

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1



**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDES**

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

MASTER

**OPTION: MATÉRIAUX ET PRODUITS ORGANIQUES
INDUSTRIELS**

INTITULE :

**Effet catalytique des acides de Lewis sur la
cycloaddition
1,3- dipolaire des nitrones avec l'Acrylonitrile en
milieu structuré**

Presente par:

M^{elle} AZZOUZ IMENE

M^{er} CHANANE Kamel MAA

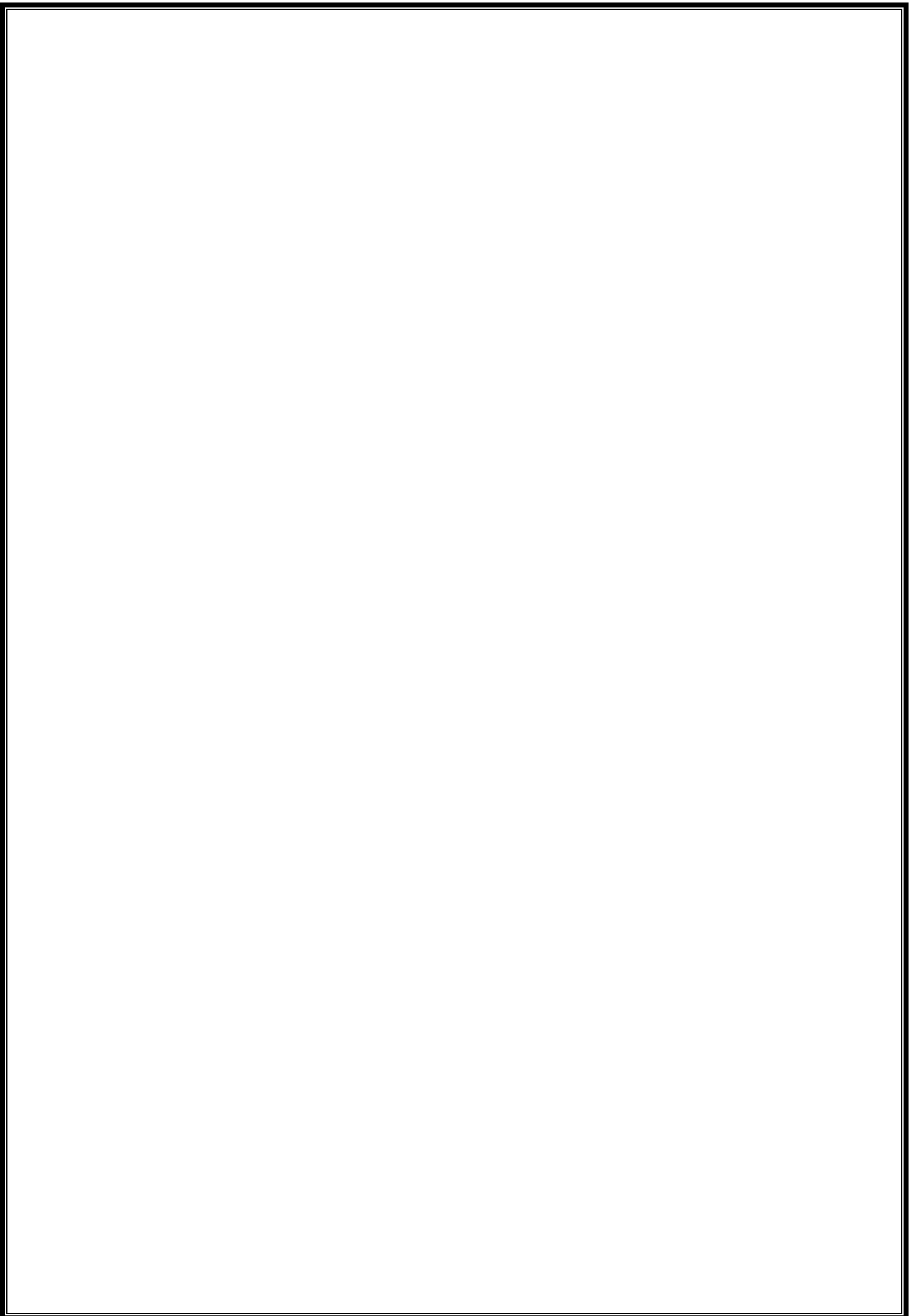
Promoteurs :

Mr. TOUATI Abdelkader, Professeur

Mme :AIT YAHIA née

HAMZA Kahina, M A A

BLIDA 2014-2015





Dédicaces

Je dédie cette thèse à ma très chère mère
la source de tendresse et l'exemple du dévouement
qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi,
à mon très cher père Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous
. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et
mon bien être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis
pour mon éducation et ma formation, à mes chères sœurs SIHEM, AICHA et
WAFIA, SORAYA, AMINA et à tous mes amis.



REMERCIEMENTS

J'exprime ma sincère gratitude et remerciements à mon encadreur académique **PR. TOUATI Abdelkader** pour ses conseils précieux, son aide dans le cheminement de cette étude et pour la peine qu'il s'est donnée tout au long de ce travail afin de faire de ce document ce qu'il représente.

Mes remerciements s'adressent aussi à **Mme. Ait Yahya Hamza Kahina** pour l'encadrement dont j'ai bénéficié, pour l'attention, la disponibilité dont elle a fait preuve, ainsi que le suivi pendant ma période de stage à école normale supérieure a vieux kouba-Alger-

J'adresse aussi mes remerciements à mes parents pour leur soutien matériel, financier, moral et psychologique. Mais particulièrement pour l'amour qu'ils me portent.

Un très grand merci à **Mr. Ayt Yahia ahmed** pour

son aide, je lui suis très reconnaissante.

Merci à **Hamza Karima** pour son aide précieuse dans ce travail.

J'adresse un merci tout particulier à mes amies et à toute l'équipe du laboratoire, qui m'a été d'un grand soutien moral.

Je tiens à remercier finalement toute personne qui a contribué de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre au succès de ce travail.

Conclusion générale

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire, consiste en l'amélioration des conditions opératoires de la réaction de cycloaddition 1,3- dipolaire entre la DPN et l'ACN et de les rendre les plus douces possibles.

Le suivi cinétique de cette réaction dans le toluène et dans la microémulsion à différents rapport a montré que l'utilisation d'une petite quantité d'ACN accentue l'effet catalytique de la microémulsion.







L'utilisation de triflates métalliques comme catalyseurs de cette réaction dans ces microémulsions a permis d'activer considérablement la réaction. Ceci a été expliqué par le fait que l'acide de Lewis active l'acrylonitrile (existant en abondance)

La régéométrie et la stéréosélectivité de la réaction dans ces milieux qu'on pense plus intéressante seront le sujet d'une étude ultérieure.

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Isoxazolidine	1
Figure 2: Cycloadditions 1,3-dipolaires : principe général.....	1
Figure 3: Classement de sustman de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire.....	2
Figure 4: Réaction de cycloaddition [3+2] entre une nitroène et un alcène.....	3
Figure 5: Formation des régioisomères d'isoxazolidines.....	4
Figure 6: Impact de l'effet stérique et électronique sur la régiosélectivité de la cycloaddition dipolaire.....	5
Figure 7: Cycloaddition entre l'acrylate de méthyle et la nitroène ester 5a.....	5
Figure 8: Réaction de cycloaddition d'une nitroène C-substituée et d'une oléfine portant au moins un substituant.....	6
Figure 9: Schéma représentant la stéréosélectivité de la cycloaddition dipolaire.....	7
Figure 10: Variation des niveaux d'énergie des FMO de l'alcène et du dipole (nitroène) par coordination avec un acide de Lewis.....	9
Figure 11: Variation des niveaux d'énergie des FMO par la coordination d'un acide de Lewis avec un alcène riche en électrons	9
Figure 12: Cycloaddition 1,3-dipolaire des 4-alkyl-N-vinyloxazolidin-2-ones chirales (S)-4c, (R)-4d et la nitroène 5a.....	12
Figure 13: Hydrolyse de l'itéroïdien isoxazolidines suivie par esterification.....	13
Figure 14: Interaction hydrophobe dans l'orientation exo et endo.....	13
Figure 15: Représentation schématique des trois structures de microémulsions les plus communément rencontrées. a) microémulsions directes huile dans l'eau ; b) phase bicontinue ; c) microémulsions inverses eau dans l'huile.....	15
Figure 16: Exemple d'un diagramme de phase eau / tensioactif – cotensioactif / huile.....	16
Figure 17: Différents types de solubilisation micellaire. a) Solubilisation d'huile à l'intérieur de la micelle. b) Co-solubilisation d'alcool ou autre amphiphile c) Solubilisation d'une substance insoluble à la surface.....	17
Figure 18: Réaction d'isomérisation photochimique d'éther d'oxime.....	18
Figure 19: Mécanisme concerté de cycloaddition 1-3 entre l'oxyde de benzonitrile et le N-thylmaleimide.....	19
Figure 20: Réaction de Diels- Alder entre N - ethylmaleimide et cyclopentadiène.....	19
Figure 21: Mécanisme réactionnel de cycloaddition des nitroènes sur l'ACN.....	23
Figure 22: Courbes d'étalonnages de (a) : Système classique (toluène), (b) microémulsion (CTAB- toluène).....	25

LISTE DES FIGURES

- Figure 23:** Variation de la concentration de la DPN restante dans :  système classique (toluene) et  la micriémulsion a des rapport de : 1/1 ans I, 1/2 dans II , 1/5 dans III ,1/10 IV ,1/20 dans V.....27
- Figure 24:** Variation de la concentration de la DPN restante dans :  système classique (toluene) ,  la micriémulsion ,  toluene en présence d'acide de lewis  microémulsion en présence d'acide de lewis à un rapport de 1/228
- Figure 25:** Représentation Shématique de l'illustration des sites de fixation des nitrones et de l'ACN dans une microémulsion normale.....29

LISTE DES FIGURES

Notations et Abréviations

ACN : Acrylonitrile.

AOT : bis (2ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium

CTAB : Bromure de Cetyltriméthylammonium.

CoTA : Cotensioactif.

CMC : Concentration micellaire critique.

DPN : C, N diphénylnitronne.

E/H : eau dans huile.

GEA : groupement électro-attracteur.

GED : groupement électro-donneur.

H/E : huile dans l'eau.

HOMO: la plus haute orbitale moléculaire liante occupée (Highest Occupied Molecular Orbital).

LUMO : la plus basse Orbitale moléculaire non liante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

OMF : les orbitales moléculaires frontières.

SDS : Décybenzene Sulfonate de Sodium.

SMO : système moléculaire organisé

TA : tensioactif

UV : ultraviolet.

.

.

Tableau N°1 : Produits utilisés ainsi que leurs origines et degré de pureté.....	21
Tableau N° 2: représente la composition de la microémulsion	22
Tableau N°3: Composition massique (en %) de la microémulsion A du système Eau/ Toluène/ CTAB /n-Butanol.....	24
Tableau N°4 : Equations et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans le toluène (classique) et dans la microémulsion à 25°C.....	25

le but de ce travail est d'étudier la cinétique de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de la C, N diphénylnitronne vis-à-vis de l'ACN dans les microémulsions en présence et en absence d'acide de Lewis. Le mécanisme de cette réaction est donné dans le schéma suivant :

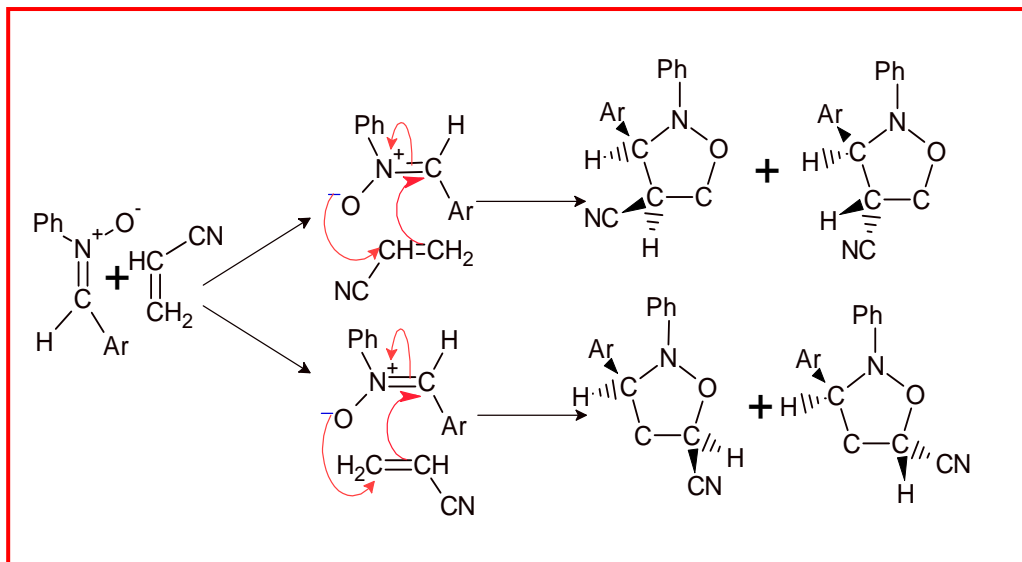


Figure 21: Mécanisme réactionnel de la réaction de cycloaddition des nitrones sur l'ACN.

Cette étude est la suite d'un travail réalisé par Bouabbana [69], les résultats ont montré que l'utilisation d'une microémulsion riche en eau à base de toluène et de CTAB donne une bonne réactivité, c'est pour cela qu'on a choisie cette microémulsion comme milieu réactionnel dans notre travail.

Nous avons aussi remarqué que l'augmentation de la quantité d'ACN même si elle améliore la réactivité, risque de donner une mauvaise sélectivité, c'est pour cela qu'on a réduit le rapport DPN/ACN. Pour une étude comparatif nous avons réalisé une «étude cinétique dans le toluène.

IV. 1- Effet de la microémulsion :

La première étape de notre étude, était de comparer la réactivité de la réaction de cycloaddition 1, 3-dipolaire entre la DPN et l'ACN dans le milieu réactionnel classique (toluène) par rapport à la microémulsion avec les rapports DPN/ACN de 1/1, 1/2, 1/5 et 1/20.

Nous avons utilisé la microémulsion riche en eau du système : Eau/ Toluène/ CTAB /n-Butanol. La composition massique (en %) de cette microémulsion est donnée dans le tableau N°3.

Tableau N°3: Composition massique (en %) de la microémulsion A du système Eau/ Toluène/ CTAB /n-Butanol.

	Toluène (g)	eau (g)	CTAB (g)	Butanol (g)
Microémulsion	1.875	7.5	1,875	3,75

Nous avons tout d'abord préparé la microémulsion à la quelle nous avons ajouté la DPN et l'ACN. D'autre part, nous avons mélangé la DPN avec l'ACN et le toluène. Ces mélanges réactionnels ont été soumis à une agitation vigoureuse à 25°C et suivis par spectrophotométrie UV-Visible. La localisation des substrats dissous dans la microémulsion que ce soit, à l'intérieur des micelles ou à l'interface ne posera pas de problème lors de l'interprétation des spectres UV-Visible obtenus.

Afin de déterminer la concentration en nitroène restante dans le mélange réactionnel au cours du temps, nous avons été amenés à établir des courbes d'étalonnage pour chaque mélange. Ces courbes sont établies en représentant l'absorbance à 313 nm en fonction de la concentration en DPN restante dans chaque mélange réactionnel. Cette longueur d'onde choisie correspond à la bande d'absorbance caractéristique de la nitroène qui n'interfère pas avec celles des isoxazolidines produite. Les coordonnées des courbes d'étalonnages des mélanges à base de toluène (figure21- a) ou de la microémulsion (figure22- b) sont données dans les tableaux N°1 et N°2 de l'annexe. Leurs équations et coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau N°4.

