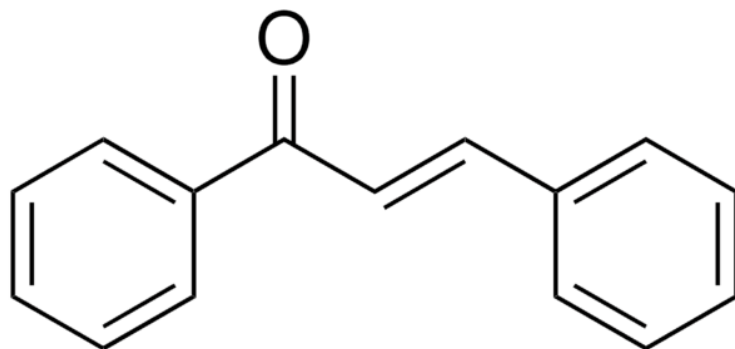




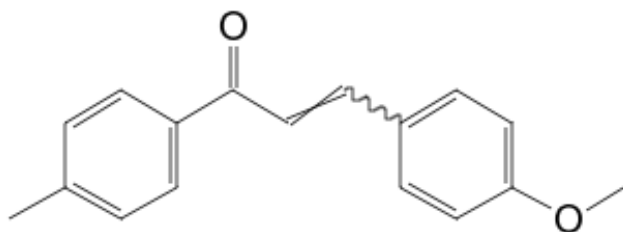
Chalcones et crème solaire

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

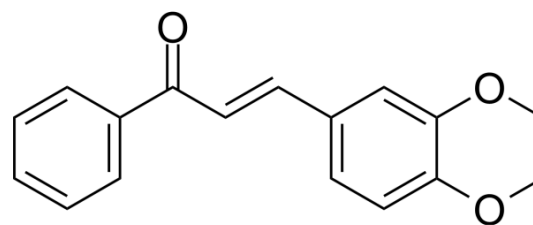
Introduction



chalcone



4-méthoxy-4'-méthylchalcone



3,4-diméthoxychalcone

[www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/136123\(E\)-4'-Methoxy-4-methylchalcone](http://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/136123(E)-4'-Methoxy-4-methylchalcone)
(chemicalbook.com)

www.medchemexpress.com/antibacterial-agent-65.html

<https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/136123>

Problématique retenue et objectifs personnels

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

Objectifs personnels

- 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

Sommaire

I. Mise au point de la
synthèse et purification

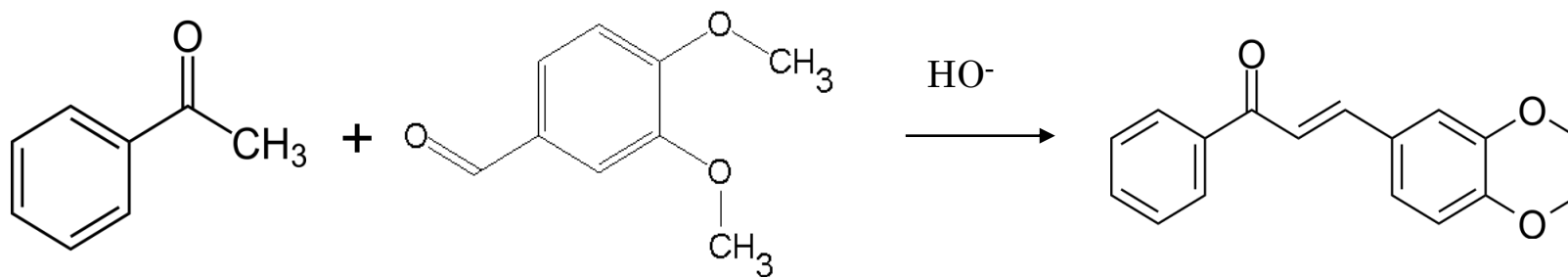
```
graph TD; A[I. Mise au point de la synthèse et purification] --> B[II. Caractérisation de la chalcone]; B --> C[III. Etude photostabilité];
```

II. Caractérisation de la
chalcone

III. Etude
photostabilité

I. Mise au point de la synthèse et purification

Equation bilan de la réaction



acétophénone

3,4-diméthoxybenzaldéhyde

3,4-diméthoxychalcone

→ Réalisation d'une condensation de Claisen-Schmidt

Protocole expérimental

- Je mélange de l'acétophénone (1,20g) avec du 3,4-diméthoxybenzaldéhyde (1,66g) dans de l'éthanol et ajoute une solution d'hydroxyde de sodium (5mL,30%)
- Je mélange pendant 30 minutes et laisse reposer pendant 24 heures à température ambiante
- J'ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 2 puis je filtre les cristaux obtenus sur Büchner
- Je lave les cristaux avec de l'eau glacée puis avec un peu d'éthanol glacé.



Je mélange les produits

Je laisse reposer



Photographies prises dans mon lycée

Premier essai : échec



Produit obtenu



Mesure du point de fusion

Obtention d'un produit marron à la place de cristaux jaunes attendus et le point de fusion obtenu ne correspond pas à celui qui est attendu ($82 \pm 2^\circ\text{C}$ contre les 88°C attendus)

Bilan du premier essai:

❖ **Observation:**

- Non obtention du produit attendu
- Observation de la bonne couleur du milieu réactionnel dans un premier temps

❖ **Hypothèse:** on obtient dans un premier temps le bon produit puis il y a eu des réactions parasites

❖ **Conclusion:** décision de laisser reposer le milieu réactionnel non pas à température ambiante mais à froid conformément à la relation d'Arrhenius

