

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

N° d'Ordre

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : chimie organique

Thème

Synthèse , caractérisation et activité antibactérienne et antioxydante d'un dérivé coumarinique catalysés par l'APTS ,H₂SO₄ et la Maghnite H⁺

Présenté par :

- Bennedjadi Djihane
- Kellal Ahlem

Soutenu le :25/06/2024

Devant le jury composé de :

Présidente	Mme. MOSTEFAI ASMAA	Pr Université UMTS
Examinatrice	Mme. MILOUDI SAFIA	MCB Université UMTS
Examinatrice	Mme. AYAT MOULKHEIR	MCA Université UMTS
Rapporteur	Mme. CHABANI MALIKA	MCB Université UMTS
Membre invité	Mr. BOUDOU FAROUK	Dr Université UMTS

Année universitaire 2023/2024

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université Dr Moulay Tahar Saida sous la direction de Madame CHABANI MALIKA. Elle a dirigé ce travail avec beaucoup de compétence et de qualité humaine. Ses connaissances et ses excellents conseils nous ont été précieux. Nous tenons à la remercier sincèrement et lui exprimer toute notre gratitude et notre reconnaissance pour, sa disponibilité, sa confiance, son expérience qui ont permis l'accomplissement de ce travail.

*Nous sommes très honorées par Madame. **MOSTEFAI ASMAA** D'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Nous la prions de croire à notre profonde gratitude.*

*Nous remercions vivement Madame **MILOUDI SAFIA** pour avoir bien voulu faire partie du jury*

*Nos remerciements vont aussi à Madame **AYAT MOULKHEIR** pour avoir voulu juger ce travail.*

Nos remerciements vont également :

*À Monsieur **BOUDOU FAROUK** pour sa gentillesse et son aide ‘*

A l'ensemble des enseignants que nous avons eus durant tout notre parcours universitaire

Nous tenons à remercier toute la promotion de chimie organique et nos amis, qui nous ont permis de passer des moments très agréables, sympathiques et enrichissants.

Nous remercions en fin tous ceux qui nous ont apporté aide et conseils pendant tout notre travail.

*Enfin, nous exprimons nos remerciements, les plus sincères aux nombreuses personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail. A leur tête Monsieur **BENMHAMED ELHADJ**.*

Dédicaces

Tout d'abord, je remercie dieu, notre créateur de m'avoir donné la force , la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste .

Je dédie ce travail à mon père que je le remercie énormément pour tous ses efforts, ses précieux conseils et pour son assistance et sa présence dans ma vie.

À ma mère, la source de la lumière qui guide mes routes et m'emmène au chemin de la réussite.

À mes chères sœurs Maroua et Nour El-houdda pour leur encouragement dans ma vie.

À mes tantes, mes cousines et toute ma famille.

À ma compagne dans ce projet Ahlem.

À tous mes enseignants sans exception.

Enfin, j'offre mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont soutenu dans l'accomplissement de ce travail.

Djihane

Dédicaces

Du profond de mon cœur et avec tous mes sentiments de respect, je tiens à remercier DIEU de m'avoir donné la force et le courage.

Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté :

A mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et mon bonheur ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin, ma moitié,

Maman Djamila.

A celui qui m'a fait une femme, ma source de vie, d'amour et d'affection, à mon support qui était toujours à mes cotés pour me soutenir et m'encourager,

Papa Ali.

A mon cher frère Mohamed pour l'amour qu'il me réserve.

*A l'homme de ma vie mon exemple eternal à celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce travail, mon cher mari **OUSSAMA.***

*A ma sœur **Chourouk** qui n'a pas cessée de m'encourager et soutenir tout au long de mes études.*

*A mon adorable petite sœur **Hanaa** qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour tout la famille.*

*A mon encadreur **Mdm Chabani malika** pour ses précieux conseils son professionalism et sa disponibilité sa patience.*

*A mon binome et ma soeur **Djihane** pour son soutien moral sa compréhension tout au long de ces 5 années .*

*A toute la famille **KELLAL***

*A ma belle famille **BOUDERBALA***

Tout ceux qui m'aiment et que j'aime

Ahlem

Liste des abréviations

APTS: acide para toluène sulfonique

CMI : Concentration Minimale Inhibitrice

UV : Ultra violet

IR :Infrarouge.

Magh H⁺ : Maghnite-H+ .

RMN : Résonance magnétique nucléaire

I : taux d'inhibition

IC 50 :Concentration inhibitrice à 50%.

Tf : température de fusion

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I Etude bibliographique	
I-Introduction	6
II-1 Historique de la coumarine	6
II-2 Définition	6
II-3 Diversité structurale des coumarines	7
II-3-1 Coumarines simples.....	7
II-3-2 Coumarines complexes	8
II-3-2-1 Isocoumariniques.....	8
II-3-2-2 Furanocoumarine.....	8
II-3-2-3 Pyranocoumarine.....	9
II-4 Application de la coumarine	10
II-4-1 Coumarine et ses dérivés en médecine.....	10
II-4-2 Coumarine et ses dérivés en cosmétique.....	10
II-5 Synthèse de la coumarine.....	10
II-5-1 Réaction de Perkin.....	10
II-5-2 Réaction de Pechmann	11
II-5-3 Réaction de Knoevenagel	11
II-6 Coumarines et ses dérivés	13
II-6-1 Synthèse des coumarines par la réaction de Pechmann	13

II-6-2 Synthèse des coumarines par la réaction de Perkin	13
II-6-3 Synthèse des coumarines par la réaction de Knoevenagel.....	13
III-Colorants	14
III-1 Propriétés des colorants	14
III-2 Structure chimique des colorants	15
III-2-1 Chromophores.....	15
III-2-2 Auxochromes.....	15
III-3 Classification des colorants.....	15
III-3-1 Classification selon la structure chimique.....	15
III-3-1-1 Colorants azoïques.....	15
1-Diazotation et coppulation.....	16
III-3-1-2 Colorants anthraquinoniques	16
III-3-1-3 Colorants indigoïdes.....	17
III-3-1-4 Colorants nitrés et nitrosés.	17
III-4 Application des colorants	18
III-4-1 Application industrielles.....	18
III-4-2 Applications alimentaires	19
 Chapitre II Synthèse et caractérisation d'un dérivé de la coumarine Catalysé par l'APTS , H ₂ SO ₄ et la Maghnite H ⁺ et d'un colorant azoïque	
I-Introduction.....	23
Première partie	23

II- Définition d'un catalyseur.....	23
II-1 Différents types de catalyse	23
II-1-1 Catalyse homogène	23
A -Catalyseurs acides.....	23
B -Catalyseurs basiques.....	24
II-1-2 Catalyse hétérogène	24
II-2 Intérêt des catalyseurs dans le domaine industriel	24
III- Généralités sur les argiles	24
III-1 Domaines d'utilisations des argiles	25
III-2 Critères de classification de l'argile	25
III-3 Structure cristallographique des argiles.....	26
III-3-1 Couche octaédrique.....	26
III-3-2 La couche tétraédrique.....	26
IV- Montmorillonite	30
IV-1 Structure de la Montmorillonite	30
V- Bentonite	30
V-1 Propriétés de la Bentonite	31
V-2 Utilisation de la Bentonite	32
V-3 Activation acide de la Bentonite	32
Deuxième Partie	33
I-Introduction.....	33

Partie Expérimentale	33
II-Préparation des catalyseurs	33
II-1- Préparation d'APTS	34
II-2 Préparation de la Maghnite-H⁺	35
III-Synthèse du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine catalysée par l'acide para toluène sulfonique	35
III-1 -Protocole opératoire	35
IV-Synthèse du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine catalysée par le H₂SO₄..	38
IV-1 Protocole opératoire	38
V- Synthèse du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine catalysée par La Maghnite-H⁺.....	40
V-1 Protocole opératoire.....	40
VI-Synthèse d'un colorant azoïque:.....	45
 Chapitre III Activité antibactérienne et antioxydante d'un dérivé coumarinique	
I-Introduction	54
II-1 Etude de l'activité antibactérienne des coumarines	54
II-2 Méthodes d'évaluation de l'activité antimicrobienne	54
II-2-1 Méthode de disques	54
II-2-2 Réalisation de l'antibiogramme.....	54
II-2-3 Méthode de dilutions	55
II-2-4 Détermination des CMI	55
II-3 Évaluation de l'activité antibactérienne.....	55
III Activité anti oxydante.....	58

III-1 Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante	58
III-2 Evaluation de l'aptitude du composé à piéger des radicaux libres.....	58
III-3 Evaluation du pouvoir antiradicalaire par piégeage des radicaux libres.....	58
III-3-1 Principe	58
III-4 Etude comparative entre les taux d'inhibition des produits synthétisés A et B..	59
Conclusion Générale.....	63
Annexe.....	65

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau 1 : Influence de temps sur le rendement.....	35
Tableau 2 : Influence de la quantité du catalyseur sur le rendement.....	38
Tableau 3 : Influence du temps sur le rendement à 5% du catalyseur.....	41
Tableau 4 : Influence du temps sur le rendement à 8% du catalyseur.	41
Tableau 5 : Influence du temps sur le rendement à 15% du catalyseur.	42
Tableau 6 : Influence du temps sur le rendement à 20% du catalyseur.....	42
Tableau 7 : Influence du temps sur le rendement à 25% du catalyseur.	42
Tableau 8 : Influence de la quantité du catalyseur sur le rendement.....	43
Tableau 9 :Rendement du différent colorants synthétisé A' ,B' , C'	48

Chapitre III

Tableau 1 : Analyse comparative des zones d'inhibition (mm) des produits synthétisés contre les souches de micro-organismes testée.....	55
--	-----------

Liste des figures

Chapitre I

Figure1: Plante fève tonka.....	6
Figure2 : Structure chimique de la coumarine	7
Figure3: Structure chimique d'une coumarine simple.....	7
Figure4 : Structure chimique d'isocoumarine.....	8
Figure5 : Structure chimique de furanocoumarine.....	8
Figure6 : Structure chimique de type psoraléne.....	8
Figure7 : Structure chimique de type angélique.....	9
Figure8 : Structure chimique de pyranocoumarine.....	9
Figure9 : Structure chimique de type xanthylétine.....	9
Figure10 : Structure chimique de type séléline.....	9
Figure11 : Esters de l'acide coumarin -3-carboxylique.....	12
Figure 12: Structure chimique de l'azobenzène.....	16
Figure13 : Squelette indigoïde.....	17
Figure14 : Structure de base des colorants nitrés et nitrosés.....	18

CHAPITRE II

Figure 1: Représentation des tétraèdres et des octaèdre.....	26
Figure 2 : Représentation schématique des deux types de couches octaédriques :	
(a) = trioctaédrique ; (b) = dioctaédrique.....	26

Figure 3 : Représentation schématique de la structure de kaolinite.....	27
Figure 4 : Représentation schématique de la structure de l'illite.....	28
Figure 5: Représentation schématique de la structure de chlorite.....	28
Figure 6 : Structure d'une montmorillonite.....	10
Figure 7 : Structure tétraédrique de la Montmorillonite.....	31
Figure 8: Structure octaédrique de la Montmorillonite.....	31
Figure 9 : Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine A.....	38
Figure 10 : Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine B.....	41
Figure 11 : Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine C.....	46
Figure 12 : Spectre IR du colorant azoïque synthétisée.....	51

CHAPITRE III

Figure 1 : Activité antimicrobienne des produits synthétisés contre (A, et B) Escherichia coli ATCC 25922, (C et D) Listeria monocytogenes.....	58
--	-----------

Liste des schémas

CHAPITRE I

Schéma 1 : Mécanisme réactionnel de Perkin.....	11
Schéma2 : Mécanisme réactionnel de Pechmann.....	11
Schéma3 : Mécanisme réactionnel de la condensation de Knoevenagel.....	12
Schéma4 : Condensation de Pechmann à partir du phénol.....	13
Schéma5 : Synthèse des coumarines par la réaction de Perkin.....	13
Schéma6 : Synthèse des coumarines par la réaction de Knoevenagel.....	14
Schéma7 : Mécanisme réactionnel de diazotation et copulation.....	16
Schéma8 : Squelette anthraquinoniques.....	17

CHAPITRE II

Schéma1 : Mécanisme réactionnel de l'APTS.....	34
Schéma2 : Mécanisme réactionnel du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarin A.....	36
Schéma3 : Mécanisme réactionnel du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarin B.....	39
Schéma4 : Mécanisme réactionnel du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarin C	44

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction générale

Les composés organiques synthétiques, inspirés de la nature tels que les hétérocycles sont des produits utilisés non seulement dans le domaine de la recherche scientifique mais également pour une grande variété d'applications industrielles, en particulier dans l'industrie des médicaments, en agroalimentaire [1], et en cosmétique et en tant qu'intermédiaires dans la synthèse des insecticides [2,3].

Parmi les produits hétérocycliques les plus utilisés en industrie, la coumarine et ses dérivés qui présentent la particularité de posséder un groupement fonctionnel le pyran-2-one au sein de leurs structures. Qui offre des possibilités extrêmement variées de modifications chimiques.

En effet, Knoevenagel *et al.* [4] et Pechmann [5] ont employé la coumarine, comme produit de départ pour préparer le 7-hydroxycoumarine cependant, ces préparations font appel à des conditions de synthèse, parfois extrêmes, telles des catalyseurs et des solvants toxiques.

Afin de contourner ces conditions et trouver des résultats optimaux, notre premier objectif est la synthèse d'un dérivé de la coumarine, le 7-hydroxy,4-méthylcoumarine suivant la réaction de condensation type Knoevenagel, en utilisant une argile naturelle comme catalyseur appelé «Maghnite-H⁺» [6]. L'intérêt de celle-ci est, d'une part, sa capacité de résoudre des problèmes d'ordre écologiques et économiques et d'autre part, son utilisation dans des conditions douces, moins nocives et qui obéissent à quelques principes de la chimie verte.

Les objectifs que nous nous sommes fixés par la suite pour mener à bien ce travail s'articulent autour de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressés à une étude bibliographique exhaustive sur les différents travaux effectués sur la coumarine et ses dérivés leur importance dans divers domaines.

Le deuxième chapitre est consacré, dans une première partie, à la synthèse et la caractérisation du 7-hydroxy,4-méthylcoumarine qui sert à la préparation d'un colorant azoïque catalysés par l'acide para toluène sulfonique et H₂SO₄ d'une part et par la Maghnite H⁺ d'autre part, la seconde partie, est réservée à une étude comparative sur l'effet de ces catalyseurs sur le rendement à différents temps.

Introduction Générale

Le troisième chapitre a pour objectif d'évaluer l'activité biologique des différents produits synthétisés par l'étude de l'activité antibactérienne et antioxydante où nous avons évalué l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion des disques sur milieu gélosé puis déterminé la CMI pour les composés qui semblent actifs

L'activité anti-radicalaire ou antioxydante des différents composés chimiques a été évaluée in vitro, par le test du piégeage du radical DPPH*.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale qui récapitule notre travail.

Introduction Générale

Références :

- [1] L. Santana, E. Uriarte, H. González-Díaz, G. Zagotto, R. Soto-Otero, and E. Méndez-Álvarez, "A QSAR model for in silico screening of MAO-A inhibitors. Prediction, synthesis, and biological assay of novel coumarins," *J. Med. Chem.*, vol. 49, no. 3, pp. 1149–1156, **2006**.
- [2] M. J. Landrum *et al.*, "ClinVar: improvements to accessing data," *Nucleic Acids Res.*, vol. 48, no. D1, pp. D835–D844, **2020**.
- [3] A. Vogel, "Darstellung von Benzoesäure aus der Tonka-Bohne und aus den Meliloten-oder Steinklee-Blumen," *Ann. Phys.*, vol. 64, no. 2, pp. 161–166, **1820**.
- [4] N. N. Saha, V. N. Desai, and D. D. Dhavale, "A synthesis of new coumarin C-glycosyl derivatives," *J. Org. Chem.*, vol. 64, no. 5, pp. 1715–1719, **1999**.
- [5] Sethna S., Phadke R., *Organic Reactions*, R. Adams, Ed. Wiley, New York, vol. VII, p. 1, **1953**.
- [6] M. Belbachir, A. Bensaoula. 20030069446. April 10, **2001**

Chapitre I
Etude Bibliographique

I-Introduction :

Les hétérocycles occupent une place importante dans la chimie organique et constituent un champ intéressant pour la recherche de nouveaux médicaments. ainsi que diverses applications en agroalimentaire, et en cosmétique.

Parmi les produits hétérocycliques les plus utilisés en industrie, la coumarine et ses dérivés qui constituent une grande classe d'hétérocycles.

II-1 Historique de la coumarine :

La coumarine tire son nom de « kumaru » qui représente le nom de l'arbre de tonka , poussant en Amérique du sud. Cette molécule fut isolée de la fève tonka pour la première fois en 1820 par Vogel [1]. Sa découverte fut en 1856 par Friedrich Wöhler et Justus Liebig.

Elle fut synthétisée en 1868 par W.H. Perkin à partir de l'aldéhyde salicylique et d'un anhydride d'acide, à haute température en présence d'une base faible (CH_3COONa) [2].

La coumarine est le premier ingrédient synthétique qui fut incorporé dans un parfum.



Figure 1: Plante fève tonka.

II-2 Définition :

La **coumarine** est une substance naturelle organique odorante et aromatique. Elle est présente en quantités plus faibles dans plusieurs plantes comme la mélilot, la sauge sclarée et la lavande, on la trouve aussi dans le miel, le the vert [3]. elle est également contenue dans le céleri ,dans le Persil , la cannelle de Chine, les feuilles de Maïs ;Et encore dans l'aspérule et la Flouve odorantes. Plus d'un millier de coumarines naturelles ont été décrites. Elles sont très largement distribuées dans le règne végétal.

Elle est connue dans la nomenclature internationale UIPAC comme 2H-1-benzopyrane-2-one, La coumarine est un dérivé phénolique à noyau benzo-alpha-pyrone[4], proche des lactones.

Sa formule brute est : $C_9H_6O_2$.

Et sa structure chimique est :

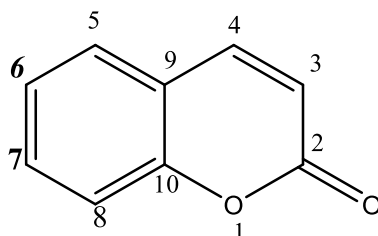


Figure 2 : Structure chimique de la coumarine .

Les coumarines et ses dérivés sont des composés organiques aromatiques contenant un cycle benzénique avec deux atomes d'hydrogènes adjacents remplacés par une chaîne de type lactone, formant un deuxième hétérocycle à six chaînons qui partage deux carbones avec le cycle benzénique.

II-3 Diversité structurale des coumarines :

Les coumarines sont substituées par un hydroxyle ou plus sur les six positions disponibles. La majorité des coumarines sont substituées en C-7 par un hydroxyle. Selon la nature des substituant sur leurs structures on peut classer les coumarines en cinq catégories [5].

II-3-1 Coumarines simples:

Les coumarines les plus répandues dans le règne végétal possèdent des Substitutions (OH ou OCH_3) en 6 et 7 [6].

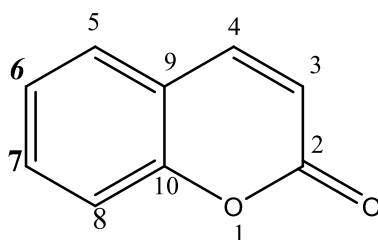


Figure 3: Structure chimique d'une coumarine simple.

II-3-2 Coumarines complexes :

Elles se trouvent sous forme complexes tricyclique soit par couplage ou bien par condensation [7] , tels que :

II-3-2-1 Isocoumariniques:

Ce type de coumarine est formé par des cycles benzéniques et α -isopirone. ils ont des substituants dans les positions 3, 6, 7 et 8.

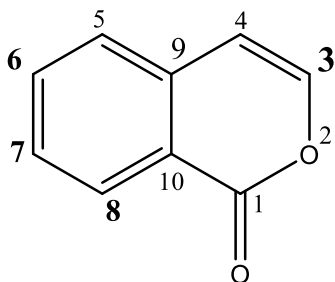


Figure 4 :Structure chimique d'isocoumarine.

II-3-2-2 Furanocoumarine:

Les furanocoumarines sont des molécules tricycliques, formées par le couplage du cycle coumarine avec le cycle furane, ce couplage permet de distinguer deux furocoumarines en position C6-C7 (type psoralène) ou en position C7-C8 type angélicinique.