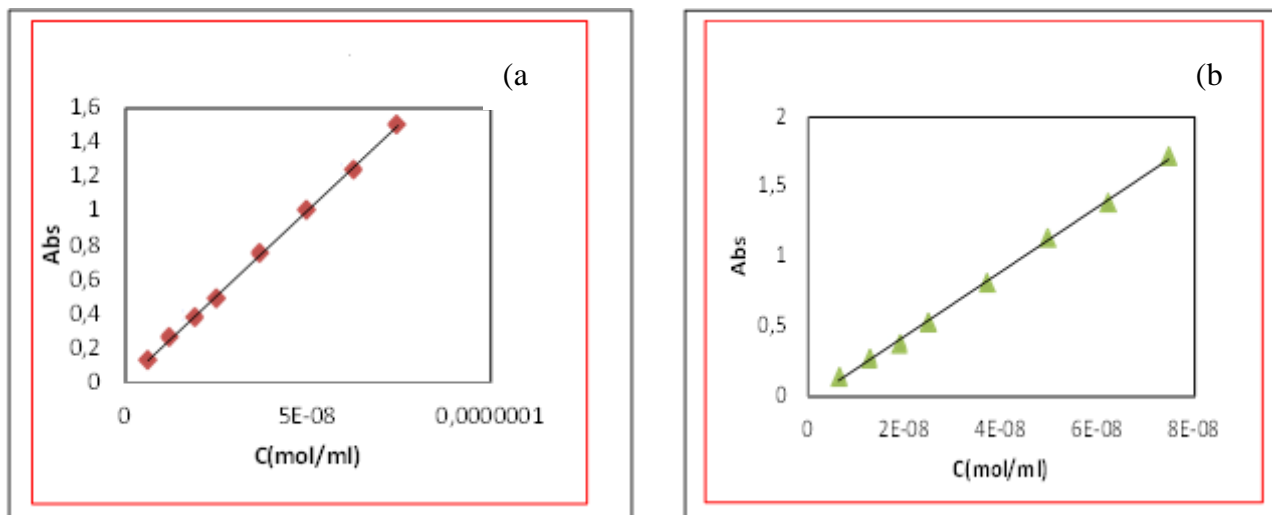


Figure 22 : les courbes d'étalonnages de (a) : Système classique (toluène),
(b) microémulsion (CTAB- toluène).

Tableau N°4 : Equations et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans le toluène (classique) et dans la microémulsion à 25°C.

Microémulsions	équation	Coefficient de corrélation
microemulsion	$Abs=2E+7C-0,0047$	$R^2=0,9996$
Système classique	$Abs=2E+7C+0,0071$	$R^2=0,9997$

Les concentrations en DPN restante dans les mélanges réactionnels et les absorbances mesurées au cours du temps sont données dans les tableaux 3-11 de l'annexe.

Les courbes de la figure 23 représentent la variation de la concentration en nitrone restante en fonction du temps.

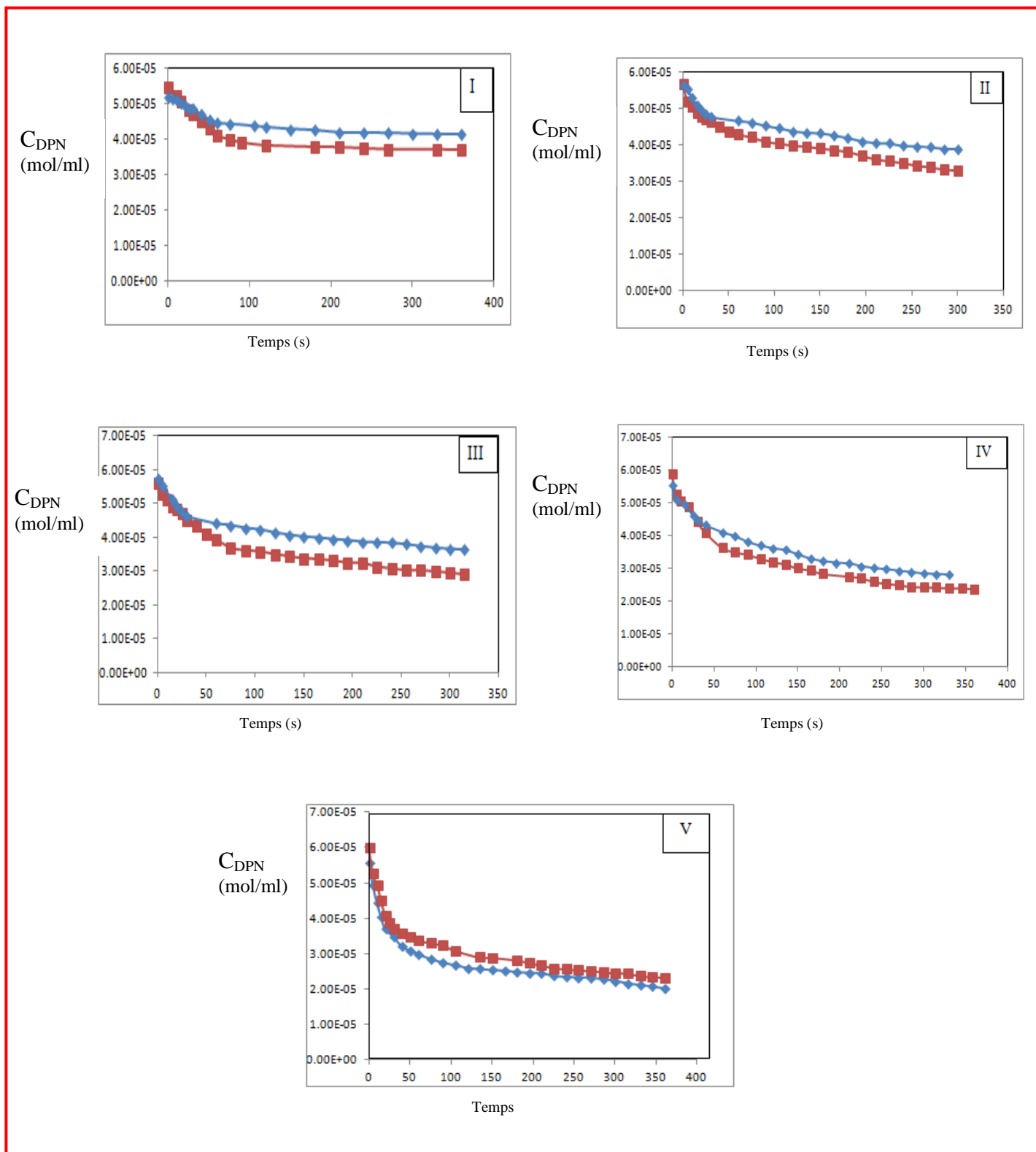


Figure 23 : La variation de la concentration de la DPN restante en fonction du temps dans : ■ système classique (toluene) et ◆ la microémulsion a des rapport de : 1/1 dans I, 1/2 dans II , 1/5 dans III ,1/10 IV ,1/20 dans V.

L'effet de la nature de la microémulsion sur l'activation de la réaction apparaît bien dans cette figure. On obtient, en effet, une meilleure accélération avec la microémulsion à différents rapports. Les résultats de la figure I montre aussi, que plus le rapport DPN/ACN diminue plus l'effet catalytique de la microémulsion apparaît bien. À un rapport de 1/10 et 1/20, les deux courbes sont presque superposables. Le rapport 1/1 donne une très faible réactivité. Alors que à un rapport de 1/2 la microémulsion donne de bons résultats, cela nous a permis de choisir ce rapport dans la suite de notre travail.

Pour expliquer ces résultats, nous avons proposé le schéma suivant :

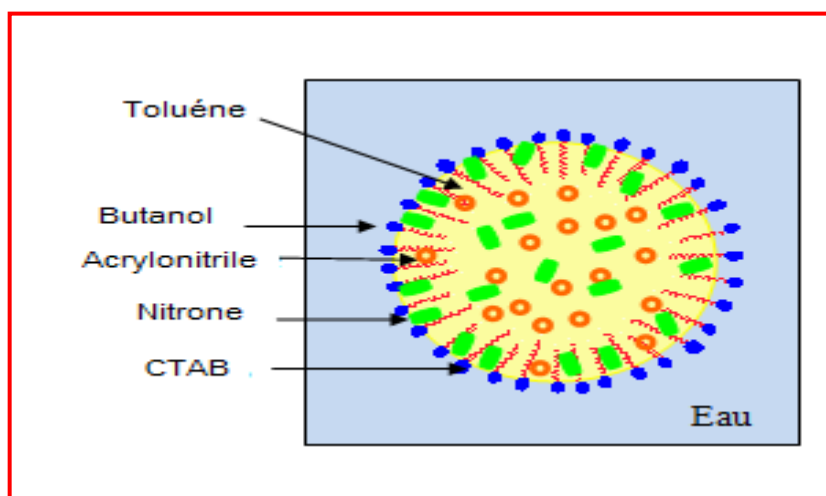


Figure 24 : représentation Schématique de l'illustration des sites de fixation des nitrones et de l'ACN dans la microémulsion à un rapport DPN/ACN $\geq 1/5$.

La nitron étant soluble dans l'ACN à partir du rapport 1\5, l'utilisation de ce rapport ou un rapport supérieure ne donne aucune différence avec le milieu classique puisque la nitron sera solubilisé dans le cœur hydrophobe d'une manière aléatoire. si on diminue ce rapport la nitron sera forcée de se positionner à l'interface ; dans ces conditions ,il est très probable d'avoir une meilleure régio et stério sélectivité.

IV.2-Effet de l'acide de Lewis :

Selon les travaux de Hamza et col [69] qui porte sur l'effet de l'acide de Lewis sur la réactivité de la réaction de C.A.1, 3-dipolaire de la DPN et l'ACN, le triflate de scandium donne de très bons résultats. Dans notre travail nous avons appliqué cet acide de Lewis sur cette réaction mais à un rapport de 1/2.

Les courbes de la figure 23 représentent la variation de la concentration en nitroène restante à un rapport de 1/2 en fonction du temps. Les concentrations en DPN restante dans les mélanges réactionnels et les absorbances mesurées au cours du temps sont données dans les tableaux 12 et 13 de l'annexe.

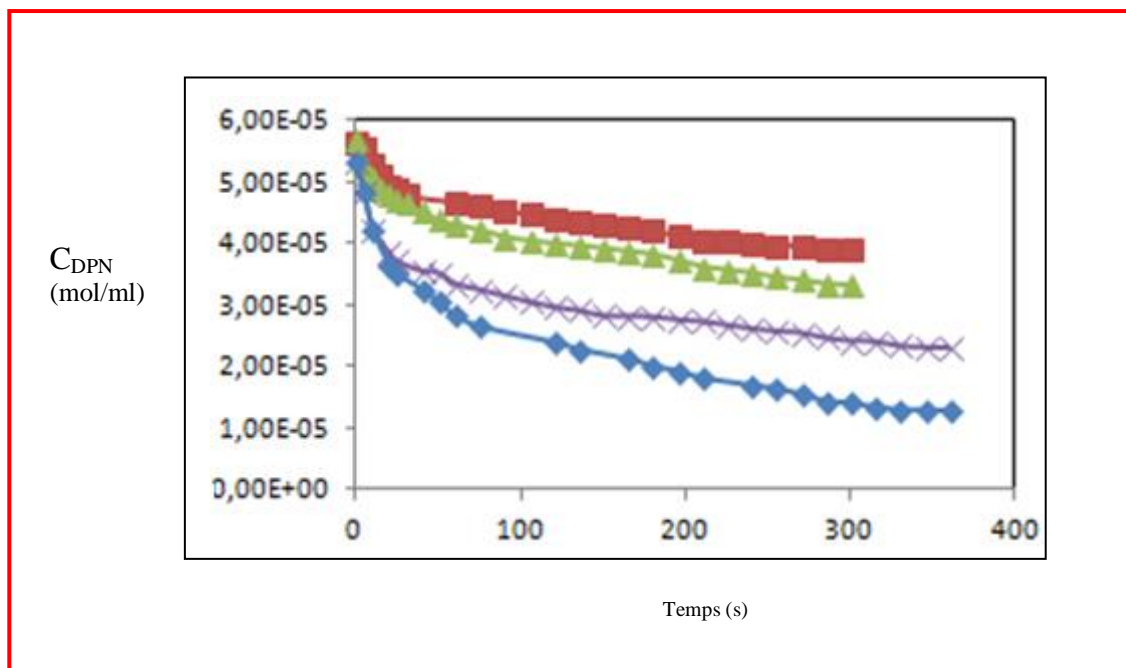


Figure 25: Variation de la concentration de la DPN restante en fonction du temps dans :
■ système classique (toluène), ▲ la microémulsion, × toluène en présence d'acide de Lewis, ◆ microémulsion en présence d'acide de Lewis à un rapport de 1/2.

Les résultats illustrés dans la figure N° 25 montrent clairement l'effet catalytique de triflate de scandium. Que ce soit dans le toluène ou dans la microémulsion, cet acide de Lewis accélère la réaction et donne de meilleurs rendements.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: A. J. Joules , G.F. Smith, K. Miles, Heterocyclic Chemistry, *Blackwell Publishing*, 4th ed, 5453-6320, (2000).
- [2]: P. Miller, M. Chen, Y. Helquist, P. Oliver, A. J. Wiest, *O. Org. Lett.*, 1805–1808, 6, (2004).
- [3]: K. R. Mallesha, H. Basappa Rangappa, K. S. Eur., *J. Med. Chem.* 38, 613–619, (2003).
- [4]: I. A. Sviridova, L. A. Golubeva, G. A. Zelenin, K. N. Bezhan, I. P. Ershov, A. Y. Bundel, *Y. G. Chem. Abstr.*, 111, 214412,(1989).
- [5]: Y. Gi. Xiang, H. J. Niu, D. Schinazi, R. F. Zhao, *K. J. Org. Chem* , 62, 7430–7434, 1997.
- [6]: S.D. Sawant , D. Mahendhar, Synthesis and anticancer activity of novel spiro-isoxazoline and spiro-isoxazolidine derivatives of a-santonin Jabeena Khazir , *European Journal of Medicinal Chemistry* , 63 , 279-289, (2013).
- [7]: H. Morita, T. Niitsuma, *S. Chem. Abstr*, 114, 81897,1991.
- [8]: R. Rajesh, M. Suresh, R. Raghunathan, A tactical approach for the synthesis of novel β -lactam-substituted, polycyclic-fused isoxazolidine derivatives via an intramolecular [3+2] cycloaddition reaction, *Tetrahedron Letters*, 55, 699–705, (2014).
- [9]: A. Banerji, P. Sengupta, *J. Indian Inst. Sci*, 81,313, (2001).
- [10]: K. N. Houk, K. Yamaguchi, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 2, 407,(1984).
- [11]: Shpak-Kraievskiyi Pavlo, thèse de doctorat «Nouvelles méthodologies pour la synthèse asymétrique de peptides aldéhydiques β 3-C-terminaux et de dérivés d'acides amines disubstitués via hétérocycloaddition» page 39.université du Maine (2013).
- [12]: K. B. G. Torrsell, *Nitrile Oxides, Nitrones and Nitronates in Organic Synthesis*, VCH, New York, (1988).
- [13]: Y. Iwakura, K. Uno, T. Hongu, *Bul. Chem Soc. Jpn.*, 42, 2882, (1969).
- [14]: G. Bianchi, A. Gamba, et R. Gandolfi, *Tetrahedron*, 28, 1601, (1972).
- [15]: M. A. Abou-Charbia, M. M. Joullie, *Hétérocycles*, 12, 819, (1979).
- [16]: L. Fisera, J. Kovac, J. Poliacikova, *Heterocycles*, 12, 1005, (1979).
- [17]: R. E. Banks, R. A. DuBoisson, R. G. Pritchard, A. E. Tipping, *Acta Cryst.*, C15, 1434, (1995).
- [18]: A. S. Asrof, M. I. M. Wazeer, *Tetrahedron Lett*, 34, 137, (1993).
- [19]: A. Padwa, M. Trost, I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthese* , *Pergamon Press* : Oxford, 4, 1069,(1991).
- [20]: A. Padwa, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, 2, 277, Ed. Wiley : New York, (1984).

