

UFR Sciences & Techniques Côte Basque
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Licence Physique-Chimie

**Synthèse organique de molécules à base de colorants
photosensibilisateurs**

FAUVEL Maeva

Stage effectué du 02/04/18 au 25/05/18 à
L'IPREM, 2 avenue du Président Pierre Angot 64000 Pau
sous la direction scientifique de Mme Lacombe



"Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil"

Remerciements

Dans un premier temps, je souhaite remercier Thierry PIGOT, directeur de l'UFR Montaury Anglet, pour m'avoir orienté dans ma recherche de stage et permis de trouver un sujet en adéquation avec mes attentes.

Je souhaite par ailleurs remercier ma maître de stage, Sylvie LACOMBE, directeur de recherche CNRS, pour m'avoir accueillie et intégrée au sein de l'équipe ECP. Je lui témoigne également ma reconnaissance pour les connaissances qu'elle m'a transmises, la confiance qu'elle m'a accordée et l'autonomie qu'elle m'a laissée pour mener à bien les tâches qui m'ont été confiées.

Enfin, je voudrais remercier Mickael LE BECHEC, Ingénieur d'études CNRS, Charlène BOUSSIRON, doctorante et sa stagiaire Julia SABALOT pour le temps qu'ils m'ont consacré dans l'analyse de mes composés et pour leurs précieux conseils.

Table des matières

Remerciements	
Table des illustrations	
Liste des abréviations.....	
Introduction.....	1
I. Présentation de l'organisme d'accueil	2
II. Démarche générale du projet	2
a. Le Rose Bengale comme photosensibilisateur.....	2
b. La production d'oxygène singulet par photosensibilisation	3
c. Le monomère visé	4
III. Partie expérimentale.....	5
Protocole de synthèse du 2-bromoéthyl acrylate :	5
Protocole de synthèse du AcRB :	6
Protocole de purification de AcRB par chromatographie sur colonne :	6
IV. Résultats et discussion	7
a. 2-bromoéthyl acrylate.....	7
1. Rendement de la synthèse	7
2. RMN-H de BrAc	7
b. Monomère AcRB	9
1. Rendement de la synthèse	9
2. RMN-H de AcRB.....	9
3. Purification du produit	11
Conclusion.....	17
Bibliographie.....	18

Table des illustrations

FIGURE 1 : STRUCTURE CHIMIQUE DU ROSE BENGALE	2
FIGURE 2 : SCHEMA DU MECANISME DE PRODUCTION D'OXYGENE SINGULET PAR PHOTSENSIBILISATION	3
FIGURE 3 : DIAGRAMMES ORBITAIRES SIMPLIFIES DES DIFFERENTS ETATS DE L'OXYGENE	4
FIGURE 4 : SCHEMA REACTIONNEL DE LA SYNTHESE DE AcRB A PARTIR DE BrAc ET RB	4
FIGURE 5 : SCHEMA DU MONTAGE	5
FIGURE 6 : SPECTRE RMN-H DE BrAc DANS CDCl ₃	8
FIGURE 7 : SPECTRE RMN-H DE AcRB BRUT DANS LE DMSO	10
FIGURE 8 : SPECTRE RMN-H DE LA PHASE SOLIDE RECUPEREE APRES LAVAGE DE AcRB BRUT	12
FIGURE 9 : SPECTRE RMN-H DE LA PHASE AQUEUSE EVAPOREE SUITE AU LAVAGE DE AcRB BRUT	12
FIGURE 10 : SPECTRE RMN-H DE LA FRACTION [31-80] ISSUE DE LA COLONNE	14
FIGURE 11 : SPECTRE RMN-H DE LA FRACTION [81-111] ISSUE DE LA COLONNE	14
FIGURE 12 : SPECTRE RMN-H DE LA FRACTION [112] ISSUE DE LA COLONNE	15
FIGURE 13 : SPECTRE RMN-H DE LA FRACTION [113-114] ISSUE DE LA COLONNE	15
 TABLEAU 1 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU RB POUR LA PRODUCTION D'OXYGENE SINGULET	 3
TABLEAU 2 : TABLEAU REGROUPANT LES MASSES DES FRACTIONS ISSUES DE LA COLONNE	16

Liste des abréviations

RB : Rose Bengale

BrAc : 2-bromoéthyl acrylate

AcRB : Monomère visé, dénommé Rose Bengale Acrylate durant le projet.

MeOH : Méthanol

DCM : Dichlorométhane

TEA : Triéthylamine

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

PS : Photosensibilisateur

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

Introduction

Dans le cadre de ma licence Physique-Chimie, j'ai réalisé un stage de fin de cursus de 2 mois au sein d'un institut de recherche, l'IPREM, situé à Pau.

Le but du projet auquel j'ai participé est de concevoir des films polymères photosensibles. Ces films mis en présence d'une source lumineuse produisent alors de l'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$, conférant au support des propriétés oxydantes. La production d'oxygène singulet est possible uniquement par excitation de molécules dites photosensibilisatrices, qui transfèrent leur énergie à l'oxygène à l'état fondamental, pour le mener à son état premier : l'état singulet. Sous cette forme excitée, l'oxygène est très réactif et peut interagir avec la matière organique environnante. Ces matériaux sont applicables dans de nombreux domaines notamment dans la chimie fine et l'industrie pharmaceutique mais également pour l'oxydation de polluants environnementaux et l'action antimicrobienne.

Mon travail dans ce projet consistait à synthétiser des monomères à base d'un colorant photosensibilisateur, le Rose Bengale, puis à caractériser et purifier ces produits à l'aide de différents outils.

Dans un premier temps, les points importants de ce projet, nécessaires à la compréhension du sujet, seront développés. Puis, les protocoles mis en place pour les synthèses et la purification des produits seront décrits dans la partie suivante. Enfin, les résultats obtenus seront interprétés dans une dernière partie.

I. Présentation de l'organisme d'accueil

L'IPREM ou Institut des Sciences Analytiques et Physico-Chimique pour l'Environnement et les Matériaux constitue une unité mixte de recherche CNRS/UPPA et se répartit sur 4 sites : le premier à la technopôle Helioparc de Pau, le second au campus universitaire de Pau, le troisième à l'UFR Sciences et Techniques d'Anglet et le dernier à l'IUT des Pays de l'Adour situé à Mont-de-Marsan. Ses membres s'intéressent au développement de connaissances fondamentales en physico-chimie, chimie analytique et microbiologie, en relation avec des applications concernant la structure du vivant, la gestion de l'environnement et les propriétés fonctionnelles de différentes classes de matériaux.

Les recherches menées au sein de cet établissement s'organisent autour de trois pôles :

- Pôle Chimie Analytique Physique et Théorique
- Pôle Chimie et Microbiologie de l'Environnement
- Pôle Physico-Chimie des Matériaux

Ce stage s'est déroulé au sein du pôle Physico-Chimie des Matériaux dont les objectifs sont l'élaboration et la caractérisation physico-chimique des matériaux et de leurs surfaces et interfaces et le développement de connaissances fondamentales afin de maîtriser leurs propriétés, leur réactivité, la relation entre leur structure et leurs propriétés à plusieurs échelles.

II. Démarche générale du projet

a. Le Rose Bengale comme photosensibilisateur

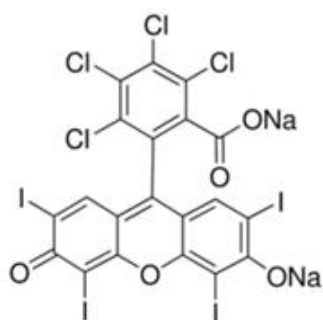


Figure 1 : Structure chimique du Rose Bengale

Un photosensibilisateur (PS) est un composé qui, placé sous irradiation, a la capacité de transférer son énergie d'excitation électronique à un autre composé. Pour les travaux réalisés dans le cadre de notre projet, le photosensibilisateur utilisé est le Rose Bengale (RB). Il a la capacité d'absorber les rayonnements de la gamme UV-visible, et donc d'engendrer la production d'oxygène singulet par transfert de son énergie d'excitation à l'oxygène environnant.

Les caractéristiques physico-chimiques importantes du RB, à savoir l'énergie de son état triplet et sa durée de vie, la longueur d'onde à laquelle il absorbe, et son rendement quantique de la production d'oxygène singulet, sont répertoriées dans le tableau ci-dessous. Ces caractéristiques permettent de rendre compte de l'efficacité d'un PS en terme de production d'oxygène singulet dans des conditions données.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques du RB pour la production d'oxygène singulet

Photosensibilisateur	E_T (kJ/mol)	t_T (μ s)	λ (nm)	Φ_Δ	Solvant pour Φ_Δ
Rose Bengale	164	30	490-570	0,76	MeOH

Le RB présente donc de nombreux avantages : il est commercialisé et ne nécessite donc pas d'être synthétisé, il possède une fonction carboxylate « facilement » greffable, un bon rendement quantique, une énergie de son état triplet (164 kJ/mol) supérieure à l'énergie de l'état singulet de l'oxygène (94,2 kJ/mol) et une durée de vie de son état triplet suffisamment longue pour qu'il réagisse avec l'oxygène.

b. La production d'oxygène singulet par photosensibilisation

La production d'oxygène singulet par photosensibilisation est une méthode de production simple et contrôlée qui requiert uniquement une source lumineuse émettant dans une certaine gamme de longueurs d'onde, et un photosensibilisateur capable d'absorber et d'utiliser cette énergie afin d'exciter l'oxygène environnant jusqu'à son état singulet.