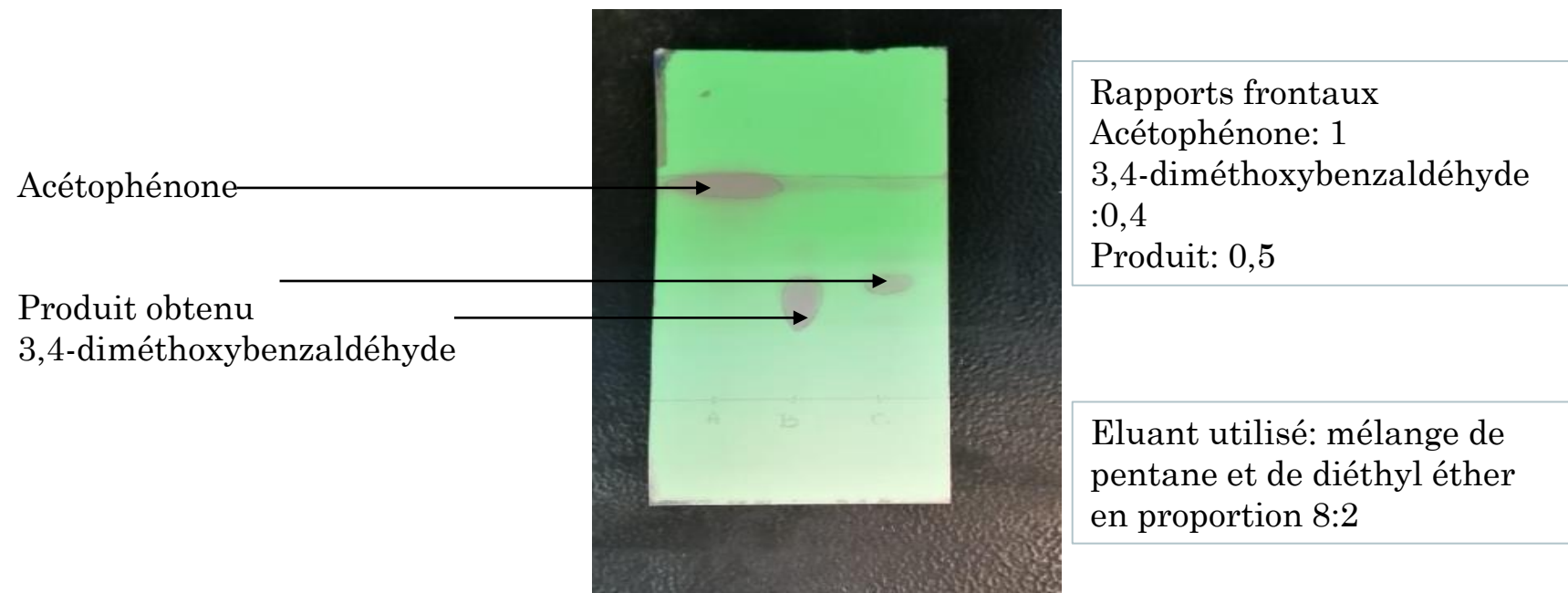
Deuxième protocole expérimental

Filtration
du produit
obtenu sur
Büchner



Obtention d'un produit correspondant à la couleur attendue

Chromatographie sur couche mince



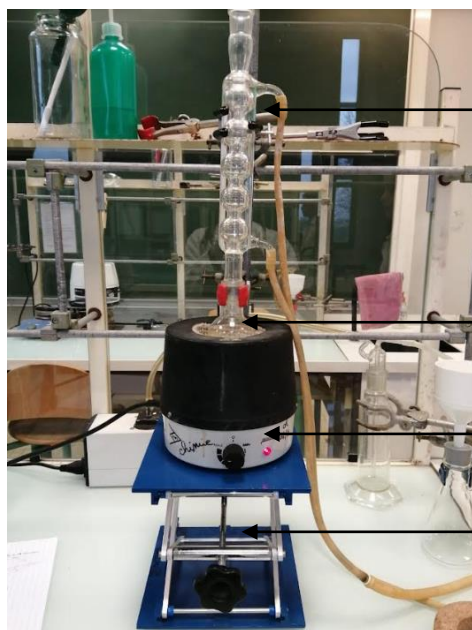
→ Confirmation qu'il y a bien eu une réaction chimique et que tout l'acétophénone a réagi, il n'est donc pas nécessaire de laisser plus longtemps reposer le milieu réactionnel

Mesure du point de fusion



Obtention d'un point de fusion inférieur à celui attendu ($72 \pm 2^\circ\text{C}$ contre 88°C attendu), le produit n'est donc pas pur
→ Décision de réaliser une recristallisation

Recristallisation



Réfrigérant à boules

Ballon

Chauffe-ballon

Support élévateur

Utilisation d'un montage à reflux pour réaliser une recristallisation afin de purifier les cristaux obtenus

Cristaux obtenus et nouvelle mesure du point de fusion



Les cristaux obtenus sont plus brillants et le point de fusion est plus proche de celui attendu ($84 \pm 2^\circ\text{C}$)
→ Les cristaux obtenus sont plus purs

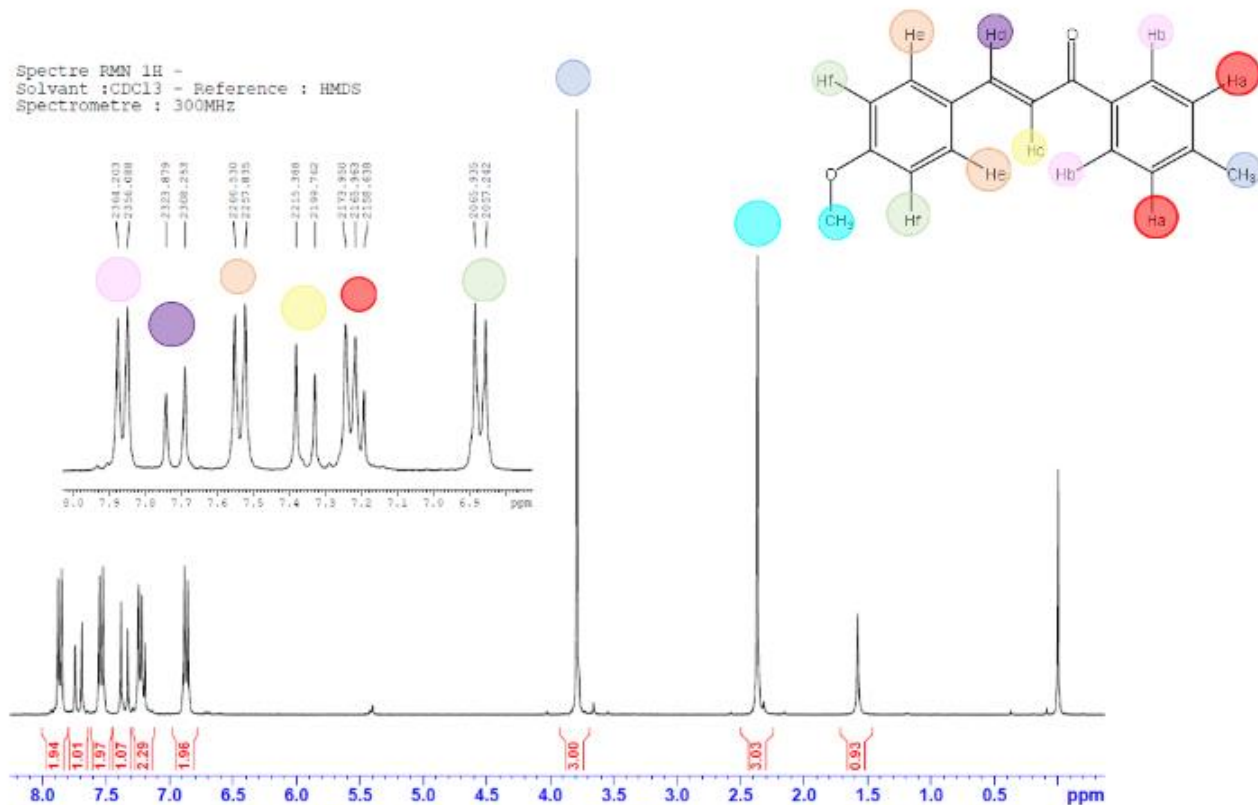
II. Caractérisation de la chalcone

Réalisation d'un spectre RMN



Photographie du spectromètre RMN du laboratoire de l'IUT d'Orsay

Résultats obtenus



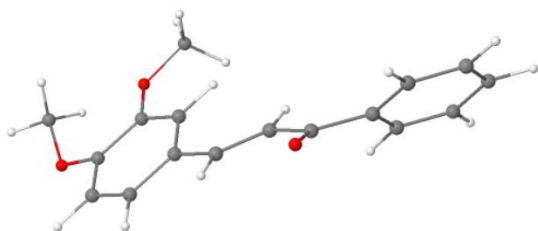
Constante de couplage mesurée: 15 Hz
→ La chalcone TRANS est donc majoritaire