BIBLIOGRAPHIE

- [21]: J. Hamer, A. Malacuso, *Chem. Rev*, 64, 473,(1964).
- [22]: S. R. Sandler, A. T. Blomquist, H. Wasserman ,W. Karo, *Organic Chemistry*, 12, 301,(1972).
- [23]: E. Breuer, H. G. Aurich, A. Nielsen, Nitrones, Nitronates and Nitroxides, 245 , New York ,(1989).
- [24]: S. I. Murahashi, T. Shiota, *Tetrahedron Lett*, 28, 2383,(1987).
- [25] S.-I. Murahashi, T. Shiota, Y. Imada, *Org. Synth*, 72, 265, (1992).
- [27]: S. R. Sandler, W. Karo, H. H. Wasserman, *Organic Functional*, Ed. Academic Press : New York, 3, 351, (1986).
- [28]: K. N. Hook, J. Gonzales, Y. Li, *Acc. Chem. Res*, 28, 81,(1995).
- [29]: K. N. Hook, *Top.Curr. Chem*, 79, 1,(1979).
- [30] Y. Hara, J. Kakisawa, H. *Chem. Lett*. 1407,(1980).
- [31]: S. K. A. Ali, J. H. Khan, M. I. M.Wazeer, *Tetrahedron*, 44, 5911,(1988).
- [32]: B. M. Trost, I. Fleming,, *Comprehensive Organic Syntheses* , Eds. , Pergamon Press : Oxford , 5, 239, (1991).
- [33]: S. Hamman, C.G. Beguin, Effet de la concentration en acide fluorohydrique dans la pyridine sur la stereoselectivite de la fluorobromation de cinnamates d'ethyle substitues. *Original Journal of Fluorine Chemistry*, V 23 , 515-524, (1983).
- [34]: S. Kobayashi, *Pure Appl. Chem.*, 70(5), 1019, (1998).
- [35]: S. Kobayashi, T. Busujima, A. Nagayama, *J. Eur. Chem*, 6, 3491, (2000).
- [36]: P. Merino, T. Tejero, *Molecules*, 4, 169, (1999).
- [37]: K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, 98, 863, (1998).
- [38]: K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen; *Chem. Commun.*, 1449, (2000).
- [39]: D. Carmona, M. P. Lamata, F. Viguri, R. Rodriguez, L. A. Oro, A. I. Balana, F. J. Lahoz, T. Tejero, P. Merino, S. Franco, et I. Montesa; *J. Am. Chem. Soc*, 126, 2716, (2004).
- [40]: M. Segorbe, J. Adrio, J. Carretero, Synthesis of 1-p-tolylsulfinyl-1,3-dienes by intramolecular Heck reactions, *Tetrahedron Letters*, Vol.41, 1983-1986, (2000).
- [41]: Olivier Baudoin, Synthesis of tubulin-binding bridged biaryls via intermolecular Suzuki coupling , *Comptes Rendus Chimie*, Vol 11, 38-42, (2008) .

BIBLIOGRAPHIE

- [42]: P.S. Jean. , Acide triflique et dérivés , *l'actualité chimique* , N° 292, décembre (2005).
- [43]: S. Kobayashi et al , *Chem* , Rev102 , 2227 , (2002).
- [44]: C. Le Roux , *et al. Eur , J. Org. Chem*, 2517, (2004).
- [45]: *Organic Synthèses, Vol. 7, p.34 (1990).*
- [46]: R. H~ISGEN, *Chem. Int.*, Ed. Engl, 2 633, (1963).
- [47] : J. M. J. Tronchet et, N. Le-hong, *Carbohyd. Res*, 29 , 311,(1973).
- [48] : J. M. Tronchet, A. Joi-xxrand, N. Le-hong, *Helv. Chim. Acta*, 52 ,2569 (1969).
- [49]: J. M.J.Tronchet, F.Barbalat-rey, N.Le-hongetu. Burger, *C'arbohyd. Res.*,29,297,(1973).
- [50]: J. M. J. TRONCHET, F. PERRET, *Helv. Chim. Acta*, 53, 648, (1970).
- [51]: E. M.Acton, K.J. Ryan, D. W_Heury etl. Goodwin, *Chem. Commun* ,986,(1971).
- [52]: H. El Gadem, D. Hortonet, M. H. Meshreki, *Carbohyd. Res.*, 16 , 409, (1971).
- [53]: M. I. Jean Tronchet , Eva Mihaly , Nouveaux exemples de nitrones de sucres , Institut de Chinlie Pharmaceutique. IO, Boulevard d' Yvoy, 12I I Gentve 4 (Carbohydrate Research, 31, 159-172, (1973)
- [54]: C. F. Raymond Jones, N.Jason Martin , Paul Smith, Chiral nitrone reagents for cycloaddition reactions, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Vol 37, 481–486, (2000).
- [55]: S.Pramod Pandey K. Pandey Inder, Hydrophobic Effect on 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions, Departement of Chemistry, *Tetrahedron letters*, Vol 38, 7237-7240, (1997).
- [56]: Joucla, M, Tonnar, J, *J. Chem. Res.* ,276, 3535,(1987).
- [57] : Armand Lattes, Isabelle Rico-lattes, Communauté de molécules et réactivité dans les systèmes moléculaires organisés, (1997).
- [58]: M. J. Lawrence, G. D. Rees, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 45, 89-121, (2000).
- [59] : A .Berthod, Milieux disperses, *journal de chimie physique*, N°05 (1983).
- [60]: I .Drobb, Microémulsions, Edition plenum, New York (1997).
- [61]:R.I.Rusanov, J.colloid, Interface, *science*, vol.85, 157(1982).
- [62]: K.Shinoda, Solvent Properties of Surfactant Solutions, Ch. 1 et 2, Ed Marcel Dekker New York (1967).

BIBLIOGRAPHIE

[63]: K.Kandori, R. Mc. Greevy J. Colloid Interface *Sci.*, 113, 583, SCHECHTER (1989).

[64]: S.S.Berr, M.J.Coleman, R.R.Mariott-jones, J.C.Johnson, *J.phys.chem*, 90, 6492, (1988).

[65]: Armand lattes, Isabelle Rico-lattes, Communité de molécule de réactivité dans les systeme moléculaires organisés, 577,579 ,Toulouse (1997).

[66] : J.B.F.N. Engberts, E.Fernandez, L.Garcia-Rio, J.R Leis, *AOT-Based Microémulsions Accelerate the 1,3 Cycloaddition of Benzonitrile Oxide to N-Ethylmaleimide*, *J. Org. Chem*, vol 71, (2006).

[67] : J.B.F.N. Engberts, E.Fernandez, L.Garcia-Rio, and J.R Leis, *Water in Oil Microémulsions asréaction Media for a Diles-Alder reaction between N-Ethylmaleimide and cyclopentadiene*, *J. Org. Chem*, Vol 71, (2006). .

[68]: Bouabbana Saida, « Eude cinitique de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de la C, N- diphényl nitrone vis-à-vis de l'Acrylonitrile en milieux microémulsions », université de Saad Dahlab, Blida, (2013).

[69]: kahina hamza, Abdelkader touati, Ahmed Ait Yahia, Michel Baltas et Saad Moulay, *Study of the Reactivity of Aromatic Nitrones Towards Acrylonitrile in Macroémulsions: A Green Chemistry*. *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 22, No.2, 1231-1244, (2010).

I.1-Introduction :

Les hétérocycles constituent une classe de composés chimiques dans lesquels un atome ou plus d'un carbocycle est remplacé par un hétéroatome comme l'oxygène, l'azote, le phosphore, le soufre, etc. Les hétérocycles les plus courants contiennent de l'azote ou de l'oxygène, Un très grand nombre de substances naturelles et de médicaments sont des hétérocycles [1].

Parmi plusieurs hétérocycles, l'isoxazolidine est l'hétérocycle à cinq atomes contenant trois atomes de carbone avec un atome d'azote et un atome d'oxygène en position méta (Figure 1). L'isoxazolidine et ses dérivés attirent une plus grande attention en raison de leurs activités biologiques comme inhibiteur d'enzyme [2], antifongique[3], anti-inflammatoire [4], antiviral [5], anticancéreux[6], propriétés herbicides [7], et comme précurseurs pour une variété de alcaloïdes et antibiotiques naturels(β lactames) [8].

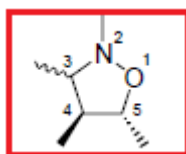


Figure 1: Isoxazolidine

La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire d'alcènes avec des nitrones est une des principales méthodes pour conduire à des isoxazolidines.

I.2-Généralité de la cycloaddition 1,3-dipolaire:

Les réactions de cycloadditions 1,3-dipolaire consiste en l'addition d'un dipôle-1,3 sur un système insaturé appelé dipolarophile conduisant à la formation des hétérocycles à cinq chaînons (cycloadduit) (figure 2). Cette réaction est réversible [9].

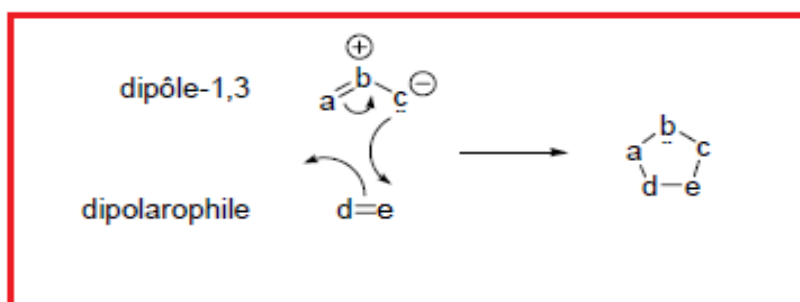


Figure 2: Principe général de la réaction de cycloadditions 1,3-dipolaires.

- **I.2.1-Interaction des Orbitales moléculaires frontières :**

L'état de transition de la réaction concertée est contrôlé par les orbitales moléculaires frontières (OMF) des substrats. La LUMO dipôle (BVdipôle) peut interagir avec l'HOMO alcène (HO alcène) et vice versa. Sustman a classé les cycloaddition 1,3 en trois types, sur la base des rapports des énergies des OMF entre le dipôle et l'alcène (figure 3) [10].

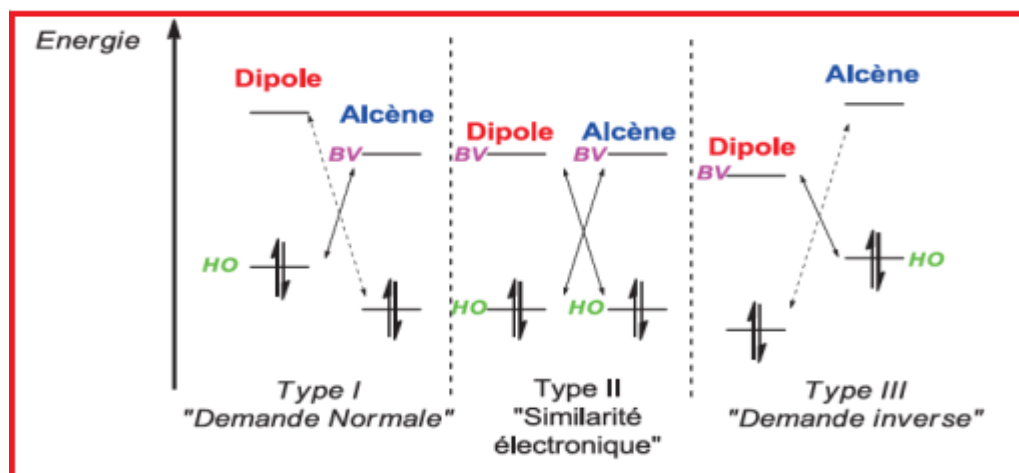


Figure 3: Classement de sustman de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire.

Pour les cycloaddition 1,3 de type I (ou demande électronique normale) l'interaction prédominante fait intervenir la HO dipôle avec la BV alcène. Pour les cycloaddition 1,3 de type II (ou similarité électronique/double demande) la similarité entre l'écart d'énergie HO dipôle –BV dipolarophile et HO dipolarophile –BV dipôle implique que ces deux interactions HO-BV sont importantes. Pour les cycloaddition 1,3 de type III (ou demande électronique inverse), il y a interaction prédominante des OMF entre la BV dipôle et la HO dipolarophile. Les cycloaddition 1,3 de type I sont typiques pour des substrats comme les ylures d'azométhine et les imines d'azométhine, tandis que les réactions de nitrones sont considérées comme de type II ou de type III suivant la nature du dipolarophile. Les cycloaddition 1,3 d'oxydes de nitrile sont également classées dans le type II, mais sont mieux classées comme un cas limite de type III, car les oxydes de nitrile ont des énergies relativement faibles de HO. Les exemples typiques de cycloaddition 1,3 de type III sont les réactions impliquant l'ozone et l'oxyde d'azote en tant que dipôle [11].

Parmi ces réactions, les cycloadditions entre les nitrones et les alcènes ont reçu une attention toute particulière aux cours des quinze dernières années [12].

- **I.2.2-Cycloadditions 1,3-dipolaires nitronne-alcène :**

La cycloaddition 1, 3-dipolaire des nitrones sur les alcènes est avantageusement utilisée en synthèse asymétrique [13,14,15]. L'une des raisons de ce succès est, contrairement à la majorité des autres 1, 3-dipoles, beaucoup de nitrones sont des composés isolables et stables. Les nitrones permettent d'incorporer différents stéréocentres contigus dans une seule étape de cycloaddition avec les alcènes [16,17,18]. Cette réaction est devenue un voie de choix en synthèse organique [19,20].

La préparation des nitrones a fait l'objet de revues par Malacuso et Hamer en 1964 [21], par Sandler et Karo en 1977 [22], et par Breuer en 1989 [23].

Trois méthodes de synthèse des nitrones sont plus particulièrement employées:

- Oxydation d'hydroxylamines *N,N*-disubstituées
- Oxydation d'amines secondaires [24, 25, 26]
- Condensation d'hydroxylamines *N*-substituées sur des aldéhydes ou des cétones [27].

Par ailleurs, la structure, les problèmes d'isomérisie *Z/E*, la stabilité et la réactivité des nitrones ont été l'objet d'études intensives, relatées en détail dans ces différentes revues.

La réaction de cycloaddition [3+2] entre une nitronne et un alcène conduit à la formation d'isoxazolidines, hétérocycles à cinq chaînons contenant un atome d'azote et un atome d'oxygène adjacents (figure 4).

