

*Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Hadj Lakhdar de Batna
Faculté des sciences*

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de

Magister en Chimie

Option : Chimie organique

Présenté par

BOUTAMDJA MABROUKA

Synthèse et caractérisation d'un absorbeur UV : Le 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone

Soutenu le 18/11/2006 devant la commission d'examen

<i>M. BENKHALED, Pr</i>	<i>Université de Batna</i>	<i>Président</i>
<i>T. BENDAIKHA, Pr</i>	<i>Université de Batna</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>S. RHOUATI, Pr</i>	<i>Université de Constantine</i>	<i>Examineur</i>
<i>A. GOUASMIA, Pr</i>	<i>Centre universitaire de Tébessa</i>	<i>Examineur</i>
<i>A. BENKOUIDER, M.C</i>	<i>Université de Batna</i>	<i>Examineur</i>

Année 2006

Je dédie ce travail

A tous ceux qui me sont chers

A ma très chère mère

A mes chères sœurs

A mon mari

A toute ma famille

A toutes mes amies

A la mémoire de mon père

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie et de Photochimie Macromoléculaire sous la direction de Monsieur Tahar BENDAIKHA Professeur de chimie à l'Université de BATNA. Qu'il me soit permis de le remercier vivement pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide au cours de ce travail, ses conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur M. BENKHALED qui a bien voulu présider le jury de ce mémoire, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je tiens également à remercier Messieurs : le Professeur S. RHOUATI de l'Université de CONSTANTINE, le Professeur A. GOUASMIA du Centre Universitaire de TEBESSA et le Docteur A. BENKOUIDER de l'Université de BATNA qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.

Je voudrais remercier très profondément tous les enseignants du département de Chimie de l'Université de BATNA et particulièrement : M^{elle} S. DRIDI, Maître de Conférence et M^{elle} K. OULMI, Chargée de Cours pour leur conseils, aide et soutien qu'ils m'ont apporté dans la réalisation de ce travail sans oublier M^r M. LAABASSI, Professeur, M^r M.C. ABERKANE, Chargé de Cours et M^{elle} H. HARKET, Chargée de cours.

Enfin je n'oublie pas d'adresser tous mes remerciements à mes copines : SOUHILA, HABIBA, FAIROUZ, NADJET, HANANE et SOUAD qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire dans une ambiance d'amitié.

Et à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire de Magister.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	5
Généralités sur la photodégradation, les photostabilisants et les méthodes de synthèse des absorbeurs UV à base de 2-hydroxybenzophénone	
I. <u>INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES MATERIAUX POLYMERES</u>	6
II. <u>EFFETS DES RAYONNEMENTS UV SUR LES MATERIAUX POLYMERES</u>	6
1. Rayonnement UV	6
2. Dégradation par irradiation UV (photodégradation)	8
2.1. En atmosphère inerte (photolyse)	9
2.2. En présence d'air (photo-oxydation)	11
III. <u>PROTECTION CONTRE LES RAYONNEMENTS UV</u>	12
1. Les agents de transfert d'énergie (quenchers)	14
2. Anti radicaux libres	15
2.1. Anti radicaux libres à base de phénol encombré	15
2.2. Anti radicaux libres à base d'amine encombré (HALS)	16
3. Absorbeurs de la lumière UV	18
3.1. Composés minéraux	19
3.2. Absorbeurs UV organiques	20
IV. <u>LIAISON D'HYDROGENE INTRAMOLECULAIRE</u>	23

V.	<u>EFFICACITE DES ABSORBEURS UV</u>	24
1.	Absorption	24
2.	Dissipation	25
3.	Durabilité	26
3.1.	Perte physique	27
3.2.	Perte chimique	27
VI.	<u>METHODES DE SYNTHESE DES STABILISANTS A BASE DE 2-HYDROXYBENZOPHENONE</u>	29
1.	Benzoylation par la réaction de Fridel et Crafts	30
2.	Benzoylation par la réaction de réarrangement de Fries	30
3.	Benzoylation en milieu hydraté	31
4.	Benzoylation en présence des zéolithes	31
<u>CHAPITRE II</u>	<u>- PARTIE EXPERIMENTALE</u>	33
	Synthèse des photostabilisants contenant le groupe ortho hydroxybenzophénone	
I.	<u>PRODUITS UTILISES</u>	34
1.	Réactifs	34
1.1.	Réactifs principaux	34
1.2.	Catalyseurs	34
1.3.	Desséchants	34
2.	Solvants	34
II.	<u>PROCEDES DE SYNTHESE</u>	35
1.	Synthèse d'acide acétylsalicylique (aspirine)	35
2.	Synthèse du chlorure d'acide acétylsalicyloyl	36
3.	Synthèse du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone	37

4. Synthèse du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone	38
5. Synthèse du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone	39
6. Synthèse du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone	40
7. Synthèse du poly (2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone)	41
III. <u>TECHNIQUES D'ANALYSES</u>	41
1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H , ^{13}C)	42
2. Spectroscopie de masse	42
3. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourier	42
4. Chromatographie	42
5. Point de fusion	43
6. Spectroscopie UV-Visible	43
<u>CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSION</u>	44
Identification et caractérisation des produits de synthèse	
I. <u>SCHEMA REACTIONNEL GENERAL DE SYNTHESE DES DIFFERENTS PRECURSEURS</u>	47
II. <u>PROCEDES DE SYNTHESE DES PRECURSEURS</u>	48
1. Synthèse d'acide acétylsalicylique (aspirine)	48
1.1. Procédé de synthèse	48
1.2. Détermination de la structure	49
2. Synthèse du chlorure d'acide acétylsalicyloyl	50
2.1. Procédé de synthèse	50
2.2. Détermination de la structure	51
3. Synthèse du 2-hydroxy 4'-méthyle benzophénone	52
3.1. Procédé de synthèse	52
3.2. Détermination de la structure	54

4. Synthèse du 2-acétoxy 4'-méthyle benzophénone	60
4.1. Procédé de synthèse	60
4.2. Détermination de la structure	61
5. Synthèse 2-hydroxy 4'-bromométhylène benzophénone	66
5.1. Procédé de synthèse	66
5.2. Détermination de la structure	68
6. Synthèse du 2-hydroxy 4'-vinyl benzophénone	72
6.1. Procédé de synthèse	72
6.2. Détermination de la structure	73
7. Synthèse du poly (2-hydroxy 4'-vinyl benzophénone)	79
7.1. Procédé de synthèse	79
7.2. Détermination de la structure	81
 III. <u>PROPRIETES ABSORBANTES</u>	 84
 <u>CONCLUSION</u>	 86
 <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	 89

INTRODUCTION

Les matériaux polymères sont employés dans diverses applications où la longévité est exigée. Mais malheureusement, l'inconvénient majeur de ces matériaux est leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité, de l'oxygène et des polluants atmosphériques [1-14]. L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par les résidus métalliques de catalyseurs et par la présence des chromophores capables d'absorber l'énergie radiative du soleil [5, 11], conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telles que, la rupture des chaînes, la peroxydation, l'élimination de petites molécules et la réticulation [2, 15, 16]. Quelque soit le type de réaction, elle conduit à des changements indésirables dans les propriétés telles que : la coloration, la déformation et les fissures de la surface, le changement dans la résistance à la rupture et à l'allongement, etc. [5]. Ceci conduit ultimement à la détérioration des propriétés physiques, mécaniques et esthétiques des matériaux polymères qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux [2-4, 16-22].

Les méthodes efficaces pour surmonter ou réduire au minimum les effets néfastes des radiations solaires et, particulièrement ultraviolettes, sont basées sur l'addition de certains additifs aux matériaux polymères lors du processus de transformation. Les absorbeurs UV constituent une classe de ces composés. Ils agissent par un effet d'écran sur les radiations ultraviolettes [16] en ayant à la fois le pouvoir d'absorber ces radiations endommageantes et sont capables, suivant un processus photophysique, de dissiper l'énergie absorbée sous forme d'énergie non radiative ou sous forme radiative (fluorescence ou phosphorescence) inoffensives [23-25].

De grands efforts ont été réalisés pendant les dernières années pour élaborer de nouvelles structures photoabsorbantes ayant une meilleure efficacité de protection des polymères. Les différentes études réalisées dans

ce domaine, ont montré que les absorbeurs, à faible masse moléculaire, perdent leur efficacité au cours de leur utilisation en milieu extérieur. Ce comportement négatif est attribué à la diffusion et à la migration des composés à la surface de polymère où ils sont lessivés par les liquides [6] ou se volatilisent de la surface [2-7, 9, 15, 17-19, 23-30], surtout dans le cas où les matériaux polymères possèdent une grande surface, tels que les films, les enduits, les fibres, etc. [19]. Par conséquent, ces phénomènes conduisent à une diminution notable de la quantité des absorbeurs dans le polymère pendant leur utilisation, donc, à une réduction de l'efficacité de stabilisation dans le temps ; ce qui rend la surface des polymères plus sensible à la photodégradation. Cependant, l'augmentation de la masse moléculaire de tels composés permet la diminution à la fois de la solubilité, de la miscibilité et de l'incompatibilité avec les chaînes polymères [18]. La stabilisation des polymères contre les radiations UV en utilisant le 2, 4-dihydroxybenzophénone (DHBP) et le 2-hydroxy-4-méthoxy benzophénone (HMBP) a été reportée dans plusieurs travaux [14, 26, 31]. On a trouvé qu'ils ont un bon pouvoir stabilisant mais celui-ci décroît dans le temps à cause de leur migration du polymère durant l'utilisation.

Au cours des dernières années, plusieurs approches ont été proposées pour la synthèse de nouveaux stabilisants montrant une meilleure compatibilité avec une assez faible tendance à la migration par comparaison avec les additifs à faible masse moléculaire. La synthèse des photostabilisants polymérisables [7, 18, 25, 27] par insertion du motif absorbant dans le squelette de polymère est la méthode adéquate et efficace pour obtenir des stabilisants avec une masse moléculaire élevée et assurer une bonne compatibilité avec les polymères. L'avantage de cette méthode est la possibilité d'introduire les structures photostabilisantes dans la matrice polymère sous forme d'un homopolymère, d'un copolymère linéaire [5-7, 18, 26-29] ou d'une greffe sur les chaînes de polymère [9, 14,

30] et avec des proportions définies [2]. L'efficacité du stabilisant polymère est, cependant, due, non seulement, au comportement intrinsèque du stabilisant mais également à la permanence de celui-ci dans la matrice polymère en minimisant la perte physique du stabilisant durant le processus et l'emploi.

Afin d'améliorer la permanence du stabilisant dans la matrice polymère, nous avons procédé à la synthèse d'un nouveau absorbeur UV polymérisable à base d'hydroxybenzophénone et à sa polymérisation radicalaire. Parallèlement à ces deux principaux produits, nous avons également préparé de nombreux précurseurs. La synthèse des différents composés a été suivie, contrôlée et caractérisée par les diverses méthodes d'analyses spectroscopiques (IR, RMN ^1H et ^{13}C , masse, UV) et par chromatographie sur couche mince (CCM).

Ce mémoire comporte trois principaux chapitres : le premier chapitre sera consacré aux effets des rayonnements UV sur les matériaux polymères, à la protection contre ces rayonnements et aux méthodes de préparation des photostabilisants contenant le 2-hydroxybenzophénone. Ces processus nous ont donné un aperçu sur la photostabilisation et nous ont aidé à la construction du modèle expérimental. Nous présenterons dans le deuxième chapitre le protocole expérimental de la synthèse des deux photostabilisants et des différents précurseurs, ainsi que les techniques d'analyses utilisées lors de cette synthèse. Enfin, le troisième chapitre sera réservé à l'identification et à la discussion sur la caractérisation des différents produits préparés.

CHAPITRE I

Partie bibliographique :

*Généralités sur la photodégradation, les
photostabilisants et les méthodes de synthèse des
absorbeurs UV à base de 2-hydroxybenzophénone*

I. Influence de l'environnement sur les matériaux polymères :

Les problèmes actuels des matériaux sont d'ordre économique et techniques telles que l'apparition de couleur, la perte de transparence et les modifications des propriétés de surface qui se produisent au cours de l'action combinée de plusieurs facteurs atmosphériques [12, 32]. Les propriétés de la plupart des polymères sont soumises à des changements résultant de la dégradation où le matériau ne peut plus accomplir sa fonction prévue sans risque. La durabilité des matériaux polymères (plastiques, caoutchoucs ou enduits) est d'une importance primordiale. Ces matériaux se détériorent graduellement au cours de leur utilisation. Le mécanisme de la dégradation dépend fortement de l'intensité et de la durée des agressions chimiques et physiques lorsque le polymère est exposé séparément ou combiné aux différents facteurs : lumière, chaleur, humidité, oxygène, polluants environnementaux, etc. [12, 32, 33].

Quelque soit l'origine de la dégradation, elle mène toujours à la détérioration des propriétés des matériaux polymères conduisant à la réduction de la durée de vie de ces matériaux.

II. Effets des rayonnements UV sur les matériaux polymères :

1. Rayonnement UV :

Le rayonnement ultraviolet est une forme d'énergie électronique, dont le spectre de longueurs d'onde est compris entre celui de la lumière visible et celui des rayons X. Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en quatre catégories : UVA (315 – 400 nm), UVB (280 – 315 nm), UVC (100 – 280 nm), et UV du vide (10 – 100 nm) [36]. D'une façon générale, plus la longueur d'onde est courte, plus le rayonnement est

énergétique, et plus elle est dégradante si elle atteint la terre en quantité suffisante.

Le rayonnement UVA est la forme la moins endommageante des radiations UV et atteint la terre dans les plus grandes proportions. La plupart des rayons UVA passent à travers la couche d'ozone. Le rayonnement UVB peut être plus nocif. La majeure partie du rayonnement UVB du soleil est absorbée par l'ozone. Le rayonnement UVC est potentiellement le plus préjudiciable parce qu'il est très énergétique. Heureusement, toutes les radiations UVC sont absorbées par l'oxygène et l'ozone et n'arrivent jamais à la surface de la terre.

Les rayonnements UV ne représentent que 1 - 5 % de l'irradiation totale du soleil (figure II-1), contre 39 – 53 % pour le visible et 42 – 60 % pour l'infrarouge [32]. Mais ils sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques.

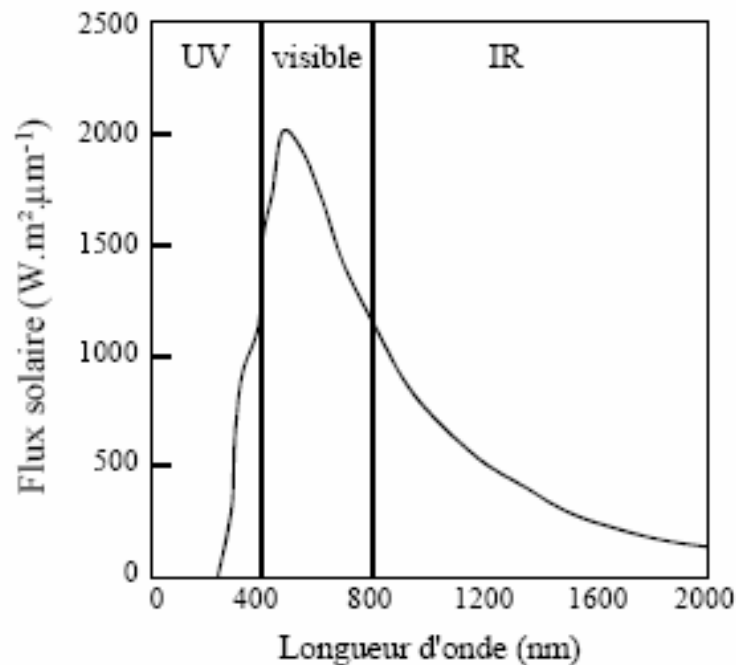


Figure I-1 : spectre d'émission du soleil

Actuellement, un épuisement partiel de la couche d'ozone de la stratosphère est observé. La stratosphère se caractérise par une grande stabilité des masses d'air piégeant d'éventuels polluants tels que les chlorofluorocarbones (CFC) pendant de longues années. La photodissociation de ces composés libère du chlore (ou du brome) sous une forme active pouvant entrer dans les cycles catalytiques de destruction de l'ozone [37]. Cette couche de l'atmosphère appelé "couche d'ozone" agit comme un filtre par absorption dans l'ultraviolet qui éliminent la région spectrale de longueurs d'onde plus courte que 300 nm. Les données des satellites indiquent une diminution à long terme de la couche d'ozone de 2.7 % environ par décennie. Récemment, des études ont confirmé que le taux peut augmenter jusqu'à 4 % environ par décennie, en dehors des tropiques. On s'attend à une proportion plus élevée de rayonnement UVB atteignant la surface de la terre, et logiquement, à un danger plus grand de la photodégradation des matériaux organiques. Dans tous les cas, l'intensité actuelle du rayonnement UV solaire arrivant à la surface de la terre est suffisante pour déclencher sérieusement la dégradation photochimique au niveau des matériaux polymères pendant leurs expositions extérieures à long terme [20, 21, 32].

2. Dégradation par irradiation UV (photodégradation) :

La dégradation des polymères est inséparable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation, mais le rayonnement UV est le facteur principal de la dégradation [38, 39]. Donc, le taux de dégradation dépend énormément de la composition de la résine polymère, de l'interaction entre la résine et les espèces photoactives, de l'oxygène et de l'intensité de la lumière [32, 40].

Le principal effet des UV est l'amorçage de la dégradation qui est produite par la présence de chromophores dans le polymère susceptible

d'absorber l'énergie des radiations ultraviolettes tels que : les groupements carbonyles, les résidus de catalyseurs et les traces métalliques puis la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. Ces dernières incluent l'oxydation radicalaire, le dégagement de produits volatils, le jaunissement, la réticulation, etc. [11, 20, 21, 32, 35, 41, 42].

2.1. En atmosphère inerte (photolyse) :

La photolyse ou la dégradation en atmosphère inerte (absence d'oxygène) est une réaction purement photochimique [35, 41]. Elle est amorcée par une absorption d'énergie photonique. L'évolution de cette absorption conduit aux processus suivants :

a. Coupure des chaînes :

La coupure d'une liaison dans une chaîne est due à la vibration des atomes après une absorption d'une énergie photonique suffisante [35]. Le processus de coupure de chaîne peut être représenté schématiquement comme suit :

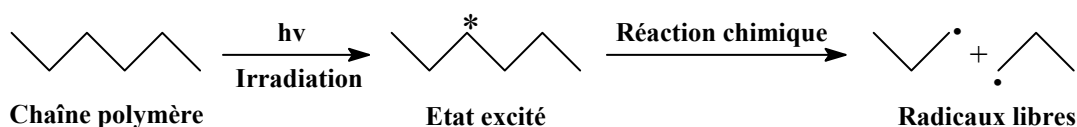


Schéma I-1 : Coupure de chaînes

b. Formation de doubles liaisons :

La formation d'insaturations peut se faire soit par un dégagement de petites molécules [35] ou par une coupure des macroradicaux ou par une terminaison de dismutation [40]. La formation de ces doubles liaisons dépend fortement de l'énergie de liaison entre les unités monomères.

Lorsque cette énergie est faible, la chaîne macromoléculaire se stabilise par coupure en position β par rapport au radical libre. Lorsque elle est forte, la double liaison peut apparaître par le déplacement d'un hydrogène dans le macroradical comme dans le cas de la terminaison par dismutation (schéma I-2).

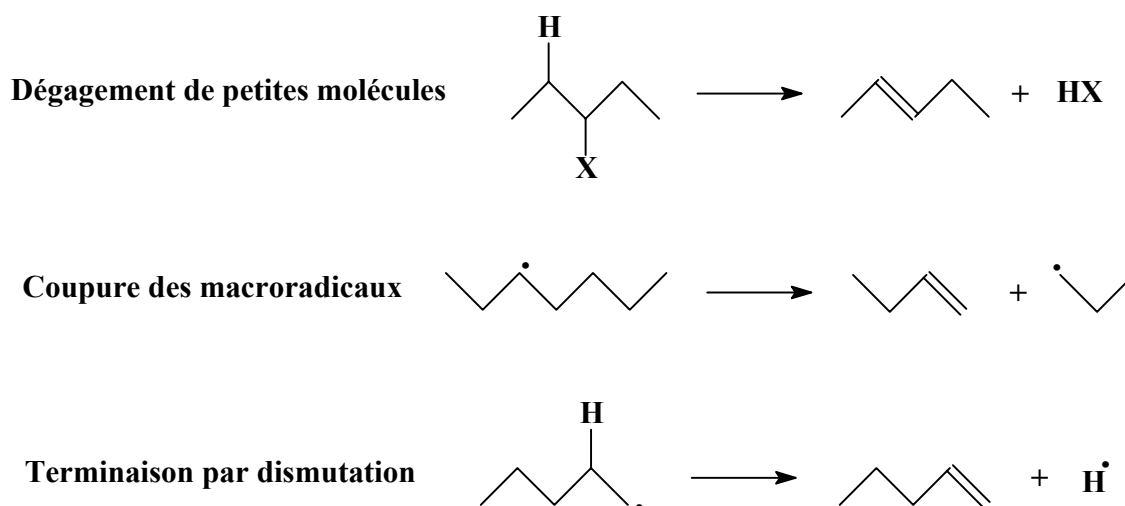


Schéma I-2 : Formation de double liaison

Si le nombre de doubles liaisons formées dans le squelette de polymère devient important et si ces doubles liaisons sont régulières et conjuguées, le polymère change de coloration et devient jaune (jaunissement) [35, 40, 41].

c. Réticulation :

Comme il a été dit précédemment, lorsque l'énergie de liaison entre les unités monomères est forte, on peut avoir une recombinaison entre les radicaux libres. Ce couplage conduit à un pontage entre les chaînes qui provoque la diminution de la cristallinité et rend le polymère plus fragile [40, 42]. (Schéma I-3)

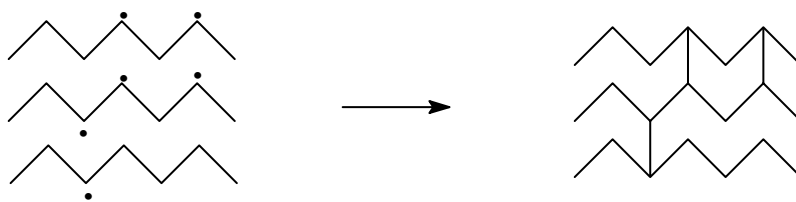


Schéma I-3 : Réticulation

2.2. En présence d'air (photooxydation) :

Il est bien établi que la photooxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement ces radiations et l'on doit envisager l'existence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photooxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photooxydation des matériaux polymères [36, 42]. Les radicaux primaires formés dans le polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique. La décomposition des hydroperoxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, provenant des coupures de chaînes et conduit également à des processus de réticulation des chaînes [40, 41].

Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène tout en réduisant sensiblement les propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères [11, 19, 32, 41, 43- 45]. La photooxydation ne touche que la couche superficielle dans les matériaux polymères en raison de la faible pénétration du rayonnement ultraviolet. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les

polymères [11, 43]. Les mécanismes chimiques d'oxydation des polymères peuvent être représentés de la façon suivante (schéma I-4) :

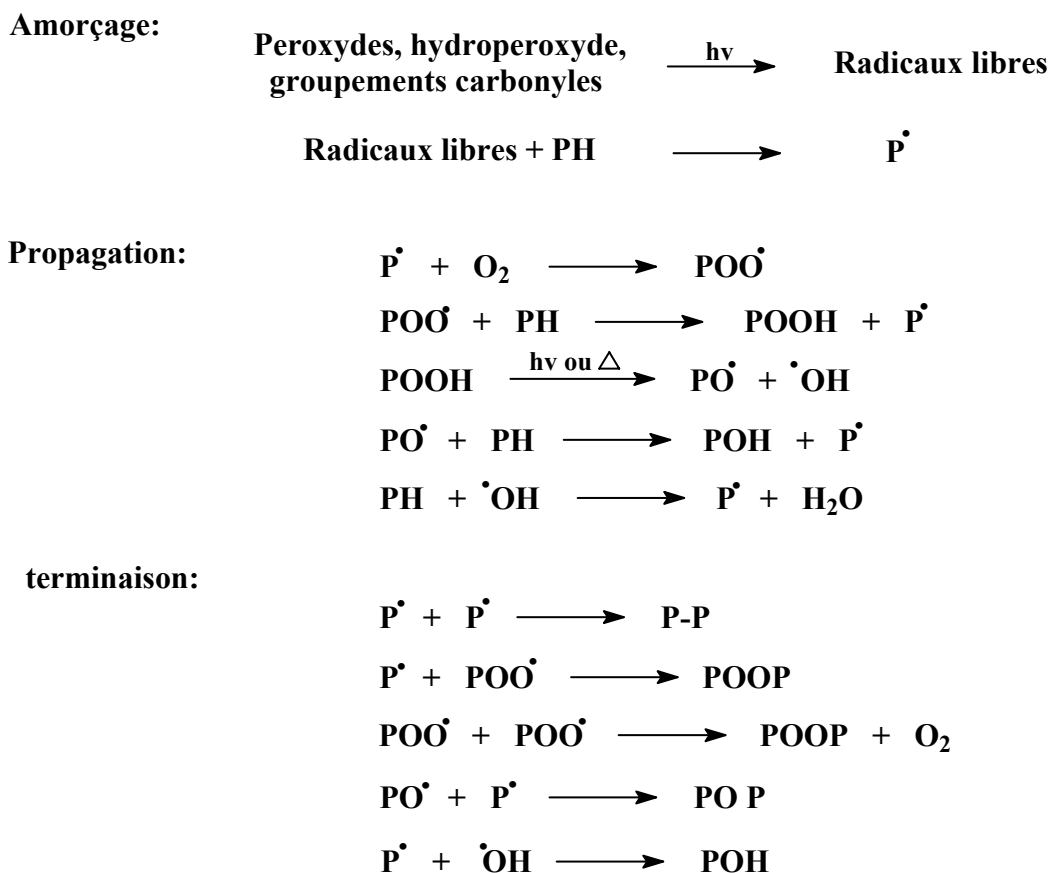


Schéma I-4 : Mécanisme de photooxydation des polymères

Où PH représente la chaîne de polymère, $\text{P}^\bullet$ et $\text{POO}^\bullet$, des radicaux macromoléculaires. POOH, hydroperoxyde de chaîne.

III. Protection contre les radiations UV :

Pour assurer une protection efficace des polymères contre la dégradation photochimique, plusieurs systèmes de stabilisants ont été développés et sont couramment utilisés dans beaucoup d'applications. Avec l'utilisation croissante des polymères dans des applications extérieures, il semble qu'un besoin grandissant pour les photostabilisants

excellents pour stabiliser les polymères contre le vieillissement naturel est plus que nécessaire. Les stabilisants UV sont des substances chimiques qui sont ajoutés aux polymères en faible quantité (1 – 2 %) et qui peuvent agir de différente manière dans le processus de photooxydation pour capter les espèces amorçantes et stopper le processus de dégradation en chaîne comme cela est montré dans le schéma I-5 [32].

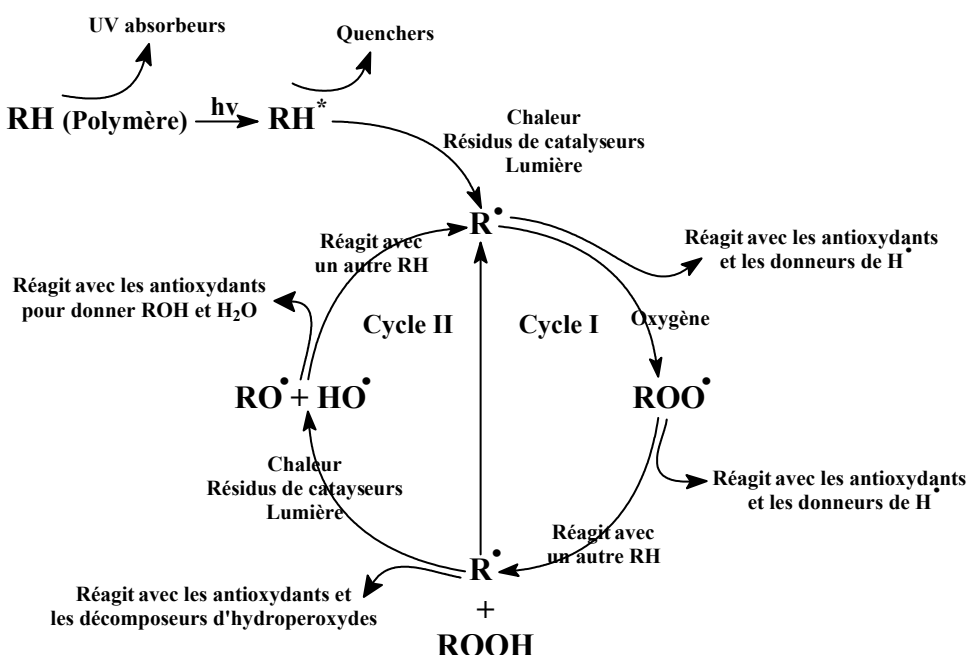


Schéma I-5 : Cycle de dégradation et de stabilisation des polymères

Les photostabilisants représentent une classe importante de composés organiques. Ils peuvent intervenir dans les différentes étapes d'initiation ou de propagation de la dégradation en chaîne. Le mécanisme de stabilisation diffère d'un composé à un autre selon leur structure chimique et selon leur mode d'action. Leurs structures doivent être ajustées à la nature chimique du polymère à stabiliser et aux conditions d'application. Les principaux types de photostabilisants qui existent sont : les agents de transfert d'énergie ou les désactivants, les anti radicaux libres et les absorbeurs de lumière UV. Leur utilisation est liée à la nature du polymère et aux propriétés d'absorption demandées.