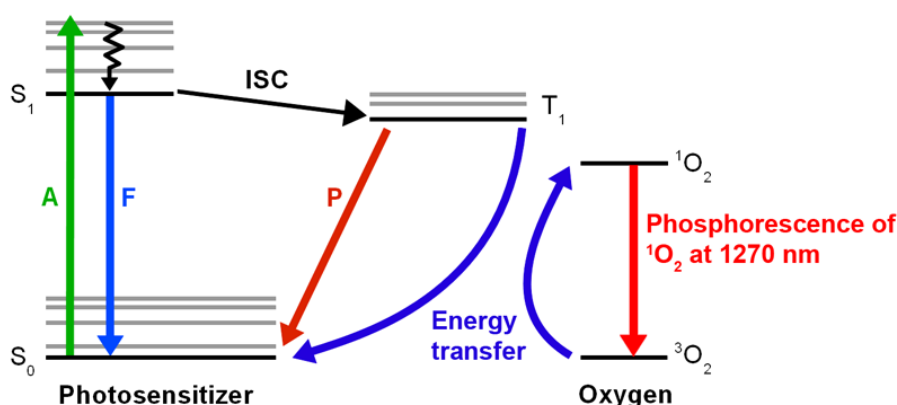


Figure 2 : Schéma du mécanisme de production d'oxygène singulet par photosensibilisation

Le PS, en présence de lumière, va absorber les photons et passer de son état fondamental S_0 à un état excité S_n . Le PS se désexcite ensuite jusqu'à son premier état excité S_1 . Puis, par croisement intersystème (ISC) il passe dans son état triplet T_1 . La durée de vie de l'état T_1 étant plus longue que celle de S_1 (μ s pour T_1 , ns pour S_1), c'est donc lui qui va réagir, selon deux mécanismes distincts : par transfert d'électron ou par transfert d'énergie. Un seul mécanisme nous intéresse ici, il est favorisé par l'utilisation de PS absorbant dans le visible. Ce mécanisme est celui où l'oxygène singulet est généré par un transfert d'énergie qui a lieu pendant la collision entre un photosensibilisateur excité et un oxygène dans son état triplet. L'oxygène passe alors dans son état singulet tandis que le PS se désexcite vers son état fondamental. Par ce mécanisme, l'oxygène peut se retrouver dans deux états excités : $^1\Delta_g$ (94,2 kJ·mol⁻¹) et $^1\Sigma_g^+$ (156,9 kJ·mol⁻¹).

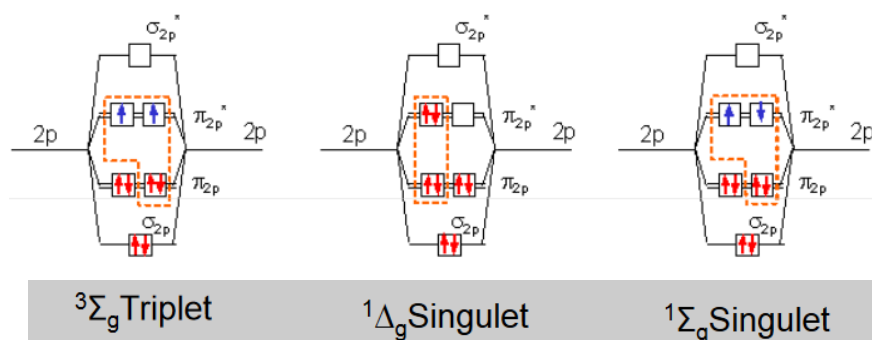


Figure 3 : Diagrammes orbitaux simplifiés des différents états de l'oxygène

L'état $^1\Sigma_g^+$ étant plus haut en énergie et plus instable que l'état $^1\Delta_g$, il cèdera très vite de l'énergie pour se désexciter jusqu'à l'état $^1\Delta_g$. Cet état $^1\Delta_g$ est alors considéré comme l'état intermédiaire réactif en photo-oxydation.

c. Le monomère visé

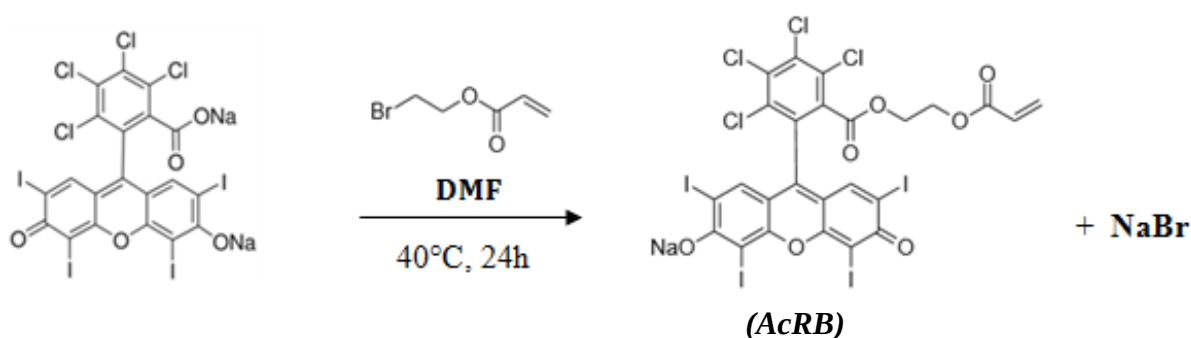


Figure 4 : Schéma réactionnel de la synthèse de AcRB à partir de BrAc et RB

Cette synthèse permet de greffer le RB de manière covalente à un acrylate halogéné par substitution nucléophile. La réaction mis en jeu est une substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2) : l'attaque se fait sur un carbone primaire et le solvant utilisé pour cette réaction est un solvant aprotique polaire. C'est la fonction carboxylate du RB qui va substituer l'atome de brome du 2-bromoéthyl acrylate (BrAc) ici. En effet, la position ortho des iodes sur le cycle par rapport à l'énolate engendre un trop gros encombrement et l'empêche de réagir. L'attaque se fait en anti du brome, cependant le carbone attaqué n'étant pas asymétrique, cela ne provoque aucune inversion de configuration.

Le monomère AcRB obtenu présente une fonction acrylate, polymérisable par sa double liaison C=C. La substitution est réalisée avant la polymérisation sinon elle serait moins efficace (10%), le RB se grefferait uniquement en surface du polymère et il resterait beaucoup de RB libre à laver.

III. Partie expérimentale

Afin d'obtenir le monomère AcRB, il a d'abord fallu synthétiser un des produits servant à sa réalisation, le 2-bromoéthyl acrylate. Les protocoles de synthèse de BrAc et AcRB sont donc décrit ci-dessous. Le protocole de purification de AcRB par chromatographie sur colonne est également décrit.

Protocole de synthèse du 2-bromoéthyl acrylate :

Utiliser un ballon bicol de 25 mL et boucher les deux cols à l'aide de septums. Remplir ensuite le ballon d'argon afin de chasser l'air présent à l'intérieur. Pour cela, planter l'aiguille de sortie dans un des septums. Régler ensuite le débit d'argon dans le bulleur, connecter une aiguille au tuyau d'arrivée et la planter dans le deuxième septum. Ouvrir la vanne d'argon et attendre 10 minutes que tout l'air soit chassé du ballon.

Pour introduire le dichlorométhane (DCM), utiliser une seringue de 10 mL. La remplir 4 à 5 fois d'argon afin d'évacuer l'air présent dedans, puis prélever rapidement 7 mL de DCM. Faire de même avec une seringue de 1 mL pour introduire 0,85 mL de 2-bromoéthanol et 1,85 mL de triéthylamine (TEA). Plonger ensuite le ballon dans un cristalliseur rempli de glace pour que la réaction se face à 0°C. Une fois la température atteinte, ajouter le chlorure d'acryloyle au mélange goutte à goutte. Pour se faire, prélever 1 mL avec une seringue adaptée, vidée d'air. La planter dans un septum et verser une à deux gouttes régulièrement dans le ballon sur une heure. Une fois l'ajout terminé, laisser le mélange sous agitation et à température ambiante pendant 14h.

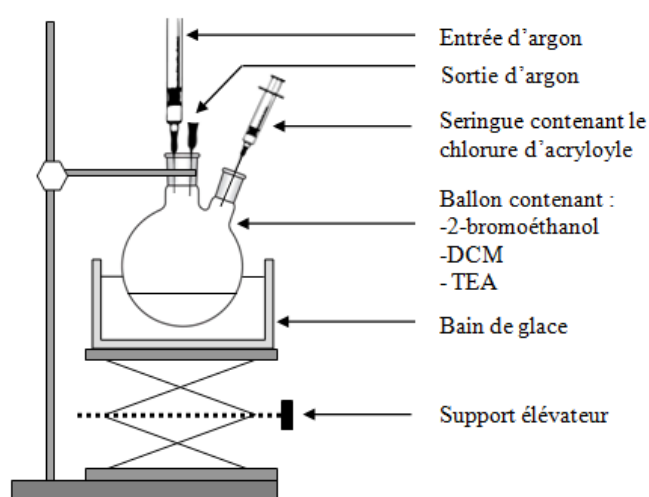


Figure 5 : Schéma du montage

Extraire enfin le 2-bromoéthyl acrylate. Pour cela, mettre le mélange dans une ampoule à décanter avec environ 10 mL de DCM. Rincer également le ballon avec du DCM pour ne pas perdre de produit. Ajouter ensuite 10 mL d'eau distillée. Agiter énergiquement l'ampoule et faire dégazer. Récupérer la phase organique qui se situe en bas et éliminer la phase aqueuse. Répéter le lavage 3 fois. La phase organique obtenue a une couleur jaune clair (annexe 2). Sécher ensuite cette phase avec du sulfate de magnésium, puis filtrer la solution et la passer à l'évaporateur rotatif. Un liquide jaune est alors récupéré.