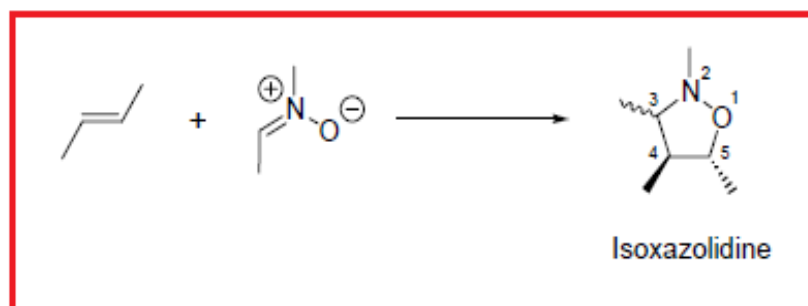


Figure 4 : Réaction de cycloaddition [3+2] entre une nitronne et un alcène.

La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire nitronne-alcène fait intervenir quatre électrons π du dipôle et deux électrons π de l'alcène. Il est généralement accepté que cette cycloaddition a

lieu selon un mécanisme concerté asynchrone ; la formation de la liaison C-O étant plus rapide que celle de la liaison C-C [28], ou la cinétique étant du second ordre (premier ordre en nitroène et premier ordre en alcène). Cette réaction est caractérisée par des enthalpies d'activation relativement modestes (15 à 18 kcal/mol) et des entropies d'activation très négatives (-23 à -32 cal/mol/K). Ces caractéristiques énergétiques ressemblent à celles de la réaction de Diels-Alder. La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire nitroène-alcène, dans laquelle deux liaisons π des réactifs sont converties en deux liaisons σ dans le produit, est exothermique et a lieu selon un état de transition précoce.

I.3- Stéréosélectivité de la réaction 1,3-dipolaire :

Trois problèmes de sélectivité sont associés à la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire nitroène-alcène :

- **I.3.1- Régiosélectivité :**

Une réaction est régiosélective si elle affecte majoritairement une position donnée du substrat parmi plusieurs positions possibles.

Si l'oléfine porte un substituant, l'atome de carbone auquel celui-ci est lié peut réagir soit avec l'atome d'oxygène (formation de l'isoxazolidine substituée en position 5) soit avec le carbone en α de la nitroène (formation de l'isoxazolidine substituée en position 4) [29].

La formation d'isoxazolidines 5-substituées est favorisée dans le cas des alcènes mono- ou gem-disubstitués. D'une manière générale, l'oxygène de la nitroène s'additionne sur le carbone le plus encombré du dipolarophile.

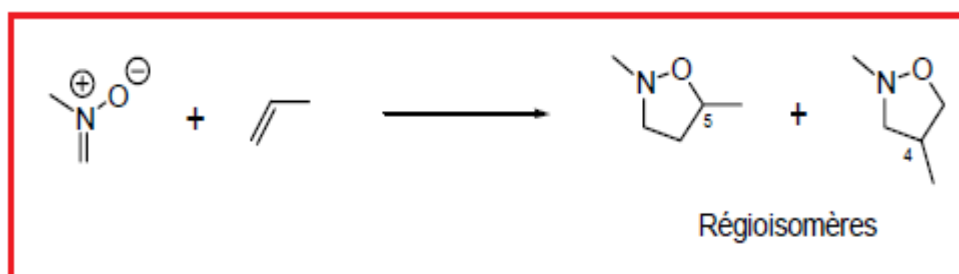


Figure 5 : Formation des régioisomères d'isoxazolidines.

Pour la cycloaddition des alcènes mono-substitués électro-enrichis(GED) (éthers/esters vinyliques) ou neutres (alcènes simples), la formation des adduits 5-substitués est favorisée à la fois par les effets stériques et électroniques.

Pour la cycloaddition des alcènes mono-substitués électro-appauvris (GEA), la situation est plus compliquée car les effets stériques et électroniques sont contraires bien que l'effet stérique joue un rôle déterminant.

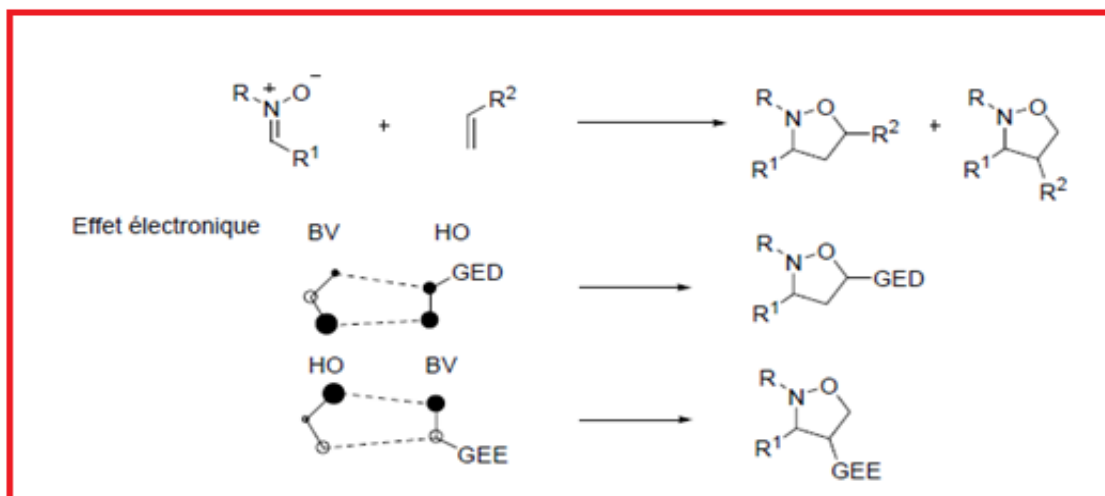


Figure 6 : Impact de l'effet stérique et électronique sur la régiosélectivité de la cycloaddition dipolaire.

Ainsi, lors de la cycloaddition entre l'acrylate de méthyle et la nitronne ester 5a, les adduits 5-substitués B1 dont la formation est électriquement défavorisée sont formés exclusivement [30]. Même si une nitronne à faible demande stérique comme le N-oxyle de 3,4-dihydro-2H-pyrrole B2 est utilisée vis-à-vis du même dipolarophile [31], la formation des adduits 4-substitués B3 reste minoritaire bien que favorisée par effet électronique (figure 7).

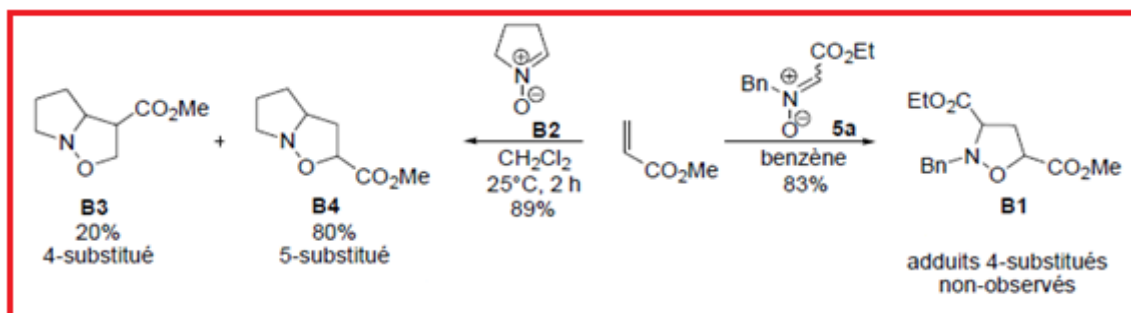


Figure 7 : Cycloaddition entre l'acrylate de méthyle et la nitronne ester 5a [30,31].

Dans le cas d'une nitronne C-substituée et d'une oléfine portant au moins un substituant, chaque régioisomère peut être obtenu sous la forme d'un mélange d'isomères endo et exo (figure 8) [31].

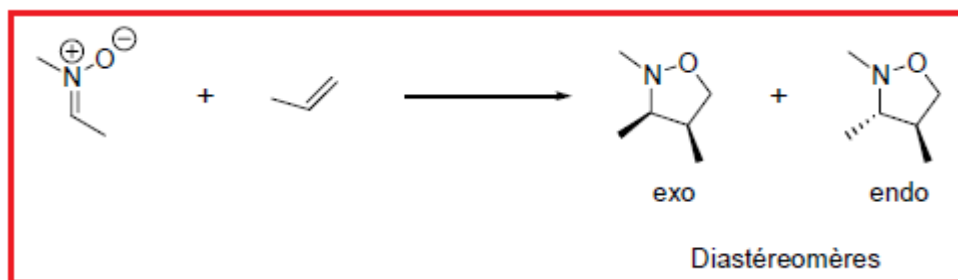


Figure 8 : Réaction de cycloaddition d'une nitrone C-substituée et d'une oléfine portant au moins un substituant [31].

- **I.3.2-Stéréosélectivité :**

Dans les cycloadditions dipolaires ou la nitrone peut subir une interconversion Z/E, la sélectivité endo/exo n'est qu'un des deux paramètres stéréochimiques déterminant la sélectivité cis/trans.

Une réaction est dite stéréosélective si elle conduit majoritairement à l'un des stéréoisomères. D'une manière générale, la cycloaddition entre une nitrone et un alcène non-substitué en β peut conduire aux 4 stéréoisomères possibles par la création de deux centres stéréogènes (figure 9). Ces approches correspondent aux deux types de stéréosélectivité de la cycloaddition : la sélectivité endo/exo et la sélectivité faciale α/β (figure 9) [32]. Le nombre de situations stéréochimiques possibles est doublé si la nitrone existe dans un équilibre configurationnel entre deux isomères Z et E. Comme le montre le Schéma 6, l'adduit trans-B peut par exemple être issu d'une approche endo par la face α de la nitrone Z ou d'une approche exo par la face β de la nitrone E [32].

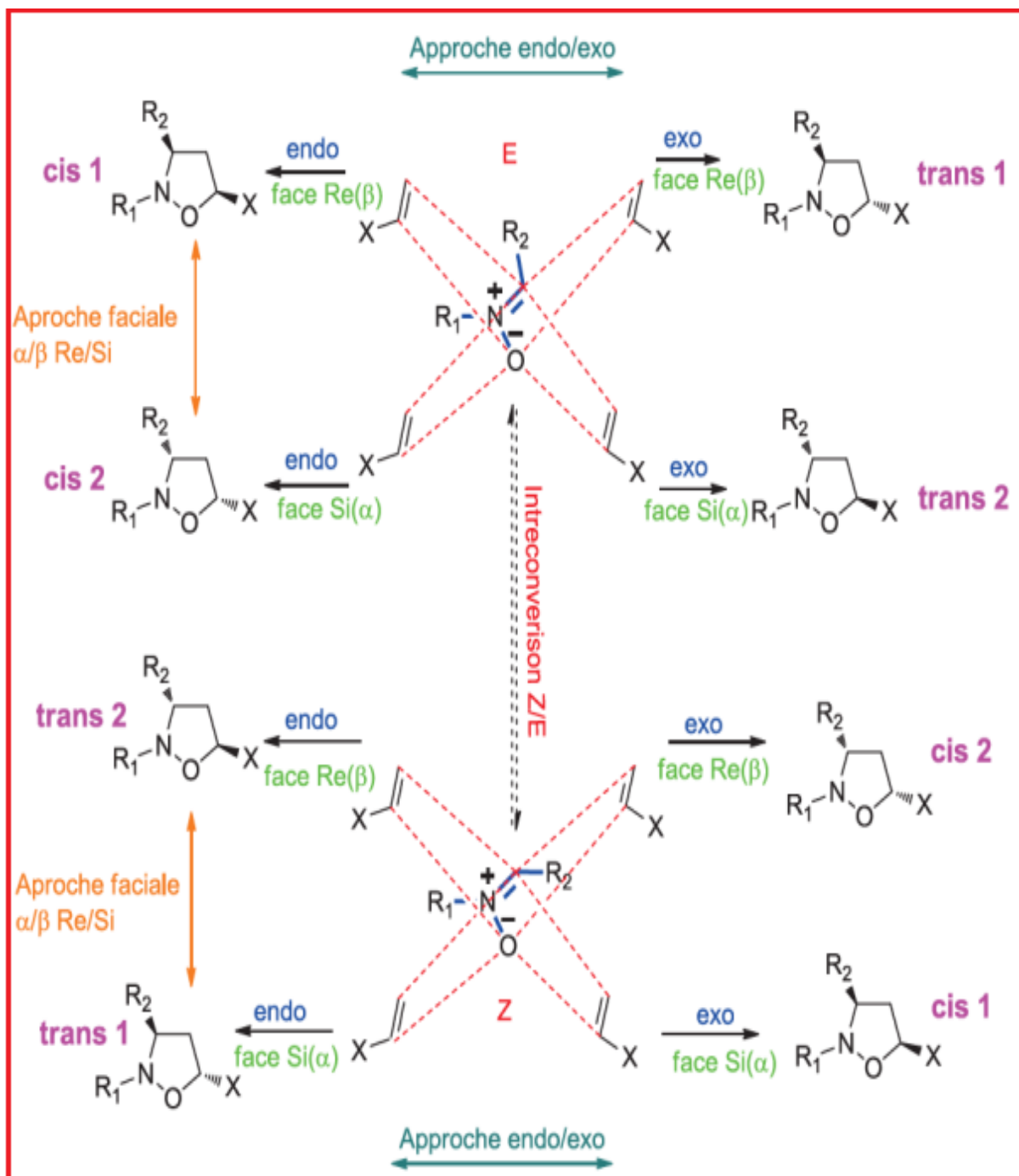


Figure 9 : Schéma représentant la stéréosélectivité de la cycloaddition dipolaire[32].

• I.3.3- Stéréosélectivité faciale :

Le contrôle de l'approche du dipolarophile par le dessus (approche β) ou le dessous (approche α) du plan de la nitronne concerne le domaine de la synthèse asymétrique. Deux stratégies peuvent être envisagées [33] :

- L'utilisation d'une nitronne ou/et d'un alcène portant un copule chirale qui encombre une face créant les conditions d'une diastéréosélectivité faciale.

- L'utilisation d'un catalyseur acide de Lewis chiral qui peut se chélater ou se complexer la nitroène pour masquer sélectivement l'une de deux faces créant les conditions d'une énantiosélectivité faciale.

I.4-Utilisation des acides de Lewis dans les réactions de cycloaddition

1, 3-dipolaires :

Les acides de Lewis sont connus pour leur rôle important en synthèse organique [34]. Ils donnent une variété intéressante d'intermédiaires qui, dans certain cas gouvernent la stéréochimie de la réaction [35, 36].

L'effet catalytique des acides de Lewis sur la réaction de cycloaddition 1, 3-dipolaire peut être expliqué par la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO). Cette théorie stipule que le processus réactionnel est contrôlé par les interactions les plus favorables entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire non occupée (LUMO) des deux réactifs. Expérimentalement, l'énergie de ces orbitales peut être quantifiée en mesurant le potentiel d'ionisation (HOMO) et l'affinité électronique (LUMO). Le recouvrement de deux orbitales ayant une faible différence d'énergie conduit à la formation d'une liaison. La vitesse de la réaction est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les deux états. L'influence de la coordination du 1, 3-dipole ou de l'alcène avec l'acide de Lewis sur le changement de l'énergie des orbitales moléculaires est représentée dans la (figure 10).

