

N° d'ordre : 3255

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **David CARTEAU**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

\*\*\*\*\*

**PHOTOCHEMIE DU *TRANS*-ANÉTHOLE**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 01 décembre 2006

Après avis de :

MM.	<b>HOFFMANN Norbert</b>	<i>Directeur de recherche, Université de Reims</i>	Rapporteur
	<b>BOCHET Christian</b>	<i>Professeur, Université de Fribourg</i>	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	<b>BASSANI Dario</b>	<i>Directeur de recherche, Université de Bordeaux I</i>	Directeur de thèse
	<b>HOFFMANN Norbert</b>	<i>Directeur de recherche, Université de Reims</i>	Rapporteur
	<b>BOCHET Christian</b>	<i>Professeur, Université de Fribourg</i>	Rapporteur
	<b>LANDAIS Yannick</b>	<i>Professeur, Université de Bordeaux I</i>	Examineur
	<b>BRUNERIE Pascal</b>	<i>Responsable département chimie, Centre de Recherche Pernod-Ricard</i>	Examineur
	<b>GUILLEMAT Bruno</b>	<i>Responsable département emballage, Centre de Recherche Pernod-Ricard</i>	Examineur
	<b>PIANET Isabelle</b>	<i>Ingénieur de recherche, Université de Bordeaux I</i>	Invitée

## -Remerciements-

*Je tiens à témoigner toute ma gratitude à monsieur Dario Bassani, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein de son groupe et pour m'avoir confié ce sujet de thèse. Je le remercie chaleureusement pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances, et pour l'aide précieuse qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.*

*Tout mes sincères remerciements à monsieur Bruno Guillemat, responsable du département emballage au Centre de Recherche Pernod-Ricard, et monsieur Pascal Brunerie, responsable du département chimie au Centre de Recherche Pernod-Ricard, pour l'intérêt qu'ils ont porté à l'évolution de cette étude et d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail.*

*Je voudrais également remercier messieurs Christian Bochet, Professeur à l'Université de Fribourg, et Norbert Hoffmann, Directeur de Recherche au CNRS à l'université de Reims, qui m'ont fait l'honneur d'accepter le rôle de rapporteurs de ce manuscrit, mais aussi monsieur Yannick Landais pour avoir présidé mon jury de thèse.*

*Je veux remercier ensuite madame Isabelle Pianet, Ingénieur de Recherche CNRS au Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques à l'Université de Bordeaux, pour avoir contribué à ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*J'associe évidemment ces remerciements aux autres membres du laboratoire, permanents, thésards, post-docs et stagiaires (anciens, présents ou futurs) que j'ai eu la chance de rencontrer : Anna, Christophe, Alex, Cécile, Aurélie, Betz, Vincent, Fabien, Henry, Chu, Yoann, Spin, Mounir, Alya, Ray, Laetitia, André, Nathan, Jean-Luc, Jean-Marc, Jean-Pierre, Pascale, Brigitte, Dominique, les Guillaume, Emilie, Christelle, Deborah, Delphine, Xavier.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer ma plus profonde reconnaissance à mes parents et mes soeurs. Leurs soutiens n'ont pas de prix ...*

## - TABLE DES MATIÈRES -

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre 1 Etude bibliographique</b>	5
1. 1. Introduction	7
1. 2. Les propriétés biologiques du <i>trans</i> -anéthole	8
1. 3. Les activités pharmacologiques du <i>trans</i> - et <i>cis</i> -anéthole	10
1. 4. Photochimie des oléfines	11
1. 4. 1. Introduction	11
1. 4. 2. Notions générales de photochimie	12
1. 4. 2. 1. Absorption de la lumière	12
1. 4. 2. 2. Transitions électroniques, états excités	12
1. 4. 2. 3. Processus de désactivation des molécules	14
1. 4. 2. 4. Rappel général sur les mécanismes de transferts d'énergie	15
et d'électron	
1. 4. 2. 4. 1. Le transfert d'énergie de type Förster et Dexter	16
1. 4. 2. 4. 2. Le transfert d'électron de type réducteur ou	19
oxydant	
1. 4. 3. Réactions mises en jeu lors de la dégradation des oléfines	21
1. 4. 3. 1. La photoisomérisation <i>cis-trans</i>	21
1. 4. 3. 1. 1. Généralités	21
1. 4. 3. 1. 2. Exemple du stilbène	23
1. 4. 3. 1. 3. La photoisomérisation du <i>trans</i> -anéthole	24
1. 4. 3. 1. 4. Mécanisme d'isomérisation photoinduite	25
1. 4. 3. 2. La photocycloaddition [2+2]	27
1. 4. 3. 2. 1. Généralités	27
1. 4. 3. 2. 2. Dimérisation du <i>trans</i> -anéthole	28
1. 4. 3. 3. La photooxydation	31
1. 4. 3. 3. 1. Introduction	31
1. 4. 3. 3. 2. Etats électroniques de l'oxygène	32
1. 4. 3. 3. 3. Chimie de l'oxygène singulet avec les oléfines	33
1. 4. 3. 3. 4. Photooxydation du <i>trans</i> -anéthole	36

<b>Chapitre 2 Photo-vieillessement du <i>trans</i>-anéthole</b>	43
2. 1. Introduction	45
2. 2. Spectre d'absorption	45
2. 3. Caractérisation des photoproduits	46
2. 3. 1. Introduction	46
2. 3. 2. Détermination structurale des espèces photoproduites après séparation par chromatographie liquide à l'échelle préparative	47
2. 3. 2. 1. Isolation par HPLC préparative	47
2. 3. 2. 2. Identification des photoproduits <b>1</b> et <b>2</b>	49
2. 3. 2. 3. Identification du composé <b>3</b>	50
2. 3. 2. 4. Identification du composé <b>9</b> et <b>10</b>	51
2. 3. 2. 5. Identification des composés présents dans la fraction 18	51
2. 3. 2. 6. Identification de polymères	53
2. 3. 3. Détermination structurale des photoproduits <i>via</i> leur synthèse	56
2. 3. 3. 1. Synthèse du 1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol	57
2. 3. 3. 2. Synthèse du 4-(1-éthoxypropane)anisole	57
2. 3. 3. 3. Synthèse des formes <i>thréo</i> - et <i>érythro</i> - du 4-(1,2- dihydroxypropane)anisole et du 4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole.	58
2. 4. Cinétique de dégradation du <i>trans</i> -anéthole dans un milieu hydroalcoolique	59
2. 5. Etude photophysique	63
2. 5. 1. Durée de vie à l'état excité singulet par comptage monophotonique	63
2. 5. 1. 1. Principe	63
2. 5. 1. 2. Résultats	64
2. 5. 2. Détermination des rendements quantiques	66
2. 5. 2. 1. Définition	66
2. 5. 2. 2. Rendements quantiques d'isomérisation et de dimérisation	67
2. 5. 3. Etat photostationnaire	69
2. 5. 4. Détermination des constantes de vitesse d'isomérisation	70
2. 6. Etude photochimique et photophysique d'une boisson anisée non sucrée	71
2. 6. 1. Comparaison des spectres d'absorption et de fluorescence d'une solution anisée commerciale et de <i>trans</i> -anéthole	71

2. 6. 2. Cinétique photochimique d'une solution anisée soumise à l'irradiation	72
2. 6. 3. Détermination des rendements quantiques et durées de vie du <i>trans</i> -anéthole contenu dans une solution anisée	74
2. 6. 4. Effet d'autres composés présent dans une solution anisée, le caramel E150a et la réglisse, sur la photochimie du <i>trans</i> -anéthole	75
2. 6. 4. 1. Stabilité au cours de l'irradiation	75
2. 6. 4. 2. Photosensibilisation d'une solution de <i>trans</i> -anéthole contenant le caramel ou l'extrait de réglisse	75
2. 7. Conclusion	77
<b>Chapitre 3 Les agrégats</b>	79
3. 1. L'auto-émulsion – Rappels bibliographiques	81
3. 1. 1. Introduction	81
3. 1. 2. Phénomènes de croissance des gouttelettes	81
3. 1. 3. La microémulsification	82
3. 1. 4. L'émulsification spontanée	84
3. 2. Etude d'un système agrégé par spectroscopie RMN	85
3. 2. 1. Introduction	85
3. 2. 2. Mesure des vitesses d'échange par spectroscopie RMN (Exchange Spectroscopy – EXSY)	86
3. 2. 2. 1. Introduction	86
3. 2. 2. 2. Résultats	88
3. 2. 3. Mesure des coefficients de diffusion par RMN (Diffusion Ordered Spectroscopy – DOSY)	91
3. 2. 3. 1. Introduction	91
3. 2. 3. 2. Résultats	93
3. 3. Etude cinétique	97
3. 4. RMN du solide : HR-MAS (High Resolution – Magic Angle Spinning)	98
3. 5. Photoréactivité du <i>trans</i> -anéthole dans un milieu confiné, l'agrégat	99
3. 5. 1. Proportion du <i>trans</i> -anéthole sous forme monomérique et agrégé dans différents milieux hydroalcooliques.	99
3. 5. 2. Etude de photoréactivité du <i>trans</i> -anéthole au sein des agrégats	100

3. 5. 3. Mesure des durées de vie dans les systèmes agrégés.	104
3. 6. Conclusion.	108
<b>Chapitre 4 Mécanismes de photodégradation</b>	111
4. 1. Introduction	113
4. 2. Photosensibilisation à l'état excité triplet du <i>trans</i> -anéthole	113
4. 2. 1. Principe	113
4. 2. 2. Etude par photolyse flash	115
4. 2. 3. Détermination des espèces photoproduites après photosensibilisation à l'état triplet	116
4. 3. La photoisomérisation <i>cis-trans</i>	118
4. 3. 1. Multiplicité de spin du processus d'isomérisation du <i>trans</i> -anéthole	118
4. 3. 2. Mécanisme d'isomérisation <i>cis-trans</i> par Hula-Twist	120
4. 3. 3. Détermination du coefficient de partition	123
4. 3. 4. Elaboration du spectre d'action	124
4. 4. La photodimérisation	126
4. 5. Le radical-cation anéthole	127
4. 5. 1. Introduction	127
4. 5. 2. Formation du radical-cation par photolyse flash laser	129
4. 5. 3. Formation du radical-cation <i>via</i> un complexe de transfert de charge et calcul d'énergie libre	131
4. 5. 4. Formation du (1 $\alpha$ , 2 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 4 $\beta$ )-1,2-bis(4-méthoxyphényl)-3,4- diméthylcyclobutane.	134
4. 6. Photoisomérisation par transfert d'électron	137
4. 7. La photooxydation	139
4. 7. 1. Formation de l'anisaldéhyde	139
4. 7. 2. Formation de l'époxyde et des produits d'ouverture du cycle	141
4. 8. La photosolvolyse	144
4. 9. La photopolymérisation	145
4. 10. Conclusion	146
<b>Chapitre 5 L'encapsulation moléculaire</b>	149
5. 1. L'encapsulation moléculaire – Rappels bibliographiques	151

5. 1. 1. Introduction	151
5. 1. 2. Les cyclodextrines	151
5. 1. 3. Aspect thermodynamique et constante d'association	152
5. 1. 4. Complexes d'inclusion avec le <i>trans</i> -anéthole	154
5. 2. Préambule	156
5. 3. Complexes d'inclusion avec l' $\alpha$ - la $\beta$ -cyclodextrine et le cucurbit[6]uril	159
5. 3. 1. Introduction	159
5. 3. 2. Méthodes de préparation	160
5. 3. 3. Etude spectroscopique des complexes d'inclusion	160
5. 3. 4. Etude par spectroscopie RMN du complexe $\beta$ CD / <i>t</i> -A	162
5. 3. 5. Isomérisation <i>cis-trans</i> des complexes d'inclusion	163
5. 3. 6. Mesure des durées de vie du <i>trans</i> -anéthole encapsulé	164
5. 3. 7. Conclusion	165
5. 4. Complexe d'inclusion avec la (2-hydroxypropyl)- $\beta$ -cyclodextrine	165
5. 5. Encapsulation avec la $\gamma$ -cyclodextrine	169
5. 6. Conclusion	171
<b>Conclusion générale</b>	175
<b>Chapitre 6 Partie expérimentale</b>	179
6. 1. Méthodes et techniques opératoires	181
6. 1. 1. Solvants et réactifs	181
6. 1. 2. Systèmes d'irradiation	181
6. 1. 3. Contrôleur de température	181
6. 1. 4. Résonance magnétique nucléaire	182
6. 1. 5. Analyse GC / MS	182
6. 1. 6. Analyse MS par injection directe en mode APCI	182
6. 1. 7. Analyse MS par injection directe en mode ESI	183
6. 1. 8. Analyse par chromatographie liquide analytique	183
6. 1. 9. Isolation des photoproduits par chromatographie à l'échelle préparative	183
6. 2. Caractérisation des photoproduits	183
6. 2. 1. Spectroscopie d'absorption UV-Vis	183

6. 2. 2. Spectroscopie de fluorescence en régime stationnaire	184
6. 2. 3. Spectroscopie de fluorescence en régime dynamique	184
6. 2. 4. Rendements quantiques	184
6. 3. Synthèse	184
6. 3. 1. Synthèse du 4-(1-éthoxypropane)anisole	184
6. 3. 2. Synthèse du <i>trans</i> -anéthole oxyde	185
6. 3. 3. Synthèse du 1-(4-méthoxyphényl)-1,2-dihydroxypropane	186
6. 3. 4. Synthèse du 1-éthoxy-1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol	186
6. 4. Caractérisation des photoproduits isolés par HPLC préparative	187
6. 4. 1. Identification du <i>érythro</i> -1-(4-méthoxyphényl)-1,2-dihydroxypropane	188
6. 4. 2. Identification du <i>thréo</i> -1-(4-méthoxyphényl)-1,2-dihydroxypropane	188
6. 4. 3. Identification de l'acide anisique	189
6. 4. 4. Identification du <i>érythro</i> -1-éthoxy-1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol	190
6. 4. 5. Identification du <i>thréo</i> -1-éthoxy-1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol	190
6. 4. 6. Identification du mélange de dimères	191
<b>Annexes</b>	193
A1. Suivi cinétique de photodégradation du <i>trans</i> -anéthole $10^{-2}$ M dans différentes proportions eau – éthanol.	195
A2. Coefficients de diffusion et rayon hydrodynamique du <i>trans</i> -anéthole $10^{-2}$ M et 5 mM dans 5% EtOH / 95% H <sub>2</sub> O sous forme monomérique et agrégée.	197

- *INTRODUCTION* -



*L'odeur caractéristique des plantes est due à la présence de composés volatils à température ambiante, composés souvent appelés huiles essentielles. Outre l'activité antiseptique et antispasmodique, le trans-anéthole, huile essentielle d'anis, est surtout utilisé en tant qu'arôme dans l'industrie agroalimentaire. Comme la plupart des composés aromatiques et poly-insaturés, le trans-anéthole présente une instabilité photochimique altérant ses propriétés organoleptiques. Parmi les produits de photodégradation, certains arborent un seuil de perception très bas leur conférant un rôle important sur la perception olfactive du produit anisé : alors que le cis-anéthole présente une odeur de « foin » caractéristique, l'anisaldéhyde dévoile une odeur florale d'aubépine.*

Le comportement des états électroniquement excités des oléfines conjuguées a attiré l'attention des photochimistes, spectroscopistes et théoriciens, intéressés dans l'élucidation des mécanismes de photoisomérisation autour de la double liaison et de photodimérisation stéréosélective. C'est dans un contexte industriel que nous nous proposons d'étudier la photodégradation du *trans*-anéthole en milieu homogène et dispersé. L'originalité de ce système réside dans la formation d'agrégats auto-assemblés sans ajout de tensioactifs dans un milieu hydroalcoolique, générant ainsi des microgouttelettes de longues durées de vie. Hormis l'effet de systèmes confinés sur la réactivité de molécules photosensibles, l'émulsion spontanée présente un grand intérêt pour la vectorisation de médicaments hydrophobes et pour des applications cosmétiques.

Après avoir rappelé les aspects essentiels de la photochimie des oléfines ainsi que quelques notions sur l'auto-émulsion, nous décrirons la nature des produits générés lors de la dégradation du *trans*-anéthole sous action de la lumière dans un mélange eau-éthanol. Une étude photophysique des états excités (durée de vie, rendement quantique) sera entreprise afin de valider ce modèle comme étant représentatif de la photoréactivité du *trans*-anéthole contenu dans une boisson anisée alcoolisée commerciale. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude de la dynamique de formation des agrégats, de leur caractéristique physique et de leur effet sur la photoréactivité. Après une investigation approfondie des mécanismes de formation des produits d'isomérisation, d'addition, de dimérisation et d'oxydation, une méthode d'encapsulation moléculaire du *trans*-anéthole sera proposée faisant intervenir la chimie supramoléculaire. Nous verrons qu'à l'instar de protéger cette molécule photosensible, les édifices supramoléculaires engendreront une photoréactivité différente à celle obtenue en phase homogène et dispersée.



## *CHAPITRE 1*

### *- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE -*



## 1. 1. Introduction.

Les arômes alimentaires sont des substances, en général d'origine végétale qu'on ajoute à faible dose aux aliments dans le but d'améliorer ou de modifier leur caractère organoleptique. Certains d'entre eux entrent surtout dans les préparations culinaires, tandis que d'autres sont largement utilisés pour l'élaboration de diverses boissons. Le parfum anisé est très répandu dans le règne végétal, puisqu'on connaît au moins une vingtaine de plantes qui en sont pourvues. Les plus communes sont : le fenouil, la badiane et l'anis dont les caractères aromatiques sont connus depuis des millénaires. Le principe responsable du parfum caractéristique de l'anis est le *trans*-anéthole (1).



**Figure 1.1.** Fleur d'anis étoilée (*Illicium Verum*) (à gauche) et fruits d'anis obtenus après séchage (au centre).  
L'huile essentielle de *trans*-anéthole (à droite).

Jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle, cette substance était utilisée pour aromatiser le chocolat, la viande, le lait et la pâtisserie. De nos jours, mis à part le pain anisé qui est particulièrement répandu dans certains pays nordiques, son utilisation alimentaire est presque exclusivement réservée à certaines boissons et à la confiserie. Ces usages font de l'anéthole l'une des substances aromatiques les plus consommées, du moins en Europe Occidentale. Mondialement, la quantité utilisée est de l'ordre de 400 à 600 tonnes par an ; 200 tonnes environ sont consommées en France.

## 1. 2. Les propriétés biologiques du *trans*-anéthole.

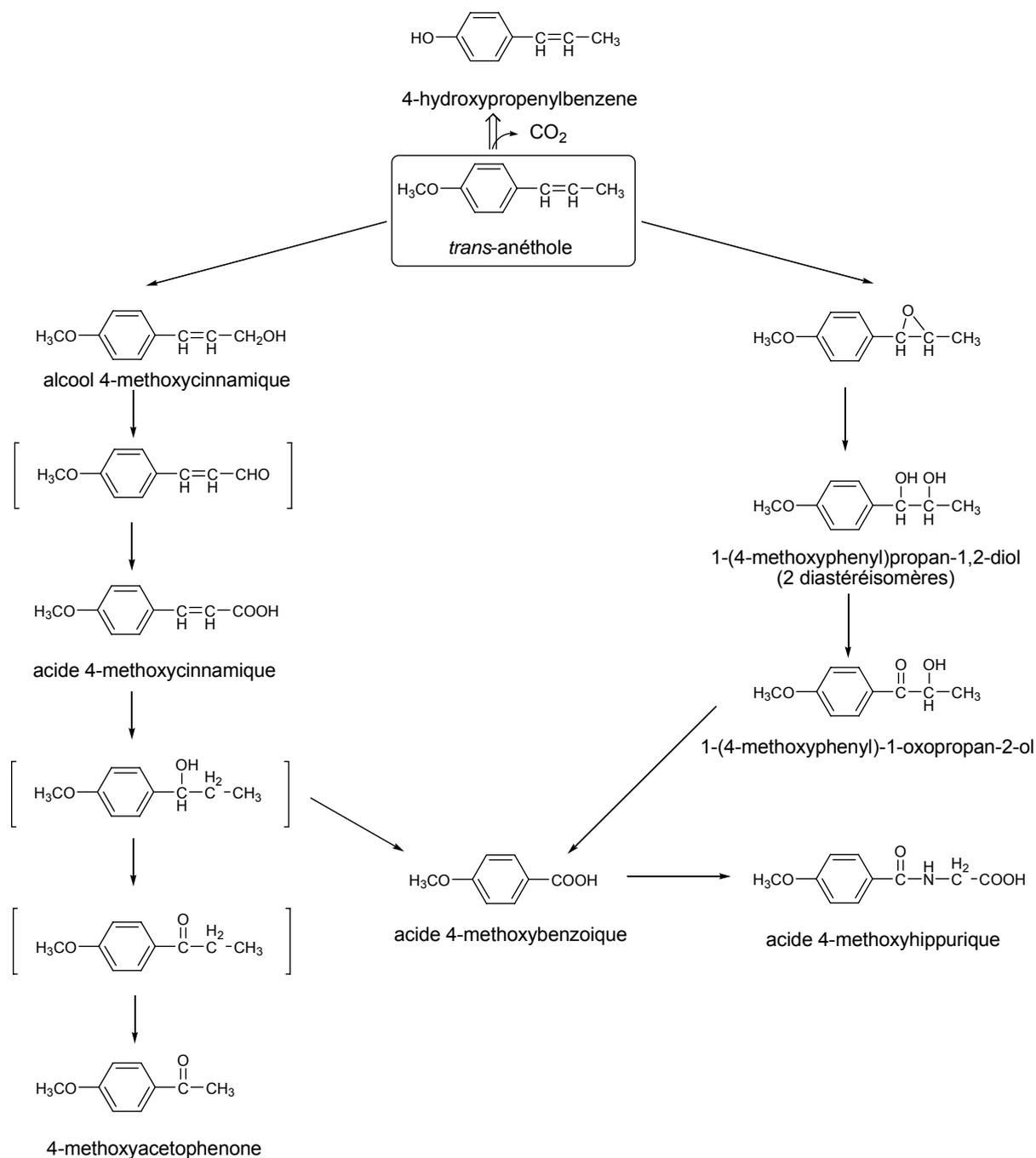
Le *trans*-anéthole est utilisé dans certaines boissons alcoolisées anisées à une dose de l'ordre de 2 g par litre ; cette dose semble importante mais elle est du même ordre de grandeur que celles auxquelles on emploie d'autres aromates tels que le menthol et le limonène dans les chewings-gums (qui, il est vrai, ne sont consommés qu'en faible quantité), ou la carvone dans des boissons non alcoolisées.

Le Bourhis a évalué la toxicité aiguë du *trans*-anéthole, à l'égard du rat et de la souris ; celle-ci diffère sensiblement selon que le produit est administré par ingestion ou par voie intra-péritonéale. Dans le premier cas, la  $DL_{50}$ , c'est-à-dire la dose qui, administrée en une seule fois, provoque la mort de la moitié des animaux, est de l'ordre de 3g/kg.<sup>1</sup> Par voie intra-péritonéale, la  $DL_{50}$  varie entre 500 et 900 mg/kg selon l'espèce. Mais les boissons anisées renferment aussi pour la plupart de l'alcool éthylique dans la proportion de 360 g/l. A chaque gramme d'anéthole correspondent 180 g d'alcool. Dans le cas du rat, la  $DL_{50}$  de l'alcool éthylique administré par voie orale est au maximum de l'ordre de 11 g/kg.<sup>2</sup> Si cette  $DL_{50}$  était ingérée sous forme de pastis, elle serait associée à 61 mg d'anéthole, soit environ 50 fois moins que la  $DL_{50}$ . L'intoxication aiguë d'un animal par du pastis résulte donc presque exclusivement de l'alcool qu'il renferme.

Tout ce qui a été dit jusqu'à présent concerne le *trans*-anéthole c'est-à-dire le produit hautement rectifié, utilisé pour la préparation des boissons anisées. Mais l'anéthole brute et surtout celui altéré par une exposition à la lumière, contiennent son isomère, le *cis*-anéthole, dont la toxicité est 10 fois plus importante. Ceci n'a pas d'importance pratique car à partir d'une teneur en isomère *cis* de l'ordre de 10%, l'anéthole acquiert une odeur et une saveur fort désagréables et devient impropre à la consommation. Et en admettant que l'anéthole du pastis soit entièrement sous sa forme *cis*, son action toxique serait encore cinq fois inférieure à celle de l'alcool.

Des épreuves de toxicité chronique sur des rats ont été également entreprises en ajoutant de l'anéthole à la nourriture. Les résultats ont montré que les animaux pouvaient consommer impunément une dose journalière d'anéthole très notable sans aucune réaction ni mortalité. Ceci suggère qu'il devait s'éliminer rapidement ou se transformer en produits

dépourvus d'activité physiologique. Afin de s'en assurer, le métabolisme du *trans*-anéthole a été étudié<sup>1,3,4,5,6</sup> et est schématisé sur la figure ci-dessous :



**Schéma 1.1.** Schéma du métabolisme du *trans*-anéthole chez le rat et la souris. Les intermédiaires n'ayant pas été détectés sont placés entre crochets.

A la suite des expériences réalisées chez l'animal, les essais réalisés chez des volontaires humains ont montré qu'environ 65 % de l'activité métabolique était accomplie

après 48 heures de l'ingestion et principalement durant les premières 8 heures. La plupart des métabolites recueillis étaient sous forme d'acide *p*-méthoxyhippurique (55%), d'acide *p*-méthoxybenzoïque (3,5%) et sous les formes diastéréoisomères du 1-(4-méthoxyphényl)propan-1,2-diol.<sup>1</sup> Ces résultats montrent que l'anéthole est rapidement métabolisé et éliminé de l'organisme. Ceci explique clairement le caractère éphémère de son action psychotrope et son innocuité. Mais divers résultats sont obtenus selon la quantité de *trans*-anéthole absorbé. Le Bourhis a en effet montré qu'après ingestion de 500 mg de *trans*-anéthole par 5 individus, les métabolites étaient principalement sous forme d'acide anisique et d'acide *p*-hydroxybenzoïque comme dans le cas du rat et du lapin.<sup>1</sup> Des études récentes réalisées en 2003 par Nakagawa sur des hépatocytes (cellules du foie) ont montré que le *trans*-anéthole en faible concentration se métabolisait principalement en acide 4-méthoxycinnamique et en 4-hydroxypropénylbenzène.<sup>7</sup> Ainsi, la quantité d'anéthole ingéré influe largement sur la nature des métabolites comme énoncé par Sangster.<sup>6</sup>

### 1. 3. Les activités pharmacologiques du *trans*- et *cis*-anéthole.

Diverses études ont été réalisées pour rechercher si l'anéthole était susceptible de provoquer des perturbations du comportement au cours de sa présence transitoire dans l'organisme. D'anciens travaux avaient établi que les huiles essentielles peuvent être rangées en trois catégories : essences convulsivantes, excitantes et hypnotiques. L'essence d'anis avait été classée dans la troisième catégorie. L'utilisation des tests modernes a permis de préciser ces conclusions formulées il y a plus de 50 ans. Certains tests consistent par exemple à éprouver l'aptitude d'une souris à se rétablir sur une mince barre horizontale, à remonter à reculons une cheminée verticale ou à se maintenir sur un cylindre horizontal en rotation. D'autres tests sont réalisés avec divers types d'appareils permettant d'apprécier la mobilité d'un animal ou mettant à l'épreuve ses instincts d'évasion ou d'exploration. D'autres, enfin, mettent en évidence l'interaction d'un facteur avec des agents hypnotiques, analgésiques ou convulsivants.

L'application de ces divers tests à des souris ou des rats auxquels on avait administré du *trans*-anéthole a permis de constater que cette substance possède des propriétés analgésiques et anticonvulsivantes et une légère activité hypnotique.<sup>1</sup> L'activité hypnotique du *trans*-anéthole administré par voie intrapéritonéale est 5 à 6 fois plus faible que celle de

produits hypnotiques couramment utilisés par l'homme et administrés par voie orale (médicaments). D'autre part, lorsqu'il est consommé sous forme de boissons, son activité dépressive est pratiquement masquée par celle de l'alcool ; en effet l'activité dépressive de l'anéthole contenu dans les pastis n'est que le 1/100 de celle de l'alcool de ces boissons. Le *cis*-anéthole ne possède par contre aucune activité dépressive, ce qui est d'ailleurs conforme à la règle quasi générale qui régit les activités réciproques des isomères *cis* et *trans*.

Hormis les propriétés aromatiques et l'action dépressive sur le système nerveux central qu'on lui confère,<sup>1</sup> le *trans*-anéthole présente diverses activités pharmacologiques tels qu'une action oestrogénique, des propriétés psycholeptiques,<sup>8</sup> insecticide,<sup>9</sup> anticarcinogénique,<sup>1</sup> anti-inflammatoire<sup>10</sup> et des activités anesthésiques.<sup>11</sup> Il a été suggéré que l'anéthole permettait de libérer du Ca<sup>2+</sup> à partir du réticulum sarcoplasmique dans les muscles.<sup>12</sup> Ce composé est également un antioxydant par inhibition de la peroxydation des lipides.<sup>13,14</sup>

## 1. 4. Photochimie des oléfines.

### 1. 4. 1. Introduction.

La protection contre les réactions de dégradation photochimiques à long terme, initiées par la lumière et l'éclairage ambiant, est d'un très grand intérêt économique. Sans grandes précautions, de telles réactions mènent au blanchiment des colorants, à la corrosion des polymères et des laques,<sup>15</sup> à la dégradation des pesticides,<sup>16,17,18</sup> d'agents médicamenteux,<sup>19</sup> ainsi qu'au « vieillissement » des arômes. Utilisé dans les boissons anisées, le *trans*-anéthole ou *E*-1-méthoxy-4-(1-propényl)benzène se détériore sous l'action de la lumière, altérant ainsi les perceptions olfacto-gustatives (odeur, arôme et saveur). Plusieurs possibilités de techniques de stabilisation et de protection contre les effets néfastes de la lumière existent, certaines d'entre elles seront développées ultérieurement. Cette recherche de protection nécessite une très bonne compréhension des processus photochimiques impliqués. Il convient donc de rappeler quelques principes photochimiques indispensables à la compréhension de l'étude qui va suivre.

## 1. 4. 2. Notions générales de photochimie.

### 1. 4. 2. 1. Absorption de la lumière.

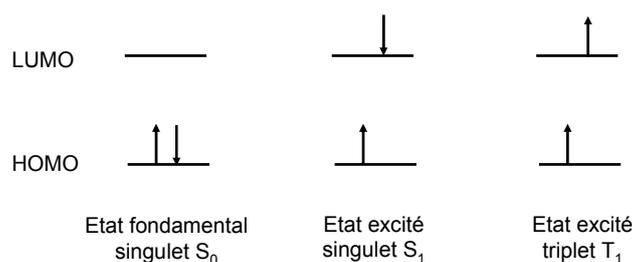
La photochimie étudie les transformations chimiques des molécules sous l'action de la lumière. D'une manière plus précise, elle regroupe les travaux dont la finalité est de déterminer la nature des états excités réactifs des molécules obtenues par absorption de la lumière, notamment ceux qui conduisent à des produits différents des réactifs irradiés et d'établir les mécanismes selon lesquels s'opèrent les réarrangements intra et intermoléculaires initiés par le rayonnement. Selon la théorie quantique de Planck, l'absorption d'énergie se fait par étapes, chaque étape ou transition correspond à l'absorption d'un « quantum » d'énergie (photon). L'énergie de ce quantum,  $E$ , est donnée par l'équation de Planck :  $E = h\nu$ , où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de la radiation absorbée. L'énergie minimale requise pour une excitation électronique d'une molécule organique est environ 30-40 kcal/mole et correspond ainsi à la « lumière rouge » (700-800 nm). L'énergie maximale communément employée par un photochimiste est environ égale à 140 kcal/mole et correspond à l'ultraviolet ( $\sim 200$  nm). Les radiations de  $\lambda > 800$  nm sont généralement trop peu énergétiques pour une transition électronique, alors que celles de  $\lambda < 200$  nm sont trop énergétiques et correspondent à des énergies de dissociation des molécules.

