

## Chalcones et crème solaire

Utilisant de la crème solaire pour me protéger des rayons UV lorsque je fais par exemple de la randonnée, je me suis intéressée à sa composition. L'utilisation d'une nouvelle famille de molécules, les chalcones, a alors retenu mon attention.

De nombreux sports tels que le VTT ou l'aviron se pratiquent en extérieur. Les sportifs sont alors exposés aux rayons UV dont il convient de les protéger à l'aide de filtres solaires pouvant être minéraux ou organiques. Parmi les familles de molécules utilisées, on retrouve les chalcones.

**Ce TIPE fait l'objet d'un travail de groupe.**

**Liste des membres du groupe :**

**Positionnement thématique (ÉTAPE 1) :**

- CHIMIE (*Chimie Organique*)
- CHIMIE (*Chimie Analytique*)

**Mots-clés (ÉTAPE 1) :**

**Mots-clés (en français) Mots-clés (en anglais)**

<i>Crème solaire</i>	<i>Solar creme</i>
<i>Chalcone</i>	<i>Chalcone</i>
<i>Rayons ultraviolets</i>	<i>Ultraviolet rays</i>
<i>Absorbance</i>	<i>Absorbance</i>
<i>Photostabilité</i>	<i>Photostability</i>

### **Bibliographie commentée**

Il existe trois catégories de rayons ultraviolets (UV) : les UVC (190 à 280 nm), les UVB (280 à 315 nm) et les UVA (315 à 400 nm). Les UVC sont les plus dangereux car les plus énergétiques, mais ils sont absorbés par la couche d'ozone. Les UVA sont principalement responsables du vieillissement cutané de la peau et peuvent provoquer des cancers. Ils ne sont à priori pas les plus dangereux, mais ils sont émis en majorité par le Soleil qui rayonne 94 % d'UVA contre 6 % d'UVB au niveau terrestre.

Il existe dans les crèmes solaires deux types de filtres pour s'en prémunir : les filtres minéraux et les filtres organiques. Les filtres minéraux comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc sont peu efficaces dans les UVA et potentiellement toxiques pour la peau. Ils réfléchissent les rayons UV en agissant comme un miroir. Les filtres organiques sont des molécules qui passent à un état excité quand elles reçoivent un rayonnement UV puis qui retournent à leur état fondamental ou subissent une photodégradation. L'énergie des rayons UV peut être dissipée par un changement réversible de configuration comme avec les configurations cis-trans ou la dimérisation chez les chalcones. [3][5] Ces molécules possèdent généralement des doubles liaisons ou des cycles aromatiques, car l'énergie nécessaire à la délocalisation des électrons est similaire à celle apportée par les rayons UV.

Les filtres organiques doivent posséder plusieurs caractéristiques pour être efficaces et commercialisés. Ils doivent notamment absorber dans un spectre large, être efficaces à faible concentration, être photostables et non toxiques. Leur synthèse, de difficulté raisonnable, doit avoir un coût modéré. Plusieurs familles de molécules répondent à ces critères comme les salicylates, les benzophénones et les chalcones.

[6][7]

Les chalcones (et certaines molécules dérivées) peuvent ainsi être utilisées comme filtre solaire. Le nom officiel de la chalcone la plus simple est 1,3-diphénylprop-2-èn-1-one. Elles sont produites lors d'une condensation de Claisen-Schmidt à partir d'acétophénone ou d'un de ses dérivés. La synthèse d'une chalcone ne suit pas de protocole fixe, mais varie suivant les réactifs ; certaines synthèses se font sans solvant par exemple. [4][9]

Une chalcone absorbe des rayons UV de longueurs d'onde différentes suivant les groupes qu'elle comporte. Avoir plusieurs chalcones permet donc de couvrir une large plage de longueur d'ondes. [1][2][8]

Afin de déterminer si une molécule peut être utilisée comme filtre solaire, plusieurs mesures peuvent être réalisées. On peut réaliser un spectre pour connaître la mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Une mesure de la longueur de la valeur de l'absorbance maximale peut être réalisée pour déterminer la valeur d'absorption  $K$  qui correspond au quotient entre l'absorbance du filtre au  $\lambda_{\max}$  par la concentration en g/L de la molécule. On peut également déterminer la longueur d'onde critique, longueur d'onde pour laquelle l'intégrale du spectre d'absorbance entre 290 et 400 nm atteint 90 %. [7] Cette longueur d'onde doit être supérieure à 370 nm. On peut également réaliser des tests de photo-stabilité. Pour cela, on irradie la solution à l'aide d'une lampe UV pendant des durées différentes puis on réalise des spectres d'absorbance que l'on compare ensuite. [4] Dans le cas des chalcones, lors de l'irradiation, il est possible de provoquer par exemple une photo-isomérisation. La présence d'un groupe à effet donneur comme un groupe méthoxy peut permettre de rendre plus difficile cette isomérisation grâce à la délocalisation des électrons. [3][5]

## Problématique retenue

Comment synthétiser une chalcone et évaluer son potentiel d'utilisation en tant que filtre solaire ?