La coordination de l'acide de Lewis avec l'alcène abaisse son énergie de FMO par rapport à l'alcène non coordonné. Cet abaissement de l'énergie de $LUMO_{\text{alcène}}$ implique la diminution de la différence d'énergie entre E_{HOMO} du dipole et E_{LUMO} de l'alcène coordonnée avec l'acide, comparé à l'interaction en absence d'acide de Lewis, cela conduit à l'activation de la réaction. De la même manière, la coordination de l'acide de Lewis au dipole (la nitroène) abaisse son énergie de OMF par rapport à celle du dipole non coordonné. Les mêmes raisons précédentes provoquent l'augmentation de la réactivité.

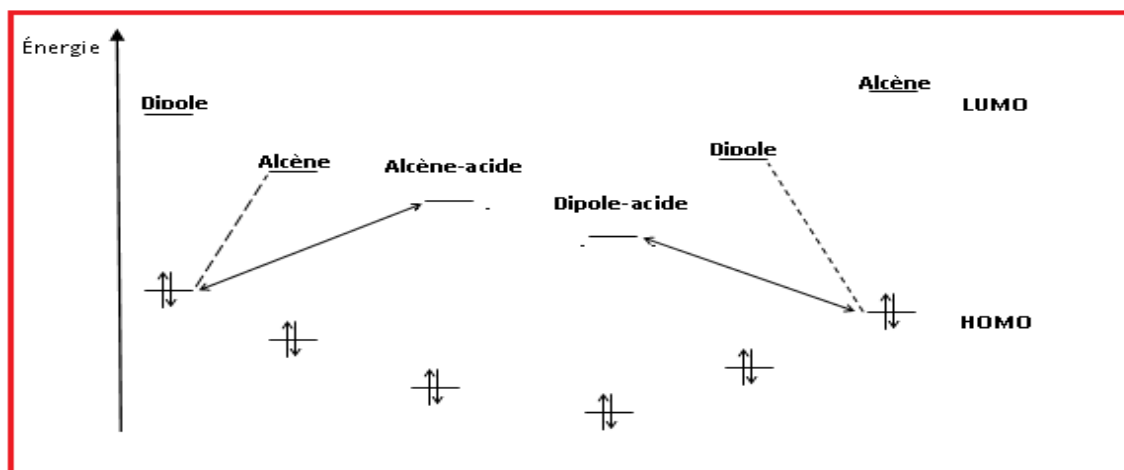


Figure 10 : Variation des niveaux d'énergie des FMO de l'alcène et du dipole (nitroène) par coordination avec un acide de Lewis [37].

Pour la cycloaddition en demande électronique normale, en se liant au carbonyle de l'acrylate de méthyle, l'acide de Lewis abaisse le niveau énergétique de la BV et modifie les valeurs des coefficients orbitaux de sa BV. Il en résulte une augmentation de la réactivité du système. Dans la cycloaddition en demande électronique inverse, l'acide de Lewis va complexer l'oxygène de la nitroène et causer le même effet que dans le cas précédent. De plus, un acide de Lewis peut avoir une influence sur le cours stéréochimique de la réaction selon plusieurs modes possibles résultant d'une simple complexation ou d'une chélation.

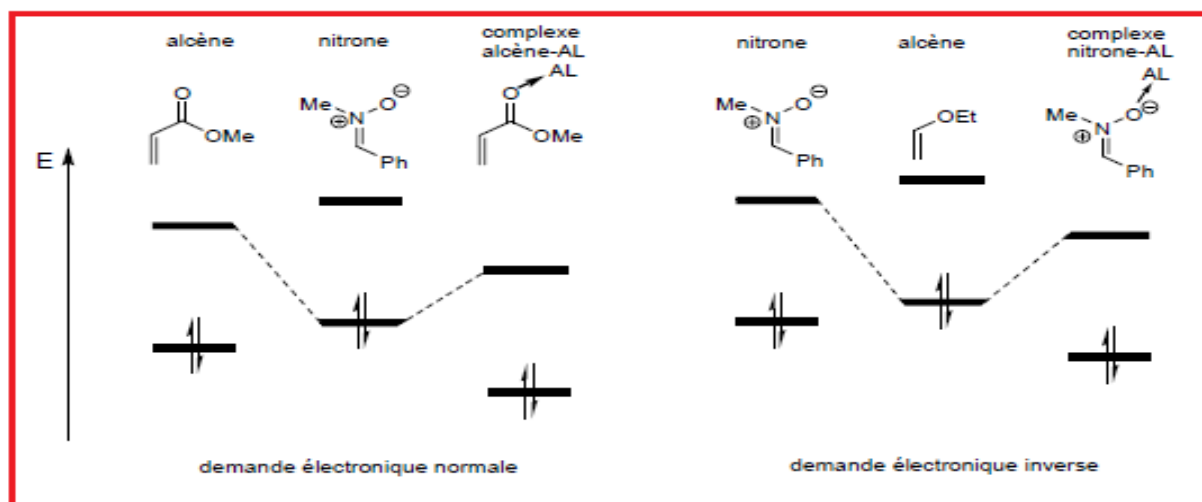


Figure 11 : Variation des niveaux d'énergie des OMF par la coordination d'un acide de Lewis avec un alcène riche en électrons [38].

Aussi, des calculs théoriques ont montré que la coordination des acides de Lewis aux nitroènes est plus favorisée par rapport à leur coordination monodentée avec les alcènes pauvres en électrons tels que les carbonyles α , β -insaturés [38].

D'autres types de catalyseurs sont appliqués pour la réaction de cycloaddition 1, 3-dipolaire des nitrones avec les alcènes riches en électrons [39].

I.4.1- acide de Lewis de type triflate :

Un groupe triflate est un excellent groupe partant utilisés dans certaines réactions organiques telles que la substitution nucléophile, couplages de Suzuki [40] et de réactions de Heck [41]. Etant donné que les triflates d'alkyle sont extrêmement réactifs dans des réactions SN2, ils doivent être stockés dans des conditions libres de nucléophiles (par exemple, l'eau). L'anion triflate CF_3SO_3^- est la base conjuguée de l'acide triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), qu'est un superacide 1000 Fois plus corrosif que l'acide sulfurique concentré. Ces deux espèces ont la faculté de résister aux réactions d'oxydo- réduction. Il est désigné par la formulation OTF. L'anion triflate est non réactif aux attaques de nucléophiles, même puissants. C'est un anion fortement stabilisé, présente en plus l'avantage d'être remarquablement stable chimiquement et thermiquement [42]. De tous les dérivés de l'acide triflique, les plus connus sont certainement les triflates métalliques et notamment les triflates des terres rares. Ce sont des composés homoleptiques, plus ou moins hydratés, présentant une acidité de Lewis remarquable [43]. De nombreuses études ont porté sur leur utilisation avec parfois des résultats très prometteurs et des particularités telle la possibilité de travailler en milieu aqueux. Les atomes de terres rares les plus utilisés en catalyse sont l'ytterbium et le lanthane, auxquels doivent être associés au même titre d'autres métaux comme le scandium ou le bismuth [44], qui présentent également des activités intéressantes. Jusqu'à présent, peu de catalyseurs de ce type ont été utilisés à l'échelle industrielle; néanmoins, leur indéniable potentiel pourrait conduire à de nouvelles applications dans les prochaines années [42].

Résumé :

La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre les nitrones et les alcènes est une réaction clé en chimie organique, elle permet d'introduire deux hétéroatomes on une seule étape. Seulement elle présente l'inconvénient d'être non stéro et régio sélective.

Dans notre travail nous avons essayé d'utiliser la microémulsion aqueuse comme milieu réactionnel pour amélioré la réactivité et la stéréo sélectivité de cette réaction, et substitués les solvants organiques toxique par l'eau.

Les résultats obtenu ont montre que l'utilisation de la microémulsion riche en eau a base de CTAB et de toluène et le triflate de scandium comme acide de Lewis améliore largement cette réaction, et donne une très bonne réactivité par apport au milieu classique.

Abstract:

The reaction of 1,3-dipolar cycloaddition between nitrones and olefins is a key reaction in organic chemistry, it allows to introduce two heteroatoms is a single step. Only it has the disadvantage of being non-steroidal and regio selective.

In our work we have tried to use the aqueous microemulsion as reaction medium for improved responsiveness and stereo selectivity of this reaction, and substituted toxic organic solvents by water.

The results obtained showed that the use of rich microemulsion water base CTAB and toluene and scandium triflate as the Lewis acid greatly enhances this reaction, and gives very good reactivity by contribution in conventional medium.

ملخص:

يعتبر تفاعل الضم الحلقي 1,3-ثنائي القطب بين النيترونات و الألسانات من أهم التفاعلات في الكيمياء العضوية، حيث يسمح بضم ذرتين غير متجانستين في مرحلة واحدة. لكن لهذا التفاعل مساوئ عديدة من بينها كونه غير انتقائي فراغيا و موضعيا .

في عملنا هذا حاولنا استعمال المستحلبات المجهريّة المائية كوسط تفاعل و ذلك من أجل تحسين الانتقائية الموضعية و الفراغية، و كذلك من أجل تعويض المحلات العضوية السامة بالماء النقي.

بينت النتائج أن استعمال المستحلبات المجهريّة الغنية بالماء و التي تحتوي على CTAB و الطولوين و تريفلات السكونديوم يعطي فاعلية أكبر مقارنة بالوسط الكلاسيكي.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHPITRE I

GENERALITE SUR LA CYCLOADDITION 1-3 DIPOLAIRE

I.1- Introduction.....	1
I.2- Généralité de la cycloaddition 1,3- dipolaire.....	1
I.2.1- Interaction des orbitales moléculaires frontières.....	2
I.2.2- Cycloaddition 1,3- dipolaire nitronne-alcène.....	3
I.3- Stéréosélectivité de la réaction 1,3- dipolaire	4
I.3.1- Régiosélectivité.....	4
I.3.2- Stéréosélectivité.....	6
I.3.3- Stéréosélectivité faciale.....	7
I.4- Utilisation des acides de lewis dans les réactions de cycloaddition 1,3- dipolaire	8
I.4.1- Acide de lewis de type triflate.....	10

CHPITRE II

II.1- Introduction.....	11
II.2- Stratégies de synthèses.....	11
II.2.1- Utilisation de nitronne chirale.....	11
II.2.2- Utilisation d'alcène chirale.....	11
II.2.3- Nitronne avec un groupement volumineux.....	12
II.2.4- Utilisation de milieu ordonnés.....	14
II.2.4.1- Réactions organiques dans les milieux ordonnés.....	14
II.2.4.2- Micro-émulsions.....	15
II.2.4.3- Domaine d'existence des microémulsions.....	15
II.2.4.4- La solubilisation dans un milieu ordonné.....	16
II.2.5- Domaine de réactivité.....	17
II.2.5.1- Réaction d'isomérisation photochimique	18
II.2.5.2- Amidation des oléfines	18

SOMMAIRE

II.2.5.3- Réaction de cycloaddition dans les microémulsions	19
-------------------------------------------------------------------	----

CHPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

III.1- Appareillages et produits	21
III.1.1- Appareils	21
III.1.2- Produits	21
III.2- Réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire dans les microémulsions	21
III.3- Préparation des microémulsions	22
III.4- Elaboration des courbes d'étalonnages.....	22

CHPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1- Effet de la microémulsion	23
IV.2- L'effet de l'acide de lewis	27

CONCLUSION GENERALE

II.1-Introduction :

Quelques réactions, tel que la réaction de cycloaddition 1,3- dipolaire, conduisent à la formation de plusieurs régéo et/ ou stéréo-isomères. La séparation ou l'élimination de quelques un de ces derniers peut être très difficile ou même très couteuse. La communauté scientifique a pensé alors à mettre au point de nouvelles techniques de synthèse qui visent l'obtention de l'isomère le plus intéressant.

II.2-Stratégies de synthèses :

Plusieurs stratégies de synthèse ont été proposées pour améliorer la régio et la stéréo sélectivité de la réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire, on cite : l'utilisation de nitrones chirales [46-53], l'utilisation d'alcènes chirales [54], Catalyseurs chiraux [55], Fixation sur un support en polymère [56] , un empêchement stérique [57], Complexe d'insertion [58], l'utilisation des milieux ordonnés [59].

II.2.1 Utilisation de nitrone chirale :

Les 1,3-dipôles tels qu'ils ont été définis par Huisgen [46] constituent des intermédiaires de synthèse intéressants du fait de leur capacité de réagir avec les dipolarophiles et les nucléophiles. Un petit nombre de groupements fonctionnels possédant ces caractères de 1.3-dipôles ont été fixés sur des molécules de sucres et soumis à des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire. Citons les oxydes de nitrile [47,48,49], les nitrilimines [48,50], les dérivés diazo[51], et les azides[52]. Un nouveau type de sucres, stables, possédant le groupement nitrones [46]. Plusieurs *N*-méthyl-nitrones de sucres ont été préparés par traitement de sucres possédant un groupement carbonyle libre avec la *N*-méthylhydroxylamine. Dans chaque cas, un seul isomère géométrique est obtenu, auquel la configuration anti (*Z*) est attribuée, en particulier ceux effectués en présence d'un complexe d'euporium [53].

II.2.2- Utilisation d'alcène chirale :

La cycloaddition 1,3-dipolaire a été étudiée avec les 4-alkyl-*N*-vinyloxazolidin-2-ones chirales (*S*)-4c, (*R*)-4d et la nitrone 5a (figure12) .Dans des conditions thermiques sans solvant, la cycloaddition est totale après 10 min de contact à 110 °C et conduit après purification aux cycloadduits avec des rendements élevés. Cependant, dans les deux cas, les

adduits (figure12) sont obtenus sous forme d'un mélange de 4 diastéréomères possibles résultant de faibles sélectivité trans ($\approx 7 : 3$) et faciale ($\leq 4 : 1$ sur la forme trans). [53].

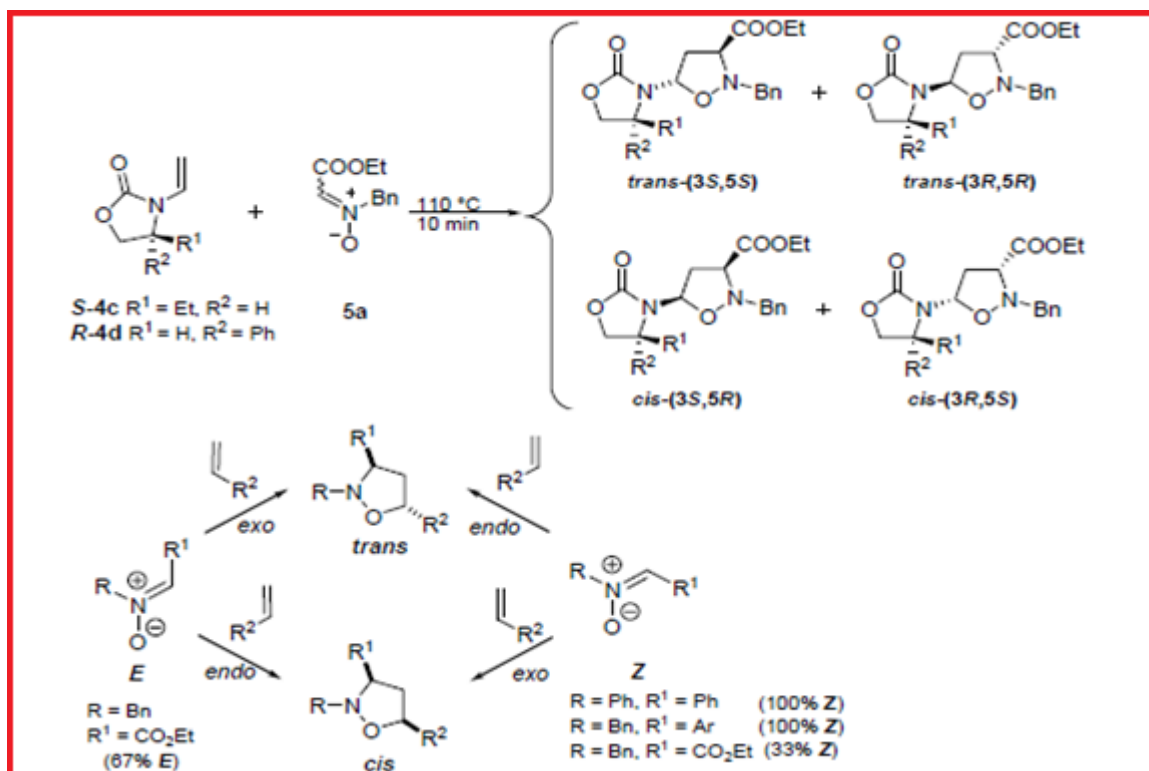


Figure 12 : Cycloaddition 1,3-dipolaire des 4-alkyl-N-vinylloxazolidin-2-ones chirales (S)-4c, (R)-4d et la nitron 5a[54].