### 1. 4. 2. 2. Transitions électroniques, états excités.

Un état électroniquement excité d'une molécule est un état résultant d'une transition électronique, cette dernière étant le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire à une autre orbitale. Pour la plupart des molécules organiques dans leur état fondamental, tous les électrons ont leurs spins appariés : un tel état est appelé état singulet. Au cours de la transition électronique, la règle de conservation de spin de Wigner nécessite une conservation du moment global de spin du système : l'état excité sera donc un état singulet. La règle de Wigner peut être violée : par une interaction spin-orbite (\*), l'électron peut renverser son spin au cours de la transition : on obtient un état triplet.

---

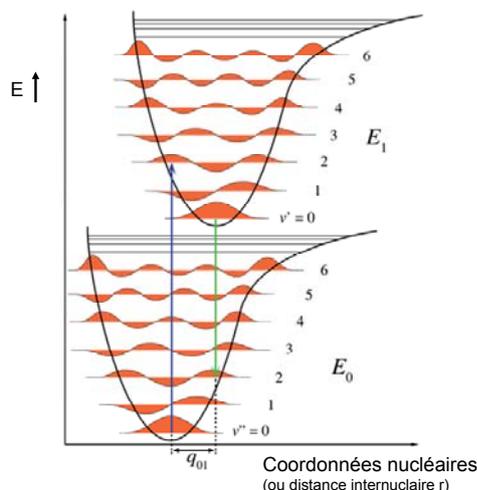
(\*) Le mouvement orbital de l'électron crée un champ magnétique qui, interférant avec son moment magnétique de spin, en modifie la direction : le changement de spin est ainsi possible. La force de cette interaction augmente au voisinage d'un atome avec un nombre atomique élevé (effet d'atome lourd).



**Figure 1.1.** Représentation des états électroniques moléculaires singulet et triplet.

Rappelons que les termes singulet et triplet proviennent de la multiplicité des raies correspondantes en spectroscopie. Un singulet a un moment résultant de spin nul ( $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ ), sa multiplicité est  $(2S + 1) = 1$  ; un triplet a un moment résultant de spin égal à 1(\*\*) ( $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ ), sa multiplicité est donc de 3.

Selon le principe de *Franck-Condon*, le temps requis pour l'absorption d'un quantum de lumière et le passage d'un électron à l'état excité qui en résulte, est si court (environ  $10^{-15}$  s), comparé à la période de vibration de la molécule (environ  $10^{-13}$  s), que, pendant ce temps d'absorption et d'excitation, la position relative des noyaux (distance internucléaire  $r$ ) ou leurs énergies cinétiques ne changent pas de façon appréciable. Il découle ainsi de ce principe que les transitions électroniques entre deux surfaces d'énergie potentielle peuvent être représentées par des verticales reliant ces surfaces.



**Figure 1.2.** Courbes d'énergie potentielle pour l'état fondamental  $S_0$  et un état excité. Puisque les transitions électroniques sont très rapides comparées aux mouvements des noyaux, une transition verticale a lieu.

(\*\*) Alors qu'un état singulet est diamagnétique ( $S = 0$ ) un état triplet est paramagnétique ( $S = 1$ ).

La conséquence de ce principe de *Franck-Condon* est que la transition électronique verticale intercepte la courbe de potentielle de l'état excité à un niveau qui correspond à une énergie vibrationnelle (et rotationnelle) excédentaire ( $v > 0$ ). Ce type de transition, correspondant à une excitation à la fois électronique et vibrationnelle, est appelé transition vibronique. La configuration de l'électron sur le nouvel état peut résulter en un déplacement de la position d'équilibre du noyau constituant la molécule (effet de l'environnement de la molécule, solvant etc.). Ce déplacement de coordonnées nucléaires observé sur la figure ci-dessus entre l'état fondamental et l'état excité est noté  $q_{01}$ . Dans un cas simple d'une molécule diatomique, l'axe des coordonnées nucléaires se réfère à la distance internucléaire ( $r$ ).

### 1. 4. 2. 3. Processus de désactivation des molécules.

Le diagramme de Jablonski-Perrin<sup>20</sup> permet une représentation schématique de la répartition de l'énergie résultant de l'absorption d'un photon par une molécule.

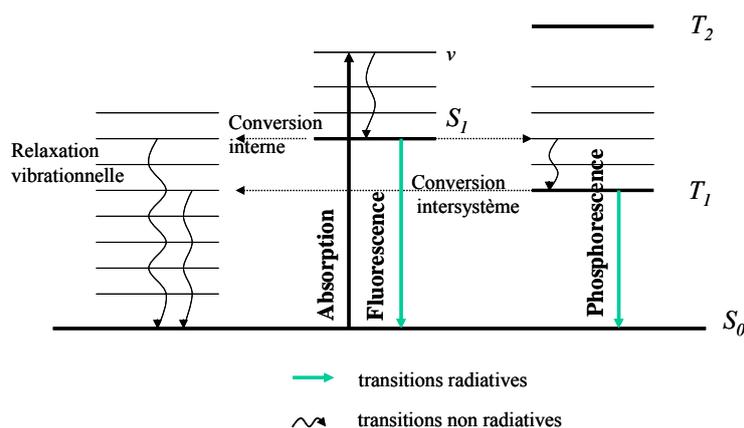


Figure 1.3. Diagramme de Jablonski-Perrin.

Une molécule dans un état excité peut se désactiver à travers des processus radiatifs ou non radiatifs. Les processus radiatifs sont accompagnés par l'émission d'un photon et sont appelés luminescence. Au cours du processus de *fluorescence*, l'émission se produit entre deux états singulet. La durée de vie de l'état singulet est très courte,  $10^{-9}$  à  $10^{-5}$  s ; le temps de décroissance de l'intensité de fluorescence sera du même ordre de grandeur. Si l'émission se produit entre deux états de multiplicité différente (triplet vers singulet), elle est appelée *phosphorescence*. La désactivation par phosphorescence est interdite par les règles de sélection et est donc relativement lente de l'ordre de  $10^{-6}$  à 1 s. A température ambiante, la phosphorescence est en général un processus très défavorisé, car la désactivation de l'état triplet se fait, de préférence, par un processus collisionnel. Pour pouvoir l'observer, il faut

effectuer des mesures à très basse température pour diminuer considérablement le nombre de collisions : on opère en général à la température de l'azote liquide (77 K).

Quand une molécule retourne d'un état singulet excité  $S_1$  à l'état fondamental  $S_0$ , sans émettre de radiation, toute l'énergie d'excitation est transformée en chaleur. Ce processus est appelé *conversion interne* et se fait dans un temps d'autant plus court que la différence énergétique entre l'état fondamental et l'état excité est faible. On a tout d'abord transition non radiative vers un niveau vibrationnellement excité de l'état fondamental ( $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  s), isoénergétique de l'état  $S_1$ , puis relaxation vibrationnelle ( $10^{-12}$  à  $10^{-10}$  s) dans l'état fondamental. Notons qu'en phase liquide, la *relaxation vibrationnelle* intervient lorsque la molécule perd son excès d'énergie vibrationnelle par collision avec le solvant ou d'autres molécules de soluté.

Le mécanisme du *croisement intersystème* est le suivant : tout d'abord couplage entre l'état  $S_1$  excité vibrationnellement et l'état vibrationnel isoénergétique de l'état triplet, puis relaxation vibrationnelle jusqu'à l'état vibrationnel zéro de l'état triplet. La conversion intersystème est donc une conversion interne avec changement de spin et est interdite par la règle de Wigner. Cette transition est plus lente que la conversion interne. Notons que la transition triplet-singulet étant interdite, le retour à l'état fondamentale se fait sur un temps plus long. Ainsi, la durée de vie de l'état triplet sera beaucoup plus grande que celle de l'état singulet excité,  $10^{-4}$  à 10 s.

#### **1. 4. 2. 4. Rappel général sur les mécanismes de transfert d'énergie et d'électron.**

Les paragraphes précédents ont déjà montré que la luminescence n'est pas le seul moyen de désactivation des états excités des molécules organiques comme indiqué sur la figure 1.4. D'autres processus sont en compétition avec la luminescence : des processus photochimiques (rupture de liaison, isomérisation, dimérisation ...), qui seront étudiés au chapitre suivant, et des processus photophysiques, comme la conversion interne et la conversion intersystème déjà étudiées, ou le transfert d'énergie et d'électron traité dans ce paragraphe.

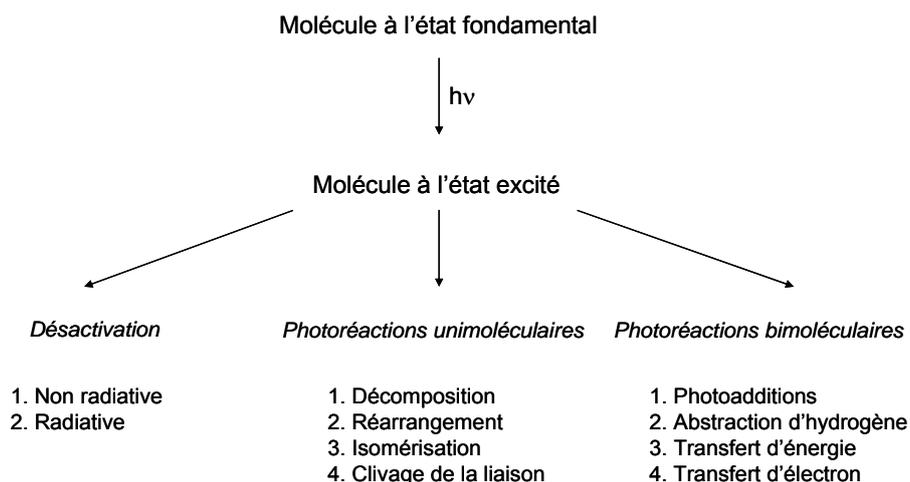
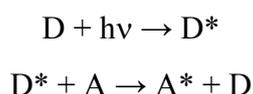


Figure 1.4. Voies de désactivation d'une molécule à l'état excité.

#### 1. 4. 2. 4. 1. Le transfert d'énergie de type Förster et Dexter.

Le transfert d'énergie, entre une molécule excitée « donneur »  $D^*$  et une molécule « accepteur »  $A$ , est un processus bimoléculaire de désactivation du donneur. Si on considère la désactivation de  $D^*$  par  $A$ , on parlera de l'« inhibition » de  $D^*$  par  $A$  (ou *quenching*); si on considère l'excitation de  $A$  par  $D^*$ , on parlera de photosensibilisation : mais il s'agit du même processus avec pour mécanisme général :



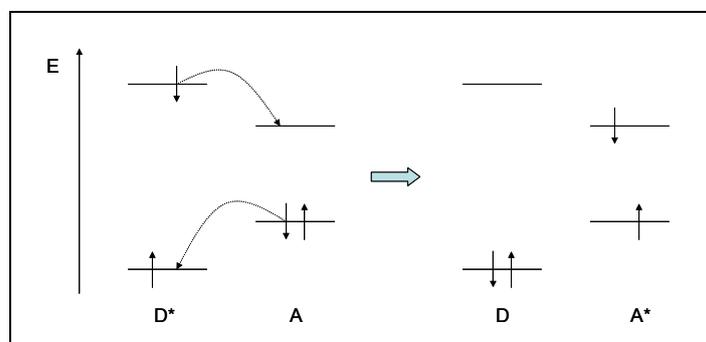
Un transfert d'énergie peut se produire quelles que soient la nature et la multiplicité des états  $D^*$  et  $A$ , à condition toutefois que l'énergie de  $D^*$  soit supérieure à celle de  $A^*$  et que le transfert d'énergie soit plus rapide que la durée de vie de  $D^*$ . Le transfert d'énergie se fait avec conservation du spin. Après le transfert, le donneur retournera toujours à l'état fondamental. L'accepteur  $A$  peut être soit une molécule à l'état fondamental (c'est le cas général), soit une molécule déjà excitée.

Il existe plusieurs types de transfert d'énergie selon la distance qui sépare la molécule de donneur de celle de l'accepteur (transfert radiatif, transfert non radiatif) ; certains mécanismes sont en outre spécifiques aux transferts en phase liquide et d'autres aux transferts en phase solide. Nous nous intéresserons aux transferts d'énergie non radiatifs par le

mécanisme de Dexter et de Förster. Ces transferts d'énergie nécessitent une certaine interaction entre les molécules impliquées.

❖ Mécanisme de Dexter.<sup>21</sup>

Ce transfert d'énergie par échange d'électrons nécessite que D\* et A soient très rapprochés pour qu'il y ait un recouvrement spatial des orbitales. Comme illustré dans la figure 1.5, D\* transfère un électron vers la LUMO de A et, simultanément, A transfère un électron de son HOMO vers l'orbitale correspondante de D, ainsi aucun ion n'est détecté comme intermédiaire :



**Figure 1.5.** Mécanisme du transfert d'énergie selon Dexter.

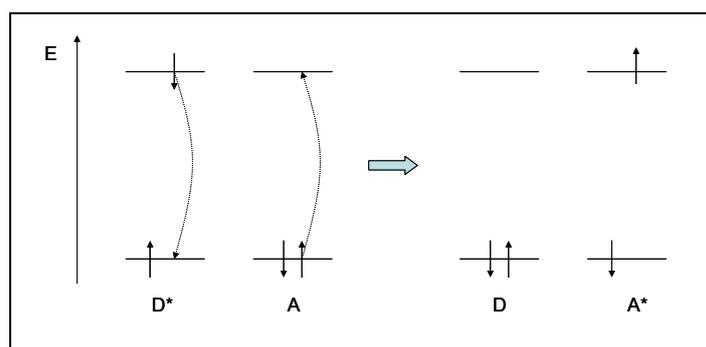
La vitesse de transfert est donnée par l'équation de Dexter :

$$k_{ET} = KJ \exp(-2R/L)$$

où le facteur pré-exponentiel  $J$  dépend de l'intégrale de recouvrement spectrale (émission du donneur et absorption de l'accepteur) et  $K$  des interactions des orbitales inhérentes à l'échange de l'électron.  $R$  est la distance entre le donneur et l'accepteur relative au rayon de Van der Waals,  $L$ . Il est important de noter que  $J$  est normalisé par rapport au coefficient d'extinction de A et ne dépend ainsi pas de la grandeur de  $\epsilon_A$ . Ainsi,  $k_{ET}$  est prédit comme étant indépendant des caractéristiques d'absorption de A.

❖ Mécanisme de Förster.<sup>22</sup>

Ce transfert d'énergie, dit coulombique, est dominé par une interaction dipôle – dipôle sur de longues distances, pouvant atteindre les 100 Å. Ces interactions perturbent les structures électroniques du donneur et de l'accepteur. Elles sont transmises par le champ électromagnétique de D\* et A, où l'oscillation du dipôle de transition en D\* induit une oscillation du dipôle de transition en A :



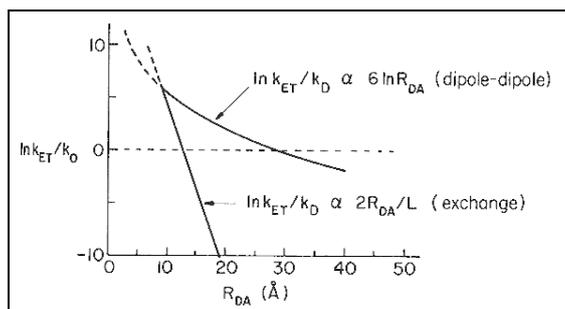
**Figure 1.6.** Mécanisme de transfert d'énergie selon Förster.

Dans le cas d'un transfert d'énergie selon Förster, la vitesse de transfert est donnée par l'équation :

$$k_{ET} = \frac{c \Phi_e \kappa^2}{n^4 \tau R^6} \int_0^\infty f_M(\nu) \varepsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} = k \frac{\kappa^2 k_D^0}{R^6} J(\varepsilon_A)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $R$  est la distance entre A et D,  $n$  est l'indice de réfraction du solvant,  $\Phi_e$  est le rendement quantique d'émission de D\*,  $\kappa$  est un facteur d'orientation des dipôles dans l'espace,  $\tau$  est la durée de vie de D\*, et, finalement, l'intégrale correspond au recouvrement du spectre d'émission de D et d'absorption de A.

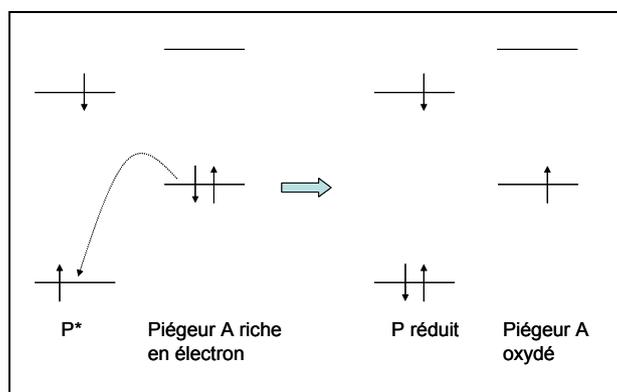
Pour une désactivation donnée  $k_d$  de D\*, la valeur de  $k_{ET}/k_D$  (une mesure de l'efficacité de transfert d'énergie) décroît beaucoup plus rapidement pour un mécanisme d'échange (mécanisme de Dexter) que pour un mécanisme dipôle – dipôle (mécanisme de Förster) pour des distances  $R$  croissantes. Le graphique suivant montre l'évolution de  $\ln(k_{ET}/k_D)$  en fonction de  $R_{DA}$ .



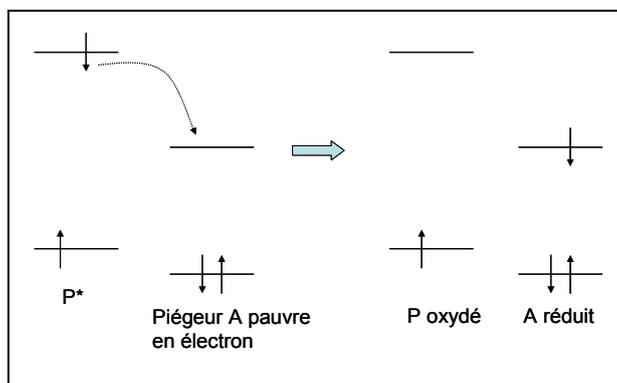
**Figure 1.7.** Efficacité de transfert d'énergie *versus*  $6 \ln R_{DA}$  pour le transfert d'énergie de type Förster et  $2 R_{DA}/L$  pour le transfert d'énergie de type Dexter.

#### 1. 4. 2. 4. 2. Le transfert d'électron de type réducteur ou oxydant.<sup>23</sup>

Un chromophore photosensibilisant P, excité par la lumière, passe dans son état excité  $P^*$  par déplacement d'un électron de son orbitale occupée vers une orbitale vacante de plus haute énergie. Cela implique que dans son état excité la molécule est à la fois un meilleur agent oxydant et un meilleur agent réducteur que ce qu'elle était dans son état fondamental. Il y a ainsi deux types de transfert d'électron, l'un étant oxydant et l'autre, réducteur.



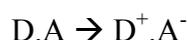
**Figure 1.8.** Transfert d'électron réducteur.



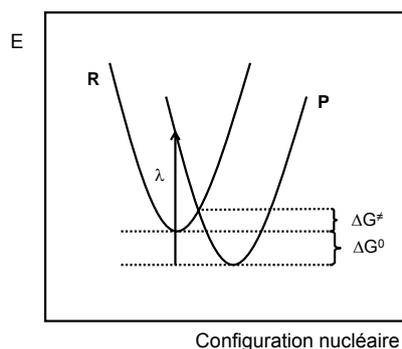
**Figure 1.9.** Transfert d'électron oxydant.

Dans le premier cas,  $P^*$  agit comme un oxydant, il est alors réduit, d'où l'appellation de transfert d'électron réducteur. Dans le second cas, l'électron se trouvant sur l'orbitale la plus haute en énergie du chromophore excité  $P^*$  peut être transféré vers un piègeur A pauvre en électron. Le chromophore  $P^*$  joue alors le rôle d'agent réducteur et est lui-même oxydé d'où un transfert d'électron oxydant. Le type de transfert d'électron qui se produit dépend donc de la nature de l'espèce A qui interagit avec le chromophore  $P^*$ .

La théorie de Marcus peut être utilisée pour des transferts d'électron entre un donneur D et un accepteur A. Considérons un cas général de transfert d'électron unimoléculaire :



D'après le modèle de Marcus, l'énergie potentielle des réactifs R (complexe  $A \cdots D$ ) et des produits P (complexe  $A^- \cdots D^+$ ) est représenté par des paraboles :



**Figure 1.10.** Profil énergétique pour une réaction de transfert d'électron unimoléculaire.

D'après ce modèle, on obtient l'expression suivante pour la constante de vitesse du transfert d'électron, qui est du type Arrhénius :

$$k_{ET} = \kappa \beta \sigma^2 \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \kappa \beta \sigma^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \lambda RT}\right)$$

où  $\Delta G^\ddagger$  est l'énergie libre d'activation,  $\kappa$  est le coefficient de transmission ( $\kappa \ll 1$  pour une interaction faible entre le donneur et l'accepteur et  $\approx 1$  pour une très forte interaction entre les orbitales du donneur et de l'accepteur),  $\Delta G^0$  est l'énergie libre du système,  $\beta \sigma^2$  est une fréquence de collision,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température et  $\lambda$  est l'énergie

de réorganisation (égale à la somme des énergies de réorganisation des molécules  $\lambda_v$  et du solvant  $\lambda_s$ ). L'énergie de réorganisation des molécules, aussi appelé énergie de réorganisation interne, tient compte du changement de géométrie (angles, longueurs de liaisons, ...) entre l'état des réactifs et l'état des produits. L'énergie de réorganisation du solvant, énergie de réorganisation externe, tient compte de la réorientation des dipôles du solvant en réponse à la nouvelle distribution des charges.

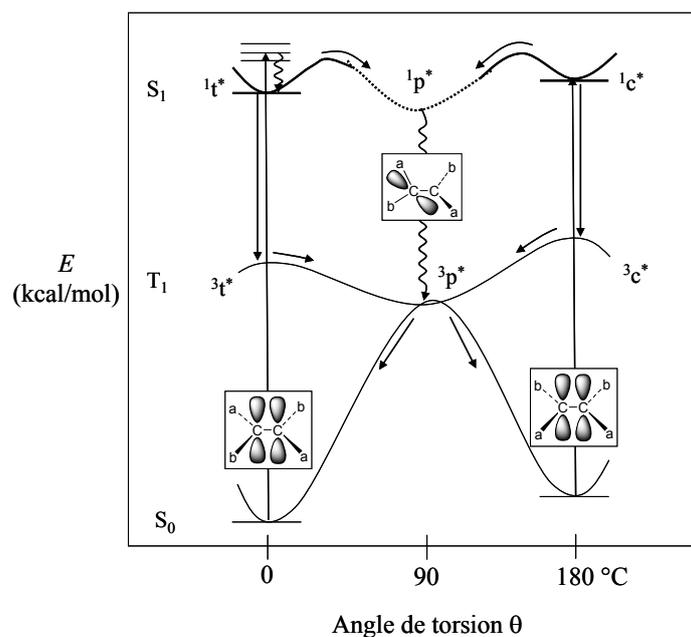
### **1. 4. 3. Réactions mises en jeu lors de la dégradation des oléfines.**

Cette partie s'inscrit dans deux domaines, à savoir la connaissance des structures et des propriétés électroniques et la compréhension des processus réactionnels photoinduits. Nous discuterons ici des mécanismes qui illustrent la réactivité des alcènes à travers les cas les plus fréquemment rencontrés en photochimie organique.

#### **1. 4. 3. 1. La photoisomérisation *cis-trans*.**

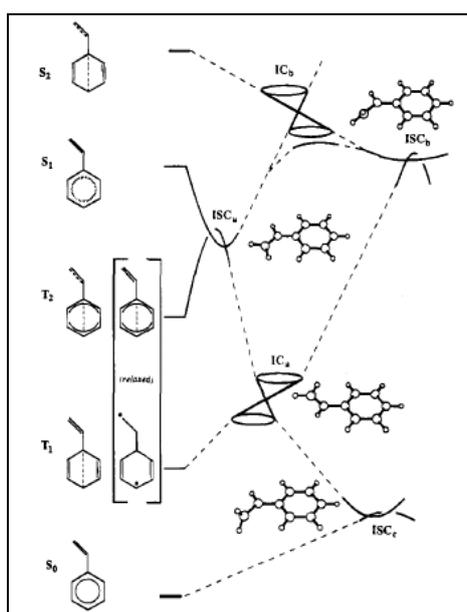
##### **1. 4. 3. 1. 1. Généralités.**

Une réaction photochimique caractéristique des alcènes est l'interconversion des formes isomères *cis* et *trans*, l'isomère *trans* étant thermodynamiquement plus stable que l'isomère *cis*. L'isomérisation des alcènes a lieu via un saut non radiatif d'un état excité à partir duquel les deux carbones  $sp^2$  sont déformés l'un par rapport à l'autre de  $90^\circ$ . Cet état, de géométrie p (perpendiculaire), se réfère à un minimum d'énergie pour les deux états excités singulet et triplet. Nous pouvons représenter schématiquement la courbe d'énergie potentielle simplifiée pour les deux formes isomères à l'état fondamental et excité singulet et triplet :



**Figure 1.11.** Surface d'énergie potentielle pour une double liaison en fonction de l'angle de torsion  $\theta$ .

La figure ci-dessus représente un mécanisme d'isomérisation *cis-trans* où l'isomérisation prend place à travers un état intermédiaire perpendiculaire. Dans le cas du styrène, deux voies d'isomérisation ont été mises en avant par Olivucci, Robb et coll. lors d'une étude d'optimisation de géométrie sur les points les plus bas des surfaces d'énergie potentielle et des calculs de constante de couplage spin-orbite.<sup>24</sup> Ces voies font appel aux processus de conversion interne aux points d'intersection conique des surfaces de potentielles ainsi qu'au croisement inter-système.



**Figure 1.12.** Croisement des surfaces singulet et triplet pour le styrène.

La figure ci-dessus montre que le styrène à l'état excité S1 possède deux points d'intersection S1/T2 importants où le croisement inter-système peut prendre place (ISC<sub>a</sub> et ISC<sub>b</sub>). Le premier a lieu à partir d'une relaxation sans barrière du minimum S1 sous forme planaire et le deuxième à partir de l'état S1 perpendiculaire atteint après passage d'une barrière associée à un croisement entre S2 et S1. Une intersection conique (IC<sub>a</sub>) entre T2 et T1 procure une voie efficace pour générer T1 et par voie de conséquence, le produit d'isomérisation.

Sous irradiation, la composition en isomères *cis* et *trans* à l'état photostationnaire dépend des spectres d'absorption de ces derniers. Cet état est atteint lorsque les vitesses de conversion pour chacun de ces deux processus (*trans*- vers *cis*- et *cis*- vers *trans*-) sont égales. L'état photostationnaire est un pseudo-équilibre dépendant ainsi des rendements quantiques d'isomérisation et des coefficients d'extinction molaire de chacun des isomères selon la relation :

$$\frac{[t]_s}{[c]_s} = \frac{\varepsilon_c \phi_{c \rightarrow t}}{\varepsilon_t \phi_{t \rightarrow c}}$$

#### 1. 4. 3. 1. 2. Exemple du stilbène.

De nombreuses études d'isomérisation *cis-trans* photochimique sont rapportées dans la littérature et les mécanismes et surfaces d'énergie potentielle de ces processus ont été le sujet de fréquentes discussions, le *trans*-stilbène étant le composé modèle le plus étudié.<sup>25,26,27,28,29,30</sup>

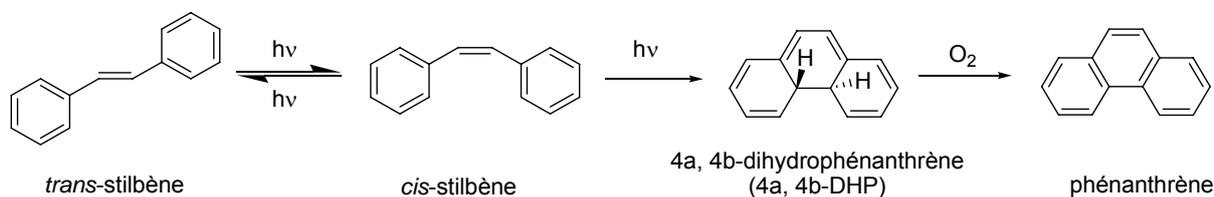


Schéma 1.2. Mécanisme d'isomérisation du stilbène.

Le stilbène est depuis devenu une référence pour l'étude de systèmes plus compliqués, tel le rétinol,<sup>31,32</sup> chromophore de la rhodopsine, et pour la compréhension des effets des différents environnements sur la photoisomérisation. A température ambiante, les formes isomères du stilbène s'interconvertissent *via* l'état excité singulet grâce à une faible

barrière énergétique conduisant à une faible fluorescence ( $\Phi_f = 0,004$  pour le *trans*-stilbène) ainsi qu'une absence de croisement intersystème et de conversion interne. Les données spectroscopiques ont permis d'établir les énergies à l'état triplet et singulet pour le *cis*- et *trans*-stilbène ainsi que pour les états excités perpendiculaires qui sont formés à partir des deux isomères.<sup>33</sup> L'irradiation directe permet l'isomérisation via les états excités singulet<sup>34</sup> en mettant en jeu un état intermédiaire perpendiculaire (état p ou encore appelé état fantôme) pouvant être atteint par les isomères *trans* et *cis*. Saltiel a montré également un effet de la température sur l'isomérisation révélant l'implication d'une faible énergie d'activation (3,5 kcal/mol pour le *trans*-stilbène et < 1 kcal/mol pour le *cis*-stilbène) pour accéder à l'état perpendiculaire<sup>35</sup>. Cette énergie est nécessaire à la conversion de l'état excité initial pour former cette géométrie particulière associée à l'état S<sub>1</sub>. Notons que la photoisomérisation par état triplet peut cependant être conduite par photosensibilisation, l'énergie à l'état triplet du sensibilisateur pouvant jouer un rôle important sur les rapports *cis/trans* à l'état photostationnaire.