1. Les agents de transfert d'énergie (quenchers) :

Les quenchers ou les désactivants (Q) sont des stabilisants capables de reprendre l'énergie absorbée par les chromophores (Ch), par exemple les carbonyles, présents dans les matières plastiques et la transformer efficacement, empêchant la rupture de liaisons et finalement la formation de radicaux libres. L'énergie absorbée est restituée sous forme de chaleur ou en tant que rayonnement fluorescent ou phosphorescent (schéma I-6). Autrement dit, les quenchers ont l'aptitude de désactiver les états excités des chromophores et les rendre de nouveau à leur état stable. Cette désactivation est produite par un mécanisme de transfert d'énergie à partir de l'état triplet du chromophore [32, 44].

D'un point de vu pratique, les quenchers sont particulièrement intéressants parce que leur action est indépendante de l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, ils peuvent stabiliser les matériaux polymères minces tels que les films, les fibres et les revêtements.

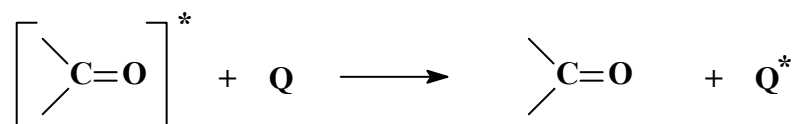


Schéma I-6 : Désactivation des états excités

La plupart des quenchers utilisés sont des sels ou des chélates de nickel (Schéma I-7). Malgré leur efficacité, ils ont des applications assez limitées en raison de leur coloration verte que prend le polymère. Ainsi, les problèmes de compatibilité et les réglementations écologiques contre la pollution et la contamination de l'environnement par le nickel réduisent fortement les possibilités d'application de ces composés [32].

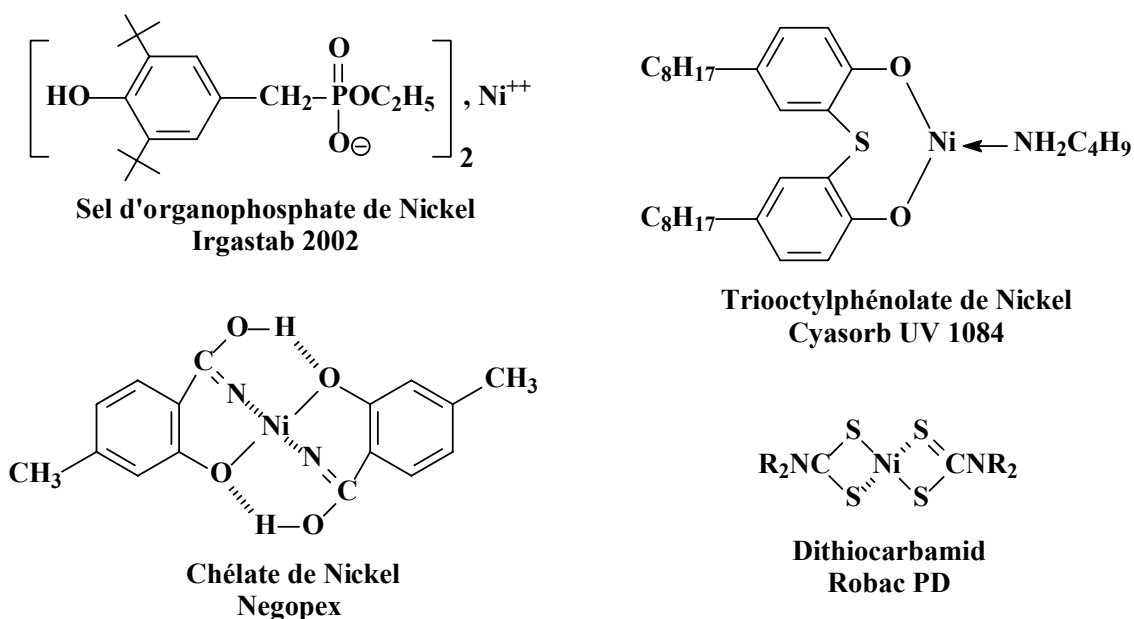


Schéma I-7 : Complexes de Nickel

2. Anti radicaux libres :

La scission des chaînes se fait surtout par la formation de radicaux engendrée par l'oxydation. Les anti radicaux libres semblent inhiber cette formation grâce à leur efficacité de capter ces radicaux [35]. Donc, ces antiradicaux libres sont des composés antioxydants qui réagissent chimiquement avec les radicaux libres formés au cours de l'irradiation pour bloquer l'amorçage des réactions d'oxydation en chaîne.

2.1. Anti radicaux libres à base de phénol encombré :

Les antioxygènes à base de phénol encombré constituent l'une des familles les plus utilisées. Ils peuvent donner des dérivés quinoniques stables après réaction avec les radicaux (Schéma I-8).

L'inconvénient majeur est que ces produits ne peuvent réagir qu'avec un seul radical [7, 36, 44, 45], en donnant des structures quinoniques fortement colorées [36] qui peuvent nuire à l'aspect des matériaux polymères.

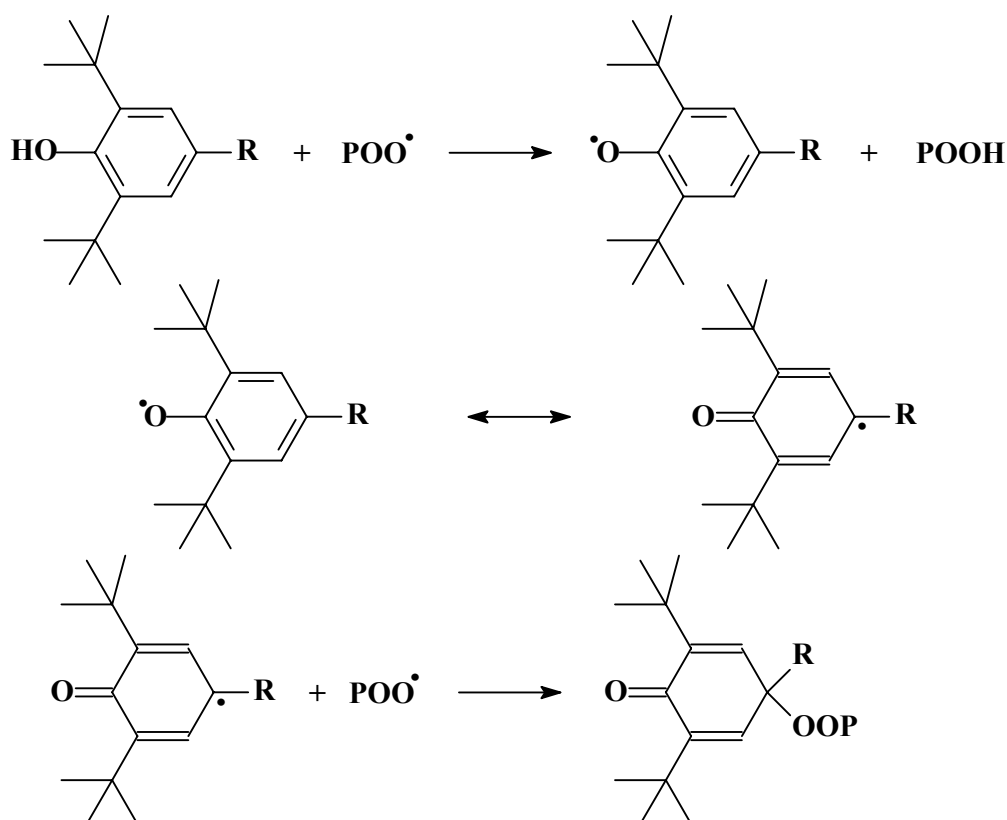


Schéma I-8 : Mécanisme de stabilisation des phénols encombrés

2.2. Anti radicaux libres à base d'amine encombré (HALS) :

Les stabilisants à base d'amine encombrée représentent la découverte la plus importante dans le domaine de stabilisation des polymères. Ils constituent les stabilisants les plus efficaces à long terme à la lumière UV et à la chaleur [7]. Actuellement, de nombreuses molécules de type HALS comportant la structure 2, 2, 6, 6-tetraméthylpipéridine, de masses molaires différentes, en relation avec leur pouvoir migrant dans les matrices de polymères, sont utilisées industriellement [32]. (Schéma I-9).

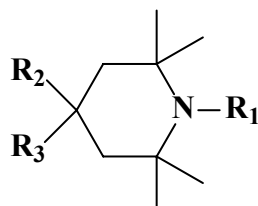


Schéma I-9 : Structure 2, 2, 6, 6-tetraméthylpipéridine

Les amines encombrées n'absorbent pas la lumière de longueur d'onde supérieure à 250 nm et agissent à l'état fondamental à la fois comme des capteurs de macroradicaux et comme des décomposeurs d'hydroperoxydes. La stabilisation résulte par le piégeage des radicaux libres formés dans le polymère lors de la photodégradation.

Contrairement aux absorbeurs UV, les HALS protègent les polymères selon un processus chimique. Ils agissent par un mécanisme multifonctionnel cyclique [7, 45, 46]. La découverte des radicaux nitroxyles en tant que capteurs des radicaux alkyles a ouvert de nouvelles possibilités dans le domaine de la stabilisation des polymères. Les HALS sont facilement converties en radicaux nitroxyles par une oxydation du groupement amine avec les radicaux peroxy ($\text{ROO}\cdot$). L'oxydation initiale du polymère constitue une phase essentielle dans le processus de stabilisation par la formation des radicaux nitroxyles [23, 25, 32].

Généralement, le mécanisme de stabilisation des amines stériquement encombrées est expliqué par la réaction des radicaux alkyles avec les radicaux nitroxyles. La réactivité de ces derniers avec les radicaux alkyles semble être légèrement inférieure à celle des radicaux alkyles avec l'oxygène.

La régénération des nitroxyles est indicatrice de l'efficacité des diverses classes de HALS. Les nitroxyles sont généralement considérés comme les principaux intermédiaires responsables de l'activité antioxydante des HALS dans la capture de la plupart des espèces produites dans une matrice de polymère oxydée, comme cela est présenté sur le schéma I-10 [32, 36, 44, 45].

Ces photostabilisants se sont avérés très efficaces dans la plupart des polymères. Ils ne modifient pas la couleur du matériau et sont efficaces pour les deux sections transversales minces et épaisses. Néanmoins, leur désavantage majeur réside dans la migration de l'intérieur vers la surface

du polymère où le lessivage lors d'un contact avec un liquide diminue leur concentration et donc, l'efficacité de protection [36, 46]. Les HALS perdent également leur efficacité en présence d'autres stabilisants tels que les réducteurs d'hydroperoxydes, d'une part, et lorsque la concentration d'hydroperoxydes ou de radicaux peroxy est trop faible [47].

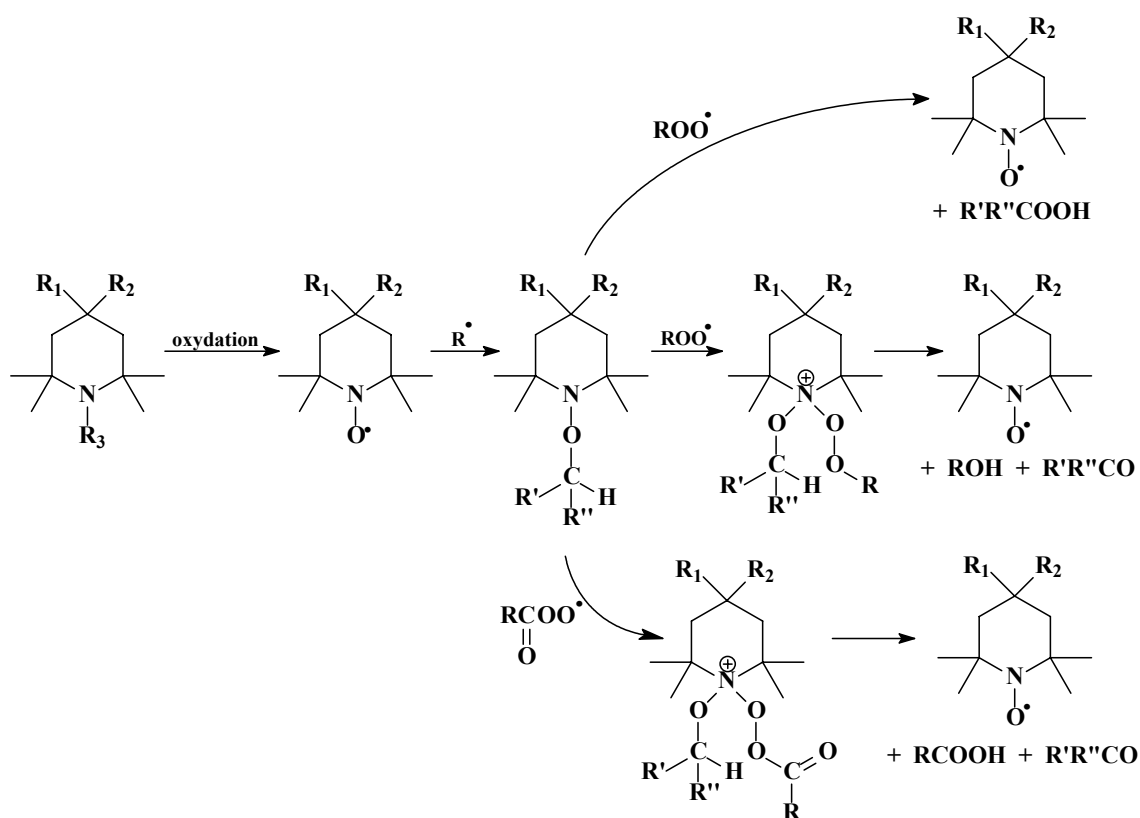


Schéma I-10 : Mécanisme de stabilisation des HALS

3. Absorbeurs de la lumière UV :

Ce sont des molécules très absorbantes dans le domaine des radiations UV, leur maximum d'absorption est généralement situé à 320 – 340 nm et leur coefficient d'extinction molaire est compris entre 10^4 et 10^5 l.mole⁻¹.cm⁻¹. Ils doivent d'autre part présenter une grande stabilité photochimique, ce qui se traduit par des rendements de désactivation non radiative proche de l'unité [36]. Ils convertissent les radiations absorbées en rayonnements inoffensifs ou en énergie thermique, qui sont dissipées

hors de la matrice de polymère. Il existe deux catégories de composés anti UV qui sont utilisés dans le domaine de la photoprotection des polymères synthétiques. Ils peuvent être transparents ou opaque comme ils peuvent être organiques ou inorganiques.

3.1. Composés minéraux :

a. Noir de carbone :

Le noir de carbone est un des photoabsorbeurs les plus efficaces et les plus répandus. Son efficacité comme absorbeur UV dépend principalement de la dimension particulaire et de la structure primaire. L'absorbance du noir de carbone est basé sur les principales particules fines présentant plus de surface à la lumière incidente, et par conséquent une plus grande efficacité absorbante de la lumière UV qu'une catégorie plus brute.

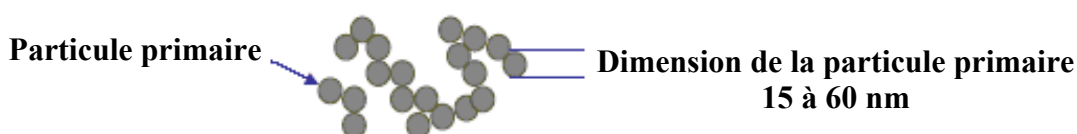


Figure I-2 : Noir de carbone

Les caractéristiques fortes d'absorption et d'opacité élevée du noir de carbone le rendent l'absorbeur UV le plus rentable. Cependant, les utilisations types du noir de carbone dans le domaine de la protection des matériaux polymères sont limitées aux matériaux qui n'exigent pas la transparence.

b. Pigments (bloquants physiques) :

Les pigments sont des composés inorganiques qui diffusent et / ou absorbent le rayonnement UV. De nombreux composés inorganiques,

colorés ou transparents, ont été utilisés pour l'absorption des UV : TiO_2 , ZnO , MgSiO_4 (talc), oxydes de fer, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (kaolin), ...

Leur efficacité est assez variable, mais leur protection est excellente et, de plus, durable. Ces poudres peuvent donner une forte coloration. De plus, l'addition de la poudre ayant une granulométrie micronique peut avoir des effets négatifs sur la texture du produit dans lequel elle est présente. Ces deux phénomènes limitent fortement le domaine d'application de ces charges.

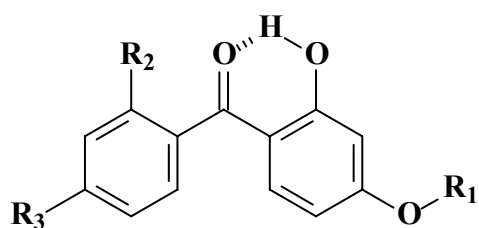
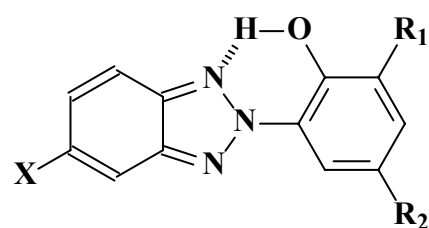
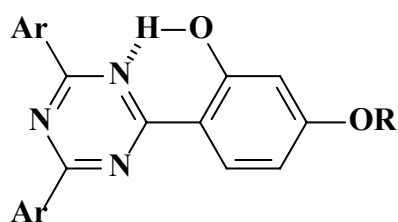
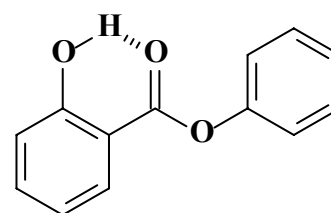
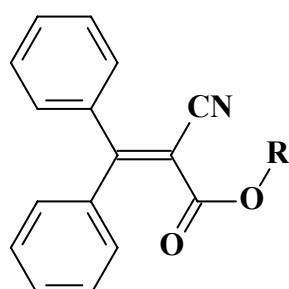
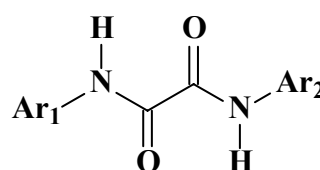
Malgré que ces pigments posent des problèmes d'utilisation mais, en contrepartie, ils présentent de nombreux avantages, et sont très efficaces dans la protection des polymères. De plus, ils ne sont pas toxiques et beaucoup moins allergènes que les composés organiques. Autre intérêt, ils peuvent être produit à un coût compétitif par rapport aux absorbeurs organiques. C'est pourquoi les industriels cherchent à développer de nombreux composés inorganiques, spécifiquement conçus pour la protection UV [32, 36].

3.2. Absorbeurs UV organiques :

Les absorbeurs organiques des radiations UV sont des composés incolores [32, 36] ou presque incolores ayant des coefficients d'absorption élevés dans la partie UV du spectre solaire. Ils absorbent, surtout, le rayonnement dans le domaine compris entre 290 et 350 nm [32].

Ils protègent efficacement les matériaux polymères et les additifs contre l'absorption du rayonnement UV. La photostabilité de ces composés est due à l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui permet la formation d'un photo-isomère lors de l'irradiation ; cet intermédiaire instable redonne rapidement la forme initiale [32, 48].

Les absorbeurs UV commerciaux les plus importants sont représentés sur le schéma I-11 et I-12. [36, 49].

**Benzophénone****Benzotriazole****Triazine****Salicylate de phényle***Schéma I-11 : Structure des absorbeurs UV phénoliques***Cyanoacrylate****Oxanilide***Schéma I-12 : Structure des absorbeurs UV non phénoliques*

Il existe trois autres classes d'absorbeurs qui ont une photostabilité marginale ou sont employés dans des applications limitées. Leurs structures sont montrées sur le schéma I-13 [49].

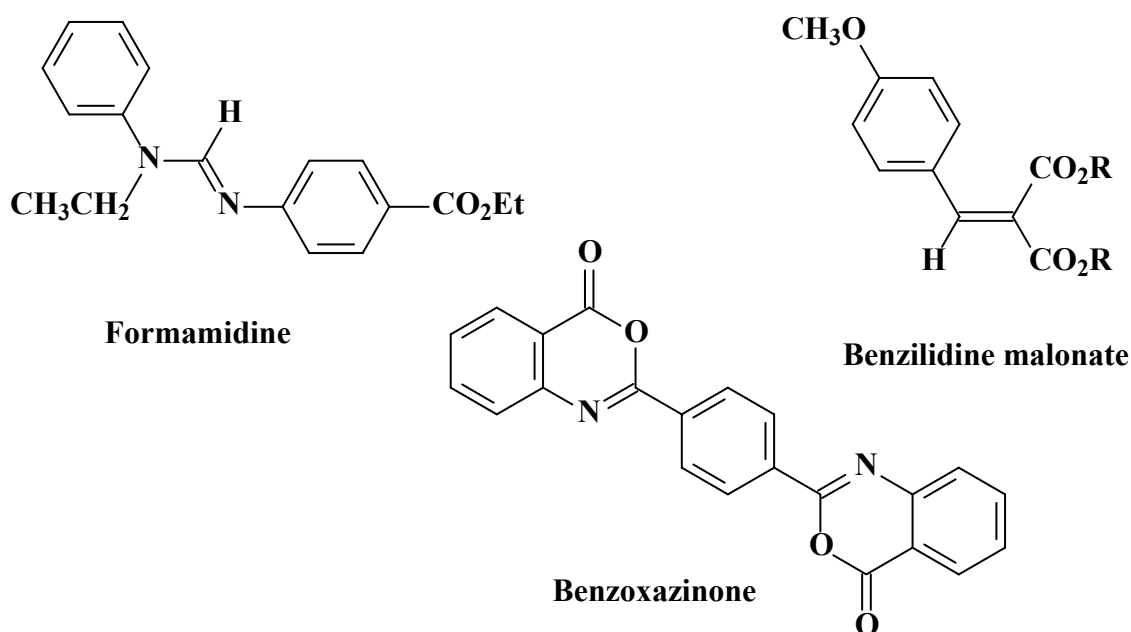


Schéma I-13 : Autres types d'absorbeurs UV

Le mécanisme de protection des absorbeurs UV est basé essentiellement sur l'absorption du rayonnement UV, puis sur la dissipation d'énergie sous forme non radiative empêchant la photosensibilisation des chromophores présents dans les matrices polymère. Ces absorbeurs UV fonctionnent par l'intermédiaire d'un processus photophysique impliquant l'état fondamental et l'état excité des molécules. Le résultat de ce mécanisme est que la molécule reste chimiquement inchangée et peut donc subir un grand nombre de cycles d'activation et de désactivation. Ces dernières sont attribuées au transfert du proton intramoléculaire dans les absorbeurs phénoliques et à la délocalisation des charges dans les absorbeurs non phénoliques [2, 32, 48, 49]. Comme cela est représenté dans le schéma I-14.

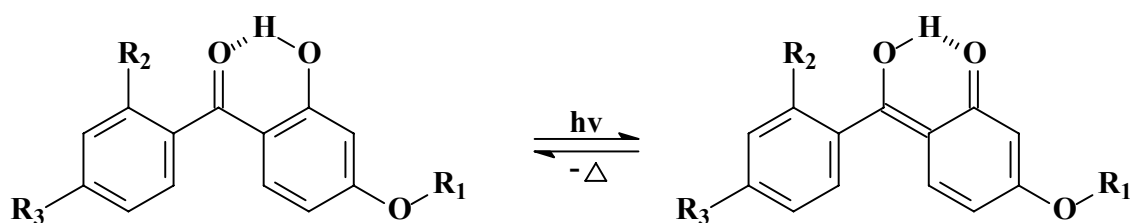


Schéma I-14 : Mécanisme de dissipation d'énergie des absorbeurs UV

IV. Liaison d'hydrogène intramoléculaire :

Il est bien connu que le processus de stabilisation des absorbeurs UV phénoliques est lié à la formation des liaisons hydrogène intramoléculaires, qui permettent aux composés d'absorber et de dissiper l'énergie de rayonnement UV d'une manière non radiative rapide selon un mécanisme réversible de tautomérisation .

La formation de ce type de liaison hydrogène en solution pourrait être influencée fortement par la polarité du solvant [2, 32, 50, 51]. Par conséquent, la stabilité de la liaison hydrogène intramoléculaire peut être déterminée à partir des spectres UV dans des solvants de polarité différente.

Si les solvants polaires sont ajoutés au fur et à mesure à une solution de polymère dans un solvant non polaire, le spectre d'absorption va changer nettement. La limite d'absorption principale a été progressivement déplacée, et de nouveaux pics sont apparus aux longueurs d'onde inférieures. Ces changements dans les spectres d'absorption sont le résultat de la transformation de la molécule de l'absorbeur UV d'un état d'une liaison hydrogène intramoléculaire à un état d'une liaison hydrogène intermoléculaire.

Il était supposé que dans le solvant non polaire un équilibre existe entre la liaison hydrogène intramoléculaire de la forme cétonique et énolique, qui sont caractérisés par une absorptivité élevée. Dans le solvant polaire cet équilibre est détruit et une liaison hydrogène intermoléculaire de la forme cétonique est présente, qui devrait montrer une absorptivité inférieure [2].

Il est montré que la tautomérisation assurée par la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire est responsable à la fois de l'absorption et de la dissipation d'énergie (schéma I-15).

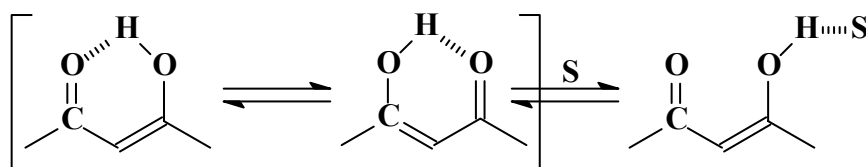


Schéma I-15 : Liaison hydrogène intra et intermoléculaire

V. Efficacité des absorbeurs UV :

Les absorbeurs UV doivent répondre au moins à trois critères pour être efficace. D'abord, ils doivent fortement absorber le rayonnement UV qui est nocif au polymère. En second lieu, ils doivent dissiper l'énergie absorbée sans danger et sans créer de dégradation. Enfin, ils doivent persister dans la matrice polymère pour une longue durée [32, 49].

1. Absorption :

L'absorption d'un absorbeur UV est une des caractéristiques qui détermine son efficacité. Par conséquent, il doit absorber le rayonnement UV dans la région où l'énergie de la lumière solaire est plus élevée, surtout, entre 290 et 350 nm.

L'absorbance A peut être considérée comme une mesure de l'effet d'écran d'un absorbeur UV. Elle est définie par la loi de *Beer Lambert* par l'équation suivante [11, 32] :

$$A = \log I_0 / I = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l$$

Où A : absorbance.

I_0, I : intensité de la lumière incidente et émergente, respectivement.

ε_λ : coefficient d'extinction molaire, exprimé en $l.mole^{-1}.cm^{-1}$.

C : concentration de l'absorbeur UV, exprimée en $mole.l^{-1}$.

l : épaisseur de l'échantillon, exprimée en cm.

L'efficacité d'un absorbeur UV est dépendante de la largeur de la bande d'absorption et de la valeur du coefficient d'extinction molaire dans la gamme de longueur d'onde dans laquelle le polymère est plus susceptible à la photodégradation [32, 48]. Par contre, la largeur de la bande d'absorption est en général trop faible pour permettre l'absorption de tous les UV avec un seul absorbeur. De ce fait, il faut utiliser plusieurs absorbeurs pour absorber toutes les radiations du spectre UV [36].

2. Dissipation :

Les absorbeurs UV phénoliques subissent des réactions de transfert de proton intramoléculaire, entre l'hydrogène phénolique et l'hétéro atome, un atome d'oxygène ou un atome d'azote, selon un processus photophysique ESIPT (excited state intramolecular proton transfer). Le cycle d'absorption et de dissipation d'énergie entier se produit dans une période de temps variant de la picoseconde à la nanoseconde. Le résultat principal de ce cycle est la conversion de l'énergie électronique d'excitation en énergie vibrationnelle thermique par un processus non radiatif. Le processus ESIPT peut, donc, être considéré comme l'étape principale dans la désactivation des molécules excitées de l'absorbeur UV. Ce mécanisme peut être répété autant de fois que la molécule de l'absorbeur UV reste intacte [32, 49, 52].

Le schéma I-16 illustre les étapes de l'absorption et de la dissipation d'énergie par les absorbeurs UV phénoliques.

Les absorbeurs UV organiques et non phénoliques, après une photoexcitation, forment des espèces de charges – séparées. La dissipation d'énergie se fait par rotation ou par vibration autour de la liaison centrale [32].