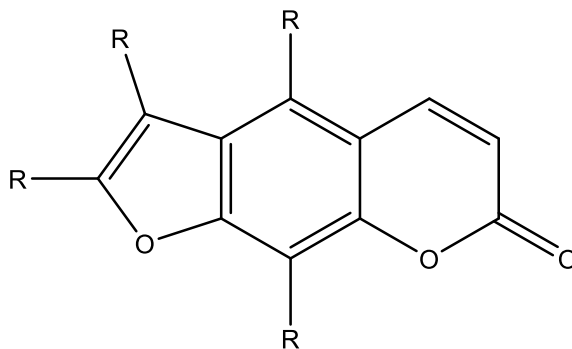


Figure5 : Structure chimique de furanocoumarine.

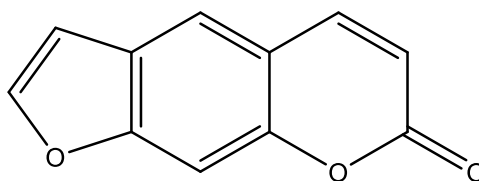


Figure 6 : Structure chimique de type psoralène.

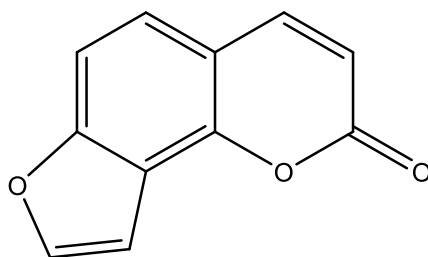


Figure 7 : Structure chimique de type angélique.

II-3-2-3 Pyranocoumarine:

Le pyranocoumarine est caractérisé par la condensation de la coumarine avec le cycle pyrane en position C6-C7. le prolongement en forme linéaire est défini par le type xanthylétine , le prolongement latérale en forme angulaire en position C7-C8 est définie par le type séléline, et visnadine[8].

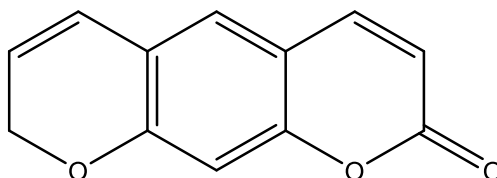


Figure 8 : Structure chimique de pyranocoumarine.

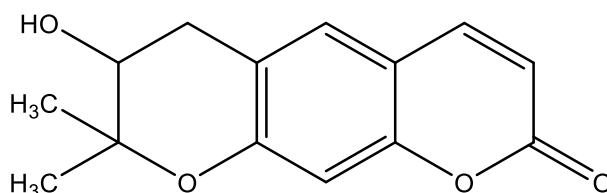


Figure 9 : Structure chimique de type xanthylétine.

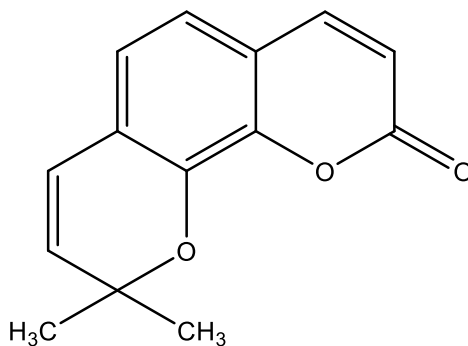


Figure 10 :Structure chimique de type séléline.

II-4 Application de la coumarine :

La coumarine et ses dérivés trouvent leurs applications dans divers domaines on cite entre autres :

II-4-1 Coumarine et ses dérivés en médecine :

L'activité enregistrée de la coumarine et de ses dérivés sont : des anti-tumorale, des anti-arythmique, des [antiinflammatoire](#), des [antiseptique](#), des [analgésiques](#) qui soulagent la [douleur](#) et sont désignés contre l'hypertension, l'ostéoporose et le [VIH](#). Ils sont également utilisés dans les traitements contre l'[asthme](#).

Elle est entre dans la composition de certains médicaments anti-œdémateux.

- Ils stimulent le drainage lymphatique[9] .
- Ils ont des propriétés anticancéreuses[10] , anti-métastatique sur le cancer de la prostate, mélanomes, cancer du rein [11].
- Les dérivés de la coumarine ont une activité anticoagulante.

II-4-2 Coumarine et ses dérivés en cosmétique :

La coumarine et ses dérivés sont des composés aromatiques odorants utilisés dans certains produits cosmétiques et ménagers tels que les parfums, les désodorisants d'intérieur, les crèmes de mains et visage, les huiles des cheveux et dans les shampoings antichute. et dans les produits naturels tels que l'huile essentielle de bergamote ont longtemps été utilisés comme photodynamisants dans les produits solaires (produits de brunissage).

II-5 Synthèse de la coumarine :

Mise à part La coumarine naturelle la coumarine artificielle a été synthétisé pour la première fois par le chimiste anglais Perkin en 1868 ensuite par Pechmann et en fin par Knoevenagel.

II-5-1 Réaction de Perkin:

La réaction de Perkin correspond à une condensation aldolique de l'anhydride acétique avec le salicylaldéhyde (ortho-hydroxybenzaldéhyde) en présence d'un sel alcalin de l'acide acétique [13] comme c'est indiqué dans le schéma réactionnel :

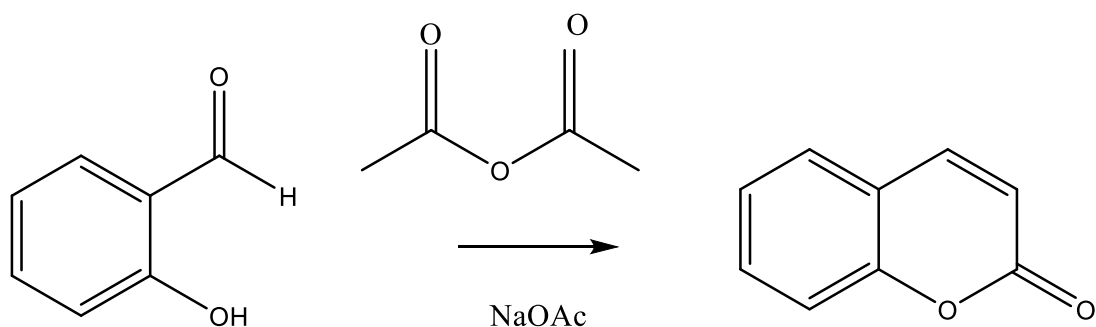


Schéma 1 : Mécanisme réactionnel de Perkin.

II-5-2 Réaction de Pechmann :

La réaction de Pechmann, consiste en d en milieu acide. Le mécanisme réactionnel implique une transestérification suivie d'une cyclisation selon FriedelCrafts en présence d' AlCl_3 comme catalyseur suivie d'une t d'une déshydratation [12], comme c'est montré dans le schéma réactionnel 2 :

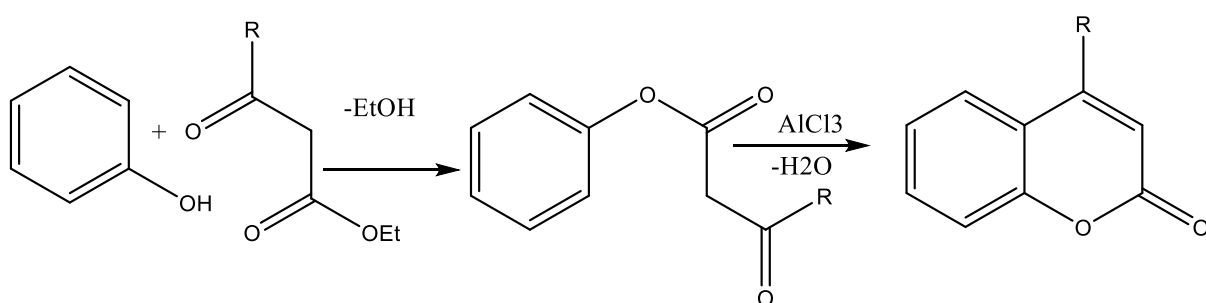


Schéma 2 : Mécanisme réactionnel de Pechmann.

II-5-3 Réaction de Knoevenagel :

La réaction de KNOEVENAGEL est une réaction apparentée à la condensation aldolique, faisant intervenir un aldéhyde et un composé à méthylène actif, comme par exemple l'acide malonique ou un ester de l'acide malonique, avec une base faible comme catalyseur [13]. Cette réaction conduit à la formation de produits, insaturés par déshydratation intramoléculaire.

Knoevenagel a réalisé une condensation entre le salicylaldéhyde et un ester malonique qui est le malonate d'éthyle qui est largement utilisé pour synthétiser des esters de l'acide coumarine-3-carboxylique [14], comme c'est illustré dans le schéma réactionnel

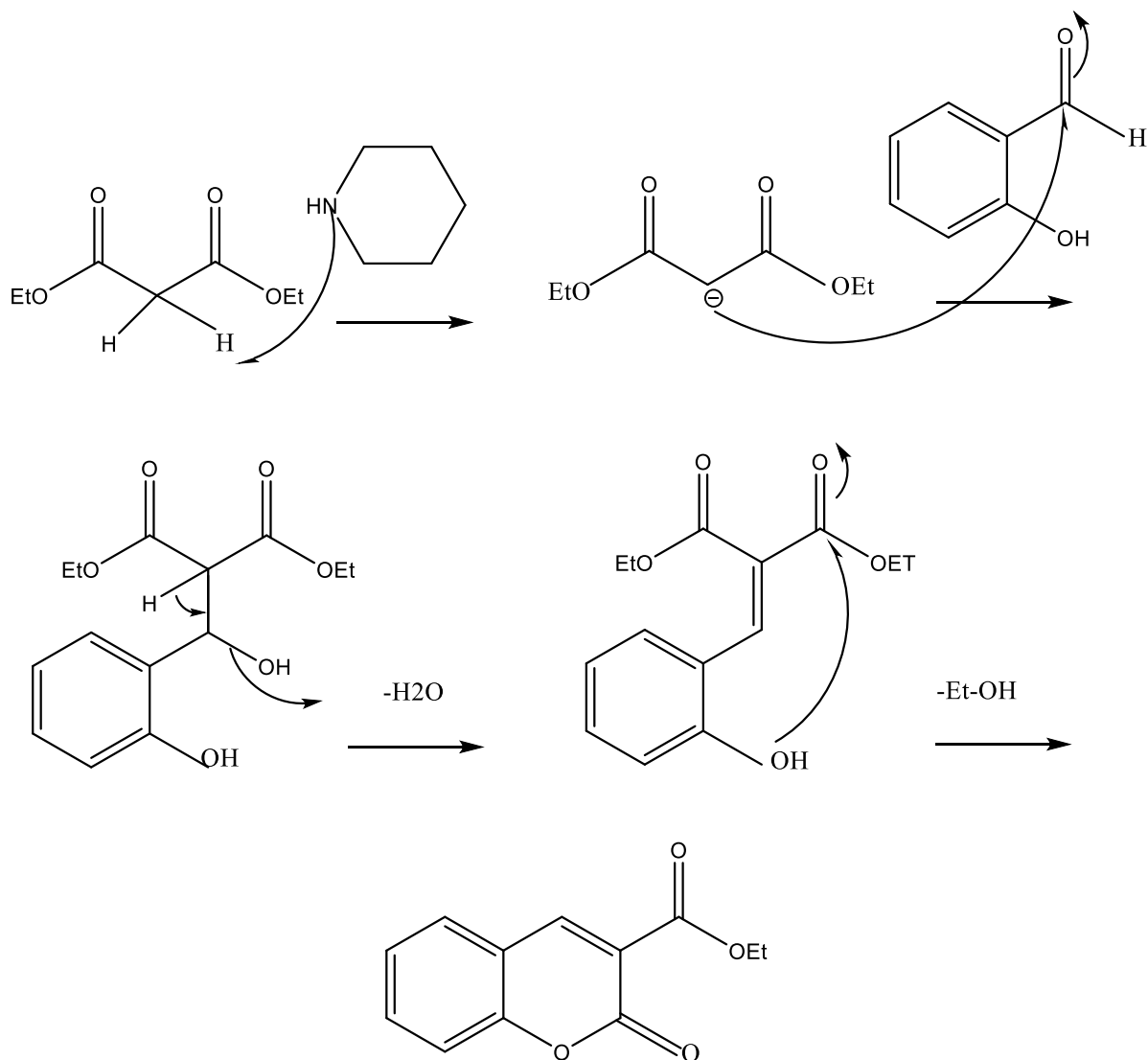


Schéma3 : Mécanisme réactionnel de la condensation de Knoevenagel. (14)

La condensation de Knoevenagel entre le salicylaldéhyde et un ester de l'acide malonique est largement utilisée pour synthétiser des esters de l'acide coumarine-3-carboxylique (figure 11) [14].

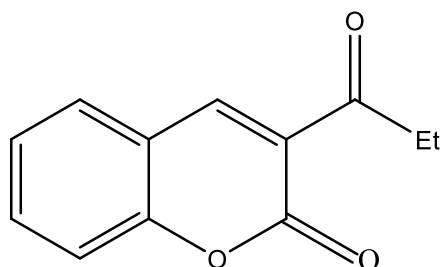


Figure 11 : Esters de l'acide coumarin -3-carboxylique

II-6 Coumarines et ses dérivés :

II-6-1 Synthèse des coumarines par la réaction de Pechmann :

Parmi les méthodes les plus simples et les plus utilisées pour la synthèse des coumarines, on trouve la réaction classique de VonPechmann. le processus consiste à la condensation d'un phénol avec un β -céto-ester en présence des divers réactifs et donne de bons rendements des coumarines substitués

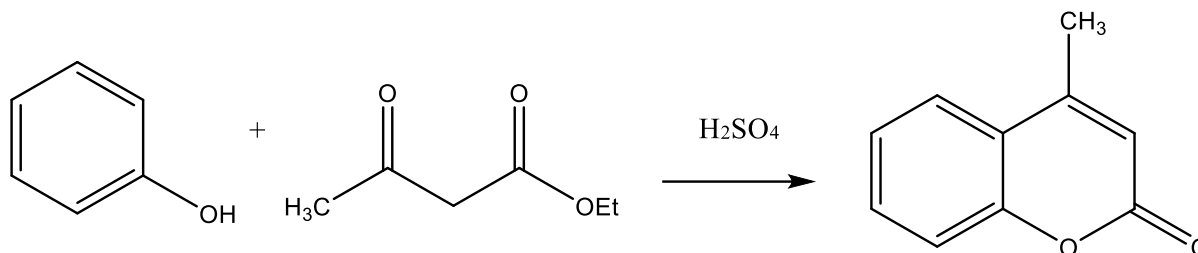


Schéma 4 : Condensation de Pechmann à partir du phénol.

II-6-2 Synthèse des coumarines par la réaction de Perkin :

W. H. Perkin a décrit une synthèse de la coumarine en chauffant le sel de sodium du salicylaldéhyde avec l'acide acétique. Une étude plus approfondie a conduit à une nouvelle découverte pour la préparation de l'acide cinnamique et ses analogues au moyen d'une synthèse, d'application très générale, qui est devenue connue sous le nom de la réaction de Perkin. De nombreuses études sont effectuées sur cette réaction et sont décrites. Elle démarre à partir d'un aldéhyde aromatique[15 ,16].

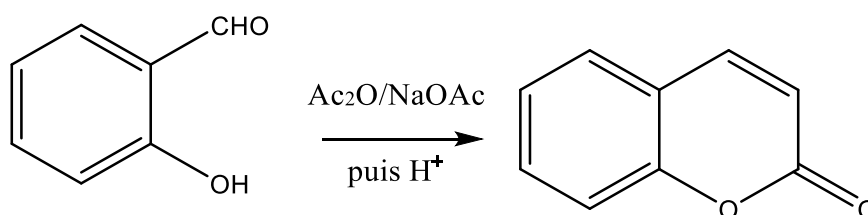


Schéma 5 : Synthèse des coumarines par la réaction de Perkin.

II-6-3 Synthèse des coumarines par la réaction de Knoevenagel :

La réaction (ou condensation) de Knoevenagel est parmi les méthodes les plus utilisées pour la synthèse des doubles liaisons C=C. Ce type de réaction se produit entre un aldéhyde et un composé à méthylène actif, par exemple : l'acide malonique ou un ester de l'acide

malonique, nécessitant la présence d'une base faible comme catalyseur. Elle donne des composés α, β insaturés par déshydratation intramoléculaire [15].

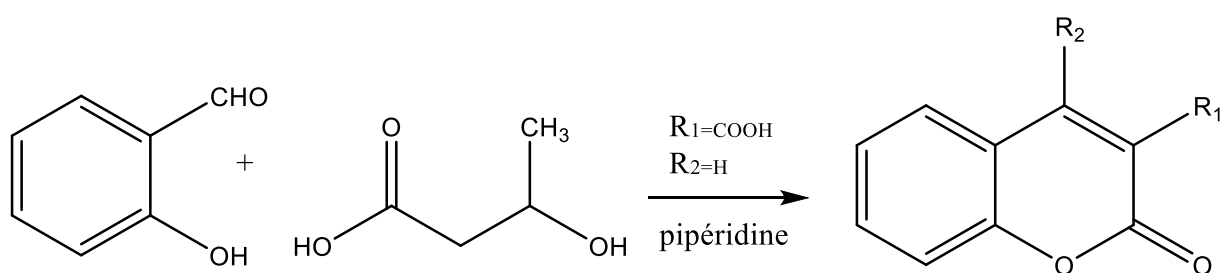


Schéma 6: Synthèse des coumarines par la réaction de Knoevenagel.

III- Colorants :

Les colorants sont des substances chimiques capables d'apporter une coloration à un support en s'y fixant. Cette propriété est fondamentalement liée à la structure et à la composition chimique de la substance.

On distingue deux grandes principales familles de colorants suivants :

Les colorants naturels qu'ils sont extraits de matières minérales ou organiques et ceux issus de la synthèse chimique.

III-1 Propriétés des colorants :

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure, ce sont en général des composés organiques insaturés et/ou aromatiques. Une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant [17]. Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut-être potentiellement appliqué en milieu aqueux.

III-2 Structure chimique des colorants :

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène , etc...).

En effet, un colorant est un corps « chromogène » qui absorbe la lumière dans le visible et qui réfléchit les couleurs complémentaires de celles absorbées.

Ce phénomène résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés « chromophores » [18].

III-2-1 Chromophores :

Les chromophores sont des groupes d'atomes aromatiques, conjugué, qui au sein d'une molécule lui donnent sa couleur en absorbant certaines longueurs d'onde, comportent des doublets non liantes ou des complexes des métaux de transition.

III-2-2 Auxochromes :

Un auxochromes est dans une molécule, un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore. Ces groupes auxochromes augmentent la délocalisation électronique, modifiant ainsi les énergies d'adsorption donc les coefficients d'extinction molaires et les fréquences d'adsorption[19].

III-3 Classification des colorants :

Les colorants sont classifiés par rapport à leurs structures chimiques et les méthodes d'application dans différents domaines tels que médicaments, textiles, cuir ,papier, matières, plastiques....).

III-3-1 Classification selon la structure chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [18] on distingue :

III-3-1-1 Colorants azoïques :

Les colorants sont obtenus selon le mécanisme de diazotation suivie de copulation

1-Diazotation :

C'est la préparation d'un sel de diazonium qui est une entité électrophile qui sert par la suite à la copulation

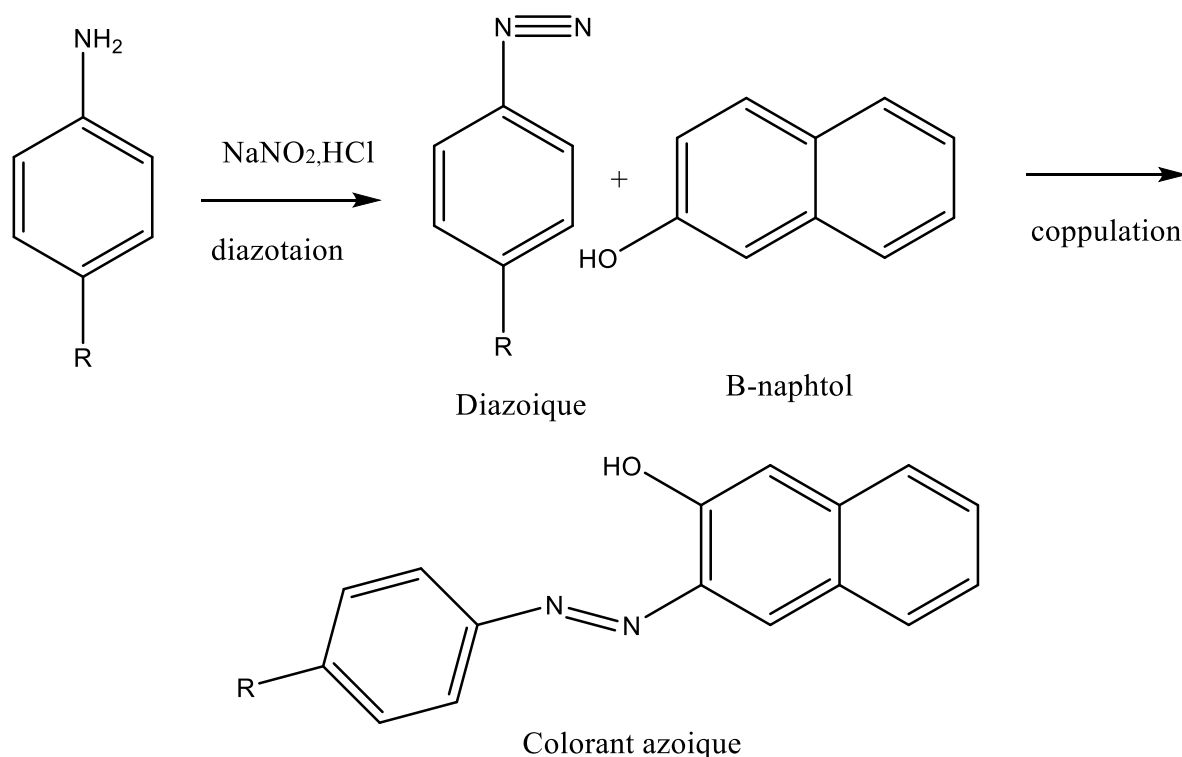


Schéma 7 : Mécanisme réactionnel de diazotation et copulation.