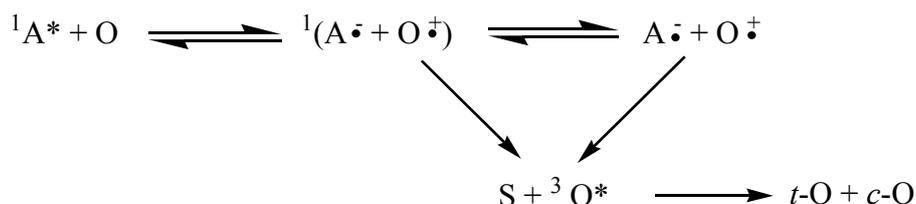
#### 1. 4. 3. 1. 3. La photoisomérisation du *trans*-anéthole.

Bien que le styrène et certains dérivés  $\beta$ -méthylstyrène possèdent des états S<sub>1</sub> de nature  $\pi\pi^*$  similaires à celui du stilbène, ils ont des durées de vie à l'état excité singulet beaucoup plus longues (14,6 ns pour le styrène vs 66 ps pour le *trans*-stilbène dans l'hexane<sup>36</sup>) ainsi que des rendements de fluorescence (0,22 pour le styrène<sup>37</sup>) et de croisement intersystème plus élevés (0,40 pour le styrène<sup>38</sup>). Ces observations ont ainsi laissé présager des barrières énergétiques de rotation autour de la double liaison sur la surface singulet plus élevées ainsi que l'implication d'un mécanisme triplet compétitif lors des réactions de photoisomérisation.<sup>39</sup> Les données photophysiques concernant le *cis*- et *trans*-anéthole sont présentées dans le tableau ci-dessous :

	<i>trans</i> -anéthole	<i>cis</i> -anéthole
$\Phi_f^a$	0,57	0,30
$\tau(S)^b$ (ns)	8,5 (7,2)	6,1
$\tau(T)$ (ns)	30	/
$\Phi_{isc}^c$	0,29 (0,20)	/
$\Phi_{iso}^d$	0,12	0,06

**Tableau 1.1.** Données photophysiques du *cis*- et *trans*-anéthole.<sup>40,41</sup> <sup>a</sup> Rendement quantique de fluorescence pour *t*-A 10<sup>-4</sup> M dans l'hexane déaéré à  $\lambda_{\text{excitation}} = 266$  nm. <sup>b</sup> Durées de vie à l'état excité singulet pour *t*-A 10<sup>-4</sup> M dans l'hexane et l'acétonitrile (valeur entre parenthèse). <sup>c</sup> Rendement quantique de croisement intersystème dans l'hexane et l'acétonitrile (valeur entre parenthèse). <sup>d</sup> Rendements quantique de photoisomérisation pour une irradiation directe (313 nm) dans une solution d'acétonitrile déaérée.

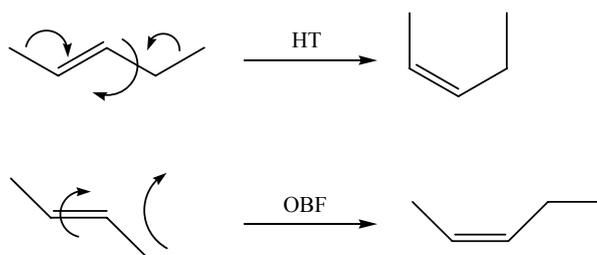
Dans le cas du *trans*-anéthole, Lewis et coll. ont déterminé une énergie d'activation égale à 5,6 kcal/mol dans l'hexane ( $E_a = 4,2$  kcal/mol dans l'acétonitrile) et proposé un mécanisme d'isomérisation essentiellement triplet à température ambiante,<sup>42</sup> basé sur la non-dépendance de  $k_{\text{iso}}$  en fonction de la température, *via* un état intermédiaire perpendiculaire de structure biradical-1,2.<sup>43</sup> Ils ont également montré que cet état triplet pouvait être atteint en présence d'un accepteur d'électron, générant un radical cation anéthole. A travers une rotation libre des spins, l'anéthole peut se recombiner par transfert d'électron en retour vers un état excité triplet :<sup>44</sup>



**Figure 1.13.** Formation d'un état triplet excité d'une oléfine (O) en présence d'un accepteur d'électron (A) *via* un transfert d'électron inverse.

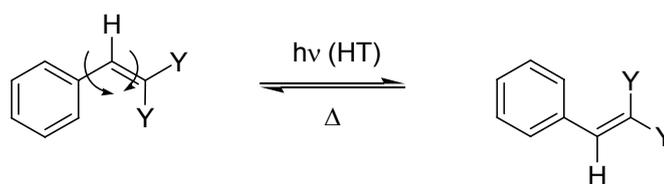
#### 1. 4. 3. 1. 4. Mécanisme d'isomérisation photoinduite.

Bien que l'isomérisation *cis-trans* de dérivés de l'éthylène ait été étudiée pendant longtemps, de récents calculs *ab initio* et de nouvelles expériences ont permis de proposer de nouveaux mécanismes d'isomérisation. La théorie faisait valoir un mécanisme par rotation d'une liaison (« one-bond-flip », OBF), impliquant la relaxation de l'état excité perpendiculaire à travers un mécanisme adiabatique. Afin de résoudre certains problèmes expérimentaux inconsistants avec cette théorie, Liu et Asato ont proposé en 1985 un nouveau mécanisme, la photoisomérisation par Hula-Twist (HT)<sup>45,46,47</sup> s'appliquant à des polyènes confinés dans un milieu rigide. Ce mécanisme implique la rotation concertée de la double liaison C=C et de la liaison simple C-C adjacente, visant à réduire le volume nécessaire associé au mécanisme OBF :

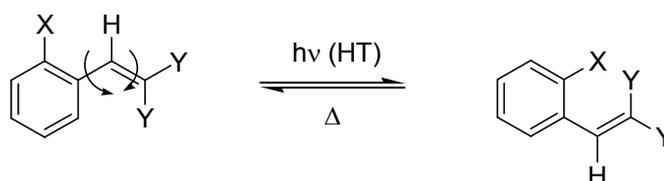


**Figure 1.14.** Mécanismes d'isomérisation par « Hula-Twist » et « One-Bond-Flip ».

Ce mécanisme s'est depuis généralisé à d'autres systèmes organiques plus petits<sup>48, 49,50</sup> et peut coexister avec le mécanisme OBF à basse température. Dans le cas du styrène, étant donné l'impossibilité de distinguer le produit d'isomérisation du composé de départ (figure 1.15), Liu a pu mettre en évidence un mécanisme HT sur des dérivés styréniques ortho-substitués à basse température<sup>51</sup> (figure 1.16) :



**Figure 1.15.** Isomérisation par Hula-Twist du styrène.



**Figure 1.16.** Isomérisation HT de dérivés styréniques o-substitués.

Au regard des énergies d'activation d'isomérisation de divers styrènes déterminées par Lewis et Zuo,<sup>52</sup> Liu propose également l'implication d'un mécanisme HT. Cependant aucune étude n'a encore à ce jour mis en évidence l'existence d'un mécanisme d'isomérisation par Hula-Twist à basse température pour le *trans*-anéthole.

### 1. 4. 3. 2. La photocycloaddition [2+2].

#### 1. 4. 3. 2. 1. Généralités.

Les réactions de photocycloaddition sont caractérisées par la formation de deux nouvelles liaisons  $\sigma$ . Les termes suprafacial et antarafacial sont employés pour décrire la nature du recouvrement des orbitales durant les réactions de cycloaddition.

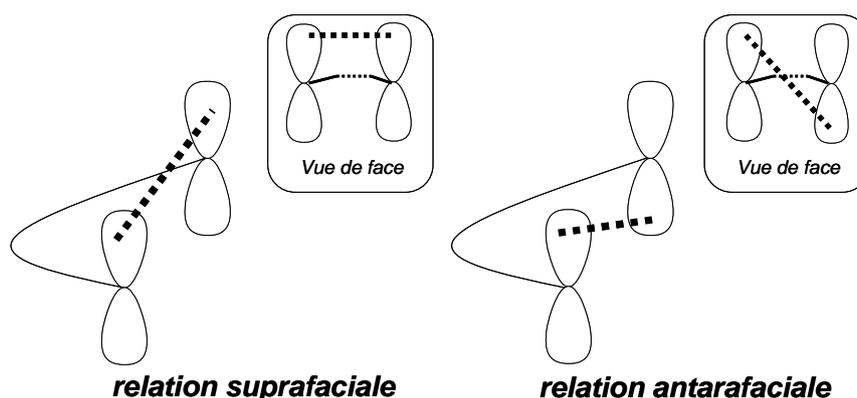


Figure 1.17. Liaisons suprafaciale et antarafaciale lors des réactions de cycloaddition.

Selon les règles de sélections pour les cycloadditions photochimiques concertées, seules sont autorisées les cycloadditions supra-supra, supra-antara et antara-antara, dépendant du nombre d'électron impliqué. Dans le cas d'une addition concertée [2+2], seules seront autorisées les liaisons supra-supra et antara-antara. En théorie, les réactions de cycloaddition concertées ne possèdent pas d'intermédiaires et se limitent aux réactions impliquant 4q électrons à l'état excité singulet. De nombreux exemples de cycloaddition [2+2] stéréospécifique, c'est-à-dire avec rétention de la configuration des alcènes de départ, s'appuient sur cette seule interprétation, comme c'est le cas pour le 2-butène :<sup>53</sup>

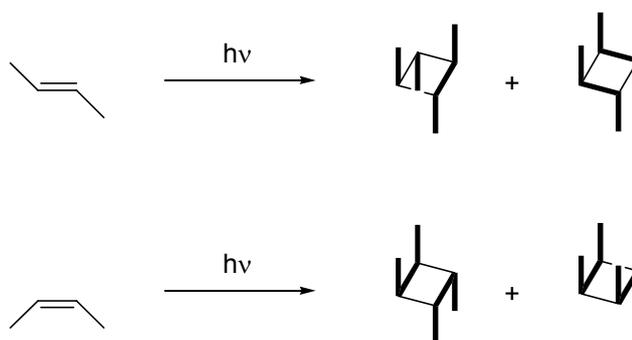
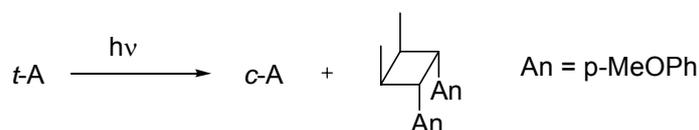


Figure 1.18. Photocycloaddition du *cis*- et *trans*-butène avec rétention de configuration.

En réalité, un nombre important de cycloadditions photochimiques met en jeu des intermédiaires tels que les diradicaux, les zwitterions et les exciplexes/excimères.<sup>54,55</sup> En général, les réactions de cycloaddition et d'isomérisation étant compétitives, plus grande sera la barrière énergétique de rotation de la double liaison, plus facile sera l'addition bimoléculaire.

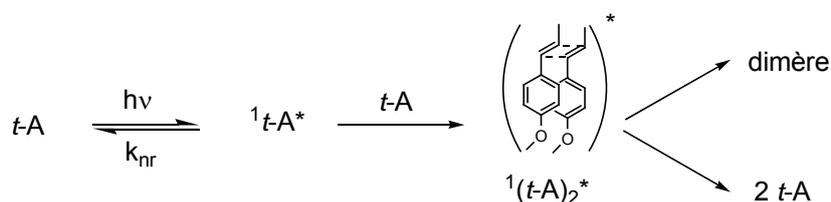
### 1. 4. 3. 2. 2. Dimérisation du *trans*-anéthole.

Les réactions de cycloaddition du *trans*-anéthole ont été initialement étudiées par Nozaki.<sup>56</sup> Sous irradiation directe dans le cyclohexane, l'isomère *cis* est obtenu avec le dimère *syn* tête à tête présenté ci-dessous :



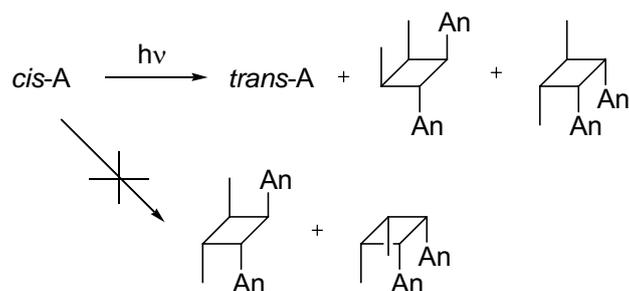
**Schéma 1.3.** Photodimérisation du *trans*-anéthole sous irradiation directe.

Ce dimère est le seul obtenu même à des taux de conversion du *trans*-anéthole supérieurs à 50%. Des résultats identiques ont été obtenus dans l'acétonitrile. La formation préférentielle de dimère *syn* a pu être également rapportée dans le cas d'irradiation directe du styrène<sup>57</sup> et de son dérivé *p*-méthoxy.<sup>58</sup> Au contraire du styrène, la photosensibilisation à l'état triplet du *trans*-anéthole par la benzophénone inhibe la réaction de dimérisation allant dans le sens d'un mécanisme singulet. La préférence pour la formation d'un dimère *syn* sous irradiation directe est attribuée à la formation d'un intermédiaire excimère singulet avec un recouvrement maximal des orbitales  $\pi$  :



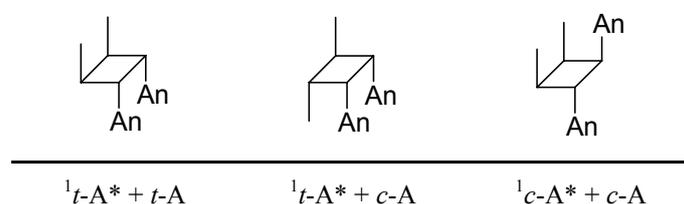
**Schéma 1.4.** Dimérisation du *trans*-anéthole avec un intermédiaire excimère.

Des études mécanistiques sur la dimérisation du *cis*-anéthole ont montré que cet isomère formait également un dimère de type *syn* ainsi qu'un dimère de type *anti* :



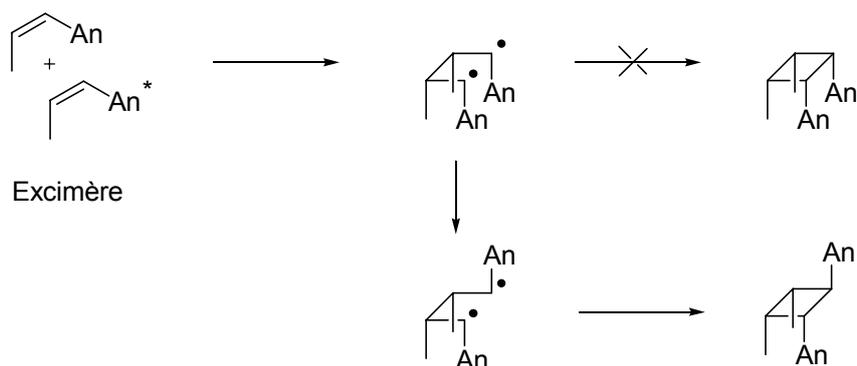
**Schéma 1.5.** Photodimérisation du *cis*-anéthole.

La structure de ces dimères a pu être assignée aux états excités et fondamentaux des formes *cis* et *trans* de l'anéthole :<sup>40</sup>



**Tableau 1.2.** Formation des dimères de l'anéthole par cycloaddition  $[2_s+2_s]$ .

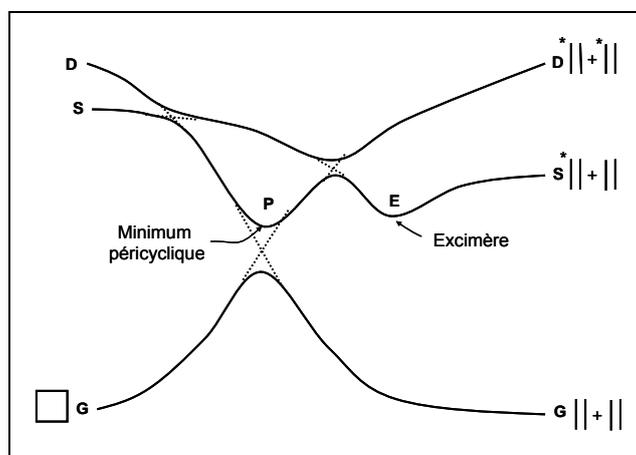
Notons que dans le cas particulier du dimère  $(1\alpha,2\beta,3\alpha,4\alpha)$ -1,2-bis(4-méthoxyphényl)-3,4-diméthylcyclobutane, un mécanisme faisant intervenir un second intermédiaire biradical-1,4 est proposé où une réorganisation a lieu suite à un encombrement stérique :



**Schéma 1.6.** Formation d'un dimère à partir d'un excimère.

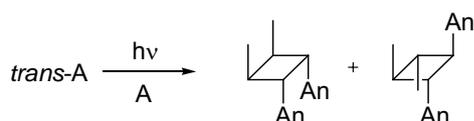
Ce mécanisme s'appuie sur un modèle théorique où l'excimère, formé par association de l'alcène à l'état excité et de l'alcène à l'état fondamental, doit surmonter une faible barrière

thermique dans le but d'atteindre un second intermédiaire, appelé le minimum péricyclique, intermédiaire commun aux réactions de cycloaddition et de cycloréversion :<sup>59</sup>



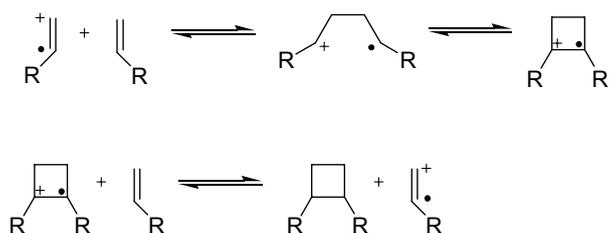
**Figure 1.19.** Schéma des surfaces d'énergie potentielle pour une cycloaddition [2+2] pour l'état fondamental (G), singulet (S) et doublement excité (D). E est l'excimère et P est le minimum péricyclique.

Un nouveau dimère peut être également obtenu en présence d'un accepteur d'électron générant le radical cation anéthole.<sup>60,61,62</sup> Comme précédemment indiqué, le radical cation peut donner lieu à des réactions d'isomérisation par un transfert d'électron inverse mais il peut également engendrer des réactions de dimérisation,<sup>63,64</sup> réactions d'autant plus efficace que la concentration en anéthole initiale est grande et que le solvant est polaire.<sup>44</sup>



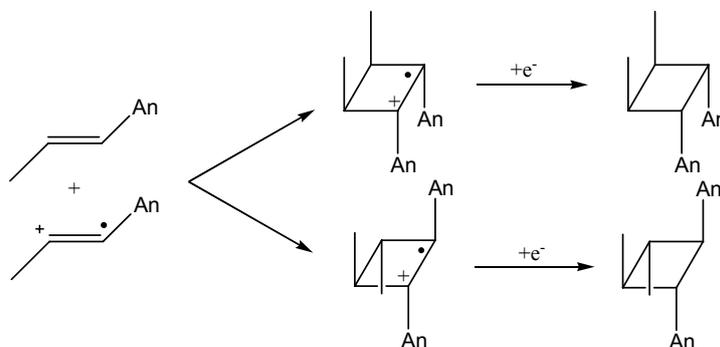
**Schéma 1.7.** Photodimérisation du *trans*-anéthole en présence d'un accepteur d'électron.

Selon le mécanisme proposé par Ledwith,<sup>65,66</sup> le dimère résulte de la formation d'un radical cation acyclique-1,4 qui est en équilibre avec le radical cation cyclobutane :



**Schéma 1.8.** Mécanisme de dimérisation d'un alcène radical cation avec un alcène neutre.

Bien que la présence d'un radical cation acyclique-1,4 soit supportée par l'expérience, Bauld et Coll.<sup>67,68</sup> ont proposé un second mécanisme menant au radical cation cyclobutane mais par un mécanisme concerté  $[\pi_s^2 + \pi_s^1]$ . Dans le cas du *trans*-anéthole, nous pouvons retenir le schéma général suivant :



**Schéma 1.9.** Dimérisation du *trans*-anéthole via la formation d'un radical cation cyclobutane.

### 1. 4. 3. 3. La photooxydation.

#### 1. 4. 3. 3. 1. Introduction.

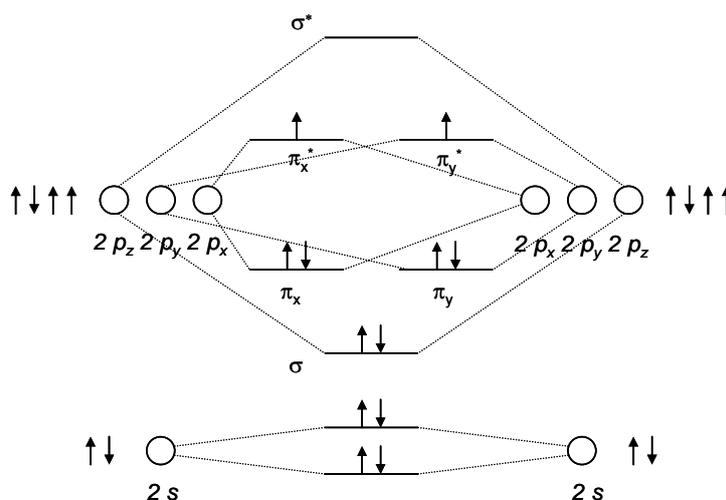
Au même titre que les réactions précédemment décrites, l'oxydation de composés contenus dans les aliments ou boissons peut causer des pertes nutritionnelles, perturber les propriétés organoleptiques, modifier la couleur ou encore produire des composés secondaires toxiques. Les réactions d'oxydation peuvent être formées par l'oxygène triplet diradicalaire ainsi que par l'oxygène singulet non radicalaire. L'oxydation par l'oxygène triplet a été largement étudiée afin d'améliorer la stabilité oxydative des aliments et est maintenant bien comprise grâce aux efforts concertés des universités et des industries. La recherche sur l'oxygène singulet est cependant plus récente bien que son rôle dans les réactions d'oxydation soit très significatif de part une vitesse d'oxydation beaucoup plus rapide que pour l'oxygène à l'état triplet.

C'est en 1867 que Fritzsche rapporte pour la première fois la réaction de l'oxygène singulet lorsqu'il observe la formation d'un précipité dans une solution de 2,3-benzanthracène exposée à la lumière et à l'oxygène.<sup>69</sup> A ce moment, la nature du réactif et du produit est encore inconnue et la réaction ne provoquera que peu d'intérêt jusqu'aux travaux de Dufraisse et Windaus 60 ans plus tard. La structure de l'oxygène singulet restera le sujet de débat

jusqu'à ce que Foote établisse sans équivoque son identité en 1968.<sup>70</sup> L'importance des réactions de l'oxygène singulet a depuis été reconnue en biochimie, chimie organique, chimie alimentaire et chimie environnementale et en médecine.<sup>71</sup> Outre son rôle dans les réactions de photo-oxydation, l'oxygène conduit également à la désexcitation des états excités par collision, inhibant la luminescence (phénomène d'inhibition) de diverses molécules organiques.<sup>72</sup> La molécule d'oxygène présente ainsi des caractéristiques électroniques très particulières et il convient tout d'abord d'étudier cette molécule.

### 1. 4. 3. 3. 2. Etats électronique de l'oxygène.

La molécule d'oxygène O<sub>2</sub> possède 12 électrons : quand toutes les orbitales liantes et non liantes sont occupées, il reste deux électrons qu'il faut placer dans les orbitales antiliantes de plus basse énergie ( $\pi_x^*$  et  $\pi_y^*$ ). Dans l'état fondamental, un de ces électrons occupe l'orbitale  $\pi_x^*$  et l'autre orbitale  $\pi_y^*$  ; leurs spins sont parallèles : ceci minimise l'interaction électrostatique et donne un état fondamental triplet, symbolisé par  $^3\Sigma_g^-$  (figure 1.20).



**Figure 1.20.** Diagramme électronique de l'oxygène à l'état fondamental ( $^3\Sigma_g^-$ ).

En raison du caractère triplet de son état fondamental, l'oxygène non excité est paramagnétique et sa présence facilite les processus impliquant un changement de multiplicité. Les deux premiers états excités de l'oxygène sont des états singulets dont les énergies sont 22,5 kcal.mol<sup>-1</sup> (94,3 kJ.mol<sup>-1</sup>) et 37,5 kcal.mol<sup>-1</sup> (157,0 kJ.mol<sup>-1</sup>) pour les états  $^1\Delta_g$  et  $^1\Sigma_g^+$  respectivement.<sup>73</sup> Les transitions  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  et  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  étant interdites, les états singulets excités de l'oxygène ont des temps de vie très longs. En solution, on estime que ces temps de vie sont respectivement de l'ordre de 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-8</sup> secondes, pour  $^1\Delta_g$  et  $^1\Sigma_g^+$

respectivement. L'oxygène singulet, espèce non radicalaire, réagit avec des non radicaux, des molécules à l'état singulet, et des composés riches en électrons possédant des doubles liaisons.

### 1. 4. 3. 3. 3. Chimie de l'oxygène singulet avec les oléfines.

Les interactions de l'oxygène singulet avec diverses oléfines ont été largement étudiées.<sup>74,75,76</sup> Trois principales voies sont possibles à  $^1\text{O}_2$  en solution, comme il est indiqué sur la figure suivante :

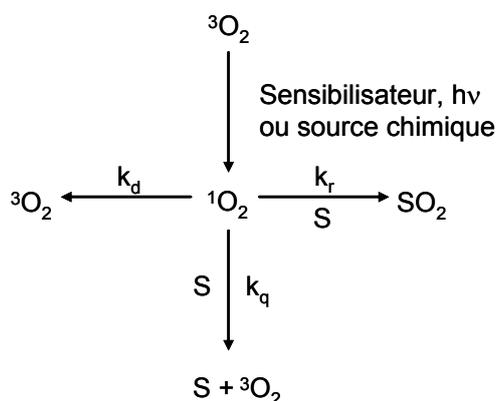
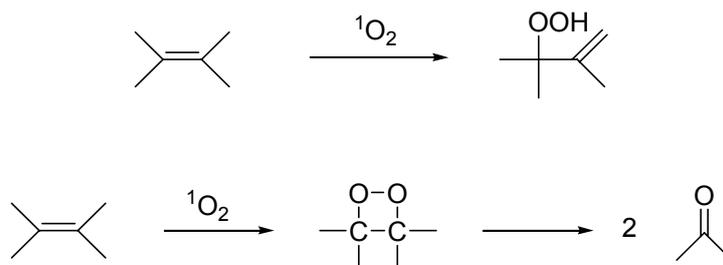


Figure 1.21. Réactivité de l'oxygène singulet en solution.

Deux de ces trois voies dépendent de la présence de substrat (S) :  $k_q$  (inhibition non réactive) et  $k_r$  (oxydation du substrat par  $^1\text{O}_2$ ). La troisième voie, quant à elle, est une désexcitation non radiative,  $k_d$ , et dépend du solvant.<sup>77</sup> Deux mécanismes d'inhibition sont connus, l'un faisant appel à un transfert d'énergie avec certains composés possédant des énergies à l'état triplet très basses<sup>78</sup> et l'autre impliquant la formation d'un complexe de transfert de charge entre un substrat riche en électron et  $^1\text{O}_2$  permettant le retour à l'oxygène triplet via un croisement intersystème.<sup>79</sup>

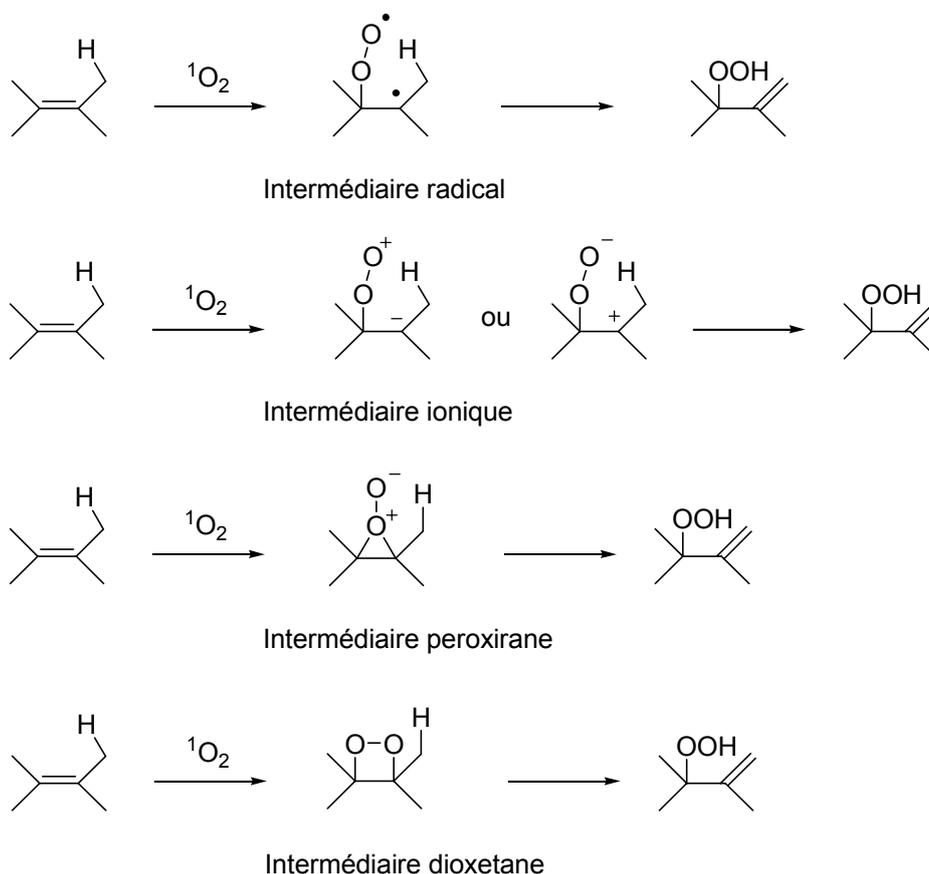
L'oxygène singulet participe aux réactions d'oxydation des oléfines selon deux voies distinctes, l'une formant l'hydroperoxyde allylique et l'autre un dioxétane relativement instable qui peut se cliver et donner des fragments carbonyles (schéma 1.10) :



**Schéma 1.10.** Formation d'hydroperoxyde allylique et de dioxétane à partir d'oléfine.

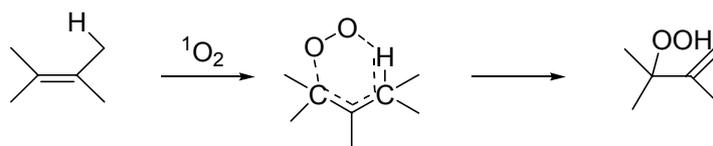
❖ Formation d'hydropéroxyde allylique :

Divers mécanismes ont été proposés faisant intervenir différents intermédiaires, radical, ionique, peroxirane ou dioxétane<sup>80</sup> comme indiqué sur la figure suivante :



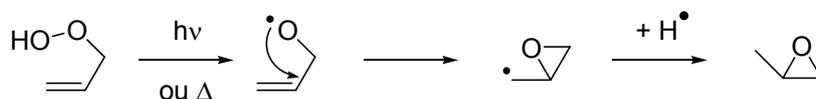
**Schéma 1.11.** Mécanismes possibles d'addition de l'oxygène sur les oléfines.