Données Orbimol

3,4-diméthoxychalcone TRANS

di MeO chalcone

OrbiMol v4.2

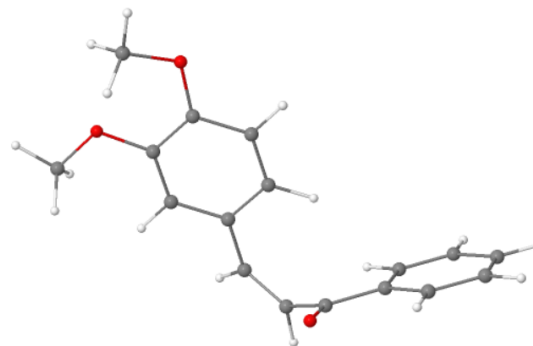


$$E_{\text{HO}} = -8.732138 \text{ eV}$$

3,4-diméthoxychalcone CIS

di MeO cis-chalcone

OrbiMol v4.2



$$E_{\text{HO}} = -8.635538 \text{ eV}$$

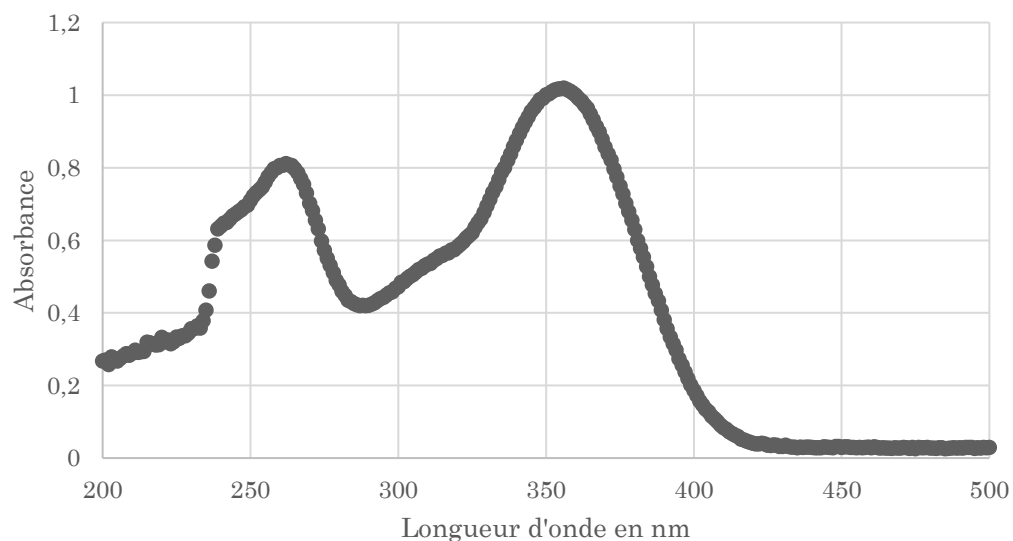
➔ La chalcone TRANS a moins de gêne stérique et est plus stable énergiquement parlant que la chalcone CIS

Obtention du spectre



Photographie du spectrophotomètre de mon lycée utilisé

Absorbance en fonction de la longueur d'onde en nm

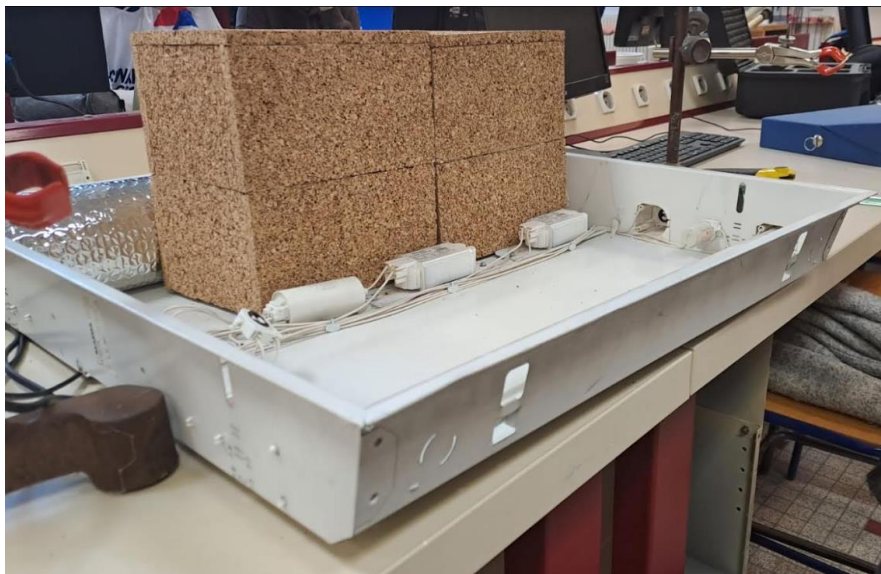


→ La molécule absorbe dans une grande gamme de longueur d'onde mais la longueur d'onde critique obtenue ($363 \pm 2\text{nm}$) est inférieure à 370 nm

III. Test photostabilité

III. Etude de la photostabilité

Conception dispositif pour faire des tests de photostabilité



Boite en liège pour se protéger des rayons UV

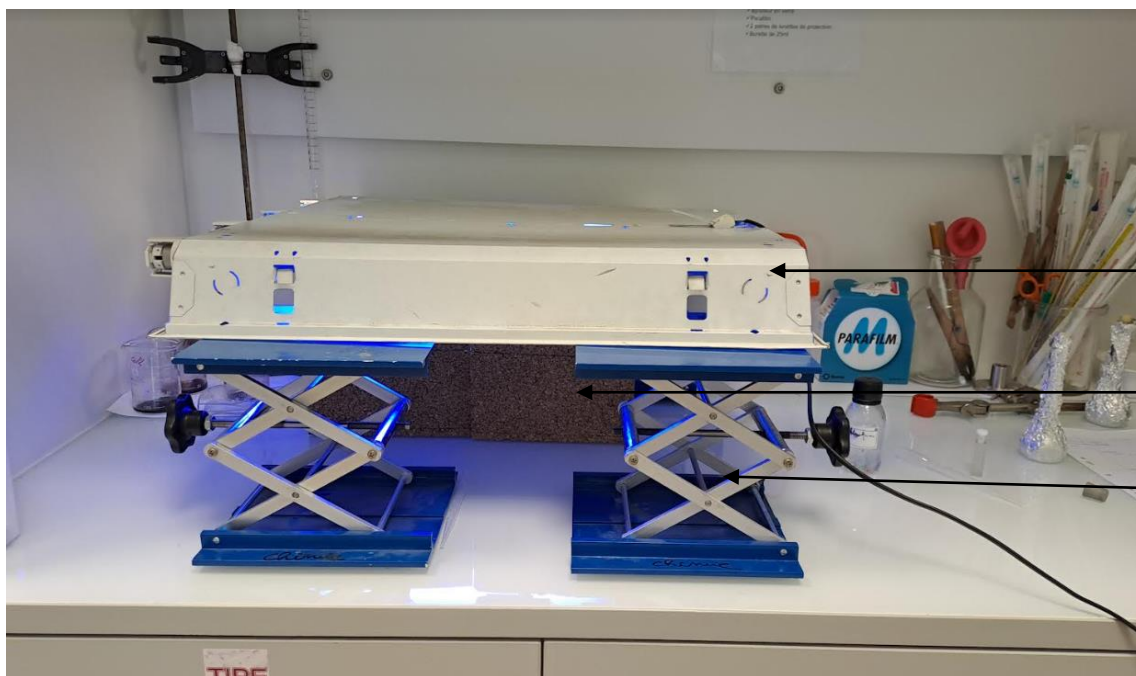


Tube fluorescent que j'ai acheté et utilisé avec un pic centré autour de 350 nm



Cuve en verre

Dispositif expérimental



Support du tube fluorescent

Boîte en liège

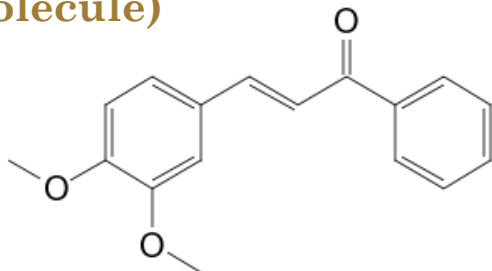
Support élévateur

Manipulation sous hotte pour éviter d'inhaler des vapeurs de chloroforme et utilisation d'un cache pour se protéger des rayons UV