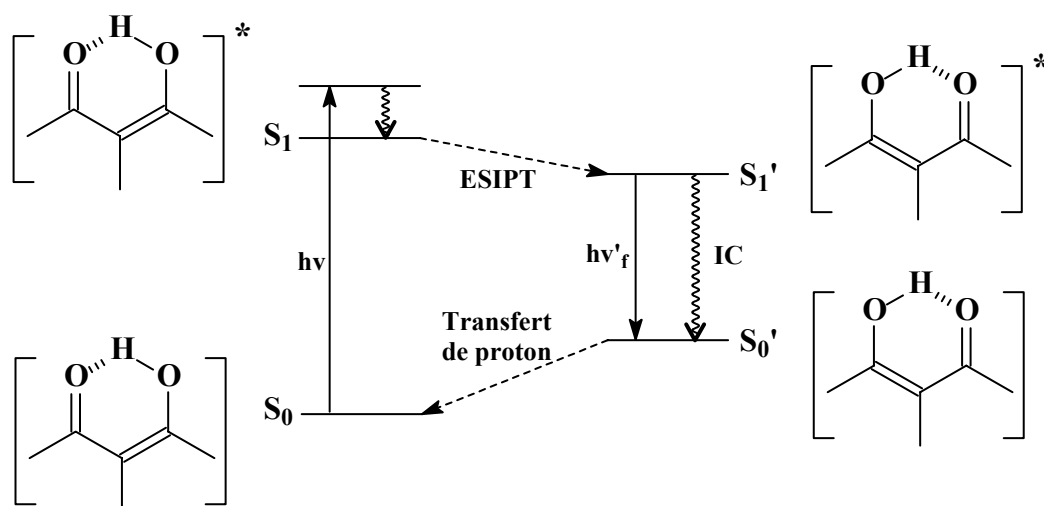


Schéma I-16 : Cycle d'absorption et de dissipation d'énergie des absorbeurs UV phénoliques

3. Durabilité :

Le mécanisme d'activité des absorbeurs UV a été basé sur des processus physiques réversibles. Cependant, les transformations chimiques et physiques irréversibles réduisent la permanence des absorbeurs UV dans les matériaux polymères où leur durabilité est nécessaire pour assurer la protection à long terme de ces matériaux [32]. Sachant que ces absorbeurs UV sont plus efficaces dans les couches extérieures des polymères relativement minces [49]. La concentration de ces absorbeurs dans les polymères diminue pendant l'emploi à long terme [4, 15]. Selon la loi de *Beer Lambert*, toute diminution de la concentration d'absorbeur dans le polymère conduit à une chute de l'absorption des radiations, et par conséquent à une réduction de l'efficacité de stabilisation [40].

La diminution de la concentration des absorbeurs UV dans les polymères est une conséquence de deux facteurs [7, 19] :

3.1. Perte physique :

La performance des absorbeurs UV dans le polymère dépend de leur solubilité et de leur compatibilité avec les polymères, de leur coefficient de diffusion, de leur pression de vapeur, de leur volatilité et de leur hydrosolubilité ou arrachement de la surface des polymères [3, 4, 32, 36, 48, 49]. Ces facteurs sont influencés par la masse moléculaire et la polarité des absorbeurs. Les absorbeurs d'une masse moléculaire faible montrent une tendance à la perte physique par diffusion vers la surface, ensuite, leur évaporation [3, 5, 15]. Tandis que, la polarité mène à une compatibilité réduite avec le polymère, ce qui facilite leur arrachement par un lavage avec les liquides [5, 6]. Ces phénomènes conduisent à une diminution notable de la quantité d'absorbeur dans la matrice du polymère pendant leur utilisation. La perte des absorbeurs rend la surface des matériaux polymères plus sensible à la dégradation, surtout, lorsque ces matériaux possèdent une grande surface tels que les films, les enduits, les fibres et les plaques qui subissent un épuisement rapide des absorbeurs [40, 50].

Le problème de la migration et de l'évaporation des absorbeurs UV est lié aux conditions d'emploi. La température élevée au voisinage de la température de transition vitreuse du polymère rend les chaînes du polymère plus souples où il peut avoir une perte des enchevêtrements, permettant, donc, une plus grande diffusion des absorbeurs. Ce problème de la perte physique peut être réduit en utilisant des absorbeurs UV de plus grande masse moléculaire, sous forme de polymères, de copolymères linéaires ou greffés [5, 32].

3.2. Perte chimique :

La perte chimique des molécules d'absorbeurs UV est une conséquence des réactions de ces molécules avec les particules actives

(radicaux libres) qui se forment pendant les processus de dégradation causée par la chaleur, la lumière et la présence d'oxygène [4]. Cela dépend de la structure et du mode d'action de l'absorbeur UV.

Concernant les absorbeurs UV phénoliques, leur photodégradation en premier lieu, résulte de l'interruption du processus ESIPT, responsable de la stabilisation, par la destruction de la liaison intramoléculaire et la formation d'une liaison intermoléculaire après la capture des radicaux libres lors de la photooxydation [32, 49]. Le mécanisme de destruction de la forme stabilisante de l'absorbeur UV peut être schématisé de la façon suivante (schéma I-17) :

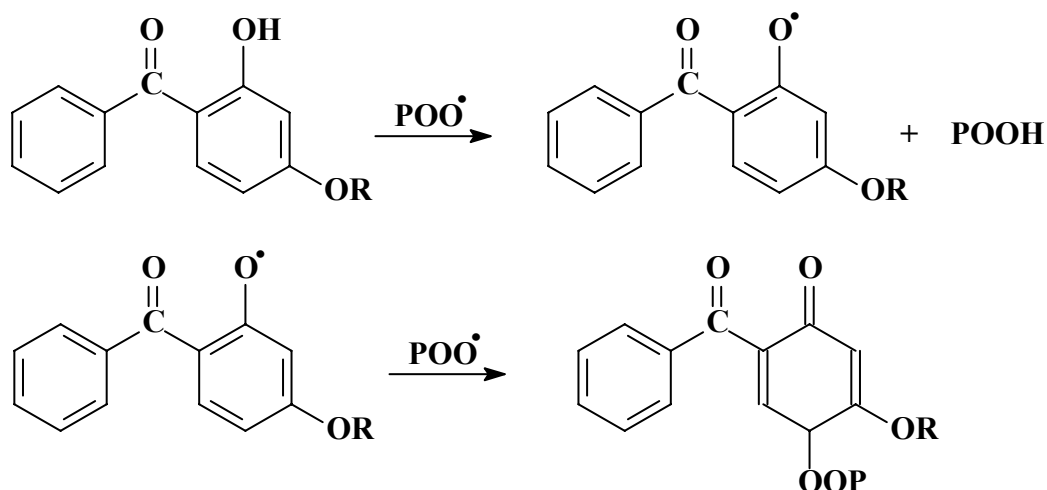


Schéma I-17 : Mécanisme de dégradation des absorbeurs UV

Le processus ESIPT est influencé également par la polarité de l'environnement. Dans les milieux polaires, la liaison hydrogène intramoléculaire est transformée à une liaison intermoléculaire par l'existence d'un accepteur d'hydrogène. Cette dernière provoque la photolyse de la structure hydroxybenzophénonique. A cet égard, la formation de l'acide benzoïque est confirmée par spectroscopie IR [32, 49, 50] (schéma I-18).

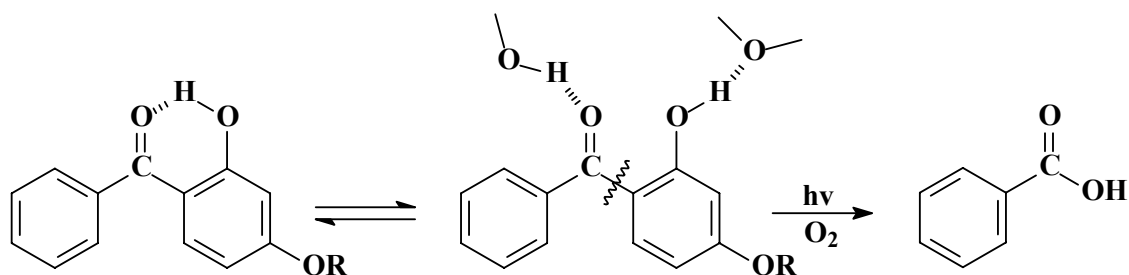


Schéma I-18 : Photolyse des absorbeurs UV dans les milieux polaires

VI. Méthodes de synthèse des stabilisants à base de 2-hydroxybenzophénone :

Des modèles types de ces anti-UV sont les composés de la famille des orthohydroxybenzophénones. Ils sont considérés parmi les UV absorbeurs les plus efficaces [2, 5, 6, 17, 23, 28, 29]. Ainsi, la préparation de ces UV absorbeurs est d'un grand intérêt industriel.

La benzylation des dérivés phénoliques est l'une des méthodes de synthèse utilisée pour la préparation des photostabilisants contenant l'unité orthohydroxybenzophénone [53-55]. Le produit obtenu est généralement le 2, 4-dihydroxybenzophénone ou l'un de ses dérivés. Pour améliorer l'efficacité et la performance de ces produits, ils sont modifiés au niveau du groupement hydroxyle situé en position 4 pour le transformer en une fonction éther, ester ou un groupement vinylique. Cette réaction est sélective, elle est due à la différence entre le pKa des groupements hydroxyles en position 2 et 4 [55]. Il peut aussi avoir des modifications au niveau des positions 3 et 5 [26, 29], pour le transformer en une fonction éther, ester ou un groupement vinylique [5, 6, 23, 24, 27- 29, 53-55].

Les méthodes de synthèse de benzylation sont les suivantes :

1. Benzoylation par la réaction de Fridel et Crafts :

La réaction de *Fridel* et *Crafts* est une substitution électrophile sur le noyau aromatique. Elle est souvent réalisée par une attaque d'un chlorure d'acide sur un noyau phénolique en présence d'un acide de *Lewis* comme catalyseur et en milieu anhydre [53].

L'attaque électrophile est effectuée en position ortho par rapport au groupement hydroxyle conduisant au dérivé 2-hydroxybenzophénone qui forme la structure photostabilisante (Schéma I-19).

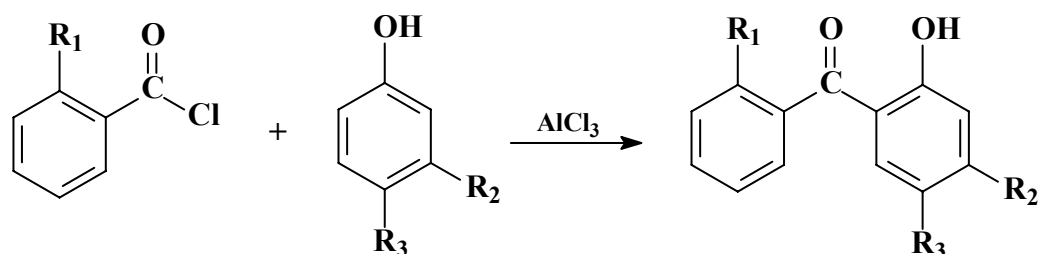


Schéma I-19 : Benzoylation de Fridel et Crafts

D'autres travaux ont montré que la benzoylation en présence d'acide de *Lewis* peut être effectuée par une attaque d'un acide carboxylique sur un noyau phénolique. Mais, dans ce cas, le catalyseur doit être le BF_3 à l'état gazeux [17]. (Schéma I-20)

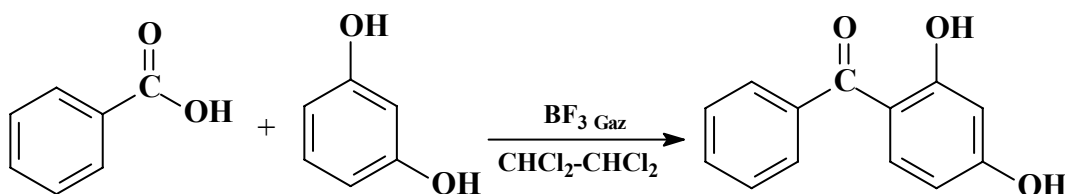


Schéma I-20 : Benzoylation en utilisant le BF_3 à l'état gazeux

2. Benzoylation par la réaction de réarrangement de Fries :

Cette réaction est une réaction d'isomérisation conduisant à un réarrangement structural. Généralement, les esters, et plus précisément, le

benzoate de phényle simple ou substitués, sur les deux noyaux benzéniques peuvent subir ce type de réarrangement [53] pour donner les dérivés du 2-hydroxybenzophénone. La réaction est également catalysée par un acide de *Lewis* (Schéma I-21).

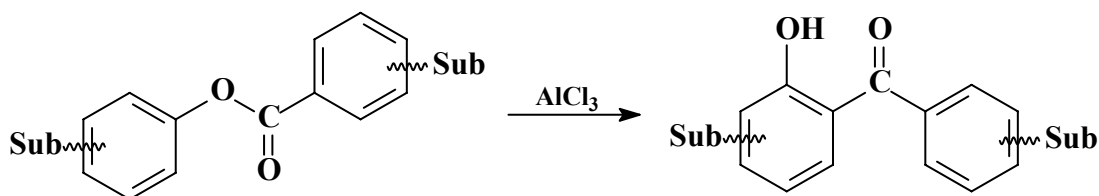


Schéma I-21 : Benzoylation par réarrangement de Fries

3. Benzoylation en milieu hydraté :

La benzoylation en milieu hydraté est une nouvelle méthode alternative. Cette réaction est produite en présence de trichlorure de benzoyle et d'une solution d'hydroxyde de sodium (PhCCl_3 / NaOH) (Schéma I-22). Contrairement aux méthodes classiques de benzoylation qui nécessitent un milieu très anhydre, cette méthode de benzoylation est produite dans des conditions modérées en milieu aqueux et sans catalyseur de *Lewis* [53, 55].

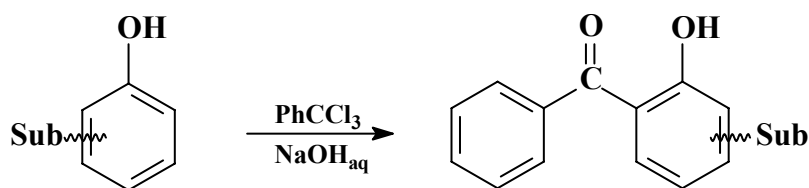


Schéma I-22 : Benzoylation en milieu aqueux

4. Benzoylation en présence des zéolithes :

La benzoylation avec les zéolithes est une réaction de substitution électrophile, qui est produite en présence d'un acide et d'un dérivé

phénolique (Schéma I-23). La zéolithe joue le rôle de catalyseur par activation du centre réactionnel (donneur d'hydrogène) [56, 57].

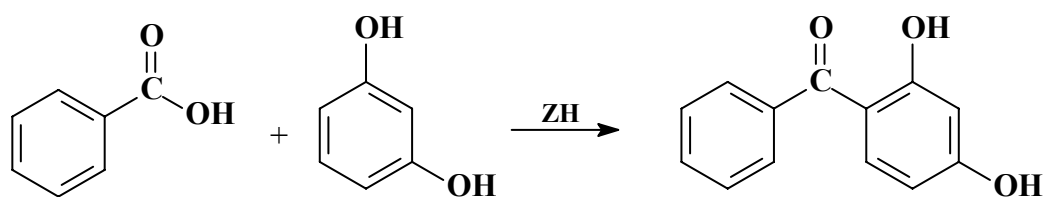


Schéma I-23 : Benzoylation en présence des zéolithes

CHAPITRE II

Partie expérimentale :

*Synthèse des photostabilisants contenant le groupe ortho
hydroxybenzophénone*

I. Produits utilisés :

1. Réactifs :

1.1. Principaux réactifs :

Les réactifs utilisés au cours de ce travail sont : L'acide salicylique (LABOSI, 99%), l'anhydride acétique (MERK, 99%), le chlorure de thionyle (MARK-SCHCHARDT, 99%), le toluène (FISHER.SCIENTIFIC, 99.93%), le N-bromosuccinimide (MERCK-SCHUCHARDT, 98%), la triphénylphosphine (ALDRICH, 99%) et le formaldéhyde (EDEN-LABO, 36%).

1.2. Catalyseurs :

Les catalyseurs utilisés sont : l'acide sulfurique (CHEMINOVA, 96%), le trichlorure d'aluminium anhydre (ALDRICH, 98%), l'acide chlorhydrique (ORGANICS, 36%), la soude (EDEN-LABO, 99%).

Le peroxyde de benzoyle (BPO) (ALDRICH) et l'azo bis (isobutyro nitrile) (AIBN) (ALDRICH) sont des amorceurs thermiques.

1.3. Desséchants :

Plusieurs agents desséchants ont été utilisés, soit pour les produits synthétisés soit pour les solvants employés, tels que : le sulfate de sodium (RECTAPUR, 99%), le chlorure de calcium (MERCK), le pentoxyde de phosphore (MERCK, 98%) et le sodium (RIEDEL-DE HAËN, 99.5%).

2. Solvants :

Pour opérer dans les milieux réactionnels homogènes, il faut utiliser des solvants organiques purs. La purification des produits bruts obtenus, soit par recristallisation ou par chromatographie sur colonne de gel de

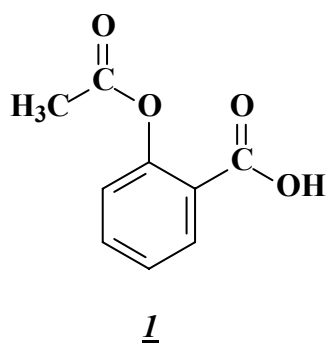
silice, nécessite également l'utilisation de solvants. Pour les différents opérations, on a utilisé les solvants suivants : l'éthanol (RECTAPUR, 95.5%), l'éther diéthylique (RECTAPUR, 99%), l'éther de pétrole (ORGANICS, 30-60 °C), l'acétate d'éthyle (PANREAC, 99%), le tétrachlorure de carbone (RIEDEL-DE HAËN, 99%), le chloroforme (NORMAPUR, 99%), le méthanol (ORGANICS, 99%), le benzène (MERCK, 99.7%) et le dichlorométhane (ORGANICS, 99%).

La majorité des solvants ont été séchés et distillés avant utilisation.

II. Procédés de synthèse:

La synthèse des intermédiaires, du monomère et de l'homopolymère photostabilisants passe par les étapes suivantes :

1. Synthèse d'acide acétylsalicylique (aspirine) :



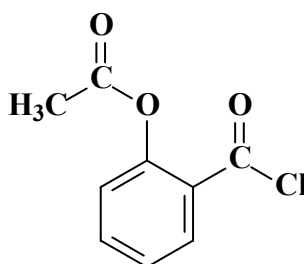
Dans un ballon de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 13.8 g (0.1 mole) d'acide salicylique, 15.3 g (0.15 mole) d'anhydride acétique et 5 gouttes d'acide sulfurique. Tout en agitant, le mélange réactionnel est chauffé au bain-marie à 60 °C pendant une heure. Après refroidissement du mélange à la température ambiante, on verse 100 ml d'eau distillée glacée. Il se forme immédiatement un solide blanc. Après 10 minutes d'agitation, le solide est récupéré par filtration sur filtre Büchner et lavé avec de l'eau froide jusqu'à ce que le pH des eaux de

lavage indique que tous les acides : acide acétique et sulfurique ont été éliminés.

La purification de l'acide acétylsalicylique obtenu est effectuée par une recristallisation dans un mélange éthanol-eau. Pour cela, on dissout le produit brut dans 40 ml d'éthanol chaud, puis on ajoute progressivement 80 ml de l'eau chaude, on observe que la solution devienne légèrement trouble où des cristaux se forment. Ensuite, on refroidit lentement à la température ambiante, puis dans un bain de glace. Des cristaux blancs sont collectés par filtration et lavé avec de l'eau glacée [58]. Après séchage, le rendement de cette réaction est de 76.92 %.

- Point de fusion : 132.7 °C.
- CCM : $R_f = 0.1$ (éluant : éther diéthylique / éther de pétrole : 20 / 80 %).

2. Synthèse du chlorure d'acide acétylsalicyloyl :



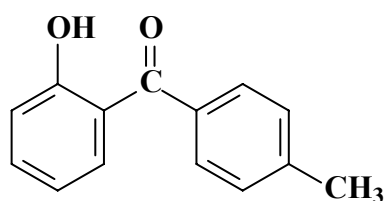
2

Dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant, d'un tube de garde rempli de CaCl_2 et d'un barreau magnétique, on introduit 18 g (0.1 mole) d'acide acétylsalicylique séché à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures. Sous une agitation continue, on ajoute 14.28 g (0.12 mole) de chlorure de thionyle goutte à goutte. A la fin de l'addition, on porte le mélange au reflux à 80 °C et on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures. Au cours de la réaction un dégagement de gaz très fort est observé [59]. La fin de la réaction est confirmée par spectroscopie IR. L'excès de chlorure de thionyle est éliminé par évaporation et on obtient alors une solution de

couleur jaune pale. On n'a pas pu faire d'autre purification car le chlorure d'acide acétylsalicyloyl obtenu est très sensible à l'humidité de l'air et se transforme immédiatement en acide acétylsalicylique pendant son exposition au l'air.

- Le rendement : $\sim 100\%$.
- CCM : $R_f = 0.33$ (éluant : éther diéthylique / éther de pétrole : 20 / 80 %).

3. Synthèse du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone :



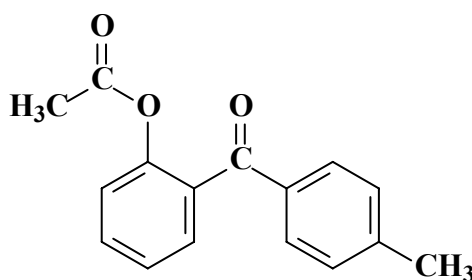
3

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à décanter, d'un thermomètre et d'un agitateur magnétique, on introduit 50 ml de toluène distillé et 33.33 g (0.25 mole) de tri chlorure d'aluminium anhydre broyé en poudre. Le tricol est plongé dans un bain de glace salé à la saturation. Après 10 minutes d'agitation le mélange réactionnel atteint la température $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. On ajoute ensuite goutte à goutte tout en agitant, 19.86 g (0.1 mole) de chlorure d'acide acétylsalicyloyl. La température est maintenue en dessous de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Une fois l'addition du chlorure d'acide est complète, la température du bain est augmentée graduellement et maintenue à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le mélange réactionnel est alors abandonné pendant 3 heures sous agitation. Après refroidissement du mélange, on additionne une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % en agitant vigoureusement pendant 2 heures. Le produit brut obtenu après décantation et évaporation de l'excès de toluène, est dissout dans une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium. La phase aqueuse alcaline est extraite trois fois à l'éther diéthylique pour éliminer les impuretés non

phénoliques. Après décantation et acidification du milieu par l'acide chlorhydrique concentré [53], le solide obtenu par filtration et séchage n'est pas assez pur, il est fractionné par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle : 99 / 1 %). Le produit de pureté chromatographique est sous forme de cristaux de couleur jaune, il est collecté avec un rendement de 74.76 % et a les propriétés suivantes :

- Point de fusion : 60.8 °C.
- CCM : $R_f = 0.55$ (éluant : éther diéthylique / éther de pétrole : 20 / 80 %).
- Révélateur : - La vanilline (couleur jaune).
- Solution aqueuse de trichlorure de fer (couleur noire).

4. Synthèse du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone :



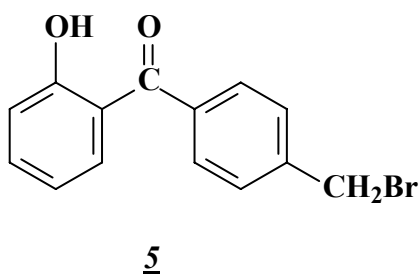
4

Dans un erlen meyer de 50 ml équipé d'un agitateur magnétique, on place 2.12 g (0.01 mole) de 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone, 2.04 g (0.02 mole) d'anhydride acétique et 2 gouttes d'acide sulfurique. Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant 3 heures. Une fois, la réaction suivie par CCM, est terminée, on ajoute 10 ml d'eau distillée en agitant pendant 10 minutes [58]. La phase aqueuse est extraite trois fois au dichlorométhane et les phases organiques réunies sont lavées deux fois à l'eau, séchées sur Na_2SO_4 et concentrées sous vide. Le produit brut est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle / éther de pétrole : 5 /

95 %. On isole un produit sous forme d'une huile visqueuse de couleur jaune pale qui cristallise au cours du temps avec un rendement de 98.64 % et ayant les propriétés :

- Indice de réfraction : $n_D = 1.5775$.
- Point de fusion : 52.2 °C.
- CCM : $R_f = 0.31$ (éluant : éther diéthylique / éther de pétrole : 20 / 80 %).
- Révélateur : La vanilline (couleur orange).

5. Synthèse du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone :

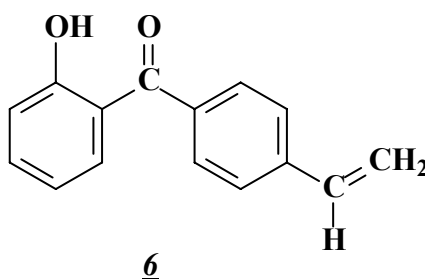


Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on place 2.54 g (0.01 mole) de composé 4, 1.87 g (0.11 mole) de N-bromosuccinimide recristallisé dans l'eau chaude, 3 ml de tétrachlorure de carbone distillé sur CaCl_2 et 9 mg de peroxyde de benzoyle recristallisé dans un mélange chloroforme / méthanol : 1 / 2 en volume. On porte le mélange réactionnel à reflux pendant 3 heures. Le succinimide qui se forme pendant la réaction est éliminé par filtration et lavé par une faible quantité de tétrachlorure de carbone. Le filtrat est concentré sous pression réduite [59]. Le produit brut obtenu est soumis à une réaction d'hydrolyse en utilisant une solution de HCl à 36 %. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant comme éluant l'éther de pétrole / acétate d'éthyle : 95 / 5 %. Des cristaux jaunes sont récupérés avec un rendement de 52.48 % avec les propriétés :

- Point de fusion : 46.3 °C.
- CCM : $R_f = 0.45$ (éluant : éther diéthylique / éther de pétrole : 20 / 80 %).

- Révélateur : - La vanilline (couleur orange).
- Solution aqueuse de trichlorure de fer (couleur noire).

6. Synthèse du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone :



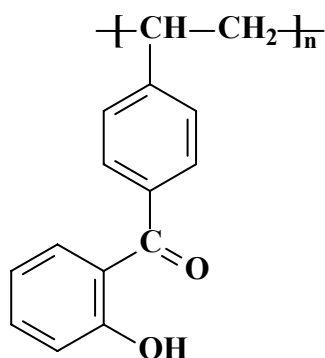
Dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on introduit 2.91 g (0.01 mole) de composé **5**, 2.99 g (0.011 mole) de triphénylphosphine et 15 ml du benzène séché sur le sodium. On soumet le mélange de réaction à reflux et sous agitation pendant 6 heures. Le sel obtenu est filtré puis lavé avec du benzène chaud [59]. Après séchage, le sel a une couleur blanche et donne un rendement de 41.33 %.

Dans un erlen meyer, on introduit le sel obtenu dans la première étape et 15 ml (0.2 mole) d'une solution à 37 % de méthanal (formaldéhyde). Tout en agitant le milieu réactionnel, on ajoute goutte à goutte, 8 ml d'une solution de soude à 15 %. Lorsque l'addition est complète, on poursuit l'agitation pendant 2 heures. Un précipité blanc apparaît lors de cette étape. Il est filtré puis lavé à l'eau. Le filtrat est acidifié avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 %, (on contrôle l'acidité avec le papier pH) [60]. Une huile apparaît, elle est extraite avec du dichlorométhane et purifiée par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle : 99 / 1 %). On isole ainsi une huile de couleur jaune qui se cristallise avec le temps. Le rendement est de 89.16 %.

- Point de fusion : 47.3 °C.
- CCM : $R_f = 0.56$ (éluant : éther diéthylique / éther de pétrole : 20 / 80 %).

- Révélateur : - La vanilline (couleur marron).
- Solution aqueuse de trichlorure de fer (couleur noire).

7. Synthèse du poly (2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone) :



7

L'homopolymérisation est effectuée dans un tube à essai en utilisant une solution de chloroforme contenant 0.1 g du monomère (composé 6) et l'AIBN (azo bis (isobutyro nitrile)) comme amorceur (1 % en poids). Le mélange réactionnel est préalablement dégazé en faisant barboter un courant d'azote pendant 10 minutes. Le tube est ensuite fermé et plongé dans un bain d'huile à 70 °C pendant 8 heures. Le polymère est précipité à l'aide du méthanol (10 ml), laissé quelques heures puis filtré. Il est purifié par reprécipitation. On le dissout dans le chloroforme et on le précipite de nouveau par addition du méthanol. Il est récupéré par filtration, lavé avec du méthanol et séché pendant 24 heures. Le rendement est de 89.30 %.

III. Techniques d'analyse :

L'identification et la caractérisation des différents produits préparés sont effectuées à l'aide des méthodes d'analyses suivantes :

1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H , ^{13}C) :

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C sont réalisés au laboratoire de phytochimie de l'université de Reims (France) sur un spectromètre à transformée de Fourier BRUKER AVANCE (500 MHz pour le proton et 125 MHz pour le carbone).

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les constantes de couplages J sont exprimées en Hertz (Hz). Le chloroforme deutéré est le solvant utilisé pour enregistrer les spectres RMN des produits synthétisés.

2. Spectroscopie de masse :

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de masse à fragmentation douce (electrospray) BRUKER ESQUIRE-LC-MC au centre de recherche Pierre-Fabre-CNRS de Toulouse - France.

3. Spectroscopie infrarouge :

Le spectromètre IR JASCO FT/IR-4100 a été utilisé pour l'enregistrement des spectres IR. Les différents échantillons des produits analysés sont réalisés sur des films minces pour les liquides ou sur des pastilles de bromure de potassium pour les solides. Les fréquences d'absorption sont exprimées en cm^{-1} . La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} . Le nombre de balayage est fixé par l'appareil.