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de leurs molécules d'un groupement azoïque (N=N-) et deux noyaux benzéniques.

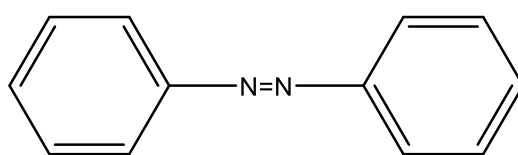


Figure 12: Structure chimique de l'azobenzène.

III-3-1-2 Colorants anthraquinoniques :

Ils sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène qui possède le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $-C=O$. On les obtient par la substitution de l'atome d'hydrogène H par des groupement hydroxyles et amino[18].

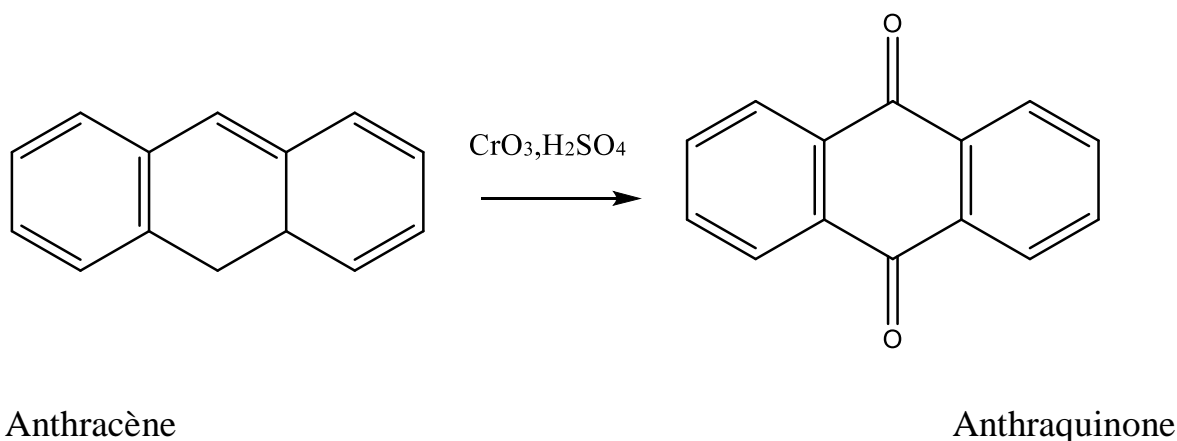


Schéma 8 : Squelette anthraquinoniques

III-3-1-3 Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des colories pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ [20].

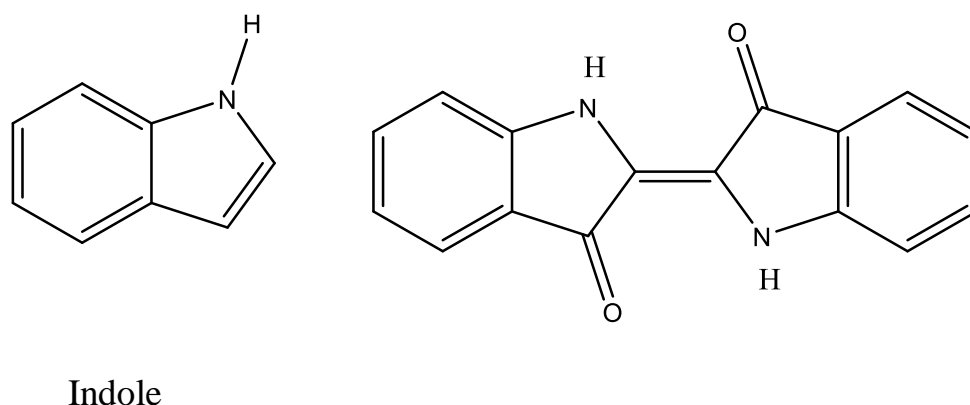


Figure 13 : Squelette indigoïde.

III-3-1-4 Colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié

à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [20].

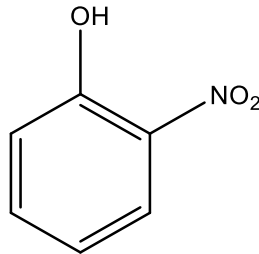


Figure14 : Structure de base des colorants nitrés et nitrosés

III-4 Application des colorants :

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres [18] :

III-4-1 Application industrielles :

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. En effet, l'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés principalement[18] .

_ Dans l'industrie du textile , fourrure et le cuir pour l'usage vestimentaires, pour la décoration.

les colorants trouvent leurs applications :

_ Dans l'industrie de matières plastiques.

_ Dans l'imprimerie du l'encre ou du papier.

_ Dans l'industrie des cosmétiques et pharmaceutique.

Ils sont utilisés pour des carburants et des huiles.

_ Dans l'industrie du bâtiment comme les peintures (pigments), matériaux de construction, les céramiques et les enduits.

III-4-2 Applications alimentaires :

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est variée. D'abord ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est règlementé par une législation et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels, notamment dans les conserves, les confiseries plus que les boissons, les fruits et légumes, aussi dans les matières grasses (les huiles et le beurre et dans les fromages)et le sucre[18].

Références :

- [1] G.S. Clark, Coumarin, Perfumer & Flavorist, 20, 23 ; 34, **1995**.
- [2] L. Wu, X. Wang, W. Xu, F. Farzaneh, R. Xu. The structure and pharmacological functions of coumarins and their derivatives Curr. Med. Chem., 16, 4236–4260, **2009**.
- [3] S. Hamimed, caractérisation chimique des principes à effet antidermatophyte des racines d'anacyclus pyrethrum L, thèse pour l'obtention du diplôme de magistère. Université Mentouri Constantine, **2009**.
- [4] Bruneton J. Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. Ed. Tec et Doc. **1997**.
- [5] (a) N.L. BOOTH, N. Dejan, B. Richard, E. Stoci, Clinical Pharmacology and Therapeutics., 50, 120-123 **2004**. (b) M. Deina, A. Rosa, V. Casu, F. Cottiglia, L. Bonsignore, Journal of the American Oil Chemistry Society, 80, 65-70. **2003** (c) J. L. Guignard, Abrège de botanique. Masson (Ed). Paris, 212, **1998**.
- [6] J.B. Harbon, Classes and Fonctions of secondary products from plants, Imperial College Press): London, **1999**.
- [7] Tebakh Chabha, Imerzoukene Fadhela. Synthèse et caractérisation de quelques molécules anticoagulante dérivées de la coumarine. Master: Chimie pharmaceutique: UMMTO, **2009**.
- [8] B. HARKATI. Valorisation et identification structurale des principes actifs de la plante de la famille asteraceae : Scorzonera Undulata, thèse de doctorat: **Chimie Organique Option Phytochimie. Constantine**: Université Mentouri p 145, **2011**.
- [9] J R Casley-Smith, C T Wang, J R Casley-Smith, and C Zi-hai. Treatment of filarial lymphoedema and elephantiasis with 5,6-benzo-alpha-pyrone (coumarin). BMJ. 307(6911): 1037–1041; **1993**.
- [10] Lacy A, O'Kennedy R. Studies on coumarins and coumarin-related compounds to determine their therapeutic role in the treatment of cancer. Curr Pharm Des. 2004;10(30):3797-811. doi: 10.2174/1381612043382693. PMID: 15579072.
- [11] Maucher A, Kager M, von Angerer E. Evaluation of the antitumour activity of coumarin in prostate cancer models. J Cancer Res Clin Oncol. 1993;119(3):150-4.
-

[12] Hv.Pechmann. J. Chem., Soc., 17, 929, **1884**.

[13] E Knoevenagel. Biochem., 31, 2596, **1898**

[14] EC. Horning, MG. Horning, DA. Dimmig. Org Synth., 3, 165, **1955**.

[15] N. N. Saha, V. N. Desai, and D. D. Dhavale, "A synthesis of new coumarin C-glycosyl derivatives," J. Org. Chem., vol. 64, no. 5, pp. 1715–1719, **1999**.

[16] P. Bose and J. Banerji, "Synthesis of 4-Phenylcoumarins.," ChemInform, vol. 21, no. 33, p. no-no, **1990**

[17] Dhina BENSENANE, Fadia KHADOUDJA, étude de l'élimination de colorant en solution aqueuse par bio-sorption sur les feuilles du pistachier lentisque suivie d'une photocatalyse hétérogène, mémoire de magister, Université Houari boumediene, **2014**.

[18] Chetioui SOUHEYLA , structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse, mémoire présenté de magister, Université Mentouri Constantine,**2010**.

[19] WH.Perkin. J. Chem., Soc., 21, **1868**.

[20] nait merzoug NESRINE, APPLICATION DES TIGES DE DATTES DANS L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES, mémoire de magister Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, **2013,2014**.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation d'un dérivé de la coumarine catalysé par l'APTS , H₂SO₄ et la Maghnite-H⁺ et d'un colorant azoïque

I-Introduction

Les coumarines et leurs dérivés présentent un groupe très intéressant parmi les produits naturels. Ils peuvent aussi être obtenus suite à des synthèses chimiques en appliquant les réactions de condensation. L'un des dérivés le plus important de la coumarine est le 7-hydroxy,4-méthylcoumarine qui est appliqué en thérapie comme anticoagulants [1]. Les mécanismes mis en jeu dans les synthèses dépendent des différents réactifs utilisés: nature du substrat : du réactif, température, solvant et essentiellement du catalyseur. L'intérêt essentiel porté dans ce chapitre est la synthèse du 7-hydroxy, 4-méthylcoumarine lui-même transformé en colorant en utilisant un catalyseur écologique la Maghnite-H⁺. Ce chapitre est subdivisé en deux parties ; la première partie c'est une étude bibliographique sur la catalyse.

Première partie

II- Définition d'un catalyseur

Le catalyseur est défini comme "toute substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans être consommée dans les produits finaux [2].

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique spontanée.

- Le catalyseur peut être un solide, un liquide ou plus rarement un gaz.
- Le catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction ; il n'influence pas le sens d'évolution de la transformation, ni la composition du système dans l'état final.
- Le catalyseur est utilisé en très petite quantité.
- Le catalyseur est spécifique à une réaction donnée.

II-1 Différents types de catalyse

II-1-1 Catalyse homogène

Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment une seule phase, généralement liquide ou gazeuse.

Le catalyseur intervient au cours de la transformation chimique, mais il est régénéré tout au long de la réaction : on le trouve quasiment intact en fin de réaction.

Il existe différents types de catalyseurs, on cite entre autres :

A - Catalyseurs acides

Dans ce type de catalyseurs l'étape clé est le transfert d'un proton H⁺ de catalyseur HA au substrat X.

B - Catalyseurs basiques

Dans ce type de catalyseurs l'étape clé est le transfert d'un proton H⁺ du réactif XH vers le catalyseur considéré comme une base.

II-1-2 Catalyse hétérogène

Une catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont à l'état liquide ou gazeux. En effet, plus la surface de contact entre le catalyseur et les réactifs est élevée, et plus la réaction est rapide.

II-2 Intérêt des catalyseurs dans le domaine industriel :

Les catalyseurs trouvent leurs applications dans différents domaines, ils sont très importants aussi bien qu'au laboratoire qu'à l'échelle industrielle.

- la dépollution des gaz d'échappements.
- Le raffinage pétrolier.
- Le traitement des eaux.
- La production de dihydrogène.
- La production de biocarburants.
- Le recyclage chimique des matières plastiques.
- Les réactions de polymérisation.

Les intérêts de l'utilisation des catalyseurs dans l'industrie chimique sont nombreux :

- Utilisation plus faible de réactifs et création de moins de déchets : c'est moins coûteux en matières premières et plus écologique.
- Les réactions sont plus rapides et permettent de faire des économies d'énergie.
- Le meilleur exemple des catalyseurs c'est les argiles.

III- Généralités sur les argiles

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine, Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches qui sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont silice, des silicates non phyllithe, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [3].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2 μ environ [4].ils sont constitués d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K).

III-1 Domaines d'utilisations des argiles

Les Egyptiens utilisaient l'argile pour soigner les blessures et une multitude de maux. Ils l'employaient aussi lors de la momification, pour protéger la structure de l'organisme.

A l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples (l'industrie pharmaceutique, la poterie, la céramique industriel..) et qui en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'homme due à certaines caractéristiques comme : l'abondance dans la nature, la grande surface spécifique et la capacité d'échange cationique.

III-2 Critères de classification de l'argile

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

La combinaison de feuillets;

Le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre

La charge de la couche

La nature des espèces dans l'espace inter foliaire (cations, molécules d'eau) [5] ainsi que leur structure.

III-3 Structure cristallographique des argiles

Les argiles sont des silicates en feuillets. Ils sont composés de l'association de deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre [6].

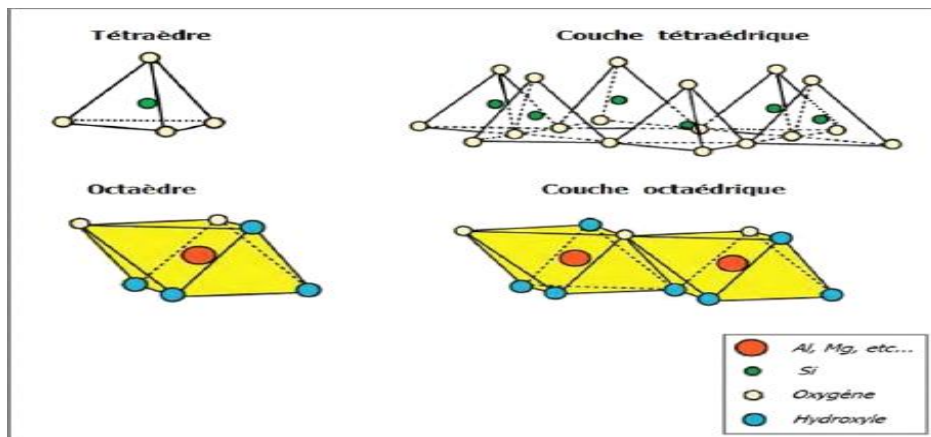


Figure 1: Représentation des tétraèdres et des octaèdres [6].

III-3-1 Couche octaédrique

Couche octaédrique est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement Al₃⁺ et/ou Fe₃⁺ et/ou Mg₂⁺ et/ou Fe₂⁺. Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins. La couche est dite tri octaédrique. Si les cations des octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins. La couche est dite di octaédrique (figure 1). La formule générale de ce groupement est n [Al₂(OH)₆] ou n [Mg₃ (OH)₆] [7]

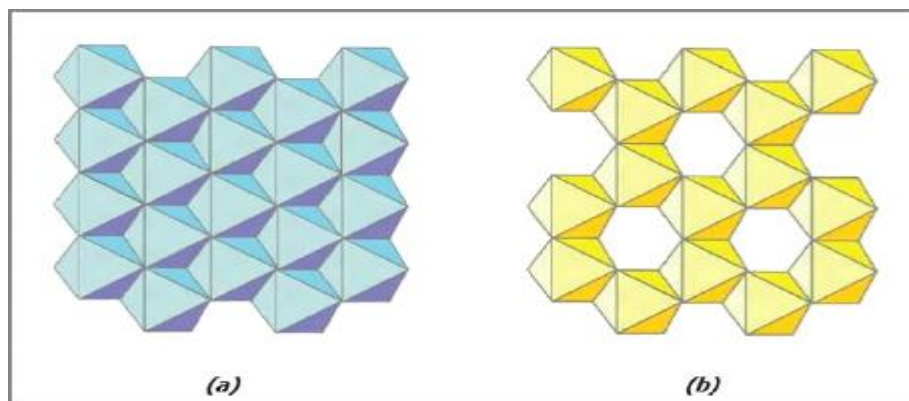


Figure 2 : Représentation schématique des deux types de couches octaédriques :
(a) = trioctaédrique ; (b) = dioctaédrique [8].

III-3-2 Couche tétraédrique

Elle est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central Si⁴⁺ (SiO₄⁴⁻, dominant) et/ou Al³⁺ (AlO₄⁵⁻, fréquent) et/ou Fe³⁺ (FeO₄⁵⁻, occasionnel). Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygènes basaux, le quatrième étant l'oxygène apical). Les oxygènes basaux forment un plan d'oxygène de symétrie hexagonale (Figure 1). La formule générale de cet ensemble est n [(Si₂O₅)⁻²] [7].

IV - Principales familles structurales

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

- La famille des minéraux à 7 Å°
- La famille des minéraux à 10Å°.
- La famille des minéraux à 14 Å°.
- Minéraux interstratifiés

IV – 1 Famille des minéraux à 7Å°

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite, c'est un minéral di octaédrique où il se produit très peu de substitutions iso morphiques. En adoptant une écriture verticale, correspondant à l'axe Z du feuillet, on représente les schémas des motifs unitaires [4].

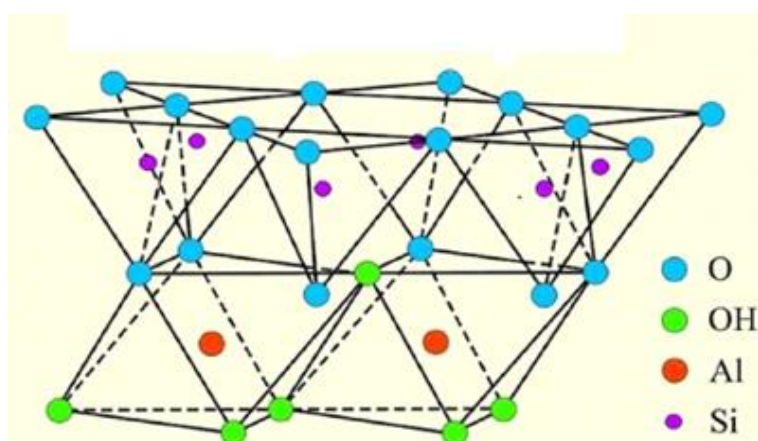


Figure 3 : Représentation schématique de la structure de kaolinite [9]

IV – 2 Famille des minéraux à 10A°

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite. L'illite se présente sous forme des feuillets de 10A° à trois couches.

Ces caractéristiques minéralogiques sont proches de celles des micas d'où l'existence d'intermédiaires illite- mica blanc.

La glauconite correspond à des feuillets de 10A° dont les plaquette empilées peuvent donner de petit grains vert jaunâtre ou vert bleu.

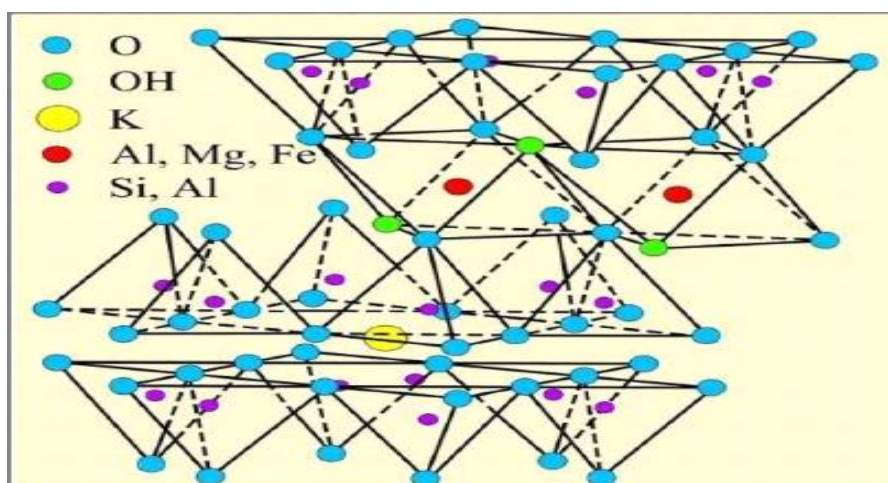


Figure 4 : Représentation schématique de la structure de l'illite [9]

IV -3 Famille des minéraux a 14A°

Cette famille de minéraux se distingue des deux autres, par sa structure composite formée par la superposition de deux feuillets élémentaires, un feuillet à 14A° du type Mica, et d'un feuillet brucitique.

Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, du fait que le feuillet brucitique est électriquement chargé.

Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflantes [4]. La formule structural de chlorite est : Mg₅ (Al, Fe) (OH)₈ (Al, Si)₄ O₁₀.

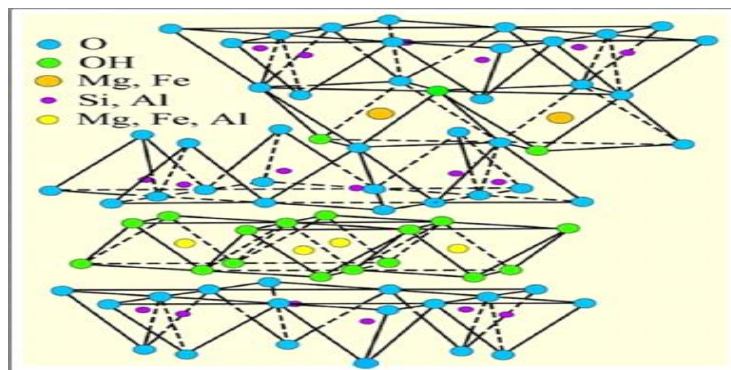


Figure 5: Représentation schématique de la structure de chlorite [9]

IV -4 Minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates [10].

V-Propriétés des argiles

Mise à part leurs structures les argiles sont caractérisées par leurs propriétés :

V-1 Propriétés de gonflement

l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes en suspension.

V-2 Propriétés d'échange cationique

La neutralité électrique des charges doit être respectée, et cela à l'échelle du motif unitaire ou de la maille constituant le feuillet argileux, elle peut être obtenue par simple combinaison des couches tétraédriques de silice (Si) et des couches octaédriques d'alumine (Al) comme dans le cas de la kaolinite.

Plus généralement, en raison de ce que les cations constitutifs de certains sites du réseau sont souvent substitués par d'autres, de valence plus faible,

On signale que toutes les cavités ne sont pas nécessairement des sites disponibles pour l'occupation par des cations.

La quantité de cations susceptibles d'être échangée, représente la capacité d'échange de cations (C.E.C), exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile calcinée à 1000 C°. Pour les

montmorillonites, selon leurs origines, elle varie selon certains auteurs de 80 à 150 meq/100g[6].

VI- Activation des argiles par les acides

Une des modifications chimiques les plus communes des argiles, utilisées à des fins industrielles et scientifiques est l'activation par les acides. Ce traitement consiste de l'argile avec une solution d'acide minéral, généralement HCl ou H₂SO₄. Les différentes recherches sur l'activation acide des bentonites ont abouti aux résultats suivants :

- Élimination de certaines impuretés (calcaire, ...)
- Élimination de l'eau et des cations métalliques
- Augmentation de la porosité de la surface spécifique
- Changement de la structure cristalline
- Possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH⁻) du réseau cristallin.
- Remplacement de l'aluminium (Al₂O₃) par l'hydrogène et passage du Fe, Al et Mg en solution
- Remplacement des cations échangeables tel que Ca⁺² Na⁺² par le proton H⁺ Apparition de défautuosité dans la structure cristalline.

VII- Montmorillonite

Elle est caractérisée par un pouvoir adsorbant élevé, la non saturation ionique interfoliaire permet une variation de distance entre les différents feuillets, ainsi qu'une capacité d'échange ioniques, qui permet à ces argiles :

- ✓ Soit d'être utilisées naturellement pour piéger des grosses molécules organiques comme les toxines, les alcaloïdes par des liaisons de covalences
- ✓ Soit d'être modifiées ou activés telle que la bentonite

VII-1 Structure de la Montmorillonite

La Montmorillonite est un phyllosilicate de structure atomique lamellaire ou en feuillet. Ce dernier est formé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (figure 6).

L'unité structurale tétraédrique (figure 2) est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygènes (O²⁻) enserrant un ion de silicium (Si⁴⁺), équidistant à chacun d'eux, ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche contiguë d'oxygène.

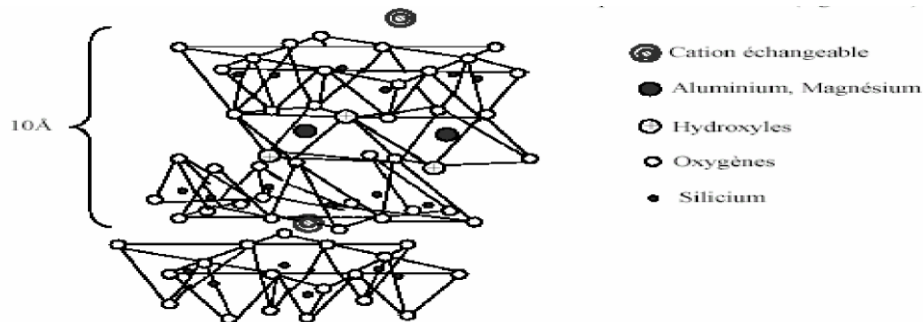


Figure 6 : Structure de la Montmorillonite [11]. (Grim1968)

VII-1-1 Unités structurales tétraédriques

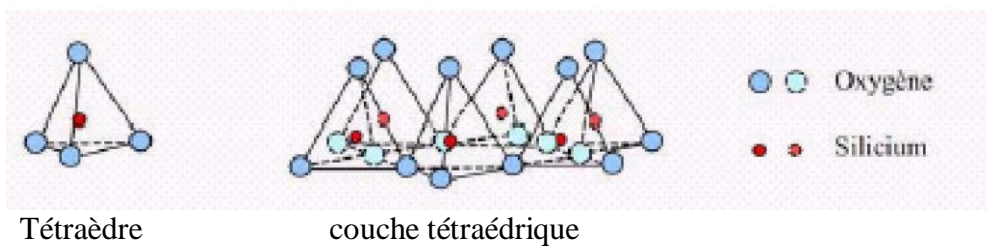


Figure 7 : Structure tétraédrique de la Montmorillonite

VII-1-2 Unités structurales octaédriques

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al³⁺) ou de magnésium (Mg²⁺) est équidistant aux six hydroxydes (OH⁻) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couches octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se font au niveau des oxygènes.

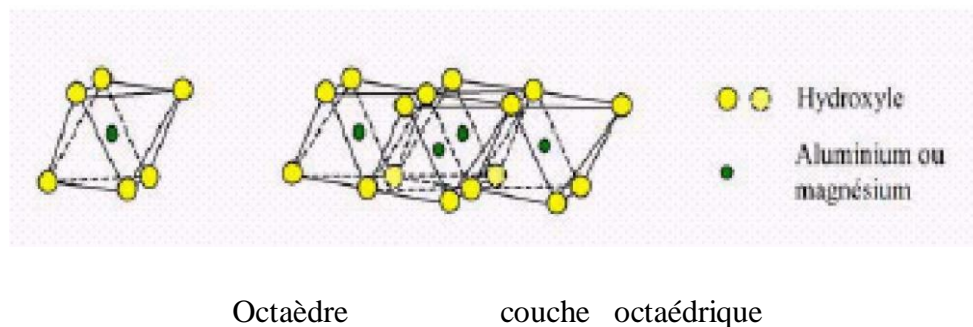
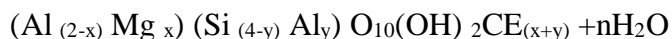


Figure 8 : Structure octaédrique de la Montmorillonite

La Montmorillonite répond à la formule générale suivante [12].



CE : Symbolise les cations compensateurs échangeables.

La surface spécifique des argiles augmente selon le traitement acide effectué.

VIII- Bentonite

C'est une argile de type Montmorillonite qui est formée par le vieillissement de cendres volcaniques; dans la nature, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autre en calcium, potassium ou magnésium.

En Algérie, il existe plusieurs gisements d'argiles parmi les plus importants celui de Maghnia (Tlemcen) au nord-ouest du pays.

On note que l'argile de Maghnia est constituée d'un important pourcentage de Montmorillonite. Elle est commercialisée sous le nom de « Bentonite »

VIII-1 Propriétés de la Bentonite

En étudiant le comportement de la Bentonite vis-à-vis de l'eau on constate plusieurs caractères :

- L'adsorption.
- La dispersion.
- L'hydratation et le gonflement.
- La capacité d'échange.
- La colloïdalité (elle est ultra fine).

La grande surface spécifique est due à la subdivision des particules de la bentonite.

VIII-2 Utilisation de la Bentonite

La bentonite est un excellent produit de forage pour les parois d'étanchéité, un additif pour ciment, agent de suspension, agglomération des aliments pour bétails ; traitement des décharges, etc.

VIII-3 Activation acide de la Bentonite

L'activation des argiles par l'attaque aux acides a fait l'objet de nombreuses études [13,14]. Les différentes recherches sur l'activation acides des Bentonites ont aboutis aux résultats suivants :

- Élimination de certaines impuretés (calcaires)
- Élimination de l'eau et des cations métalliques
- Augmentation de la porosité de la surface spécifique
- Changement de la structure cristalline
- Possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH) du réseau cristallin
- Remplacement de l'aluminium (Al₂O₃) par l'hydrogène et passage du Fe, Al, et Mg en solution
- Remplacement des cations échangeables tel que Ca²⁺, Na²⁺ par le proton H⁺
- Apparition de défautuosité dans la structure cristalline
- Augmentation de l'activité de l'argile due a la porosité de SiO₂ libre.

Cependant une activation acide poussée peut aussi avoir un effet négatif sur l'efficacité catalytique des bentonites dans des réactions chimiques [15].

La Bentonite de Maghnia, appelée Maghnite, est activée par une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (0,23M) pour donner la Maghnite-H⁺.

Afin de connaître le type et la structure de la Maghnite, Belbachir *et al* [16,17,20]. l'ont étudié en utilisant différentes techniques d'analyses telles que l'Infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN ²⁷Al)(RMN ²⁹ Si), la diffraction de rayons X (DRX), l'analyse élémentaire et la BET.

Ils ont aboutis aux résultats suivants :

- ❖ La Maghnite appartient à la famille de la Montmorillonite
- ❖ La surface spécifique de la Maghnite est de 48.40m²/g
- ❖ La surface spécifique de la Maghnite-H⁺ est de 196.19 m²/g

Deuxième Partie

La deuxième partie est consacré a notre travail réalisé au laboratoire .

I-Introduction

L'objectif de cette partie est la synthèse d'une dérive de la coumarine en utilisant séparément des catalyseurs homogène tels que l'acide para toluène sulfonique et le H₂SO₄ et un catalyseur hétérogène la Maghnite H⁺, afin de connaître leur influence respective sur le déroulement de la synthèse.

Dans le but de trouver des conditions opératoires optimales, et de comparer les résultats d'une catalyse homogène avec celle d'une catalyse hétérogène nous avons réalisé une série d'expériences où les réactions ont été effectuées en masse, à une température de 60-70°C et à différentes concentrations de catalyseur.

Partie Expérimentale

II-Préparation des catalyseurs

La synthèse des produits attendue, a été réalisée en présence aussi bien d'un catalyseur homogène qui est le para toluène sulfonique et le H₂SO₄, qu'un catalyseur hétérogène qui est la Maghnite H⁺.

II-1-1 Préparation d'APTS

Dans un ballon pourvu d'une ampoule à brome, d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant ascendant, on a met 32ml de toluène. On a agité et on a ajouté goutte à goutte 19 ml d'acide sulfurique et à l'aide d'une ampoule à brome ; après avoir ajouté toute la quantité d'acide, on a chauffé le mélange régulièrement pendant une heure. Lorsque la réaction est terminée (couche de toluène presque disparue), on a versé le mélange dans un bêcher contenant 100 ml d'eau et on a neutralisé la solution graduellement par le bicarbonate de sodium 15g (0.17mol) ; puis on a ajouté les 40g(0.68mol) de chlorure de sodium et on a chauffé la solution jusqu'au dissolution du sel, On a filtré la solution obtenue puis on a la refroidit en plongeant la fiole dans un bain de glace pendant une heure. En dernier, on a filtré les cristaux formés toluène-sulfonate de sodium ; on les laves avec la solution saturée de

NaCl, puis on a les sèches d'abord à l'air et ensuite dans l'étuve. Nous avons obtenus le para toluène sulfonique sous forme d'une poudre blanche.

I-1-2 Réaction

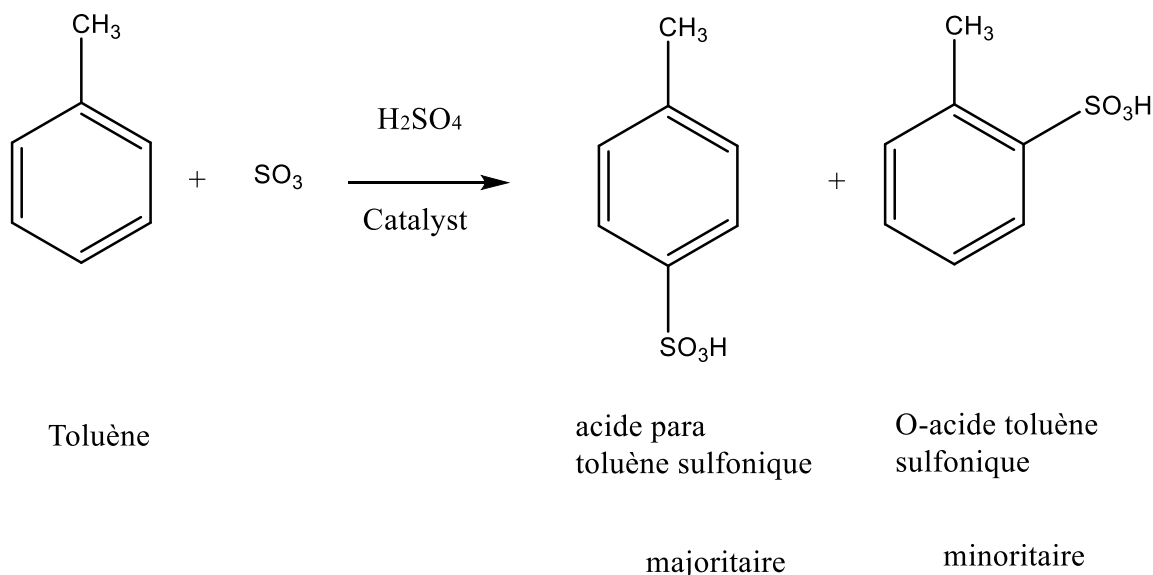


Schéma1 : Mécanisme réactionnel de l'APTS.

II-2 Préparation de la Maghnite-H⁺

Dans un ballon de 500 ml on a fait dissoudre 30g de Maghnite bien broyée dans un 100 ml d'eau distillée et on a laissé le contenu sous agitation magnétique pendant 2h à température ambiante. D'autre part on a préparé 100 ml d'une solution d'acide sulfurique à 0.25M. Puis on mélange (eau distillé + Maghnite) dans un ballon, qu'on a laissé sous agitation pendant deux jours à température ambiante. Par la suite, on a procédé à la filtration, et le lavage plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation du filtrat puis on sèche le résidu obtenu dans une étuve à 105°C pendant 5h jusqu'à obtention d'un poids constant. La Maghnite est traitée Ensuite, broyée sous forme d'une poudre très fine la masse obtenue est de 16.38g qui a été conservée dans des flacons fermés hermétiquement contre l'humidité.

III-Synthèse du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine catalysée par l'acide para toluène sulfonique

III-1 Protocol opératoire

- Dans cette partie on a réalisé une série de 6 expériences à différents temps (10,60,75,120,240,960min). ou on a introduit dans chaque ballon 2,20 g(0.02mol) de 1,3-diphénol (résorcinol),on lui ajouté 2,60 g (0.02mol) de 3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle)et 0,18 g (8%) (0.001mol) d'APTS préparé précédemment. Les mélanges réactionnels sont chauffés a une température de 60-70° C. Les produits obtenus ont été lavés dans un mélange éthanol-eau (70%-30%), filtrés puis séchés.

Les solides synthétisés sont de couleur blanche et qui présentent un point de fusion de 190°C qui est comparable a celui de la littérature 186-191°C.les rendements des différents produits synthétisés sont regroupés dans le tableau1 suivant

Tableau1 : Influence du temps sur le rendement

Temps (min)	10	60	75	120	240	960
Rendement(%)	91.45	59.40	27	83.57	40.64	89.74

Interprétation

D'après les résultats obtenus on remarque que le rendement du produit A à 10min est le meilleur, il est de 91.45% puis diminue pour atteindre une valeur de 27% à 75 min au delà de ce temps il y'a une perturbation dans les rendements .conformément a la littératures[17] .nos résultats sont on accord donc ceci explique que dans le cas de l'APTS l'idéal est de réaliser l'expérience à 10min pour avoir un maximum de rendement ou le maximum de sites actifs sont consommé .

les produits attendus sont le 7-hydroxy, 4-méthylcoumarin. qui rependent au mécanisme réactionnel de pechmann c'est une trans estérification en milieu acide, suivie d'une tautomérisation céto-énolique. Le produit formé repend a une addition de Michael suivie d'une réaromatisation par déprotonation. Enfin, une déshydratation par catalyse acide qui

conduit à la formation du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine qui est illustré dans le mécanisme réactionnel suivant

III-2 Mécanisme de la réaction

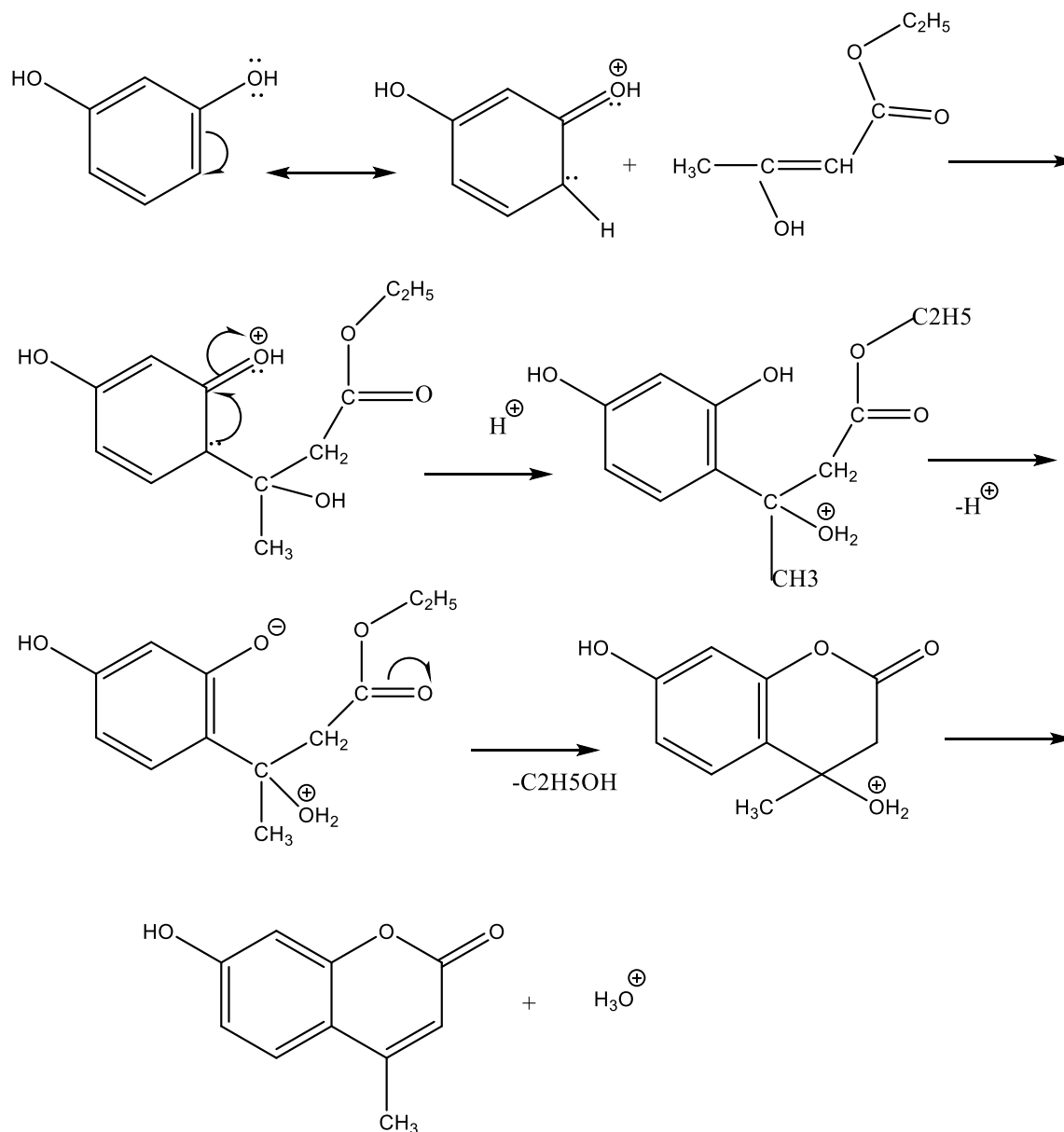


Schéma2 :Mécanisme réactionnel du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine A.