## Objectifs du TIPE du candidat

- Synthétiser et purifier la 3,4-diméthoxychalcone
- Caractériser la 3,4-diméthoxychalcone
- Réaliser un spectre UV de la 3,4-diméthoxychalcone
- Mettre au point un protocole pour étudier la photostabilité d'une chalcone

## Références bibliographiques (ÉTAPE 1)

- [1] FATMASARI, ERLINA, ABDUL KARIM ZULKARNAIN, AND RINA KUSWAHYUNING : 3, 4-dimethoxychalcone novel ultraviolet-A-protection factor in conventional sunscreen cream. : *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research* 12.3 (2021): 279.
- [2] S. ALENA, D. SAJANA,\*, LYNNETTE JOSEPHA, K. CHAITANYAC, VENKATARAYA SHETTIGAR D, V. BENA JOTHY B : Synthesis, growth, vibrational spectral investigations and structure–property relationship of an organic NLO crystal: 3, 4-dimethoxy chalcone : *Chemical Physics Letters* 636 (2015): 208-215.
- [3] W. BRUCE BLACK AND ROBERT E. LUTZ : Ultraviolet Absorption Spectra of Chalcones. Identification of Chromophores1 : *Journal of the American Chemical Society* 77.19 (1955): 5134-5140.
- [4] JUMINA JUMINA,SUGENG TRIONO,YOGA PRIASTOMODWI SISWANTA, : Synthesis and preliminary evaluation of several chalcone derivatives as sunscreen compounds : *Chemistry Journal of Moldova* 14.2 (2019): 90-96.
- [5] DAVID E. NICODEM AND JO;IO AUGUSTG DE M. G. MATOS : Photoisomerization of chalcone: wavelength dependence : *Journal of Photochemistry* 15.3 (1981): 193-202
- [6] COIFFARD, LAURENCE, CÉLINE COUTEAU, AND JONATHAN PIARD : Photostabilité des produits de protection solaire: cas de l'avobenzone : *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie* 109.985 (2016): 805-830.
- [7] LOUIS FERRERO ET MARC PISSAVINI : Progrès récents dans la protection solaire : *l'actualité chimique* 323-324 (2008): 72-80

[8] VENKATARAYA SHETTIGAR,P. S. PATIL,ABDUL RAZAK IBRAHIM, SAMPYADY DHARMAPRAKASH : 3, 4-Dimethoxychalcone : *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 62.10 (2006): 04646-04647

[9] VELAYUTHAM SHANMUGA VADIVOO 1 , CHITHATHOOR VENUGOPAL MYTHILI 1,\* , RAMALINGAM BALACHANDER 2 , NATARAJAN VIJAYALAKSHMI , PARIMALASELVAM VIJAYA : Computational and spectral discussion of some substituted chalcone derivatives : *Biointerface Research in Applied Chemistry* 12 (2021): 7159-7176.

## DOT

[1] : Septembre : premières recherches bibliographiques, décision d'étudier les filtres organiques, premières recherches sur différentes synthèses et notamment celle de l'avobenzone abandonnée car nécessitant du dibrome

[2] : Octobre : choix de se consacrer sur la famille de molécules des chalcones, plus précisément sur la 3,4-diméthoxychalcone pour ma part, recherches bibliographiques plus spécifiques sur cette molécule et commande des produits

[3] : Novembre : mise en place de la synthèse de la 3,4-diméthoxychalcone, premier essai infructueux puis modification du protocole expérimental pour obtenir cette molécule, réalisation d'une chromatographie sur couche mince, mesures de point de fusion

[4] : Décembre: réalisation d'une recristallisation en vue de purifier le produit obtenue et mesure de point de fusion

[5] : Janvier-février : prise de contact avec l'IUT d'Orsay afin de réaliser un spectre RMN de mon produit et analyse du spectre RMN obtenu, réalisation et analyse d'un spectre UV visible de la 3,4-diméthoxychalcone,envoi d'un mail à l'équipe de chercheurs responsable du logiciel Orbimol afin d'ajouter ma molécule dans leur base de données sous forme CIS et TRANS, analyse des résultats obtenus

[6] : Mars : recherche et achat d'un tube fluorescent adapté par mes propres moyens et mise en place d'un protocole pour exciter la 3,4-diméthoxychalcone et la 4-méthoxy-4'-méthylchalcone

[7] : Avril : mise en place de l'étude de la désexcitation de la 3,4-diméthoxychalcone et la 4-méthoxy-4'-méthylchalcone, analyse des résultats expérimentaux obtenus