III. Test photostabilité

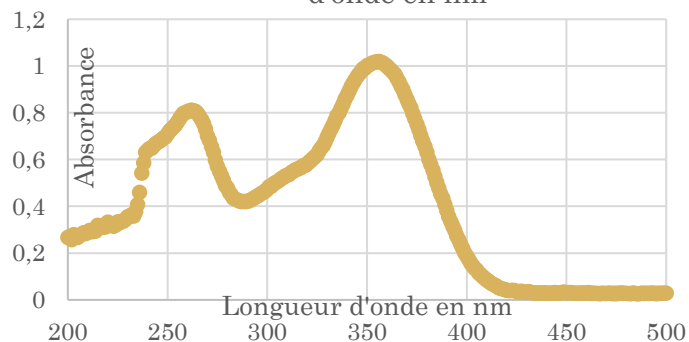
Comparaison des 2 molécules

3,4-diméthoxychalcone (ma molécule)

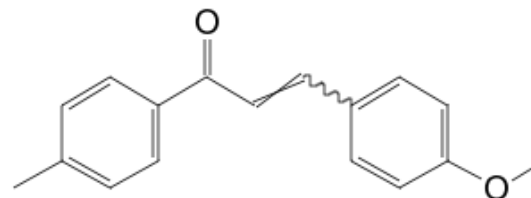


$\lambda_{\text{max mesuré}} = 355 \pm 2 \text{ nm}$
 $E_{\text{HO}} = -8,73 \text{ eV}$
 $E_{\text{BV}} = -0,73 \text{ eV}$
 $\Delta E = 8,00 \text{ eV}$

Absorbance en fonction de la longueur d'onde en nm

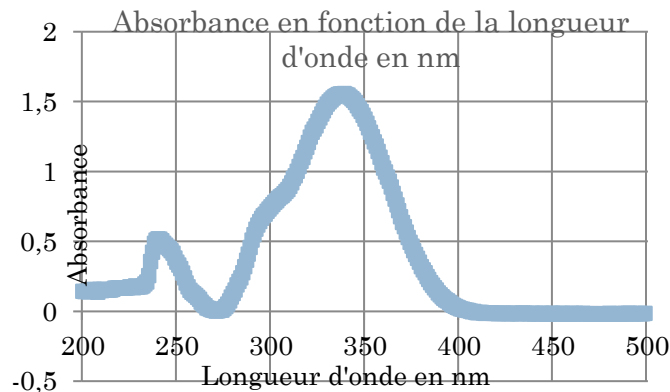


4 méthoxy-4-méthylchalcone (molécule et données de ma binôme)

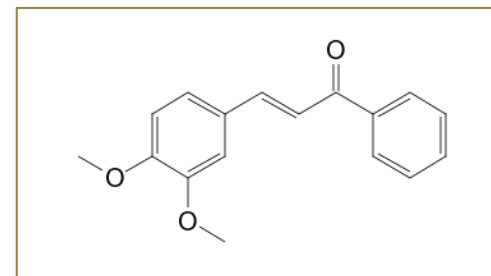
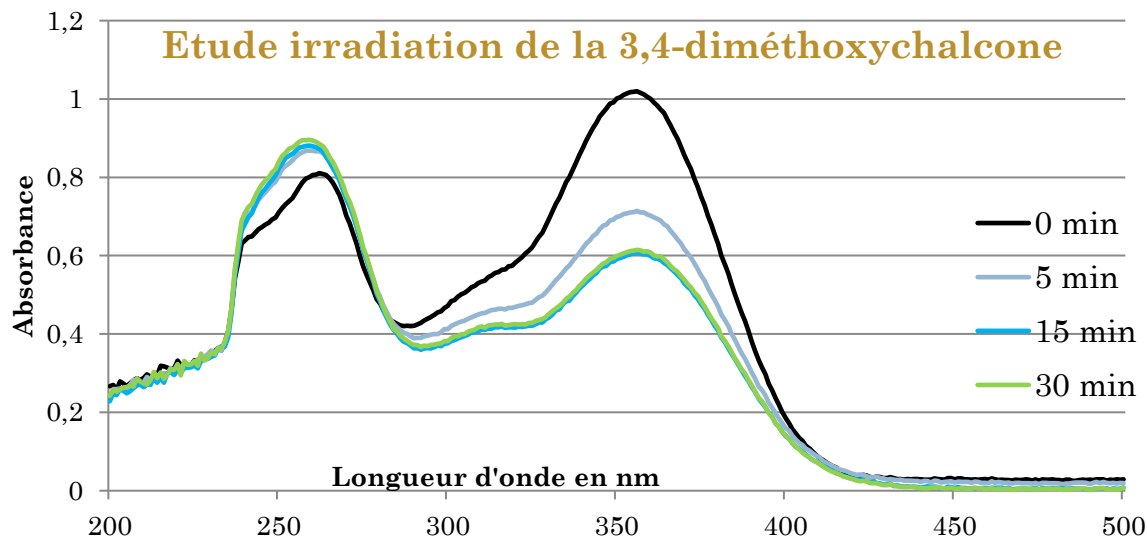


$\lambda_{\text{max mesuré}} = 340 \pm 2 \text{ nm}$
 $E_{\text{HO}} = -8,86 \text{ eV}$
 $E_{\text{BV}} = -0,65 \text{ eV}$
 $\Delta E = 8,21 \text{ eV}$

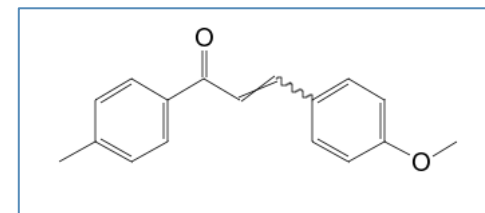
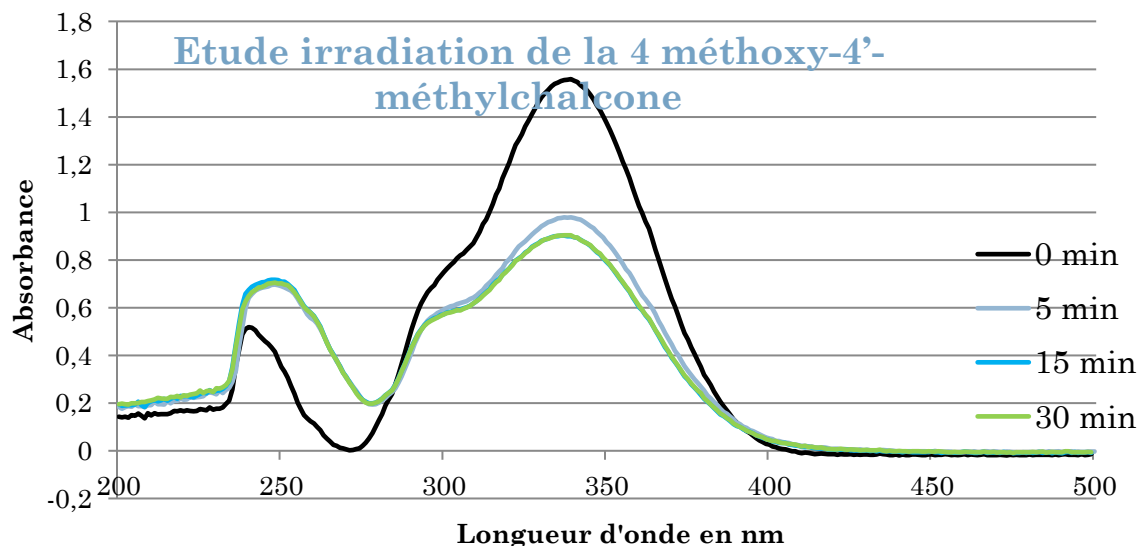
Absorbance en fonction de la longueur d'onde en nm