4. Chromatographie :

L'avancement de la réaction et la pureté des produits ont été suivis par chromatographie sur couche mince de gel de silice (CCM) en utilisant des plaques MERCK en aluminium recouvertes de gel de silice avec une

épaisseur de 0.25 mm comportant un indicateur de fluorescence. Ainsi, les temps de rétention (R_f) mesurés pour chaque produit synthétisé, sont déterminés sur les mêmes plaques. La révélation est effectuée à l'aide d'une lampe UV à vapeur de mercure basse pression ($\lambda = 254$ nm, 6 w), la vanilline et une solution aqueuse de trichlorure de fer. L'éluant de migration des plaques est précisé dans chaque cas.

La séparation et la purification de la majorité des produits de réaction sont réalisées par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant une silice dont les grains ont une dimension de 60 μ m (ALDRICH).

5. Point de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide des tubes capillaires sur un appareil BUCHI B-545 avec un four électrique.

6. Spectroscopie UV-Visible :

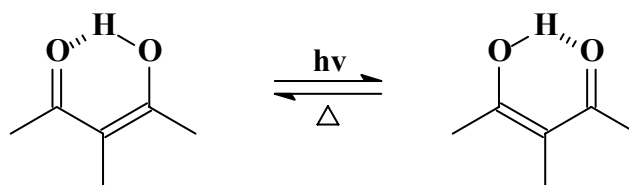
Les spectres UV-Visible des différents produits préparés sont enregistrés dans le chloroforme sur un appareil Shimadzu UV-3101 PC (laboratoire de physique, Université de Constantine) avec une résolution de 4 nm. Les longueurs d'ondes sont exprimées en nm.

CHAPITRE III

Résultats et discussions :

Identification et caractérisation des produits de synthèse

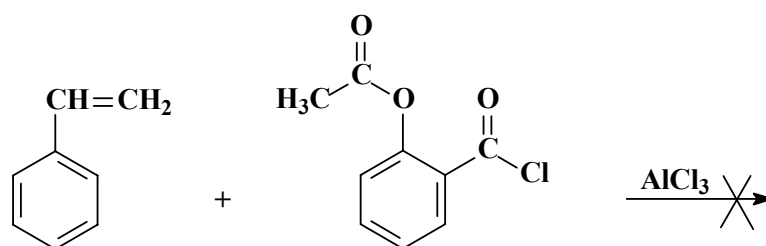
Les polymères sont employés dans diverses applications, dont beaucoup exigent qu'ils soient relativement stables dans des conditions extérieures. Pour surmonter les problèmes de l'instabilité, l'addition de stabilisants est l'une des solutions largement employées avec les matériaux polymères. Les composés à base de 2-hydroxybenzophénone sont parmi les photoabsorbeurs couramment utilisés. L'efficacité de ces produits est attribuée essentiellement à la présence d'une structure chromophorique capable d'absorber l'énergie des radiations UV et de la dissiper sous forme de chaleur ou d'autre formes radiatives non nocives. La transformation d'énergie est assurée par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'atome d'oxygène du carbonyle et l'hydrogène phénolique en position ortho. La tautomérisation rapide de ces deux fonctions dissipe l'énergie absorbée.



L'importance de ces absorbeurs UV est liée essentiellement à leur efficacité d'absorption des radiations ultraviolettes et leur persistance dans la matrice polymère pour un temps long. Beaucoup d'efforts ont été faits ces dernières années pour obtenir des absorbeurs UV d'une meilleure compatibilité et d'un poids moléculaire plus élevé montrant une faible tendance à la migration par rapport à l'additif avec un faible poids moléculaire. L'objectif principal de ce travail est de synthétiser des absorbeurs UV de masse moléculaire élevée pour limiter les problèmes de migration. Dans cette étude, nous allons présenter la synthèse et la détermination des structures de deux absorbeurs UV : un absorbeur UV monomère et un absorbeur UV polymère.

L'intérêt principal de la synthèse d'un photostabilisant monomère réside dans la facilité de son incorporation dans les chaînes de polymère par copolymérisation ou par greffage sur les chaînes polymère et avec différentes proportions. La structure stabilisante est alors dissipée dans les chaînes de polymère. Un autre intérêt repose sur la possibilité de la préparation d'un stabilisant polymère à haute masse moléculaire. La durabilité de celui ci dans la matrice polymère s'effectue par l'effet d'enchevêtrement entre les chaînes du stabilisant polymère et le matériau organique. Par cette approche, on va réduire les phénomènes de migration et d'évaporation du stabilisant conduisant par conséquent à un système de stabilisation performant.

Dans ce contexte, nous avons opté pour la synthèse d'un monomère vinylique où la double liaison est liée directement à la structure benzophénonique, sans avoir de groupements fonctionnels entre les deux. La raison de ce choix réside dans la diminution de la dégradation chimique résultant de ces groupements fonctionnels. Pour obtenir ce type de composés, de nombreuses méthodes ont été élaborées. L'une de ces méthodes est d'utiliser le styrène comme réactif de base comme il est montré dans le schéma suivant :



Malheureusement cette méthode n'a pas donné de résultat concluant en raison de la polymérisation du styrène en présence d' AlCl_3 qui est plus rapide que la réaction d'acylation. Pour cela, on a eu recours à d'autres voies de synthèse pour parvenir à notre but. La méthode développée dans ce travail est facile à réaliser avec des produits initiaux disponibles et peu coûteux pour accéder au produit recherché.

I. Schéma réactionnel général de synthèse des différents précurseurs :

La synthèse du monomère photostabilisant, à partir de l'acide salicylique, va nous permettre d'effectuer successivement :

- Une acétylation.
- Une chloration par substitution nucléophile.
- Une substitution électrophile (acylation selon *Fridel et Crafts*).
- Une deuxième acétylation.
- Une réaction de bromation radicalaire.
- Une réaction de *Wittig*.

Le schéma III-1 reproduit les principales étapes du processus de synthèse ayant permis de préparer le monomère photostabilisant.

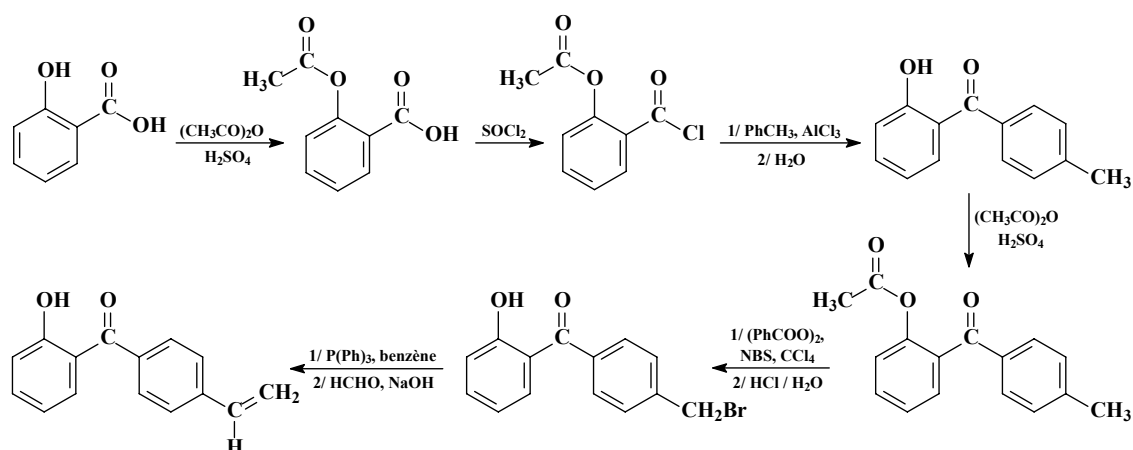


Schéma III-1 : Schéma réactionnel général de la synthèse du monomère

II. Procédés de synthèse des précurseurs :

1. Synthèse de l'acide acétylsalicylique (aspirine) :

1.1. Procédé de synthèse :

La synthèse de l'acide acétylsalicylique est réalisée à partir d'une réaction d'acétylation sur un phénol substitué. Elle consiste à remplacer l'atome d'hydrogène mobile de la fonction phénolique de l'acide salicylique par le groupement acétyle en utilisant l'anhydride acétique. Cette réaction d'acétylation s'effectue par un mécanisme de substitution nucléophile de type SN_2 , catalysée par l'acide sulfurique. Au cours de cette réaction, le doublet électronique de la fonction hydroxyle agit comme réactif nucléophile attaquant le carbone du groupement carbonyle. A la fin de la réaction, un solide blanc est collecté par une simple filtration. La recristallisation du produit brut dans un mélange éthanol-eau (33 / 67%) permet d'obtenir un produit pur avec un rendement de 76.92%. le schéma III-2 représente le mécanisme simplifié de l'acétylation de l'acide salicylique.

L'intérêt de cette réaction réside dans la protection de la fonction phénolique pour pouvoir continuer la suite des étapes sans risque de réactions secondaires et par conséquent une diminution dans le rendement.

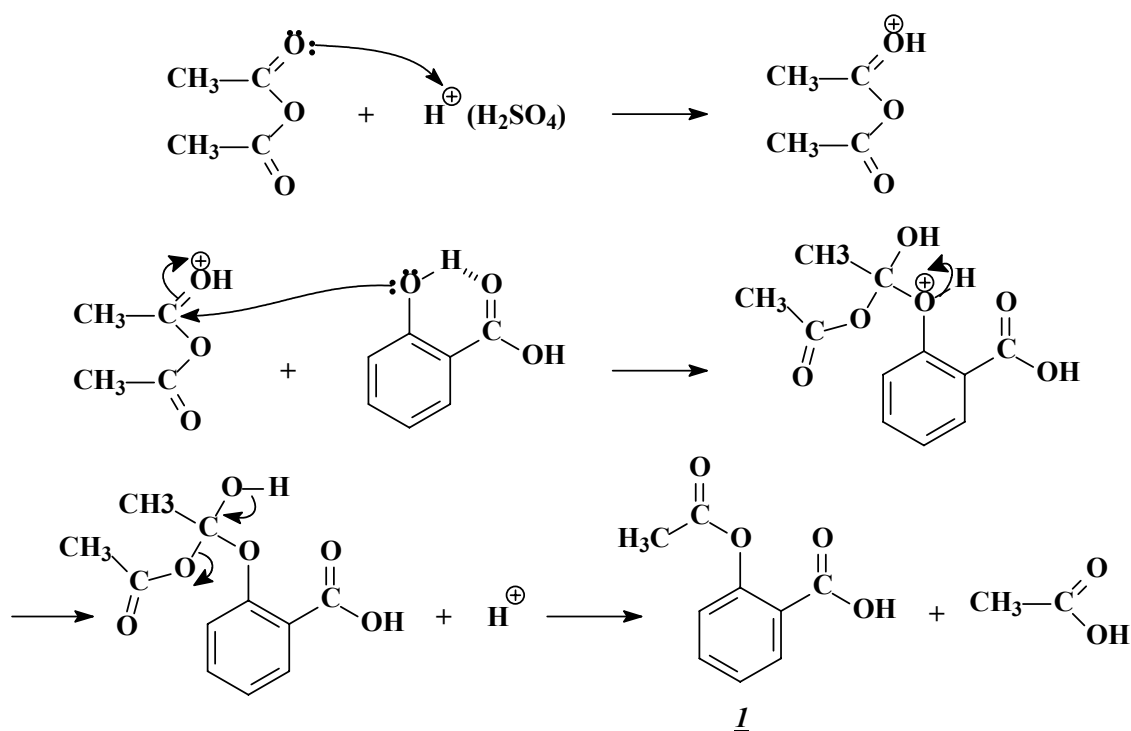
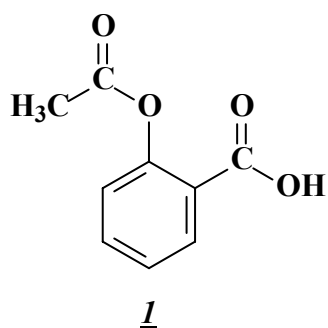


Schéma III-2 : Mécanisme de synthèse d'acide acétylsalicylique

1.2. Détermination de la structure :



La superposition des spectres IR d'acide salicylique et d'acide acétylsalicylique (figure III-1) montre l'apparition de la bande d'absorption située à 1756.83 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de la fonction ester, ainsi que le déplacement du pic d'absorption caractéristique du carbonyle de la fonction carboxylique de 1660.41 cm^{-1} à 1690.30 cm^{-1} (vers les λ inférieures) à cause de la destruction de la liaison hydrogène intramoléculaire. Ces changements indiquent que la réaction de protection a lieu.

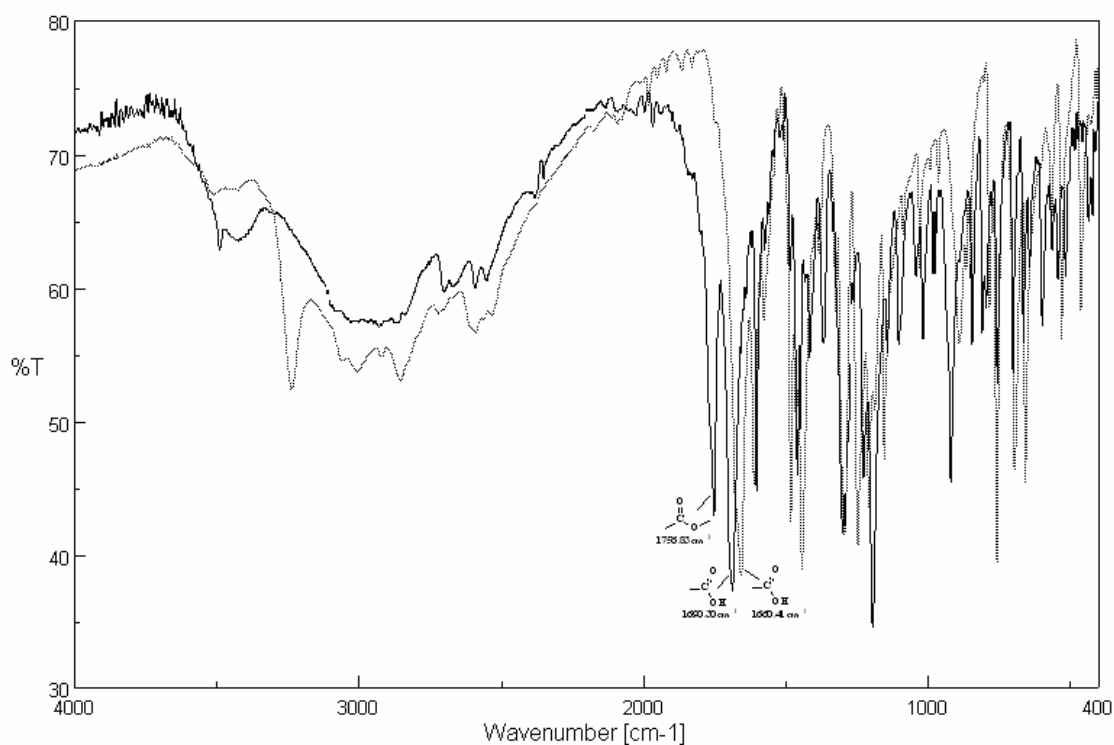


Figure III-1 : Spectres IR d'acide salicylique (.....) et de l'acide acétylsalicylique (—)

2. Synthèse du chlorure d'acide acétylsalicyloyl :

2.1. Procédé de synthèse :

Le chlorure d'acide acétylsalicyloyl est un intermédiaire important dans notre synthèse. C'est un produit facile à obtenir à l'état pur en une seule étape. Il est préparé en remplaçant le groupement hydroxyle de l'acide acétylsalicylique par un chlore en utilisant le chlorure de thionyle (SOCl_2) comme agent de chloration. Cette réaction de chloration s'effectue selon un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire, $\text{S}_{\text{N}}2$, comme il est montré dans le schéma III-3.

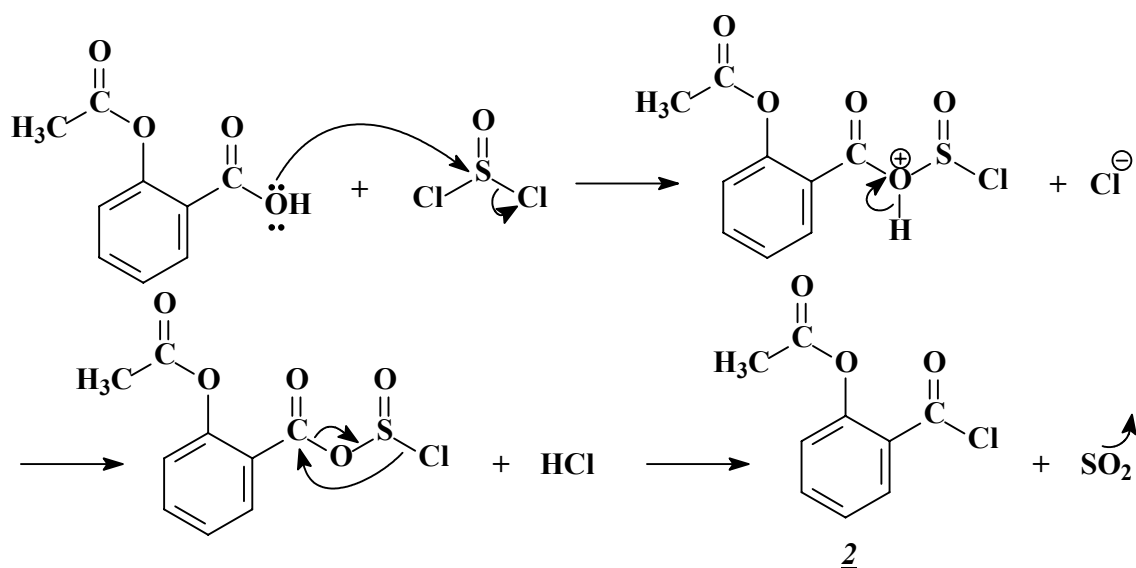
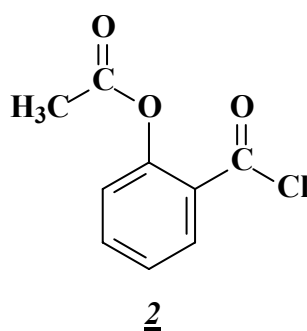


Schéma III-3 : Mécanisme de synthèse du chlorure d'acide acétylsaliçyloyl

2.2. Détermination de la structure :



Nous avons suivi le déroulement de la réaction par spectroscopie IR. La fin de la réaction est contrôlée également en utilisant la même technique. Sur la figure III-2, on observe une modification marquée entre les deux spectres. Ce changement est dû à la disparition complète de la bande d'absorption caractéristique du groupement carbonyle de la fonction carboxylique situé à 1690.30 cm^{-1} avec l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption caractéristique du groupement carbonyle du chlorure d'acide situé à 1767.44 cm^{-1} , ainsi que la disparition de la bande large de l'absorption du dimère de l'acide située entre $3555.13 - 2119.39\text{ cm}^{-1}$. Ces changements dans les spectres IR confirment l'évolution de la réaction de chloration qui a atteint sa limite.

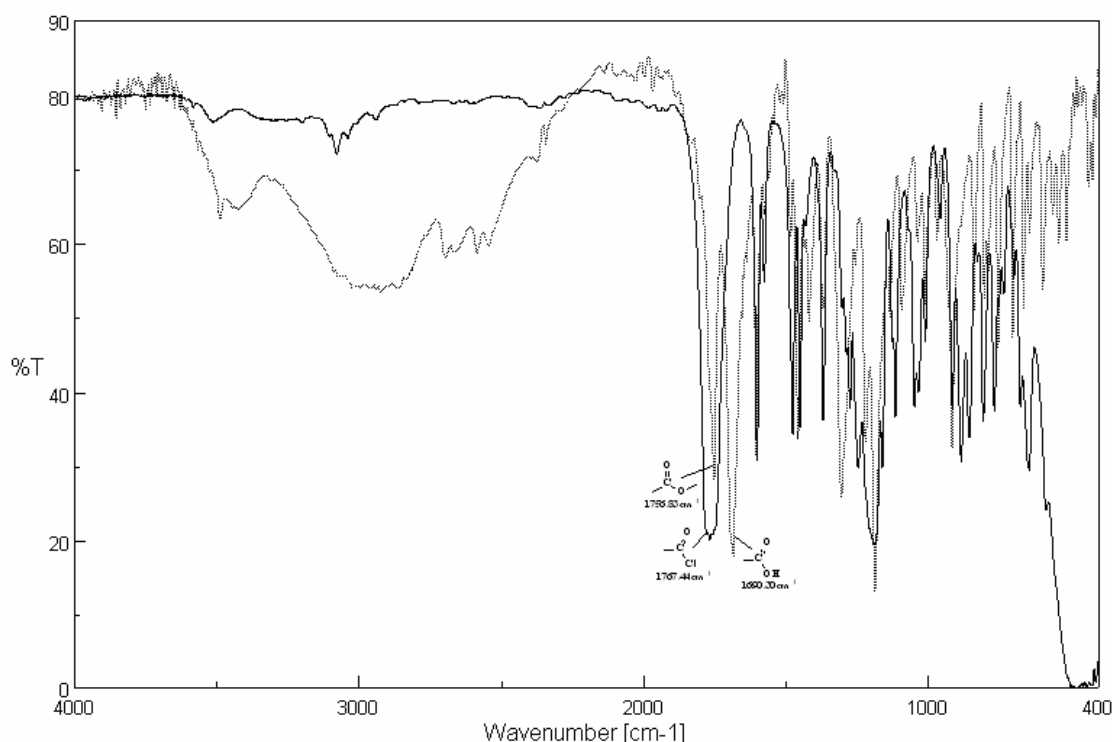


Figure III-2 : Spectres IR de l'acide acétylsalicylique (·····) et du chlorure d'acide acétylsalicyloyl (—)

3. Synthèse du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone :

3.1. Procédé de synthèse :

Le 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone est le produit d'une acylation selon *Fridel* et *Crafts*. C'est une attaque électrophile du chlorure d'acide acétylsalicyloyl sur le toluène en présence du trichlorure d'aluminium anhydre (AlCl_3), utilisé comme catalyseur en milieu anhydre. Cette réaction est facile à réaliser grâce à la richesse du cycle benzénique du toluène résultant de l'effet inductif donneur du groupement CH_3 . Cette acylation consiste à fixer le groupement acyle en position ortho et para. Cette orientation est due toujours à l'effet donneur du groupement CH_3 . Mais le produit substitué en position ortho n'a pas été détecté suite à l'encombrement et aux conditions de réaction (température basse).

Cette réaction a été effectuée dans un excès de toluène en raison de la solubilité du complexe AlCl_3 -chlorure d'acide, ce qui assure une homogénéité du milieu et par conséquent une amélioration du contact entre les réactifs. La réaction se produit alors en donnant un produit brut qui est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice. Le produit pur isolé est sous forme de cristaux jaunes avec un rendement relativement élevé, supérieur à 74.76 %.

Dans notre cas, l'acylation exige une grande quantité de catalyseur à cause de la formation de complexes entre le catalyseur et les doublets libres du réactif et du produit, qui ne se décomposent qu'au cours de l'hydrolyse finale. La déprotection s'effectue également lors de l'hydrolyse en raison de la formation du trihydroxy d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Le mécanisme de l'acylation est illustré dans le schéma III-4.

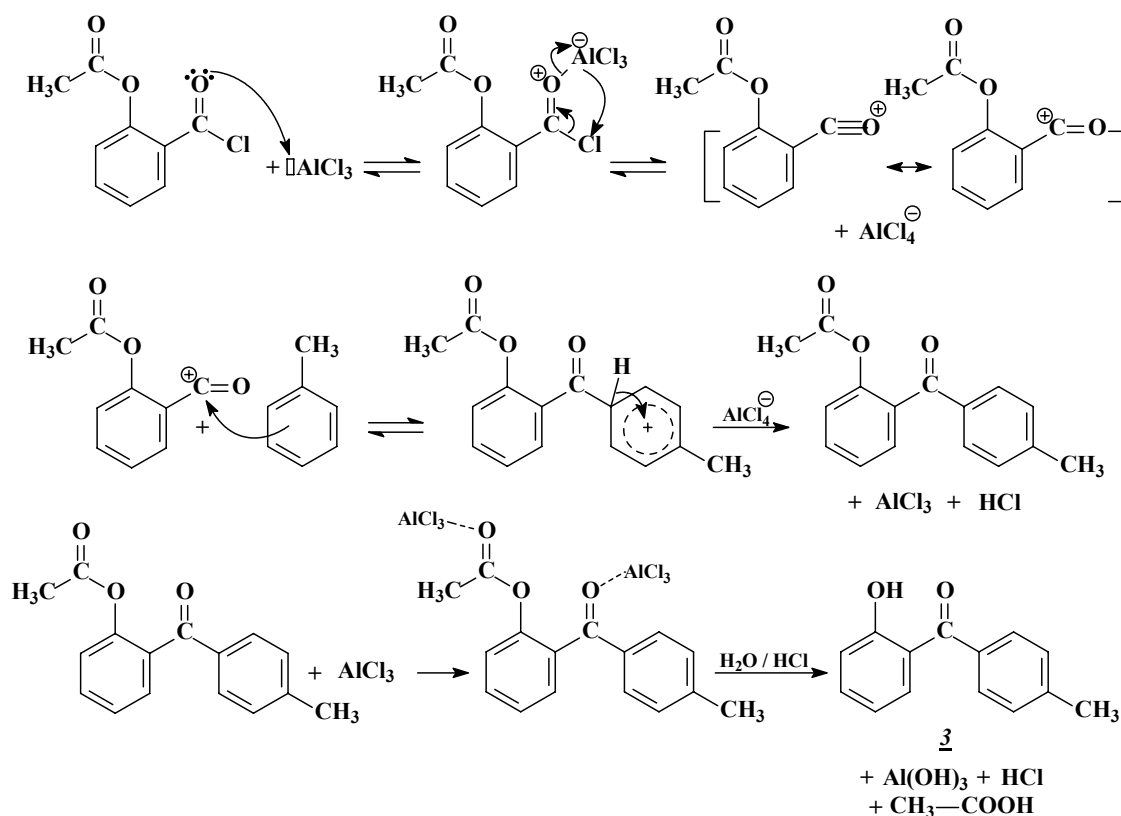
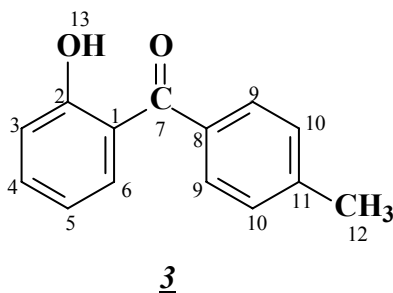


Schéma III-4 : Mécanisme de synthèse du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone

3.2. Détermination de la structure :

La structure du produit obtenu est confirmée par spectroscopies RMN (^1H et ^{13}C), IR et par spectrométrie de masse.



a. Spectroscopie RMN ^1H :

L'analyse du spectre RMN ^1H (figure III-3. a et b) du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone a permis de reconnaître les protons caractéristiques. D'autre part, le spectre COSY H-H (figure III-4) a permis d'identifier tous les protons à travers leurs tâches de corrélation.

- Un doublet à 7.10 ppm correspondant au signal du proton H_3 avec une constante de couplage $J_{3-4} = 8.3 \text{ Hz}$.
- Un triplet dédoublé à 7.52 ppm correspondant au signal du proton H_4 ($J_{4-5, 4-3} = 7.8 \text{ Hz}$ et $J_{4-6} = 1.4 \text{ Hz}$).
- Un autre triplet résonnant à 6.90 ppm attribué au proton H_5 ($J_{5-4, 5-6} = 7.7 \text{ Hz}$).
- Le signal résonnant à 7.65 ppm sous forme de doublet dédoublé est attribué au proton H_6 avec les constantes de couplage $J_{6-5} = 7.7 \text{ Hz}$ et $J_{6-4} = 1.4 \text{ Hz}$.
- Un autre doublet à 7.63 ppm avec une constante de couplage $J_{9-10} = 7.9 \text{ Hz}$ correspondant aux deux protons H_9 .
- Ainsi le signal sous forme de doublet résonnant à 7.33 ppm correspondant aux deux protons H_{10} ($J_{10-9} = 7.9 \text{ Hz}$).
- Le singulet à 2.48 ppm correspondant aux trois protons H_{12} .
- Le proton H_{13} est apparu à 12.06 ppm sous forme d'un singulet.