Remarques :

- La synthèse est réalisée en s'assurant d'éliminer toute trace d'eau dans le milieu. Une compétition nucléophile entre l'alcool et l'eau serait à envisager sinon.
- La TEA a été préalablement séchée avec des pastilles d'hydroxyde de potassium afin d'enlever toute trace d'humidité.
- Les lavages à l'eau distillée permettent de faire migrer la TEA de la phase organique vers la phase aqueuse.

Protocole de synthèse du AcRB :

Dans un ballon bicol de 250 mL, préalablement séché avec un pistolet à chaleur et placé sous atmosphère d'argon, verser 2,23g de RB dilué dans environ 10 mL de diméthylformamide (DMF). Ajouter au mélange 0,80g de 2-bromoéthyl acrylate. Laisser le mélange dégazer sous argon pendant 30 minutes. Puis, porter le mélange 40°C pendant 24h. Réaliser une analyse du mélange réactionnel par chromatographie sur couche mince (CCM). Après 48h de réaction, il reste du RB de départ qui n'a pas réagi (annexe 3). Laisser le mélange réactionnel sous agitation 48h de plus à 50°C. Laisser ensuite le contenu du ballon revenir à température ambiante.

Une fois refroidi, réaliser une cryodistillation afin de retirer un maximum de solvant du mélange. Laisser la distillation se faire jusqu'à obtention d'un produit brut visqueux (laisser quelques mL de DMF afin de solubiliser NaBr présent dans la solution). A ce produit brut, on ajoute 200 mL d'éther diéthylique. Le tout est mis sous forte agitation afin de solubiliser le 2-bromoéthyl acrylate restant. Placer ensuite la solution au frigo pendant 48h. Enfin, réaliser une filtration sur Büchner. Un précipité violet est obtenu. Le laver à 3 reprises avec l'éther diéthylique et le laisser sécher sous la hotte. Le produit brut est récupéré.

Remarques :

- De même que pour la synthèse précédente, il est nécessaire d'éliminer toute trace d'eau dans le milieu afin d'éviter une compétition nucléophile.
- Le DMF a été séché sur tamis pour éliminer l'eau présente dans le solvant.
- La cryodistillation est nécessaire ici, car le DMF a une température d'ébullition haute (153°C) et elle permet d'évaporer le solvant sans chauffer et donc de ne pas endommager AcRB.

Protocole de purification de AcRB par chromatographie sur colonne :

Préparer un gel de silice en mélangeant 128g de silice avec une solution de DCM/Ethanol en proportion (90/10). L'introduire, à l'aide d'un entonnoir, dans une colonne de 3cm de diamètre et 60cm de hauteur. Attendre que le gel se tasse et ouvrir le robinet pour évacuer le surplus d'éluant sans assécher la silice. Tapoter la colonne pour s'assurer de l'horizontalité de la surface du gel. Puis, broyer 1,0073g de AcRB brut avec quelques grammes de silice et déposer le solide en tête de colonne. Rincer les parois de la colonne avec un minimum d'éluant. Ouvrir le robinet pour faire s'adsorber le dépôt. Ajouter alors une fine couche de

sable en haut de la colonne afin de ne pas endommager le montage lors de l'ajout de l'éluant. Enfin, verser délicatement l'éluant et commencer la séparation.

Remarques :

- Un gradient d'élution a été réalisé durant cette chromatographie. Un mélange DCM/Ethanol à (90/10) a été utilisé jusqu'au tube n°57, puis (85/15) jusqu'au tube n°80, pour finir à (80/20) jusqu'à la fin de la séparation.

IV. Résultats et discussion

a. 2-bromoéthyl acrylate

1. Rendement de la synthèse

Le ballon utilisé pour réaliser l'évaporation du solvant a été préalablement taré.

$\text{masse}_{\text{ballon}} = 63,1677 \text{ g}$

Après évaporation du DCM, la masse suivante est obtenue :

$\text{masse}_{\text{ballon}+\text{BrAc}} = 64,9395 \text{ g}$

La masse de BrAc obtenue peut alors être calculée.

$m_{\text{BrAc}} = 1,7718 \text{ g}$

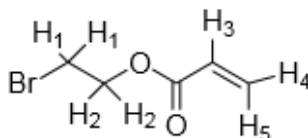
Ainsi, il est possible de déterminer le rendement de cette synthèse de la manière suivante :

$$\text{Calcul du rendement : } \eta = \frac{\text{masse obtenue}}{\text{masse attendue}} = \frac{m_{\text{BrAc}}}{n \cdot M} = \frac{1,7718}{0,0121 \cdot 178,9} = \frac{1,7718}{2,1649} = 82 \%$$

Le rendement obtenu est satisfaisant.

2. RMN-H de BrAc

Rappel de la structure du composé :



Le spectre RMN de BrAc a été réalisé dans le chloroforme deutéré.

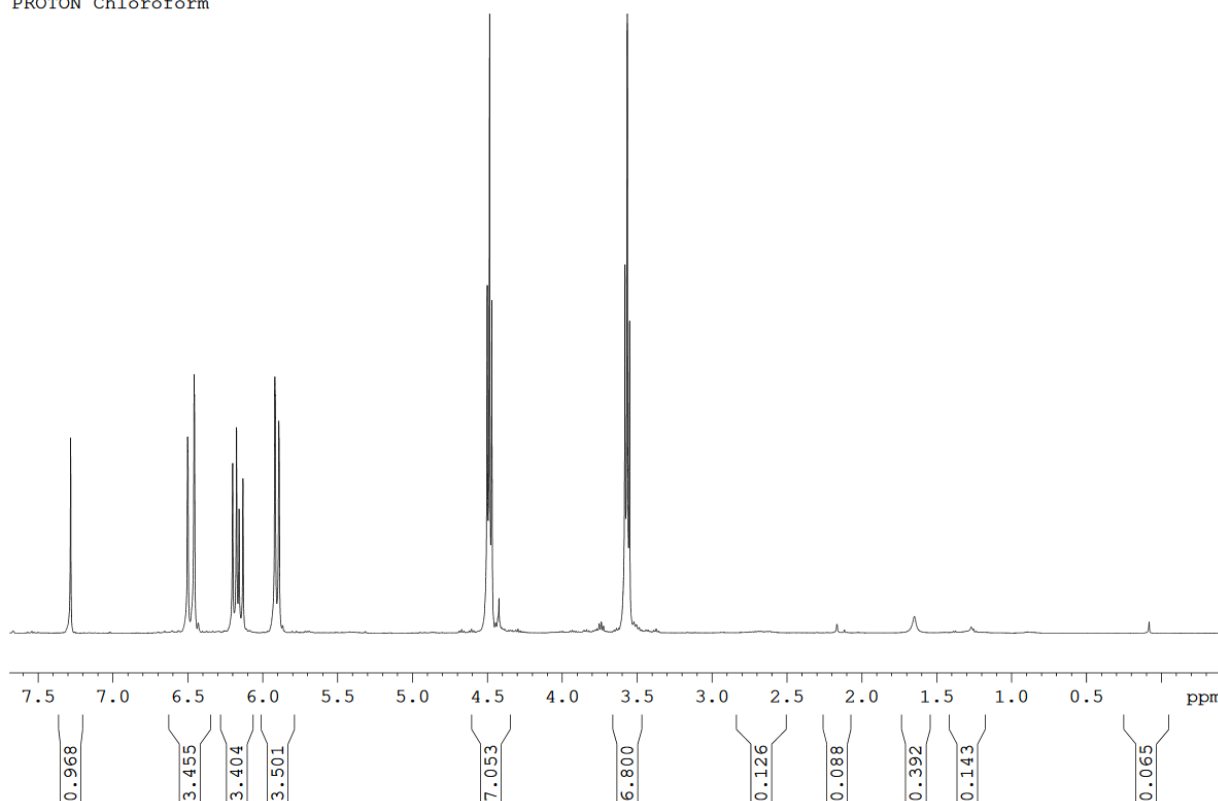


Figure 6 : Spectre RMN-H de BrAc dans CDCl₃

Interprétation du spectre :

Les protons H₁ possèdent 2 protons voisins, on s'attend à voir un triplet d'intégration 2. Les protons H₂ possèdent eux aussi 2 protons voisins, on attend également un triplet d'intégration 2. Cependant, les protons H₁ sont proches d'un brome tandis que les protons H₂ eux sont proches d'un atome d'oxygène, le signal des protons H₂ sera alors davantage déblindé que celui des H₁ puisque O est plus électro-négatif que Br. Le pic à 3,6 ppm correspond donc aux protons H₁ et celui à 4,5 ppm aux protons H₂.

Le proton H₃ possède 2 protons voisins, on attend un triplet d'intégration 1. Le signal à 6,2 ppm correspond donc à H₃.

Les protons H₄ et H₅ possèdent 1 proton voisin, on attend alors deux doublet d'intégration 1. Du fait de sa proximité avec l'oxygène de la fonction carbonyle, une interaction peut se former entre H₅ et cet oxygène. C'est pourquoi ces deux protons ne sont pas équivalents et donnent donc deux signaux distincts. Le pic à 5,9 ppm correspondant à H₄ et le pic à 6,5 ppm à H₅, plus fortement déblindé.