Etude excitation



<https://www.medchemexpress.com/antibacterial-agent-65.html>



[www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/136123\(E\)-4'-Methoxy-4-methylchalcone](http://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/136123(E)-4'-Methoxy-4-methylchalcone) (chemicalbook.com)

Interprétation à l'aide d'Orbimol

3,4-diméthoxychalcone

Données expérimentales

$$\lambda_1 = 355 \pm 2 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 257 \pm 2 \text{ nm}$$

Données Orbimol

❖ Chalcone TRANS

$$E_{\text{HO}} = -8,73 \text{ eV}$$

$$E_{\text{BV}} = -0,73 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 8,00 \text{ eV}$$

❖ Chalcone CIS

$$E_{\text{HO}} = -8,64 \text{ eV}$$

$$E_{\text{BV}} = -0,38 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 8,26 \text{ eV}$$

4 méthoxy-4-méthylchalcone

Données expérimentales

$$\lambda_1 = 340 \pm 2 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 241 \pm 2 \text{ nm}$$

Données Orbimol

❖ Chalcone TRANS

$$E_{\text{HO}} = -8,86 \text{ eV}$$

$$E_{\text{BV}} = -0,65 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 8,21 \text{ eV}$$

❖ Chalcone CIS

$$E_{\text{HO}} = -8,78 \text{ eV}$$

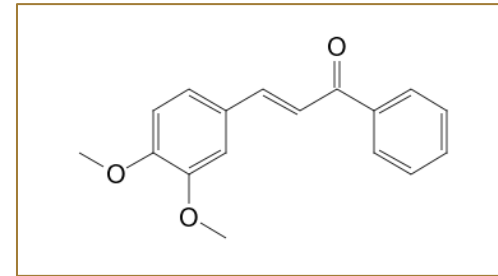
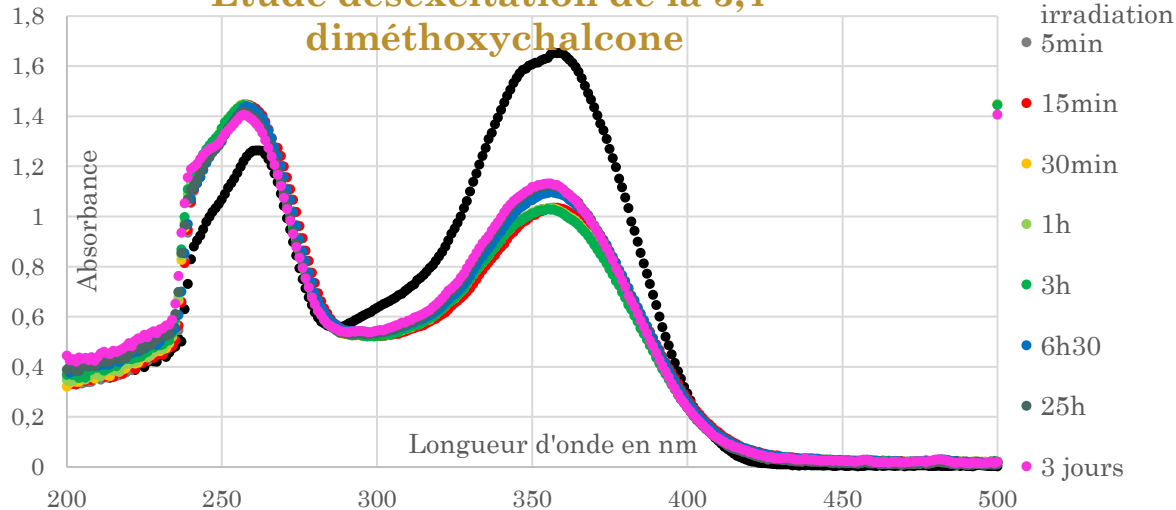
$$E_{\text{BV}} = -0,36 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 8,42 \text{ eV}$$

III. Test photostabilité

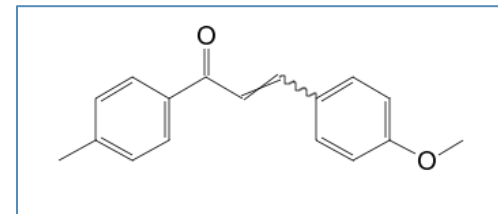
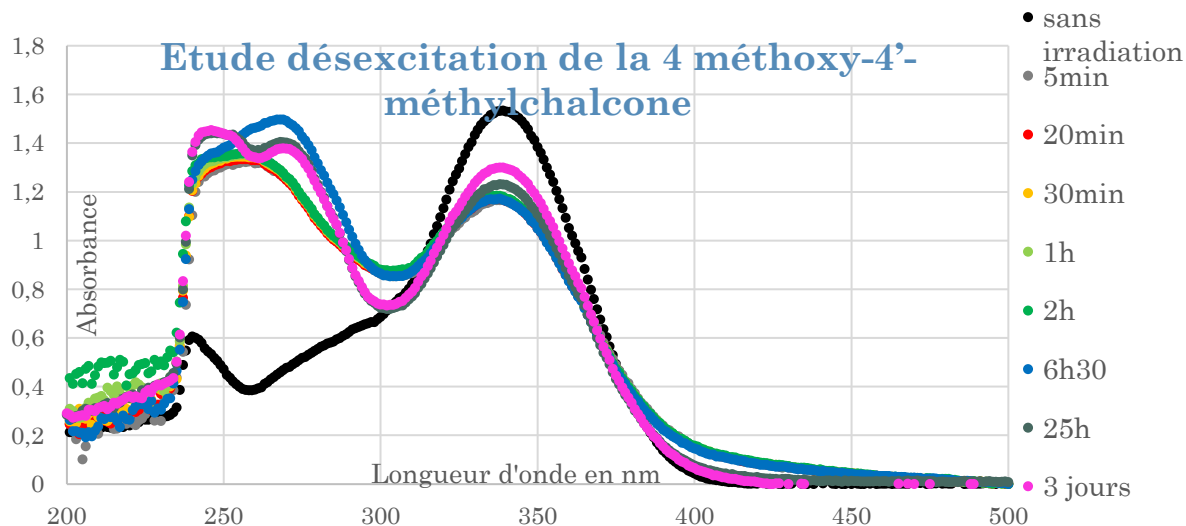
Etude désexcitation

Etude désexcitation de la 3,4-diméthoxychalcone



<https://www.medchemexpress.com/antibacterial-agent-65.html>

Etude désexcitation de la 4-méthoxy-4'-méthylchalcone



[www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/136123\(E\)-4'-Methoxy-4-methylchalcone](http://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/136123(E)-4'-Methoxy-4-methylchalcone) (chemicalbook.com)

Conclusion


Bilan

- Molécule facilement synthétisable
- Spectre large mais pas de respect de la longueur d'onde critique
- Pas de retour à l'état initial après une photo dégradation à une échelle de temps raisonnable


Perspectives d'études

- Etude de la stabilité de la molécule sur des temps plus longs et recherche de solutions pour augmenter la photostabilité des chalcones
- Réalisation d'une crème
- Mesure du SPF (Sun Protection Factor)

Fiches toxicologiques

Acétophénone 

Éthanol 

Hydroxyde de sodium 

Acide chlorhydrique 

3,4-diméthoxybenzaldéhyde  

3,4-diméthoxychalcone  

Chloroforme 



CHLOROFORME

Danger

H302 - Nocif en cas d'ingestion

H315 - Provoque une irritation cutanée

H319 - Provoque une sévère irritation des yeux

H331 - Toxique par inhalation

H351 - Susceptible de provoquer le cancer

H361d - Susceptible de nuire au fœtus

H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée

H412 - Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

200-663-8

Fiche technique de la lampe

Fiche technique

FAMILLE	Lampes
Technologie	Fluorescence
Alimentation	Ballast Ferromagnétique CCG
Couleur De L'éclairage	Blacklight
Culot	G13
Diamètre	26 mm
Durée De Vie	3000 H
Fabricant	GENERIQUE
Forme	Tube
Gamme	Actinique / BlackLight
Gradable	Non
Intensité	0.34 A
Largeur	26 mm
Longueur	436 mm
Longueur Totale	450 mm
Pic UV	350
Plage UVA	300-460
Puissance	15 w
Type De Rayonnement	UVA
Poids	0.08 Kgs

- Jour ensoleillé

En moyenne, le flux de rayonnement UV solaire atteignant la surface de la Terre lors d'une journée ensoleillée peut être approximativement de l'ordre de :

Flux UV : 20-30 W.m⁻² pour les UV totaux (UVA + UVB).