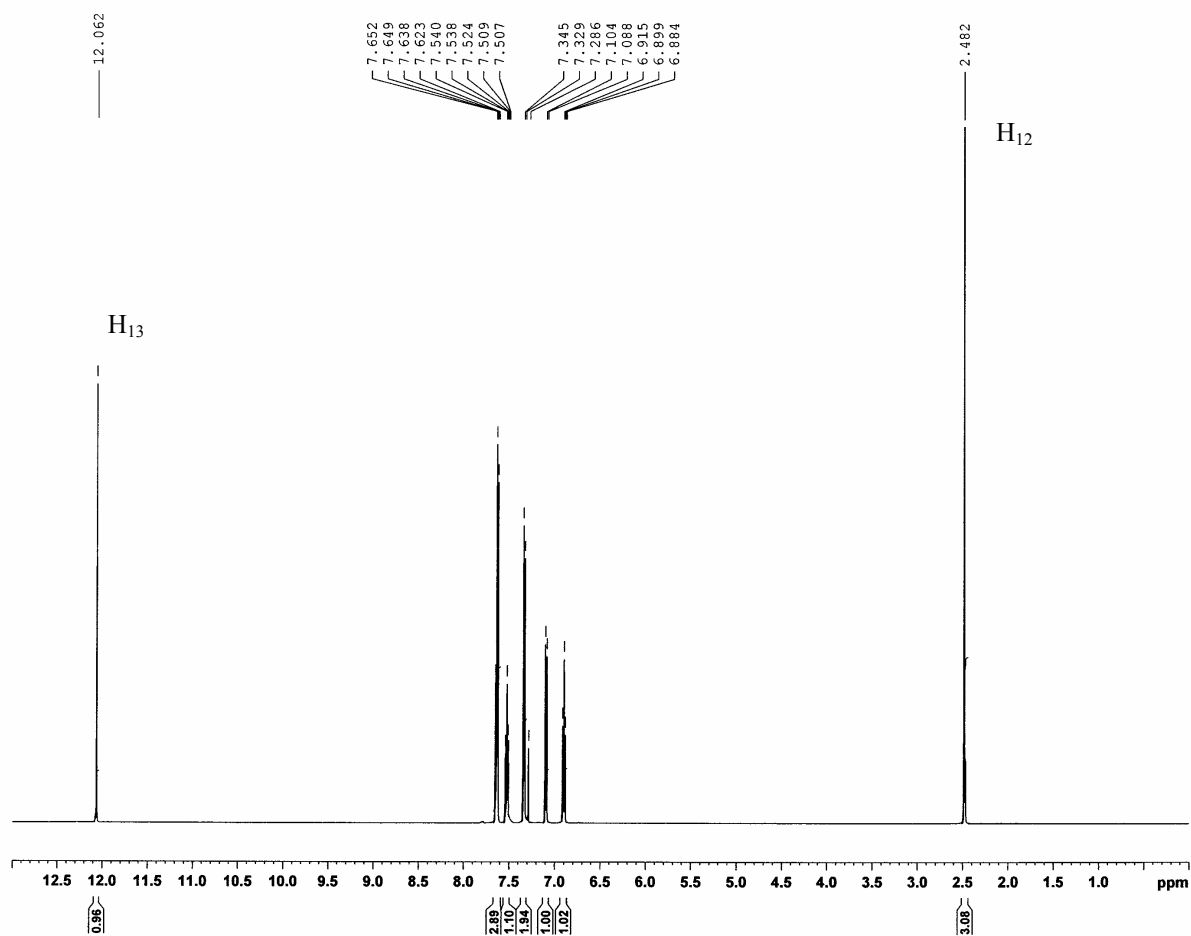


Figure III-3. a : spectre RMN ^1H du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone

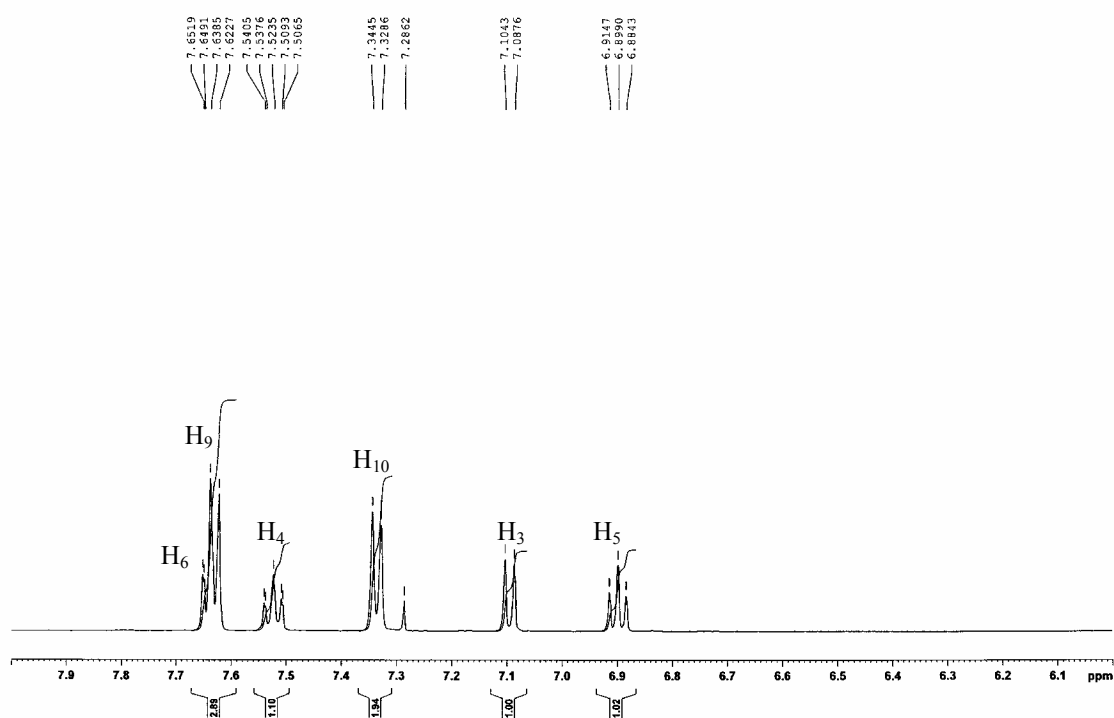


Figure III-3. b : spectre RMN ^1H du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone (étalé)

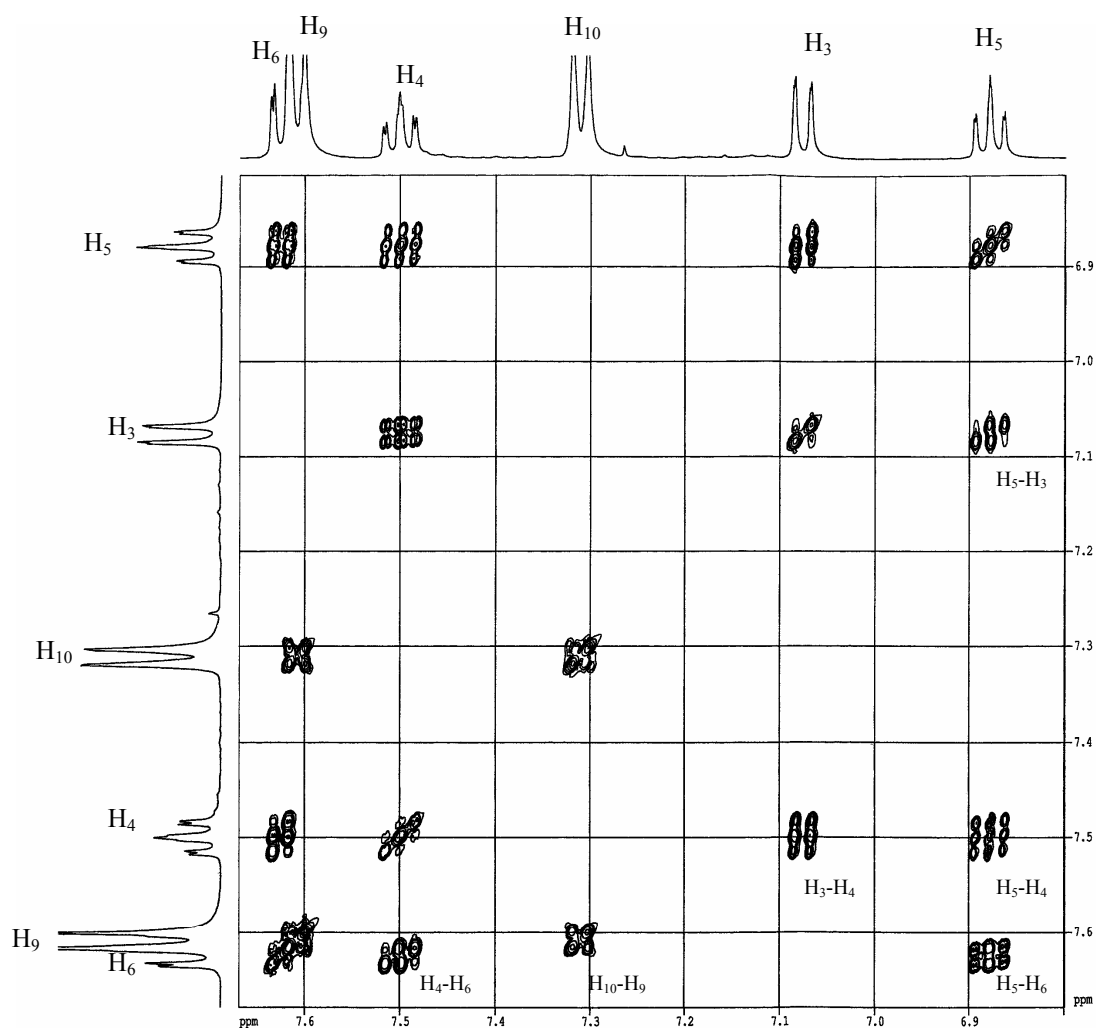


Figure III-4 : Spectre COSY H-H du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone

Le tableau 1 regroupe les déplacements chimiques, les constantes de couplage, la multiplicité et les intégrations des protons du composé **3**.

Tableau 1

Déplacements chimiques et constantes de couplage des protons du composé **3**
enregistrés dans le CDCl₃

<i>Protons</i>	3	4	5	6	9	10	12	13
<i>Déplacements chimiques δ (ppm)</i>	7.10	7.52	6.90	7.65	7.63	7.33	2.48	12.06
<i>Constantes de couplage J (Hz)</i>	8.3	7.8 1.4	7.7	7.7 1.4	7.9	7.9	/	/

Multiplicités	d	t	t	d	d	d	s	s
Intégrations	1	1	1	1	2	2	3	1

b. Spectre RMN ^{13}C :

Le spectre RMN ^{13}C en modulation de fréquence (figure III-5) ainsi que le spectre HMQC H-C (figure III-6) ont permis d'identifier les carbones du composé **3** en comparant avec ce qui existe dans la littérature [61, 62].

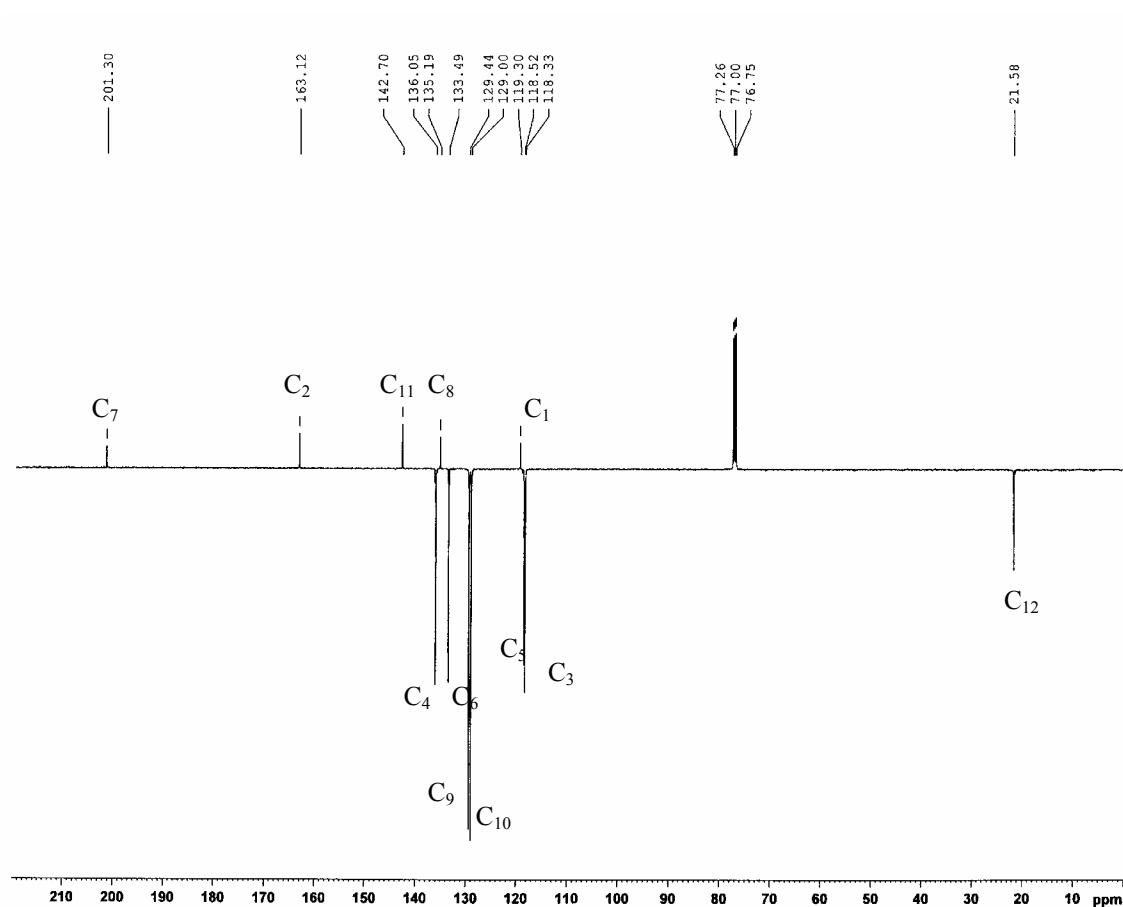


Figure III-5 : Spectre RMN ^{13}C du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone

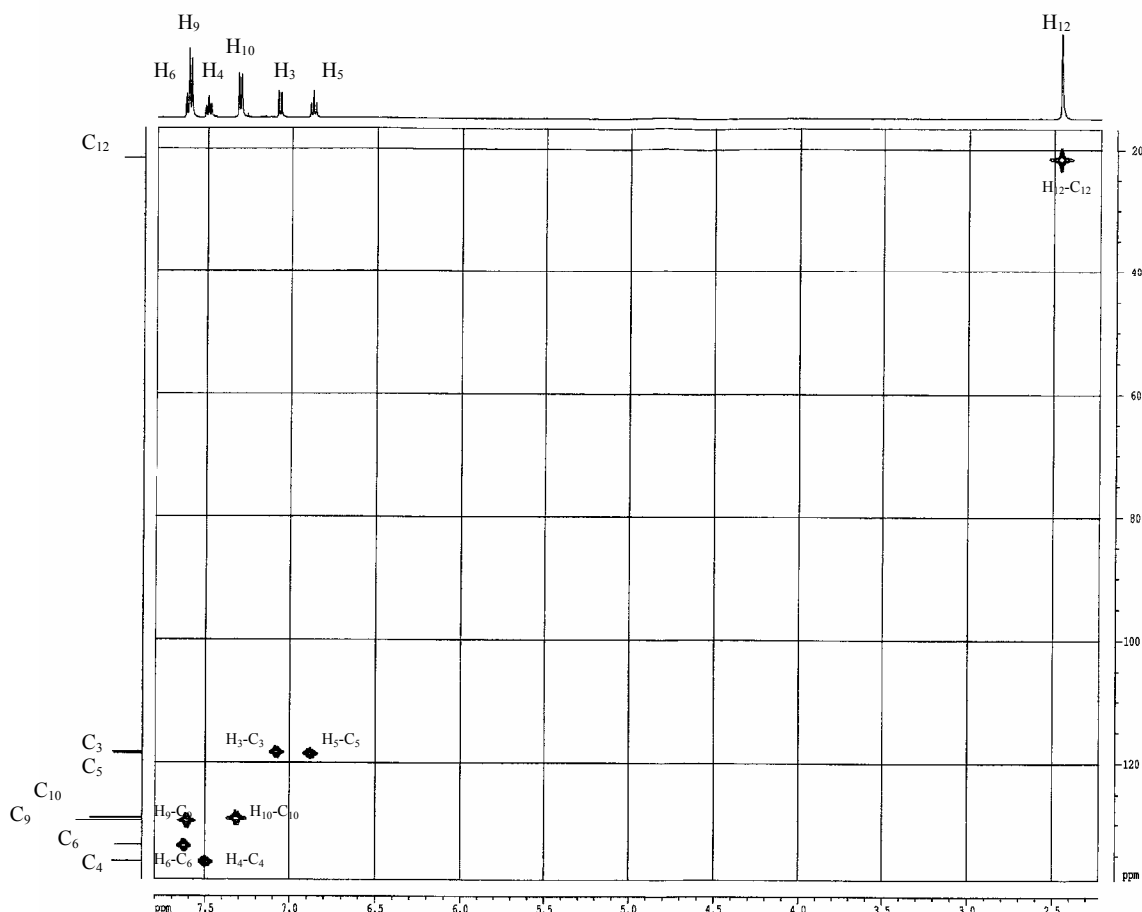


Figure III-6 : Spectre HMQC H-C du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone

Le tableau 2 rassemble les déplacements chimiques des carbones du composé **3**.

N. B : la position 4' correspondant à la position 11 dans tous les produits.

Tableau 2

Déplacements chimiques des carbones du composé **3** enregistrés dans le CDCl_3

Carbones	1	2	3	4	5	6
Déplacements chimiques δ (ppm)	119.25	163.09	118.31	136.09	118.58	133.53

Carbones	7	8	9	10	11	12
Déplacements chimiques δ (ppm)	201.31	135.11	129.47	129.01	142.77	21.60

c. Spectrométrie de masse :

Les spectres de masse (figure III-7) confirment la structure du composé **3**. Ils montrent en effet des pics d'ion moléculaires à $m/z = 211.7$ $[M-H]^-$ et $m/z = 235.1$ $[M + Na]^+$, soit une masse moléculaire égale à 212 correspondant à une formule brute en $C_{14}H_{12}O_2$.

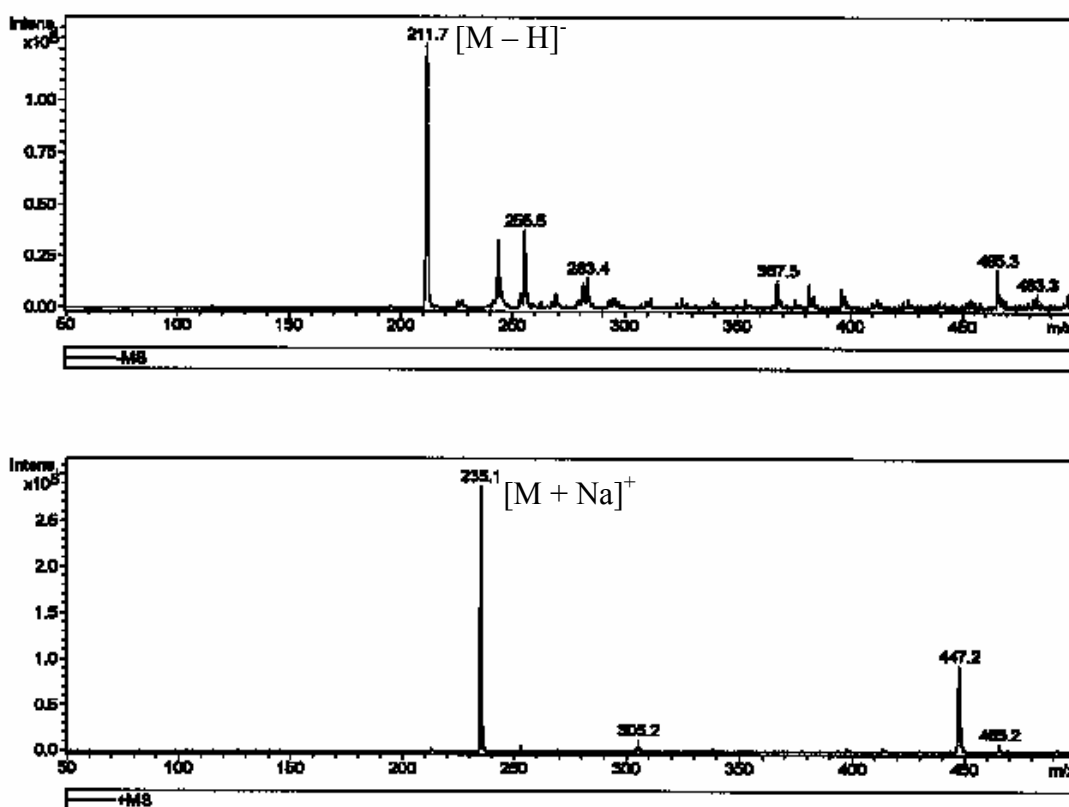


Figure III-7 : spectres de masse du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone

d. Spectroscopie IR :

Le spectre IR (figure III-8) du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone montre les bandes d'absorption caractéristiques suivantes :

- Une bande d'absorption intense située à 1624.73 cm^{-1} correspondant au carbonyle cétonique. Le déplacement de l'absorption vers les nombres d'onde inférieurs (λ supérieures) indique que celui-ci est fortement conjugué. D'autre part, la formation de la liaison hydrogène

intramoléculaire entre ce carbonyle et le groupement hydroxyle situé en position ortho confirme également ce déplacement.

- Une bande d'absorption large dans la région $3582.13 - 2503.15 \text{ cm}^{-1}$ indique la présence d'un hydroxyle lié par une liaison hydrogène intramoléculaire.

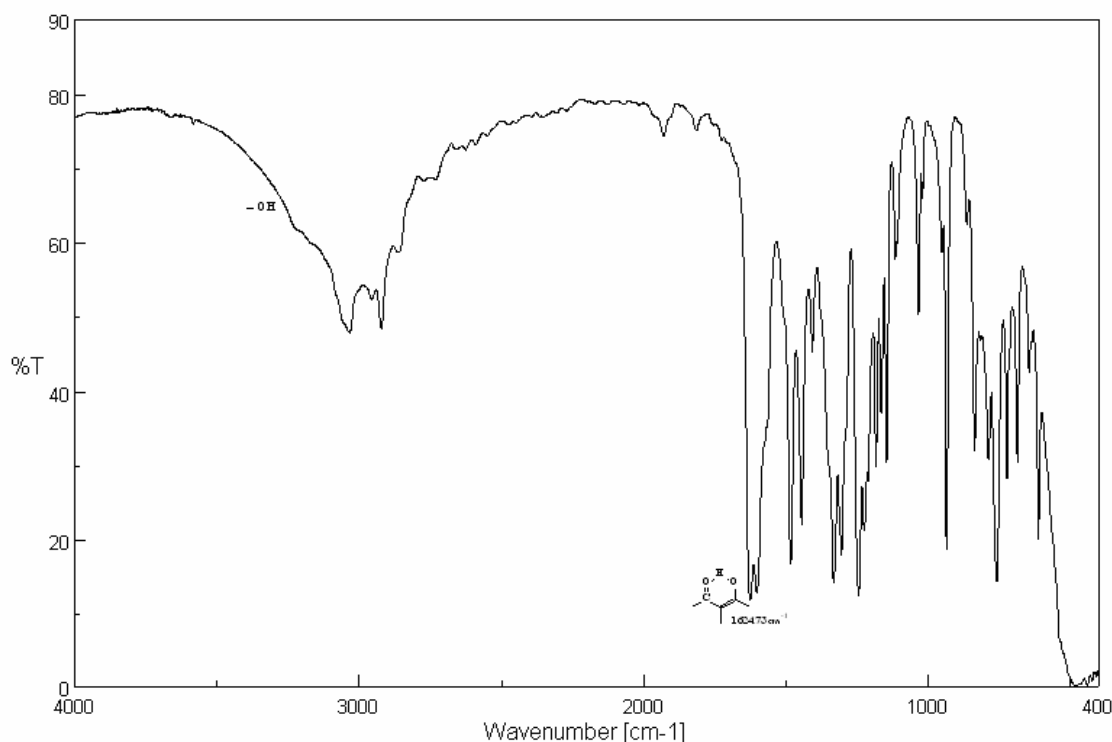


Figure III-8 : Spectre IR du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone

4. Synthèse du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone :

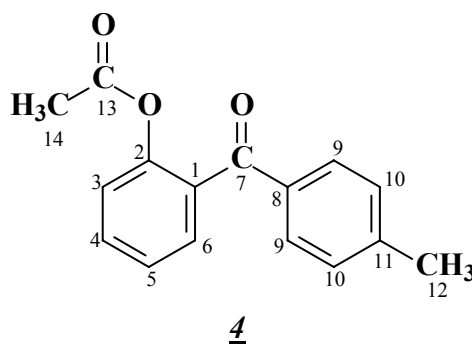
4.1. Procédé de synthèse :

La synthèse du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone est une réaction de protection de la fonction OH du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone. Elle est réalisée pour éviter les réactions secondaires susceptibles de se produire sur cette fonction en raison de la mobilité du proton phénolique et de la réactivité élevée du radical dans l'étape suivante du processus de synthèse.

La protection de la fonction OH a été réalisée de la même façon que dans la synthèse d'acide acétylsalicylique en utilisant l'anhydride acétique et l'acide sulfurique comme catalyseur. Elle s'effectue selon un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire (SN_2) similaire au schéma III-2 (page 49).

4.2. Détermination de la structure :

La structure du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone a été établie en utilisant la spectroscopie RMN (1H et ^{13}C), IR et la spectrométrie de masse, respectivement.



a. spectroscopie RMN 1H :

Le spectre RMN 1H (figure III-9. a et b) enregistre les signaux des protons caractéristiques suivants :

- Un doublet dédoublé à 7.19 ppm correspondant au proton H_3 ($J_{3-4} = 8.1$ Hz et $J_{3-5} = 0.9$ Hz).
- Un triplet dédoublé à 7.54 ppm correspondant au proton H_4 avec les constantes de couplage : $J_{4-3, 4-5} = 7.8$ Hz et $J_{4-6} = 1.7$ Hz.
- Un autre triplet dédoublé à 7.32 ppm correspondant au proton H_5 . les constantes de couplage sont : $J_{5-6, 5-4} = 7.6$ Hz et $J_{5-3} = 1.0$ Hz.
- Le proton H_6 résonne à 7.51 ppm sous forme de doublet dédoublé avec les constantes de couplage $J_{6-5} = 7.7$ Hz et $J_{6-4} = 1.7$ Hz.

- Les deux protons H_9 apparaît à 7.68 ppm sous forme de doublet avec la constante de couplage $J_{9-10} = 8.2$ Hz.
- Le signal résonnant à 7.25 ppm sous forme de doublet est attribué aux deux protons H_{10} ($J_{10-9} = 8.7$ Hz).
- Le signal à champ fort ($\delta = 2.42$ ppm) est attribué au proton H_{12} .
- Un autre signal apparaît à champ fort ($\delta = 1.97$ ppm) correspondant au proton H_{14} .

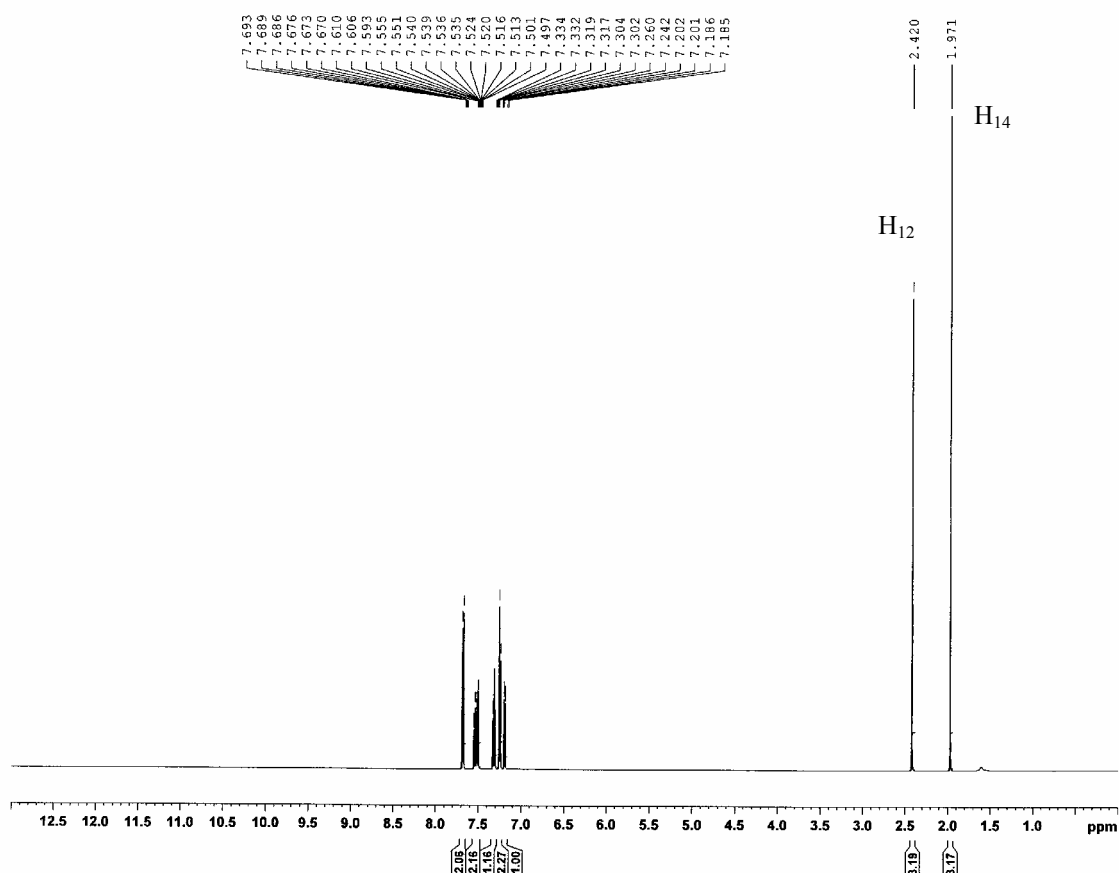


Figure III-9. a : Spectre RMN ^1H du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone

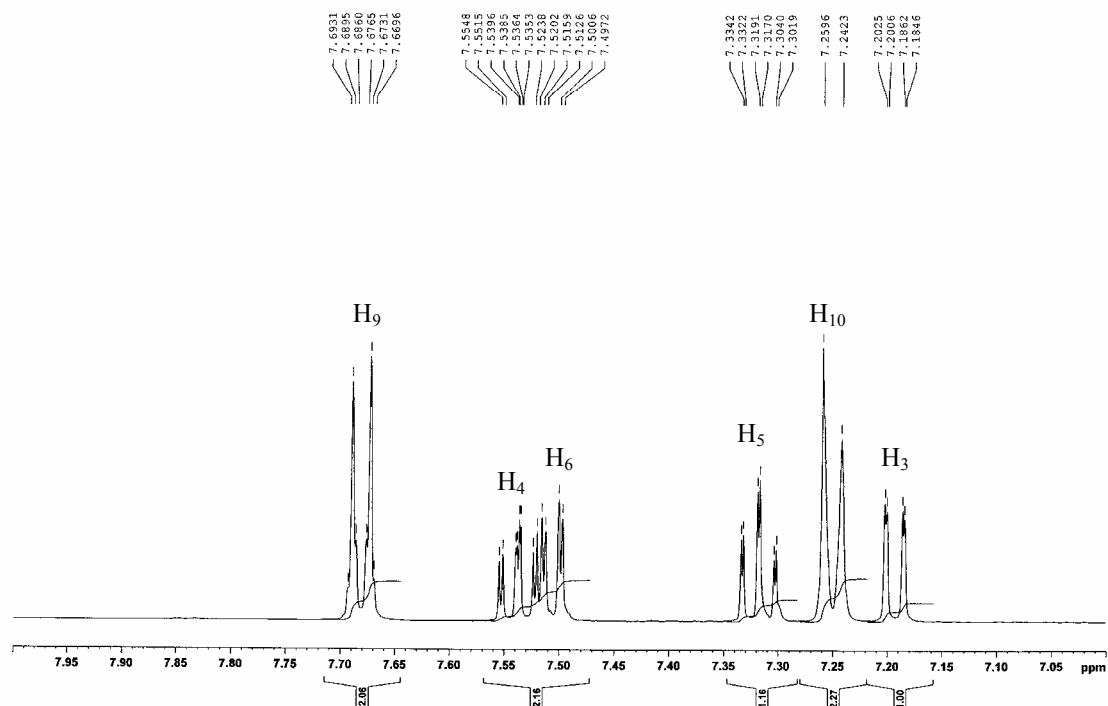


Figure III-9. b : Spectre RMN ^1H du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone (étalé)

Le tableau 3 regroupe les déplacements chimiques et les constantes de couplage des protons du composé **4**.