Caractérisation des produits synthétisés

La caractérisation par IR a été réalisée à l'université Ahmed Ben Bella 1d'Oran sur un spectre IR à transformée de fourrier, de marques Nicolet OMNIC FTIR pour confirmer l'obtention des différentes fonctions des produits synthétisés

Caractérisation du 7hydroxy,4-methylcoumarine A catalysé par l'APTS

Les résultats sont ullistrés dans le spectre suivant

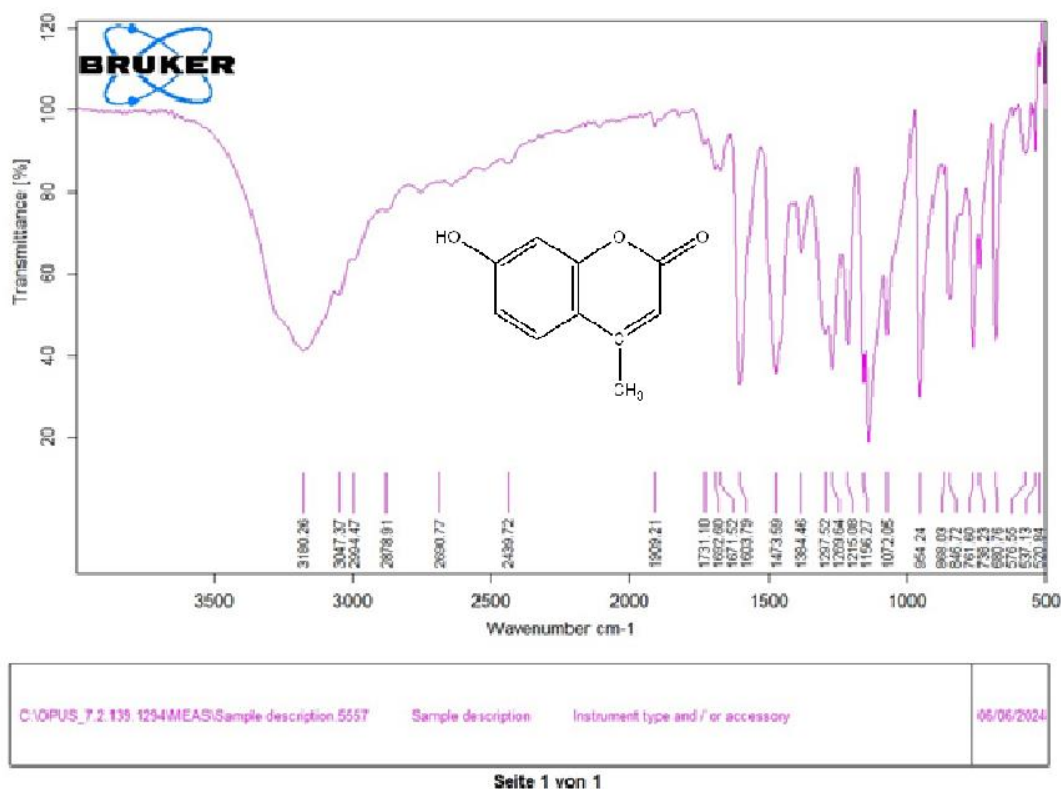


Figure 9 :Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine A

Interprétation

Le spectre IR du produit synthétisé indique la présence des différentes bandes :

Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine A présente les différentes bandes :

- ✓ Une bande à 2952,57 cm⁻¹ qui correspond au CH₃ alcane

- ✓ Une bande à 3047,37 cm⁻¹ qui correspond au C-H sp²-aromatique
- ✓ Une bande à 3160 cm⁻¹ qui correspond au O-H
- ✓ Une bande à 1692 cm⁻¹ qui correspond au C=O aromatique
- ✓ Une bande à 1293,55 cm⁻¹ qui correspond au C-O

IV -Synthèse du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine catalysée par le H₂SO₄

IV-1 Protocol opératoire

- Dans cette partie on a réalisé une série de 4 expériences à différents temps (10,30,40,60 min). on a introduit dans chaque ballon 2,20 g(0.02mol) de 1,3-diphénol (résorcinol),on lui ajouté 2,60 g(0.02mol) de 3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle)et respectivement 0.18g(8%) (0.0018mol) de H₂SO₄. Le mélange réactionnel est chauffé a une température de 60-70°C. Les produits obtenus ont été lavés dans un mélange éthanol-eau (70%-30%), filtrés puis séchés. Les solides synthétisés sont de couleur blanche et qui présentent un point de fusion de 189°C qui est comparable a celui de la littérature 186-191°C.les rendements des différents produits synthétisés sont regroupés dans le tableau2 suivant

Tableau 2: Influence du temps sur le rendement

Temps (min)	10	30	40	60
Rendement(%)	1.70	9	40.36	62.81

Interprétation

D'après les résultats obtenus à 8% de catalyseur on remarque que le rendement augmente on fonction du temps il attend une valeur de 62.81 %% à 60min du produit **B** ceci s'explique par le fait que toute la concentration du catalyseur est consommé.

Les produits attendus sont le 7-hydroxy, 4-méthylcoumarin. qui rependent au mécanisme réactionnel de pechmann c'est une trans estérification en milieu acide, suivie d'une tautomérisation céto-énolique. Le produit formé repend a une addition de Michael suivie d'une réaromatization par déprotonation. Enfin, une déshydratation par catalyse acide qui

conduit à la formation du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine qui est illustré dans le mécanisme réactionnel suivant

Mécanisme de la réaction

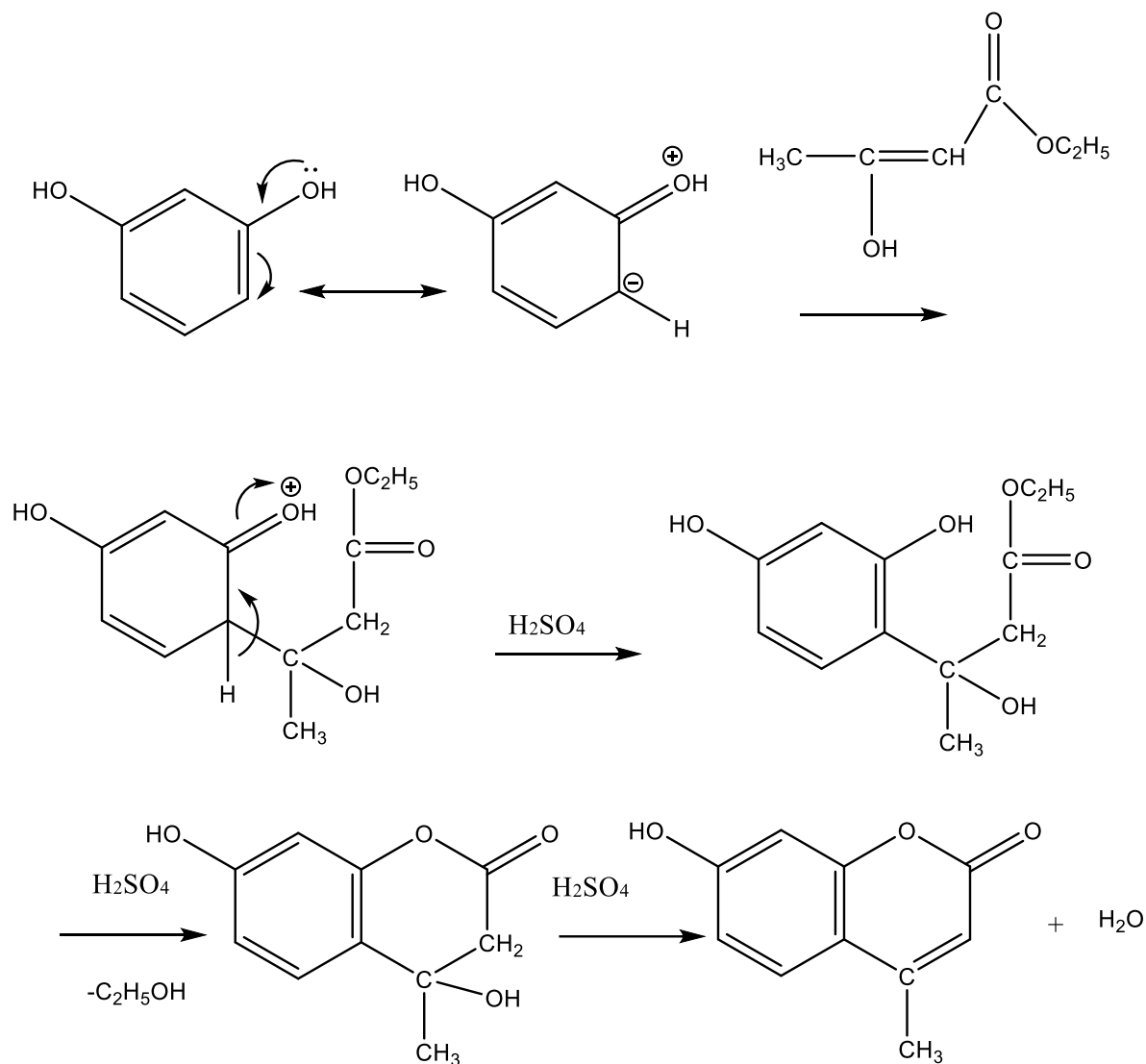


Schéma3 : Mécanisme réactionnel du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine B.

Caractérisation du 7hydroxy,4-methyl coumarine B catalysé par H₂SO₄

La caractérisation par IR a été réalisé a l'université Ahmed Ben Bella Id'Oran sur un spectre IR à transformée de fourrier, de marques Nicolet OMNIC FTIR pour confirmer l'obtention des différentes fonctions des produits synthétisés.

Caractérisation du 7hydroxy,4-methylcoumarine B catalysé par H₂SO₄

les résultats sont ullistrés dans le spectre suivant

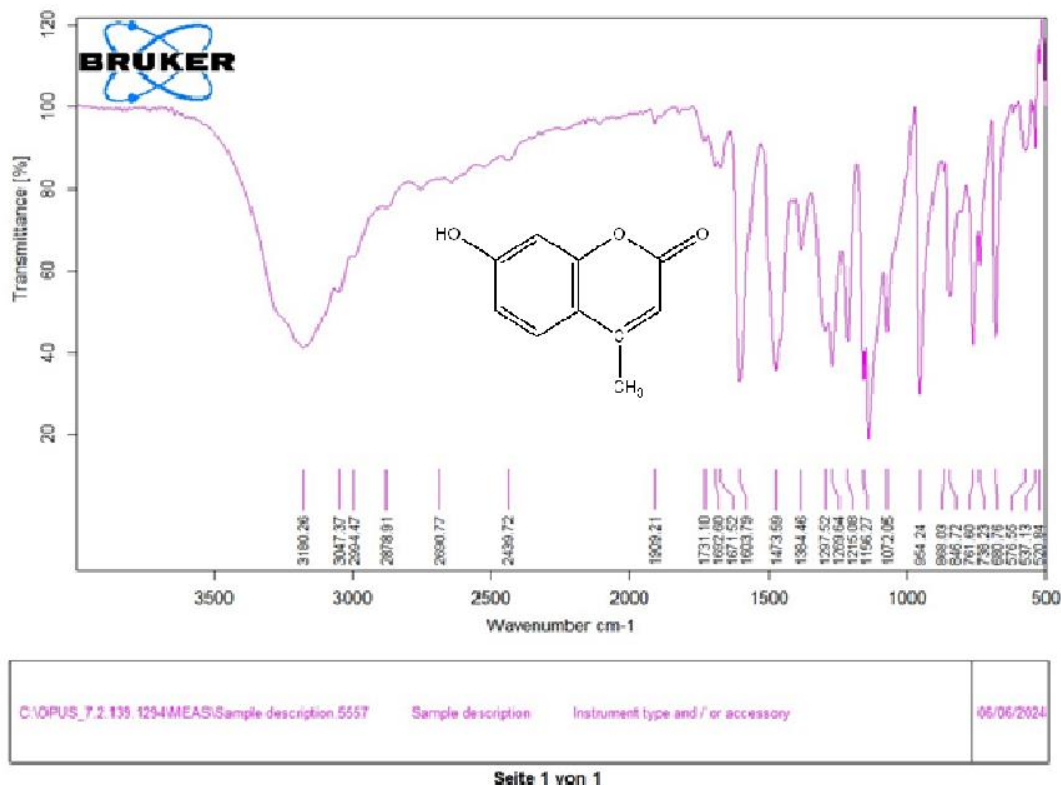


Figure 10 :Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine B

Interprétation

Le spectre IR du produit synthétisé indique la présence des différentes bandes :

Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine B présente les différentes bandes :

- ✓ Une bande à 2952,57 cm⁻¹ qui correspond au CH₃ alcane
- ✓ Une bande à 3043,81 cm⁻¹ qui correspond au C-H sp²-aromatique
- ✓ Une bande à 3377,49 cm⁻¹ qui correspond au O-H
- ✓ Une bande à 1647,71 cm⁻¹ qui correspond au C=O aromatique
- ✓ Une bande à 1293,55 cm⁻¹ qui correspond au C-O

V- Synthèse du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine catalysée par

la Maghnite-H⁺:

V-1 Protocol opératoire :

- Dans cette partie on a réalisé une série de 5 expériences à différentes concentrations de catalyseur 0.11g(5%),0.18g(8%),0.33g(15%),0.44g(20%),0.55g(25%) de Magh- H⁺ préparé précédemment. Les expériences ont été réalisées dans un ballon on a introduit 2,20 g(0.02mol) de 1,3-diphénol (résorcinol), on lui a ajouté 2,60 g(0.02mol) de 3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle) et respectivement. Le mélange réactionnel est chauffé à une température de 60-70°C à différents temps (30,60,75,240,1080,1440min), Vu la grande affinité de la Maghnite-H⁺ à la moindre trace d'humidité, qui lui la rend inactive, la Magh-H⁺ a été séchée à 105°C, pendant 2h, avant chaque utilisation. Par conséquent, les réactions sont effectuées à l'abri de l'air et de lumière. Les produits obtenus ont été lavés dans un mélange éthanol-eau (70%-30%), filtrés puis séchés. Les solides synthétisés sont de couleur marron et qui présentent un point de fusion de 188°C qui est comparable à celui de la littérature 186-191°C. Les rendements des différents produits synthétisés sont regroupés dans les tableaux suivants

Tableau 3: Influence du temps sur le rendement à 5% du catalyseur

Temps (min)	75	240	1080	1440
Rendement(%)	27.57	51.16	49.74	50.01

Interprétation

Dans le cas de 5% de la Maghnite H⁺ et d'après les résultats obtenus on remarque que le rendement augmente pour avoir une valeur maximale de 51.16% à 240min au-delà de cette valeur le rendement diminue et atteint 27.75% à 75 min.

Tableau 4: Influence du temps sur le rendement à 8% du catalyseur

Temps (min)	30	75	1080
Rendement(%)	51.73	75	50.59

Interprétation

Dans le cas de 8% de la Maghnite H⁺ et d'après les résultats obtenu on remarque que le rendement augmente pour avoir une valeur maximal de 75% à 75min au dela de cette valeur le rendement diminue et attend 50.59% à 1080 min ceci due probablement à l'épuisement de la concentration du catalyseur .

Tableau 5: Influence du temps sur le rendement à 15% du catalyseur

Temps (min)	240	1080	1440
Rendement(%)	55.42	65.09	75.32

Interprétation

Dans le cas de 15% de la Maghnite H⁺ et d'après les résultats obtenu on remarque que le rendement est proportionnel au temps et il augmente pour avoir une valeur maximal de 75.32% à 1440min du produit C .

Tableau 6: Influence du temps sur le rendement à 20% du catalyseur

Temps (min)	240	1080	1440
Rendement(%)	23.59	33.54	55.14

Interprétation

Dans le cas de 20% de la Maghnite H⁺ et d'après les résultats obtenu on remarque que le rendement est proportionnel au temps et il augmente pour avoir une valeur maximal de 55.14% à 1440min.

Tableau 7: Influence du temps sur le rendement à 25% du catalyseur

Temps (min)	240	1080
Rendement(%)	56.85	1.13

Interprétation

Dans le cas de 25% de la Maghnite H⁺ et d'après les résultats obtenu on remarque que le rendement augmente pour avoir une valeur maximal de 56.85% à 240min au delà de cette valeur le rendement diminue et attend 1.13% à 1080 min.

Tableau 8 : Influence de la quantité du catalyseur sur le rendement

quantité du catalyseur%	5	8	15	20	25
Rendement %	51.16	75	75.32	55.14	56.85

Interprétation

D'après les résultats obtenus on remarque que le rendement est très important à une concentration du catalyseur à 15% il attend une valeur de 75.32% , à 8% du catalyseur il est de 75% à un temps de 75 min. dans le but d'optimiser les résultats il est préférable de travailler à 8% du catalyseur que de travailler de 15% du catalyseur à 24h et avoir un rendement au allons tour de 75%.

Les produits attendus sont le 7-hydroxy, 4-méthylcoumarin. qui rependent au mécanisme réactionnel de pechmann c'est une trans estérification en milieu acide, suivie d'une tautomérisation céto-énolique. Le produit formé repend a une addition de Michael suivie d'une réaromatisation par déprotonation. Enfin, une déshydratation par catalyse acide qui conduit à la formation du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine qui est illustré dans le mécanisme réactionnel suivant.