II.2.3- Nitron avec un groupement volumineux:

L'un des challenges de ce temps est le contrôle regio et diastérosélective de la réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire. Alors que des matériaux optiquement actifs et les catalyseurs métalliques chiraux ont été utilisés pour induire la diastérisélectivité et l'entiosélectivité de cette réaction. L'influence de l'effet hydrophobe sur la vitesse et la sélectivité de la réaction a été explorée par Pramod et col. [55]. Ils ont considéré le sodium deoxychlorate comme système idéal pour la création de souches. Ce dernier facilite l'effet hydrophobe entre le dipôle et le dipolarophile. Le traitement de 3,12-diacryloyl sodium deoxychlorate avec C,N-diphénylnitron dans l'eau à température ambiante pendant 10 h a donné lieu à la formation des isoxazolidines stéroïdiennes de rendement 70% .

L'hydrolyse de l'isoxazolidine stéroïdienne suivie par une estérification (figure 13) a donné un mélange de l'isomère carbométhoxy isoxazolidines 3 (a-d). L'analyse de mélange d'isoxazolidines par $^1\text{H-RMN}$ indique la présence de diastéréoisomères 3(a-d) dans le rapport (28 :45 :3 :24) respectivement [55].

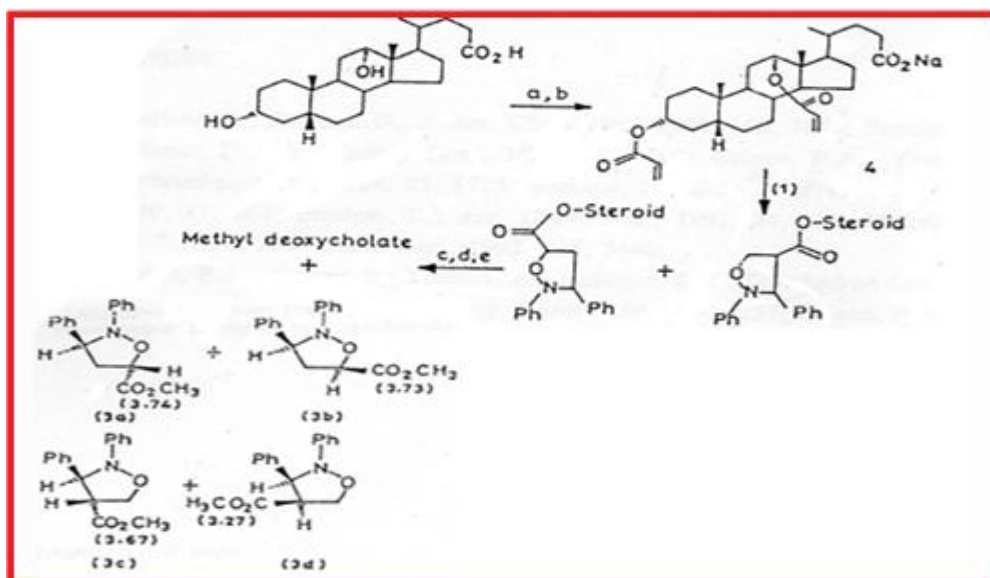


Figure 13: Hydrolyse des isoxazolidines stéroïdiennes suivie par esterification [55].

Ce résultat indique clairement que l'exo-orientation du dipôle et le diénophile est favorisée par rapport à l'endo-orientation donnant préférentiellement les produits cis.

Dans le cas des isoxazolidines 4-substituées, on observe une stéréosélectivité très élevée avec la formation préférentielle de l'isomère cis. C'est en contraste avec les résultats dans des solvants organiques où l'isomère trans-4-substitué est toujours favorisé. Nous considérons que l'interaction hydrophobe entre le stéroïde et le substituant phényle dans l'état de transition peut être l'une des principaux contributeurs de cette sélectivité. Comme indiquée ci-dessous l'interaction hydrophobe dans l'orientation de l'exo on pouvait s'y attendre d'être beaucoup plus grande que celle dans l'orientation endo [56].

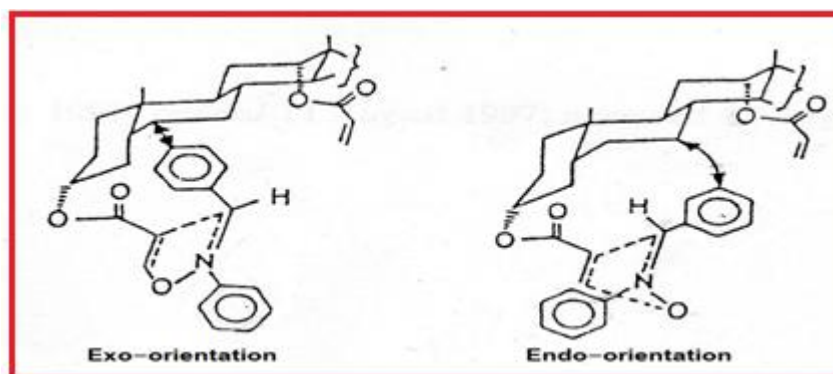


Figure 14 : Interaction hydrophobe dans l'orientation exo et endo [56].

II.2.4- Utilisation du milieu ordonné :

Les milieux ordonnés sont des systèmes qui additionnent les avantages des milieux homogènes (à l'échelle macroscopique) et ceux des milieux hétérogènes (à l'échelle microscopique).

L'utilisation des systèmes moléculaires ordonnés (SMO) comme milieux réactionnels, permet de réaliser de nombreuses réactions de synthèse, en profitant des qualités particulières de ces systèmes : solubilisation de substances normalement insolubles dans la phase continue des SMO, localisation des réactifs et des produits, orientation sélective, stabilisation des différentes entités lors des étapes réactionnelles, etc. Il en résulte des réactions rapides, sélectives, permettant d'obtenir des produits en quantités préparatives ou d'étudier les mécanismes de leur formation. L'étude de la réaction organique en milieu ordonné donne des renseignements sur la structure et les propriétés dynamiques des microémulsions [57].

De nombreux efforts ont été dirigés vers l'utilisation de milieux ordonnés pour modifier la réactivité (en particulier photochimique), par rapport à celle des liquides isotropes. Un objectif majeur de ces études est d'utiliser la commande du support de manière à accroître la vitesse et la sélectivité du procédé chimique impliqué dans une grande partie de la même façon que les enzymes de modifier la réactivité des substrats auxquels elles sont liées. Parmi les nombreux systèmes commandés ou contraints utilisés pour organiser les réactifs, les notables sont micelles, des microémulsions, des cristaux liquides, des complexes d'inclusion, les monocouches et les phases solides telles que des surfaces et des cristaux adsorbés. Avec ces supports partiels contraintes sont imposées sur les réactifs, ce qui limite le nombre total d'états de transition possibles qui peuvent être formés, ce qui réduit par la suite le nombre de produits formés. Un choix judicieux d'un système organisé donnée pour une application donnée nécessite une compréhension et les propriétés des médias, organisés eux-mêmes et ceux de suffisamment.

II.2.4.1-Réactions organiques dans les milieux ordonnés :

Afin d'augmenter l'efficacité des milieux réactionnels binaires, l'utilisation des milieux microscopiquement hétérogènes semble être un moyen plus adéquat. Ces milieux ordonnés tels que les micelles, les émulsions, et les microémulsions ont été largement utilisés [58].

Lorsqu'on dissout des substances chimiques dans tels milieux, elles se distribuent de plusieurs manières dans ces derniers. Il peut alors y'avoir une distribution préférentielle de ces substances pour accroître localement les concentrations, empêcher l'approche d'un réactif gênant, et pour favoriser des séparations de charges. La localisation privilégiée des substrats solubilisés et des réactifs à l'interface conduit à un ensemble de facteurs favorables: concentration locale élevée, organisation particulière, et rapprochement des molécules. Ceci conduit à de très bons rendements et à de meilleures régio et stéréo sélectivités et permet même dans certains cas, de mimer en solution les réactions à l'état solide [58].

La chimie en milieux ordonnés est de plus en plus développée dans les domaines de la catalyse, de la photochimie, des réactions biomimétiques, de la synthèse de matériaux

nouveaux (semi conducteurs et métaux colloïdaux, colloïdes polymérisés ou polycondensés) ou des molécules susceptibles d'allier plusieurs fonctions (supramolécules).

II.2.4.2- micro-émulsions :

Une microémulsion est constituée par deux liquides insolubles l'un dans l'autre (un solvant polaire tel que l'eau et un solvant apolaire telle qu'une huile) et un mélange constitué d'un tensioactif et d'un cotensioactif (CoTA). Les microémulsions sont des systèmes très intéressants, de structures thermodynamiquement stables et transparentes, formées sans apport d'énergie. Les microdomaines ne sont pas nécessairement sphériques et sont de petites dimensions, entre 5 et 50 nm. Ces mélanges sont à l'échelle macroscopique homogène et transparente, et à l'échelle microscopique, ils sont formés de domaines d'eau et de domaines d'huile, séparés par une monocouche (film) de molécules amphiphiles permettant la coexistence de ces deux liquides immiscibles[59].

les microémulsions les plus rencontrées sont représentées dans la figure 15:

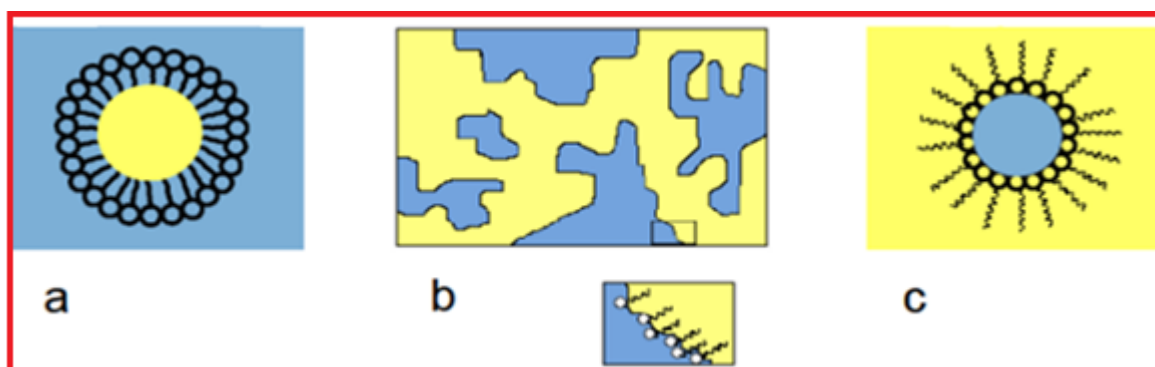


Figure 15 : Représentation schématique des trois structures de microémulsions les plus communément rencontrées. a) microémulsions directes huile dans l'eau ; b) phase bicontinue ; c) microémulsions inverses eau dans l'huile [59]

Il y'a trois raisons essentielles pour les microémulsions est suxité un grand intérêt vert 1975 tant sur le plan industriel que fondamental :

- 1- existence de tensions interfaciales ultrabasses.
- 2- pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles.
- 3- présence de microdomaines aqueux ou huileux.

II.2.4.3- Domaine d'existence des microémulsions :

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système. Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres.

Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : (1) la température qui joue un rôle particulièrement important, et (2) la pression qui est habituellement négligée car elle n'a pas d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés.

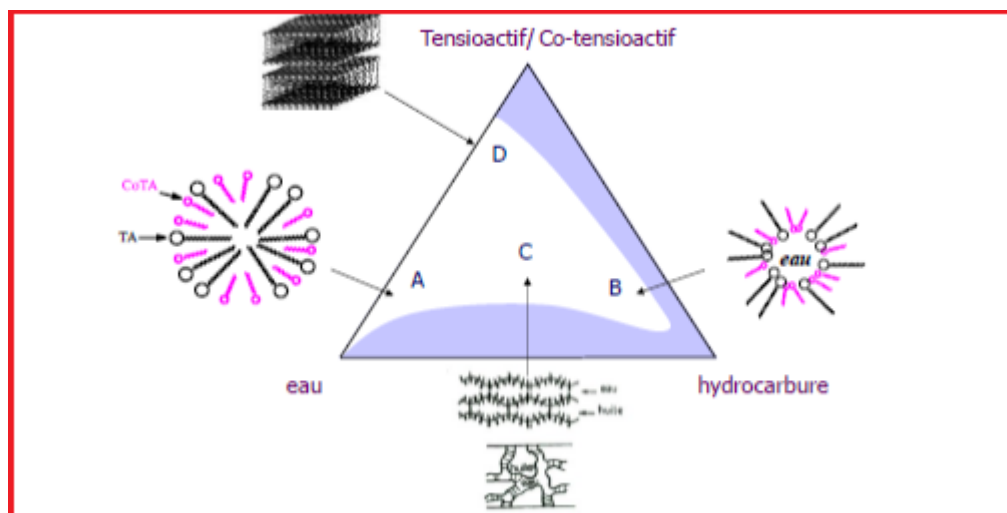


Figure 16 : Exemple d'un diagramme de phase eau / tensioactif – cotensioactif / huile.

Dans la région riche en eau, il se forme préférentiellement des microémulsions directes huile dans l'eau (zone A), alors que dans la région du diagramme riche en huile, se forment plutôt des microémulsions inverses (zone B). Dans la région (C), différentes structures ont été proposées : cristaux liquides, gels, phases lamellaires ou structures bicontinues. Cette dernière peut être décrite comme un réseau de canaux d'huile et d'eau, produit par la coalescence des microémulsions directes et inverses. En augmentant la quantité de tensioactifs, on peut arriver jusqu'à la formation de phases lamellaires (région D) [60,61].

II.2.4.4-La Solubilisation dans un milieu ordonné:

Quand on ajoute à une solution micellaire, un troisième composant tel qu'un Alcool ou un hydrocarbure, l'étude de la solubilisation en milieu ordonné est reliée avec la structure et les propriétés des microémulsions [62].

En dessous de la CMC, on observe que la solubilité de l'additif est pratiquement la même que dans l'eau pure. Par contre, au-dessus de la CMC, il y'a en général une augmentation de solubilisation de l'additif qui peut, dans certains cas, atteindre des valeurs considérables.