Le pic à 7,3 ppm correspond à l'hydrogène présent dans la molécule de chloroforme (CHCl₃) toujours présent en traces dans le chloroforme deutéré.

b. Monomère AcRB

1. Rendement de la synthèse

Le pilulier où sera stocké AcRB a été préalablement taré.

$$m_{\text{pilulier}} = 39,8411 \text{ g}$$

Après filtration du mélange, le produit AcRB brut est récupéré dans le pilulier.

$$m_{\text{pilulier}+\text{AcRBbrut}} = 42,1520 \text{ g}$$

La masse de AcRB brut peut alors être calculée.

$$m_{\text{AcRBbrut}} = 2,3109 \text{ g}$$

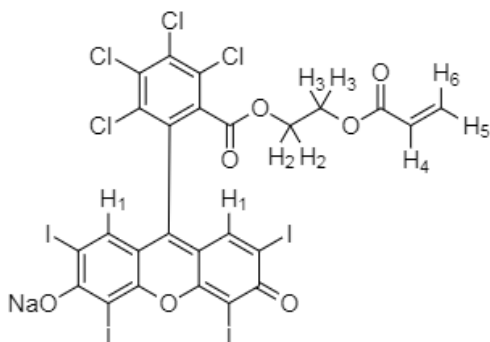
Enfin, le rendement en produit brut a été déterminé.

$$\text{Calcul du rendement en produit brut : } \eta = \frac{2,3109}{2,3959} = 96 \%$$

Aucune conclusion ne peut être faite sur ce rendement, puisqu'il comprend dans son calcul la quantité de RB encore présente dans le milieu.

2. RMN-H de AcRB

Rappel de la structure du composé :



Le spectre RMN de AcRB a été fait dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).

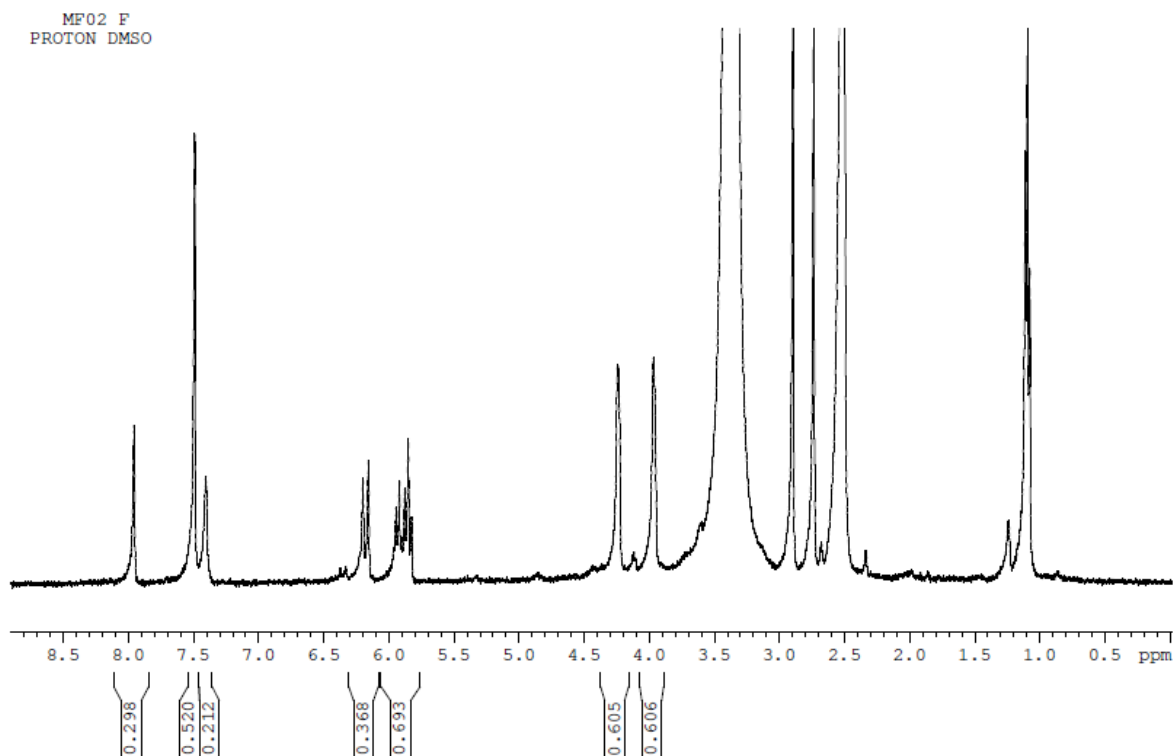


Figure 7 : Spectre RMN-H de AcRB brut dans le DMSO

Interprétation du spectre :

Les pics à 2,8 , 2,9 et 8 ppm correspondent aux protons du DMF.

Le pic à 3,4 ppm correspond aux protons de l'eau.

Le pic à 2,6 ppm correspond aux protons du DMSO.

Le pic à 7,4 ppm correspond aux protons du RB, produit de départ dont le spectre a été enregistré dans le même solvant (annexe 5).

Les protons H_1 de AcRB, présentant un environnement similaire sont considérés comme équivalents. Ils n'ont aucun proton voisin, on attend alors un singulet d'intégration 2, proche du pic correspondant au RB. Le pic 7,55 ppm correspond donc aux H_1 .

Pour les protons H_2 et H_3 , qui possèdent chacun deux protons voisins, on attend deux triplets d'intégration 2. Le pic à 4,0 ppm correspond aux protons H_2 et le pic à 4,3 ppm correspond aux protons H_3 .

Pour les protons H_5 et H_6 , on attend deux doublets d'intégration 1. Tandis que pour le proton H_4 , on attend un triplet d'intégration 1. Le signal à 6,2 ppm correspond à H_6 , celui à 6 ppm à H_4 et celui à 5,9 ppm à H_5 .

Calcul du pourcentage de RB :

$$\%RB = \frac{0,212}{0,520+0,212} = 29\%$$

La présence de RB est gênante, puisque pour les synthèses de macroRAFT ultérieures, le RB non éliminé se trouvera sans doute inclus dans le polymère. Ceci est dû au fait que dans les solvants utilisés pour la polymérisation (dioxane, DMSO, DMF), le RB et AcRB sont solubles tous les deux. L'un des objets de mon stage était de rechercher une méthode de purification qui pourrait s'appliquer à notre produit.

La chromatographie sur colonne est un des moyens retenus. En effet, elle a été testée précédemment sur un autre produit contenant également du RB et la séparation a été concluante. Néanmoins, c'est une méthode qui présente des inconvénients. Elle ne permet pas de récupérer l'intégralité du produit souhaité puisque les différents regroupements des fractions réalisés font que seulement 50% de produit pur sera récupéré. Le reste sera toujours mélangé aux autres produits dans les premières et dernières fractions. De plus, le temps nécessaire à sa réalisation est important. En effet, pour 1g de produit à séparer, 5 jours ont été nécessaires entre le montage de la colonne, la séparation proprement dite, le contrôle des fractions, leur regroupement et l'évaporation du solvant.

L'objectif était alors de chercher un autre moyen de purifier AcRB brut. Des recherches précédentes ont permis de déterminer la solubilité du Rose Bengale dans l'eau [1]. Elle est estimée à 10^{-3} mol/L, soit $10^{-3} \times M_{\text{AcRB}} = 10^{-3} \times 1093,5 = 1,09$ g/L. Bien qu'elle requiert une quantité d'eau importante pour être réalisée, une filtration sur Büchner du produit apparaît alors comme un moyen de séparer le RB de AcRB. Le RB pourra être récupéré dans la phase aqueuse et le produit, en théorie insoluble dans l'eau, sera récupéré sur le filtre.

3. Purification du produit

a. Filtration sur Büchner

La solubilisation d'une masse $m = 96,8$ mg de produit brut par environ 400 mL d'eau distillée a été réalisée. Un enrichissement en RB de la phase aqueuse et la récupération d'un produit solide enrichi en AcRB était attendu. Après filtration, le précipité récupéré a été placé dans un dessiccateur pendant 30 minutes afin d'éliminer au mieux les traces de solvants. La phase aqueuse a été passée à l'évaporateur rotatif afin de récupérer un solide. Les spectres RMN-H des deux phases ont ensuite été réalisés dans le DMSO.