V-2 Mécanisme réactionnel

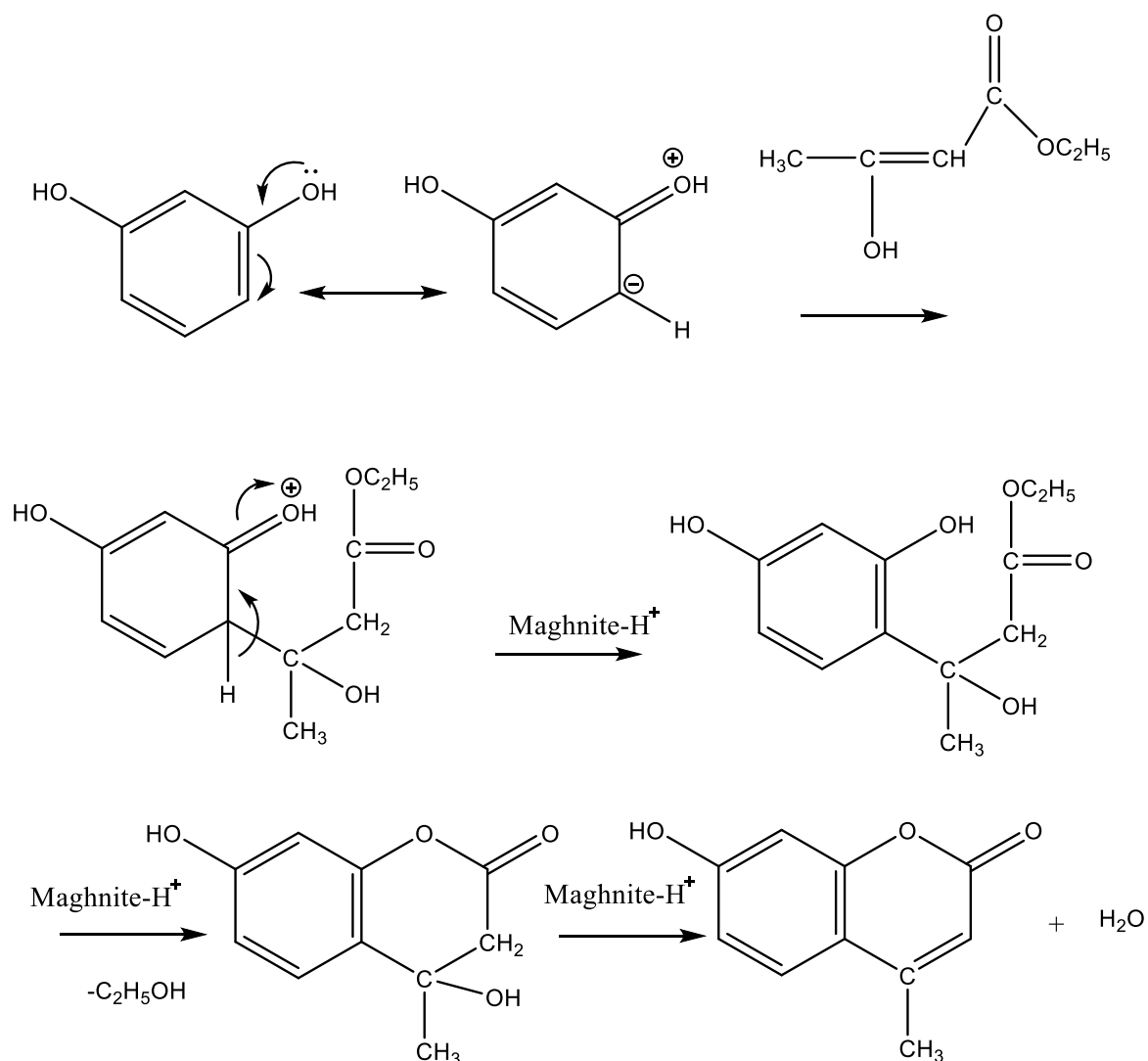


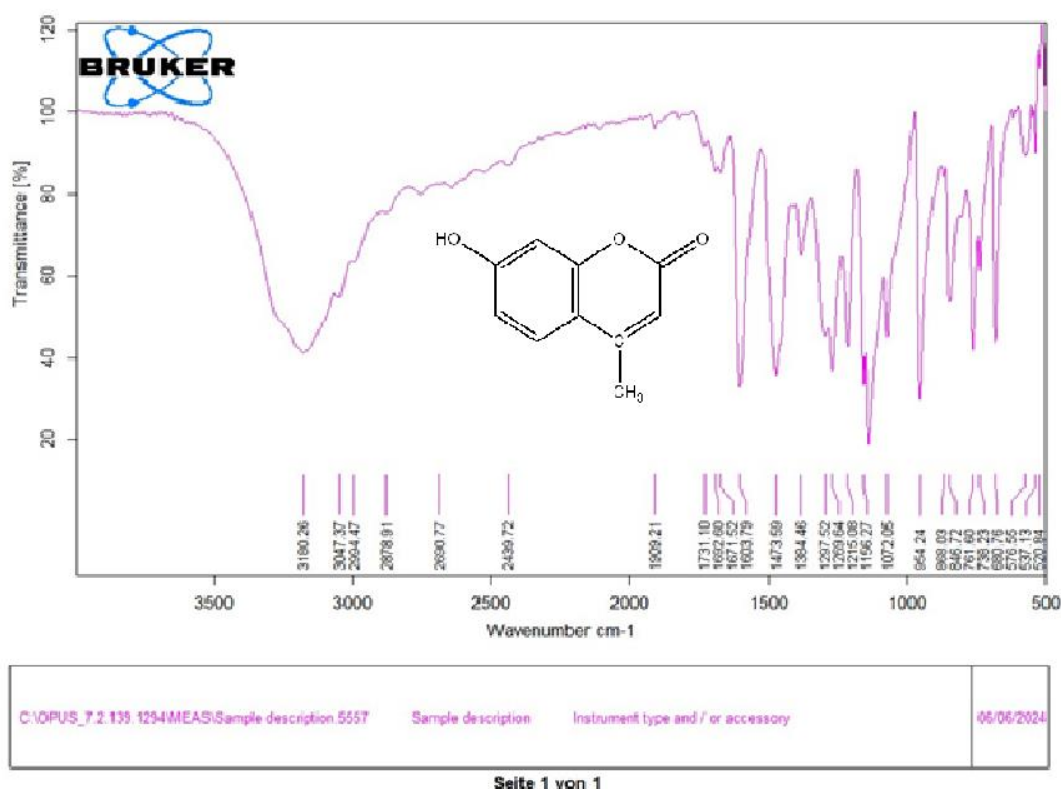
Schéma4 : Mécanisme réactionnel du 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine C.

Caractérisation des produits synthétisés

La caractérisation par IR a été réalisée à l'université Ahmed Ben Bella 1d'Oran sur un spectre IR à transformée de fourrier, de marques Nicolet OMNIC FTIR pour confirmer l'obtention des différentes fonctions des produits synthétisés

Caractérisation du 7hydroxy,4-methylcoumarine C catalysé par la Maghnite H⁺

Les résultats sont ullistrés dans le spectre suivant



Interprétation

Le spectre IR du produit synthétisé indique la présence des différentes bandes :

Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine C présente les différentes bandes :

- ✓ Une bande à 2952,57 cm⁻¹ qui correspond au CH₃ alcane
- ✓ Une bande à 3047,37 cm⁻¹ qui correspond au C-H sp²-aromatique
- ✓ Une bande à 3160 cm⁻¹ qui correspond au O-H
- ✓ Une bande à 1692 cm⁻¹ qui correspond au C=O aromatique
- ✓ Une bande à 1293,55 cm⁻¹ qui correspond au C-O

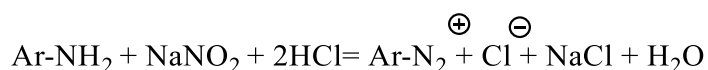
VI-Synthèse d'un colorant azoïque

Le 7-hydroxy, 4-méthyl coumarine synthétisé précédemment présente au sein de sa structure un groupement OH qui v'a servir par la suite à la préparation d'un colorant azoïque. La préparation des azoïques se fait en deux opérations successives : la diazotation et la copulation [21].

VI-1 Diazotation

Correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques primaire à froid (0-5°C). La diazotation passe par plusieurs étapes ; l'amine qui est un groupe nucléophile attaque l'azote de l'ion nitrosonium. Celui-ci est formé après une élimination d'une molécule d'eau de l'acide nitreux (instable) dans une réaction catalysée par un acide [22]. Le produit obtenu par l'attaque nucléophile est stabilisé par élimination d'un proton de l'amine, pour donner une nitrosamine [22].

Selon la réaction bilan suivante

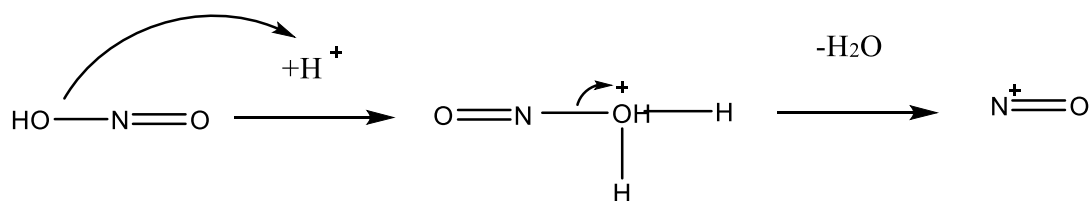


Cette réaction se fait en quatre étapes successives :

L'ion de nitrozonium NO⁺ est formé par association de l'acide nitreux HNO₂ qui est libéré par action d'un acide fort sur nitrate alcalin :

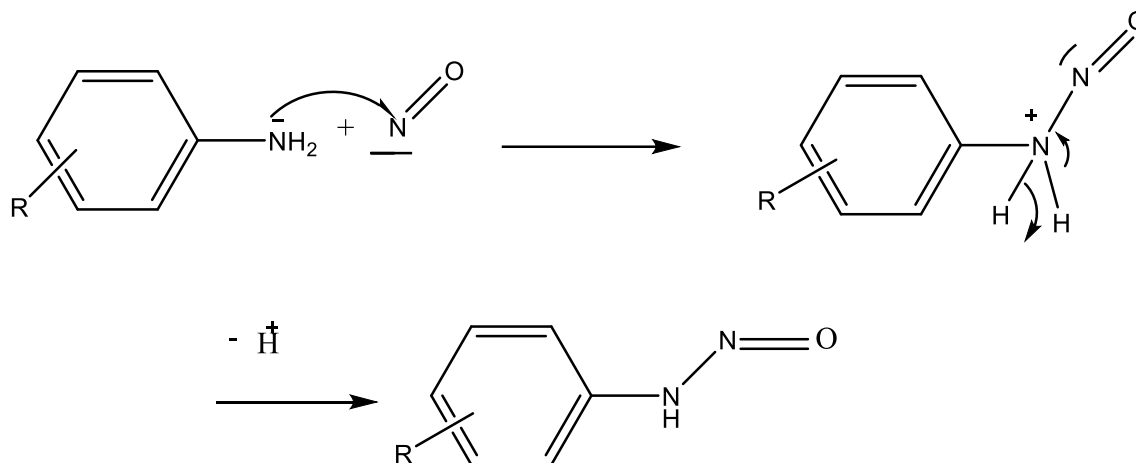


Première étape



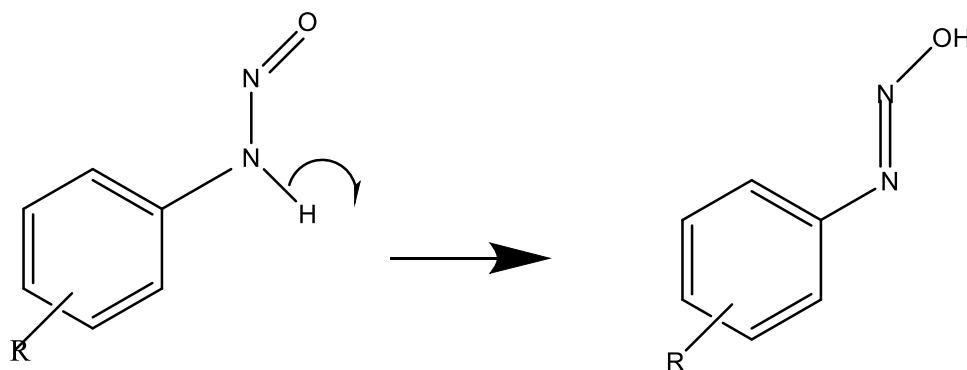
Deuxième étape

Nitrosation de l'amine par l'attaque nucléophile de l'amine sur l'azote de



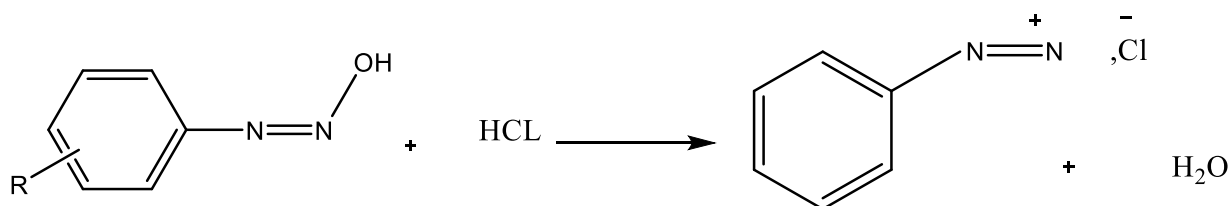
Troisième étape

Permutation de la nitrosoaniline en composé hydroxy azoïque par tautomérisation :



Quatrième étape

Réactivité de l'hydroxy azoïque avec un proton pour donner l'ion de diazonium.



VI-2 Copulation

La réaction de copulation azoïque est une substitution électrophile du cation diazonium

ArN₂⁺ avec toute substance possédant un hydrogène activé.

Mode opératoire

Réaction de diazotation

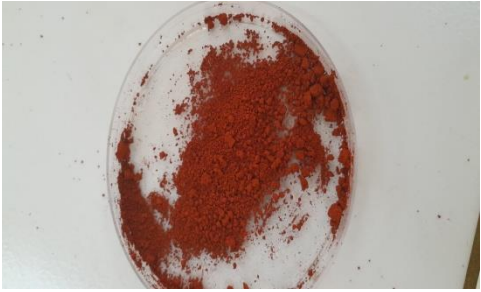

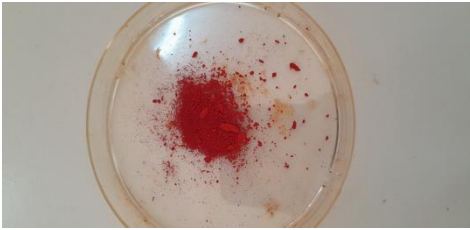
Dans un bécher on dissout 3.7 ml d'aniline, on lui ajoute une solution de 12 ml d'eau et 12 ml de HCl concentré, le mélange réactionnel est refroidi à l'aide d'un bain de glace et de sel pour maintenir la température entre 0-5°C, dans un autre bécher on dissout 3g de nitrite de sodium dans 15 ml d'eau, Le mélange est refroidi dans un bain d'eau glacée; la solution de nitrite est ajoutée par petite quantité à la solution chlorure d'anilinium la solution doit être toujours entre 0-5°C, les sels de diazonium obtenus sont ensuite engagés dans les réactions de copulation.

Réaction de copulation

Dans un bécher on introduit 50ml d'éthanol absolu sous agitation, on lui ajoute 1g (0.012 mol) d'acétate de sodium et 1g du 7-hydroxy-4 méthyl coumarine synthétisé, Cette solution est agitée pendant 60 min à la dissolution complète du 7-hydroxy-4 méthyl coumarine

Le sel de diazonium est ajouté goutte à goutte au mélange précédent, Le dérivé azocoumarines ainsi formés est filtré et lavé par l'eau puis recristallisés dans l'éthanol les produits obtenus ont été séchés le rendement est calculé par simple pesé comme c'est indiqué dans le tableau 8.

Tableau 8 :Rendement du différent colorants synthétisé A' ,B' , C'

Produits	Colorations	Rendements %
A'		7.97
B'		1.32
C'		3.54

- A' colorant issu du A
- B' colorant issu du B
- C' colorant issu du C

Interprétation

D'après les résultats obtenus on remarque que le rendement des différents colorants est de 1.32% dans le cas du colorant B il augmente à 3.54% dans le cas du colorant catalysé par Maghnite-H⁺ jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7.97% cette différence est due probablement ceci s'explique que le rendement est proportionnelle au rendement de la molécule de départ.

Caractérisation des produits synthétisés

La caractérisation par IR a été réalisée à l'université Ahmed Ben Bella 1d'Oran sur un spectre IR à transformée de fourrier, de marques Nicolet OMNIC FTIR pour confirmer l'obtention des différentes fonctions des produits synthétisés

Caractérisation du colorant azoïque

Les résultats sont illustrés dans le spectre suivant

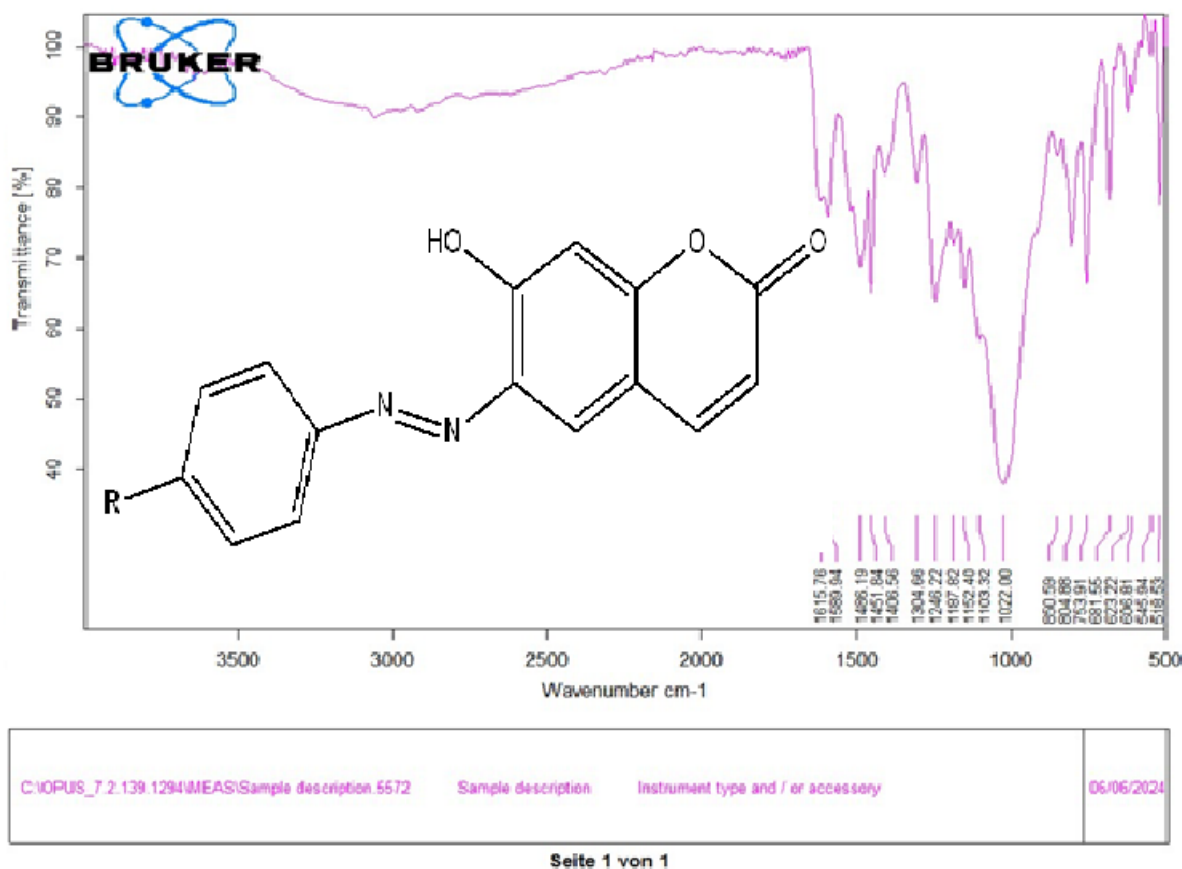


Figure 12 :Spectre IR du colorant azoïque synthétisée

Interprétation

Le spectre IR du produit synthétisé indique la présence des différentes bandes :

Spectre IR du colorant présente les différentes bandes :

- ✓ Une bande à 2923,59 cm⁻¹ qui correspond au CH sp³

Chapitre II Synthèse et caractérisation d'un dérivé de la coumarine catalysé par l'APTS , H₂SO₄ et la Maghnite H⁺ et d'un colorant azoïque

- ✓ Une bande à 3041.17 cm⁻¹ qui correspond au C-H sp²
- ✓ Une bande à 3390.56 cm⁻¹ qui correspond au O-H
- ✓ Une bande à 1696,09 cm⁻¹ qui correspond au C=O aromatique
- ✓ Une bande à 1461,30 cm⁻¹ qui correspond au N=N

Références

- [1] L. Caner, PHYLLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION, France: Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, **2011**.
- [2] S. CAILLERE, S. HENIN. Minéralogie des argiles, MassonetCie **1963**.
- [3] G. MILLOT. Géologie des argiles, Tome1, Masson **1954**.
- [4] O. BOURAS. Thèse de magister, Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite algérienne, PP32-42. **1991**.
- [5] L. Caner, PHYLLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION, France: Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, **2011**.
- [6] M. Gautier. *Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets*. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, pages 276 ; **2008**.
- [7] B. Meroufel, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, These de Doctorat Université de Lorraine 2015. S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ». **1982**
- [8] F. Hubert. *Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère. Implications minéralogique et pédologique*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, pages 223. **2008**
- [9] L.J. Poppe, V.F. Paskevich, J.C. Hathaway, and D.S. Blackwood. *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041.
- [10] Zennaki.A, Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, Mémoire de Master, Université Tlemcen.
- [11] R.E. Grain« physico-chemical properties of sols clay mineral », Journal of the sol mechanics and foundations division, ASCE, Vol.95, N° SM2, pp,1-17, **1959**. montmorillonite".
- Zeit. F. Kristall, 86, pp. 340-348, **1933**.
- [12] D. Salvetat ,AN Physic Chem,21, p378 , **1847**
- [13] C. Breen,F.D. Zahoor,J. Madejova ,P. Komadel; J. Phys. Chem 5324-101 ;**1997**
- [14] C. Breen, J. Madejova Appl. Clay. Science 10-219, **1995**
- [15] M. Vert ; Macromol. Chem. Symp. 6-109, **1986**
- [16] M. Belbachir, A. Bensaoula. 20030069446. April 10, **2001**
-

Chapitre II Synthèse et caractérisation d'un dérivé de la coumarine catalysé par l'APTS , H₂SO₄ et la Maghnite H⁺ et d'un colorant azoïque

- [17] M. Makhloufia ; These de Magister .Université Oran 1 ,**1999**
- [18] M. Bradai ; These de Magister .Université Oran 1, **1999**
- [19] R. Megherbi ; These de Magister .Université Oran 1, **1999**
- [20] R. Megherbi and M.Belbachir, UIPAC- 40thInt. Symp. On Macromol. World Polymer Congress, p 2218 Paris, **2004**
- [21] TIWARI R N.; KODAPE M M.; NANDKHISHOR D.; GAWHALE A.; ASHIWINI A.;WADURKAR . Vol.6; p.11- 14; **2016**.
- [22] BENAOUIDA M.A.; mémoire de magister Université Mentouri Constantine **2010**.