La grande majorité des auteurs [63] font la différence entre quatre types de solubilisations suivant la nature de l'additif.

a) Dans le cas de composés non-polaires, tels que les hydrocarbures ou les huiles, la solubilisation se réalise à l'intérieur (lipophile) des micelles (figure 17-a). Ces dernières peuvent alors se dilater jusqu'à devenir des micro-gouttes de plusieurs centaines d'Angströms,

recouvertes d'une couche de surfactifs. Ces structures se définissent comme des "microémulsions", elles peuvent solubiliser une quantité considérable d'huile [64].

b) Le deuxième type de solubilisation concerne les additifs amphiphiles, comme les Alcools. Dans ce cas, il s'agit d'une co-micellisation, c'est-à-dire de la formation de micelles mixtes contenant les deux amphiphiles (figure 17-b). D'une certaine façon on peut dire que l'alcool se comporte comme un co-surfactif. Dans certains cas, la co-micellisation produit des micelles avec un grand pouvoir de solubilisation [65].

c) Le troisième type de solubilisation correspond aux additifs insolubles tant dans l'eau qu'à l'intérieur lipophile des micelles. Il semble qu'ils s'adsorbent à la surface des micelles (figure 17-c). Ce type de solubilisation s'apparente aux phénomènes de dépôt de particules organiques ou colloïdales à la surface des gouttes d'une macroémulsion [65].

Dans les trois cas cités, on peut facilement vérifier qu'il s'agit d'une solubilisation micellaire en réalisant une dilution de la solution. Quand la concentration de surfactif décroît en dessous de la CMC, la disparition des micelles libère les additifs que ces dernières solubilisait, ce qui produit une séparation de phase qui se traduit par une turbidité ou une précipitation [65].

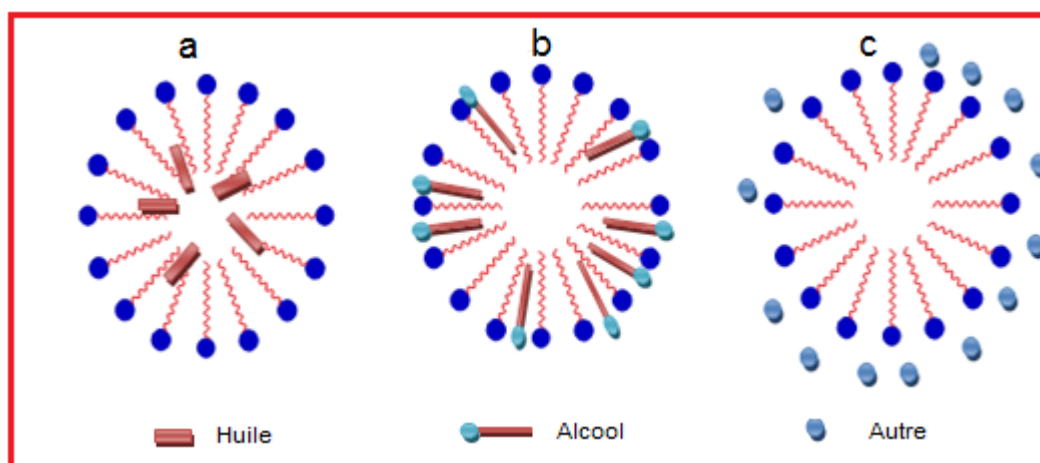


Figure17: Différents sites de solubilisation micellaire.

- a) Solubilisation d'huile à l'intérieur de la micelle.
- b) Co-solubilisation d'alcool ou autre amphiphile.
- c) Solubilisation d'une substance insoluble à la surface.

II.2.5-Domaine de réactivité :

De nombreuses études de réactivité en microémulsion ont été décrites dans la littérature. Ces microémulsions ont été utilisées pour améliorer le rendement de certaines réactions. Elles sont utilisées comme des milieux réactionnels pour des réactions photochimiques, et de polymérisation. Ce qui permet d'obtenir des résultats différents comparés à ceux obtenus en solvant organique et en phase continue.

Les microémulsions ont été utilisées comme réacteurs chimiques en raison de leurs propriétés interfaciales particulières permettant un contact intime, au niveau de l'échelle nanométrique, des domaines hydrophiles et hydrophobes. Le caractère dynamique de ces nano-réacteurs est l'une des caractéristiques les plus importantes, qui doit être prise en compte pour une compréhension globale de réactions chimiques réalisées dans ces milieux.

II.2.5.1- Réaction d'isomérisation photochimique :

On cite l'exemple de la réaction d'isomérisation photochimique d'éther d'oxime réalisée dans la microémulsion : eau, n-butanol, benzène, SDS. Ce milieu a permis de montrer le caractère interfacial du processus[66].

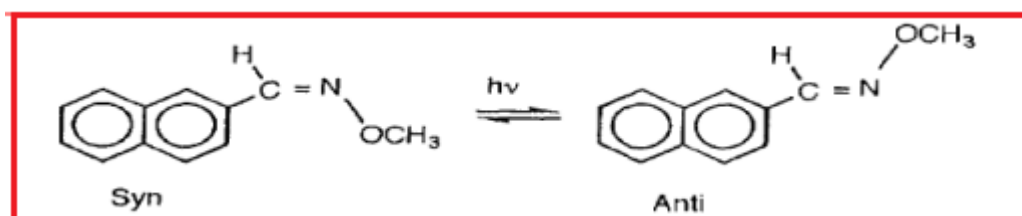
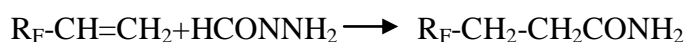


Figure18: Réaction d'isomérisation photochimique d'éther d'oxime.

II.2.5.2- Amidation des oléfines :

La réaction d'amidation des oléfines a été faite pour une application pratique du principe de l'économie moléculaire. En effet, le formamide est lui-même un réactif dans certaines réactions, comme, par exemple, l'amidation des oléfines. Si celles-ci sont retenues comme substrat organique de la réaction et en même temps constituant de la microémulsion, il devient possible de réaliser simplement l'amidation photochimique, ou par radiolyse, des oléfines fluorées :



Il est possible de profiter de ces organisations pour réaliser des réactions de sélectivité différente. Ainsi avec les oléfines mixtes du type: $RF-CH_2-CH=CH-R_H$, deux produits de photoamidation peuvent être obtenus :



En microémulsion, le rendement global atteint 94 % alors qu'il n'est que de 64 % dans le butan-1-ol[66].

II.2.5.3- Réaction de cycloaddition dans les microémulsions :

L'étude cinétique de la réaction de 1,3-Cycloaddition de l'oxyde Benzonitrile vis à vis de *N*-Ethylmaleimide a reçu un grand intérêt dans les microémulsions: AOT/isooctane/ eau à 25°C. Les résultats ont montré un rendement 150 et 35 fois plus important que dans l'isooctane et l'eau pure [67].

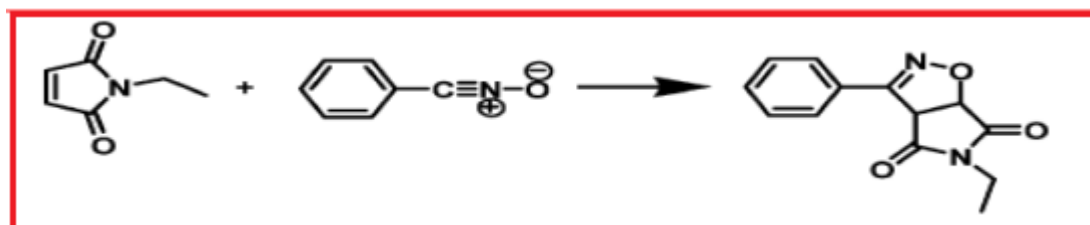


Figure 19 : Mécanisme concerté de cycloaddition 1-3 entre l'oxyde de benzonitrile et le *N*-ethylmaleimide.

La réaction de Diels-Alder entre *N*-ethylmaleimide et cyclopentadiène a été étudiée dans la microémulsion eau/AOT/isooctane. La réaction a lieu simultanément dans le milieu continu et à l'interface de microémulsion, Le rendement de la réaction est avéré plus important que celui obtenu en isooctane pur [68].

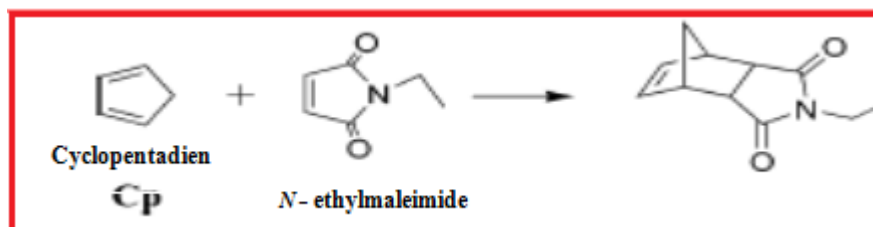


Figure 20: Réaction de Diels- Alder entre *N*-ethylmaleimide et cyclopentadiène.

III.1- Appareillages et produits :

III.1.1- Appareils :

Les spectres UV- visible ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, de marque jasco V-630 spectrophotometer.

Les différentes pesées de précision ont été faites en utilisant une balance analytique de marque SCALTEC.

III.1.2- Produits :

Les produits utilisés dans notre travail et leurs origines sont rassemblés dans le tableau N°1.

Les nitrones utilisées ont été synthétisées et identifiées au laboratoire.

Tableau N°1 : Produits utilisés ainsi que leurs origines et degré de pureté.

Produits	Origine	Pureté (%)
Methanol	Fluka	95
Acrylonitrile	//	99,5
CTAB	//	98
Toluène	//	99,5
<i>n</i> -Butanol	Merck	99,5

III.2- Réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire dans les microémulsions :

Dans des ballons de 25 ml, on solubilise 0,294g de la DPN (1.5 mmoles) dans 30 ml du milieu réactionnel (toluène, microémulsion). À ce mélange, on rajoute la quantité suffisante d'ACN comme c'est résumé dans le tableau n°2. Le mélange réactionnel obtenu est agité vigoureusement à 25°C et suivi en spectrophotométrie UV. Ce suivi est réalisé en diluant 5µL du mélange réactionnel dans 4mL de méthanol. La lecture de l'absorbance à 313nm nous donne la quantité de DPN restante.

À la fin du suivie, après extraction avec le dichloromethane, séchage avec MgSO₄ et évaporation, nous obtenons le mélange d'isoxazolidines sous forme d'une huile.

III.3- Préparation des microémulsions :

Dans un erlenmeyer de 50ml, nous avons pesé la masse de CTAB, ACN, eau, toluène et 1-butanol correspondante à notre microémulsion (tableau N°2). La microémulsion se forme spontanément, sans aucun apport d'énergie.

Tableau N° 2: représente la composition de la microémulsion.

	Huile (g)	Eau (g)	Tensioactif (g)	CoTA (g)
Microémulsion	1,875	7,5	1,875	3,75

III.4- Elaboration des courbes d'étalonnages :

Pour réaliser des courbes d'étalonnage, Nous avons préparé une solution de 0,0294g de DPN dans 3ml de microémulsion, cette préparation a été répétée pour chaque mélange réactionnel. Nous avons prélevé des volumes de 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, et 12 μ l qu'on a dilués dans 8 ml d'éthanol. Ensuite, nous avons mesuré l'absorbance de chaque échantillon et tracé la courbe d'étalonnage correspondante à chaque mélange.

La cycloaddition 1, 3-dipolaire des nitrones sur les alcènes est très utilisée en synthèse asymétrique. L'une des raisons de ce succès est la stabilité de beaucoup de nitrones. Ils permettent d'incorporer différents stéréocentres contigus dans une seule étape de cycloaddition avec les alcènes. Cette réaction est devenue une voie de choix en synthèse organique.

Dans un souci de protection de l'environnement, nous avons tenté de réaliser la réaction de cycloaddition 1, 3 dipolaire entre la C, N-diphénylnitronne (DPN) et l'acrylonitrile (ACN) dans la microémulsion. Les résultats obtenus dans le laboratoire ont montrés que l'utilisation de CTAB comme tensioactif améliore la réactivité de cette réaction mais ne donne aucun plus dans la régio et la stéréosélectivité. Dans le bute d'amélioré cette dernière, nous avons diminué la quantité de l'ACN. Cela obligera la nitronne à se positionner à l'interface où l'attaque se fera d'un seul coté.

Le travail présenté dans ce mémoire comprend les deux parties suivantes :

- Une partie théorique comportant deux chapitres :

Un premier chapitre dans lequel on donne un bref aperçu sur les réactions de cycloaddition 1,3-dipolaires.

Le deuxième chapitre portera sur la réaction organique dans les microémulsions.

La deuxième partie est consacrée aux résultats expérimentaux. Cette partie sera présentée en deux chapitres.

-Le premier sera consacré à l'exposition de l'ensemble des résultats et discussions.

-Le deuxième, est réservé à la partie expérimentale.

On terminera par une conclusion générale.

Tableau N°1 : Variation de l'absorbance en fonction de concentration du système classique (toluène).

N°	V	C2	Abs1	Abs2	Abs moy
1	0,001	6,211E-09	0,114	0,131	0,1225
2	0,002	1,2422E-08	0,264	0,266	0,265
3	0,003	1,8633E-08	0,37	0,38	0,375
4	0,004	2,4844E-08	0,53	0,49	0,51
5	0,006	3,7266E-08	0,746	0,756	0,751
6	0,008	4,9688E-08	1,029	1,007	1,018
7	0,01	6,211E-08	1,217	1,242	1,2295
8	0,012	7,4532E-08	1,528	1,505	1,5165

Tableau N°2 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de la microémulsion (CTAB-toluène)

N°	V	C2	Abs1	Abs2	Abs moy
1	0,001	6,211E-09	0,129	0,156	0,1425
2	0,002	1,2422E-08	0,278	0,268	0,273
3	0,003	1,8633E-08	0,36	0,395	0,3775
4	0,004	2,4844E-08	0,527	0,538	0,5325
5	0,006	3,7266E-08	0,816	0,816	0,816
6	0,008	4,9688E-08	1,094	1,178	1,136
7	0,01	6,211E-08	1,333	1,44	1,3865
8	0,012	7,4532E-08	1,7	1,745	1,7225

Tableau N° 3: Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 du système classique (toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/1).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,2921	6,4605E-08	5,17E-05
5	1,28	6,4E-08	5,12E-05
10	1,2712	6,356E-08	5,08E-05
15	1,254	6,27E-08	5,02E-05
20	1,229	6,145E-08	4,92E-05
25	1,2131	6,0655E-08	4,85E-05
30	1,2086	6,043E-08	4,83E-05
40	1,1735	5,8675E-08	4,69E-05
50	1,1343	5,6715E-08	4,54E-05
60	1,1102	5,551E-08	4,44E-05
75	1,1045	5,5225E-08	4,42E-05
105	1,09	5,45E-08	4,36E-05
120	1,0821	5,4105E-08	4,33E-05

150	1,068	5,34E-08	4,27E-05
180	1,0598	5,299E-08	4,24E-05
210	1,0431	5,2155E-08	4,17E-05
240	1,0412	5,206E-08	4,16E-05
270	1,0395	5,1975E-08	4,16E-05
300	1,0355	5,1775E-08	4,14E-05
330	1,032	5,16E-08	4,13E-05
360	1,0298	5,149E-08	4,12E-05