Tableau 3

Déplacements chimiques et constantes de couplage des protons du composé **4**
enregistrés dans le CDCl_3 .

Protons	3	4	5	6	9	10	12	14
Déplacements chimiques δ (ppm)	7.19	7.54	7.32	7.51	7.68	7.25	2.42	1.97
Constantes de couplage J (Hz)	0.9 8.1	1.7 7.8	1.0 7.6	1.7 7.7	8.2	8.7	/	/
Multiplicités	dd	td	td	dd	d	d	s	s
Intégrations	1	1	1	1	2	2	3	3

b. Spectroscopie RMN ^{13}C :

À partir du spectre RMN ^{13}C (figure III-10) on a pu identifier les carbones du composé 4.

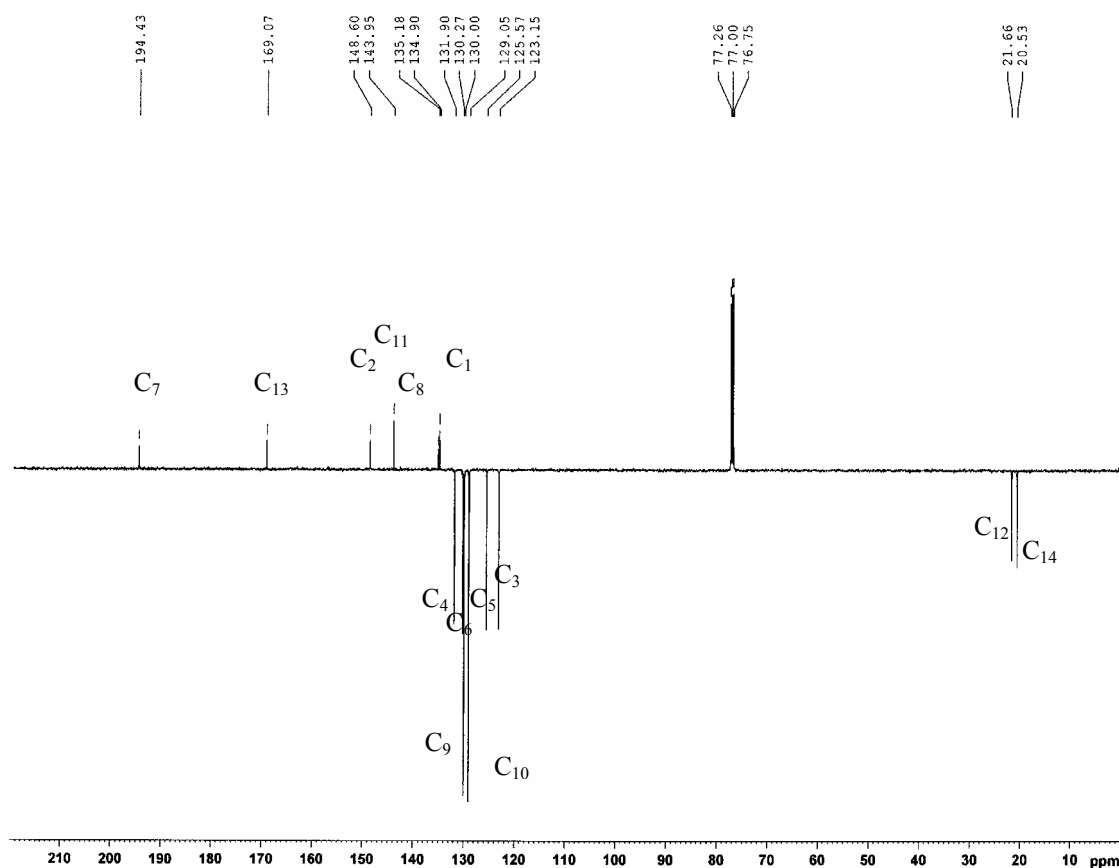


Figure III-10 : Spectre RMN ^{13}C du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone

Le tableau 4 rassemble les déplacements chimiques des carbones du composé 4.

Tableau 4

Déplacements chimiques des carbones du composé 4 enregistrés dans le CDCl_3

<i>Carbones</i>	1	2	3	4	5	6	7
<i>Déplacements chimiques δ (ppm)</i>	134.90	148.60	123.15	131.90	125.57	130.27	194.43

Carbones	8	9	10	11	12	13	14
Déplacements chimiques δ (ppm)	135.18	130.00	129.05	143.95	21.66	169.07	20.53

c. Spectrométrie de masse :

Le spectre de masse (figure III-11) confirme la structure du composé **4** avec un pic d'ion moléculaire à $m/z = 277.1$ $[M + Na]^+$ soit une masse moléculaire égale à 254 correspondant à une formule brute en $C_{16}H_{14}O_3$.

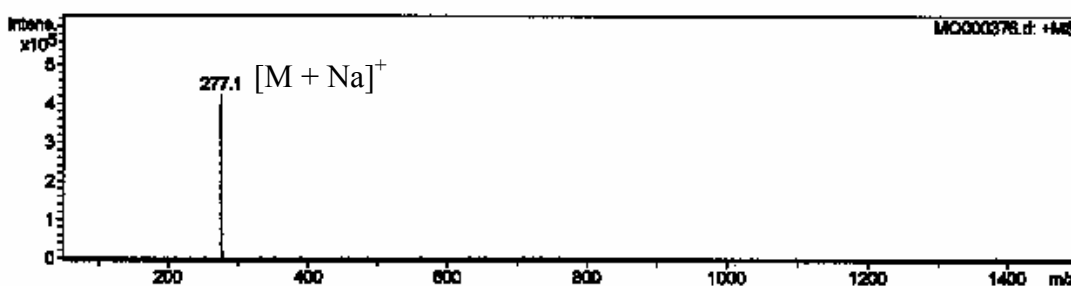


Figure III-11 : Spectre de masse du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone

d. Spectroscopie IR :

Les spectres IR superposés du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone et du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone (figure III-12) montrent l'apparition d'un pic situé à 1767.44 cm^{-1} correspondant au carbonyle de la fonction ester formée et la disparition de la bande d'absorption large située entre 3582.13 et 2503.15 cm^{-1} correspondant à la fonction hydroxyle lié par une liaison hydrogène intramoléculaire et également la disparition du pic d'absorption caractéristique du carbonyle cétonique conjugué et lié situé à 1624.73 cm^{-1} en raison de la disparition de la liaison hydrogène intramoléculaire. Ces changements indiquent clairement que la réaction de protection a bien eu lieu.

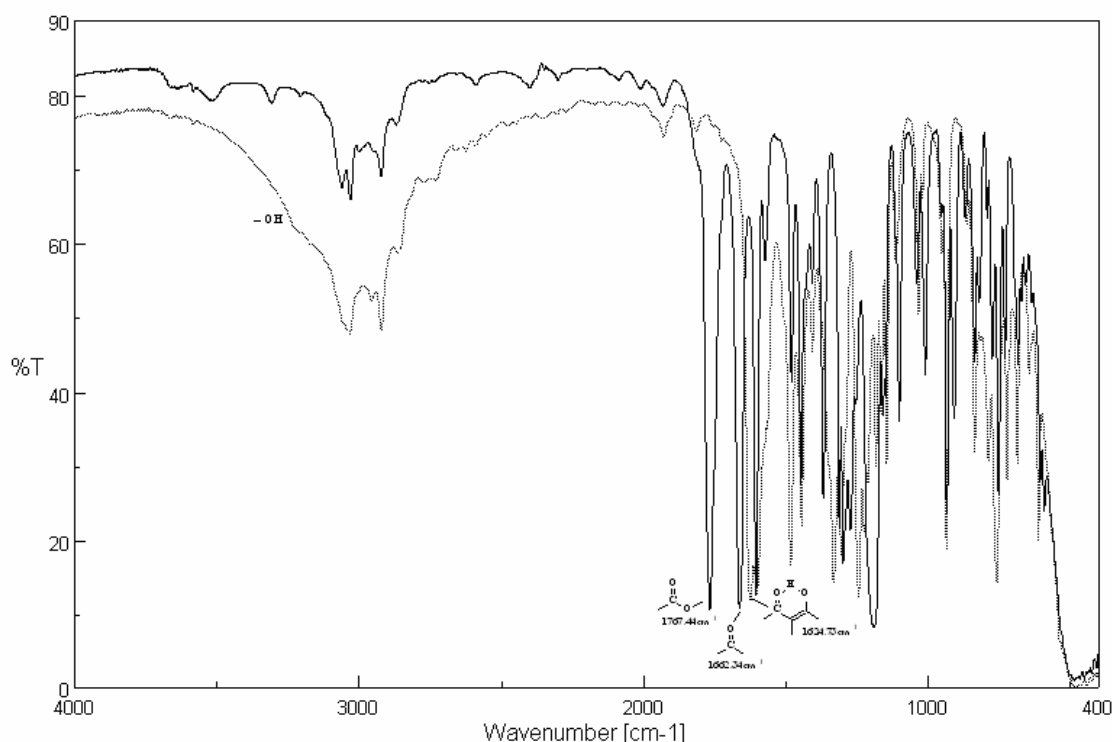


Figure III-12 : Spectres IR du 2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone (·····) et du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone (—)

5. Synthèse du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone :

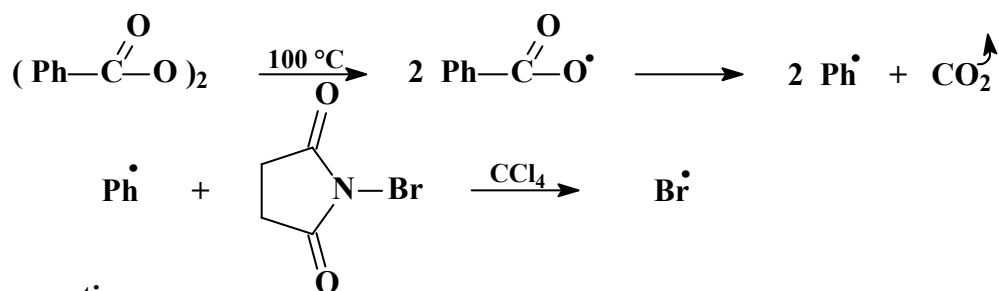
5.1. Procédé de synthèse :

La préparation du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone est une réaction de bromation radicalaire où l'atome de brome est introduit en position benzylique en utilisant le N-bromosuccinimide en présence d'un initiateur de radicaux, le peroxyde de benzoyle. Cette bromation est effectuée dans le CCl_4 à reflux. L'obtention du produit de bromation en position benzylique est due à la substitution spécifique (régiosélectivité) des réactifs par la formation d'une faible quantité de molécules de brome dans le milieu au cours de la réaction. Le produit brut est isolé après la filtration du N-succinimide formé (insoluble dans le CCl_4). Ensuite, une hydrolyse acide est effectuée pour régénérer la fonction hydroxyle. Le choix du type d'hydrolyse est fixé par la structure du produit pour éviter la

substitution nucléophile dans l'hydrolyse basique. La purification du produit brut par chromatographie sur colonne de gel de silice a permis de récupérer un produit pur avec un rendement de 52.48 %.

Le mécanisme de bromation radicalaire est présenté sur le schéma III-5 :

Initiation :



Propagation :

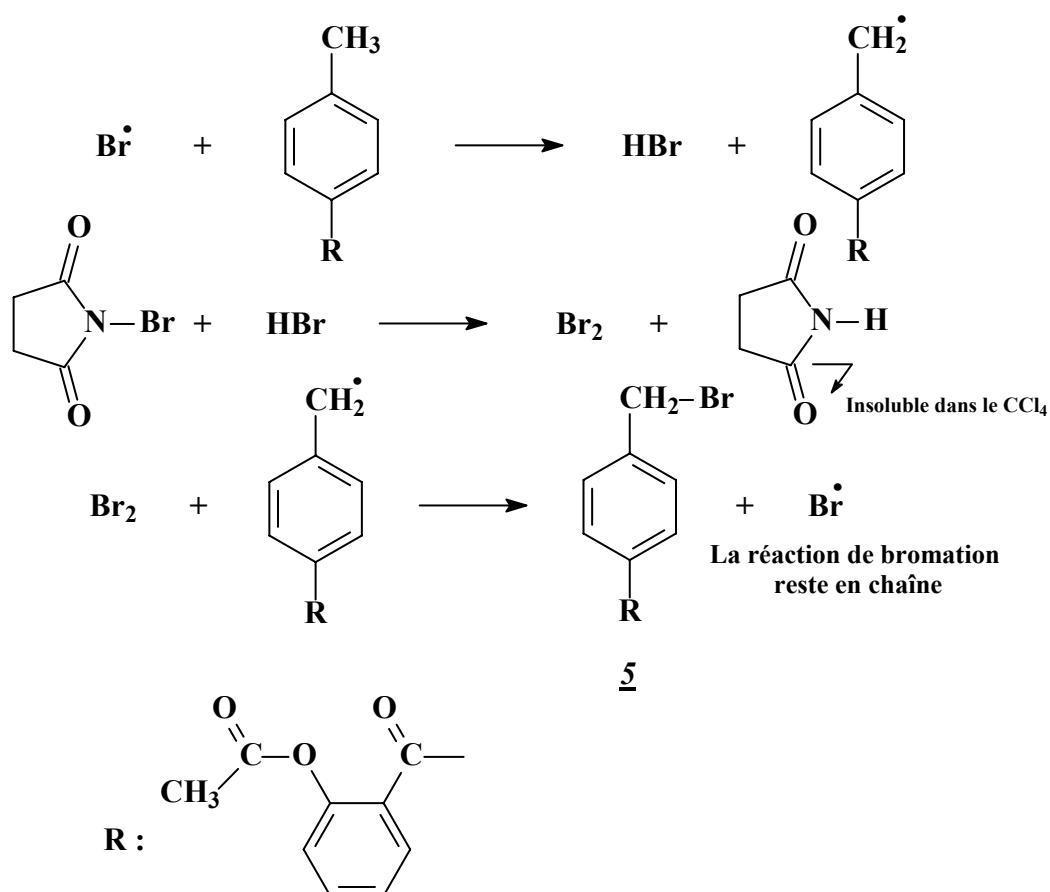
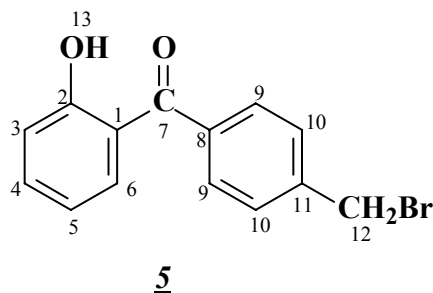


Schéma III-5 : Mécanisme de synthèse du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone

5.2. Détermination de la structure :

La structure du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone a été identifiée en utilisant les techniques d'analyses RMN ^1H , ^{13}C et par spectroscopie IR.



a. Spectroscopie RMN ^1H :

Le spectre RMN ^1H (figure III-13. a et b) nous a permis de tirer les informations suivantes :

- Un doublet à 7.06 ppm correspondant au signal du proton H_3 avec une constante de couplage $J_{3-4} = 8.4$ Hz.
- Un triplet à 7.50 ppm correspondant au signal du proton H_4 ($J_{4-3, 4-5} = 7.3$ Hz).
- Un autre triplet résonnant à 6.86 ppm attribué au proton H_5 ($J_{5-4, 5-6} = 7.5$ Hz).
- Le signal à 7.56 ppm correspondant au proton H_6 sous forme de doublet ($J_{6-5} = 7.9$ Hz).
- Un autre doublet à 7.66 ppm avec la constante de couplage $J_{9-10} = 8.1$ Hz correspondant aux deux protons H_9 .
- Le signal sous forme de doublet résonnant à 7.52 ppm correspondant aux deux protons H_{10} ($J_{10-9} = 8.1$ Hz).
- Le signal à 4.64 ppm correspondant aux deux protons H_{12} .
- Le proton H_{13} phénolique apparaît à 11.93 ppm sous forme de singulet.

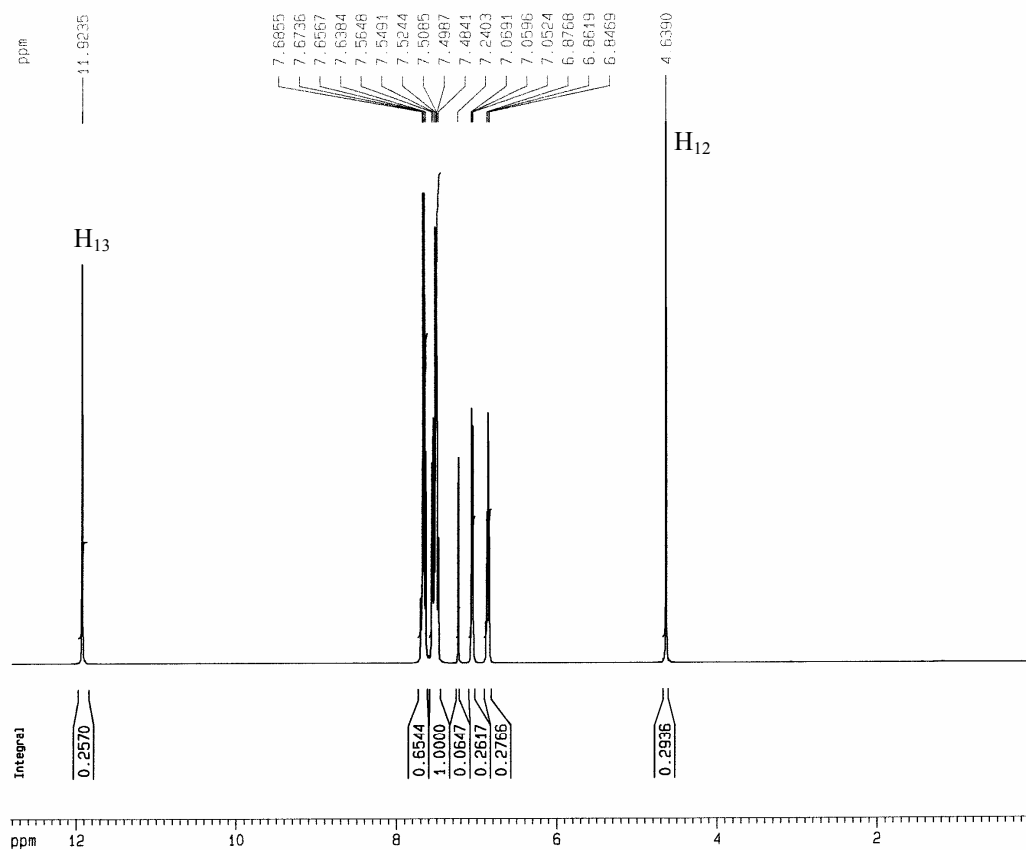


Figure III-13. a : Spectre RMN ^1H du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone

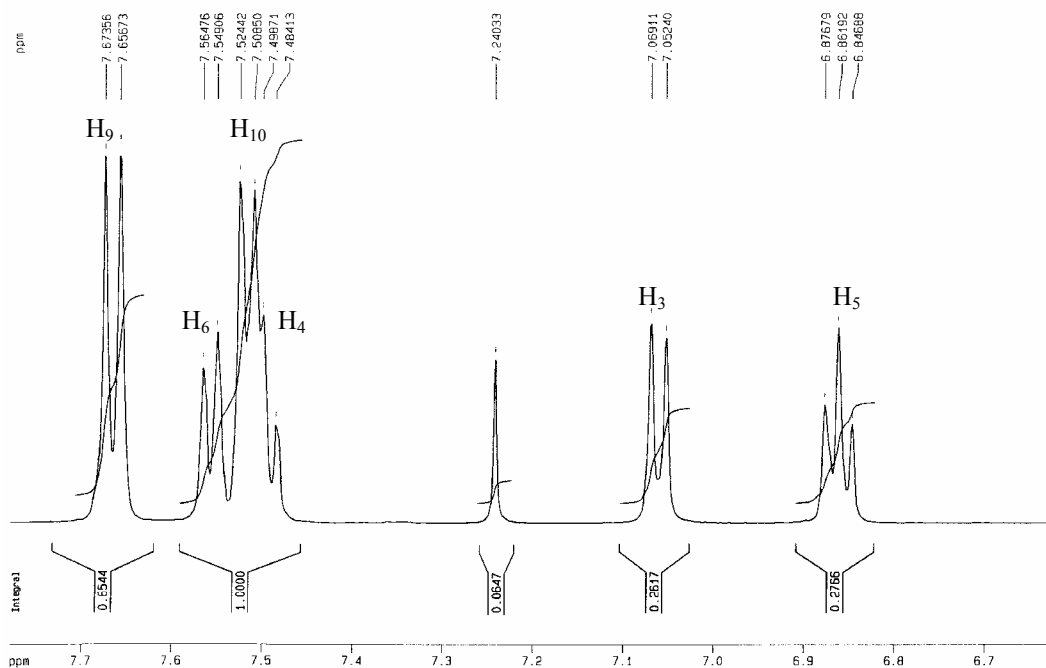


Figure III-13. b : Spectre RMN ^1H du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone (étalé)

Le tableau 5 rassemble les déplacements chimiques et les constantes de couplage du composé **5**.

Tableau 5

Déplacements chimiques et constantes de couplage des protons du composé **5**
enregistrés dans le CDCl_3

<i>Protons</i>	3	5	4	6	10	9	12	13
<i>Déplacements chimiques δ (ppm)</i>	7.06	6.86	7.50	7.56	7.52	7.66	4.64	11.92
<i>Constantes de couplage J (Hz)</i>	8.4	7.5	7.3	7.9	8.0	8.4	/	/
<i>Multiplicités</i>	d	t	t	d	d	d	s	s
<i>Intégrations</i>	1	1	1	1	2	2	2	1

b. Spectroscopie RMN ^{13}C :

L'analyse du spectre RMN ^{13}C (figure III- 14) a permis également de caractériser tous les carbones de la molécule.

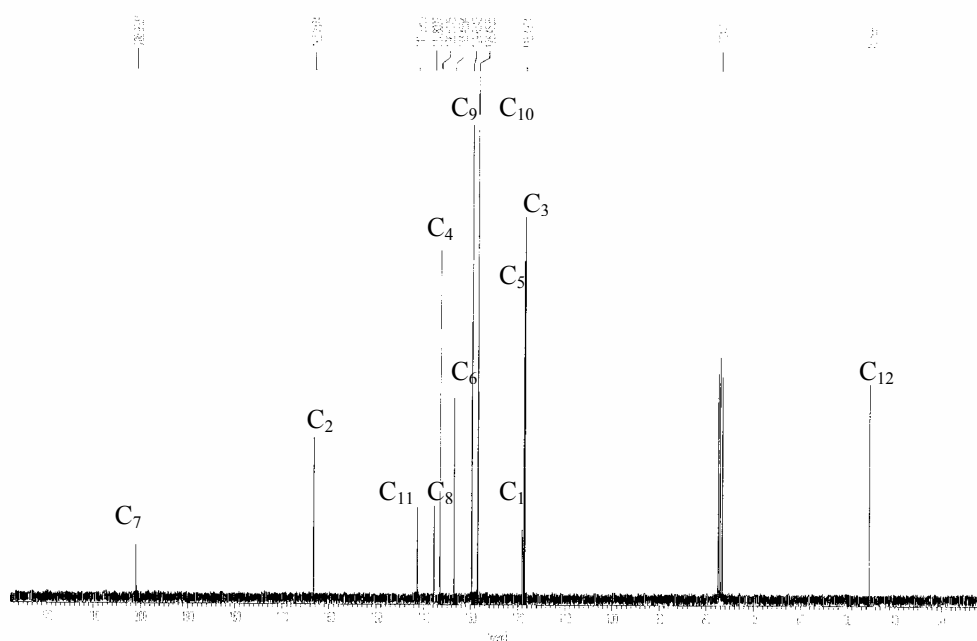


Figure III-14 : Spectre RMN ^{13}C du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone

Le tableau 6 regroupe les déplacements chimiques des carbones du composé 5.

Tableau 6

Déplacements chimiques des carbones du composé 5 enregistrés dans le CDCl_3

<i>Carbones</i>	1	2	3	4	5	6
<i>Déplacements chimiques δ (ppm)</i>	119.00	163.24	118.49	136.51	118.65	133.46

<i>carbones</i>	7	8	9	10	11	12
<i>Déplacements chimiques δ (ppm)</i>	200.93	137.80	129.63	128.48	141.29	45.37

Pour les atomes de carbone aromatique 1 et 5, les valeurs de δ mesurés sont plus faibles que celles des valeurs précédentes. Ceci résulte essentiellement de la liaison hydrogène intramoléculaire qui se forme entre le groupe carbonyle et le groupe hydroxyle situé en position ortho.

c. Spectroscopie IR :

Sur le spectre IR (figure III-15) on remarque les pics caractéristiques suivants :

- Un pic à 1624.73 cm^{-1} indique la présence d'un carbonyle fortement conjugué et lié à un groupement hydroxyle en position ortho par une liaison hydrogène.
- Un pic large entre 3582.13 et 2503.15 cm^{-1} également confirme la présence d'un hydroxyle lié par une liaison hydrogène intramoléculaire.
- Un pic situé à 806.10 cm^{-1} correspondant à la présence d'une liaison carbone-brome (C – Br).

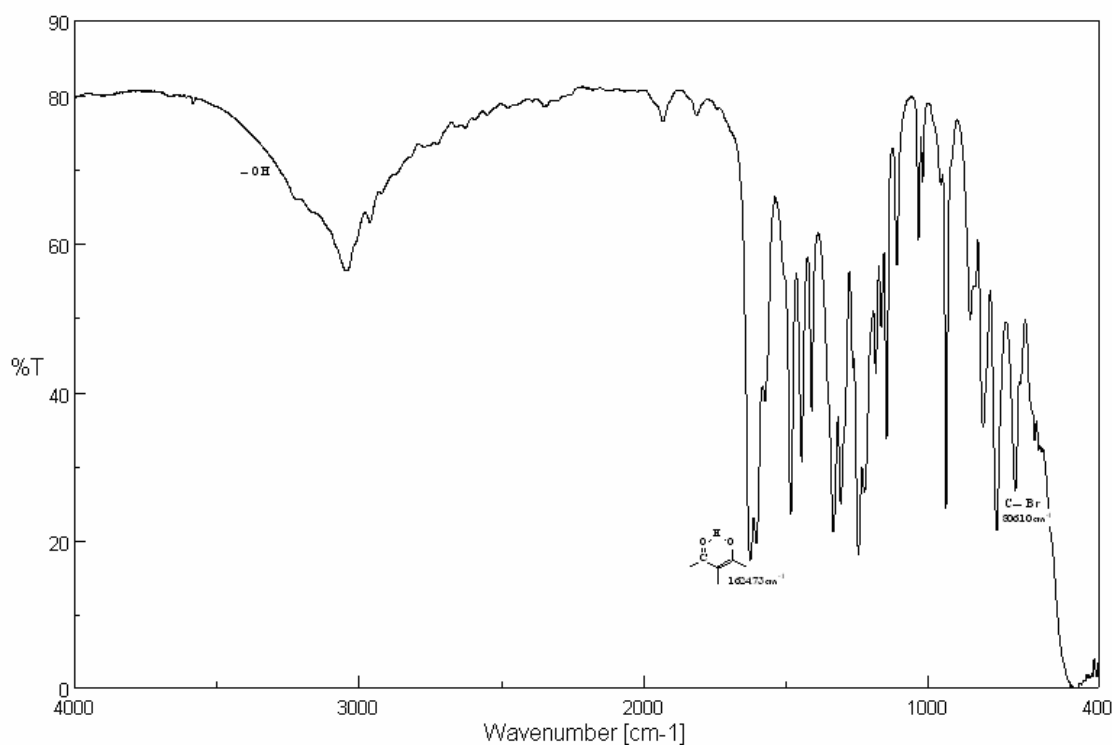


Figure III-15 : Spectre IR du 2-hydroxy-4'-bromométhylène benzophénone

6. Synthèse du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone :

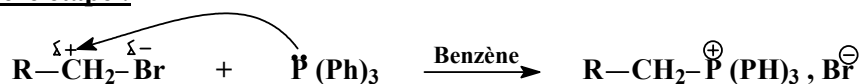
6.1. Procédé de synthèse :

La synthèse du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone est réalisée en deux étapes. Dans la première étape, nous avons préparé le sel de phosphonium par l'action de la triphénylphosphine sur le bromoalkyl dans le benzène à reflux. C'est une attaque nucléophile par le doublet libre du phosphore en transformant le phosphore trivalent en phosphore pentavalent. Le sel formé est isolé par une simple filtration et lavé par du benzène chaud. Un solide de couleur blanche est obtenu avec un rendement de réaction de 41.33 %. La deuxième étape s'effectue selon la réaction de *Wittig* (condensation sur les carbonyles) par la formation au préalable d'un ylure par une déprotonation du sel de phosphonium en utilisant une solution alcaline de NaOH à 15 %. L'ylure produit réagit ensuite avec le formaldéhyde au fur et à mesure de sa formation en donnant l'alcène substitué en passant par les deux formes

instables, la bétaine et l'oxaphosphétane. Cette étape s'effectue à la température ambiante. Le produit brut récupéré est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice. Le produit pur est un solide jaune, obtenu avec un rendement de 89.16 %.