Cependant, un mécanisme semble bien accepté par la plupart des auteurs, celui-ci plaide pour l'addition concertée de type « ène » de l'oxygène sur l'oléfine :<sup>81,82</sup>



**Schéma 1.12.** Formation d'hydroperoxyde allylique par un mécanisme de type « ène » (ou réaction de Schenck).

Bien qu'il ait été montré sans équivoque la formation d'époxyde par photooxydation d'oléfine par des processus radicalaires sans l'intervention d'hydroperoxydes allyliques,<sup>83</sup> Jefford et Rimbault<sup>84</sup> ont montré que la forme radicalaire alkoxy allylique pouvait, par cyclisation, former l'époxyde :

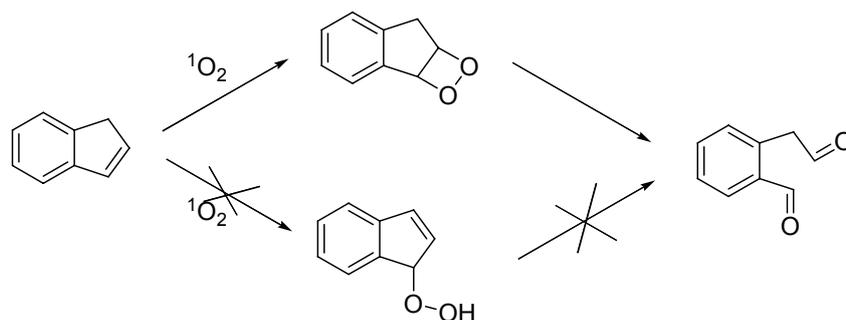


**Schéma 1.13.** Formation d'époxyde par réarrangement d'hydroperoxyde allylique.

Ce réarrangement devra être gardé à l'esprit lors de considération de mécanismes réactionnels.

❖ Formation de dioxétane 1,2 :

Bien que la formation de dioxétane ait été suggérée, il aura fallu attendre 1968 pour que cet intermédiaire soit isolé.<sup>85</sup> Il était en effet supposé que les fragments carbonyles apparaissent lors de réactions de photooxydation par des réactions secondaires à partir d'un hydroperoxyde allylique initialement formé. Sa présence en tant qu'intermédiaire devient vérifiable lors de la réaction de photooxydation sensibilisée de l'indène conduisant à un dialdéhyde :<sup>86</sup>



**Schéma 1.14.** Photooxydation de l'indène.

En général, les dioxétanes clivent thermiquement<sup>87</sup> ou photochimiquement.<sup>88</sup> Deux mécanismes ont été suggérés pour cette décomposition. Le premier mécanisme postule pour un clivage simultané des liaisons oxygène - oxygène et carbone - carbone de manière concertée pour générer directement le produit excité électroniquement.<sup>89</sup> Le second mécanisme suggère, quant à lui, un mécanisme par étape où un biradical-1,4 est formé par clivage de la liaison oxygène - oxygène, suivi par un double  $\beta$ -clivage pour produire les fragments carbonyles :<sup>90</sup>

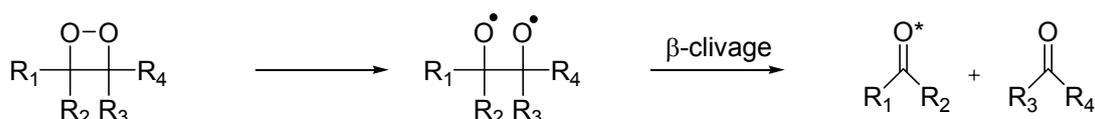


Schéma 1.15. Décomposition par étape des dioxétanes.

La découverte des dioxétanes en tant qu'intermédiaires réactionnels lors de la cycloaddition  $[2\pi + 2\pi]$  d'oxygène singulet avec des oléfines riches en électron a entraîné des développements intéressants concernant la chimie de l'oxygène singulet durant ces dernières années à travers leur propriété de chemiluminescence engendré par leur décomposition.<sup>91</sup>

#### 1. 4. 3. 3. 4. Photooxydation du *trans*-anéthole.

Les premières études d'autooxydation de l'anéthole ont été rapportées par Milas en 1930 où il observe la formation d'anisaldéhyde, d'acide anisique, d'acétaldéhyde et d'acide acétique via un intermédiaire dioxétane.<sup>92</sup> Plus récemment, Lewis observa la formation d'anisaldéhyde ainsi que de la forme époxyde de l'anéthole en absence et en présence d'accepteurs d'électron tels le 9-cyanoanthracène, le 9,10-dicyanoanthracène et le 1,4-dicyanobenzène :<sup>44</sup>

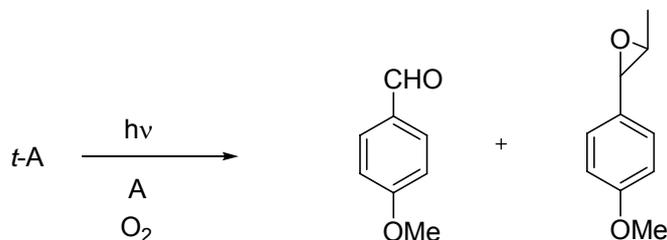
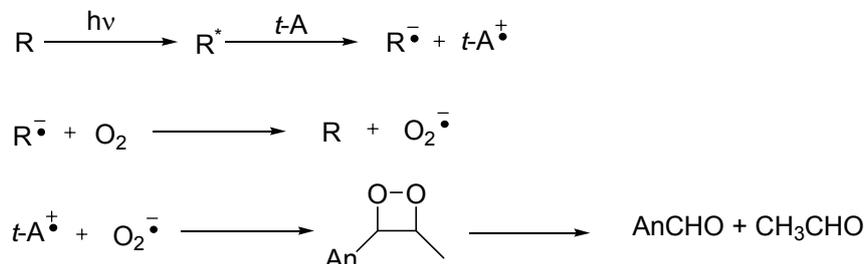


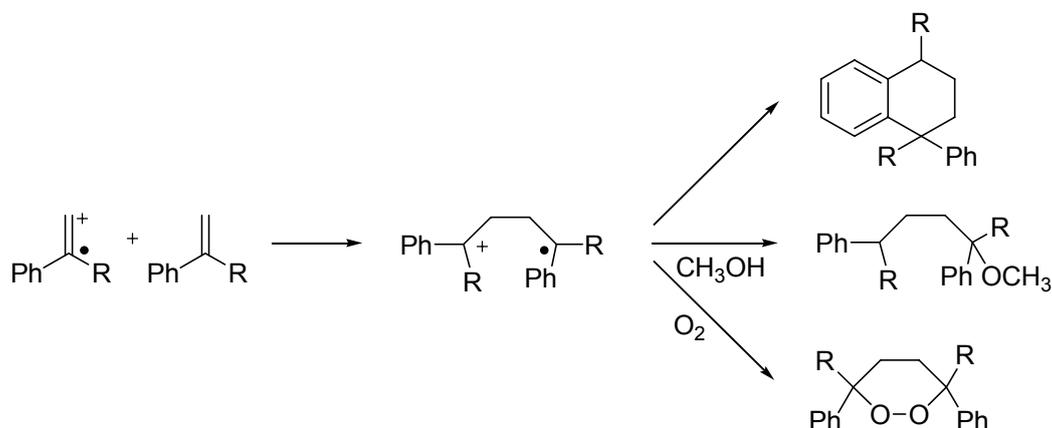
Schéma 1.16. Photooxydation du *trans*-anéthole en présence d'un accepteur d'électron A.

S'appuyant sur les études de Foote,<sup>93</sup> il propose la formation de l'aldéhyde par un clivage oxydatif du dioxétane, bien que non détecté, formé par le radical cation anéthole avec l'ion superoxyde ; ce dernier étant lui-même généré par second transfert d'électron du radical anion accepteur à O<sub>2</sub> :



**Schéma 1.17.** Photooxydation du *trans*-anéthole via un intermédiaire dioxétane en présence d'un accepteur d'électron R.

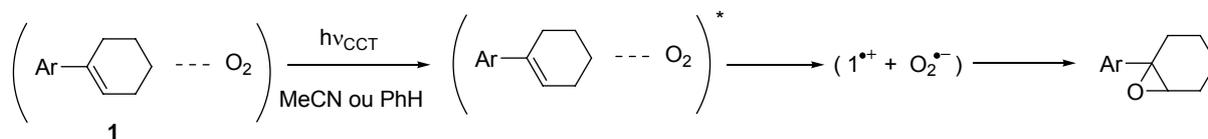
Un autre mécanisme est proposé par Gollnick et Schnatterer<sup>94</sup> et par Mattes et Farid<sup>95</sup> pour expliquer la formation de 1,2-dioxane stable à partir de 1,1-diaryl oléfines :



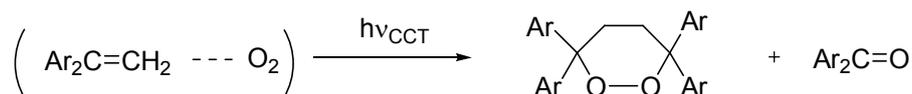
**Schéma 1.18.** Formation d'un dioxétane à partir de 1,1-diaryl oléfines.

La formation du produit de photooxydation à partir du 4-méthoxystyrène, le 4-méthoxybenzaldéhyde, a été étudiée par Tokumaru et coll.<sup>96</sup> A l'instar des études menées par Lewis, il propose la formation du radical cation et de l'anion superoxyde par excitation de la bande du complexe de transfert de charge généré entre le 4-méthoxystyrène et l'oxygène moléculaire dans un solvant polaire. De la même manière, il observe la formation de forme époxyde après transfert d'électron photoinduit du complexe de transfert de charge à l'état excité sur des 1-arylcyclohexenes.<sup>97</sup> Quelques années après, Kojima montre la formation d'un

dioxétane à partir également d'un complexe de transfert de charge entre un 1,1-diaryléthène et l'oxygène.<sup>98</sup>



**Schéma 1.19.** Photoréactivité d'un complexe de transfert de charge entre le 1-arylcyclohexène et l'oxygène.



**Schéma 1.20.** Photoréactivité du complexe de transfert de charge entre un 1,1-diaryléthène et l'oxygène.

La formation de complexes de transfert de charge est une voie extrêmement intéressante menant aussi bien à la forme dioxétane qu'époxyde selon la nature du réactif.

- <sup>1</sup> B. Le Bourhis, *Propriétés biologiques de l'anéthole, principe aromatique des plantes anisées*, Maloine S.A, **1973**, Paris.
- <sup>2</sup> G. S. Wiberg, H.L. Trenholm, B. B. Coldwell, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1970**, *16*, 718.
- <sup>3</sup> J. Axelrod, *Biochem. J.* **1956**, *63*, 634.
- <sup>4</sup> A. B. Swanson, E. C. Miller, J. A. Miller, *Biochem. Biophys. Acta.* **1981**, *673*, 504.
- <sup>5</sup> S. A. Sangster, J. Caldwell, R. L. Smith, P. B. Farmer, *Fd. Chem. Toxicol.* **1984**, *22*, 695.
- <sup>6</sup> S. A. Sangster, J. Caldwell, R. L. Smith, *Fd. Chem. Toxicol.* **1984**, *22*, 707.
- <sup>7</sup> Y. Nakagawa, T. Suzuki, *Biochem. Pharmacol.* **2003**, *66*, 63.
- <sup>8</sup> R.S. Freire, S. M. Morais, F. E. A. Catunda-Junior, D. C. S. N. Pinheiro, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 4353.
- <sup>9</sup> C. Marcus, P. Lichtenstein, *J. Agric. Food. Chem.* **1982**, *30*, 563.
- <sup>10</sup> G. B. N. Chainy, S. K. Manna, M. M. Chaturverdi, B. B. Aggarwall, *Oncogene.* **2000**, *1*, 2943.
- <sup>11</sup> C. Ghelardini, N. Galeotti, G. Mazzanti, *Planta. Med.* **2001**, *67*, 564.
- <sup>12</sup> B. S. Reddy, *Prev. Med.* **1996**, *25*, 48.
- <sup>13</sup> S. J. Stohs, T. A. Lawson, L. Anderson, E. Bueding, *Mech. Ageing. Develop.* **1986**, *37*, 137.
- <sup>14</sup> E. Nagababu, N. Lakshmaiah, *Biochem. Pharmacol.* **1992**, *43*, 2393.
- <sup>15</sup> A. Rivaton, J. L. Gardette, B. Mailhot, S. Morlat-Therlas, *Macromol. Symp.* **2005**, *225*, 129.
- <sup>16</sup> Y. Hirahara, H. Ueno, K. Nakamuro, *J. Health Sci.* **2001**, *47*, 129.
- <sup>17</sup> F. M. Pirisi, P. Cabras, V. L. Garau, M. Melis, E. Secchi, *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 2417.
- <sup>18</sup> J.P. Da Silva, L. F. V. Ferreira, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2849.
- <sup>19</sup> G. Cosa, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 263.
- <sup>20</sup> B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2002**, Weinheim.
- <sup>21</sup> D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- <sup>22</sup> T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7.
- <sup>23</sup> M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 365.
- <sup>24</sup> M.J. Bearpark, M. Olivucci, S. Wilsey, F. Bernardi, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6944.
- <sup>25</sup> G. N. Lewis, T. T. Magel, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2973.
- <sup>26</sup> S. Malkin, E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2482.
- <sup>27</sup> H. Stegemeyer, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2555.
- <sup>28</sup> G. S. Hammond, J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4983.
- <sup>29</sup> J. Saltiel, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2515.
- <sup>30</sup> G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3197.
- <sup>31</sup> N.-H. Jensen, R. Wilbrandt, R. V. Bensasson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7877.
- <sup>32</sup> R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 396.
- <sup>33</sup> H. Görner, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1835.
- <sup>34</sup> J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1036.
- <sup>35</sup> J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6394.
- <sup>36</sup> E. H. Ellison, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2757.
- <sup>37</sup> A. L. Lyons Jr., N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3177.
- <sup>38</sup> R. Bonneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2921.

- <sup>39</sup> F. D. Lewis, D. M. Bassani, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7523.
- <sup>40</sup> F. D. Lewis, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8660.
- <sup>41</sup> R. A. Caldwell, C. V. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6174.
- <sup>42</sup> F. D. Lewis, D. M. Bassani, R. A. Caldwell, D. J. Unett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10477.
- <sup>43</sup> T. Ni, R. A. Caldwell, L. A. Melton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 457.
- <sup>44</sup> F. D. Lewis, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8664.
- <sup>45</sup> R. S. H. Liu, D. T. Browne, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 42.
- <sup>46</sup> R. S. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 555.
- <sup>47</sup> R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4536.
- <sup>48</sup> W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4178.
- <sup>49</sup> L. -Y. Yang, R. S. H. Liu, N. L. Wendt, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9378.
- <sup>50</sup> A. M. Müller, S. Lochbrunner, W. E. Schmid, W. Fuß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 505.
- <sup>51</sup> G. Krishnamoorthy, A. E. Asato, R. S. H. Liu, *Chem. Commun.* **2003**, 2170.
- <sup>52</sup> F. D. Lewis, X. Zuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2046.
- <sup>53</sup> H. Yamazaki, R. J. Cvetanović, R. S. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2198.
- <sup>54</sup> J. J. McCullough, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 811.
- <sup>55</sup> F. Müller, J. Mattay, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 99.
- <sup>56</sup> H. Nozaki, I. Otani, R. Noyori, M. Kawanisi, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2183.
- <sup>57</sup> W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1916.
- <sup>58</sup> M. Kojima, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2889.
- <sup>59</sup> R. A. Caldwell, D. Creed, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 45.
- <sup>60</sup> L. J. Johnston, N. P. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6564.
- <sup>61</sup> L. J. Johnston, N. P. Schepp, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 71.
- <sup>62</sup> M. S. Workentin, N. P. Schepp, L. J. Johnston, D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1141.
- <sup>63</sup> N. P. Schepp, L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6895.
- <sup>64</sup> N. P. Schepp, L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10330.
- <sup>65</sup> A. Ledwith, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 133.
- <sup>66</sup> R. A. Crellin, A. Ledwith, *Macromolecules* **1975**, *8*, 93.
- <sup>67</sup> N. L. Bauld, R. Pabon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 633.
- <sup>68</sup> N. L. Bauld, D. J. Bellville, R. Pabon, R. Chelsky, G. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2378.
- <sup>69</sup> W. Adam, M. Prein, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 275.
- <sup>70</sup> C. S. Foote, S. Wexlar, W. Ando, R. Higgins, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 975.
- <sup>71</sup> P. Poulet, R. Chabrier, T. Schunck, *J. Opt.* **1997**, *28*, 252.
- <sup>72</sup> N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin / Cummings, **1978**, Menlo Park.
- <sup>73</sup> D. R. Kearns, *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 395.
- <sup>74</sup> L. E. Manring, R. C. Kanner, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4707.
- <sup>75</sup> B. M. Monroe, *J. Chem. Phys.* **1978**, *82*, 15.
- <sup>76</sup> C. S. Foote, R. W. Denny, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5168.
- <sup>77</sup> P. R. Ogilby, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2069.

- <sup>78</sup> C. S. Foote, R. W. Denny, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6233.
- <sup>79</sup> A. A. Gorman, I. Hamblett, C. Lambert, B. Spencer, M. C. Standen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8053.
- <sup>80</sup> A. A. Frimer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 359.
- <sup>81</sup> A. Nickon, W. L. Mendelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3921.
- <sup>82</sup> A. Nickon, J. F. Bagli, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1498.
- <sup>83</sup> N. Shimizu, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4193.
- <sup>84</sup> C. W. Jefford, C. G. Rimbault, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1908.
- <sup>85</sup> H. A. O'Neal, W. H. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6553.
- <sup>86</sup> W. Fenical, D. R. Kearns, P. Radlick, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3396.
- <sup>87</sup> W. H. Richardson, F. C. Montgomery, M. B. Yelvington, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7525.
- <sup>88</sup> P. A. Burns, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4339.
- <sup>89</sup> D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6554.
- <sup>90</sup> T. Wilson, D. E. Golan, M. S. Harris, A. L. Baumstark, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1086.
- <sup>91</sup> L. A. MacManus-Spencer, D. E. Latch, K. M. Kroncke, K. McNeill, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 1200.
- <sup>92</sup> N. A. Milas, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 739.
- <sup>93</sup> L. E. Manring, J. Eriksen, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4275.
- <sup>94</sup> K. Gollnick, A. Schnatterer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 185.
- <sup>95</sup> S. L. Mattes, S. J. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7356.
- <sup>96</sup> M. Kojima, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3863.
- <sup>97</sup> M. Kojima, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3331.
- <sup>98</sup> M. Kojima, A. Ishida, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2211.



## *CHAPITRE 2*

### *- PHOTO-VIEILLISSEMENT DU TRANS-ANÉTHOLE -*

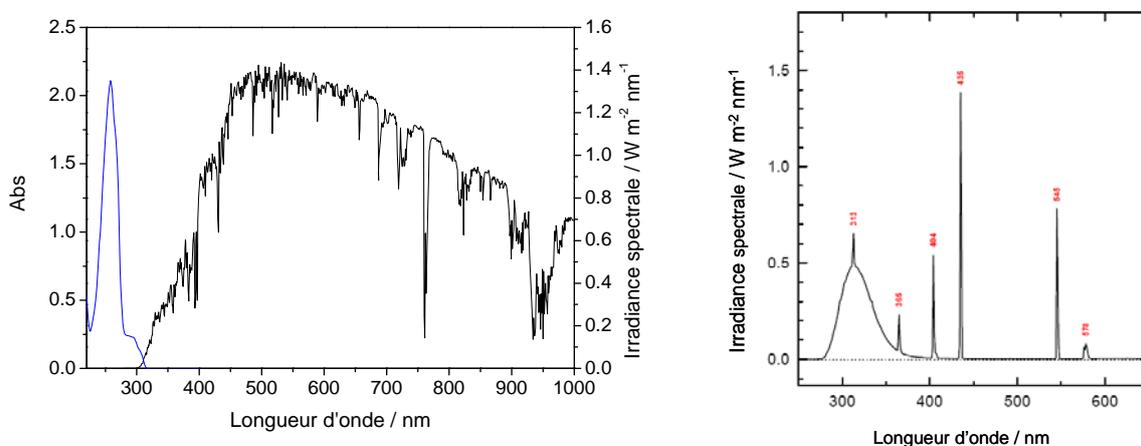


## 2. 1. Introduction.

Les boissons anisées contenant du *trans*-anéthole sont sensibles à la lumière : l'irradiation prolongée y provoque une évolution rapide et défavorable, très nettement perceptible au nez et à la bouche et les boissons anisées ont alors un « goût de lumière ». Toutefois, le verre des bouteilles, aujourd'hui opaque aux UV permet de limiter ces effets et de déguster sans crainte une bouteille restée exposée au jour. Quoi qu'il en soit, l'utilisation de verre transparent reste un défi scientifique au regard de la qualité des boissons contenant des composés photosensibles. Ce chapitre s'intéresse à la détermination et la caractérisation des divers photoproduits formés lors de l'irradiation d'une solution hydroalcoolique de *trans*-anéthole.

## 2. 2. Spectre d'absorption.

Afin d'éprouver le caractère photosensible du *trans*-anéthole dans le domaine spectral solaire, nous avons réalisé son spectre d'absorption dans l'éthanol :



**Figure 2.1.** (à gauche) Spectre solaire terrestre ASTM G173-03 et spectre d'absorption du *trans*-anéthole dans l'éthanol. Le spectre ASTM G173 représente l'irradiation du spectre solaire terrestre. (à droite) Spectre d'émission d'une lampe fluorescente à cathode froide.

Le *trans*-anéthole possède une forte bande d'absorption à 258 nm pour la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la bande  $S_0 \rightarrow S_2$  ainsi qu'une bande plus large correspondant à la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  centrée autour de 300 nm et s'étalant jusqu'à 320 nm. Le *trans*-anéthole présente une faible absorption à la lumière solaire, cependant suffisante pour engendrer des photoproduits et altérer les propriétés organoleptiques. Bien que la polarité de la double liaison soit plus

polaire après absorption d'un photon, aucun effet hypsochrome n'a été observé en présence d'un solvant apolaire tel l'hexane.

Les coefficients d'absorption molaire des isomères *cis*- et *trans*- de l'anéthole ont été déterminés aux maxima d'absorption. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Isomère	Abs	
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<i>trans</i> -	258	22930
	300	1860
<i>cis</i> -	258	16490
	300	660

**Tableau 2.1.** Maximum d'absorption et coefficients d'absorption molaire du *trans*- et *cis*-anéthole dans l'éthanol.

## 2. 3. Caractérisation des photoproduits.

### 2. 3. 1. Introduction.

Afin de caractériser les photoproduits du *trans*-anéthole dans une solution hydroalcoolique, les échantillons ont été placés dans des tubes en pyrex afin de limiter les irradiations à des longueurs d'ondes supérieures à 300 nm. Les irradiations ont été effectuées à des proportions variables en éthanol / eau à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression de 450 W. Des analyses en GC/MS (Ionisation par impact électronique) ainsi qu'en ESI-MS (Ionisation par électrospray) et APCI-MS (Ionisation chimique à pression atmosphérique) par injection directe et couplées à la chromatographie liquide ont été mises en œuvre afin de caractériser les photoproduits. Ces deux dernières techniques d'ionisation sont des techniques d'ionisation douces. C'est pourquoi elles mettent principalement en évidence la présence de pics moléculaires à M et M+1, résultats de la protonation des molécules. Certaines fragmentations peuvent être obtenues en jouant sur les paramètres d'ionisation. Un exemple de spectre GC/MS du *trans*-anéthole irradié dans une solution alcoolique est présenté ci-dessous :

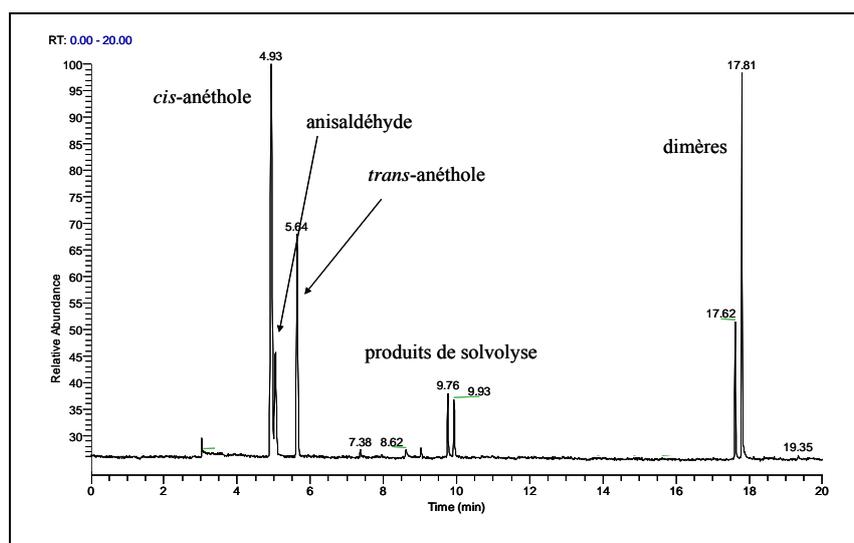
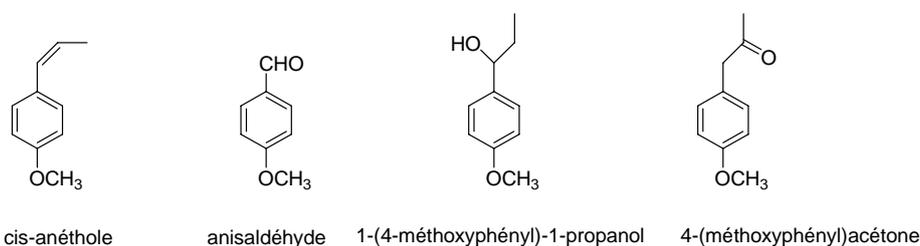


Figure 2.2. Spectre GC/MS du *trans*-anéthole irradié 8 heures dans 100 % EtOH.

Dans un premier temps, les solutions commerciales d'anisaldéhyde, de 1-(4-méthoxyphényl)-1-propanol, de 4-(méthoxyphényl)acétone ainsi que le *cis*-anéthole obtenu après isolation par chromatographie liquide préparative au Centre de Recherche Pernod-Ricard ont permis d'identifier certains photoproduits par comparaison des temps de rétention et des spectres de masse. Ces composés sont présentés ici :

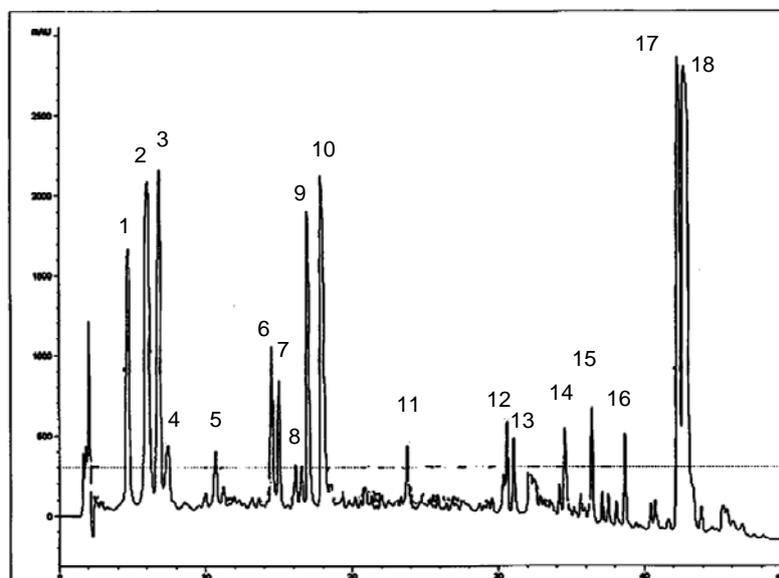


## 2. 3. 2. Détermination structurale des espèces photoproduites après séparation par chromatographie liquide à l'échelle préparative.

### 2. 3. 2. 1. Isolation par HPLC préparative.

Nous avons poursuivi la détermination structurale des espèces photoproduites par irradiation du *trans*-anéthole. Ces dernières ont été obtenues après séparation au préalable par chromatographie liquide à l'échelle préparative au centre de recherche Pernod-Ricard. Les photoproduits étudiés sur le chromatogramme ci-dessous résultent d'une irradiation d'une longue durée du *trans*-anéthole dans le but d'obtenir le maximum de produits de dégradation.

Ainsi, des espèces provenant d'une photochimie secondaire peuvent être observées. Un milieu aéré alcoolique et hydroalcoolique a été utilisé afin de favoriser aussi bien les produits de photosolvation, de photohydratation, de photooxydation et de photodimérisation.



**Figure 2.3.** Photoproduits détectés après séparation par chromatographie liquide à l'échelle préparative. Conditions : phase mobile A, eau acidifiée pH 4,6 et B : acétonitrile, flux : 28 mL/min, colonne : 250 mm × 21,2 mm Zorbax SB C-18 (7µm) Agilent à Tamb, gradient : t = 0min à t = 5min 20% (v/v) B, t = 40min à t = 45 min 78% (v/v) B, t = 55 min à t = 60min 100% (v/v) B, détection UV à 230 nm.

18 fractions ont pu être collectées. Ces fractions ont été préalablement extraites avec de l'éther diéthylique et lavées avec de l'eau afin de d'éliminer les résidus du mélange tampon présent dans la phase éluante. Des analyses RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , 1D et 2D ainsi que des analyses par spectrométrie de masse par injection directe et couplée à la chromatographie en phase gazeuse ont été entreprises. Le tableau ci-dessous regroupe chacune des fractions et leurs analyses potentiellement utiles selon la technique (représenté par une croix). Il est important de noter que les analyses GC/MS montrent que certaines fractions comportent plusieurs composés rendant très difficile l'interprétation des spectres RMN et des spectres de masse.

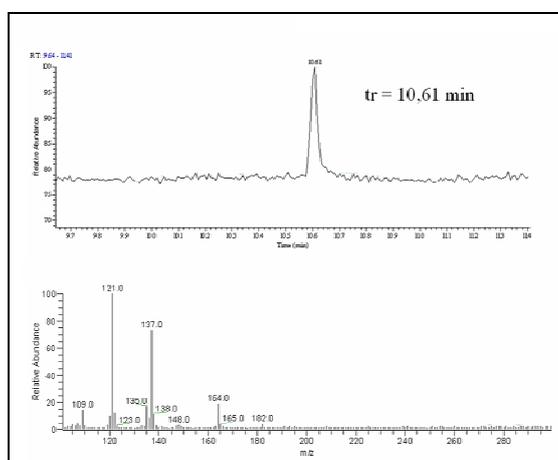
N° de fraction	Techniques analytiques					MS (EI) par injection directe	
	RMN <sup>1</sup> H	RMN <sup>13</sup> C, DEPT 90, DEPT 135	RMN 2D (COSY, HMQC, HMBC)	GC/MS (EI)	masse nominale		
					masse nominale	masse exacte	
1	x			x	x	x	
2	x	x	x	x	x	x	
3	x	x	x	x	x	x	
4							
5	x			x	x		
6							
7				x	x		
8				x	x	x	
9	x			x	x	x	
10	x	x		x	x		
11							
12	x			x	x	x	
13					x	x	
14	x			x	x	x	
15	x			x	x	x	
16				x	x		
17	x			x	x	x	
18	x	x	x	x	x		

**Tableau 2.2.** Techniques employées pour l'analyse structurale des photoproduits préalablement séparés par chromatographie liquide à l'échelle préparative.

