clodoaldo. *J. Chem. Educ.*, **2001**, 78, 649-651.
- [12] C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", *VCH*, 2nd edition, **1990**, ISBN: 3-527-30618-8.
- [13] N. Z. Menshutkin, *J. Phys. Chem.*, **1887**, 1, 611.
- [14] K. J. Laidler, *Pure Appl. Chem.*, **1990**, 62, 2221.
- [15] K. J. Laidler, "The World of Physical Chemistry", *Oxford U.K.*, **1993**, ISBN 978-0-1985-59191.
- [16] P. Plieninger, H. Baumgärtel, B. Bunsenges, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 86, 860.
- [17] K. A. Zachariasse, N. V. Phuc, B. Kozankiewicz, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 2676.
- [18] J. Kriwanek, R. Miller, *Colloids Surfaces*, Part A, **1995**, 105, 233.

- [19] E. B. Tada, L. P. Novaki, O. El Seoud, *Langmuir*, **2001**, *17*, 652-658.
- [20] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 3253.
- [21] E. M. Kosower, *J. Chem. Phys.*, **1964**, *61*, 230.
- [22] E. M. Kosower, M. Mohammad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 3271.
- [23] E. M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", *Wiley, New York*, **1968**, 293.
- [24] P. fayon, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, **2011**, 13-14.
- [25] C. Franck, A. William, T. Simpson, *J. Mol. Spectrosc.*, **1959**, *3*, 363-380.
- [26] C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2319.
- [27] C. Reichardt, A. Fard, S. Schäfer, *G. Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 143-147.
- [28] F. Dickert, L. Haunschild, *A. Adu. Mater.*, **1993**, *5*, 887-895.
- [29] Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai, Y. Murata, *Chem. Lett.*, **1992**, *41*, 53-56.
- [30] A. J. Beijnen, R. J. Drenth, *Rev. Chem.*, **1986**, *105*, 255-261.
- [31] S. Spange, D. Keutel, F. Simon, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *89*, 1615-1622.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail effectué dans ce manuscrit a eu pour objectif de mettre au point la synthèse, la caractérisation et l'étude solvatochromique de la molécule bêtaïne-30. Mais pour des soucis de moyens techniques (absence des réactifs), la réalisation de ce sujet a été complètement théorique afin d'apporter une idée générale sur le thème.

Dans un premier temps, nous avons présenté une partie bibliographique concernant des rappels généraux nécessaires à l'explication du solvatochromisme : notions générales sur les bêtaïnes, caractéristiques et classification des solvants ainsi que des rappels concernant la spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette dernière étant une méthode d'analyse serviable dans cette étude.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes focalisé sur le phénomène sujet de ce mémoire : le solvatochromisme. Nous avons présenté leurs définitions ainsi leurs deux types : positif et négatif. Enfin, nous avons choisi la méthode $E_T(30)$ comme la meilleure échelle de polarité des solvants.

Dans la dernière partie, la rédaction d'un chapitre « résultats et discussions » sans avoir effectué de manipulations a vraiment été difficile. Nous avons décrit une voie de synthèse de la bêtaïne-30 qui se déroule en trois étapes, ainsi que les modes opératoires correspondant. Nous avons ensuite exploité des résultats de la littérature afin de valoriser le phénomène du solvatochromisme.

Résumé :

Le solvatochromisme est un phénomène de changement de couleur spectaculaire d'une molécule en fonction de la polarité du solvant. Afin de l'illustrer, nous avons étudié la molécule 2,6-diphényl-4-(2,4,6-triphénylpyridinium)phénolate – connue sous le nom de la bétaine-30 – et ses propriétés physicochimiques afin de mettre en évidence son caractère solvatochromique. Le travail est complété par la suite, en comparant ce colorant à d'autres molécules présentant un caractère solvatochromique.

Mots clés : solvatochromisme, transfert de charge, bétaine-30, pyridinium N-phénolate.

Abstract:

The solvatochromism is a dramatic color change phenomenon of a molecule depending on the polarity of the solvent. To illustrate this, we studied the molecule 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinium)phenolate - known as betaine-30 - and its physicochemical properties in order to highlight its solvatochromic character. The work is completed thereafter, comparing this dye to other molecules of solvatochromic character.

Key words: solvatochromism, charge transfer, betaine-30, pyridinium N-phenolate.