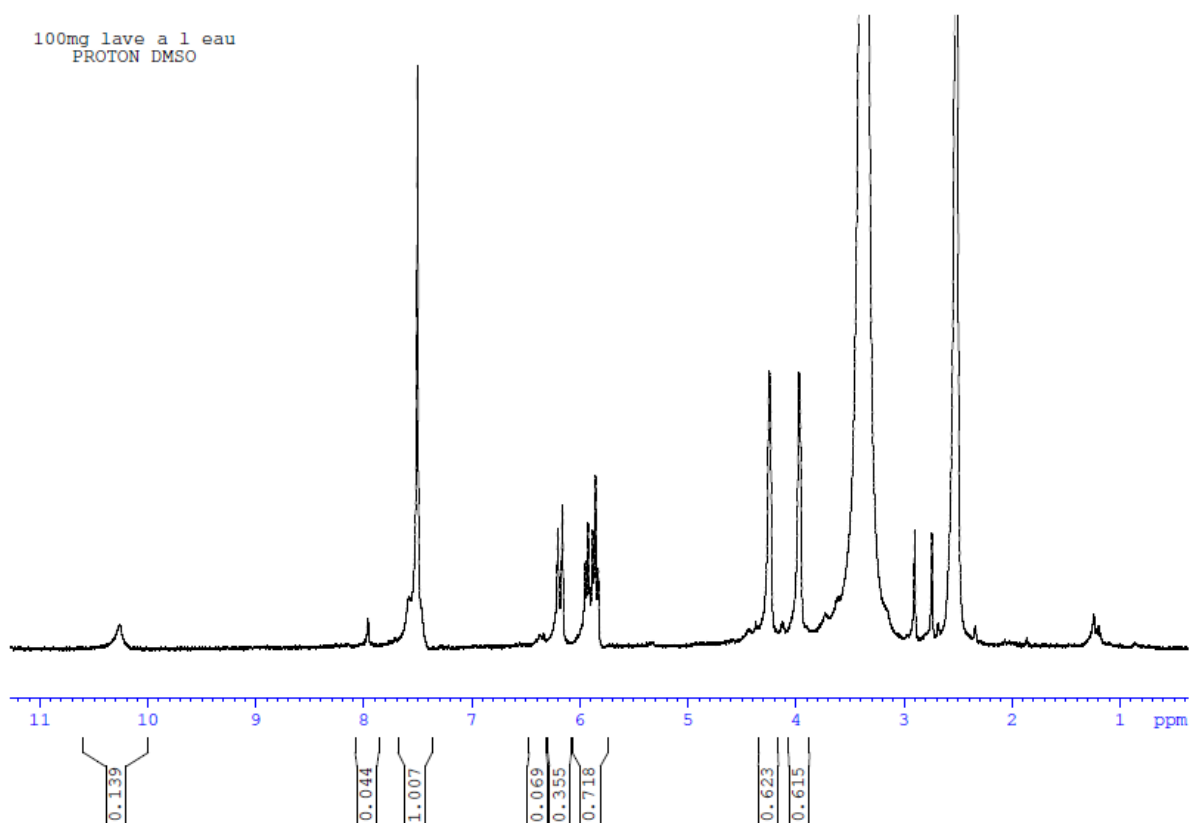


Figure 8 : Spectre RMN-H de la phase solide récupérée après lavage de AcRB brut

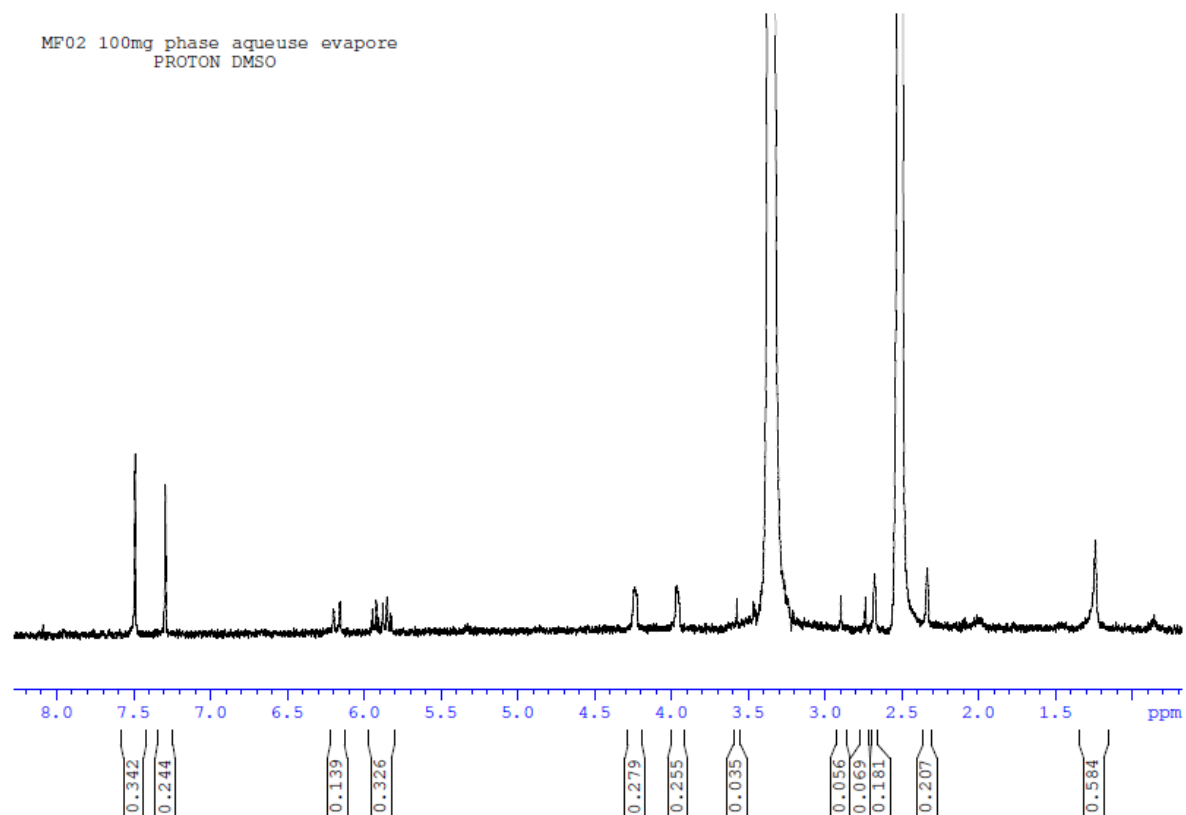


Figure 9 : Spectre RMN-H de la phase aqueuse évaporée suite au lavage de AcRB brut

A partir des spectres ci-dessus, il est possible de conclure sur plusieurs points.

Pour la phase solide, le pic à 7,4 ppm significatif du RB a disparu comme souhaité. Cependant, un pic à 10,3 ppm est apparu. Il peut mettre en évidence la présence de protons labiles dans la solution. Ceci peut laisser supposer une hydrolyse de la fonction acrylate ou ester du produit. Or, l'hydrolyse de ces fonctions nécessite des conditions opératoires spécifiques comme le chauffage du milieu réactionnel et l'ajout d'un acide ou d'une base afin d'initier la réaction. Ces dernières n'étaient pas présentes lors de la filtration, elle s'est déroulée à température ambiante et le pH a été mesuré à environ 7. Aucune explication n'a pu être proposée pour décrire ces observations.

Pour la phase aqueuse, elle a été enrichie en RB (42%), comme attendu. Néanmoins, on retrouve les signaux représentatifs de AcRB sur le spectre, ce qui signifie que le produit est en partie soluble dans l'eau. La solubilité du produit a donc pu être déterminée de la façon suivante :

Une masse $m = 63,1$ mg de solide a été pesée après évaporation de la phase aqueuse. Cette phase est composée de 42% de RB et 58% de produit souhaité, donc $\frac{58}{100} * 63,1 = 36,6$ mg de produit. Ces 36,6 mg ont été solubilisés par environ 400 mL, il en ressort que la solubilité du produit dans l'eau est $s_{AcRB/eau} \approx \frac{36,6}{400} \approx 0,09$ g/L.

Suite à ces résultats, l'idée de filtrer sur Büchner pour purifier le produit a été abandonnée et c'est finalement la chromatographie sur colonne qui sera utilisée malgré ses inconvénients.

b. Chromatographie sur colonne

114 tubes ont été recoltés suite à cette chromatographie sur colonne. Des chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur la plupart de ces échantillons (annexe 4). Une étude qualitative de ces CCM a permis de rassembler ces 114 tubes de la façon suivante : [1-5] ; [6-30] ; [31-80] ; [81-111] ; [112] ; [113-114].

Les fractions [1-5] et [6-30] présentent une coloration tirant vers le rouge-orangé et semblent très peu concentrées. Elles ne contiennent certainement qu'une impureté qui était présente dans le Rose Bengale utilisé lors de la synthèse. En effet, les tâches observées sur les CCM se situent très haut sur la plaque et ne peuvent correspondre au produit attendu. C'est pourquoi ces fractions ont été abandonnées. Néanmoins, il serait utile de réaliser des analyses afin de déterminer l'impureté présente dans le lot de RB utilisé.

Aux vues des CCM, la fraction [31-80] semble contenir le produit souhaité. Les fractions [81-111], [112] et [113-114] elles, semblent contenir un mélange AcRB/RB, plus concentrées en AcRB pour [81-111] et [112] et plus concentrée en RB pour [113-114]. Les fractions [31-80], [81-111], [112] et [113-114] ont donc été passées en RMN-H après avoir été évaporées afin de vérifier ces suppositions. Les spectres sont joints ci-dessous.