Le mécanisme de formation du monomère vinylique est représenté sur le schéma III-6 :

Première étape :



Douzième étape :

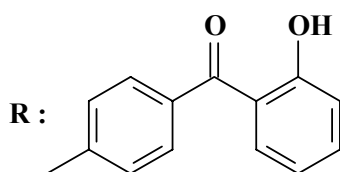
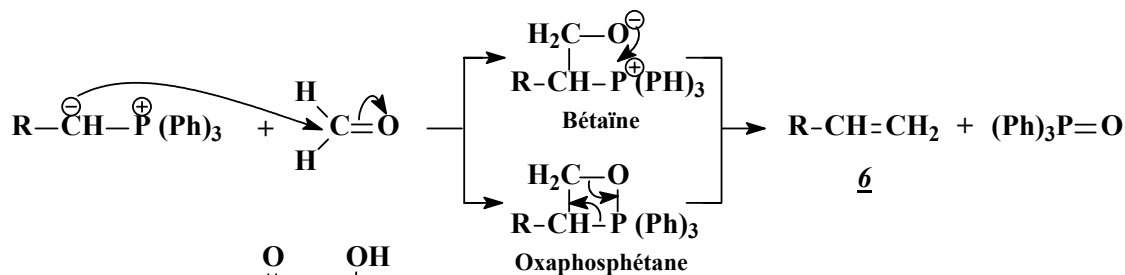
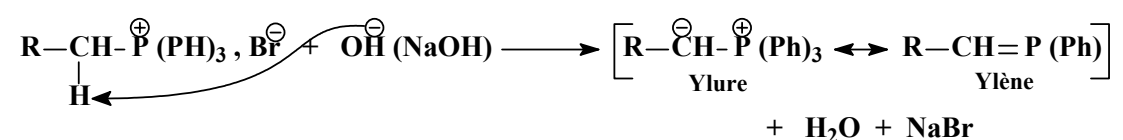
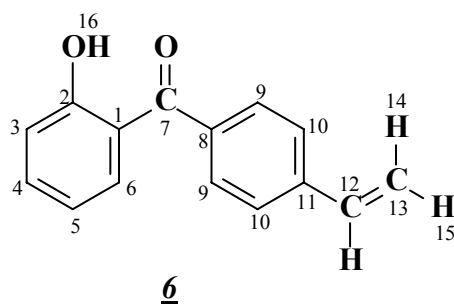


Schéma III-6 : Mécanisme de synthèse du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone

6.2. Détermination de la structure :



La structure du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone a été caractérisée par RMN ^1H et ^{13}C à haute résolution. La caractérisation des différents

fonctions chimiques est effectuée par spectroscopie IR à transformée de Fourier.

a. Spectroscopie RMN ^1H :

Le spectre RMN ^1H (figure III-16. a et b) a permis d'observer les signaux des protons caractéristiques suivants :

- Un doublet dédoublé à 7.08 ppm correspondant au proton H_3 ($J_{3-4} = 8.4$ Hz, $J_{3-5} = 0.8$ Hz).
- Un triplet dédoublé à 7.51 ppm correspondant au proton H_4 ($J_{4-5} = 7.9$ Hz, $J_{4-6} = 1.6$ Hz).
- Un autre triplet dédoublé à champ fort par rapport au premier à 6.88 ppm correspondant au proton H_5 ($J_{5-6, 5-4} = 7.6$ Hz, $J_{5-3} = 1.1$ Hz).
- Le proton H_6 résonne à 7.61 ppm sous forme de doublet dédoublé ($J_{6-5} = 8.0$ Hz, $J_{6-4} = 1.6$ Hz).
- Un doublet à 7.67 ppm attribué aux deux protons H_9 ($J_{9-10} = 8.3$ Hz).
- Le signal résonnant à 7.53 ppm sous forme de doublet correspondant aux deux protons H_{10} ($J_{10-9} = 8.6$ Hz).
- Un doublet dédoublé à 6.79 ppm correspondant au proton H_{12} avec les constantes de couplage $J_{12-14} = 17.1$ Hz et $J_{12-15} = 10.9$ Hz.
- Le proton H_{14} résonne à 5.90 ppm sous forme de doublet dédoublé avec les constantes de couplage $J_{14-12} = 17.6$ Hz et $J_{14-15} = 0.4$ Hz. La valeur de la constante de couplage J_{14-12} indique que les deux protons H_{12} et H_{14} sont en position trans.
- Un autre doublet dédoublé à 5.42 ppm correspondant au proton H_{15} avec les constantes de couplage $J_{15-12} = 11.0$ Hz et $J_{15-14} = 0.4$ Hz. La valeur de la constante de couplage J_{15-12} montre que le proton H_{15} est en position cis avec le proton H_{12} et la constante de couplage J_{15-14} indique que les deux protons H_{14} et H_{15} sont géminés (portés par le même carbone).
- Le proton H_{16} apparaît à 12.00 ppm sous forme de singulet.

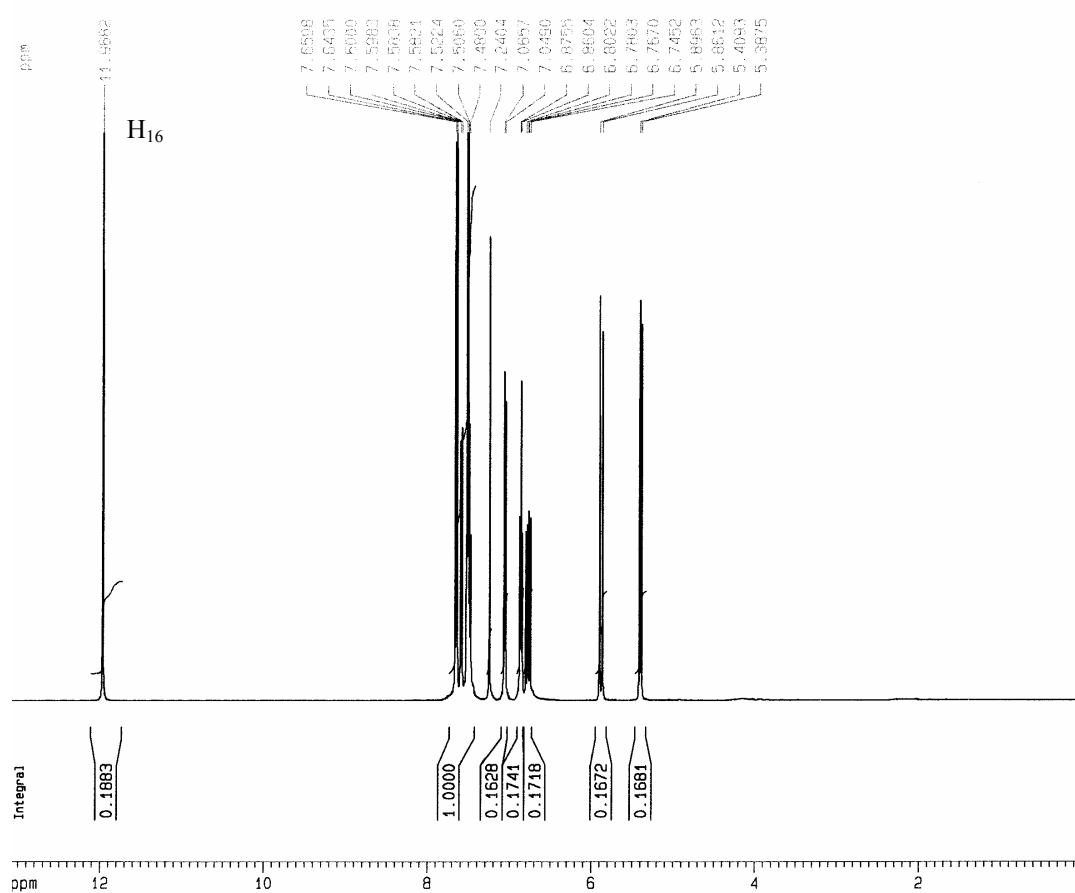


Figure III-16. a : Spectre RMN ^1H du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone

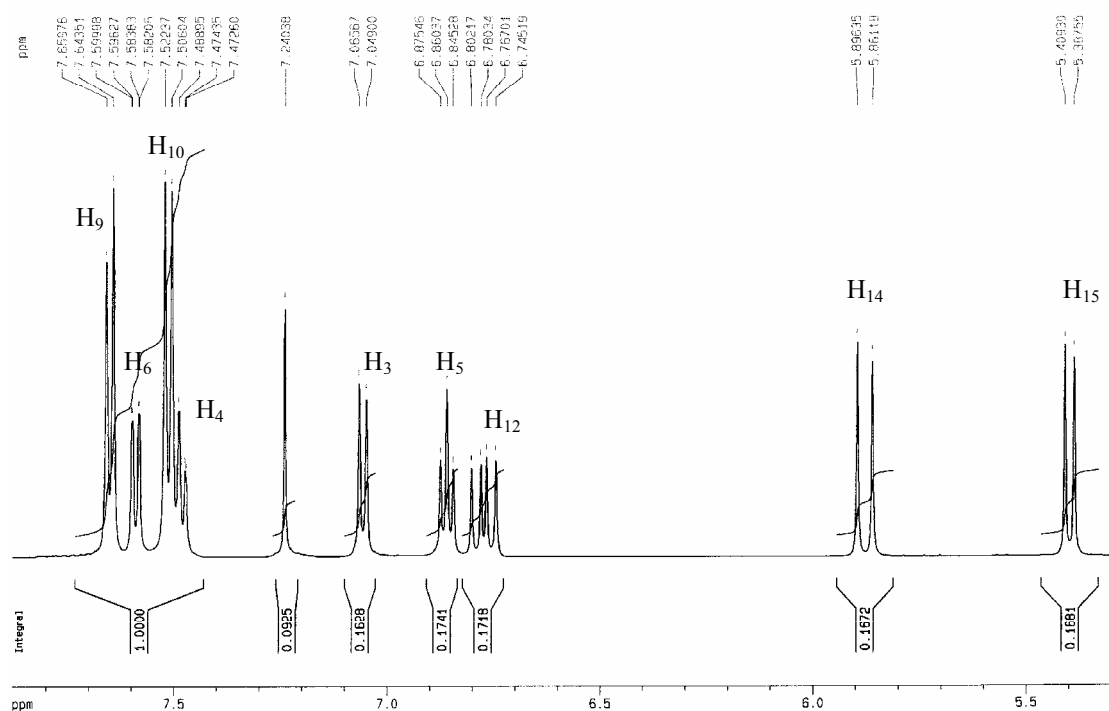


Figure III-16. b : Spectre RMN ^1H du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone (étalé)

Le tableau 7 rassemble les constantes de couplage et les déplacements chimiques des protons du composé 6.

Tableau 7

Déplacements chimiques et constantes de couplage des protons du composé 6
enregistrés dans le CDCl_3

<i>Protons</i>	3	4	5	6	9	10	12	14	15	16
<i>Déplacements chimiques δ (ppm)</i>	7.08	7.51	6.88	7.61	7.67	7.53	6.79	5.90	5.42	12.00
<i>constantes de couplage J (Hz)</i>	8.4 0.8	7.9 1.6	7.6 1.1	8.0 1.6	8.3	8.6	10.9 17.1	0.4 17.6	0.4 11.0	/
<i>Multiplicités</i>	dd	td	td	dd	d	d	dd	dd	dd	s
<i>Intégrations</i>	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1

b. Spectroscopie RMN ^{13}C :

L'étude du spectre RMN ^{13}C (figure III-17.a et b) a permis de caractériser tous les carbones de la molécule du monomère vinylique :

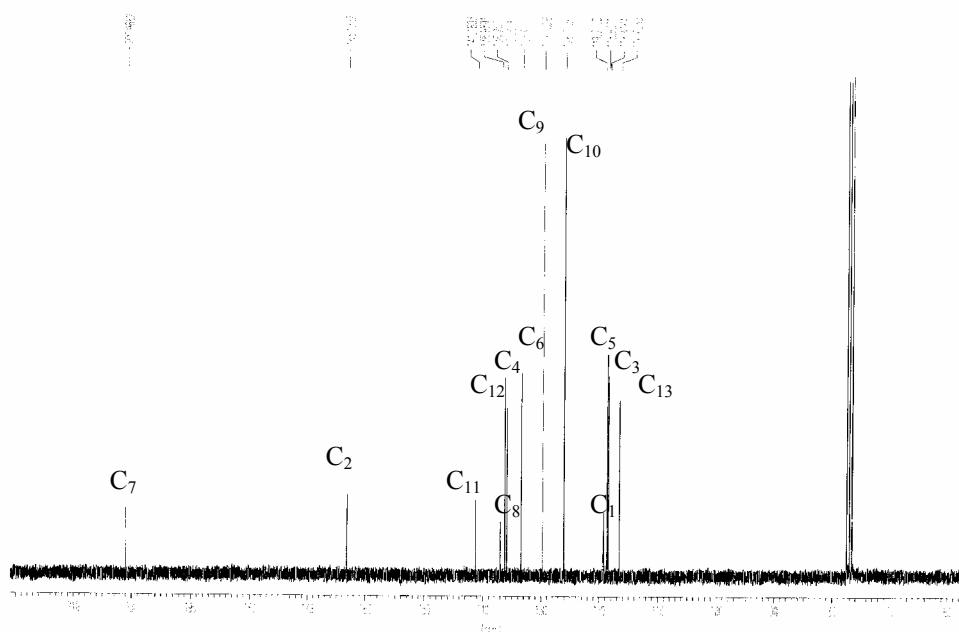


Figure III-17.a : spectre RMN ^{13}C du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone

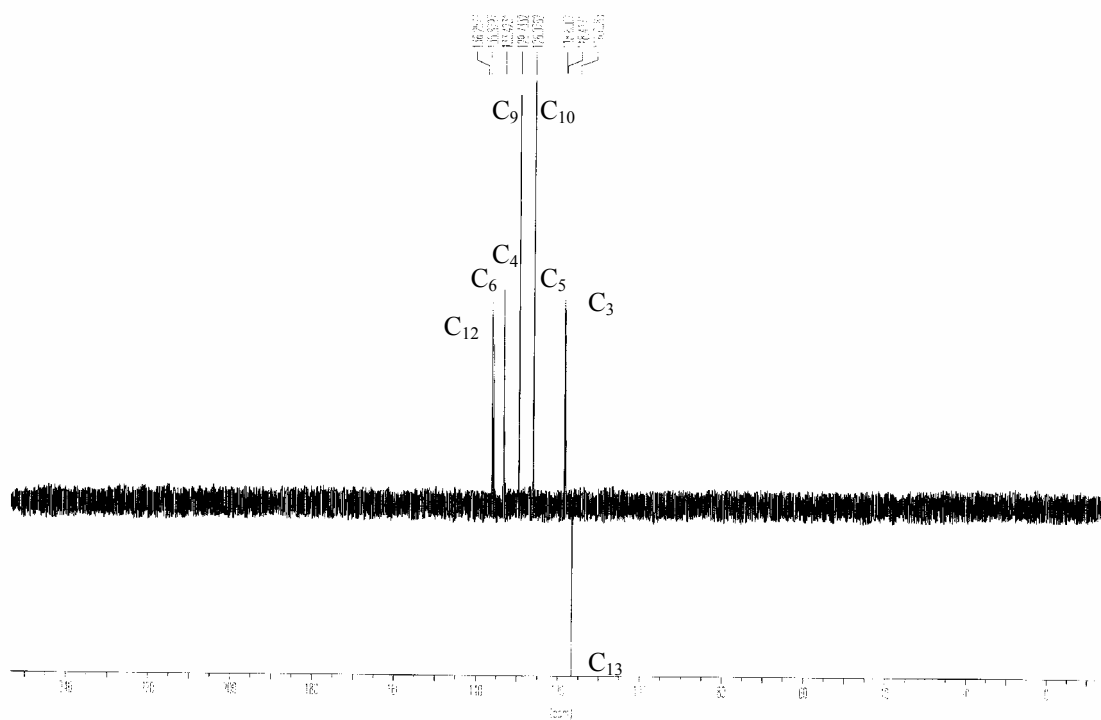


Figure III-17.b : spectre RMN ^{13}C du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone (DEPT)

Le tableau 8 regroupe les déplacements chimiques des carbones du composé **6**.

Tableau 8

Déplacements chimiques des carbones du composé **6** enregistrés dans le CDCl_3

Carbones	1	2	3	4	5	6	7
Déplacements chimiques δ (ppm)	119.23	163.18	118.44	135.91	118.65	133.45	200.97

Carbones	8	9	10	11	12	13
Déplacements chimiques δ (ppm)	137.01	129.75	126.10	141.20	136.28	116.63

c. Spectroscopie IR :

Sur le spectre IR (figure III-18), on peut reconnaître les bandes d'absorption des principales fonctions :

- Une bande d'absorption à 1624.73 cm^{-1} correspondant au groupement carbonyle cétonique lié et fortement conjugué.
- Une bande large entre 3582.13 et 2503.15 cm^{-1} est attribuée au groupement hydroxyle lié par une liaison hydrogène intramoléculaire.
- Les C-H aromatiques et les C-H de la double liaison absorbe à 3086.51 , 3064.44 , 3045.05 et 3013.23 cm^{-1} .
- Une bande de vibration hors du plan située à 990 cm^{-1} environ confirme la présence d'une double liaison monosubstituée.

Ainsi le spectre IR est donc conforme à la structure attendue.

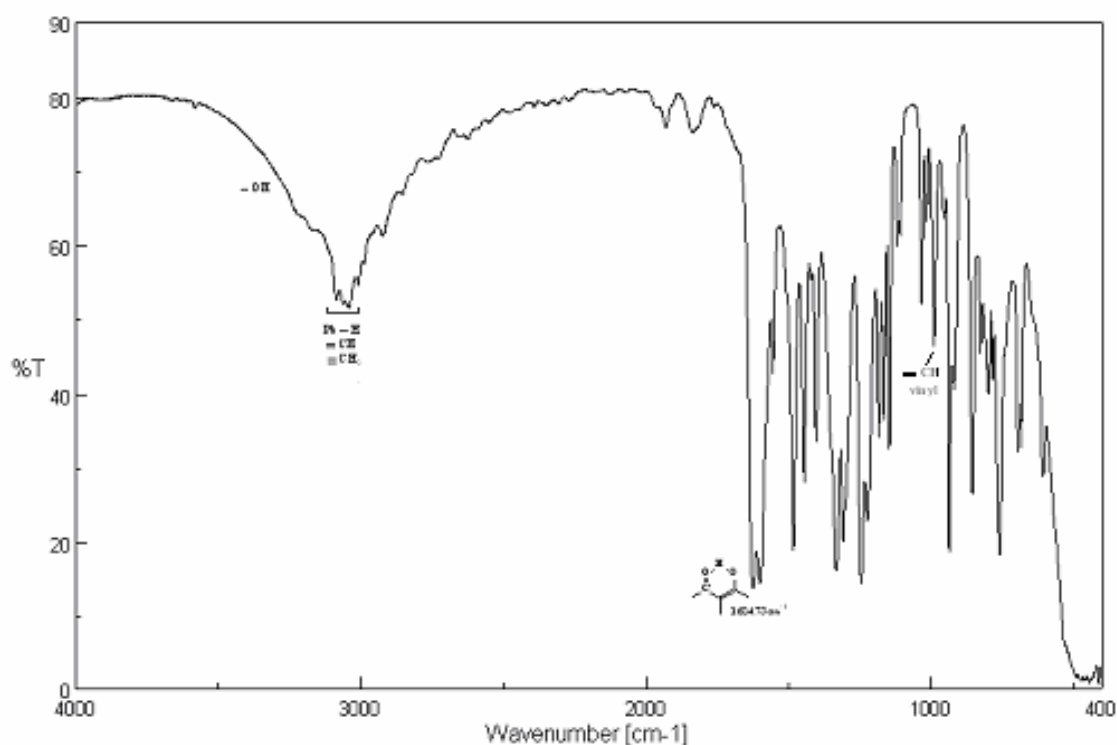


Figure III-18 : *spectre IR du 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone*

7. Synthèse du poly (2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone) :

7.1. Procédé de synthèse :

La préparation du poly (2-hydroxy 4'-vinyl benzophénone) est réalisée par voie radicalaire en utilisant l'azo bis (isobutyro nitrile) (AIBN) comme amorceur. La réaction de polymérisation est effectuée dans le chloroforme à 70 °C. L'AIBN se décompose thermiquement en donnant deux radicaux libres et un dégagement d'azote. Ces radicaux amorcent la polymérisation par addition aux molécules de monomères en conduisant à des chaînes macromoléculaires de masse moléculaire moyenne relativement élevée. La solution de polymère obtenue est ensuite versée dans le méthanol. Le polymère précipité est récupéré par filtration. Le polymère solide est dissout dans le chloroforme et reprécipité avec le méthanol. Le produit pur est un solide de couleur jaune pâle qui est obtenu avec un rendement de 89.30 %.

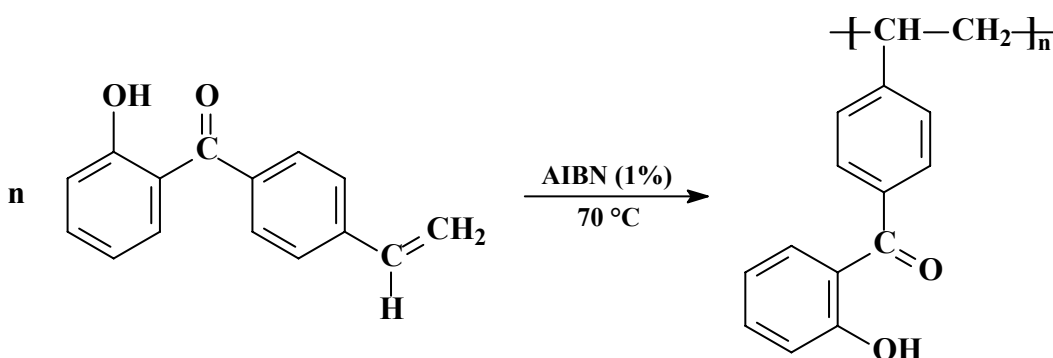
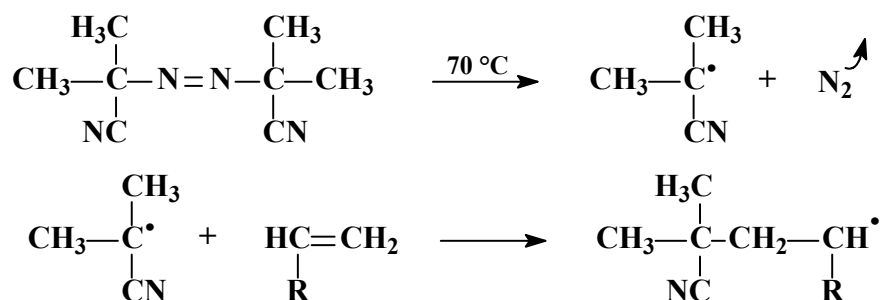
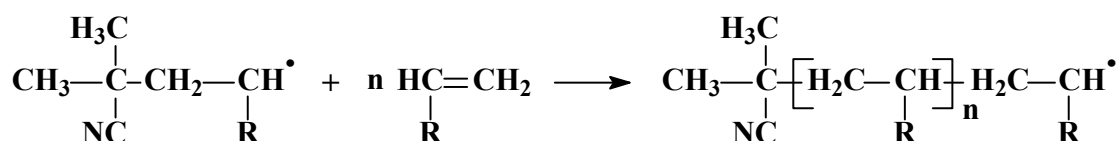
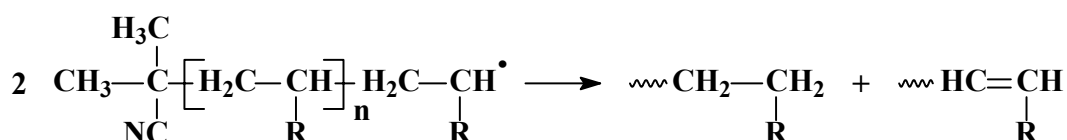
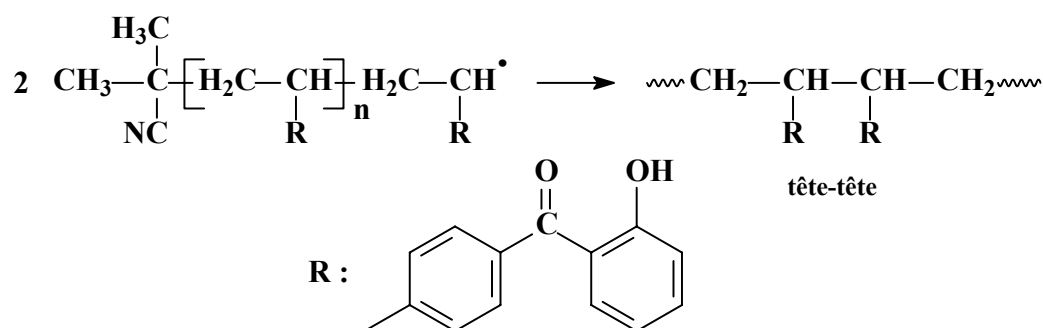


Schéma III-7 : Réaction générale de la polymérisation

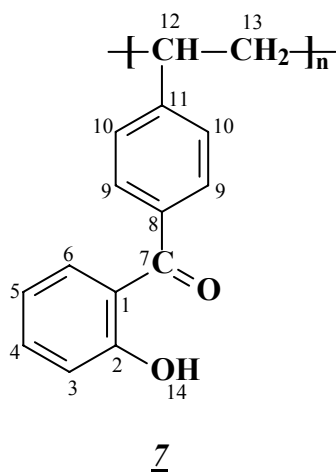
La réaction de polymérisation suit un processus en chaîne à trois étapes : amorçage, propagation et terminaison, qui peut être représenté de la façon suivante (schéma III-8) :

Initiation :**Propagation :****Terminaison :****Par dismutation :****Par combinaison :****Schéma III-8 : Mécanisme de synthèse du poly (2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone)**

Le but de la synthèse du polymère est de préparer un photostabilisant avec une masse moléculaire assez élevée pour améliorer la durabilité de ce dernier dans la matrice polymère en formant vraisemblablement des enchevêtrements entre les chaînes du photostabilisant et du polymère, qui atténuent la migration du photostabilisant vers la surface.

7.2. Détermination de la structure :

La structure du poly (2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone) a été identifiée par spectroscopie RMN ^1H . La nature des fonctions est confirmée par spectroscopie IR.



a. Spectroscopie RMN ^1H :

Le spectre RMN ^1H (figure III-19) a permis d'enregistrer les signaux des protons caractéristiques suivants :

- Un massif entre 6.50 et 7.10 ppm regroupe les quatre protons H_3 , H_5 et H_{10} des noyaux benzéniques.
- Un autre massif entre 7.20 et 7.60 ppm correspondant aux quatre protons H_4 , H_6 et H_9 .
- Un singulet large à 1.83 ppm correspondant au proton H_{12} des groupements méthynes de la chaîne polymère.
- Ainsi que le singulet large résonnant à 1.58 ppm est attribué aux deux protons H_{13} des groupements méthylènes de la chaîne polymère.
- Le signal à 11.89 ppm correspondant au proton phénolique H_{14} est sous forme de singulet large.

La disparition des signaux caractéristiques des hydrogènes de la double liaison et l'apparition des hydrogènes caractéristiques de la chaîne du polymère montrent que la réaction de polymérisation s'est réellement produite.