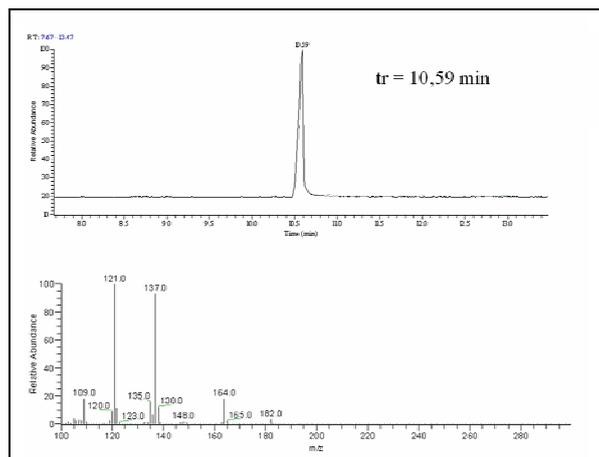
Nous constatons que les fractions 4, 6 et 11 ne seront pas analysables de part leur très faible concentration. Enfin, nombre de fraction présume l'existence d'espèces polymériques. La réaction de photopolymérisation sera étudiée ultérieurement.

### 2. 3. 2. 2. Identification des photoproduits 1 et 2.

L'identification des photoproduits provenant des fractions 1 et 2 a pu être réalisée. Ces deux composés présentant des spectres de masse identiques et des temps de rétention très proches, la formation de stéréoisomères a été formulée.

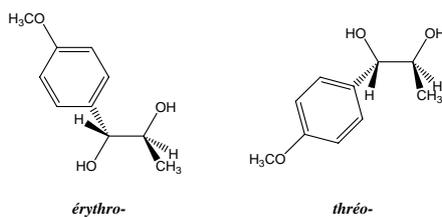


**Figure 2.4.** Spectres GC/MS (ionisation par impact électronique) du composé n°1.



**Figure 2.5.** Spectres GC/MS (ionisation par impact électronique) du composé n°2.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT 90, DEPT 135, COSY, HMQC et HMBC de ces composés sont en accord avec la formation des formes thréo- et érythro- du 4-(1,2-dihydroxypropane)anisole :



La spectrométrie de masse haute résolution permet de confirmer la nature de ces deux stéréoisomères possédant une masse exacte identique à 182,094294 de formule  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

### 2. 3. 2. 3. Identification du composé n°3.

De même que précédemment, la détermination du photoproduit numéroté **3** a été basée sur l'interprétation des spectres RMN proton et carbone ainsi que sur l'étude comparative du spectre de masse à celui provenant d'une base de donnée.

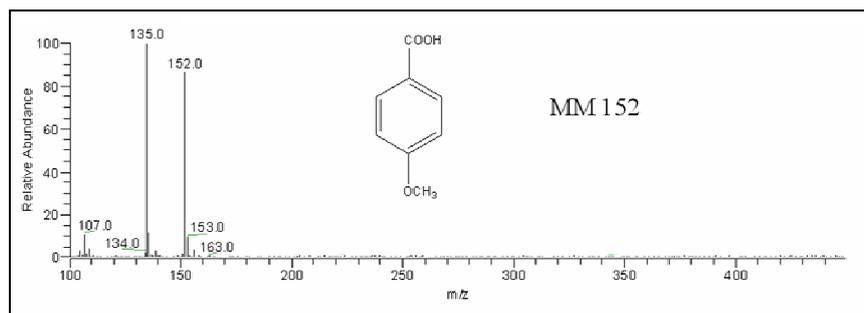


Figure 2.6. Spectre de masse du composé n°3.

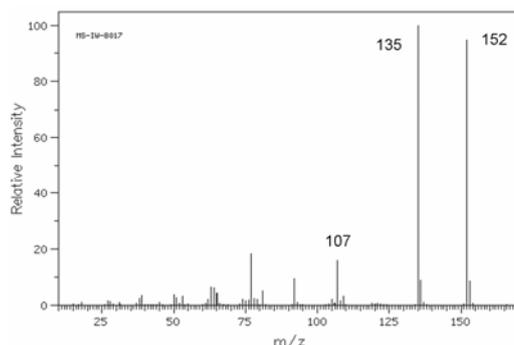
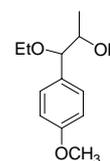


Figure 2.7. Spectre de masse de l'acide anisique (source : National Institute of Advanced Industrial Science and Technology - <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>).

Notons que l'analyse MS haute résolution (masse exacte : 152,047344) est en accord avec un composé de formule  $C_8H_8O_3$  (acide anisique).

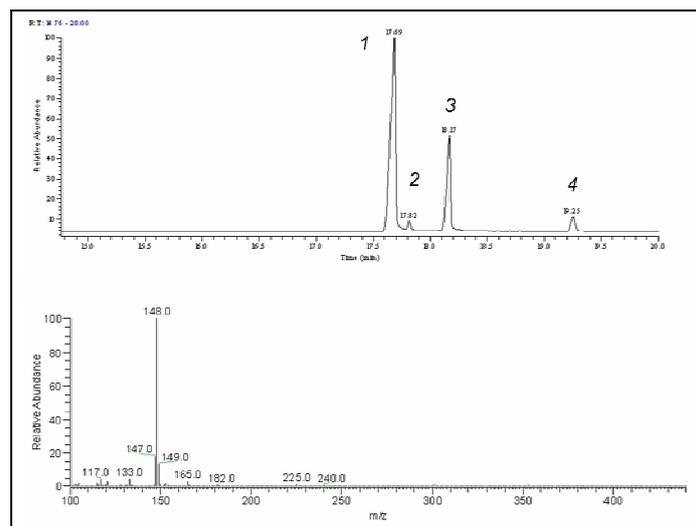
### 2. 3. 2. 4. Identification des composés 9 et 10.

Les chromatogrammes des fractions 9 et 10 obtenus par analyse GC/MS présentent des temps de rétention similaires ( $t_R = 9,84$  et  $9,97$  min dans les conditions expérimentales) et des spectres de masse de grande similitude. Il a ainsi été supposé deux composés stéréoisomères, hypothèse qui avait été faite pour les composés numérotés **1** et **2**. L'interprétation des spectres RMN est venue confirmer la nature de ces composés, à savoir les formes stéréoisomères du 4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole.



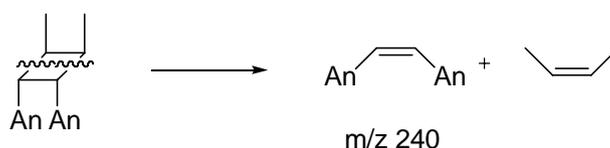
### 2. 3. 2. 5. Identification des composés présents dans la fraction 18.

L'injection en GC/MS de la fraction n°18 a permis de mettre en évidence la présence de 4 dimères.



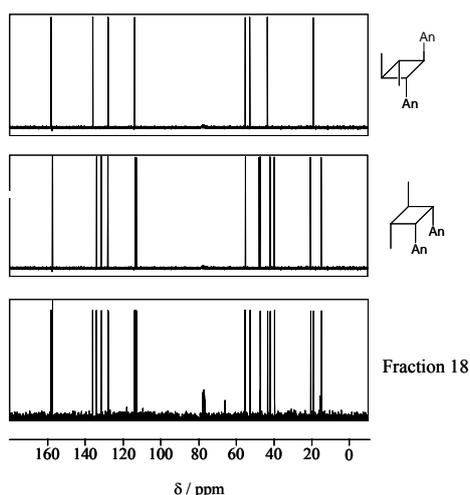
**Figure 2.8.** Spectre GC/MS de la fraction 18.

L'observation du pic présent à  $m/z$  égale à 240 (faible mais en proportion équivalente à celle observée par Lewis et Kojima<sup>1</sup>) provenant de la rétrocyclisation asymétrique (voir ci-dessous) pour chacun des dimères nous permet d'affirmer que nous sommes en présence de 4 dimères tête à tête. Lewis et Kojima ont isolé ou synthétisé chacun des dimères tête à tête. Nous nous sommes appuyés sur les données RMN  $^{13}\text{C}$  pour attribuer chacun des pics. Nous avons pu ainsi caractériser 2 dimères parmi les 4 présents, les derniers étant en trop faible quantité pour être observés en RMN du carbone.



**Schéma 2.1.** Rétrocyclisation asymétrique d'un dimère tête à tête.

Afin de mieux rendre compte de la présence des dimères, les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de chacun des deux dimères ont été représentés selon les données fournies par Lewis et Kojima puis comparées aux déplacements chimiques obtenus pour la fraction 18.

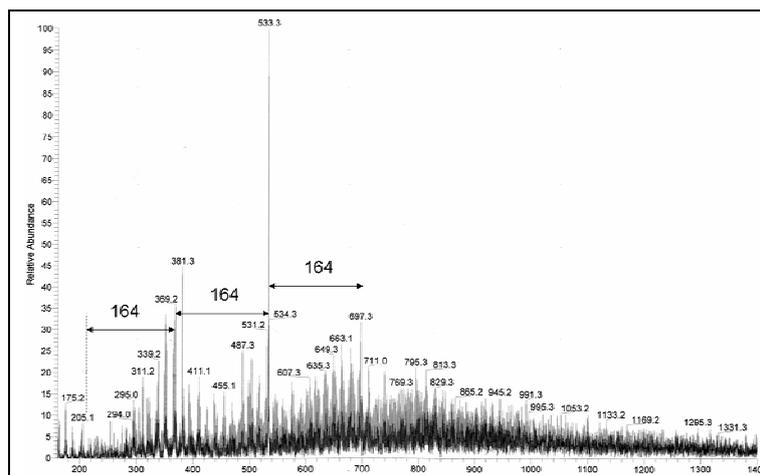


**Figure 2.9.** Comparaison des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de dimère tête à tête avec la fraction 18.

Le  $(1\alpha,2\beta,3\alpha,4\beta)$ -1,2-bis(4-méthoxyphényl)-3,4-diméthylcyclobutane et le  $(1\alpha,2\alpha,3\alpha,4\beta)$ -1,2-bis(4-méthoxyphényl)-3,4-diméthylcyclobutane sont des photoproduits formés lors de l'irradiation du *trans*-anéthole. La structure des autres dimères sera attribuée lors de l'étude cinétique de photodégradation du *trans*-anéthole au point suivant.

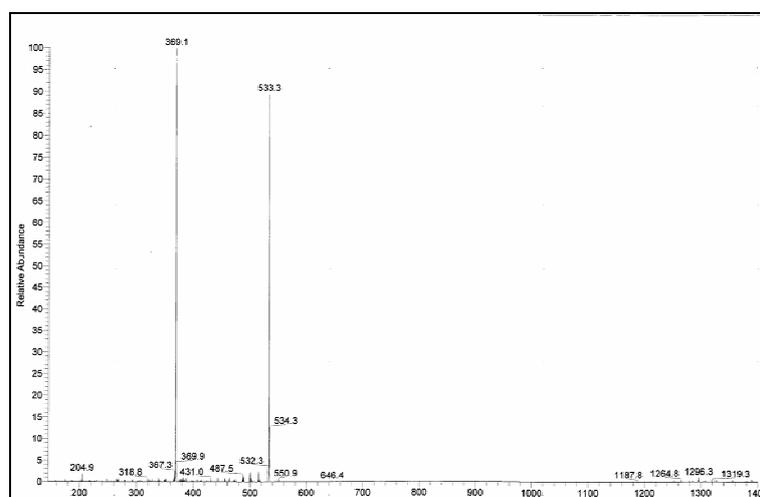
### 2. 3. 2. 6. Identification de polymères.

Après un long temps d'irradiation, la quantité totale de photoproduits mesurée en GC/MS tend à diminuer, effet d'autant plus marqué pour des proportions en eau élevées. Certains articles ont reporté la formation de polymères comme étant responsable de ce phénomène sans toutefois les caractériser. A cet effet, nous avons préparé diverses solutions de *trans*-anéthole à  $10^{-2}\text{M}$  dans une solution hydroalcoolique aérée et dégazée par barbotage d'argon. Ces solutions ont été irradiées un temps nécessaire à l'observation de composés insolubles. Les solutions 100% EtOH n'entraînent aucune formation de ces composés. La formation de ces composés provient donc essentiellement de *trans*-anéthole agrégé, c'est-à-dire formé après émulsion spontanée. Après évaporation du solvant, le solide ainsi obtenu a été solubilisé dans du THF et analysé en spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray (ESI) et/ou avec ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). La présence ou l'absence d'oxygène mènent à la formation de composés de natures différentes. Les spectres sont présentés ci-dessous :



**Figure 2.10.** Spectre de masse (ESI) du composé insoluble obtenu par irradiation du *t*-A dans 5% EtOH/ 95% H<sub>2</sub>O aérée.

Des motifs répétitifs de masse 164 ayant été relevés, nous avons souhaité confirmer ces fragments par spectrométrie de masse en tandem (MS-MS) comme indiqué sur les schémas suivants :



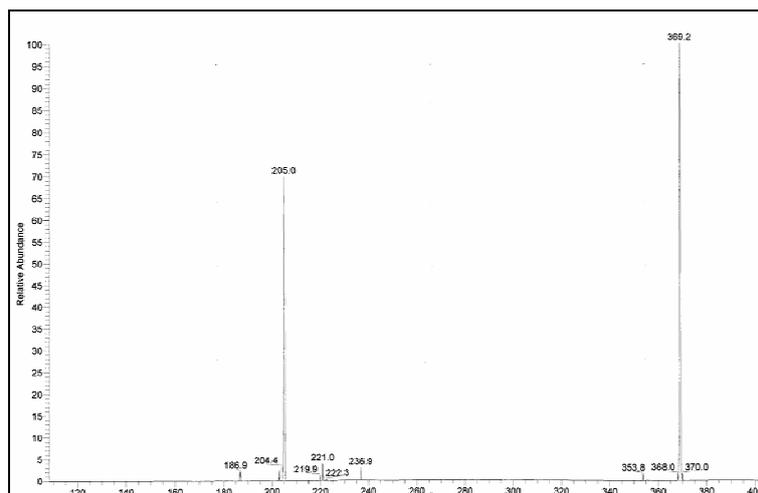
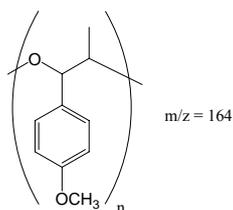


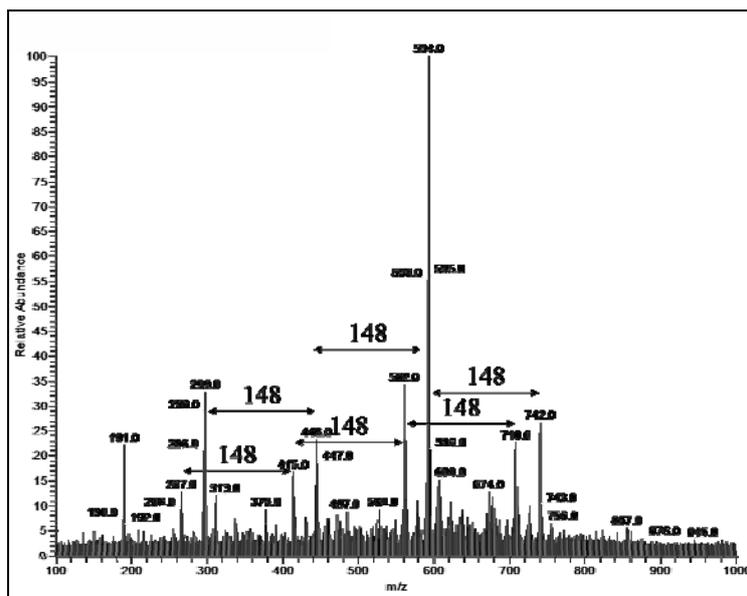
Figure 2.11. Spectres de masse en tandem.

Ces fragments viennent valider l'existence d'oligomères, formés probablement par des molécules d'anéthole reliées entre elles par des ponts oxygène comme indiqué sur le schéma suivant :



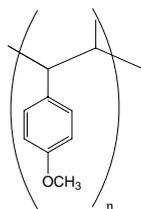
La nature de cet oligomère laisse présager l'existence de la forme époxyde comme intermédiaire réactionnel de la polymérisation du *trans*-anéthole, la photopolymérisation cationique à partir d'époxyde étant assez bien connue. Ce mécanisme sera discuté au chapitre 4.

Contrairement au composé oligomérique obtenu en présence d'oxygène et analysé par ESI, l'oligomère formé en absence d'oxygène a, quant à lui, été caractérisé par APCI. Le spectre est présenté ci-dessous :



**Figure 2.12.** Spectre APCI du composé insoluble obtenu par irradiation du *t*-A dans 40% EtOH/ 60% H<sub>2</sub>O déaérée.

Au vu des fragments obtenus, nous pouvons considérer l'oligomère suivant :



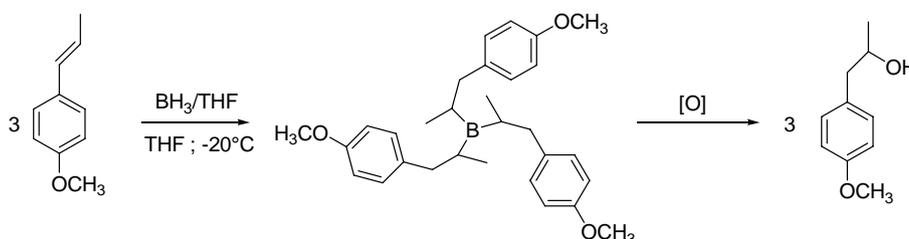
Ainsi, en milieu agrégé, deux voies de polymérisation interviennent selon la présence ou l'absence d'oxygène. En présence d'O<sub>2</sub>, un mécanisme anionique ou cationique est vraisemblablement mis en jeu à partir de la forme époxyde de l'anéthole tandis qu'en absence d'O<sub>2</sub>, un mécanisme radicalaire semble être la voie privilégiée. Ces mécanismes seront discutés ultérieurement.

### 2. 3. 3. Détermination structurale des photoproduits *via* leur synthèse.

Afin de poursuivre et valider l'identification des photoproduits du *trans*-anéthole, la synthèse de divers composés a été entreprise. La stratégie de synthèse de ces derniers s'est orientée vers les produits potentiels de photohydratation, de photooxydation et de photosolvolyse.

### 2. 3. 3. 1. Synthèse du 1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol par hydroboration de Brown.

L'hydroboration est une addition des diboranes ou des borohydrures complexes sur les liaisons multiples en l'occurrence les oléfines conduisant alors à des dérivés trialkylboranes<sup>2</sup>. D'une façon générale, c'est une addition *cis*- (ou addition *syn*-) de type anti-Markovnikov. La régiosélectivité peut être améliorée en utilisant des dialkylboranes très encombrés. L'utilisation de complexe de diméthylsulfide borane  $\text{BH}_3\text{S}(\text{CH}_3)_2$  ne s'étant pas révélée efficace, nous avons ainsi envisagé un complexe borane-tétrahydrofurane. Les conditions standard consistent en une réaction à deux étapes avec hydroboration dans le THF à  $-20^\circ\text{C}$  suivie d'une hydrolyse oxydante ( $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}_2$ ) pour former l'alcool correspondant :

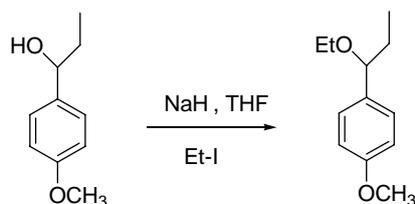


**Schéma 2.2.** Formation du 1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol par hydroboration suivie d'une hydrolyse oxydante.

Les analyses GC/MS ont permis de montrer que ce composé n'était pas un photoproduit du *trans*-anéthole contrairement à son homologue alcool de type Markovnikov.

### 2. 3. 3. 2. Synthèse du 4-(1-éthoxypropane)anisole.

La synthèse de Williamson des éthers est basée sur la réaction de substitution nucléophile entre un alcoolate et un halogénure. La nucléophilie de l'alcoolate est exaltée par l'utilisation d'un solvant dipolaire aprotique comme le DMSO ou le DMF. La méthode est particulièrement efficace lorsque le substrat est un halogénure primaire. Nous avons dans un premier temps entrepris la synthèse dans le DMF avec le carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en tant que base. Comme les alcoolates sont à la fois nucléophiles et basiques, le produit d'élimination (le *trans*-anéthole) a été obtenu majoritairement selon un mécanisme E2 au détriment du produit de la substitution nucléophile  $\text{S}_\text{N}2$ . Suite à cette réaction compétitive, la réaction a été réalisée en présence d'une autre base forte, l'hydrure de sodium.

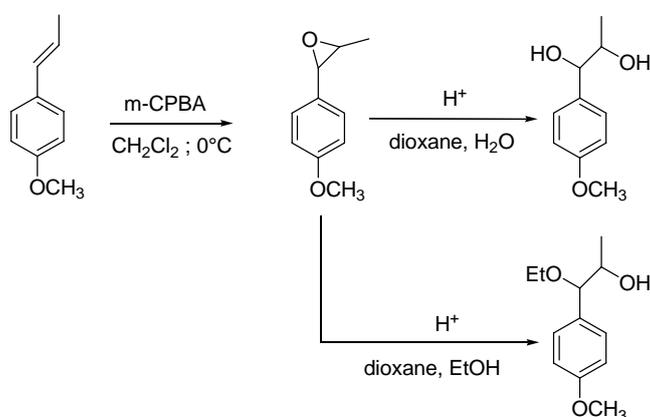


**Schéma 2.3.** Synthèse de Williamson du 4-(1-éthoxypropane)anisole.

Une distillation conduit au produit pur avec un bon rendement et permet d'identifier le 4-(1-éthoxypropane)anisole comme étant un produit de photodégradation du *trans*-anéthole.

### 2. 3. 3. 3. Synthèse des formes *thréo*- et *érythro*- du 4-(1,2-dihydroxypropane)anisole et du 4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole.

Ces espèces ont été synthétisées à partir de la forme époxyde du *trans*-anéthole par hydrolyse par catalyse acide. Un intermédiaire carbocation est impliqué dans ce processus permettant l'hydratation de type *syn*- et *anti*- et la formation des deux formes stéréoisomères *thréo*- et *érythro*-.<sup>3</sup> L'époxydation du *trans*-anéthole utilise un peracide, l'acide *m*-chloroperbenzoïque.



**Schéma 2.4.** Synthèse des formes *thréo* et *érythro* du 4-(1,2-dihydroxypropane)anisole et du 4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  du mélange des deux stéréoisomères nous indiquent des proportions de 70 % et de 30 % pour les formes *thréo*- et *érythro*- respectivement. L'analyse en GC/MS de ces produits nous a permis de rendre compte de leur rôle comme photoproduits du *trans*-anéthole. Bien que le *trans*-anéthole oxyde ait été clairement identifié lors de la photodégradation du *t*-A, sa présence n'a été observée qu'en faible proportion et qu'à certain moment lors d'étude cinétique de photovieillessement du *t*-A, présageant ainsi de réactions

secondaires comme l'avait suggéré Liddle.<sup>4</sup> En effet, les composés dans lesquels le groupe époxyde est conjugué avec un groupe aryle ou vinyloxy sont hautement activés vis-à-vis d'une hydrolyse acide ou spontanée.<sup>5</sup>

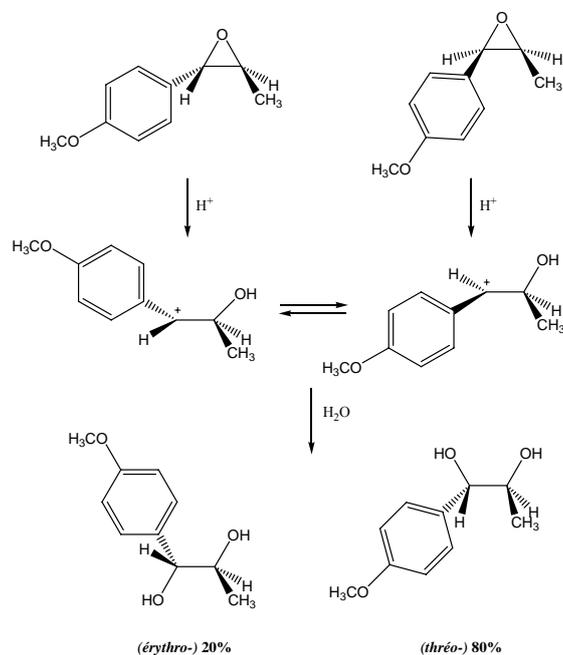
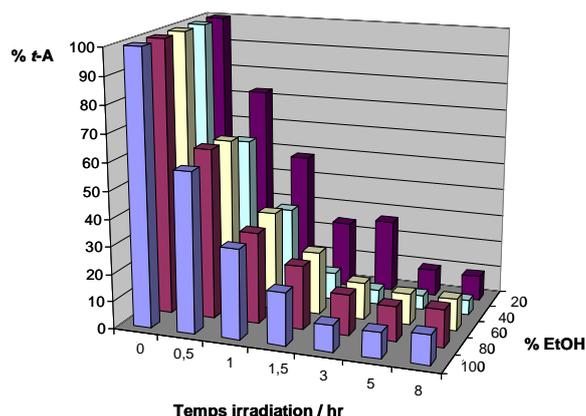


Schéma 2.5. Hydrolyse spontanée de l'anéthole oxyde.

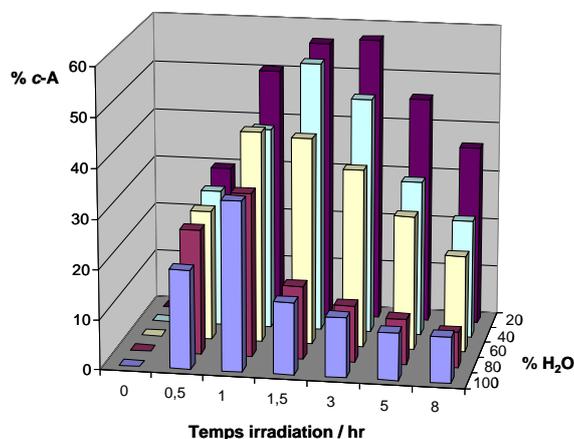
## 2. 4. Cinétique de dégradation du *trans*-anéthole dans un milieu hydroalcoolique.

Nous nous sommes intéressés à l'effet du milieu et du temps d'irradiation sur la photochimie du *trans*-anéthole à  $10^{-2}$  M. Une lampe à vapeur de mercure moyenne pression de 450 W a été utilisée pour les irradiations, les tubes étant placés dans un bain d'eau pour éviter tout effet de température. 3 mL de chaque solution ont ainsi été irradiés dans des tubes en pyrex puis extraits avec un mélange éther : pentane 1 : 2 avant injection en GC/MS. La cinétique de photodégradation du *trans*-anéthole en fonction du temps d'irradiation et du milieu est présentée ci-dessous :



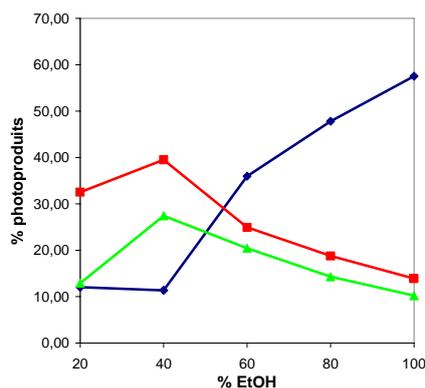
**Figure 2.13.** Photodégradation du *trans*-anéthole en fonction du temps d'irradiation et de la proportion eau/éthanol.

La vitesse de dégradation du *trans*-anéthole semble indépendante de la proportion eau/éthanol, excepté pour un milieu 20% EtOH / 80% H<sub>2</sub>O où la formation d'agrégats, visibles à l'œil nu, a pour effet de ralentir sensiblement sa disparition. Parallèlement, l'augmentation de la proportion en eau diminue la quantité de *cis*-anéthole formée jusqu'à atteindre un maximum après environ 1 heure et 30 minutes d'irradiation, temps à partir duquel une diminution de la quantité en *cis*-anéthole est observée :



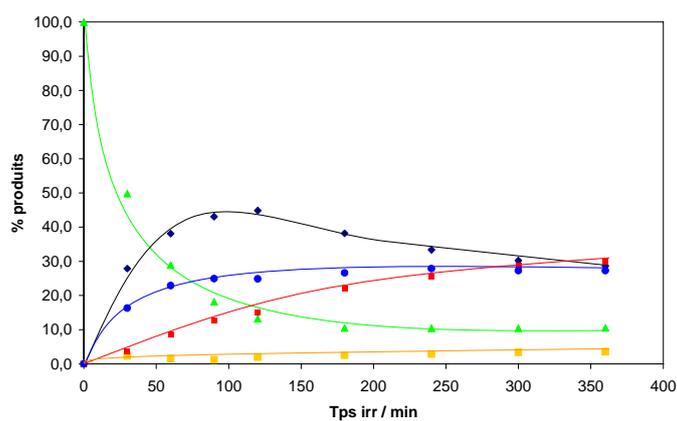
**Figure 2.14.** Proportion en *cis*-anéthole en fonction du temps d'irradiation et de la proportion eau/éthanol.

Conjointement à la disparition de *cis*-anéthole, la formation de dimères est observée. Ce phénomène est d'autant plus important que la proportion en eau est élevée, excepté pour une solution hydroalcoolique contenant 20% d'éthanol, proportion où les réactions de polymérisation deviennent compétitives. En effet, à cette proportion, la somme totale des aires relative aux composés détectés en GC/MS tend à diminuer au fur et à mesure de l'irradiation. Cet effet est attribué à la formation de polymères déjà caractérisés.



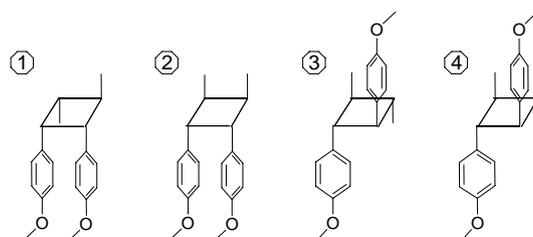
**Figure 2.15.** Proportion en *cis*-anéthole (◆), en dimère 1 (▲) et en dimère 2 (■) en fonction de la proportion eau/éthanol après 3 heures d'irradiation d'une solution de *trans*-anéthole  $10^{-2}$  M.

La réorganisation des molécules de *trans*-anéthole en agrégats structurés dans un milieu fortement diluée augmente ainsi la probabilité de réactions bimoléculaires par un phénomène de concentration locale élevée. Un exemple de photodégradation de *trans*-anéthole à  $10^{-2}$  M dans 100 % EtOH est représenté sous forme de graphique où sont représentés les principaux photoproduits, à savoir le dimère **1**, le dimère **2**, le *cis*- et le *trans*-anéthole, ainsi que l'anisaldéhyde. Chacune des proportions des photoproduits a été déterminée à partir d'une référence interne, le *E*-stilbène, ajoutée lors de la phase d'extraction avec l'éther avant injection en GC/MS. Préalablement aux mesures quantitatives des photoproduits du *trans*-anéthole, nous avons vérifié que chacun des composés étaient extraits par l'éther en proportion similaire.