- Jour non ensoleillé

Lors d'une journée nuageuse ou non ensoleillée, les nuages absorbent et diffusent une partie significative du rayonnement UV. L'estimation de la puissance UV reçue peut être réduite de façon notable

Flux UV : 5-10 W.m⁻² pour les UV totaux (UVA + UVB), selon l'épaisseur et le type de couverture nuageuse.

- Spectrophotomètre UV (198-1000nm):

Utilisation lampe au tungstène dont l'ordre de grandeur de la puissance est 20 à 50 W

- Puissance lampe : 15 W, avec une hypothèse d'émission isotrope des rayons UV dans un cylindre de 45 cm de longueur (longueur de la lampe) et sachant que les échantillons sont à environ 30 cm de la lampe, on trouve un flux de rayonnement de :

$$\frac{15}{0,4 \cdot 0,3 \cdot \pi \cdot 2} = 2 \cdot 10 \text{ W.m}^{-2}$$

Incertitudes des appareils utilisés

Incertitude spectrophotomètre

$u(A) = 0,001A$ (incertitude constructeur)

$u(\lambda) = 2\text{nm}$

Incertitude balance

$u(m) = 0,001 \text{ g}$

Synthèse

Calcul du rendement

$m(3\text{-}4 \text{ diméthoxybenzaldéhyde}) = 1,660 \pm 0,001 \text{ g}$

$n(3\text{-}4 \text{ diméthoxybenzaldéhyde}) = 10,00 \pm 0,001 \text{ mmoles}$

$m(\text{acétophénone}) = 1,20 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$

$n(\text{acétophénone}) = 10,00 \text{ moles} \pm 0,001 \text{ mmoles}$

$m(3,4\text{-diméthoxychalcone}) = 3,44 \text{ g} \pm 0,001 \text{ mg}$

$n(3,4\text{-diméthoxychalcone}) = 12,80 \pm 0,001 \text{ mmoles}$

Rendement = $128,00 \pm 0,02 \%$ (rendement par excès, le produit ne devait pas être complètement sec)

$u(\text{rendement}) = \text{rendement} \cdot \left(\sqrt{\left(\frac{u(m(3\text{-}4 \text{ diméthoxybenzaldéhyde}))}{m(3\text{-}4 \text{ diméthoxybenzaldéhyde})} \right)^2 + \left(\frac{u(m(3,4\text{-diméthoxychalcone}))}{m(3,4\text{-diméthoxychalcone})} \right)^2} \right)$

Référence des réactifs:

- Acétophénone:

Numéro CAS: 98-86-2

Prix: 29,30 euros pour 500g (Fischer)

- 3,4-diméthoxybenzaldéhyde

Numéro CAS: 120-14-9

Prix: 33,50 euros pour 5g (Fischer)

Etude de coût

Pipéronal

46,76 euros pour 25 g (Sigma Aldrich), pas de possibilité d'en acheter moins

4-Méthoxybenzaldéhyde

27,10 euros pour 50g

3,4-diméthoxybenzaldéhyde

33,50 euros/5g (Fischer)

Indole-3-carboxaldéhyde

62,10 euros/5g (Merck)

(seul fournisseur où l'on peut acheter seulement 5g)

Acétophénone

29,30 euros pour 500g (Fischer)

3',4',5'-Trimethoxyacetophenone

28 euros/5g (Fischer)