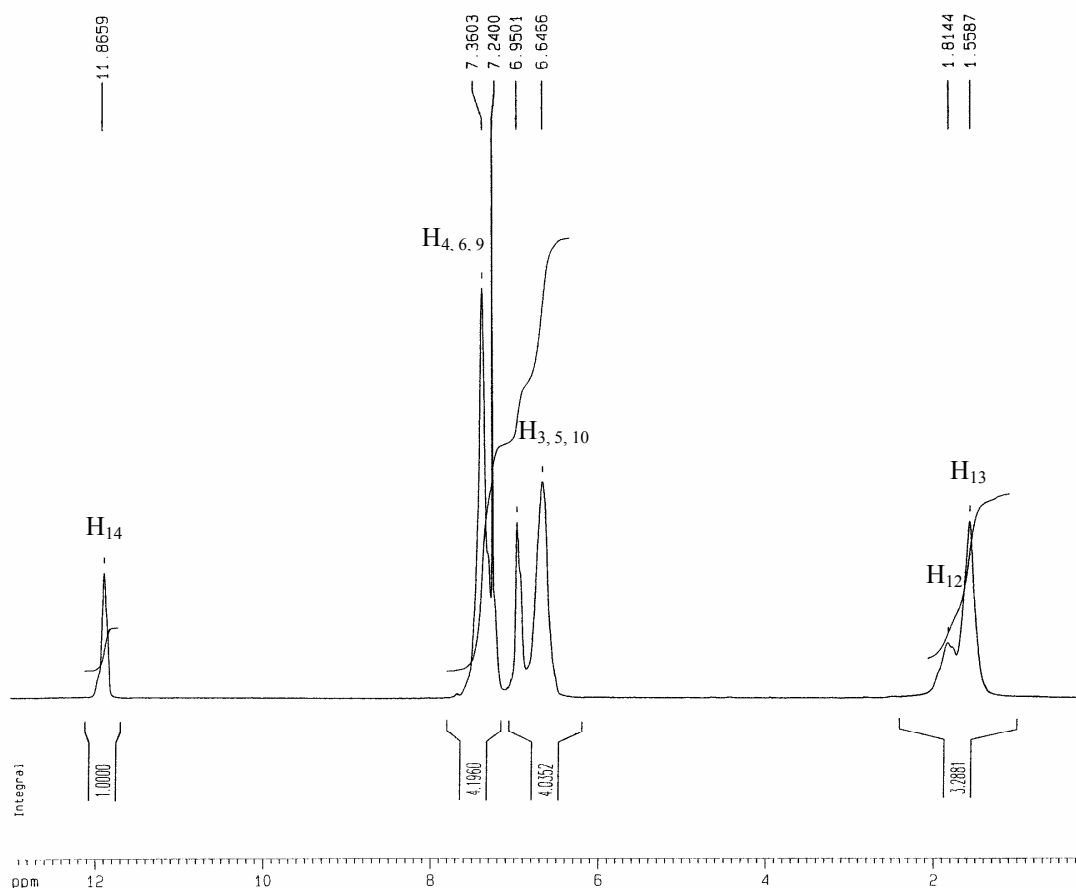


Figure III-19 : Spectre RMN ^1H du poly (2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone)

Le tableau 9 regroupe les déplacements chimiques et les constantes de couplage des protons du composé 7.

Tableau 9

Déplacements chimiques du composé 7 enregistrés dans le CDCl_3

Protons	3, 5, 10	4, 6, 9	12	13	14
Déplacements chimiques δ (ppm)	6.50 - 7.10	7.20 - 7.60	1.83	1.58	11.89
Multiplicités	Massif	Massif	s large	s large	s large
Intégrations	4	4	1	2	1

b. Spectroscopie IR :

Le spectre IR (figure III-20) du polymère montre la présence des groupements fonctionnels suivants :

- Un pic à 1624.73 cm^{-1} représentant le groupement carbonyle conjugué et lié par une liaison hydrogène intramoléculaire au groupement hydroxyle du phénol.
- Une bande large dans le domaine $3702.66 - 3275.5 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de l'hydroxyle lié par une liaison hydrogène intramoléculaire.
- Un pic à 3036.37 cm^{-1} correspondant à la liaison C-H des noyaux benzéniques.
- Des pics à 2920.46 et 2851.24 cm^{-1} correspondant au CH et CH_2 de la chaîne aliphatique du polymère.
- Une vibration d'élongation de moyenne intensité proche de 2250 cm^{-1} confirmant la présence du groupe nitrile du radical amorceur dans la chaîne polymère.

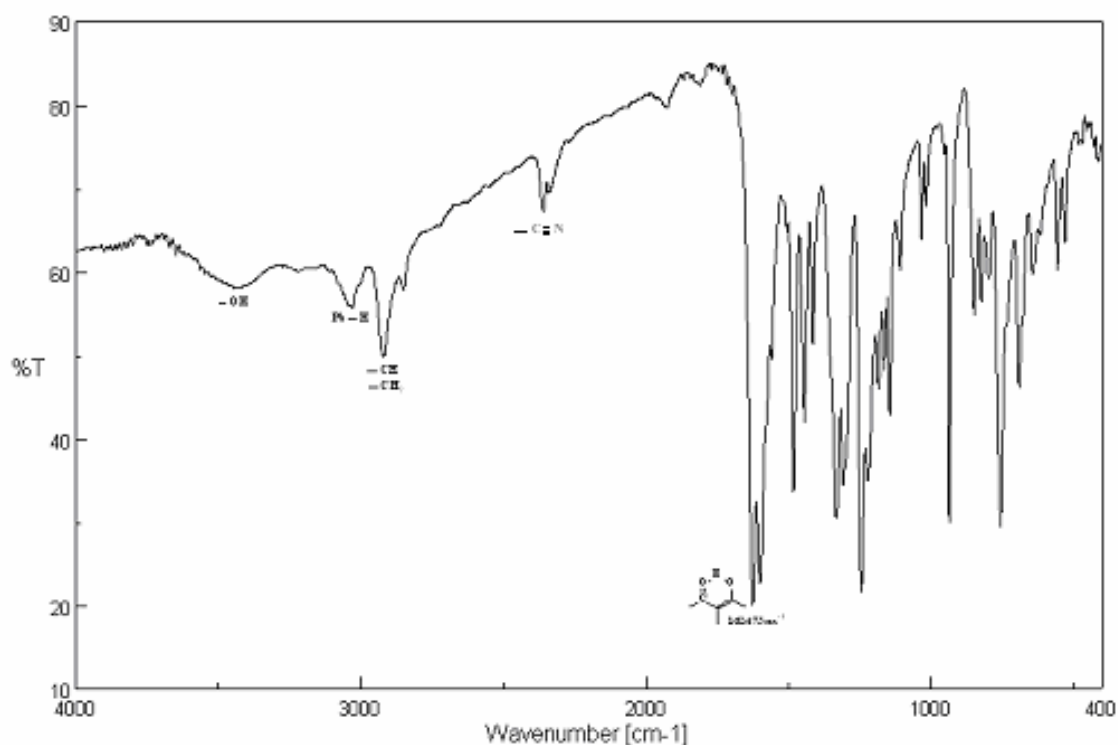


Figure III-20 : Spectre IR du poly (2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone)

III. propriétés absorbantes :

Pour évaluer les propriétés d'absorption dans la région 290 -350 nm des composés préparés, nous avons enregistré les spectres UV-visible des principaux produits dans le chloroforme (figure III-21). Tous les composés présentent une forte absorption au environ de 341.5 nm qui est attribuée à la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ du groupe carbonyle fortement conjugué et lié au groupement hydroxyle en position ortho par une liaison hydrogène, sauf dans le cas du 2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone qui a une maximum d'absorption à une longueur d'onde inférieure. Cette dernière confirme que l'absorption dans la région UV A, UV B est assurée par l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire. D'après les courbes d'absorption on déduit que la présence d'un groupement attracteur dans la position 4' donne un maximum d'absorption et un coefficient d'extinction molaire plus élevés que dans le cas d'un groupement donneur.

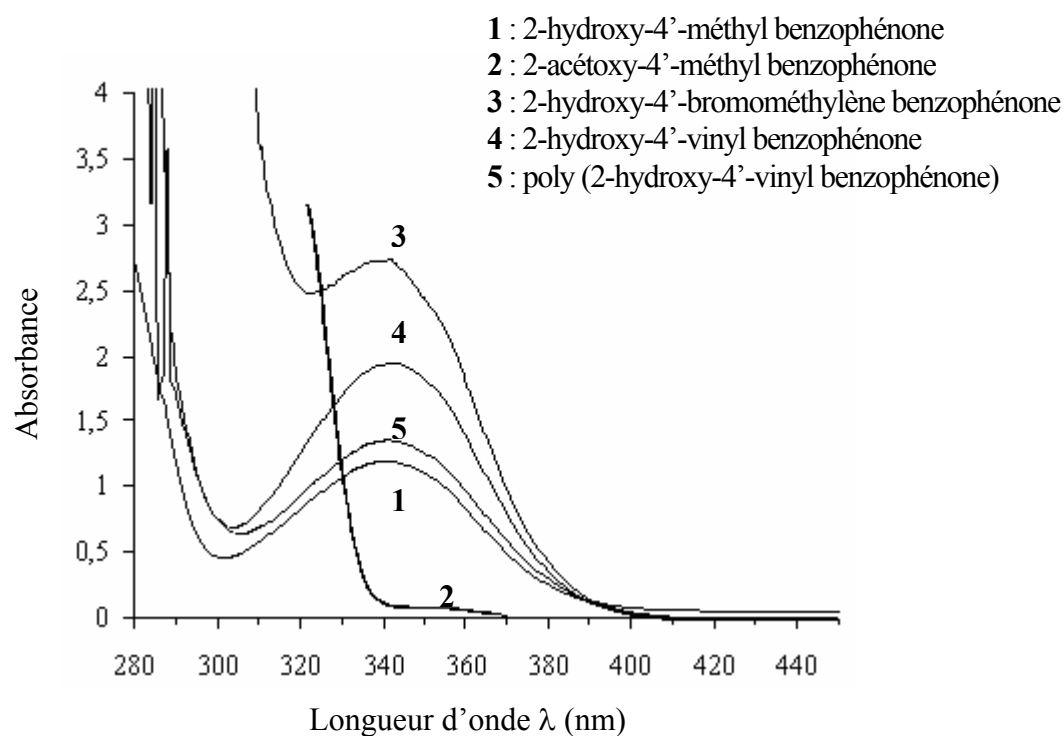


Figure III-21 : Spectres d'absorption UV-visible des photostabilisants

Les longueurs d'onde des maximums d'absorption et les coefficients d'extinction molaire des produits préparés sont présentés dans le tableau 10.

Tableau 10

Longueurs d'onde des maximums d'absorption et les coefficients d'extinctions enregistrés dans le chloroforme.

	Longueurs d'onde λ (nm)	Coefficients d'extinction ε (l.mole ⁻¹ .cm ⁻¹)	Concentration C (mole/l)
<i>2-hydroxy-4'-méthyl benzophénone</i>	341.5	3961.67	$3 \cdot 10^{-4}$
<i>2-acétoxy-4'-méthyl benzophénone</i>	/	/	$3 \cdot 10^{-4}$
<i>2-hydroxy-4'- bromométhylène benzophénone</i>	341.5	9142.67	$3 \cdot 10^{-4}$
<i>2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone</i>	342.5	6493.67	$3 \cdot 10^{-4}$
<i>Poly (2-hydroxy-4'- vinyl benzophénone)</i>	341.5	$21.27 \text{ l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$6.35 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$

Sur ce tableau on remarque que la nature du substituant en position 4' a peu d'influence sur la longueur d'onde maximale d'absorption mais a un effet non négligeable sur les coefficients d'extinction molaires. Ainsi, ces composés montrent une forte absorption dans le domaine 300 – 380 nm qui est très utile et efficace pour la protection des matériaux polymères contre l'effet des radiations ultraviolettes du soleil.

CONCLUSION

La synthèse des photostabilisants est un domaine de recherche largement exploré présentant un intérêt fondamental, notamment, dans le cas des absorbeurs UV. A partir des travaux déjà réalisés dans ce domaine, il nous a paru intéressant de centrer notre étude sur la synthèse des absorbeurs UV à base de 2-hydroxybenzophénone. Selon les applications en milieu extérieur, le choix de la structure de ces produits a été guidé par deux conditions : améliorer l'efficacité de stabilisation et augmenter la durabilité de l'absorbeur UV dans les matériaux polymères.

Ce travail a permis d'obtenir deux catégories de photostabilisants :

- Un photostabilisant monomère facile à incorporer dans une chaîne de polymère avec formation des liaisons covalentes et à proportions variables selon la durée de vie souhaitée du polymère.
- Un photostabilisant polymère avec une masse moléculaire relativement élevée.

La préparation de ces photostabilisants a été réalisée selon une stratégie de synthèse simple et efficace avec un nombre réduit d'étapes, tout en opérant dans des conditions classiques.

L'analyse des résultats obtenus au cours de ce travail nous a permis de tirer les observations suivantes :

- Les photostabilisants préparés ont une forte absorption dans le domaine UV-B, qui est confirmée par spectroscopie UV-visible.
- La protection des polymères par ce type de photostabilisant est attribuée au phénomène d'absorption et de dissipation d'énergie du rayonnement UV.
- L'absorption et la dissipation d'énergie sont assurées par l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement carbonyle et l'hydrogène phénolique situé en position ortho.

- Le photostabilisant vinylique permet son incorporation facile dans la matrice polymère en formant des liaisons covalentes par copolymérisation ou par greffage d'une part et par création de phénomène d'enchevêtrement et d'interpénétration entre la matrice polymère et le polymère photostabilisant d'autre part, ce qui assure une meilleure durabilité de ces photostabilisants dans les matériaux polymères.

L'identification et la caractérisation des différentes structures des produits synthétisés et les différents précurseurs ont été effectuées en utilisant les techniques d'analyses spectroscopiques (IR, UV, RMN ^1H et ^{13}C) et de spectrométrie de masse.

Recommandations et perspectives :

Bien que les deux photostabilisants monomère et polymère ont été élaborés, l'étude reste certainement incomplète et inachevée. Elle sera approfondie par l'étude de la stabilisation et l'évaluation de l'efficacité de protection de ces produits par rapport aux stabilisants courants dans différents polymères lors des vieillissements naturel et artificiel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- Svetlana I. Kuzina, Alfa I. Mikhailov. Photooxidation of polymers 4. The dual mechanism of polystyrene photooxidation: a hydroperoxide and a photochain one. *Europ. Polym. J.* Vol 37 (2001) 2319-2325.
- 2- H. Pasch, K. F. Shuhaibar, S. Attari. A comparative study on polymers containing different ultraviolet stabilizer moieties. *J. Appl. Sci.* Vol 42 (1991) 263-271.
- 3- R. G. Hauserman, M. Johnson. Diffusion of stabilizers in polymers. III: 2, 4-dihydroxybenzophenone and 2-hydroxy -4-octoxybenzophenone in polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol 20 (1976) 2533-2539.
- 4- J. Luston, V. Pastusakova, F. Vass. Effect of phase transitions on the volatility of UV absorbers from polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol 47 (1993) 555-562.
- 5- H. Seliger, E. Happ, A. Cascaval, L. Birsa, T. Nicolaescu. Synthesis and characterization of new photostabilizers from 2, 4-dihydroxybenzophenone. *Europ. Polym. J.* Vol 35 (1999) 827-833.
- 6- Naichun Liu, Jiang Qing Pan, Wayne W. y. Lau. Preparation and properties of new monomeric light stabilizers. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 63 (1999) 71-77.
- 7- B. Pawelke, Cs. Kosa, S. Chmela, W. D. Habicher. New stabilizers for polymers on the basis of isophorone diisocyanate. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 68 (2000) 127-132.

- 8- Takuya Mitsuoka, Ayako Torikai, Kenji Fueki. Wavelength sensitivity of the degradation of poly (methyl methacrylate). J. Appl. Polym. Sci. Vol 47 (1993) 1027-1032.
- 9- F. Ranogajec, M. Mlinac-Misac. Improvement of polymer stability by radiation grafting. Rad. Phys. Chem. Vol 71 (2004) 227-231.
- 10- C. Decker, S. Biry, K. Zahouily. Photostabilization of organic coatings. Polym. Degrad. Stab. Vol 49 (1995) 111-119.
- 11- Pieter Gijsman, Guido Meijers, Giacomo Vitarelli. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. Polym. Degrad. Stab. Vol 65 (1999) 433-441.
- 12- J. Pospisil, Z. Horak, J. Pilar, N. C. Birmingham, H. Zweifel, S. Nespurek. Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilizers in thermal oxidation. Polym. Degrad. Stab. Vol 82 (2003) 145-162.
- 13- Christian Decker. Photostabilization of poly (vinyl chloride) by protective coatings. J. Vinyl. Add. Techn. Vol 7 No 4 (2001) 235-243.
- 14- Christian Decker. Photostabilization of poly (vinyl chloride) by protective coatings. J. Vinyl. Add. Techn. Vol 7 No 4 (2001) 235-243.
- 15- Duncan M. Price, Michael Hawkins. Vapour pressures of hydroxybenzophenone UV absorbers. Thermochimica Acta. Vol 329 (1999) 73-76.
- 16- C. Decker, K. Zahouily. Photostabilization of polymeric materials by photoset acrylate coatings. Rad. Phys. Chem. Vol 63 (2002) 3-8.

- 17- J. F. Westlake, M. Johnson. Diffusion of stabilizers in polymers. I: 2, 4-dihydroxybenzophenone in polyolefins. J. Appl. Polym. Sci. Vol 19 (1975) 319-334.
- 18- Gum Ju Sun, Hee Jung Jang, Shinyoung Kaang, Kyu Ho Chae. A new polymeric HALS: preparation of an addition polymer of DGEBA–HALS and its photostabilizing effect. Polym. Vol 43 (2002) 5855-5863.
- 19- M. Scoponi, M. Kaci. Photostabilization mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications. Polym. Vol 41 (2000) 7969-7980.
- 20- A. L. Andradý, S. H. Hamid, X. Hu, A. Turikai. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. J. Photochem. Photobiol. B: Biol. Vol 46 (1998) 96-103.
- 21- A. L. Andradý, S. H. Hamid, A. Turikai. Effects of climate change and UV-B on materials. Photochem. Photobiol. Sci. Vol 2 (2003) 68-72.
- 22- Luis Pimentel Real, Adélia Pereira Pocha, Jean-Luk Gardette. Artificial accelerated weathering of poly (vinyl chloride) for outdoor application: the evolution of the mechanical and molecular properties. Polym. Degrad. Stab. Vol 82 (2003) 235-243.
- 23- Vladimir Bojinov, Ivo Grabchev. Synthesis and application of new combined 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-2-hydroxybenzophenone. 1, 3, 5-triazine derivatives as photostabilizers for polymer materials. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. Vol 146 (2002) 199-205.
- 24- Jiang Qing Pan, Wayne W. y. Lau, Z. F. Zhang, X. Z. Hu. Synthesis and properties of new UV – absorbers with higher MW. Polym. Degrad. Stab. Vol 53 (1996) 153-159.

- 25- Vladimir Bojinov, Ivo Grabchev. Synthesis and properties of new adducts of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine and 2-hydroxyphenylbenzotriazole as polymer photostabilizers. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. Vol 150 (2002) 223-231.
- 26- Susha R. Menon, Chetan G. Patel, Jayant S. Parmar. Synthesis and studies of ultraviolet light absorbing resins. Die. Angew. Chem. Vol 189 (1991) 87-95. N° 3177.
- 27- Ramisinh J. Parmar, Sanjay Saxena, Jayant S. Parmar. Copolymerization of UV-absorbers II. Die Angew. Makromol. Chem. Vol 259 (1998) 1-5. N° 4365.
- 28- Jiang Qing Pan, Wayne W. y. Lau, J. Lin, K. L. Tan, S. h. Goh. Synthesis and characterization of new monomers containing UV-absorber function. Polym. Degrad. Stab. Vol 49 (1995) 231-237.
- 29- Hiroyoshi Kamogaw, Masato Nanasawa, Yukio Uehara. Facile syntheses of 2, 4-dihydroxybenzophenone derivatives with polymerizable vinyl groups. J. Polym. Sci. Vol 15 (1977) 675-677.
- 30- K. Allmer, A. Hult, B. Ranby. Surface modification of polymers. IV: UV initiated degradation of polymers with stabilizers grafted onto the surface. J. Polymer Sci, Part A: Polym. Chem. Vol 27 (1989) 3419-3427.
- 31- Kenneth Ekman, Lars Ekholm and Jan. H. Nisman. Preparation of a novel HALS polypropylene stabilizer. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Vol 33 (1995) 2699-2703.
- 32- J. Pospisil, S. Nespurek. Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. Prog. Polym. Sci. Vol 25 (2000) 1261-1335.

- 33-** Jacques Sampers. Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 76 (2002) 455-465.
- 34-** L. F. E. Jacques. Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings. *Prog. Polym. Sci.* Vol 25 (2000) 1337-1362.
- 35-** P. Dubois. Plastiques modernes. *Plastophysicochimie*. Tome I. Chapitre XIII (1968).
- 36-** Fabrice Goubin. Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération. Thèse de doctorat (2003). Université de Nantes - France.
- 37-** P. Pichap. Photochimie et Environnement. *Photochimie* 94. L'Actualité Chimique. Supplément au N° 7. Décembre 1994. P 64-82.
- 38-** Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchal. *Traité des matériaux. Chimie des polymères. Synthèse Réactions, Dégradation*. Tome 13. Chapitre 10. EPFL-éditeur-Lausane-Suisse (1996).
- 39-** T. Caykara, O. Güven. UV degradation of poly (methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 65 (1999) 225-229.
- 40-** Fairouz Aberkane. Synthèse et caractérisation des photostabilisants contenant le motif 2-hydroxybenzophenone. Mémoire de magister (2005). Université de Batna.
- 41-** Tahar Bendaikha. Photopolymérisation réticulante de macromères multifonctionnels. Comportement photochimique de réseaux

polyacryliques tridimensionnels. Thèse de doctorat es Sciences Physiques (1986). Université de Haute – Alsace - France.

- 42-** Catherine L. Moad, Donald J. Winzor. Quantitative characterization of radiation degradation in polymers by evaluation of scission and cross-linking yields. *Prog. Polym. Sci.* Vol 23 (1998) 759-813.
- 43-** H. D. Hoekstra, J. L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, J. Verdu. UV-exposure of stabilized and non stabilized HDPE films: physico-chemical characterisation. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 49 (1995) 251-262.
- 44-** F. Gugumus. Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 39 (1993) 117-135.
- 45-** F. Gugumus. New trends in polymer photostabilization. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 40 (1989) 255-317.
- 46-** S. Chmela, P. Lajoie, P. Hrdlovic, J. Lacoste. Combined oligomeric light and heat stabilizers. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 71 (2001) 171-177.
- 47-** R. Arnaud, J. L. Gardette, J. Lacoste, A. Rivaton. Photoprotection des matériaux polymères synthétiques. *Photochimie 94. L'Actualité Chimique. Supplément au N° 7. Décembre 1994.* P 134-147.
- 48-** Andrew D. Scully, Kenneth P. Ghiggino. Ultrafast processes in photoirradiated polymers and polymer additives. Chapitre 15. pp 219-237. in *Current Trends in Polymer Photochemistry*. Edit. N. S. Allen, M. Edye, I. R. Bellobono, E. Selli, Ellis Horwood. 1995. First edition.
- 49-** J. E. Pickett. Permanence of UV absorbers in plastics and coating. *Handbook of Polymer Degradation. Second Edition.* S. H. Hamid. Published by Marcel Decker in 1998.

- 50-** Peter F. McGarry, Steffen Jockusch, Yoshihisa Fujiwara, Nikolas A. Kaprinidis, Nicholas J. Turro. DMSO solvent induced photochemistry in highly photostable compounds. The role of intermolecular hydrogen bonding. *J. Phys. Chem. A*. Vol 101 (1997) 764-767.
- 51-** Peter McGarry, Cyril Heitner, John Schmidt, Andrew Rodenhiser, R. St. John Manley, Glen Cunkle, Thomas Thompson. A dramatic solvent effect on high-yield pulp yellowing inhibition for a benzophenone-based ultraviolet absorber. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* Vol 151 (2002) 145-155.
- 52-** Andrzej L. Sobolewski, Wolfgang Domcke. On the mechanism of rapid non radiative decay in intramolecularly hydrogen bonded Π systems. *Chem. Phys. Lett.* Vol 300 (1999) 533-539.
- 53-** Jerzy Zakrzewcki, Jan Szymanowski. 2-hydroxybenzophenone UV-absorbers containing 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine (HALS) group – benzylation of corresponding phenol derivatives. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 67 (2000) 279-283.
- 54-** Jerzy Zakrzewcki, Jan Szymanowski. 2-hydroxybenzophenone UV-absorber containing 4, 4, 5, 5-tetramethylimidazolidine fragment. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 72 (2001) 109-113.
- 55-** Jerzy Zakrzewcki, Jan Szymanowski. A convenient modification of 2-hydroxybenzophenone UV-absorbers. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 65 (1999) 425-432.
- 56-** Direct Fries reaction of resorcinol with benzoic acids catalyzed by zeolithe H-beta. *J. Appl. Catalys A: General.* Vol 97 (1993) 87-102.

- 57-** H. Vanbekkum. Studies in surface science and catalysis: Introduction to zeolithe science and practice. (1991).
- 58-** Marcel Chavanne, Armand Jullien, Gatton J. Beaudoin, Eddy Flamand. Chimie organique expérimentale. 2^e édition. (1991). Modulo Editor -Canada-
- 59-** Vogel's Textbook of practical organic chemistry. Qualitative organic analysis. 1978.
- 60-** M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Goyoy, L. Jullien, S. Pacin. Chimie organique expérimentale. Ed. Hermann (1987) Paris.
- 61-** Basic one- and two dimensional NMR spectroscopy. Horst Friebolin. VCH Verlagsgesellschaft (1991) Germany.
- 62-** Spectroscopic methods in organic chemistry. Dudley H. Williams, Ian Fleming. Fifth edition (1995).

RESUME

Les matériaux polymères, synthétiques et naturels, présentent un inconvénient majeur pour l'application en milieu extérieur en raison du vieillissement, qui conduit à la détérioration de leurs propriétés physiques, mécaniques et esthétiques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'effet simultanée du soleil, de la chaleur, de l'oxygène et de l'humidité.

Afin de surmonter ou de réduire au minimum ce problème, et surtout l'effet néfaste des radiations solaires et particulièrement ultraviolettes, l'addition de photostabilisants aux matériaux polymères est la méthode appliquée la plus efficace.

Le but principal de ce travail est de synthétiser des photostabilisants de masse moléculaire relativement élevée pouvant limiter le problème de migration et d'évaporation. Pour cette raison, nous avons réalisé la synthèse de deux types de photostabilisants à base de 2-hydroxybenzophénone : un photostabilisant monomère qui peut être incorporé dans le squelette polymère par formation de liaisons covalentes et un photostabilisant polymère qui assure sa durabilité dans le polymère par les effets d'enchevêtrements et d'interpénétrations entre les chaînes.

Le processus de stabilisation des absorbeurs UV élaborés est lié à la formation de liaisons hydrogènes intramoléculaires qui permettent à ces composés d'absorber les radiations ultraviolettes endommageantes contenues dans le spectre solaire (radiation UV A et UV B) et de dissiper l'énergie absorbée d'une manière non radiative ou radiative inoffensive.

L'identification et la caractérisation des différentes structures des composés préparés ont été effectuées par diverses méthodes d'analyses spectroscopiques (IR, UV, RMN) et de spectrométrie de masse.

ملخص

تتأثر مواد البلمر الطبيعية والاصطناعية بشكل التحطم الطبيعي وهذا عند استعمالها في الوسط الخارجي وتعرضها للعوامل الطبيعية كأشعة الشمس، الحرارة، الأكسجين والرطوبة مما يؤدي إلى تلف في خواصها الفيزيائية، الميكانيكية والجمالية.

من أجل تجنب هذا المشكل أو التقليل منه أقصى ما يمكن، تعتبر إضافة مواد مثبتة ضوئية هي الطريقة المثلى والفعالة المتبعة لحماية مواد البلمر خاصة فيما يتعلق بالفعل الضار لأشعة الشمس وبالتحديد الأشعة فوق البنفسجية.

أظهرت الأبحاث الأهمية والفعالية الكبيرة لهذه المواد المثبتة لكن للأسف تتبخر بسهولة بعد هجرتها إلى سطح البلمر. سبب الهجرة والتبخر يعود في نفس الوقت إلى الكتلة الجزيئية الضعيفة للمواد المثبتة المستعملة وإلى عدم ألقتها مع مواد البلمر، مما ينقص من فعاليتها في التثبيت مع مرور الوقت.

إذن من أجل وضع حد لمشكل الهجرة والتبخر كان هدفنا الأساسي من هذا العمل هو تصنيع مثبتات ضوئية ذات كتلة جزيئية كبيرة. لهذه الغاية قمنا بتصنيع نوعين من المثبتات الضوئية تتضمن في هيكلها البنية 2-هيدروكسي بنزوفينون، أحدهما على شكل مونومر مثبت، يمكن إدخاله في سلاسل البلمر بواسطة روابط تكافؤية، والآخر على شكل بلمر مثبت يضمنديمومته في البلمر المراد تثبيته عن طريق تداخله وتشكيله لعقد مع سلاسل هذا البلمر.

عملية التثبيت لهذه المثبتات الضوئية المصنعة يعود إلى وجود رابطة هيدروجينية داخل الجزيء التي تسمح لهذه المركبات بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية الهادمة ثم تبديد الطاقة الممتصة على شكل طاقة حرارية أو شكل آخر من الأشعة غير الهادمة.

التعرف والتأكد من الصيغ الكيميائية لمختلف المركبات المحصل عليها تر بالاستعانة بالطرق الطيفية التحليلية كمطيافية تحت الحمراء، مطيافية فوق البنفسجي، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون ومطيافية الكتلة...