**Figure 2.16.** Suivi cinétique de la disparition de *trans*-anéthole (▲) à  $10^{-2}$  M dans 100 % EtOH et de la formation du *cis*-anéthole (◆), de dimère 1 (■), de dimère 2 (●) et d'anisaldéhyde (■).

L'attribution de la nature des dimères a pu être réalisée à partir du suivi cinétique. Rappelons que les dimères sont numérotés chronologiquement par ordre d'apparition lors de l'analyse GC/MS (figure 2.8). Au vu du graphique ci-dessus, le dimère **2** est le dimère formé préférentiellement aux premiers temps d'irradiation. D'après Lewis et coll.,<sup>1</sup> ce dimère provient de la dimérisation d'une molécule de *trans*-anéthole à l'état excité et d'une autre à l'état fondamental et est de type *syn* tête à tête. Selon la même procédure, le dimère **1** est identifié comme étant celui formé à partir de la cycloaddition [2+2] d'une molécule de *trans*-anéthole à l'état excité avec une molécule de *cis*-anéthole à l'état fondamental, entraînant ainsi la diminution de *cis*-anéthole observée sur le graphique ci-dessus après 2 heures d'irradiation. Les dimères 1 et 3 ayant précédemment été identifiés après séparation par chromatographie liquide à l'échelle préparative, il a été possible d'attribuer la nature du dimère **3** puis par voie de conséquence, le dimère **4**.



**Figure 2.17.** Dimères formés lors de l'irradiation du *trans*-anéthole dans un mélange hydroalcoolique.

Les autres photoproduits sont formés après un temps d'irradiation plus long, leur proportion dépendant de la nature du solvant. Par soucis de clarté, seules seront présentées dans cette partie les cinétiques dans 100% EtOH et 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O.

100%EtOH		temps irradiation					
Tps retention	Composé	30 min	1h00	1h30	3hr	5hr	8hr
5,21	<i>cis</i> -anéthole	29,78	50,44	56,49	57,53	45,87	36,32
5,3	anisaldehyde			1,90	3,63	4,24	4,65
5,89	<i>trans</i> -anéthole	58,33	32,77	19,16	9,69	9,38	10,87
7,59	4-(1-éthoxypropane)anisole					0,99	2,03
8,05	1-(4-méthoxyphenyl)-1-propanol						
9,24	4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole		1,52	0,52	0,57	0,95	3,58
9,96	(thréo- et érythro-)			0,85	1,14	1,77	2,84
10,13	4-(1,2-dihydroxypropane)anisole (thréo- et			0,81	1,05	1,64	2,56
10,68	érythro-)					0,22	6,41
17,82	dimère 1	1,37	3,61	5,64	10,20	15,32	17,97
18,00	dimère 2	8,41	11,65	14,17	13,90	15,98	13,87
18,33	dimère 3					0,40	0,86
19,61	dimère 4			0,45	1,33	2,43	2,44

40%EtOH / 60%H <sub>2</sub> O		temps irradiation					
Tps retention	Composé	30 min	1h00	1h30	3hr	5hr	8hr
5,21	<i>cis</i> -anéthole	25,20	32,97	14,79	11,36	9,21	7,09
5,3	anisaldehyde		2,72	4,11	6,09	7,48	8,75
5,89	<i>trans</i> -anéthole	57,26	32,64	9,86	5,38	5,28	5,45
7,59	4-(1-éthoxypropane)anisole			2,30	2,72	4,14	6,47
8,05	1-(4-méthoxyphényl)-1-propanol			2,10	3,61	4,43	5,21
9,24	4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole						
9,96	(thréo- et érythro-)			2,58	3,85	4,14	4,19
10,13	4-(1,2-dihydroxypropane)anisole (thréo- et						
10,68	érythro-)						
17,82	dimère 1	3,23	8,26	20,01	27,45	30,66	28,13
18,00	dimère 2	14,31	23,41	44,26	39,52	31,07	19,67
18,33	dimère 3					3,59	12,29
19,61	dimère 4						2,77

**Tableau 2.3.** Etude cinétique de photodégradation du *trans*-anéthole  $10^{-2}$  M dans 100% EtOH et 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O.

Nous observons que la photoréactivité du *trans*-anéthole dans 100% EtOH donne naissance à un plus grand nombre de photoproduits que dans un milieu hydroalcoolique. L'ajout d'eau inhibe ainsi la formation de certains produits mais permet de générer le 1-(4-méthoxyphényl)-1-propanol. Les mécanismes de formation seront discutés au chapitre 4.

## 2. 5. Etude photophysique.

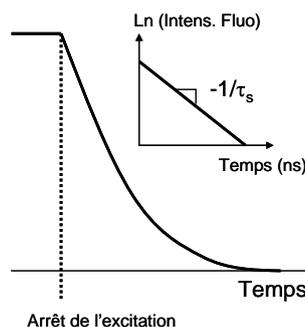
Après avoir caractérisé la totalité des photoproduits du *trans*-anéthole irradié dans un mélange eau/éthanol, nous avons orienté l'étude sur l'aspect photophysique du *trans*-anéthole dans divers milieux. La détermination des durées de vie à l'état excité singulet et des rendements quantiques d'isomérisation a été entreprise.

### 2. 5. 1. Durée de vie à l'état excité singulet par comptage monophotonique.

#### 2. 5. 1. 1. Principe.

La durée de vie de fluorescence (à l'état excité singulet) d'un fluorochrome est une propriété caractéristique de la molécule fluorescente et des propriétés physico-chimiques de son environnement. Elle correspond au temps nécessaire pour que 1/e de l'ensemble des molécules à l'état excité singulet retourne à l'état fondamental. Dans la forme la plus simple, l'intensité de fluorescence diminue après illumination suivant un déclin monoexponentiel :

$$I(t) = I_0 e^{(-\tau_s / t)}$$



avec  $I(t)$  : intensité de fluorescence en fonction du temps

$I_0$  : intensité de fluorescence au temps  $t = 0$

$\tau_s$  : durée de vie à l'état excité (temps quand la fluorescence a atteint  $I_0/e$  avec  $\tau_s = \Phi_f/k_f$ )

$\Phi_f$  : rendement quantique de fluorescence

$k_f$  : constante de vitesse de fluorescence.

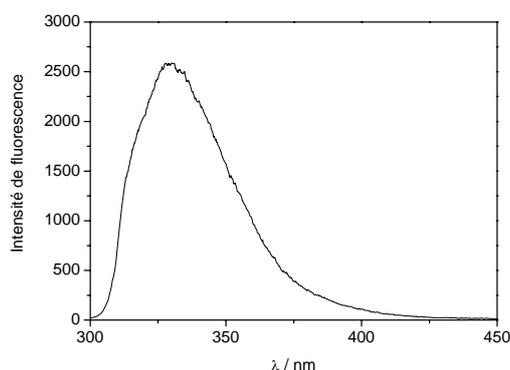
La mesure des déclin de fluorescence repose sur l'idée que la distribution des probabilités d'émission d'un seul photon, à la suite d'une excitation, reproduit la véritable distribution de l'intensité en fonction du temps de tous les photons émis. En échantillonnant l'émission monophotonique produite par un très grand nombre d'éclairs d'excitation, l'expérience permet de reconstruire cette distribution de probabilité. La durée de vie d'un état excité dépend uniquement des vitesses des divers processus contribuant à sa désactivation.

### 2. 5. 1. 2. Résultats.

Les durées de vie à l'état excité singulet du *trans*-anéthole à température ambiante sont présentées ci-dessous. Les mesures ont été effectuées à  $10^{-5}$  M afin d'éviter l'inhibition bimoléculaire.

Solvant	O <sub>2</sub>	τ <sub>s</sub> (ns)	χ <sup>2</sup>
Hexane	aéré	5,9	1,18
Ethanol		5,4	1,25
Hexane	dégazé	6,9	1,15
Ethanol		7,9	1,18

**Tableau 2.4.** Mesures de durée de vie à l'état excité du *trans*-anéthole à 10<sup>-5</sup> M dans l'hexane et l'éthanol.



**Figure 2.18.** Spectre d'émission de fluorescence du *trans*-anéthole à 10<sup>-5</sup> M dans l'éthanol.

La durée de vie dans l'éthanol dégazé est supérieure à celle dans l'hexane. La polarité du solvant joue ainsi un rôle en stabilisant l'état excité (état plus polaire que l'état fondamental) du *trans*-anéthole.

L'oxygène entraîne un transfert d'énergie à travers un mécanisme de collision (inhibition) diminuant ainsi la durée de vie à l'état excité de la molécule de *trans*-anéthole. L'équation de Stern-Volmer pour une inhibition par transfert d'énergie est formulée ainsi :

$$\tau_0 / \tau = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

où  $\tau_0$  représente la durée de vie du *trans*-anéthole en absence d'oxygène,  $\tau$  la durée en présence d'oxygène,  $[Q]$  la concentration en oxygène (pris à  $2,1 \cdot 10^{-3}$  M dans EtOH<sup>6</sup>) et  $k_q$ , la constante d'inhibition. Les constantes d'inhibition par l'oxygène pour le *cis*- et *trans*-anéthole ont été déterminées dans l'éthanol :

Isomère	O <sub>2</sub>	$\tau_s$ (ns)	$10^{-10} k_q$ (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
<i>-cis</i>	aéré	4,8	2,6
	déaré	6,5	
<i>-trans</i>	aéré	5,4	2,8
	déaré	7,9	

**Tableau 2.5.** Mesures de durée de vie des isomères *cis*- et *trans*- de l'anéthole 10<sup>-5</sup> M dans l'éthanol en absence et en présence d'oxygène.

Les valeurs de durée de vie sont proches à celles obtenues par Lewis et Kojima<sup>1</sup> dans l'hexane déoxygené. Les deux espèces présentent des constantes d'inhibition sensiblement égales vis-à-vis de l'oxygène. Cependant, le *cis*-anéthole possède une durée de vie plus courte que le *trans*-anéthole. Celle-ci peut être due à un processus de désactivation radiative, telle la fluorescence, ou non radiative, telle la conversion interne ou le croisement inter-système, plus rapide.

## 2. 5. 2. Détermination des rendements quantiques.

### 2. 5. 2. 1. Définition.

A la différence du rendement chimique qui dépend du nombre total d'équivalents de réactif, le rendement quantique est lié au nombre de photons absorbés par ce réactif. Par définition, le rendement quantique, noté  $\Phi$ , d'un processus photophysique ou photochimique s'identifie au rapport du nombre de molécules qui réagissent selon ce processus, au nombre de photons absorbés par ce système.

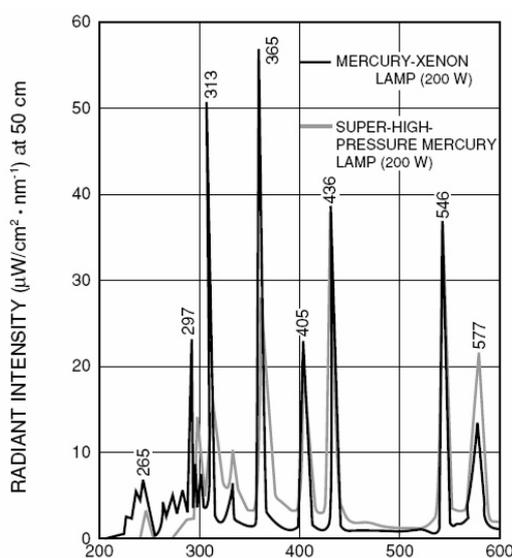
$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a}$$

où  $\Delta n$  est le nombre de molécules réagissant selon un processus photochimique ou photophysique donné et  $N_a$ , le nombre de photons absorbés par le système.

En pratique, la détermination du rendement quantique se fait à un taux de conversion (en isomère, dimère etc.) faible pour que la variation de concentration du réactif et l'absorption compétitive de lumière par des photoproduits soit considérée comme négligeable.

La connaissance du rendement quantique est fondamentale en photochimie. En particulier, il décrit la consommation d'énergie rayonnante nécessaire pour transformer une masse donnée de réactif. Pour calculer le rendement quantique d'une réaction, il faut connaître le nombre de photons absorbés pendant la réaction et, par conséquent, le flux photonique incident.

L'actinométrie permet de mesurer le flux photonique incident sur un système de géométrie et dans un domaine spectral défini. Cette mesure est facile à faire, à condition que la lumière incidente soit monochromatique. C'est pourquoi les mesures ont été effectuées sur un banc optique muni d'un monochromateur avec une lampe Hg-Xe de 150 W comme source lumineuse. Le spectre d'émission est présenté ci-dessous :

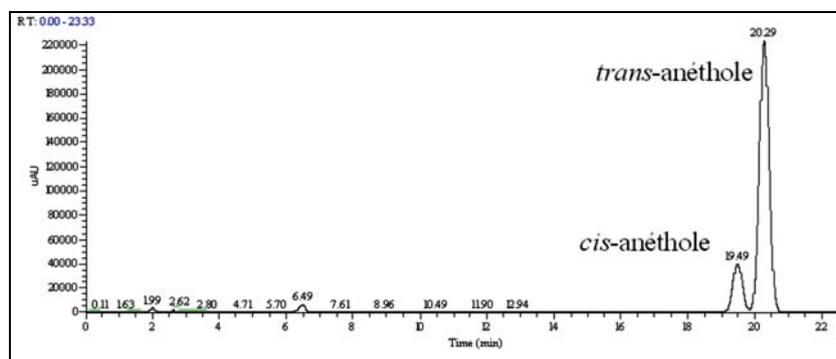


**Figure 2.19.** Courbes spectrales d'émission pour une lampe xenon-mercure et mercure haute pression.

### 2. 5. 2. 2. Rendements quantiques d'isomérisation et de dimérisation.

Diverses substances de référence (actinomètre chimique) dont le rendement quantique est connu ont été utilisées pour déterminer le flux photonique incident. Dans le cas présent, le *trans*-stilbène a été choisi. Cet actinomètre présente un rendement quantique d'isomérisation de 0,50 à 313 nm à 25°C pour une concentration initiale en *trans*-stilbène de  $10^{-2}$  M.<sup>7</sup> Les rendements quantiques d'isomérisation et de dimérisation du *trans*-anéthole sont ainsi déterminés en suivant cinétiquement la formation de l'isomère par HPLC (figure 2.20) et la

formation des dimères par GC/MS comparativement à la formation du *cis*-stilbène irradié dans les mêmes conditions à 300 nm.



**Figure 2.20.** Chromatogramme HPLC d'un mélange *cis/trans*-anéthole. Conditions : phase mobile A, eau et B : acétonitrile, flux : 0,6 mL/min, colonne : 250 mm × 4 mm Hibar Lichrospher RP-18 (5µm) Merck à Tamb, gradient : t = 0min à t = 10 min 60% (v/v) B, t = 60min 100% (v/v) B, détection UV à 254 nm.

La détermination des rendements quantiques a été réalisée dans différents milieux et à différentes concentrations en *trans*-anéthole après dégazage par la technique de gèle-dégèle. Les valeurs de rendement quantique d'isomérisation du *trans*-anéthole  $\Phi_{iso}$  sont regroupées dans le tableau suivant :

Conc <i>t</i> -A (M)	Solvant			
	ACN	100% EtOH	60% EtOH / 40% H <sub>2</sub> O	20% EtOH / 80% H <sub>2</sub> O
10 <sup>-2</sup>	0,33	0,30 (0,16)	0,27 (0,11)	0,25
5.10 <sup>-3</sup>	0,35	0,30	0,30	
10 <sup>-3</sup>	0,36	0,34	0,33	

**Tableau 2.6.** Rendements quantiques d'isomérisation à 300 nm du *trans*-anéthole et du *cis*-anéthole (valeurs entre parenthèses) à différentes concentrations et dans différents milieux dégazés.

Les valeurs de rendement quantique offrent peu de variation à la concentration ou à la nature du solvant. On peut cependant remarquer la faible diminution de  $\Phi_{iso}$  pour une proportion en eau plus élevée ainsi qu'une concentration plus grande en *trans*-anéthole. Cette évolution peut être déduit d'une réaction compétitive avec la dimérisation. En effet, pour des proportions élevées en eau, les études cinétiques ont montré que les réactions de photodimérisation étaient privilégiées, réactions devenant non significatives lorsque la

concentration en *trans*-anéthole devient faible ( $10^{-3}$  M). Ainsi, l'augmentation de la proportion en eau aura pour effet de diminuer l'incidence du flux photonique sur les réactions d'isomérisation.

Afin de mieux rendre compte de la réaction compétitive, nous avons entrepris la mesure de rendements quantiques d'isomérisation et de dimérisation à des concentrations élevées en *trans*-anéthole dans 100% EtOH. Le dimère correspond à celui formé majoritairement dans les premiers temps d'irradiation, à savoir le dimère **2** *syn* tête à tête (voir l'étude cinétique).

Conc <i>t</i> -A (M)	$\tau$ (ns)	$\Phi$ / k isomérisation		$\Phi$ / k dimérisation	
		<i>cis</i> -anéthole	$k_{\text{iso}}$ ( $10^7 \text{ s}^{-1}$ )	dimère <b>2</b>	$k_{\text{dim}}$ ( $10^7 \text{ s}^{-1}$ )
$1.10^{-1}$	2,6	0,20	7,7	0,30	11,5
$8.10^{-2}$	3,0	0,16	5,3	0,32	10,7
$5.10^{-2}$	3,6	0,20	5,5	0,15	4,2
$2.10^{-2}$	4,8	0,26	5,4	0,09	1,9
$1.10^{-2}$	7,0	0,30	4,3	0,09	1,3

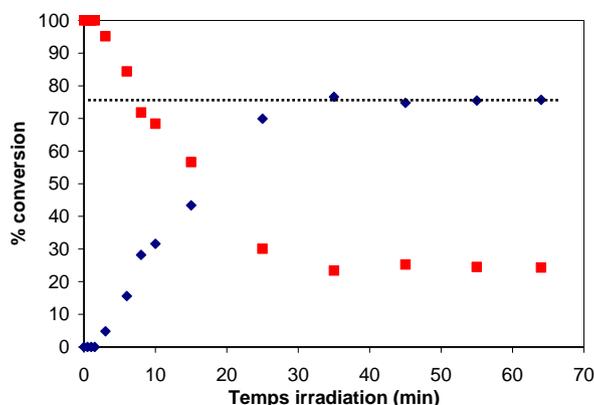
**Tableau 2.7.** Durées de vie à l'état excité, rendements quantiques et constantes de vitesse d'isomérisation et de dimérisation (dimère **2**) du *trans*-anéthole à différentes concentrations dans 100% EtOH déaéré par barbotage d'argon.

Dans une solution 100% EtOH, les molécules de *trans*-anéthole se retrouvent exclusivement à l'état isolé en solution. Ainsi, il apparaît clairement que seules des concentrations élevées en *trans*-anéthole donneront naissance à des réactions de dimérisation. Pour des valeurs de concentrations croissantes,  $\Phi_{\text{iso}}$  diminue alors que  $\Phi_{\text{dim}}$  augmente, montrant l'existence de réactions cinétiquement compétitives.

### 2. 5. 3. Etat photostationnaire.

Afin de compléter l'étude d'actinométrie chimique, nous avons souhaité poursuivre l'irradiation jusqu'à atteindre l'état photostationnaire pour une solution de *trans*-anéthole à

$10^{-4}$  M dans 100% EtOH à 300 nm. L'état photostationnaire obtenu sous irradiation est d'environ 75 % de *cis*-anéthole.



**Figure 2.21.** Etat photostationnaire pour une solution de *trans*-anéthole à  $10^{-4}$  M irradié dans 100% EtOH à 300 nm. (◆) % *cis*- , (■) % *trans*-.

Rappelons que le rapport *trans/cis* à l'état stationnaire dépend de la longueur d'onde d'excitation et des constantes de vitesse de désactivation des états excités vers les états fondamentaux. Ce rapport est de la forme :

$$\frac{[trans]}{[cis]} = \frac{\phi_c \varepsilon_c}{\phi_t \varepsilon_t}$$

avec  $\Phi_c = 0,16$ ,  $\Phi_t = 0,30$ ,  $\varepsilon_c = 660 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $\varepsilon_t = 1860 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  précédemment calculés.

Un rapport de 0,18 est calculé soit environ 85 % de *cis*-anéthole à l'état photostationnaire, valeur similaire à celle obtenue par l'expérience.

#### 2. 5. 4. Détermination des constantes de vitesse d'isomérisation.

Des mesures préalables de durée de vie de la forme *cis*- et *trans*-anéthole ont été mentionnées précédemment. Ces deux espèces sont inhibées par l'oxygène avec des constantes de vitesse similaires. Nous avons également mis en évidence une durée de vie plus courte pour la forme *cis* par rapport à celle de la forme *trans*, pouvant résulter d'une décroissance non radiative plus rapide pour la forme *cis* étant donné des constantes de vitesse de fluorescence identiques pour les deux espèces ( $5.10^7 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>1</sup> La décroissance non radiative pour un dérivé styrénique tel l'anéthole peut avoir lieu à travers la rotation autour de la double

liaison (réaction d'isomérisation), la conversion interne et le croisement intersystème. Dans le cas de la rotation autour de la double liaison, les mesures de rendements quantiques d'isomérisation pour ces deux formes permettent de calculer les constantes de vitesses selon la formule :  $k_{\text{iso}} = \Phi_{\text{iso}}/\tau_s$ .

Les valeurs obtenues sont les suivantes :  $k_{\text{iso}} = 3,8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  pour la forme *trans* et  $k_{\text{iso}} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  pour la forme *cis*. Il semblerait que la durée de vie à l'état excité plus courte pour la forme *cis* provienne soit d'une constante de vitesse de croisement inter-système plus rapide soit d'une conversion interne plus rapide.

## 2. 6. Etude photochimique et photophysique d'une boisson anisée non sucrée.

Suite à la caractérisation des photoproduits et des données photophysiques du *trans*-anéthole, nous avons souhaité mesurer la validité d'un tel modèle sur une solution commerciale d'anis alcoolisé.

### 2. 6. 1. Comparaison des spectres d'absorption et de fluorescence d'une solution anisée commerciale sans sucre et de *trans*-anéthole (Aldrich).

Les mesures de spectroscopie ont été effectuées dans les mêmes conditions sur un aliquote de pastis sans sucre contenant  $10^{-2} \text{ M}$  de *trans*-anéthole dans 45 % EtOH dilué avec de l'éthanol absolu et sur une solution de *trans*-anéthole (Aldrich) dilué dans 100 % EtOH. Les solutions ont été préparées de façon à obtenir une intensité d'absorption quasi-identique à 260 nm (transition  $S_0 \rightarrow S_2$ ).

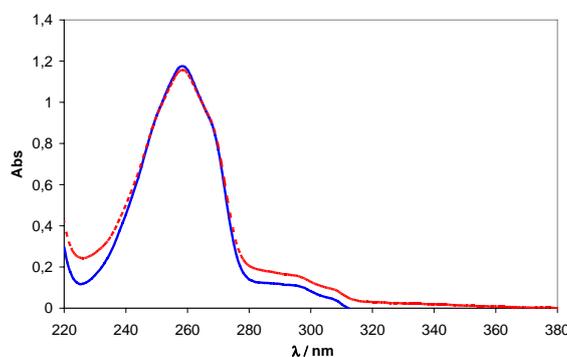
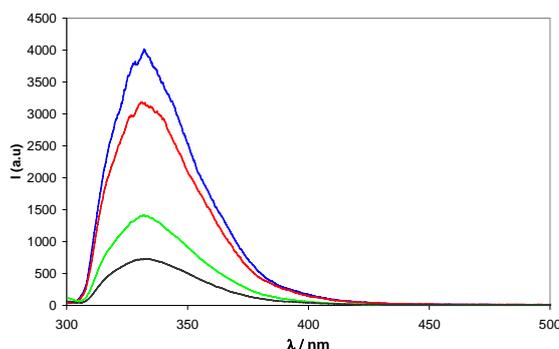


Figure 2.22. Spectres d'absorption du *trans*-anéthole (Aldrich) (—) et d'une solution de pastis (—).

Les spectres d'absorption présentent un profil identique. Cependant, en observant l'épaule autour de 300 nm, nous constatons que d'autres composés présents dans la solution de pastis absorbent la lumière. Considérant les intensités d'émission de fluorescence de ces mêmes solutions, il est vraisemblable que le *trans*-anéthole est la seule espèce qui émet.



**Figure 2.23.** Spectres de fluorescence du *trans*-anéthole (—) et du pastis (—) pour  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  nm, et du *trans*-anéthole (—) et du pastis (—) pour  $\lambda_{\text{ex}} = 300$  nm.

En comparant les intensités de fluorescence du *trans*-anéthole et d'une solution de pastis contenant une concentration identique en *trans*-anéthole, nous constatons que l'émission est plus faible dans le cas de la boisson anisée excitée dans son état S1 ou S2. D'autres espèces présentes dans la solution anisée viennent interférer les données spectroscopiques du *trans*-anéthole soit en absorbant la lumière, soit en réagissant avec le *trans*-anéthole à l'état excité. Afin d'écarter l'hypothèse selon laquelle des composés présents dans une solution de pastis peuvent influencer sur la photochimie du *trans*-anéthole, des études de photodégradation sont réalisées.

### 2. 6. 2. Cinétique photochimique d'une solution anisée soumise à l'irradiation.

Afin de poursuivre l'étude photochimique, nous avons soumis un échantillon d'une boisson anisée alcoolisée non sucrée à l'irradiation d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression. Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles effectuées sur le *trans*-anéthole à  $10^{-2}$  M dilué dans un mélange d'éthanol absolu et d'eau. 3 mL de solution contenus dans un tube en pyrex sont placés sur un manège lui-même placé dans un bain d'eau et tournant autour de la lampe de 450W. Les résultats après injection en GC/MS sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Composé	temps irradiation										
	30'	1hr00	1hr30	3hr	4hr	5hr	6hr	7hr00	8hr00	23hr00	
<i>cis</i> -anéthole	12,4	19,0	35,1	39,2	29,8	42,3	28,5	23,0	25,6	29,8	
anisaldéhyde	3,6	7,2	2,8	2,4	6,3	3,5	3,5	4,7	4,4	18,0	
<i>trans</i> -anéthole	74,0	53,4	52,4	31,6	19,0	24,4	17,9	15,0	16,3	16,1	
4-(1-éthoxypropane)anisole						1,5	1,6	1,6	2,3	5,9	
1-(4-méthoxyphényl)-1-propanol					1,8	1,3	3,2	2,5	2,5	8,2	
dimère1	2,1	5,7	3,8	12,6	18,8	12,8	23,3	26,0	24,3	9,1	
dimère2	7,8	14,7	5,9	14,2	21,0	12,2	19,0	20,3	17,5	3,6	
dimère3					2,0	1,4	1,8	4,0	7,0	9,3	
dimère4					1,2	0,7	1,0	3,0	< 0,5	< 0,5	
Total aires	282058	138311	526303	243813	276744	1404322	311606	432698	210216	130315	

**Tableau 2.8.** Suivi cinétique de la photodégradation du *trans*-anéthole à  $10^{-2}$  M contenu dans une solution de pastis à 40 % d'éthanol.

Un état photostationnaire de 61 % (rapport *cis/trans*) est atteint en environ 4 heures d'irradiation, temps approximativement identique pour le *trans*-anéthole (rapport *cis/trans* ~ 75 % à l'état photostationnaire) provenant d'Aldrich irradié dans les mêmes conditions. Dans les deux cas présents, le rapport *cis/trans* a été obtenu lors de l'irradiation à des longueurs d'onde identiques mais à deux concentrations et deux milieux différents, l'une à  $10^{-2}$  M dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O (solution de pastis) et l'autre à  $10^{-4}$  M dans 100% EtOH (*trans*-anéthole de chez Aldrich). Or nous avons vu qu'à une concentration de  $10^{-2}$  M dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O, les réactions de dimérisation devenaient compétitives avec les réactions d'isomérisation, expliquant un rapport *cis/trans* plus faible pour une concentration en *trans*-anéthole à  $10^{-2}$  M.

D'après le tableau, nous pouvons remarquer que seuls 8 photoproduits du *trans*-anéthole sont présents par rapport à 12 détectés en GC/MS lors de l'irradiation du *trans*-anéthole de référence dans une solution hydroalcoolique. L'irradiation d'une solution de pastis forme le produit d'isomérisation, de photooxydation, de photosolvation, de photohydratation de type markovnikov et les 4 produits de dimérisation. Ces observations viennent confirmer l'hypothèse d'espèces présentes dans le pastis jouant le rôle de « filtre interne ». En effet, après 23 heures d'irradiation, environ 16 % de *trans*-anéthole est toujours présent en solution tandis qu'environ 12 heures suffisent à faire réagir l'entièreté du *trans*-anéthole d'une solution de référence.

### 2. 6. 3. Détermination des rendements quantiques et durées de vie du *trans*-anéthole contenu dans une solution anisée.

Des mesures de rendements quantiques  $\Phi_{\text{iso}}$  et  $\Phi_{\text{dim}}$  du *trans*-anéthole provenant de l'anis étoilé et contenu dans une solution de pastis ont été mises en œuvre par actinométrie chimique. Chaque solution a été déaérée par barbotage d'argon.

	$\Phi_{\text{iso}}$	$\Phi_{\text{dim}}^{\text{a}}$	$\tau$ (ns)
Pastis ( <i>t</i> -A à 2g/L)	0,22	0,08	7,3
<i>t</i> -A (Aldrich)	0,27	0,09	7,9

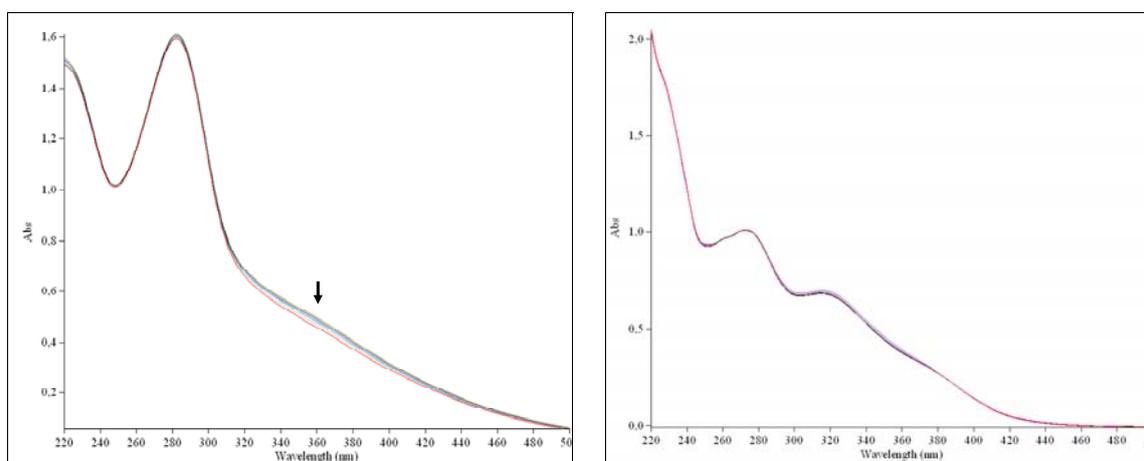
**Tableau 2.9.** Mesures de durée de vie et de rendement quantique du *trans*-anéthole à  $10^{-2}$  M d'une solution de pastis à 40% EtOH et d'une référence (Aldrich) à 60% EtOH. a)  $\Phi_{\text{dim}}$  correspond à la formation du dimère de type syn tête à tête, à savoir le dimère 2.