Chapitre III

Activité antibactérienne et antioxydante d'un dérivé coumarinique et d'un colorant synthétique

I-Introduction :

De nos jours les recherches sont orientées vers la synthèse de nouvelles molécules qui possèdent une activité inhibitrice de développement des microorganismes. Les molécules aromatiques possédant le coefficient antibactérien le plus élevé sont les phénols, ensuite viennent les aldéhydes et les cétones. actuellement, plus de huit mille composés phénoliques ont été isolés et synthétisés [1]. Selon leurs caractéristiques structurales, ils se répartissent en une dizaine de classes chimiques. Ils sont divisés en plusieurs catégories ,on cite entre autres, les coumarines qui sont douées d'activités biologiques dues essentiellement à la présence de l'hétérocycle pyran-2-one au sein de leurs structures. Parmi les activité biologique on peut citer : l'activité anticoagulante, anticancéreuse, antibiotique, antibactérienne, anti-inflammatoire, analgésique, anti-HIV et photochimique.

II-1 Etude de l'activité antibactérienne des coumarines

Les coumarines et leurs dérivés ont été synthétisés et évalués pour leur pouvoir à jouer un rôle important dans la prévention des maladies chez l'homme et les animaux.. La plupart des dérivés tels que le 7 hydroxycoumarine ont montré des effets anticoagulants représentatifs [2] des recherches ont montré que ces molécules exercent plusieurs activités antimicrobiennes et antifongiques. Pour l'activité antibactérienne, on note qu'ils sont plus efficaces contre les Gram positifs [3] .

II-2 Méthodes d'évaluation de l'activité antimicrobienne

II-2-1 Méthode de disques

L'activité biologique se manifeste par l'apparition d'un halo d'inhibition de la croissance microbienne autour du disque contenant le produit. La lecture s'effectue par la mesure du diamètre d'inhibition observé [4] .

II-2-2 Réalisation de l'antibiogramme

Les différentes souches sont inoculées sur gélose nutritive. Après incubation de 18 à 24 heures à 37°C, un inoculum est préparé pour chaque souche dans l'eau physiologique, jusqu'à une densité optique de 0.08 à 0.1, puis ensemencement sur Muller-Hinton. Les disques (6 mm de diamètre) en papier wattman imprégnés du produit à tester sont déposés aseptiquement sur la gélose inoculée. Les boîtes sont ensuite incubées 24 heures à 37 °C.

Les zones d'inhibition des souches sont observées autour des disques [5] (6 mm) puis mesurées.

Des disques standards d'antibiotiques sont utilisés comme contrôles positifs .

II-2-3 Méthode de dilutions

Les produits qui semblaient être actifs, font l'objet d'une évaluation de leurs activités par la méthode de dilutions pour l'étude de la concentration minimale inhibitrice (CMI).

II-2-4 Détermination des CMI (Concentration Minimale Inhibitrice)

Les CMI sont déterminées par la méthode standardisée de micro-dilution en milieu liquide. L'étude se réalise en tubes Eppendorfs en bouillon Mueller-Hinton, avec un inoculum bactérien final de D.O (0.08-0.1).

Les tubes Eppendorfs sont incubés pendant 18h à 37°C.

Les dilutions des échantillons se distribuent dans des tubes à essais en partant de la concentration la plus forte à la plus faible.

La CMI correspond à la première dilution où la croissance est négative (pas de culture visible) [6].

II-3 Évaluation de l'activité antibactérienne

Pour évaluer l'activité antibactérienne des produits synthétisés, nous avons utilisé la méthode de diffusion en milieu gélosé. L'agar Mueller Hinton a servi de milieu de culture pour les micro-organismes sélectionnés. Des cultures jeunes, âgées de 18 heures, d'*Escherichia coli* (ATCC 25922), et de *Listeria monocytogenes* (ATCC 19114) ont été cultivées dans 20 ml de bouillon nutritif stérile et incubées pendant 4 heures afin d'obtenir une concentration de culture standardisée de 10⁸ UFC/ml. Les inoculums bactériens ont ensuite étéensemencés sur des plaques d'agar Mueller Hinton à l'aide d'écouvillons stériles. Deux répétitions ont été réalisées pour chaque produit synthétisé contre les micro-organismes testés. Des puits équidistants de 6 mm de diamètre ont été créés sur les plaques d'agar et remplis avec les produits synthétisés. Après une diffusion de 2 heures à température ambiante, les plaques ont été incubées à 37°C pendant 24 heures. L'activité antibactérienne a été évaluée en mesurant la zone d'inhibition autour de chaque disque à l'aide d'une règle (en mm). Le résultats sont regroupé dans le tableau suivant

Tableau 01: analyse comparative des zones d'inhibition (mm) des produits synthétisés contre les souches de micro-organismes testée

Composés	<i>Escherichia coli</i>	<i>Listeria monocytogenes</i>
1 : colorant B'	18.70±1.18	12.34±0.73
2 :colorants A'	23.98±0.40	20.84±0.46
3	17.19±0.40	16.77±0.05
4:colorant C'	16.57±1.21	19.38±0.36
5 :7-hydroxy,4-methyl coumarine C	7.15±0.37	6.72±0.07
6 : 7-hydroxy,4-methyl coumarine A	10.67±0.55	10.97±0.33
7 : 7-hydroxy,4-methyl coumarine	18.14±0.30	26.45±1.60
8 : 7-hydroxy,4-methyl coumarine	11.78±0.68	19.06±0.65
97-hydroxy,4-methyl coumarine B	22.48±0.68	21.73±0.15

II-4 Discussion des résultats:

Les résultats du tableau 01 et figure 01 présentent une comparaison des zones d'inhibition, mesurées en millimètres, des produits synthétisés contre les souches microbiennes testées, *Escherichia coli* et *Listeria monocytogenes*. Les valeurs correspondent aux diamètres moyens des zones d'inhibition observées pour chaque composé contre chaque souche microbienne. Pour *Escherichia coli*, le composé 2 montre la plus grande zone d'inhibition avec 23.98 mm, tandis que pour *Listeria monocytogenes*, c'est le composé 7 avec 26.45 mm. D'autres composés montrent également des activités inhibitrices remarquables, tandis que certains présentent des résultats moins significatifs. Ces données indiquent des différences dans l'efficacité des

composés synthétisés contre les deux souches microbiennes, fournissant des informations importantes pour évaluer leur potentiel en tant qu'agents antimicrobiens.

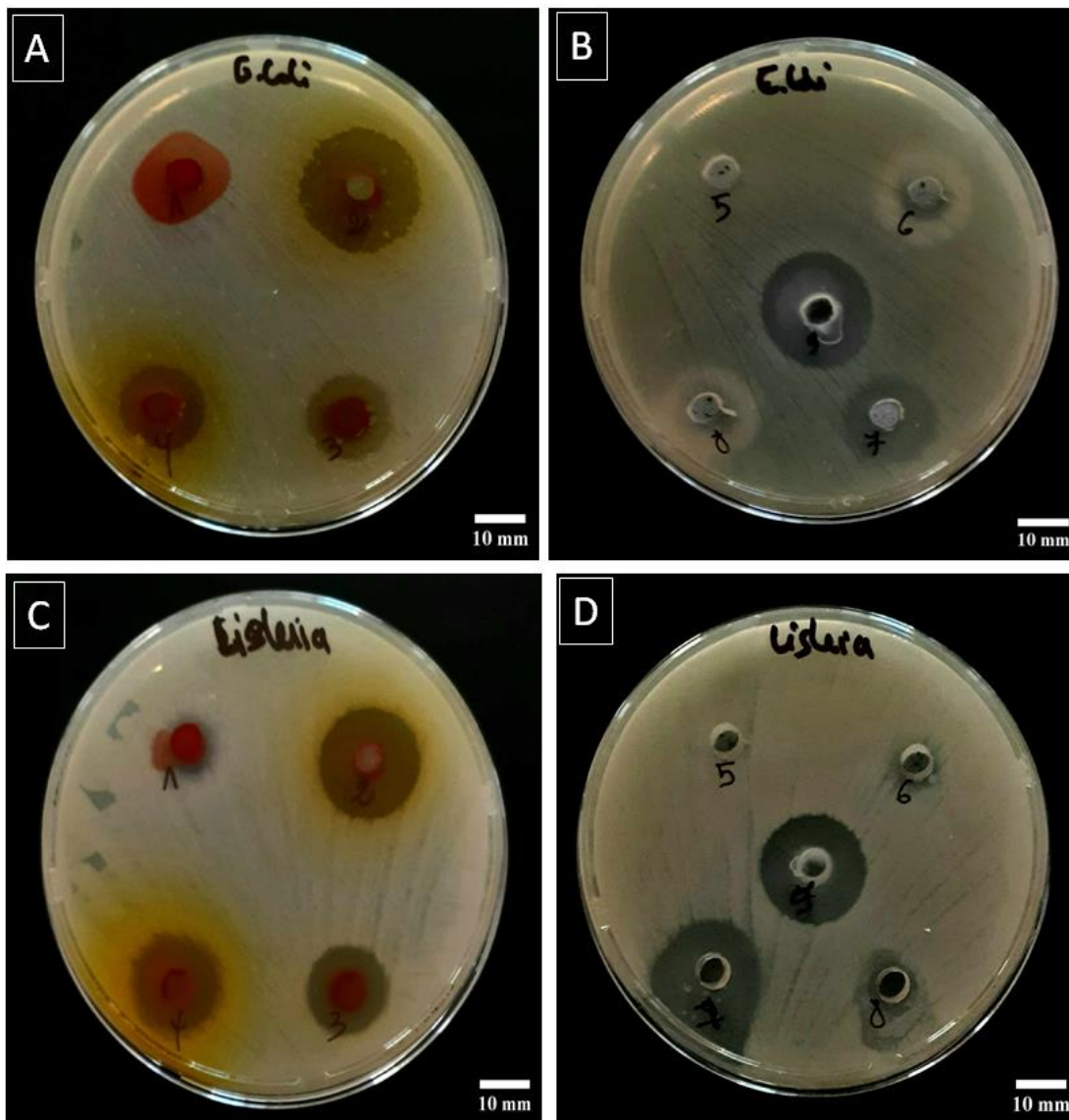


Figure 1 : Activité antibactérienne des produits synthétisés contre (A, et B) *Escherichia coli* ATCC 25922, (C et D) *Listeria monocytogenes*.

III Activité anti oxydante

III-1 Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante est déterminé par plusieurs méthodes tel que la methode du piégeage des radicaux libres .

III-2 Evaluation de l'aptitude du composé à piéger des radicaux libres.

Nous citons la méthode du radical DPPH (2,2-dipheny-1-picrylhydrazyl) [7], méthode d'ABTS (2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonate) [8], méthode FRAP (Capacités réductrices ferriques d'antioxydants) [9].

III-3 Evaluation du pouvoir antiradicalaire par piégeage des radicaux libres.

III-3-1 Principe :

Le DPPH[•] est un radical libre stable violet en solution, il présente une absorbance caractéristique dans un intervalle compris entre 512 et 517 nm, cette couleur disparaît rapidement lorsque le DPPH[•] est réduit en diphényle picrylhydrazine par un composé à propriété anti radicalaire, entraînant ainsi une décoloration.

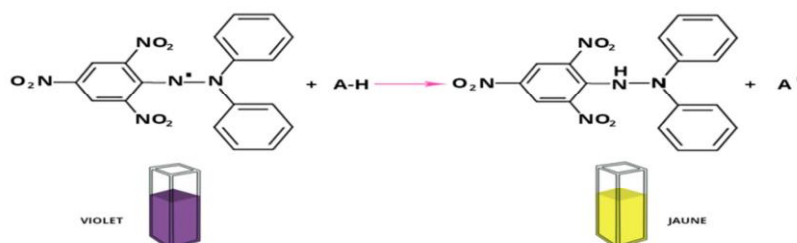


Figure2 : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH

L'intensité de la couleur est proportionnelle à la capacité de l'antioxydant à donner des protons [10].

Cette capacité de réduction est déterminée par une diminution de l'absorbance induite par des substances antiradicalaires [11].

L'activité antioxydante, est. exprimée en pourcentage d'inhibition selon la relation (1) suivante:

$$\% \text{ inhibition} = [(A_0 - A_1) / A_0] * 100$$

A_0 : Absorbance à 517 nm du standard

A_1 : Absorbance à 517 nm de l'échantillon

Les produits testés A ,B ,C sont préparés à des concentrations de 10^{-2} mol/l puis dilués à un demi pour avoir des concentrations de 0,005 ; 0,0025 ; 0,00125 ; 0,000625M dans l'éthanol .

Mode opératoire

Un volume de 1950 μ l, de chaque échantillon de chacune des concentrations préparées préalablement est ajouté à 2ml d'une solution de radicaux DPPH \cdot dissout dans l'éthanol .Le mélange est secoué énergétiquement et laissé pendant une heure à température ambiante et à l'abri de la lumière. L'absorbance du DPPH \cdot est déterminée par colorimétrie à 517nm.

Le pourcentage d'inhibition est exprimé ensuite par la valeur d'IC50, sachant que la IC50 est la concentration d'extrait nécessaire pour l'obtention de 50% de la forme réduite du radical DPPH.

Le taux d'inhibition des produits synthétisés sont regroupés dans le tableau 1 et 2 :

Tableau1 :Taux d'inhibition en fonction de la concentration dans le cas du composé 7-hydroxy-4 –méthyl coumarine A

Concentration mg/ml du composé A	taux d'inhibition %
5	44.5770065
2.5	39.8047722
1.25	18.7635575
0.625	16.3232104
0.3125	13.0694143

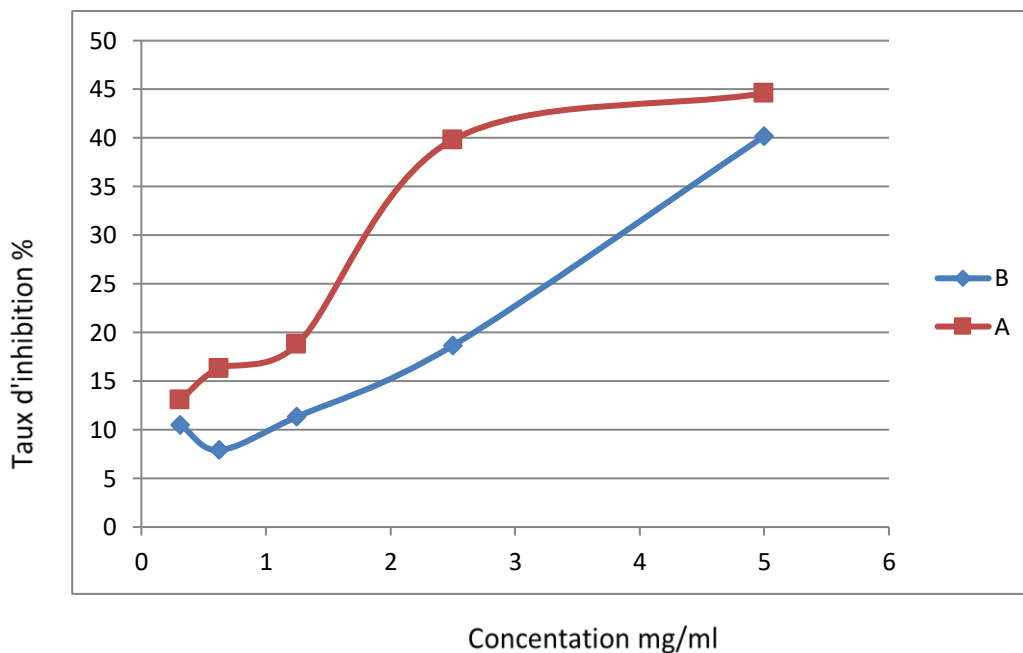
Tableau2: Taux d'inhibition en fonction de la concentration dans le cas du Colorant azocoumarine B'

Concentration mg/ml Du composé B	taux d'inhibition %
5	40.1843818
2.5	18.6550976
1.25	11.3340564
0.625	7.9175705
0.3125	10.5206074

II-3 Etude comparative entre les taux d'inhibition des produits synthétisés A et B :

Afin de comparer les taux d'inhibition des produits synthétisés une étude a été effectuée et les résultats obtenus sont illustrés dans le graphe 1.

Graphe 1 : Etude comparative entre les taux d'inhibition des produits synthétisés A et B



II-4 Discussion des résultats

D'après les résultats obtenus qui sont illustrés dans le tableau 1 et 2 et le graphe 1, on remarque que le taux d'inhibition dans le cas de notre composé synthétisé 7-hydroxy-4-méthyl coumarine **A** est de 44.57% pour une concentration de 5 mg/ml, ce qui est une valeur meilleure par rapport au colorant synthétisé **B** qui présente un taux d'inhibition de 40.18% pour la même concentration ; ceci s'explique par le fait que les deux produits synthétisés ont une activité antioxydante.

Référence :

- [1] Mompon B., Lemaire B., Mengal P., Surbled M., Extraction des polyphénols : du laboratoire à la production industrielle, Ed. INRA, Paris (les Colloques, N° 87), **1998**.
- [2] Pineo G.F., Hull R.D., Adverse effects of coumarin anticoagulants, *Drug Saf*, 9 (4), 263-71, **1993**
- [3] Cowan M. M., Plant Products as Antimicrobial Agents, *Clin. Microbiol. Rev.*, 12, 564-582, **1999**.
- [4] Choi Y.M et al, Antioxidant and antimicrobial activities of propolis from several regions of Korea. *LWT*, 39, 756-761, **2006**.
- [5] Harrar A., Activités antioxydante et antimicrobienne d'extraits de *Rhamnus alaternus* L, mémoire de magistère, Sétif, 29-30, **2012**.
- [6] [Harrar A., Activités antioxydante et antimicrobienne d'extraits de *Rhamnus alaternus* L, mémoire de magistère, Sétif, 29-30, (2012).
- [7], Ammar R. B., Bhourri W., Sghaier M. B., Boubaker J., Skandrani I., Neffati A., Bouhlel I., Kilani S., Mariotte A. M., Chekir-Ghedira L., Dijoux-Franca M. G. Đ., Ghedira K., Antioxidant and freeradical-scavenging properties of three flavonoids isolated from the leaves of *Rhamnus alaternus* L.(Rhamnaceae) : A structure-activity relationship study, *Food Chem.*, 116, p.258264, **2009**.
- [8], Attou A., Contribution à l'étude phytochimique et activités biologiques des extraits de la plante *Ruta chalepensis* (Fidjel) de la région d'Ain Témouchent, p.47, **2011**.
- [9], Benzie I. F. F., Strain, J. J., The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: the FRAP assay, *Analytical Biochemistry*, 239,p.70-76, **1996** .
- [10]. Patil R. B, Sawant S. D., Reddy K. V., Shirsat M., Synthesis, Docking Studies and Evaluation of Antioxidant Activity of Some Chromenone Derivatives, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, Vol.6, p.381 -391, **2015**.
- [11]. Al-Ayed A. S., Synthesis of New Substituted Chromen [4, 3-c] pyrazol-4-ones and their. Antioxidant Activities Molecules, Vol.16, p.10292-10302, **2011**.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail avait un triple objectif:

Le principal objectif est la synthèse d'un dérivé de la coumarine qui est le 7-hydroxy,4-méthylcoumarine en utilisant des catalyseurs homogènes APTS et H_2SO_4 et un catalyseur hétérogène la Maghnite H^+ , un catalyseur aussi remarquable par ses propriétés catalytiques, c'est un solide naturel moins coûteux, recyclable et qui présente une efficacité écologique exceptionnelle et peut préserver l'environnement car les législations industrielles de la plus part des pays industrialisés sont devenues bien plus exigeantes qu'autrefois en matière de protection de l'environnements. Une comparaison entre l'efficacité des deux types de catalyseurs sur le rendement a été établie

Les résultats obtenus mènent aux conclusions suivantes :

- Le rendement à 8 % de catalyseur est meilleur pour le APTS, il est moyen dans le cas de la Maghnite H^+ il devient faible pour H_2SO_4 dans les mêmes conditions
- Le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Maghnite- H^+ . Il est le meilleur à 15% de Maghnite H^+
- Le rendement augmente avec l'augmentation du temps dans le cas de la Maghnite- H^+ Il est meilleur à 24 h

La caractérisation par IR, a confirmée l'obtention du 7-hydroxy,4-méthyl coumarine .

Dans le deuxième objectif nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un colorant en se servant du 7-hydroxy,4-méthyl coumarine comme produit de base les produits obtenus ont été caractérisés par IR, qui a confirmée l'obtention du colorant azoïque









Le troisième objectif consiste à une étude biologique, l'activité antibactérienne et anti oxydante des composés synthétisés a montré une bonne activité antibactérienne contre toutes les bactéries à Gram + utilisées

Le test d'activité antioxydante en utilisant le radical DPPH \cdot a montré que les produits synthétisés sont actifs .