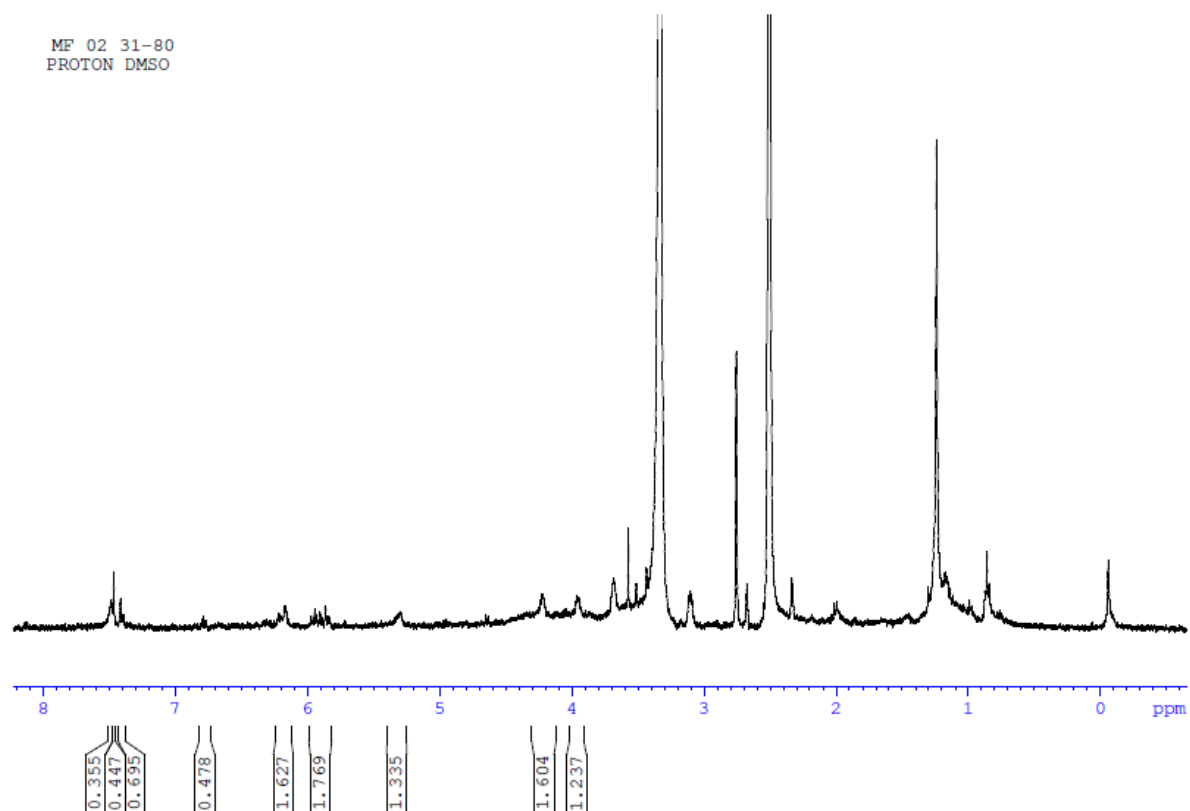


Figure 10 : Spectre RMN-H de la fraction [31-80] issue de la colonne

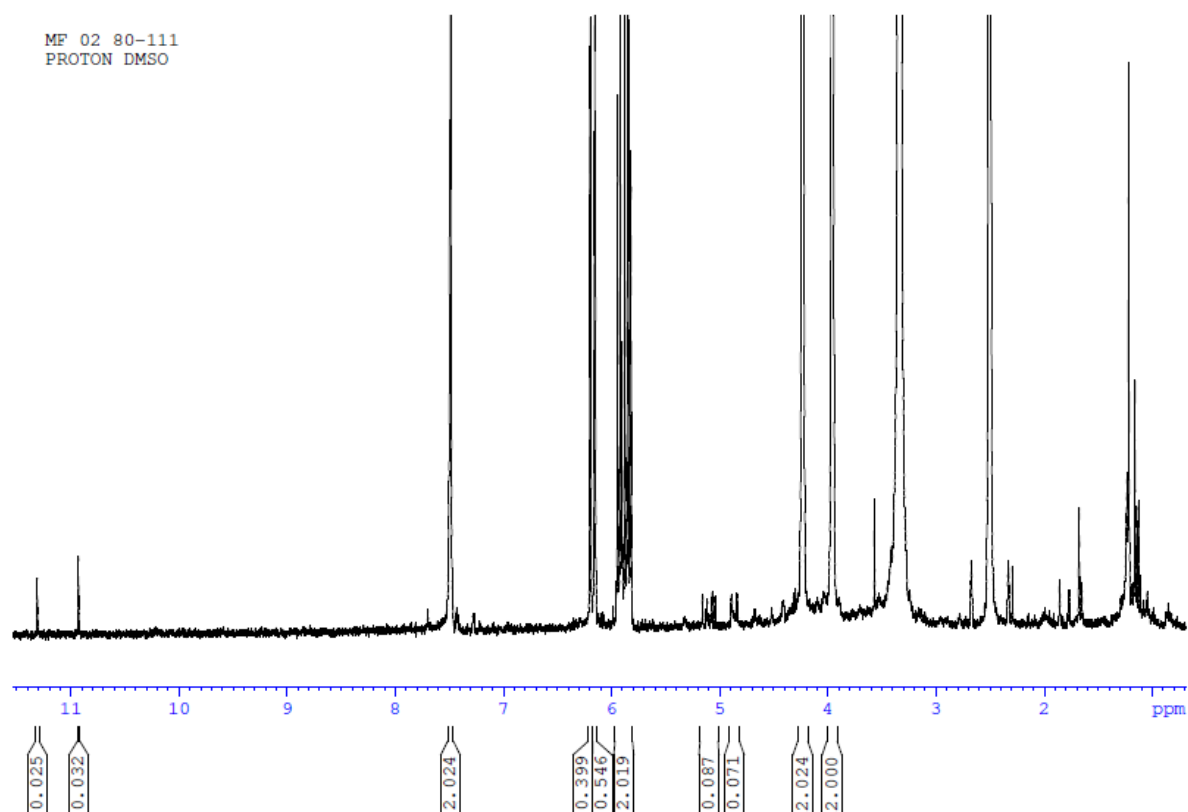


Figure 11 : Spectre RMN-H de la fraction [81-111] issue de la colonne

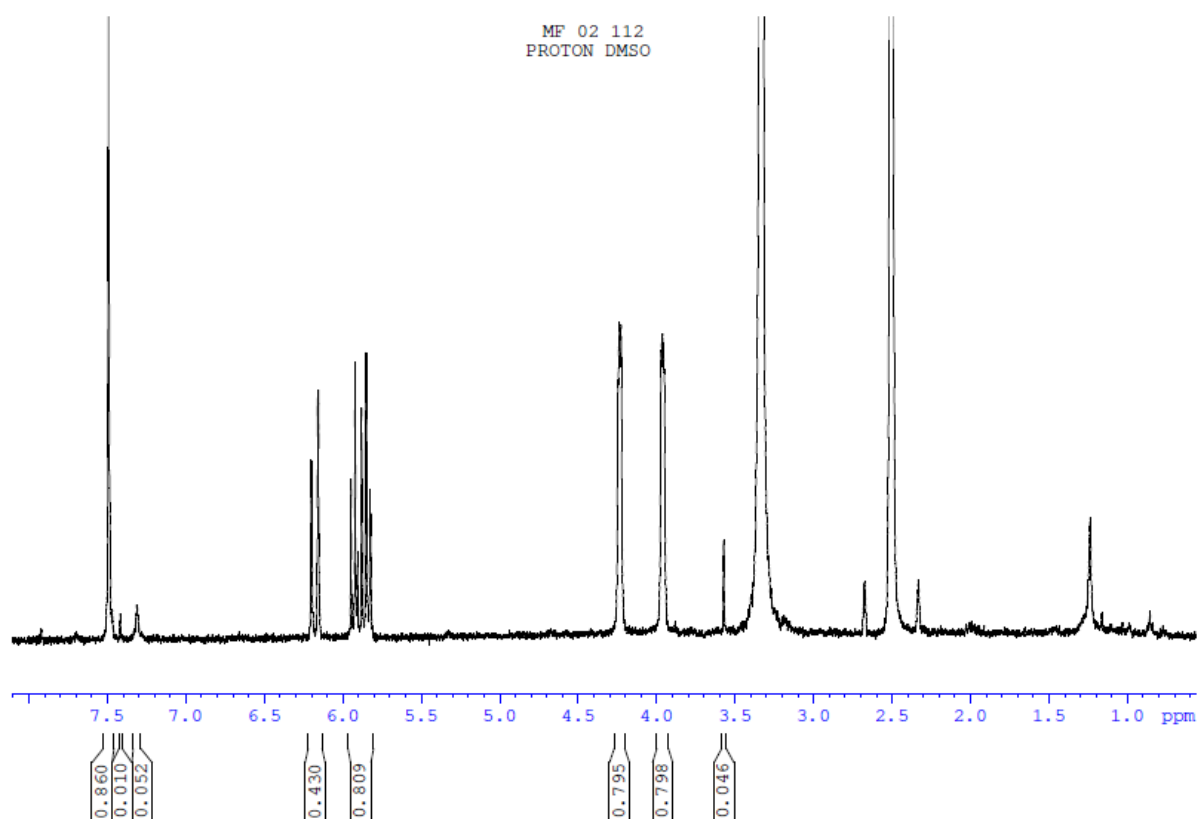


Figure 12 : Spectre RMN-H de la fraction [112] issue de la colonne

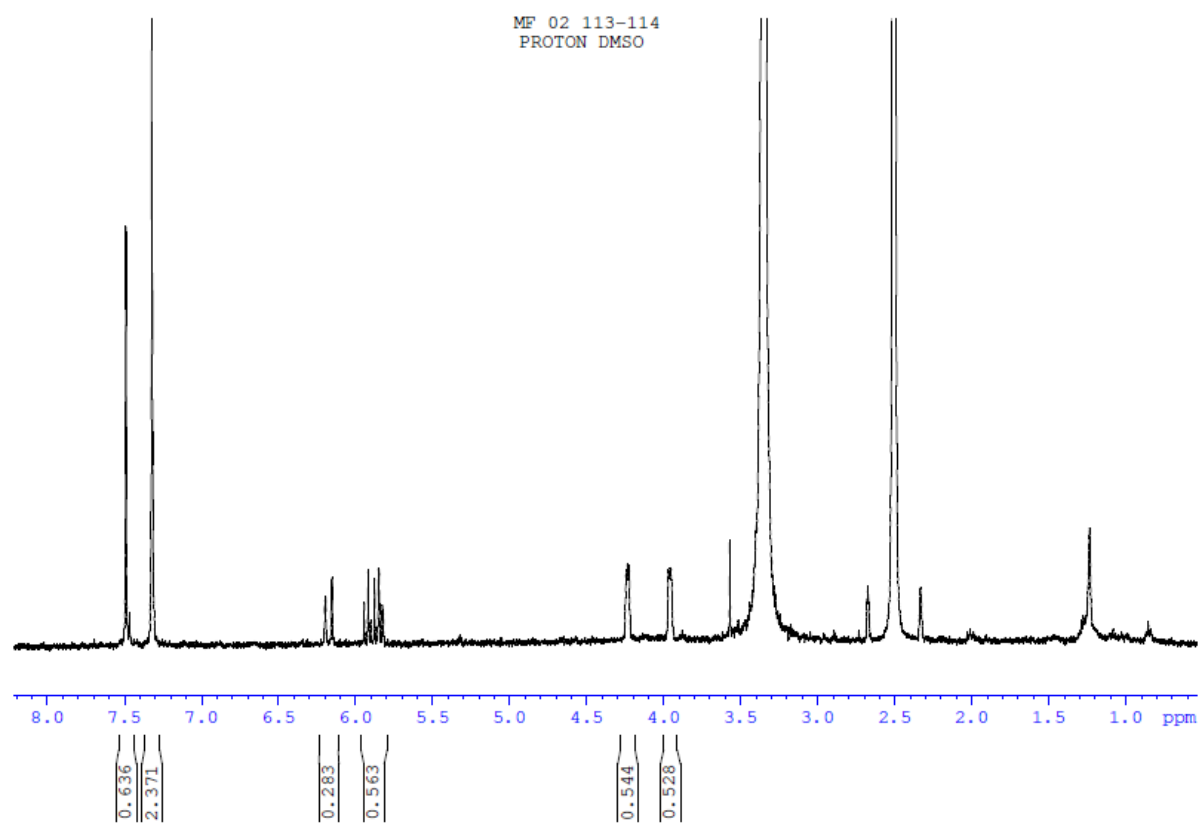


Figure 13 : Spectre RMN-H de la fraction [113-114] issue de la colonne

Interprétation des spectres :

Pour la fraction [31-80], les signaux correspondant au produit souhaité sont bien présents (7,5 ; 6,2 ; 6,0 ; 5,9 ; 4,3 ; 4,0 ppm). Cependant ils sont d'une faible intensité, ce qui signifie que la fraction n'est que peu concentrée en produit. Le spectre présente également de nombreux autres signaux, dûs à des impuretés du RB. Cette fraction n'est donc pas intéressante puisqu'elle n'est pas propre et peu chargée en AcRB.

La fraction [81-111] devait, selon les CCM réalisées, contenir du RB. Or le spectre RMN indique qu'elle est finalement propre. En effet, le signal engendré par le RB (7,4 ppm) n'est pas présent. De plus, des signaux à 4,9 ; 5,1 ; 10,9 et 11,3 ppm sont remarquables sur le spectre. Leur origine n'a pas été identifiée mais cela n'est pas problématique puisqu'ils présentent une intégration très faible par rapport au produit souhaité et sont donc négligables.

La fraction [112] est estimée propre, elle contient seulement 6% de RB par rapport à AcRB. Elle a donc été rassemblée avec la fraction [81-111].

La fraction [113-114], comme il était attendu, est riche en RB (79%). Elle pourra éventuellement être chromatographiée à nouveau afin de récupérer un maximum de produit et de RB. Le prix du RB étant relativement élevé, il est nécessaire d'en récupérer le plus possible lors des manipulations afin de limiter les coûts.

Les masses de ces fractions sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 2 : Tableau regroupant les masses des fractions issues de la colonne

Fraction	[30-80]	[81-112]	[113-114]
Masse (mg)	169,2	547,2	166,1

Une masse $m = 0,5472\text{g}$ de produit pur est récupérée sur les 1,0073g de produit brut introduit dans la colonne. Comme attendu, la quantité de produit pur obtenue ne représente qu'un peu plus de 50% de ce que l'on a introduit dans la colonne. Néanmoins, ce rendement peut être amélioré en effectuant une nouvelle chromatographie sur les fractions [30-80] et [113-114] pour récupérer le AcRB contenu dedans.

Conclusion

L'objectif du projet auquel j'ai participé est de concevoir des films transparents, aux propriétés photo-oxydantes, par simple dispersion aqueuse de particules polymères. Pour arriver à cette finalité, de nombreuses étapes sont nécessaires. Ainsi, mes travaux pour ce projet ont consisté à synthétiser mais surtout purifier le monomère AcRB, qui sera ensuite utilisé par l'équipe ECPC dans divers processus de polymérisation afin d'arriver au but du projet.

La synthèse de AcRB n'a pas posé de réels problèmes. Elle nécessite seulement d'être rigoureux quant aux conditions opératoires et d'introduire BrAc en large excès devant le RB, afin de faire réagir au mieux ce dernier pour obtenir un produit brut le moins chargé possible en RB.

La purification du monomère obtenue a été l'étape la plus laborieuse. La première voie explorée a été la filtration du produit sur Büchner. La solubilisation dans l'eau du RB a fonctionné mais elle a mené à de nouveaux problèmes. En effet, le monomère, qui était en théorie insoluble dans l'eau, a été retrouvé lors des analyses RMN dans la phase aqueuse. De plus, l'analyse RMN du produit récupéré sur le filtre laisse soupçonner une hydrolyse du monomère. Cette filtration a permis de déterminer la solubilité de AcRB dans l'eau mais elle n'a pas été concluante vis-à-vis de la purification du produit et sera donc abandonnée.