Le rendement quantique  $\Phi_{\text{iso}}$  présente une valeur légèrement supérieure dans le cas de la solution de référence et des valeurs de  $\Phi_{\text{dim}}$  sensiblement identiques. A noter qu'une erreur d'environ 20% est convenue lors de détermination de rendements quantiques par actinométrie chimique. Les valeurs de durées de vie à l'état excité sont également très proches dans les deux solutions étudiées. Ces résultats permettent de valider la solution de *trans*-anéthole comme étant une excellente référence représentative de la photochimie du *trans*-anéthole présent dans une solution de pastis. Il sera cependant accorder un intérêt aux composés d'une solution de pastis, composés absorbant la lumière dans les mêmes longueurs d'onde que le *trans*-anéthole.

## 2. 6. 4. Effet d'autres composés présents dans une solution anisée, le caramel E150a et la réglisse, sur la photochimie du *trans*-anéthole.

### 2. 6. 4. 1. Stabilité au cours de l'irradiation.

Avant les essais de photosensibilisation du *trans*-anéthole à l'aide de réglisse ou de caramel E150a, nous avons étudié leur stabilité face à l'irradiation. Différentes solutions ont ainsi été préparées et dégazées et divers spectres d'absorption ont été pris au cours du temps.



**Figure 2.24.** Spectres d'absorption du caramel E150a (à gauche) et d'un extrait de réglisse (à droite) dans 40% EtOH/ 60% H<sub>2</sub>O déaérés pris à t = 0, 5, 10, 30 et 60 min après irradiation à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure.

Le caramel E150a et l'extrait de réglisse possèdent une excellente stabilité à la lumière. Ces deux espèces absorbent la lumière dans le même domaine spectral que le *trans*-anéthole et sont ainsi probablement responsable de la diminution d'absorption du *trans*-anéthole dans une solution de pastis précédemment observée.

### 2. 6. 4. 2. Photosensibilisation d'une solution de *trans*-anéthole contenant le caramel ou l'extrait de réglisse.

Afin d'apprécier un éventuel transfert d'énergie entre ces espèces et le *trans*-anéthole, nous avons étudié l'effet de leur présence sur la conversion en isomère *cis*. Trois solutions de *trans*-anéthole à 10<sup>-3</sup> M ont été préparées dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O avec dans l'un la présence de caramel et dans l'autre l'extrait de réglisse en assez forte concentration afin

d'absorber la quasi-totalité de la lumière. 1 mL de chacune de ces solutions a été laissé à la lumière naturelle pendant 4 jours. Les résultats de conversion du *trans*- en *cis*-anéthole sont présentés ici :

Echantillon	% conversion en <i>c</i> -A
<i>t</i> -A 10 <sup>-3</sup> M	1,83 %
<i>t</i> -A 10 <sup>-3</sup> M + caramel	< 0,3 %
<i>t</i> -A 10 <sup>-3</sup> M + réglisse	< 0,1 %

**Tableau 2.10.** % conversion du *trans*- en *cis*-anéthole dans une solution à 10<sup>-3</sup> M dans 40% EtOH / 60% en absence et en présence de caramel E150a ou d'un extrait de réglisse après exposition à la lumière naturelle

Ces résultats montrent l'existence d'une photosensibilisation (par transfert d'énergie ou par transfert d'électron) très faible entre le caramel et l'extrait de réglisse et le *trans*-anéthole. Cependant, l'isomérisation est nettement plus efficace lorsque le *trans*-anéthole est seul en solution. Les valeurs de rendements quantiques d'isomérisation du *trans*-anéthole ont été mesurées à 365 nm (BP 10 nm) après photosensibilisation dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O. A cette longueur d'onde, seuls le caramel et l'extrait de réglisse absorbent.

Echantillon	$\Phi_{iso}$
<i>t</i> -A 10 <sup>-2</sup> M + Réglisse DO <sub>365nm</sub> = 1,15	0,0024
<i>t</i> -A 10 <sup>-2</sup> M + Caramel DO <sub>365nm</sub> = 1,20	0,0015

**Tableau 2.11.** Rendements quantiques d'isomérisation à 365 nm du *trans*-anéthole par photosensibilisation avec le caramel E150a et l'extrait de réglisse dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O.

Le caramel et l'extrait de réglisse entraînent l'isomérisation du *trans*-anéthole. Cependant, les valeurs de rendements quantiques après photosensibilisation sont extrêmement faibles. Ainsi, ces composés jouent préférentiellement un rôle de filtre chimique en absorbant la lumière dans la même gamme de longueur d'onde que le *trans*-anéthole. Leur présence au sein d'une solution de pastis aura pour incidence une baisse de la photoréactivité du *trans*-anéthole.

## 2. 7. Conclusion.

Les différentes techniques analytiques présentées au cours de ce chapitre nous ont permises de caractériser la totalité des photoproduits du *trans*-anéthole présent dans un milieu eau – éthanol. Ces photoproduits peuvent se classer en différentes catégories : produits d'isomérisation, de dimérisation, d'oxydation, d'addition et de polymérisation en proportion variable selon le rapport eau / éthanol. Les études cinétiques révèlent que les principales réactions mises en jeu lors des premiers temps d'irradiation sont l'isomérisation et la dimérisation, cette dernière étant favorisée dans un milieu dispersé. La mesure des durées de vie à l'état excité et des rendements quantiques aura permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle le *trans*-anéthole provenant de la société Aldrich est un modèle significatif de la photochimie du *trans*-anéthole contenue dans une solution commerciale anisée.

<sup>1</sup> F. D. Lewis, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8660.

<sup>2</sup> H. C. Brown, B.C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694.

<sup>3</sup> R. S. Mohan, D. L. Whalen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2663.

<sup>4</sup> P. A. P. Liddle, A. Bossard, *Proceedings of the Alko Symposium on flavour research of alcoholic beverages*, L. Nykänen & P. Lehtonen, **1984**, Helsinki.

<sup>5</sup> R. S. Mohan, K. Gavardinas, S. Kyere, D. L. Whalen, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1407.

<sup>6</sup> E. Wilhelm, R. Battino, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 1.

<sup>7</sup> D. Gegiou, K. A. Muszkat, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 12.

*CHAPITRE 3*

*- LES AGRÉGATS -*



### **3.1. L'auto-émulsion - Rappels bibliographiques.**

#### **3. 1. 1. Introduction.**

Depuis plusieurs années, les microémulsions sont le sujet de recherches intensives principalement pour leur importance tant scientifique que technologique. En raison de leurs propriétés uniques, telles une tension de surface faible, une stabilité thermodynamique et leur habilité à solubiliser d'autres liquides immiscibles, les applications des tensioactifs ont été nombreuses. Parmi ces applications nous pouvons mentionner leur utilisation dans les détergents,<sup>1</sup> les produits cosmétiques<sup>2</sup> et pharmaceutiques,<sup>3</sup> la chimie analytique,<sup>4</sup> l'agroalimentaire<sup>5</sup> et les réactions de polymérisation.<sup>6</sup> L'émulsification est également un processus rencontré dans les boissons à base d'anéthole car dans certaines conditions, une boisson anisée diffuse la lumière parce qu'il s'y forme des hétérogénéités de taille proche des longueurs d'onde de la lumière visible. Cette dispersion homogène de fines gouttelettes est formée en quelques millisecondes lors de la dilution aqueuse d'une solution hydroalcoolique contenant du *trans*-anéthole par un processus d'émulsification spontanée, communément appelé « effet Ouzo ». <sup>7</sup> Une grande partie de l'intérêt que l'étude des microémulsions comme milieux réactionnels a suscité ces dernières années est centrée autour de leur utilisation dans les processus photochimiques tels la photoisomérisation,<sup>8</sup> la dimérisation,<sup>9</sup> la photopolymérisation etc.<sup>10</sup> De plus, on a pu, grâce aux microémulsions, mieux mettre en évidence l'existence d'espèces normalement instables en milieu homogène et que l'on a pu stabiliser dans la région interfaciale des microgouttelettes formées lors de l'émulsion. Ces systèmes laissent présager une photoréactivité du *trans*-anéthole différente à celle observée en phase homogène. Il convient ainsi de rappeler quelques principes généraux des émulsions.

#### **3. 1. 2. Phénomènes de croissance des gouttelettes.**

Lorsque les microgouttelettes sont formés initialement lors de l'émulsion, leur taille évolue vers un état métastable selon deux principaux phénomènes : la coalescence et la maturation d'Ostwald. La coalescence est la formation de plus grosses gouttelettes par fusionnement de plus petites avec perturbation du film liquide qui les couvre. Ce phénomène demande ainsi que les petites gouttelettes soient en contact et est caractérisé quand le volume de la particule croît exponentiellement avec le temps :

$$R^3 = R_0^3 \exp(Kt)$$

où  $R_0$  et  $R$  sont le rayon initial et à un temps  $t$  de la particule et  $K$  la constante de coalescence.

La maturation d'Ostwald se réfère à la diffusion de monomère de petites vers les grandes gouttelettes et est conduite par une différence de pression de Laplace entre les gouttelettes de rayon différent. La vitesse de maturation d'Ostwald,  $v$ , est caractérisée, quant à elle, par une croissance dépendant linéairement du temps :

$$v = \frac{da^3}{dt} = \frac{4}{9} \alpha DC_\infty$$

où  $a$  est le rayon moyen des particules,  $D$  est le coefficient de diffusion de la phase dispersée vers la phase continue,  $C_\infty$  est la solubilité aqueuse de la phase dispersée et  $\alpha$  une constante dépendant du système étudié. Cette dernière constante peut être définie par :

$$\alpha = \frac{2\varphi\gamma}{RT}$$

où  $\varphi$  est le volume molaire de la phase dispersée,  $\gamma$  est la tension interfaciale entre les phases continue et dispersée, et  $R$  et  $T$  sont la constante des gaz et la température absolue, respectivement. En résumé, la vitesse de maturation d'Ostwald est liée à la solubilité du monomère dans la phase continue.

### 3. 1. 3. La microémulsification.

Dans la terminologie moderne, on s'accorde à définir une émulsion comme la dispersion, l'un dans l'autre, de deux (ou plusieurs) liquides mutuellement insolubles. Lors de la formation d'une émulsion, le type de cette dernière est déterminé par la direction et le degré de courbure de l'interface entre l'huile et l'eau. Etant donné que le processus d'émulsification n'implique que des liquides, les forces de tension de surface à la frontière séparant deux liquides non miscibles s'exercent avec la même intensité dans toutes les directions. La phase dispersée prend alors une forme sphérique, cette conformation possédant la surface minimale par unité de volume. Lorsque les sphères sont constituées d'eau, on a une émulsion dite W/O, et inversement, des sphères formées d'huile sont caractéristiques d'une émulsion O/W. Tous ces systèmes ont en commun leur petite taille de gouttelettes, se situant entre un millièème et un millionième de centimètre. L'existence des microémulsions est habituellement limitée à un domaine de diamètre compris entre 100 et 2000 angströms. Elles sont des dispersions

thermodynamiquement métastables et isotropiques. Lorsque la taille des gouttelettes est de l'ordre du micromètre, les émulsions ont une apparence laiteuse caractéristique.

Le processus par lequel l'émulsification se produit est complexe et n'est pas encore totalement élucidé. L'émulsification a lieu lorsque le changement de l'entropie du système en faveur de la dispersion est plus grand que l'énergie requise pour augmenter la surface de dispersion. La plupart de ces systèmes nécessitent ainsi un certain travail mécanique (agitation, ultrasonication, haute pression ...) ou l'addition de surfactant afin d'atteindre leur état de dispersion sous forme de gouttelettes. L'énergie libre de formation d'une émulsion conventionnelle est directement proportionnelle à l'énergie requise pour créer une nouvelle surface entre deux phases et peut être décrite par l'équation suivante :

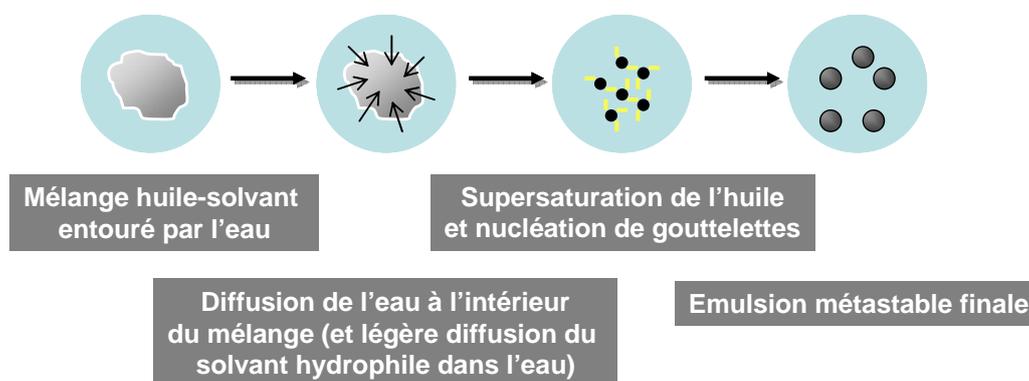
$$\Delta G = \sum N_i 4\pi r_i^2 \sigma$$

$\Delta G$  représente l'énergie libre associée au processus (en ignorant l'énergie de mélange),  $N$  le nombre de gouttelettes de rayon  $r$  et  $\sigma$  représente l'énergie interfaciale. Avec le temps, les deux phases vont tendre vers la séparation de façon à réduire l'aire interfaciale et par conséquent l'énergie libre du système. Ainsi, les émulsions sont stabilisées par des agents de surface conventionnels (surfactants), qui forment une monocouche autour des gouttelettes d'émulsion et de ce fait réduisent l'énergie interfaciale tout en fournissant une barrière à la coalescence. Grâce à leur caractère à la fois hydrophile (groupes polaires) et lipophile (chaînes d'hydrocarbures), les molécules de surfactant s'orientent perpendiculairement à l'interface eau/huile, et parallèlement entre elles. On obtient ainsi des systèmes stables pendant plusieurs jours voire plusieurs années.

Dans le cas des systèmes auto-émulsionnant, l'énergie libre requise pour former une émulsion est soit très faible et positive, soit négative (dans ce cas, le processus d'émulsification est spontané ; sinon il requiert une très faible agitation).<sup>11</sup> Le phénomène d'émulsion spontanée présente toute son originalité par un phénomène d'émulsification sans apport d'énergie mécanique externe et sans ajout de surfactant.

### 3. 1. 4. L'émulsification spontanée.

L'émulsification spontanée est un sujet qui a sporadiquement éveillé l'intérêt des scientifiques de la chimie colloïdale. Récemment, ce processus a été revu par Ganachaud et Katz dans le cadre d'une nouvelle application potentielle, la formation de nanoparticules et de nanocapsules.<sup>12</sup> Le procédé d'émulsification spontanée utilise l'énergie chimique, qui est stockée à l'intérieur des composés et libérée lorsque ces composés sont en contact, et ainsi diffère significativement des méthodes de dispersion habituellement utilisées demandant une énergie mécanique. Principalement trois mécanismes d'émulsification spontanée ont été proposés, s'appuyant sur (1) une valeur de tension interfaciale négative,<sup>13</sup> (2) une turbulence interfaciale<sup>14</sup> et (3) une « diffusion et toronnage ». <sup>15,16</sup> Les deux premiers mécanismes impliquent la détérioration de l'interface et le troisième un mécanisme d'instabilité chimique. Ce dernier modèle propose, dans le cas d'un système ternaire tel le *trans*-anéthole / éthanol / eau, la diffusion du solvant hydrophile dans la phase aqueuse laissant l'huile hydrophobe sous forme de petites gouttelettes. Ce mécanisme a de nouveau été remis en question par Vitale et Katz qui propose un processus gouverné par la nucléation de l'huile (*trans*-anéthole) à partir d'une solution aqueuse supersaturée formée par dilution, un processus menant directement à la formation de gouttelettes stables :<sup>7</sup>



**Figure 3.1.** Représentation schématique du processus de nucléation liquide-liquide ou effet Ouzo.

Le système anéthole / eau / éthanol a été étudié par Grillo par technique de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS).<sup>17</sup> Elle a pu montrer que la taille initiale des gouttelettes a un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  et évolue dans le temps ainsi qu'avec la température. De récentes expériences par diffusion de lumière (DLS) corrobore la formation de gouttelettes de la taille du micromètre et ont montré que leur croissance était gouvernée par le phénomène de maturation d'Ostwald alors qu'aucune coalescence n'était observée.<sup>18</sup>

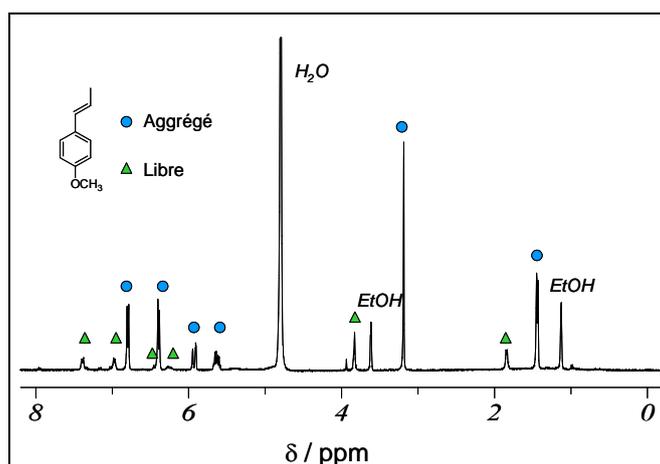
## 3. 2. Etude d'un système agrégé par spectroscopie RMN.

Nous avons vu que les agrégats formés par le *trans*-anéthole dans un mélange hydroalcoolique permettaient une efficacité accrue des réactions de dimérisation par voie photochimique. Dans ce cas, nous sommes en présence d'un modèle extrêmement intéressant de part l'aptitude du *trans*-anéthole à s'auto-assembler spontanément. Nous avons ainsi porté notre attention sur les systèmes agrégés formés par le *trans*-anéthole. Après une caractérisation physique et dynamique des agrégats, leur habilité à former des nanoréacteurs jouissant d'une photoréactivité différente à une solution homogène est étudiée.

### 3. 2. 1. Introduction.

Dans un milieu hydroalcoolique, le *trans*-anéthole se retrouve soit à l'intérieur de gouttelettes, soit dispersé en solution homogène, ceci étant régi par la loi d'équilibre. Au regard de la dynamique moléculaire, il convient de nous poser les questions de l'existence d'un échange entre l'intérieur et l'extérieur d'un agrégat et de la vitesse à laquelle a lieu cet échange. D'autres questions sur lesquelles nous nous attarderons se porteront sur la taille des agrégats et leur influence sur la photochimie du *trans*-anéthole. L'utilisation de la RMN dynamique est un outil performant pour répondre à ces questions. Le développement des spectromètres à haut champ et de nouvelles séquences d'impulsion a ouvert des possibilités d'analyse de molécules de plus en plus grosses (exemples des protéines). Elle s'avère ainsi être une technique particulièrement efficace pour l'analyse détaillée de la dynamique de systèmes complexes en solution.

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de *trans*-anéthole à 4 mM a été réalisée dans un mélange EtOD/D<sub>2</sub>O 5/95 (v/v) où la présence d'agrégats est visible à l'œil nu. Le spectre est présenté ci-dessous :



**Figure 3.2.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de *trans*-anéthole 4 mM dan 5% EtOD / 95 %  $\text{D}_2\text{O}$ .

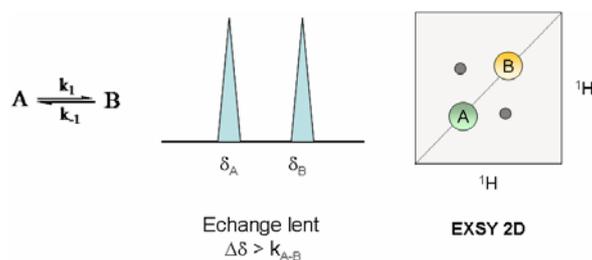
Etant donné un environnement différent, deux séries de résonances séparées de 0,6 ppm sont observées. L'environnement à l'intérieur de l'agrégat est similaire à un solvant aromatique et déplace ainsi les bandes vers les hauts champs (les spectres dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  sont déplacés de 0,5 ppm). D'après l'intensité et le déplacement des bandes, nous avons pu attribuer les signaux, les plus faibles provenant du *trans*-anéthole sous forme libre et ceux présents à haut champ étant attribué à de l'anéthole agrégé. C'est à partir de ces deux séries de signaux remarquablement bien séparés et définis grâce à un phénomène d'échange lent à l'échelle de la RMN entre les deux espèces que l'analyse par RMN dynamique est rendue possible.

### 3. 2. 2. Mesure des vitesses d'échange par spectroscopie RMN (Exchange Spectroscopy - EXSY).

#### 3. 2. 2. 1. Introduction.

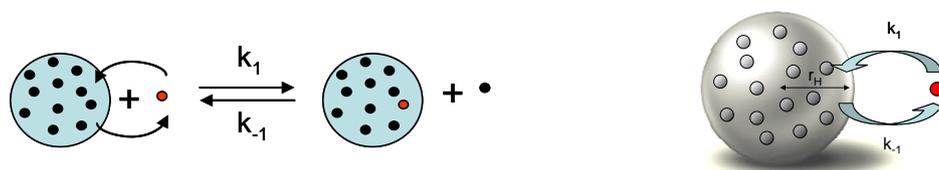
L'EXSY est une expérience RMN puissante appliquée aux études dynamiques de molécules qui sont sous équilibre dynamique. Elle s'est révélée efficace lors des études de délocalisation de liaisons, de tautomérisme, d'échange conformationnel etc. Elle est appliquée ici aux échanges dynamiques du *trans*-anéthole monomérique et agrégé et établie une corrélation entre les protons du *trans*-anéthole sous ces deux formes. Lorsqu'un échange chimique est suffisamment lent à l'échelle de temps de la RMN (c'est-à-dire que nous

observons des signaux distincts pour chacune des deux espèces en échange), l'EXSY permet de connaître les constantes de vitesse d'échange  $k_1$  et  $k_{-1}$  entre ces deux formes.



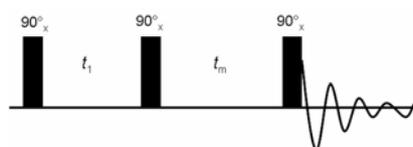
**Figure 3.3.** Exemple de deux espèces en équilibre chimique dans des conditions d'échange lent.

Dans le cas qui nous intéresse, l'échange observé peut être représenté schématiquement :



**Figure 3.4.** Echange du *trans*-anéthole entre la forme libre et agrégée. Les constantes de vitesse d'échange observées sont des pseudo-constantes dépendant de la concentration de chacune des espèces en solution à un instant  $t$  :  $k_1 = K_1 [t\text{-A libre}]$  et  $k_{-1} = K_{-1} [t\text{-A agrégé}]$ .

Les expériences EXSY sont réalisées à l'aide de trois impulsions de  $90^\circ$  séparées par des délais  $t_1$  et  $t_m$  comme indiqué sur la figure ci-dessous :



**Figure 3.5.** Séquence d'impulsion en EXSY.

Une carte 2D est ainsi obtenue, l'amplitude des pics de corrélation étant reliée aux constantes de vitesse d'échange  $k$ , aux vitesses de relaxation et au temps de mélange  $t_m$  par la relation :

$$A = \exp(-R t_m)$$

Dans cette équation,  $A$  est la matrice contenant l'amplitude (aire) des pics mesurée par une expérience EXSY à un certain temps de mélange et divisée par l'intensité des pics de la diagonale d'un spectre de référence  $A(t_m = 0)$  :

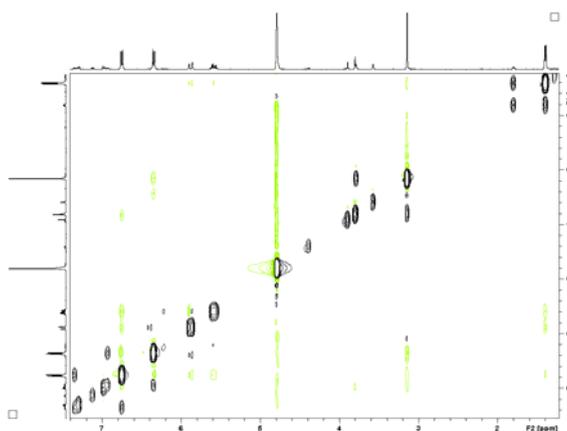
$$A = \begin{bmatrix} I_{11} / M_1 & I_{12} / M_2 \\ I_{21} / M_1 & I_{22} / M_2 \end{bmatrix}$$

La matrice  $R$  contient les paramètres cinétiques à déterminer, à savoir les vitesses d'échange chimique et les vitesses de relaxation longitudinale. De manière simplifiée, nous arrivons à la matrice suivante :

$$R = \begin{bmatrix} -R_1 - k_1 & k_{-1} \\ k_1 & -R_2 - k_{-1} \end{bmatrix}$$

### 3. 2. 2. 2. Résultats.

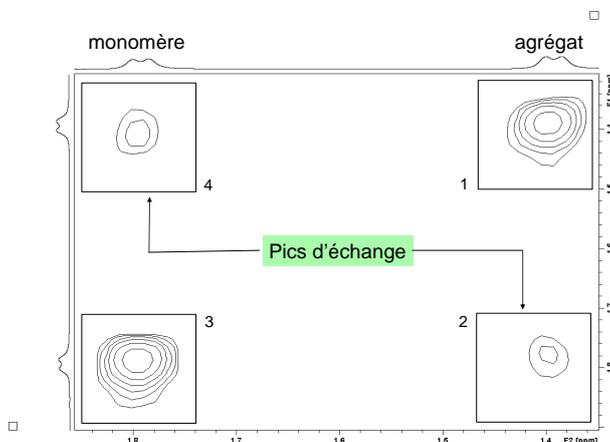
Préalablement aux mesures cinétiques d'échange par technique EXSY, nous avons pu mettre en évidence ce phénomène d'échange lent par l'utilisation de la séquence décrite plus haut. Cette séquence donne deux types d'informations : des informations de distances interatomiques (effet NOE) et des informations d'échange.



**Figure 3.6.** Spectre NOESY ( $t_m = 800$  ms) *t*-A 4 mM dans 5% EtOD / 95% D<sub>2</sub>O. Les pics d'échange sont représentés en noir et les pics NOE (proximité de noyaux au sein d'une même molécule) en vert.

10 spectres EXSY ont été réalisés sur une solution de *trans*-anéthole à 4 mM dans 5% EtOD / 95% D<sub>2</sub>O à différents temps de mélange allant de 0 ms (référence) à 300 ms.

L'intégration des pics a été réalisée sur les différents protons du *trans*-anéthole. Etant donné l'obtention de résultats similaires, les données suivantes concernent les protons correspondants aux groupements méthyles du *t*-A monomérique et micellaire comme montré ici :



**Figure 3.7.** Spectre EXSY ( $t_m = 300$  ms) des groupements méthyles du *t*-A sous forme monomérique et agrégée.

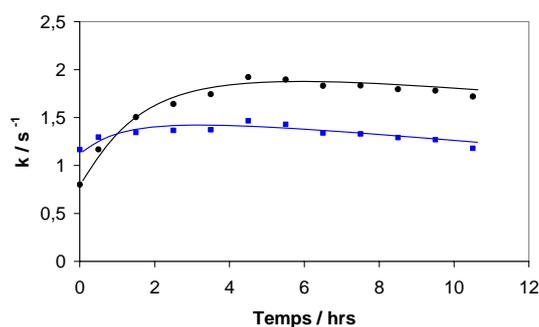
Nous avons ainsi pu obtenir diverses matrices selon les temps de mélange. Les valeurs de constantes de vitesse d'échange sont présentées ici :

Temps de mélange (ms)	$k_1$	$k_{-1}$
20	2,79	3,11
40	1,27	1,40
60	1,16	1,29
80	1,06	1,18
100	0,91	1,01
150	0,70	0,78
200	0,59	0,66
250	0,50	0,56
300	0,44	0,49

**Tableau 3.1.** Valeurs des pseudo-constantes de vitesse d'échange entre le *trans*-anéthole 4 mM dans 5% EtOD / 95% D<sub>2</sub>O sous forme monomérique et agrégée.

Un équilibre dynamique du *trans*-anéthole sous ces deux formes existe avec  $k_{-1}$  légèrement supérieur à  $k_1$ . Ces constantes de vitesses d'échange sont environ égales à  $1,0 \text{ s}^{-1}$ . Notons que l'inverse de ces valeurs représente la durée au bout de laquelle une molécule de *trans*-anéthole va changer d'environnement (monomère ou agrégat). Prenons l'exemple pour un temps de mélange de 100 ms, le résultat indique que chaque  $1/0,907 = 1,10 \text{ s}$  une molécule de *trans*-anéthole seule va effectuer un « saut » de la phase polaire (extérieur de l'agrégat) à la phase organique (intérieur de l'agrégat) et chaque  $1/1,01 = 0,99 \text{ s}$  un saut retour sera effectué. Ces résultats dévoilent la diminution de la taille de l'agrégat où  $k_1 < k_{-1}$ . Il est ici clairement indiqué que les valeurs de  $k$  indiquent l'évolution des échanges bien après la formation de l'émulsion et non lors des premiers stades où les agrégats sont formés. Nous pouvons également remarquer que l'échange dynamique devient de plus en plus lent au cours du temps. Rappelons que ces expériences ont été effectuées sur un même tube pendant plusieurs heures pour une concentration initiale en *trans*-anéthole de 4 mM. Cette diminution peut ainsi être expliquée par la formation d'agrégats de tailles élevées et non visibles en RMN.

Afin de suivre l'évolution des constantes de vitesse d'échange au cours de l'étape d'émulsion, de nouvelles mesures ont été effectuées à des temps précis juste après la préparation de l'émulsion. Pour ce faire, à un instant  $t$ , deux séquences EXSY sont utilisées, l'une avec un temps de mélange égale à 0 ms (référence) et l'autre à 60 ms afin d'obtenir des valeurs comparables prenant en compte la variation des proportions de *trans*-anéthole sous ses deux formes. Les résultats sont présentés sous forme de graphique :



**Figure 3.8.** Constante de vitesse d'échange du *trans*-anéthole 4 mM en fonction du temps dans 5% EtOD/ 95%  $\text{D}_2\text{O}$  : de la forme monomérique vers la forme agrégée ( $k_1$  ■) et inversement ( $k_{-1}$  ●).

Dans le cas présent, deux étapes se distinguent. A des temps courts (inférieur à 1h30 après la formation de l'émulsion,  $k_1 > k_{-1}$  montre l'enrichissement de l'agrégat en *trans*-

anéthole libre et donc l'augmentation de sa taille par phénomène de coalescence ou par maturation d'Ostwald. Il n'est pas possible à ce stade de différencier l'un ou l'autre des deux phénomènes de croissance. Après 1h30, l'effet inverse est observé, avec  $k_1 < k_{-1}$ , et un équilibre est atteint au bout d'environ 4 heures. Afin de corrélérer ces résultats à la taille des agrégats, des mesures de diffusion ont été entreprises par spectroscopie RMN.