Tableau N° 4: Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 du système classique (toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/2).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,409	7,045E-08	5,64E-05
5	1,3854	6,927E-08	5,54E-05
10	1,3207	6,6035E-08	5,28E-05
15	1,2733	6,3665E-08	5,09E-05
20	1,2332	6,166E-08	4,93E-05
25	1,2129	6,0645E-08	4,85E-05
30	1,1903	5,9515E-08	4,76E-05
60	1,1635	5,8175E-08	4,65E-05
75	1,1533	5,7665E-08	4,61E-05
90	1,1298	5,649E-08	4,52E-05
105	1,1134	5,567E-08	4,45E-05
120	1,0931	5,4655E-08	4,37E-05
135	1,0821	5,4105E-08	4,33E-05
150	1,0785	5,3925E-08	4,31E-05
165	1,0644	5,322E-08	4,26E-05
180	1,0464	5,232E-08	4,19E-05
195	1,0247	5,1235E-08	4,10E-05
210	1,0115	5,0575E-08	4,05E-05
225	1,0089	5,0445E-08	4,04E-05
240	0,9917	4,9585E-08	3,97E-05
255	0,9899	4,9495E-08	3,96E-05
270	0,9827	4,9135E-08	3,93E-05
285	0,9731	4,8655E-08	3,89E-05
300	0,97	4,85E-08	3,88E-05

Tableau N° 5: Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 du système classique (toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/5).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,429	7,145E-08	5,72E-05
5	1,3854	6,927E-08	5,54E-05
15	1,2807	6,4035E-08	5,12E-05
20	1,2233	6,1165E-08	4,89E-05
25	1,1832	5,916E-08	4,73E-05
30	1,1529	5,7645E-08	4,61E-05
60	1,1012	5,506E-08	4,40E-05
75	1,0900	5,45E-08	4,36E-05
90	1,0690	5,345E-08	4,28E-05
105	1,0587	5,2935E-08	4,23E-05
120	1,0350	5,175E-08	4,14E-05
135	1,0183	5,0915E-08	4,07E-05
150	1,0040	5,02E-08	4,02E-05
165	0,9969	4,9845E-08	3,99E-05
180	0,9855	4,9275E-08	3,94E-05
195	0,9779	4,8895E-08	3,91E-05
210	0,9664	4,832E-08	3,87E-05
225	0,9606	4,803E-08	3,84E-05
240	0,9586	4,793E-08	3,83E-05
255	0,9483	4,7415E-08	3,79E-05
270	0,9333	4,6665E-08	3,73E-05
285	0,9217	4,6085E-08	3,69E-05
300	0,9130	4,565E-08	3,65E-05
315	0,9082	4,541E-08	3,63E-05
330	0,8918	4,459E-08	3,57E-05
345	0,8809	4,4045E-08	3,52E-05

Tableau N° 6: Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 du système classique (toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/10).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,3851	6,9255E-08	5,54E-05
5	1,2685	6,3425E-08	5,07E-05
15	1,2338	6,169E-08	4,94E-05
25	1,1552	5,776E-08	4,62E-05
30	1,1173	5,5865E-08	4,47E-05
40	1,0796	5,398E-08	4,32E-05
60	1,0256	5,128E-08	4,10E-05
75	0,9959	4,9795E-08	3,98E-05
90	0,9524	4,762E-08	3,81E-05
105	0,9233	4,6165E-08	3,69E-05
120	0,9033	4,5165E-08	3,61E-05
135	0,8891	4,4455E-08	3,56E-05
150	0,8560	4,28E-08	3,42E-05
165	0,8233	4,1165E-08	3,29E-05
180	0,8051	4,0255E-08	3,22E-05
195	0,7928	3,964E-08	3,17E-05
210	0,7876	3,938E-08	3,15E-05
225	0,7672	3,836E-08	3,07E-05
240	0,7512	3,756E-08	3,00E-05
255	0,7438	3,719E-08	2,98E-05
270	0,7312	3,656E-08	2,92E-05
285	0,7214	3,607E-08	2,89E-05
300	0,71	3,55E-08	2,84E-05
315	0,7065	3,5325E-08	2,83E-05
330	0,7012	3,506E-08	2,80E-05

Tableau N° 7: La variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 du système classique (toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/20).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,5021	7,5105E-08	6,01E-05
5	1,3138	6,569E-08	5,26E-05
10	1,2361	6,1805E-08	4,94E-05
15	1,1275	5,6375E-08	4,51E-05
20	1,0141	5,0705E-08	4,06E-05
25	0,9671	4,8355E-08	3,87E-05
30	0,924	4,62E-08	3,70E-05
40	0,89063	4,4532E-08	3,56E-05

50	0,86934	4,3467E-08	3,48E-05
60	0,8435	4,2175E-08	3,37E-05
75	0,8242	4,121E-08	3,30E-05
90	0,809	4,045E-08	3,24E-05
105	0,77	3,85E-08	3,08E-05
135	0,7235	3,6175E-08	2,89E-05
150	0,7216	3,608E-08	2,89E-05
180	0,7021	3,5105E-08	2,81E-05
195	0,6843	3,4215E-08	2,74E-05
210	0,6668	3,334E-08	2,67E-05
225	0,6477	3,2385E-08	2,59E-05
240	0,6398	3,199E-08	2,56E-05
255	0,6321	3,1605E-08	2,53E-05
270	0,6285	3,1425E-08	2,51E-05
285	0,6179	3,0895E-08	2,47E-05
300	0,6122	3,061E-08	2,45E-05
315	0,6098	3,049E-08	2,44E-05
330	0,5912	2,956E-08	2,36E-05
345	0,5843	2,9215E-08	2,34E-05
360	0,5801	2,9005E-08	2,32E-05

Tableau N° 8: Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 de la microémulsion (CTAB-toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/1).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,3600	6,8E-08	5,44E-05
10	1,3068	6,534E-08	5,23E-05
15	1,2670	6,335E-08	5,07E-05
25	1,2054	6,027E-08	4,82E-05
30	1,1725	5,8625E-08	4,69E-05
40	1,1278	5,639E-08	4,51E-05
50	1,0747	5,3735E-08	4,30E-05
60	1,0204	5,102E-08	4,08E-05
75	0,9942	4,971E-08	3,98E-05
90	0,9723	4,8615E-08	3,89E-05
120	0,9530	4,765E-08	3,81E-05
180	0,9412	4,706E-08	3,76E-05
210	0,9395	4,6975E-08	3,76E-05
240	0,9316	4,658E-08	3,73E-05
270	0,9255	4,6275E-08	3,70E-05
330	0,9232	4,616E-08	3,69E-05
360	0,9200	4,6E-08	3,68E-05

Tableau N° 9: Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 de la microémulsion (CTAB-toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/2).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,4211	7,1055E-08	5,68E-05
5	1,3007	6,5035E-08	5,20E-05
10	1,2591	6,2955E-08	5,04E-05
15	1,222	6,11E-08	4,89E-05
20	1,1921	5,9605E-08	4,77E-05
25	1,1767	5,8835E-08	4,71E-05
30	1,1565	5,7825E-08	4,63E-05
40	1,1247	5,6235E-08	4,50E-05
50	1,0916	5,458E-08	4,37E-05
60	1,0732	5,366E-08	4,29E-05
75	1,0521	5,2605E-08	4,21E-05
90	1,0228	5,114E-08	4,09E-05
105	1,0088	5,044E-08	4,04E-05
120	0,9963	4,9815E-08	3,99E-05
135	0,9885	4,9425E-08	3,95E-05
150	0,9767	4,8835E-08	3,91E-05
165	0,9649	4,8245E-08	3,86E-05
180	0,9521	4,7605E-08	3,81E-05
195	0,9273	4,6365E-08	3,71E-05
210	0,9012	4,506E-08	3,60E-05
225	0,8887	4,4435E-08	3,55E-05
240	0,8752	4,376E-08	3,50E-05
255	0,8576	4,288E-08	3,43E-05
270	0,8467	4,2335E-08	3,39E-05
285	0,8306	4,153E-08	3,32E-05
300	0,8245	4,1225E-08	3,30E-05

Tableau N° 10: Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 de la microémulsion (CTAB-toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/5).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,4011	7,0055E-08	5,60E-05
5	1,3207	6,6035E-08	5,28E-05
10	1,2791	6,3955E-08	5,12E-05
15	1,2307	6,1535E-08	4,92E-05
20	1,2039	6,0195E-08	4,82E-05

25	1,1767	5,8835E-08	4,71E-05
30	1,1266	5,633E-08	4,51E-05
40	1,0847	5,4235E-08	4,34E-05
50	1,0255	5,1275E-08	4,10E-05
60	0,9855	4,9275E-08	3,94E-05
75	0,9221	4,6105E-08	3,69E-05
90	0,9028	4,514E-08	3,61E-05
105	0,8949	4,4745E-08	3,58E-05
120	0,8749	4,3745E-08	3,50E-05
135	0,8597	4,2985E-08	3,44E-05
150	0,8437	4,2185E-08	3,37E-05
165	0,8383	4,1915E-08	3,35E-05
180	0,8273	4,1365E-08	3,31E-05
195	0,8112	4,056E-08	3,24E-05
210	0,8087	4,0435E-08	3,23E-05
225	0,7831	3,9155E-08	3,13E-05
240	0,7667	3,8335E-08	3,07E-05
255	0,7556	3,778E-08	3,02E-05
270	0,7545	3,7725E-08	3,02E-05
285	0,7463	3,7315E-08	2,99E-05
300	0,7363	3,6815E-08	2,95E-05
315	0,7243	3,6215E-08	2,90E-05

Tableau N° 10: Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 de la microémulsion (CTAB-toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/10).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,4721	7,3605E-08	5,89E-05
5	1,3162	6,581E-08	5,26E-05
10	1,2651	6,3255E-08	5,06E-05
20	1,2161	6,0805E-08	4,86E-05
30	1,1052	5,526E-08	4,42E-05
40	1,0232	5,116E-08	4,09E-05
60	0,9073	4,5365E-08	3,63E-05
75	0,8762	4,381E-08	3,50E-05
90	0,855	4,275E-08	3,42E-05
105	0,8283	4,1415E-08	3,31E-05
120	0,8016	4,008E-08	3,21E-05
135	0,7831	3,9155E-08	3,13E-05
150	0,7512	3,756E-08	3,00E-05
165	0,7374	3,687E-08	2,95E-05
180	0,7102	3,551E-08	2,84E-05

210	0,6906	3,453E-08	2,76E-05
225	0,6788	3,394E-08	2,72E-05
240	0,6508	3,254E-08	2,60E-05
255	0,6352	3,176E-08	2,54E-05
270	0,6266	3,133E-08	2,51E-05
285	0,6113	3,0565E-08	2,45E-05
300	0,6086	3,043E-08	2,43E-05
315	0,6058	3,029E-08	2,42E-05
330	0,6012	3,006E-08	2,40E-05
345	0,5998	2,999E-08	2,40E-05
360	0,5955	2,9775E-08	2,38E-05

Tableau N° 11: Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 de la microémulsion (CTAB-toluène) en fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/20).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,3940	6,97E-08	5,58E-05
5	1,2321	6,1605E-08	4,93E-05
10	1,1060	5,53E-08	4,42E-05
15	1,0083	5,0415E-08	4,03E-05
20	0,9227	4,6135E-08	3,69E-05
30	0,8690	4,345E-08	3,48E-05
40	0,7999	3,9995E-08	3,20E-05
50	0,7695	3,8475E-08	3,08E-05
60	0,7461	3,7305E-08	2,98E-05
75	0,7098	3,549E-08	2,84E-05
90	0,6843	3,4215E-08	2,74E-05
105	0,6668	3,334E-08	2,67E-05
120	0,6477	3,2385E-08	2,59E-05
135	0,6398	3,199E-08	2,56E-05
150	0,6321	3,1605E-08	2,53E-05
165	0,6285	3,1425E-08	2,51E-05
180	0,6179	3,0895E-08	2,47E-05
195	0,6122	3,061E-08	2,45E-05
210	0,6098	3,049E-08	2,44E-05
225	0,5912	2,956E-08	2,36E-05
240	0,5843	2,9215E-08	2,34E-05
255	0,5801	2,9005E-08	2,32E-05
270	0,5782	2,891E-08	2,31E-05
285	0,5668	2,834E-08	2,27E-05
300	0,5558	2,779E-08	2,22E-05
315	0,5371	2,6855E-08	2,15E-05

330	0,5262	2,631E-08	2,10E-05
345	0,5150	2,575E-08	2,06E-05
360	0,5005	2,5025E-08	2,00E-05

Tableau N° 12 : Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 du système classique (toluène) en présence d'un acide de lewis (triflate de scandium) fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/2).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,327	6,635E-08	5,31E-05
5	1,2047	6,0235E-08	4,82E-05
10	1,0543	5,2715E-08	4,22E-05
20	0,9597	4,7985E-08	3,84E-05
25	0,924	4,62E-08	3,70E-05
40	0,8849	4,4245E-08	3,54E-05
50	0,8775	4,3875E-08	3,51E-05
60	0,8334	4,167E-08	3,33E-05
75	0,8095	4,0475E-08	3,24E-05
90	0,7842	3,921E-08	3,14E-05
105	0,76	3,8E-08	3,04E-05
120	0,7384	3,692E-08	2,95E-05
135	0,725	3,625E-08	2,90E-05
150	0,7031	3,5155E-08	2,81E-05
165	0,7016	3,508E-08	2,81E-05
180	0,6992	3,496E-08	2,80E-05
195	0,6875	3,4375E-08	2,75E-05
210	0,6797	3,3985E-08	2,72E-05
225	0,6658	3,329E-08	2,66E-05
240	0,6512	3,256E-08	2,60E-05
255	0,6403	3,2015E-08	2,56E-05
270	0,6346	3,173E-08	2,54E-05
285	0,6134	3,067E-08	2,45E-05
300	0,601	3,005E-08	2,40E-05
315	0,5998	2,999E-08	2,40E-05
330	0,5812	2,906E-08	2,32E-05
345	0,5755	2,8775E-08	2,30E-05
360	0,5721	2,8605E-08	2,29E-05

Tableau N° 13 : Variation de la concentration de la DPN restante dans le mélange réactionnel C2 de la microémulsion (CTAB-toluène) en présence d'un acide de lewis (triflate de scandium) fonction du temps (rapport DPN/ACN =1/2).

T	Abs	C (mol/ml)	C2 (mol/ml)
0	1,327	6,635E-08	5,31E-05
5	1,2047	6,0235E-08	4,82E-05
10	1,0543	5,2715E-08	4,22E-05
20	0,9123	4,5615E-08	3,65E-05
25	0,8721	4,3605E-08	3,49E-05
40	0,809	4,045E-08	3,24E-05
50	0,7575	3,7875E-08	3,03E-05
60	0,7034	3,517E-08	2,81E-05
75	0,6595	3,2975E-08	2,64E-05
120	0,5956	2,978E-08	2,38E-05
135	0,568	2,84E-08	2,27E-05
165	0,5275	2,6375E-08	2,11E-05
180	0,4991	2,4955E-08	2,00E-05
195	0,479	2,395E-08	1,92E-05
210	0,4512	2,256E-08	1,80E-05
240	0,4207	2,1035E-08	1,68E-05
255	0,408	2,04E-08	1,63E-05
270	0,3856	1,928E-08	1,54E-05
285	0,3562	1,781E-08	1,42E-05
300	0,3492	1,746E-08	1,40E-05
315	0,3321	1,6605E-08	1,33E-05
330	0,3212	1,606E-08	1,28E-05
345	0,3198	1,599E-08	1,28E-05
360	0,316	1,58E-08	1,26E-05