La seconde voie envisagée a été une chromatographie sur colonne. Bien que longue à réaliser et ne permettant pas de séparer l'intégralité du produit introduit, elle a donné les meilleurs résultats. C'est donc cette méthode de purification qui sera conservée par la suite.

Enfin, ce stage m'a permis d'acquérir des méthodes de travail qui me seront essentielles dans ma poursuite d'études. Il m'a également confortée dans mon choix d'orientation puisqu'il m'a permis de confirmer mon intérêt pour la chimie organique, d'approfondir mes acquis et de développer mon sens pratique.

Bibliographie

- [1] Neckers, D.C., *Rose Bangal*, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 47 (1989) 1 – 29, p.15

- [2] Pessoni, L., Synthèse de polystyrène greffé rose bengale pour l'élaboration de films poreux photo-actifs structurés en nid d'abeille, 2013, chapitre 1

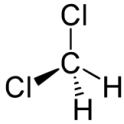
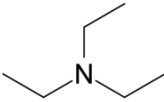
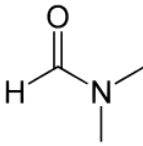
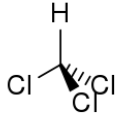
- [3] <http://nathan.instras.com/MyDocsDB/doc-557.pdf>, Maria C. DeRosa, Robert J. Crutchley, Photosensitized singlet oxygen and its applications, p.353-354

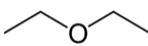
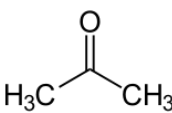
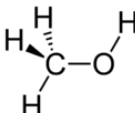
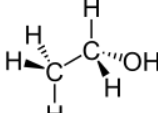
Annexes

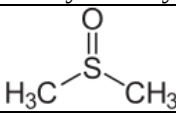
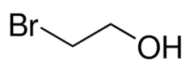
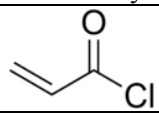
Table des annexes

<i>Annexe 1 : Tableaux des propriétés physico-chimiques des produits utilisés.....</i>	<i>1</i>
<i>Annexe 2 : Photos des phases organique et aqueuse récupérées suite à l'extraction de BrAc.....</i>	<i>3</i>
<i>Annexe 3 : CCM réalisées au cours de la synthèse de AcRB</i>	<i>4</i>
<i>Annexe 4 : CCM ayant permis le regroupement des tubes issus de la colonne</i>	<i>5</i>
<i>Annexe 5 : Spectre RMN-H du RB dans le DMSO.....</i>	<i>6</i>

Annexe 1 : Tableaux des propriétés physico-chimiques des produits utilisés

Nom	Dichlorométhane	Triéthylamine	Diméthylformamide	Chloroforme
Formule				
M (g/mol)	84,93	101,19	73,09	119,38
T _{fus} (°C)	-95,1	-115	-61	-64
T _{éb} (°C)	40	89	153	62
Solubilité	Non miscible avec l'eau. Miscible dans l'acétone, l'éther et autres solvants.	Soluble dans l'eau.	Soluble dans l'eau.	Soluble dans l'eau.
Densité (g/cm ³)	1,33	0,726	0,944	1,49
Sécurité				

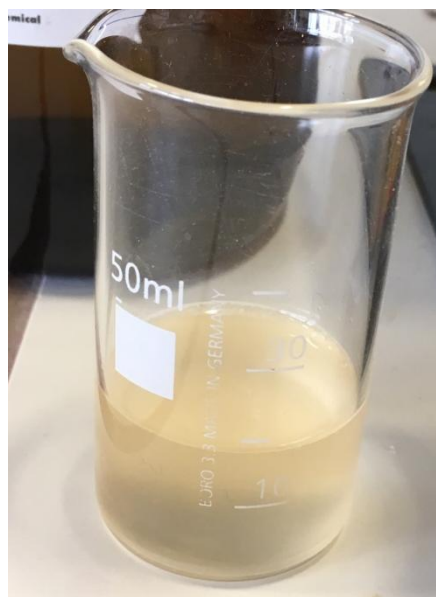
Nom	Ether diéthylique	Acétone	Méthanol	Ethanol
Formule				
M (g/mol)	74,12	58,08	32,04	46,04
T _{fus} (°C)	-116	-94,6	-98	-114
T _{éb} (°C)	35	56	65	79
Solubilité	Miscible dans l'eau, l'acétone, l'éthanol et le chloroforme.	Miscible dans l'eau, l'éthanol, les esters, le DMF, le chloroforme.	Miscible dans l'eau et l'acétone.	Soluble dans l'eau, l'acétone, l'éther diéthylique.
Densité (g/cm ³)	0,714	0,784	0,791	1,789
Sécurité				

Nom	Diméthylsulfoxyde	2-bromoéthanol	Chlorure d'acryloyle
Formule			
M (g/mol)	78,13	124,9	90,5
T _{fus} (°C)	18,5	-80	
T _{éb} (°C)	190	150	75
Solubilité	Soluble dans l'eau.		
Densité (g/cm ³)	1,1	1,763	1,119
Sécurité			

Annexe 2 : Photos des phases organique et aqueuse récupérées suite à l'extraction de BrAc



Ci-dessus, la phase aqueuse.
Sa turbidité vient du fait que la TEA s'est solubilisée dedans. C'est un moyen visuel de s'assurer que les lavages à l'eau ont fonctionnés.