4'-méthylacétophénone

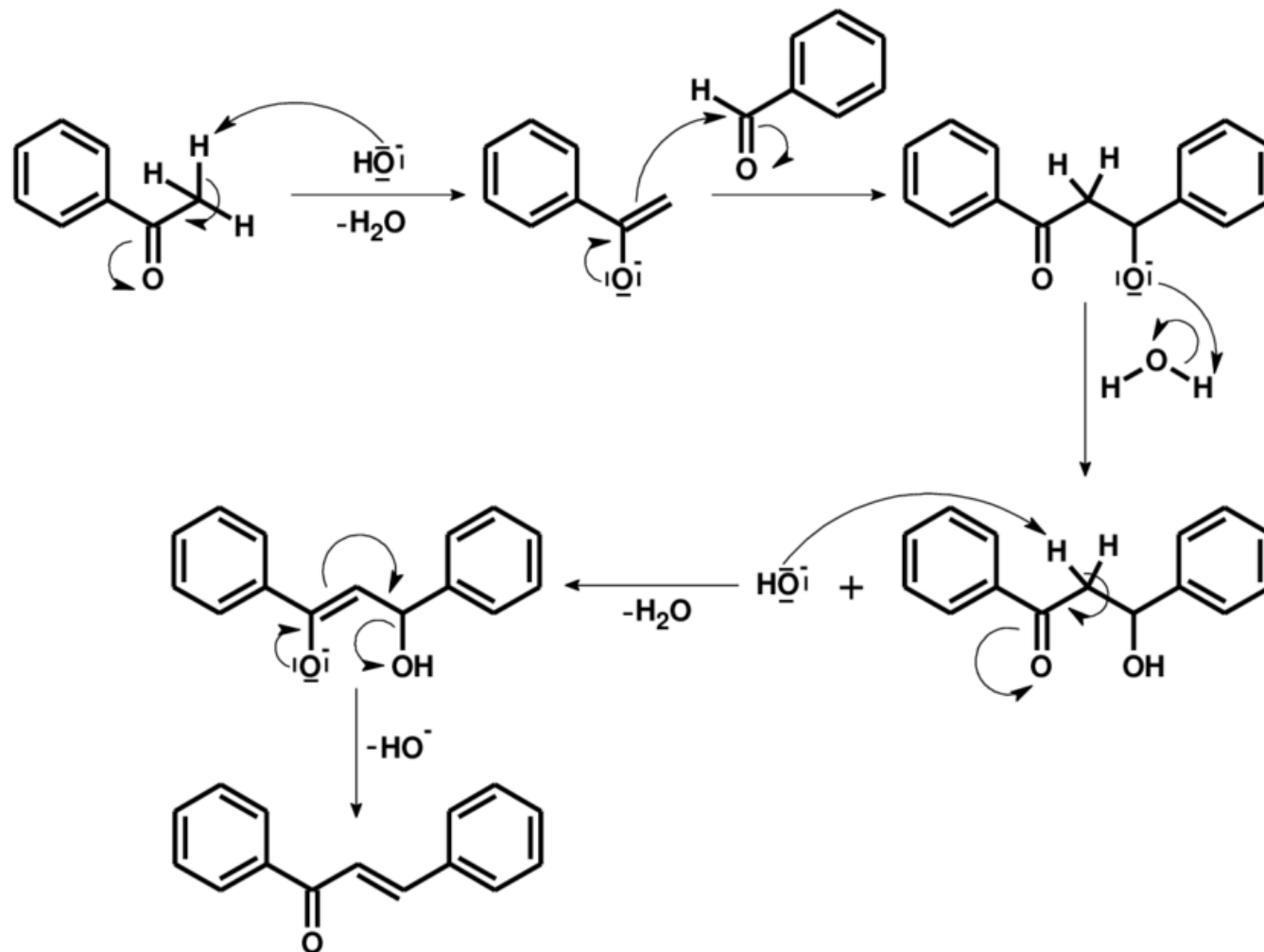
25,30 euros pour 5g

Réactifs que j'ai utilisés

Réactifs utilisés par mon binôme

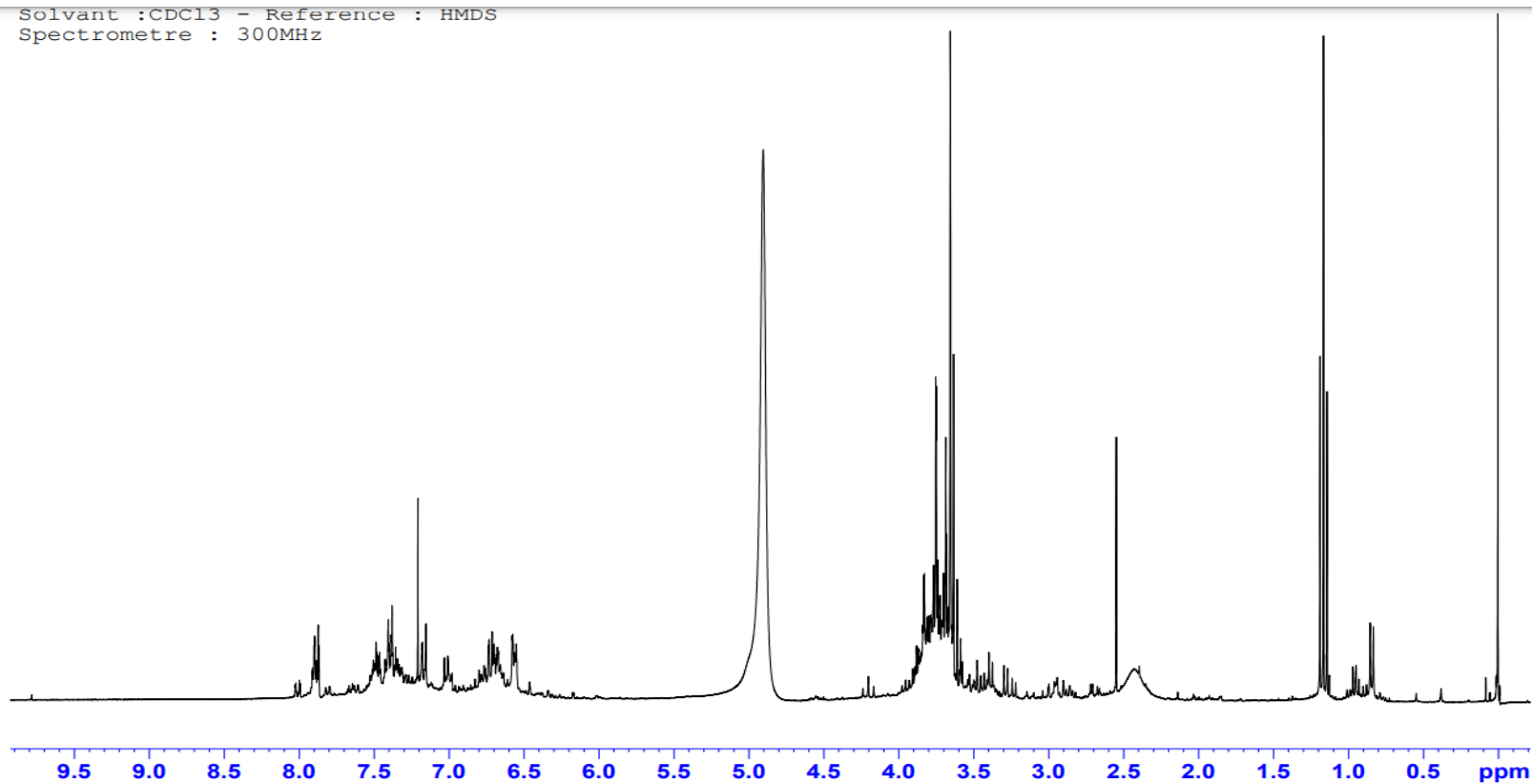
➔ Décision d'utiliser un réactif à un prix relativement élevé et un réactif à faible coût

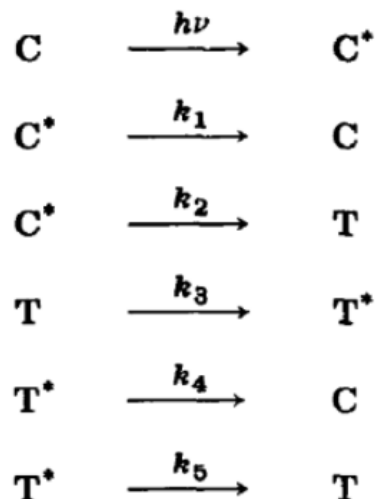
Mécanisme général de la condensation de Claisen-Schmidt



RMN de la molécule inconnue

Solvant : CDCl₃ - Reference : HMDS
Spectrometre : 300MHz





(C, *cis*-chalcone; C*, *cis*-chalcone in an excited state; T, *trans*-chalcone; T*, *trans*-chalcone in an excited state).

The nature of the excited state was not specified but it was assumed that there was no energy transfer from the excited state(s) of *cis* to the ground state of *trans* or vice versa.

Spectrophotomètre UV visible



Référence de l'appareil utilisé:
Spectrophotomètre UV-Visible 7315
JENWAY

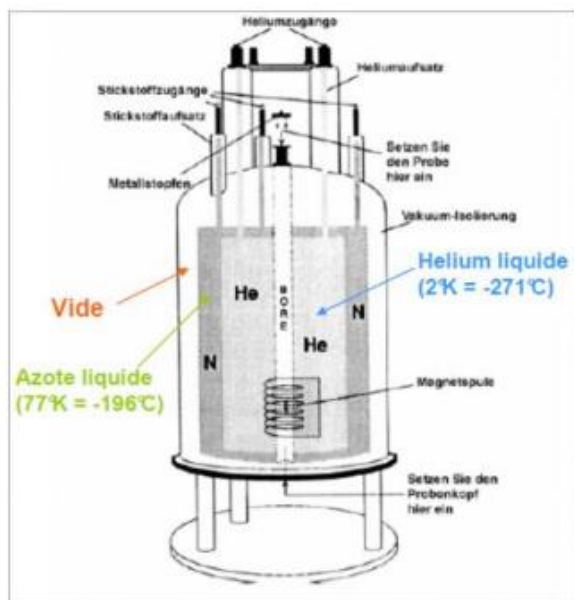
Photographie prise dans mon lycée

Nom	SPECTROPHOTOMETRE JENWAY 7315 UV - VISIBLE
Ancienne référence	049.007315.00
Unité de mesure	aucune, %, ppm, EBC, SRM, mEq/L, mEq, M, mM, µM, nM, U, U/L, U/ml, g/l, mg/l, µg/l, ng/l, g/dl, mg/dl, µg/dl, mg/ml, µg/ml, ng/ml, µg/ul, ng/ul, mol/l, mmol/l
Connexion	USB, analogique, RS232, imprimante interne
Stockage	240 méthodes
Dimensions extérieures L x P x H	275 x 400 x 220
Gamme spectrale	198 à 1000 nm
Bande passante	5 nm
Gamme de concentration	-300 à 9999
Gamme de mesure	198 à 1000 nm
Gamme d'absorbance	-0,300 à 2,500
Gamme de transmission	0 à 199,9 %
Lampe(s)	Lampe au xénon
Précision de longueur d'onde	± 2 nm
Précision de la gamme spectrale	± 2 nm
Répétabilité de longueur d'onde	± 0,5 nm
Résolution de l'absorbance	0,001 A
Résolution de la gamme spectrale	1 nm
Résolution de la transmittance	0,1 %T
Marque commerciale	JENWAY
Poids brut	6 KG
Poids net	6 KG
Nomenclature douanière	90273000

<https://www.humeau.com/spectrophotometre-jenway-7315-uv-visible-204025.html>

Principe de fonctionnement d'un spectromètre RMN

Un spectromètre RMN: Un gros aimant



Le champ magnétique est généré au sein de la partie la plus importante d'un spectromètre RMN. Il est créé par un courant circulant dans une bobine.