Annexe

Partie Expérimentale



Verrerie :

Verrerie	Figure	Verrerie	Figure
Matériel de filtration		Entonnoir Büchner	
Fiole jaugée		Pipette jaugée	
Pissette		Cristalliseur	
Entonnoir		Tube à essai	









Annexe

Mortier et pilon		Eprouvette	
Bécher		Verre de montre	
Flacons		Chronomètre	
Baguette en Verre		Ampoule à brome	
Thermomètre		Barreau magnétique	

Annexe

Cuve pour le spectrophotomètre		Ballons (monocl, Bicol, tricol...)	
--------------------------------	---	------------------------------------	---

Appareillage :

Appareille	Figure	Appareille	Figure
Centrifugeuse		Hotte d'aspiration chimique	
Spectrophotomètre		Réfrigérateur	
Ph mètre		Etuve	
Agitateur magnétique		Banc kofler	

Annexe



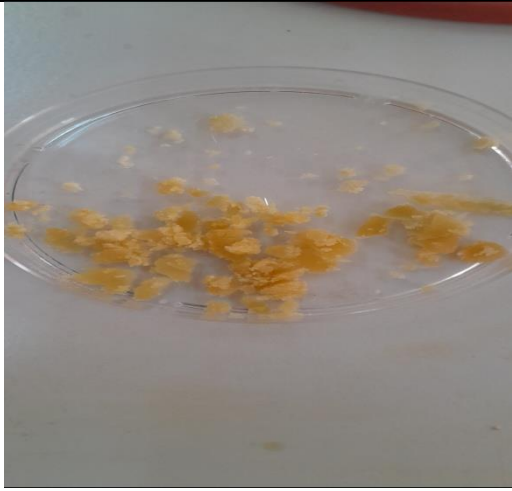
Balance		Micropipette	
---------	---	--------------	---

Les produits

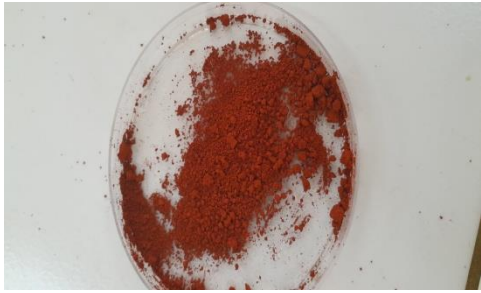


Produits	Formule brute	Température de fusion(°C)	Masse molaire (g .mol ⁻¹)	Masse volumique (g.ml ⁻¹)
<i>Acétate de sodium</i>	C ₂ H ₃ NaO ₂	324	82.0343	1.53
<i>Acide chlorhydrique</i>	HCl	-24	36.46	1.18
<i>Acide paratoluène sulfonique</i>	C ₇ H ₈ O ₃ S	104.5	172.2	1.24
<i>Acide sulfurique</i>	H ₂ SO ₄	10.31	98.079	1.83
<i>Aniline</i>	C ₆ H ₅ NH ₂	6.3	93.13	1.02
<i>Benzène-1,3-diol(Résorcinol)</i>	C ₆ H ₆ O ₂	110	110.1	1.28
<i>Bicarbonate de sodium</i>	NaHCO ₃	270	84.007	2.2
<i>Chlorure de sodium</i>	NaCl	801	58.44	2.16
<i>Eau distillée</i>	H ₂ O	0	18.01	9.97
<i>Ethanol</i>	C ₂ H ₆ O	114.1	46.068	7 .89
<i>Hydroxyde de sodium</i>	NaOH	323	39.99	2.13
<i>nitrite de sodium</i>	NaNO ₂	271	68.99	2.17
<i>3-oxobutanoate d'éthyle(acétylacétate d'éthyle)</i>	C ₆ H ₁₀ O ₃	-45	130.14	1.02
<i>Toluène</i>	C ₆ H ₅ CH ₃	-95	92.14	8.67

Annexe

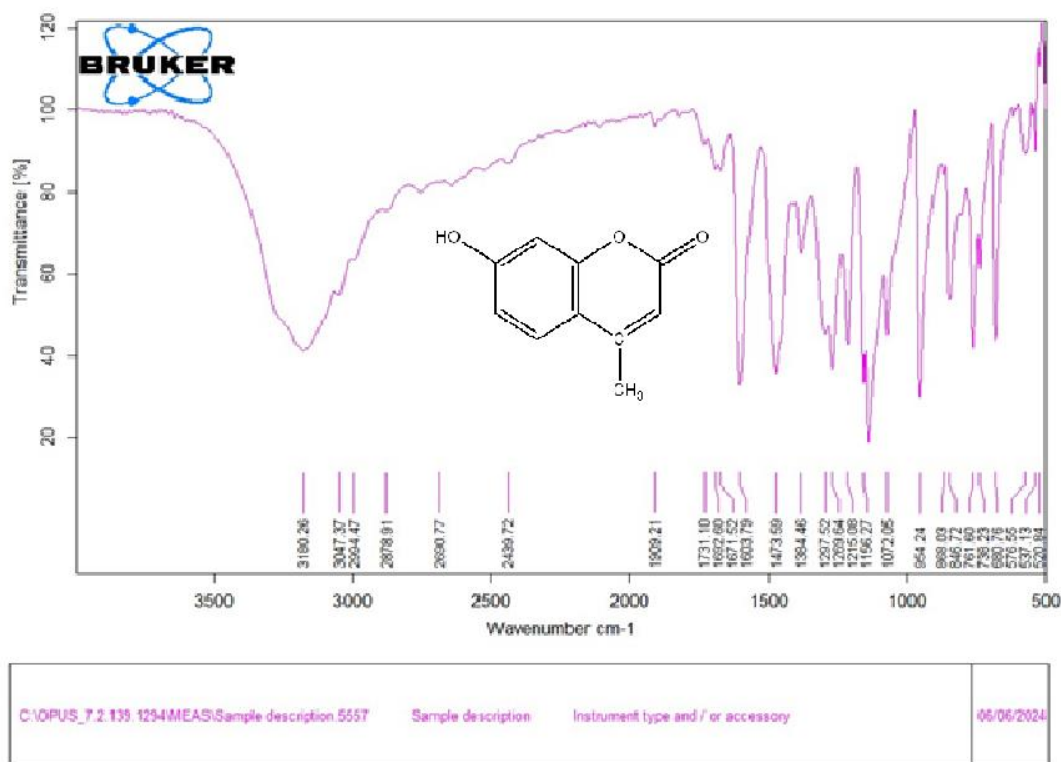
Produit synthétisé

Produits	Catalyseur	Figure
7-hydroxy,4-methyl coumarine	L'APTS	 A petri dish containing several white, irregularly shaped crystals or small pieces of solid material.
7-hydroxy,4-methyl coumarine	H2SO4	 A petri dish containing a small pile of fine, pinkish powder.
7-hydroxy,4-methyl coumarine	La Maghnite H+	 A petri dish containing several bright yellow, irregularly shaped crystals or small pieces of solid material.

Annexe

Produits	Synthétisé par	Figure
Colorant azoïque	7-hydroxy,4-methyl coumarine catalysé par L'APTS	 A petri dish containing a large amount of bright red powder, representing the product synthesized using L'APTS as a catalyst.
Colorant azoïque	7-hydroxy,4-methyl coumarine catalysé par H ₂ SO ₄	 A petri dish showing a very small, concentrated spot of red powder, indicating a much lower yield compared to the other catalysts.
Colorant azoïque	7-hydroxy,4-methyl coumarine catalysé par La Maghnite H ⁺	 A petri dish containing a moderate amount of red powder, showing a yield between the L'APTS and H ₂ SO ₄ catalysts.

Spectre IR



Seite 1 von 1

Spectre IR :Bandes caractéristiques du 7-hydroxy,4-methyl coumarine A

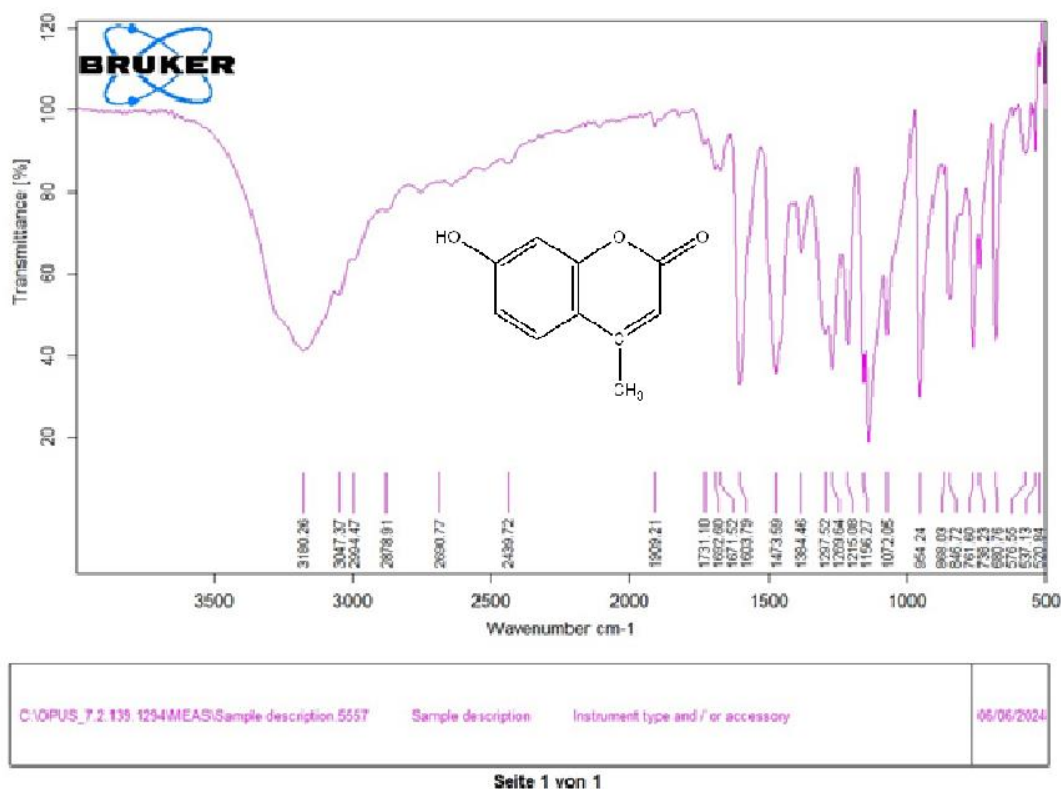
Interprétation

Le spectre IR du produit synthétisé indique la présence des différentes bandes :

Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine **C** présente les différentes bandes :

- ✓ Une bande à $2952,57 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au CH_3 alcane
- ✓ Une bande à $3047,37 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au C-H sp^2 -aromatique
- ✓ Une bande à 3160 cm^{-1} qui correspond au O-H
- ✓ Une bande à 1692 cm^{-1} qui correspond au C=O aromatique
- ✓ Une bande à $1293,55 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au C-O

Annexe



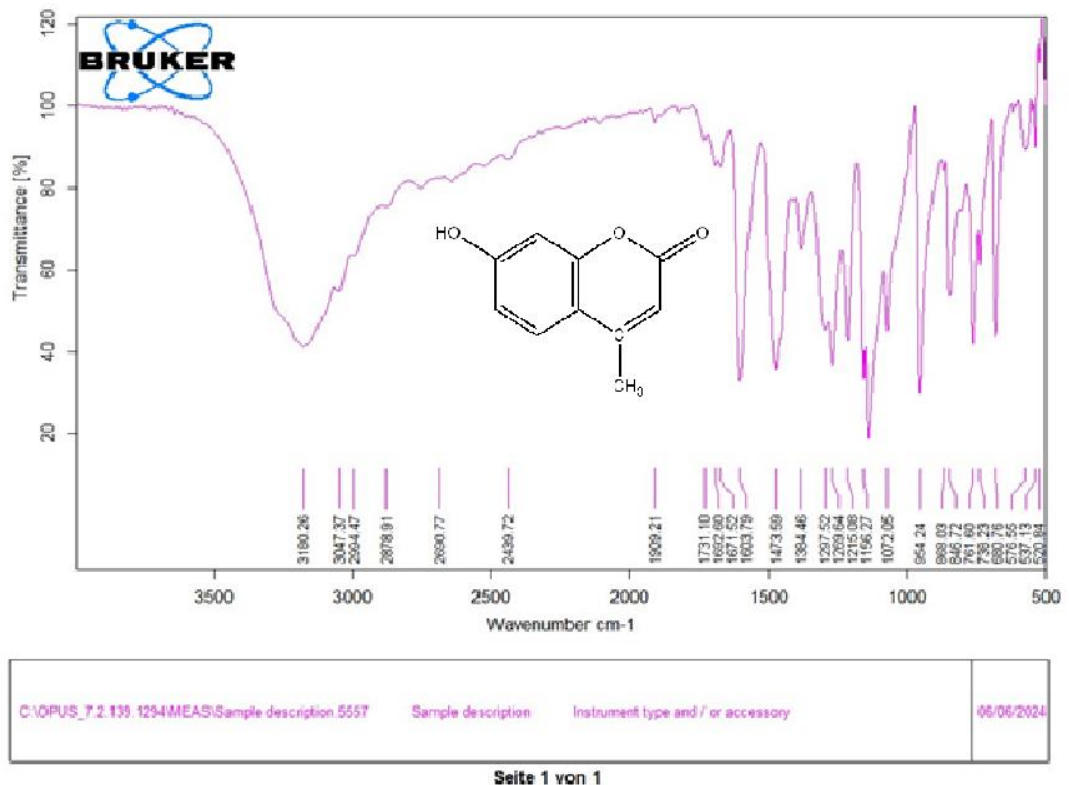
Spectre IR :Bandes caractéristiques du 7-hydroxy,4-methyl coumarine B

Interprétation

Le spectre IR du produit synthétisé indique la présence des différentes bandes :

Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine C présente les différentes bandes :

- ✓ Une bande à $2952,57 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au CH_3 alcane
- ✓ Une bande à $3047,37 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au $\text{C-H } sp^2$ -aromatique
- ✓ Une bande à 3160 cm^{-1} qui correspond au O-H
- ✓ Une bande à 1692 cm^{-1} qui correspond au C=O aromatique
- ✓ Une bande à $1293,55 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au C-O



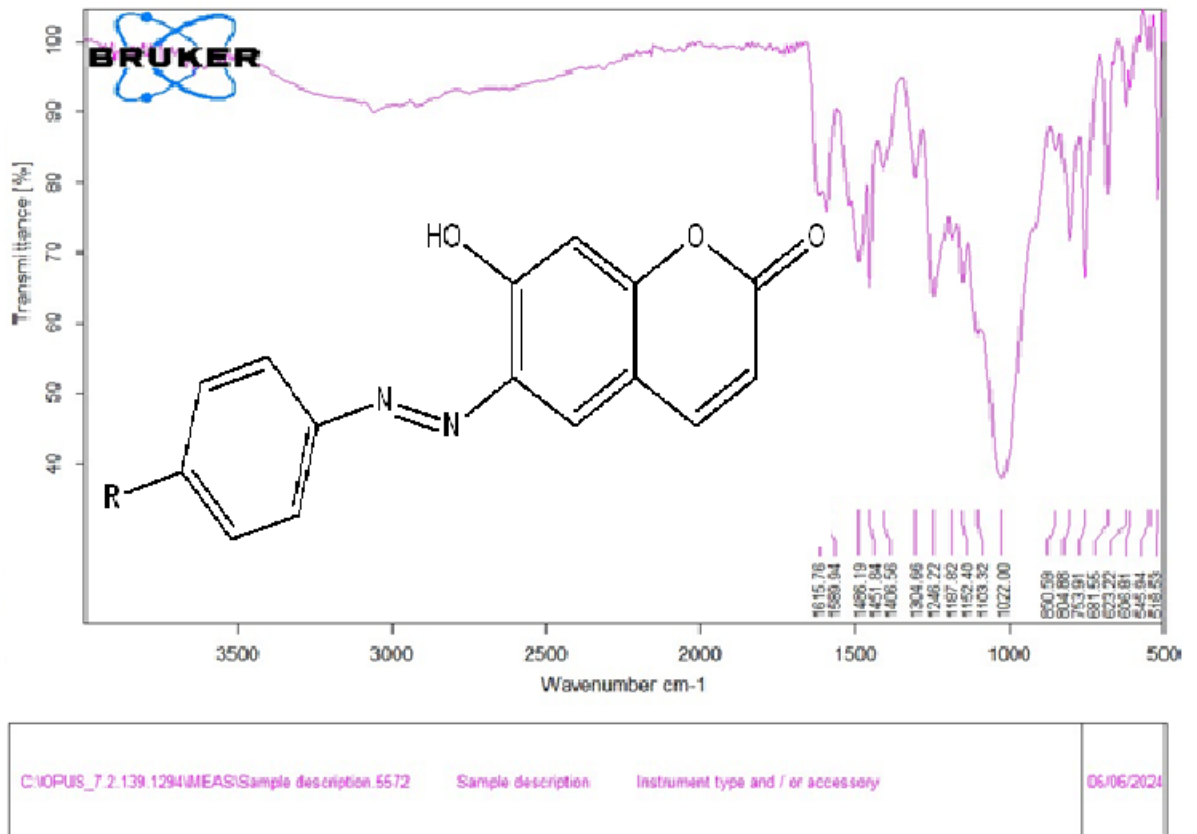
Spectre IR :Bandes caractéristiques du 7-hydroxy,4-methyl coumarine C

Interprétation

Le spectre IR du produit synthétisé indique la présence des différentes bandes :

Spectre IR du 7-hydroxy,4-methyl coumarine C présente les différentes bandes :

- ✓ Une bande à $2952,57 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au CH_3 alcane
- ✓ Une bande à $3047,37 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au C-H sp^2 -aromatique
- ✓ Une bande à 3160 cm^{-1} qui correspond au O-H
- ✓ Une bande à 1692 cm^{-1} qui correspond au C=O aromatique
- ✓ Une bande à $1293,55 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au C-O



Spectre IR :Bandes caractéristiques du colorant azoïque

Interprétation

Le spectre IR du produit synthétisé indique la présence des différentes bandes :

Spectre IR du colorant présente les différentes bandes :

- ✓ Une bande à 2923,59 cm⁻¹ qui correspond au CH sp³
- ✓ Une bande à 3041.17 cm⁻¹ qui correspond au C-H sp²
- ✓ Une bande à 3390.56 cm⁻¹ qui correspond au O-H
- ✓ Une bande à 1696,09 cm⁻¹ qui correspond au C=O aromatique
- ✓ Une bande à 1461,30 cm⁻¹ qui correspond au N=N

Résumé

Le travail réalisé s'articule autour de trois axes, dans le premier, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un dérivé de la coumatine, le 7-hydrox methyl -4 coumarine. catalysé par l'acide para toluene sulfonique et H₂SO₄ d'une part et par la Maghnite H⁺ d'autre part ; le produit synthétisé a servi à la préparation d'un colorant azoïque. le second axe, est réservé à une étude comparative sur l'effet de ces catalyseurs sur les rendements. Dans le troisième axe les produits synthétisés ont été évalués par une activité antibactérienne par la méthode de diffusion des disques sur milieu gélosé et l'activité antioxydante qui a été déterminée par la CMI pour les composés qui semblent actifs. Les produits obtenus ont été caractérisés par spectroscopie IR qui a confirmée la présence des produits attendus

Abstract

The work carried out is structured around three axes, in the first, we were interested in the synthesis of a derivative of coumatine, the 7-hydrox methyl -4 coumarine. catalysed by para-toluene sulfonic acid and H₂SO₄ on the one hand and Maghnite H⁺ on the other; the synthetic product was used for the preparation of an azo colorant. the second axis, is reserved for a comparative study of the effect of these catalysts on yields. In the third axis, the synthesized products were evaluated for antibacterial activity by the disc diffusion method on a frozen medium and the antioxidant activity that was determined by the IMC for the compounds that appear to be active. The products obtained were characterized by IR spectroscopy which confirmed the presence of the expected products

ملخص

يتمحور العمل المنجز حول ثلاثة محاور، في الأول، اهتمينا بتحضير أحد مشتقات الكومارين ، 7-هيدروكسي ميثيل-4-كومارين بحيث تم تحفيزه بواسطة باراسلفونيك تولوين و H₂SO₄ من ناحية ومن ناحية اخرى Magnite H⁺ . ثم استخدام المنتج المركب لتحضير صبغة الأزو. أما المحور الثاني فهو مخصص لدراسة مقارنة حول تأثير هذه المحفزات على المرودود. وفي المحور الثالث تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا للمنتجات المحضرة بطريقة الانتشار القرصي على للمركبات التي تظهر نشطة. تم تشخيص المنتجات التي MIC وسط الأجار ونشاط المضاد للأكسدة الذي تم تحديده بواسطة تم الحصول عليها عن طريق التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والذي أكد وجود المنتجات المتوقعة