Ci-dessus, la phase organique.

Annexe 3 : CCM réalisées au cours de la synthèse de AcRB



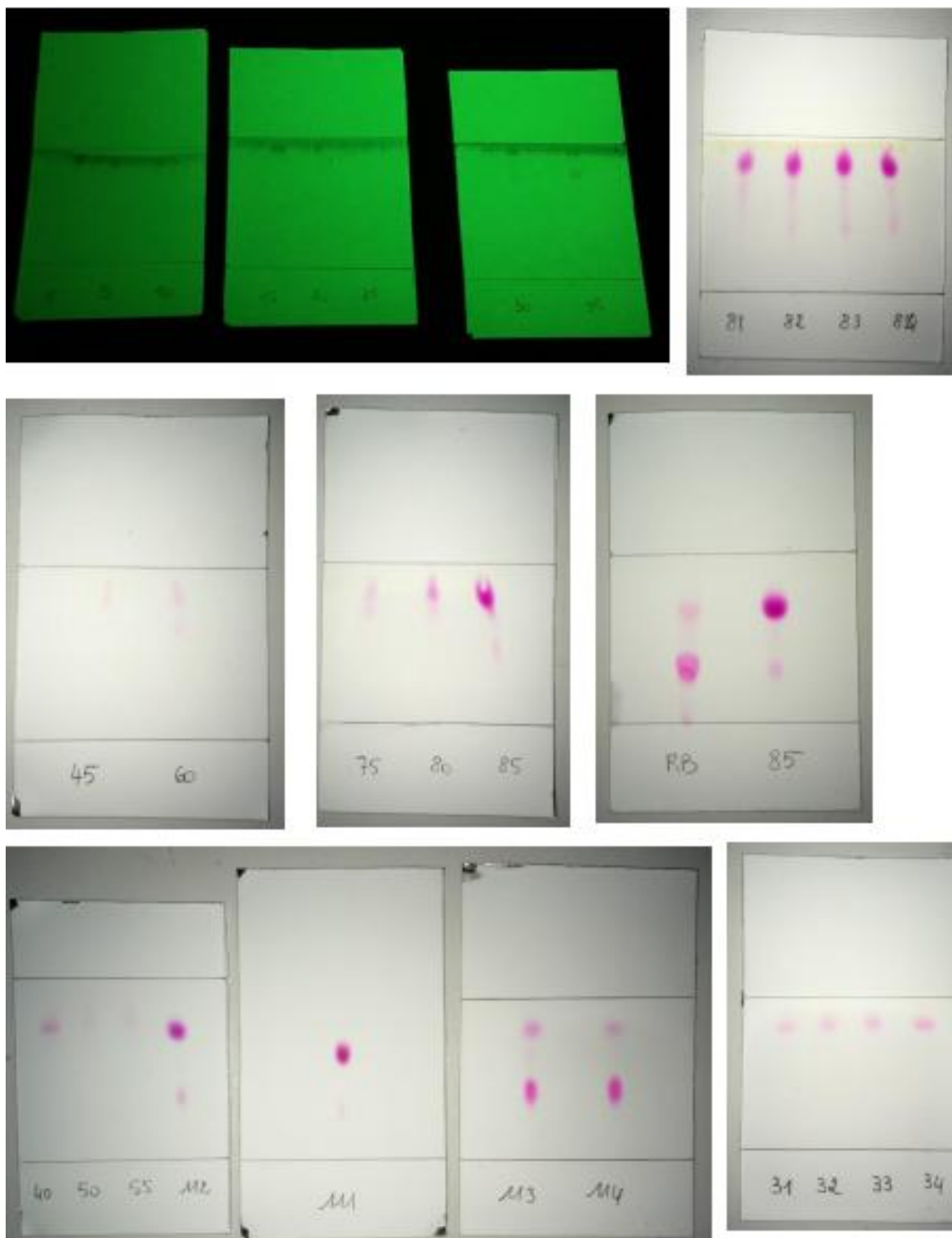
1 : Rose Bengale

9 : Prélèvement réalisé au bout de 24h à 40°C

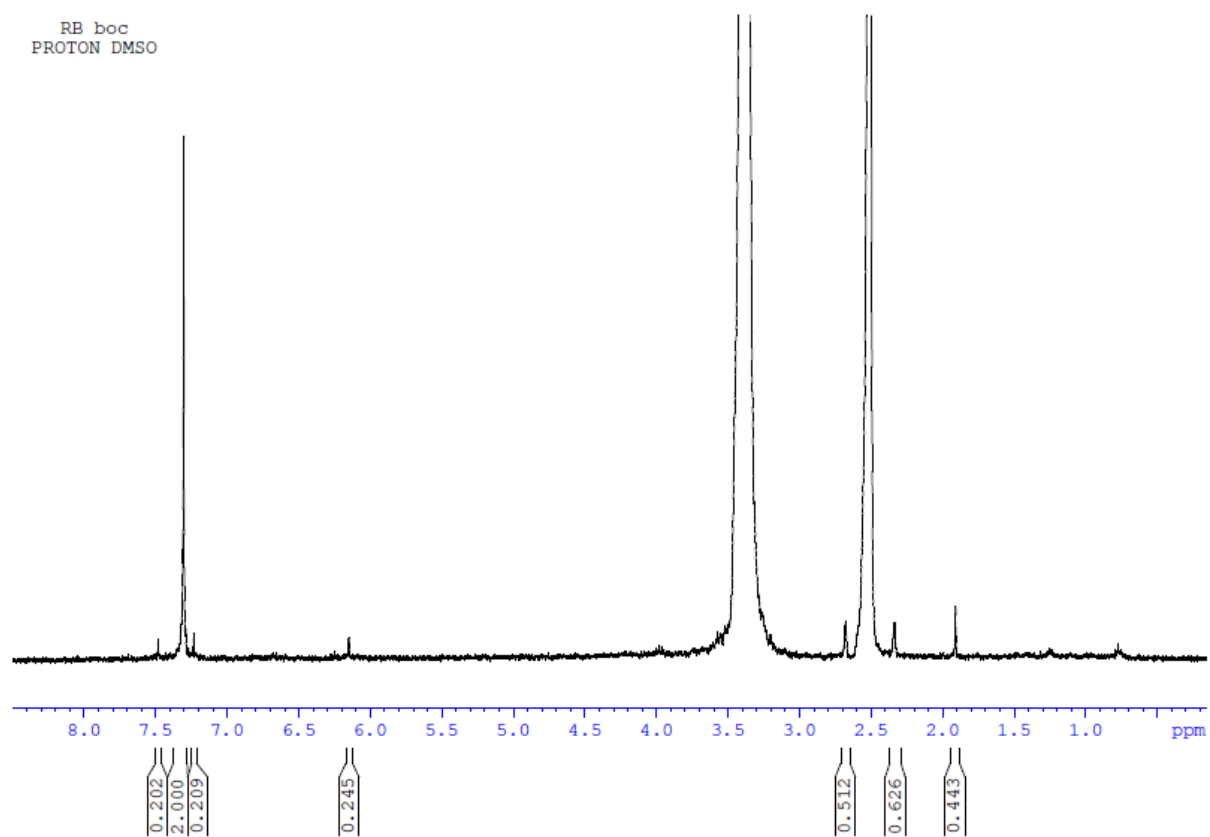
10 : Prélèvement réalisé au bout de 48h à 40°C

11 : Prélèvement réalisé au bout 96h à 50°C
(augmentation de 10°C depuis le dernier
prélèvement)

Annexe 4 : CCM ayant permis le regroupement des tubes issus de la colonne



Annexe 5 : Spectre RMN-H du RB dans le DMSO



Résumé

L'IPREM est un institut de recherche qui s'intéresse au développement de connaissances dans divers domaines physico-chimiques. J'ai été pris en charge par leur pôle Physico-Chimie des Matériaux.

Le projet auquel j'ai pris part a pour but de concevoir des films polymères dont l'exposition à une source lumineuse leur confère des propriétés oxydantes. Ces matériaux seraient d'un grand intérêt pour de nombreux domaines, notamment dans la chimie fine et pour l'action antimicrobienne.

Dans le cadre de ce projet, j'ai été amené à synthétiser des monomères comportant une partie photoactivable, appelée photosensibilisateur, greffée à une partie polymérisable, puis à mettre en place une méthode de purification applicable à ce produit.

Mots clés : Rose Bengale, Synthèse, Purification, Photosensibilisateur, Oxygène singulet, Monomère

Abstract

IPREM is a research institute whose work focuses on the development of knowledge in several physical and chemical fields.

I was included in a project which aim consists in creating photoactivable polymer films with oxidizing properties. These materials would be interesting for many sectors, especially for fine chemistry and the antimicrobial action.

In this context, I had to synthesize some monomer, composed of a photoactivable part called photosensitizer linked to a polymerizable part by a covalent bond. Then, I had to establish a purification method for my compound.

Key words : Rose Bengal, Synthesis, Purification, Photosensitizer, Singlet oxygen, Monomer