Caractéristiques du spectromètre RMN utilisé:

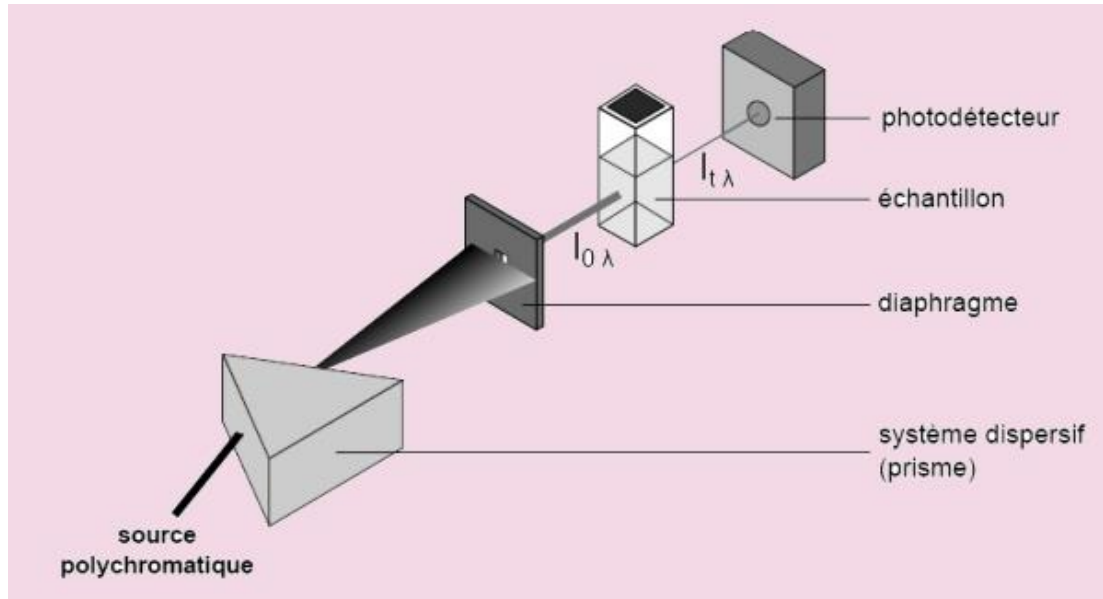
Fréquence de l'appareil: 300 MHz

Intensité utilisée: 50 A

Longueur de fils: 50 km

Champ magnétique: 7 T

Principe de fonctionnement spectrophotomètre UV visible



<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible>

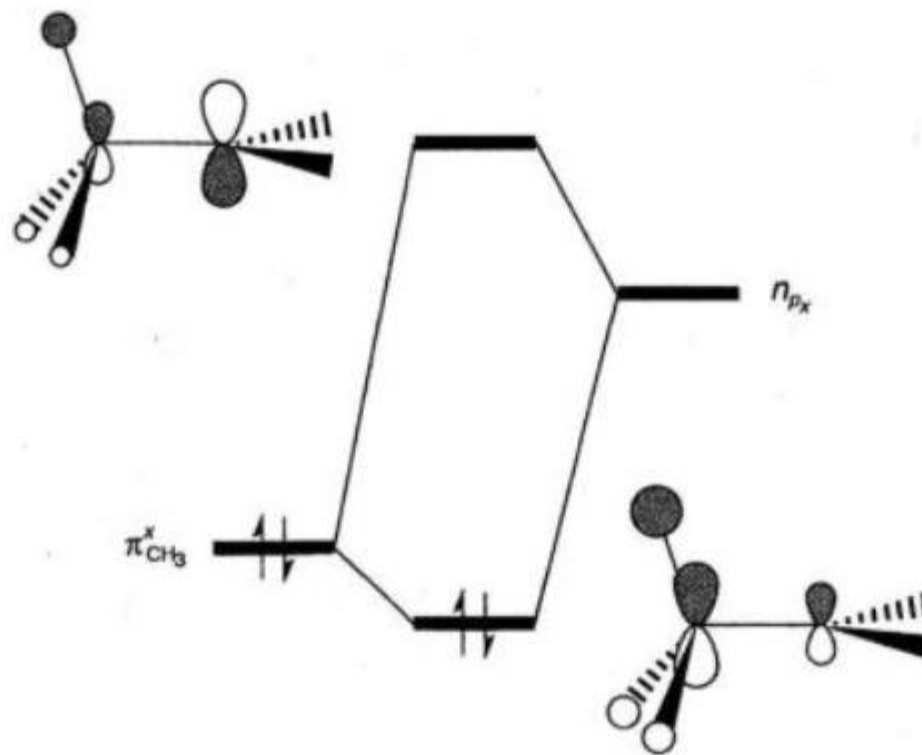
$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

A: absorbance

I_0 : intensité lumineuse incidente (Cd)

I: intensité lumineuse transmise (Cd)

Effet donneur par hyperconjugaison



Détermination de la constante de couplage

$$J = \nu_0 \frac{\Delta\delta}{10^6}$$

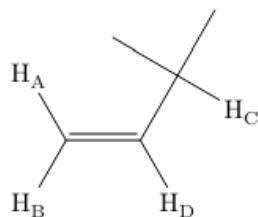
- J constante de couplage en Hz
- ν_0 fréquence de l'appareil pour le noyau considéré en Hz
- $\Delta\delta$ écart de déplacement chimique en ppm

$\Delta\delta=0,050$ ppm

$\nu_0=300$ MHz

$J=15$ Hz

Valeurs de certaines constantes de couplage proton-proton en spectroscopie de RMN du proton



$${}^2J_{AB} = 0 - 5 \text{ Hz}$$

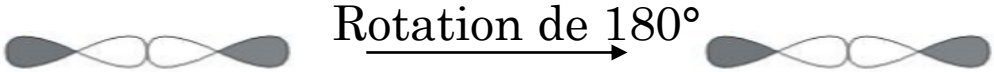
$${}^3J_{AD} = 11 - 18 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{BD} = 6 - 14 \text{ Hz}$$

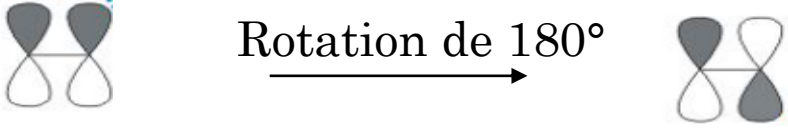
$${}^3J_{CD} = 4 - 10 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{AC} = {}^4J_{BC} = 0 - 2 \text{ Hz}$$

Interprétation photostabilité



Liaison sigma: rotation sans effet sur le recouvrement
 → rotation possible



Liaison pi: rotation entraine formation liaison antiliante
 → rotation impossible