### **3. 2. 3. Mesure des coefficients de diffusion par RMN (Diffusion Ordered Spectroscopy - DOSY).**

#### **3. 2. 3. 1. Introduction.**

L'autodiffusion est le mouvement translationnel aléatoire de molécules ou ions conduits par une énergie cinétique interne. La diffusion translationnelle est une forme de transport fondamentale et est responsable de toutes les réactions chimiques puisque les espèces réactantes doivent s'entrechoquer avant de pouvoir réagir. Elle est ainsi étroitement liée aux coefficients de friction des molécules. La détermination de coefficient de friction rotationnel pour une sphère évoluant dans un milieu homogène a été introduit par Stokes et ensuite utilisée par Einstein pour décrire les mouvements de type Brownien de petites particules. Rappelons que le mouvement brownien est une description du mouvement aléatoire de particules qui ne sont soumises à aucune autre interaction que les chocs. L'équation résultante dite de Stokes-Einstein donne la relation entre le coefficient de diffusion  $D$  et le coefficient de friction d'une particule :

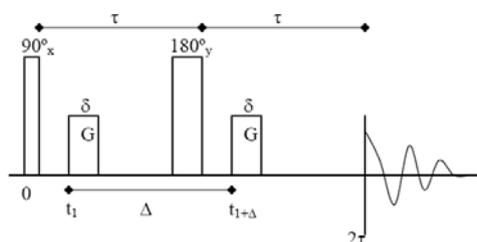
$$D = \frac{kT}{f}$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $f$  le coefficient de friction.

Dans le cas d'une particule sphérique avec un rayon hydrodynamique  $r_s$  (i.e, rayon de Stokes) dans une solution de viscosité  $\eta$ , le facteur de friction est donné par :

$$f = 6\pi\eta r_s$$

Les mesures de coefficient de diffusion sont réalisées à l'aide d'une séquence de type écho de spin avec en parallèle l'utilisation de 2 gradients de champ de même signe et même intensité :<sup>19</sup>



**Figure 3.9.** Séquence PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo).

Dans ce type de séquence, l'impulsion à 180° inverse le signe du premier gradient de sorte que, si les spins observés ne diffusent pas, on se retrouve dans le cas d'une séquence d'écho de spin normale où la totalité du signal se refocalise et où le signal est maximale après l'écho (au niveau de l'acquisition). En revanche, dans le cas de spins qui diffusent, la refocalisation ne se fera pas complètement et de ce fait l'intensité du signal obtenu après l'écho sera plus faible. La technique consiste donc à faire disparaître le signal au fur et à mesure de l'augmentation de la puissance des gradients. Le temps d'impulsion est calibré de telle sorte qu'entre l'application de 2% et 90% de gradient selon l'axe z, il ne reste qu'environ 5 à 10 % du signal correspondant au *trans*-anéthole libre. Il existe une relation directe entre l'intensité du signal résiduel et le gradient appliqué, définie par la relation :

$$\ln \frac{I}{I_0} = -[\gamma^2 \times \delta^2 \times G_z^2 \times (\Delta - \delta/3)] D$$

avec  $I_0$  : intensité du signal du pic avec un gradient z de 2%

$I$  : intensité résultant

$\gamma$  : rapport gyromagnétique du noyau observé

$\Delta$  et  $\delta$  sont respectivement le temps de diffusion et la durée d'application des gradients.

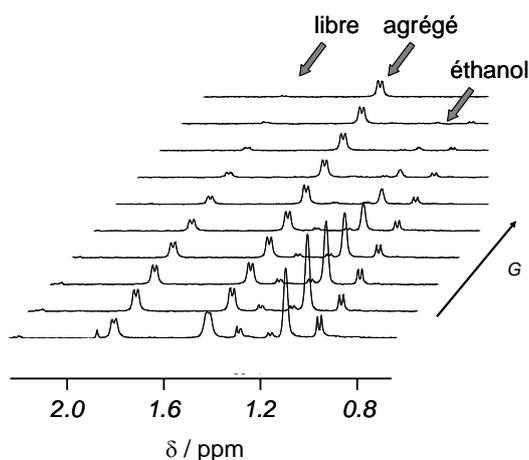
Lorsque l'on trace  $\ln \frac{I}{I_0}$  versus  $G_z^2$ , la pente permet d'obtenir  $D$ . L'étape préliminaire

est la calibration du gradient propre au spectromètre. Pour cela, un échantillon dont le coefficient de diffusion est connu est testé, à savoir l'eau à 25°C dont le coefficient de

diffusion est de  $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>20</sup> Par un cheminement inverse, la valeur du gradient  $G_z$  peut être calculée et permet de calculer  $D$  grâce à l'équation précédente. Le rayon hydrodynamique de l'agrégat sphérique formé est également calculé grâce à la relation de Stokes-Einstein.

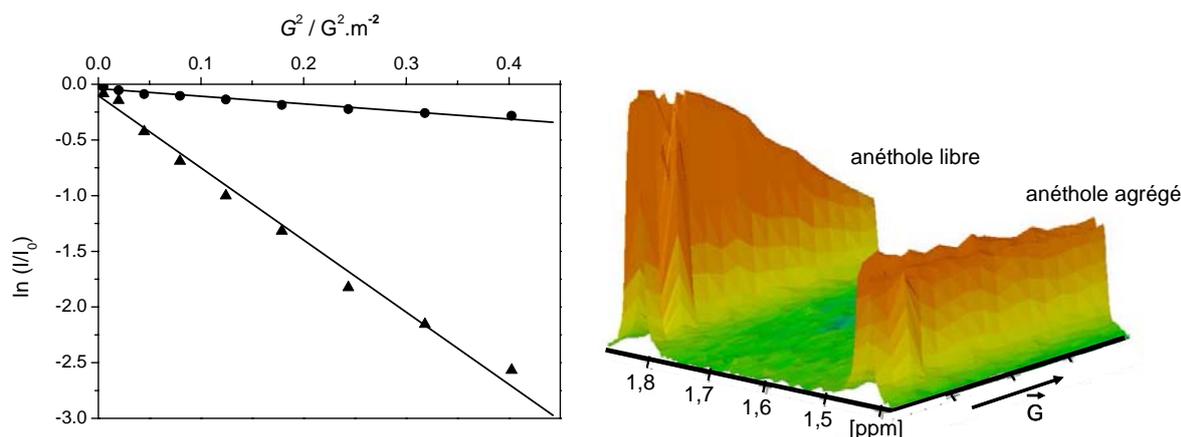
### 3. 2. 3. 2. Résultats.

Les expériences DOSY ont été réalisées pour des gradients allant de 2 à 90%, un exemple de spectres RMN  $^1\text{H}$  est présenté ci-dessous :



**Figure 3.10.** RMN  $^1\text{H}$  (DOSY) des groupements méthyles du *t*-A 6,25 mM dans 5% EtOD/ 95%  $\text{D}_2\text{O}$  sous forme libre et agrégée avec  $\Delta = 150 \text{ ms}$ ,  $\delta = 1,30 \text{ ms}$  et des gradients allant de 2 à 90 %. Lorsque que l'intensité du gradient augmente, l'intensité de l'écho décroît par effet de diffusion.

Nous voyons que le *trans*-anéthole sous forme libre disparaît vite pour des valeurs de gradient élevées significatifs d'une espèce de petite taille alors que le *trans*-anéthole sous forme agrégée perdure dans le temps (représentatif de la taille élevée des agrégats). Ces observations permettent de valider l'attribution des signaux au *trans*-anéthole dans ces deux environnements, en phase homogène et dispersée. Pour chacun des protons du *trans*-anéthole, nous avons réalisé les graphiques  $\ln(I/I_0)$  en fonction de  $G_z^2$ .



**Figure 3.11.** Graphique  $\ln(I/I_0)$  en fonction du gradient pour le *trans*-anéthole 6,25mM dans 5% EtOD / 95% D<sub>2</sub>O sous forme libre (▲) et sous forme agrégée (●).

Nous avons réalisé des échantillons de *trans*-anéthole à  $10^{-2}$  M et 5 mM dans 5% EtOD / 95% D<sub>2</sub>O et mesuré les coefficients de diffusion à différents temps à partir des protons du méthyle du *trans*-anéthole. Les valeurs de rayon hydrodynamique ont été calculées en prenant une valeur de viscosité dynamique de l'eau deutériée  $1,232 \cdot 10^{-3}$  Poiseuille (ou 1,232 centipoises) à 298 K.<sup>21</sup> Par soucis de clarté, seuls les résultats à 5 mM pour la forme libre et agrégée sont présentés dans les tableaux suivants :

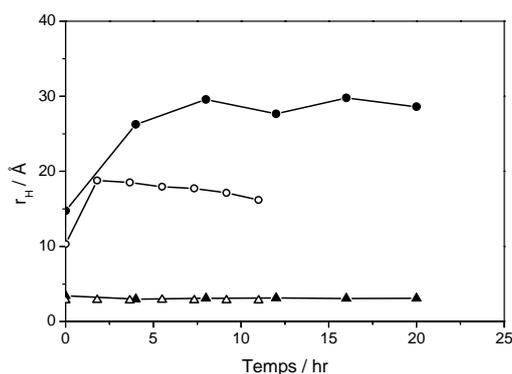
Temps (heure)	$D_{\text{libre}} (10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	$r_H$ (Angstrom)
0	6.21	2.82
1h50	6.14	2.86
3h40	6.27	2.80
5h30	6.06	2.89
7h20	6.20	2.83
9h10	6.19	2.83
11h00	6.28	2.79

**Tableau 3.2.** Evolution des coefficients de diffusion et rayons hydrodynamiques du *trans*-anéthole 5 mM sous forme libre dans 5% EtOD / 95% D<sub>2</sub>O.

Temps (heure)	$D_{\text{agrégat}} (10^{-11} \text{m}^2/\text{s})$	$r_H$ (Angstrom)
0	17.00	10.32
1h50	9.34	18.78
3h40	9.48	18.50
5h30	9.77	17.95
7h20	9.89	17.73
9h10	10.23	17.14
11h00	10.84	16.18

**Tableau 3.3.** Evolution des coefficients de diffusion et rayons hydrodynamiques du *trans*-anéthole 5 mM sous forme agrégée dans 5% EtOD / 95% D<sub>2</sub>O.

Le graphique suivant permet de comparer les valeurs de rayons hydrodynamiques à différents temps et pour deux concentrations en *trans*-anéthole différentes :

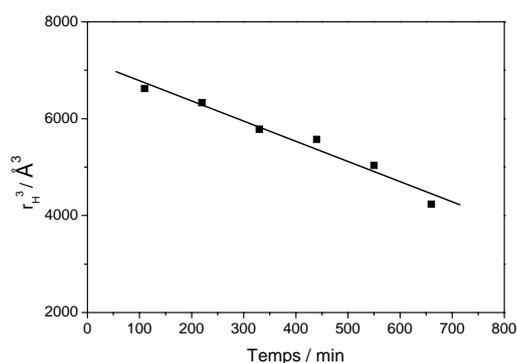


**Figure 3.12.** Rayons hydrodynamiques du *trans*-anéthole sous forme libre à 5 mM (△) et à 10 mM (○) et sous forme agrégée à 5 mM (▲) et à 10 mM (●).

Comme attendu, quelque soit la concentration en *trans*-anéthole initiale, le rayon moyen de la forme libre reste constant autour de 3 Å. Cette valeur est tout à fait vraisemblable si on la compare au rayon de Van Der Waals de la molécule (4,3 Å). Si l'on s'intéresse à la forme agrégée, nous constatons l'influence de la concentration ainsi que du temps. A une concentration de 10<sup>-2</sup> M en *trans*-anéthole, le diamètre des agrégats peut être évalué à environ 8 nm contre 5 nm pour une concentration de 5 mM. Les agrégats atteignent leur taille maximale 2 à 4 heures après la formation de l'émulsion suivant la concentration initiale de *trans*-anéthole. L'émulsion à 10<sup>-2</sup> M reste stable dans l'échelle de temps utilisé pour les mesures de diffusion. Cependant, il est intéressant de constater la diminution du diamètre

moyen des agrégats pour la solution à 5 mM après 2-3 heures comme il avait été présagé par les mesures de constantes de vitesse d'échange en EXSY.

Suivre le grossissement ou le rétrécissement des gouttelettes (volume d'une gouttelette =  $4/3 \pi r^3$ ) dans le temps permet de déduire le type de déstabilisation. Si la variation de volume peut être corrélé au temps, plus précisément si  $r^3 = f(t)$  est une droite, la déstabilisation est liée au phénomène de maturation d'Ostwald. Un graphique est présenté pour l'échantillon à 5 mM lorsque la taille des agrégats diminue au cours du temps.



**Figure 3.13.** Rétrécissement des gouttelettes au cours du temps pour  $t$ -A 5 mM dans 5% EtOD / 95% D<sub>2</sub>O par maturation d'Ostwald inverse. Constante de maturation d'Ostwald =  $4 \text{ Å}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  ( $r^2 = 0,967$ ). La vitesse de

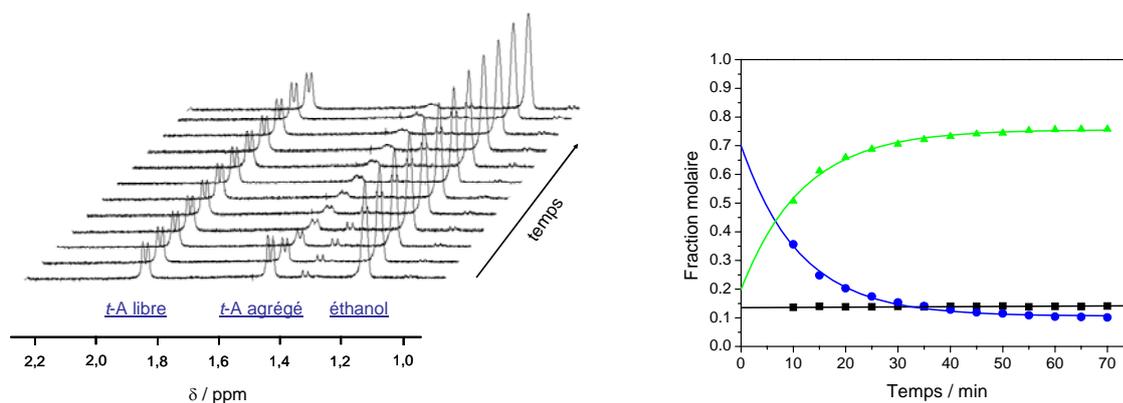
maturation d'Ostwald dans une émulsion diluée est donnée par la formule :  $\bar{r}_t^3 - \bar{r}_{t=0}^3 = \frac{8\gamma DC_{r \rightarrow \infty} V_m^2 t}{9RT}$  où  $\gamma$

est la tension interfaciale entre les phases continue et dispersée,  $D$  le coefficient de diffusion de la phase dispersée vers la phase continue,  $C_\infty$  la solubilité aqueuse de la phase dispersée,  $V_m$  le volume molaire de la phase dispersée.

Les agrégats atteignent leur taille maximale quelques heures après la phase d'émulsion. Cette taille dépend de la concentration initiale en *trans*-anéthole. Il est important de souligner le fait que les agrégats observés par RMN ne présentent pas une taille responsable de l'aspect « laiteux » obtenu lors de l'addition d'eau sur une solution alcoolique d'anéthole. Rappelons qu'une solution diffuse la lumière visible lorsque celle-ci contient des agrégats de taille proche des longueurs d'onde de la lumière. Or, nous sommes en présence d'agrégats de taille autour de 8 nm. Des études de diffusion de neutrons aux petits angles (technique permettant d'obtenir des informations sur des objets de taille allant de quelques angströms à environ quelques 1000 Å) réalisées par Grillo ont montré la formation de gouttelettes de la taille du micron.<sup>17</sup> Ainsi, le phénomène de maturation inverse observé ci-dessus permet l'enrichissement d'agrégats de taille plus élevée.

### 3. 3. Etude cinétique.

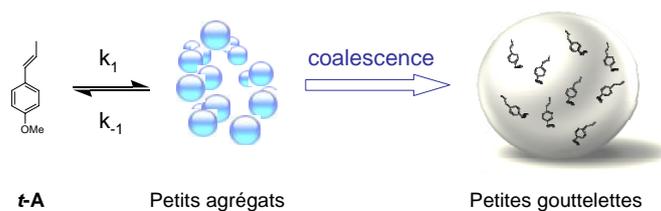
Afin de connaître les proportions de *trans*-anéthole sous ses différentes formes (monomérique, agrégée sous forme d'agrégats nanométriques, agrégée dans des agrégats de la taille du micron), des études cinétiques ont été réalisées par RMN en ajoutant une référence interne, le méthanol, aux échantillons de *trans*-anéthole. Une durée de 10 minutes a été comptée entre la préparation de l'échantillon et la première mesure en RMN. Les résultats sont présentés sous forme de graphique en terme de fraction molaire en fonction du temps.



**Figure 3.13.** Fraction molaire de *trans*-anéthole (5 mM) sous forme libre (■), sous forme de petits agrégats (●) et de grosses gouttelettes (▲) non visibles en RMN.

La proportion en *trans*-anéthole libre ne varie pas au cours du temps alors que celle du *trans*-anéthole agrégé (agrégats nanométriques) diminue de manière mono-exponentielle jusqu'à atteindre un équilibre après environ 1 heure suivant la formation de l'émulsion. L'extrapolation à  $t=0$  permet de retrouver 85 % du *trans*-anéthole initial en RMN. A l'équilibre, environ 75 % du *trans*-anéthole est sous forme de grosses gouttelettes, 10 % sous forme de petits agrégats et 15 % sous forme libre en solution aqueuse.

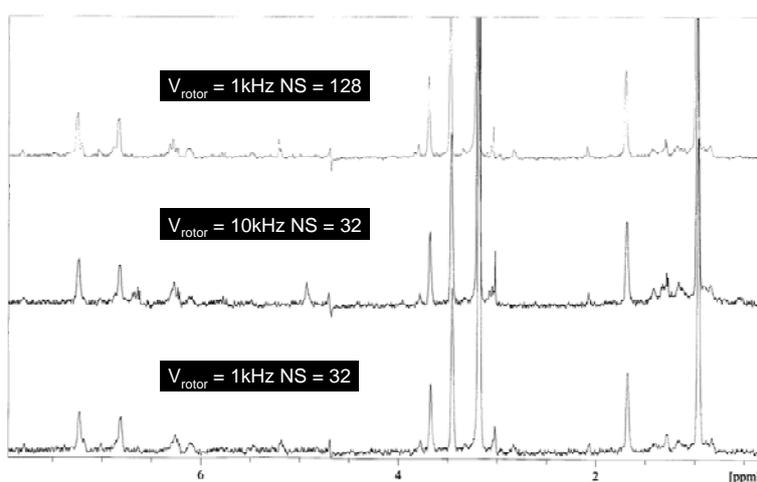
Les premiers stades de l'émulsion consistent ainsi en la formation de petits agrégats qui convergent pour former de grosses gouttelettes par phénomène de coalescence. Ensuite, lorsque un certain équilibre est atteint, les gros agrégats sont de nouveau enrichis par un phénomène de maturation d'Ostwald inverse. La technique de RMN dynamique s'est ainsi révélée être un excellent outil pour permettre de comprendre les premiers stades du mécanisme de formation de l'émulsion métastable.



**Figure 3.14.** Formation des microgouttelettes à partir de *trans*-anéthole.

### 3. 4. RMN du solide : HR-MAS (High Resolution – Magic Angle Spinning).

Afin de visualiser les agrégats de taille élevée, nous nous sommes tournés vers la technique de rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS), couramment utilisée en RMN du solide lorsqu'on analyse des poudres polycrystallines ou des cristaux. Elle a pour but d'éliminer les contributions anisotropes intervenant dans différentes interactions mesurées en RMN (couplage dipolaire et quadripolaire) et qui induisent d'importants élargissements de raie. Cette amélioration de la résolution due à la diminution considérable voire l'annulation des interactions anisotropes permet d'obtenir des spectres bien résolus pour des composés solides. Depuis peu d'années, cette technique est également utilisée pour observer les agrégats de taille élevée en solution. Des essais préliminaires ont ainsi été réalisés sur un échantillon de *trans*-anéthole à 4mM dans 5% EtOD, 95% D<sub>2</sub>O.



**Figure 3.15.** RMN HR-MAS du *trans*-anéthole 5 mM dans 5% EtOD / 95% D<sub>2</sub>O à différentes vitesses de rotation du rotor.

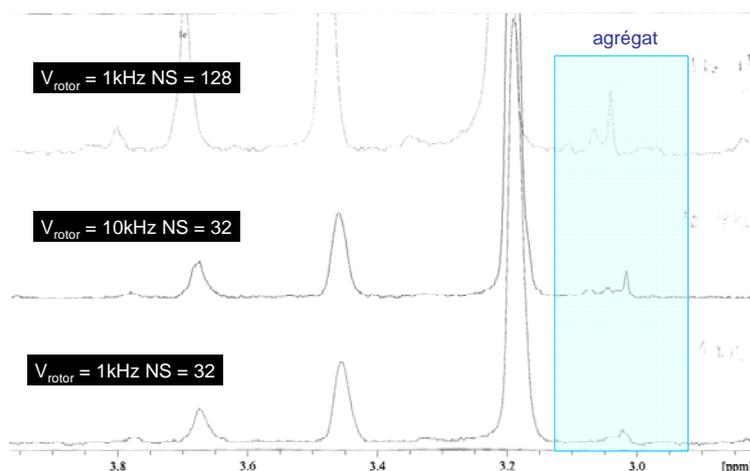


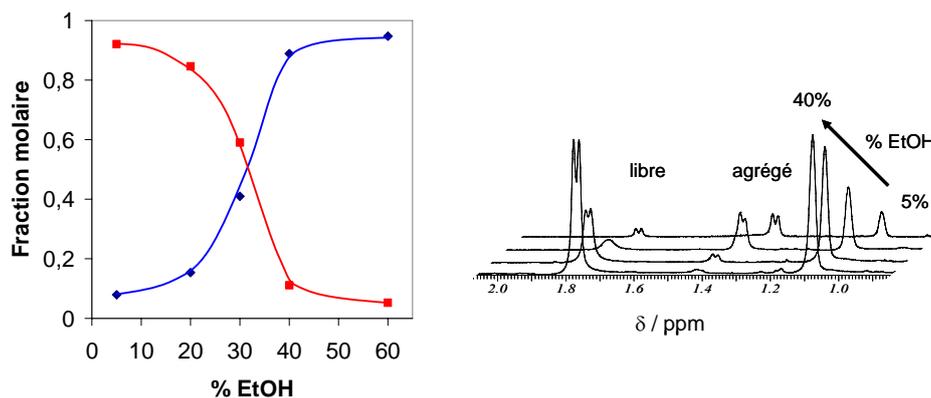
Figure 3.16. Zoom RMN HR-MAS.

Des raies relatives aux agrégats sont observables avec une distribution polydispersée. Il semble ainsi que différentes tailles de microgouttelettes existent. Cette technique ne permet cependant pas des études de diffusion et ainsi la détermination de leur taille.

### 3. 5. Photoréactivité du *trans*-anéthole dans un milieu confiné, l'agrégat.

#### 3. 5. 1. Proportion de *trans*-anéthole sous forme monomérique et agrégé dans différents milieux hydroalcooliques.

Avant l'étude de photoréactivité du *trans*-anéthole au sein d'une solution agrégée, nous avons déterminé les proportions de *trans*-anéthole sous chacune des formes : monomérique, agrégats de taille nanométrique et gros agrégats (non observables en RMN). Des solutions de *trans*-anéthole à  $10^{-2}$  M ont été préparées dans différentes proportions D<sub>2</sub>O / EtOD-d<sub>6</sub>. Les proportions de *trans*-anéthole ont été calculées par rapport au pic de l'éthanol (pris comme référence) en partant de l'hypothèse qu'à 40 % d'éthanol, aucun gros agrégat (de la taille du micron) n'est formé. Cette hypothèse se base sur le fait qu'aucun aspect laiteux n'est observable.



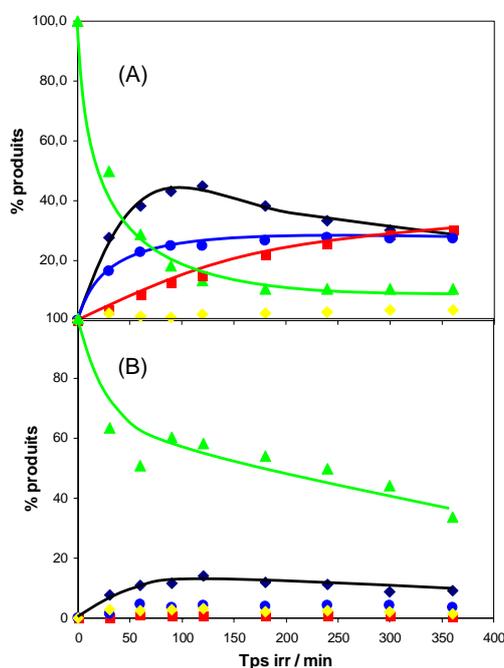
**Figure 3.17.** Pourcentage de *trans*-anéthole ( $10^{-2}$  M) sous forme libre (◆) et d'agrégats (■) en fonction de la proportion eau-éthanol quelques minutes après la préparation de l'émulsion.

Dans des solutions hydroalcooliques contenant des valeurs supérieures à 60% d'éthanol, le *trans*-anéthole est complètement miscible et se retrouve ainsi essentiellement sous forme libre. Lorsque l'on augmente la proportion en eau, la quantité en *trans*-anéthole monomérique diminue de manière exponentielle pour se retrouver sous forme de petits agrégats et de grosses gouttelettes. Dans 5 % d'éthanol, la quantité d'anéthole sous forme libre (5%) devient négligeable. Notons que ces valeurs sont sensiblement égales aux fractions molaires déterminées lors du suivi cinétique du *trans*-anéthole sous forme libre et agrégé à l'aide de méthanol où des fractions molaires de 13% de forme libre et 87% sous forme d'agrégats étaient trouvées. Nous voyons de manière générale que la photoréactivité du *trans*-anéthole en solution agrégée présente un grand intérêt pour des proportions en éthanol inférieures à 40 %, c'est-à-dire pour des proportions où les boissons anisées sont normalement consommées.

### 3. 5. 2. Etude de photoréactivité du *trans*-anéthole au sein des agrégats.

La nature des divers photoproduits a été étudiée dans le chapitre précédent, les dimères 1 & 2 ainsi que le *cis*-anéthole étant les produits formés majoritairement durant les premières heures d'irradiation. Suite aux résultats apportés par la RMN dynamique, nous avons souhaité évaluer le comportement photochimique du *trans*-anéthole à l'intérieur de ces agrégats. Des proportions en éthanol à 5% ont ainsi été naturellement choisies pour cette étude, proportion correspondant à la formation majoritaire d'agrégats. Rappelons qu'avant injection en GC/MS pour l'étude comparative des photoproduits, les aliquotes sont extraits avec une solution d'éther diéthylique contenant le *trans*-stilbène  $10^{-2}$  M comme référence

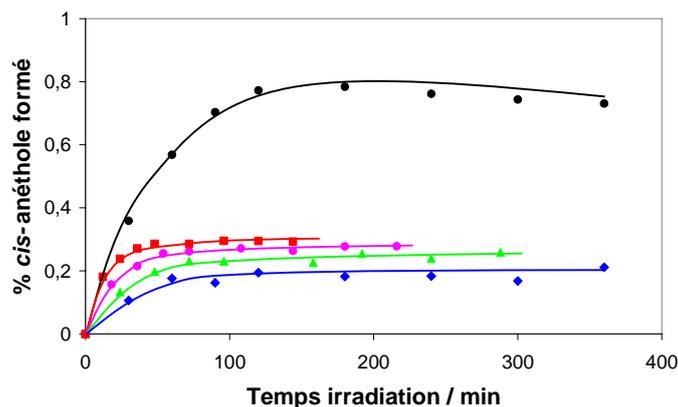
interne. Dans les temps d'irradiation impartis, seule la formation de *cis*-anéthole, d'anisaldéhyde et de produits de dimérisation a été observée. Les résultats sont présentés sous forme de graphique comparativement à une solution homogène à 100% EtOH.



**Figure 3.18.** Evolution de la photodégradation du *trans*-anéthole  $10^{-2}$  M ( $\blacktriangle$ ) dans 100% EtOH (A) et 5% EtOH (B) en *cis*-anéthole ( $\blacklozenge$ ), dimère 1 ( $\blacksquare$ ), dimère 2 ( $\bullet$ ) et anisaldéhyde ( $\blacklozenge$ ).

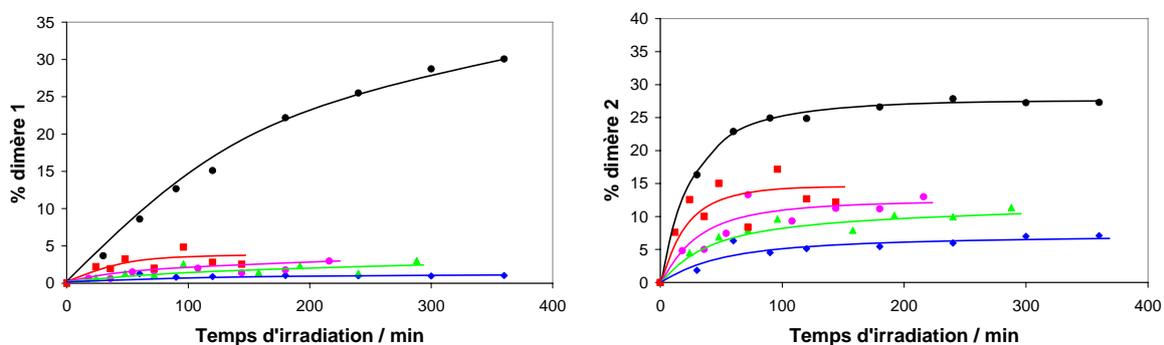
Une différence notable entre ces deux échantillons est la formation de produits insolubles dans 5% EtOH, assimilés à des produits de polymérisation, comme énoncé dans le chapitre précédent. Cette formation entraîne une perte de photoproduits observables en GC/MS où seulement 50% de la totalité des photoproduits peuvent être détectés après 6 heures d'irradiation. Ces systèmes permettent ainsi de diriger la réactivité de telle sorte que des réactions compétitives puissent être orientées vers l'une ou l'autre des voies réactionnelles comme ici la formation de polymères.

De manière générale, la photoréactivité du *trans*-anéthole devient plus faible dans les milieux agrégés où le *cis*-anéthole et le dimère 2 sont les produits principalement formés. Si l'on considère qu'aucun polymère n'est formé, nous pouvons calculer de nouveau les proportions relatives normalisées à 100% des divers photoproduits. Ces nouvelles valeurs nous permettent de déterminer la proportion de *cis*-anéthole formé au cours du temps par rapport au *trans*-anéthole.



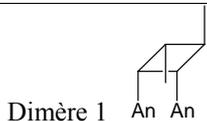
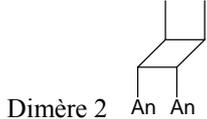
**Figure 3.19.** Proportion de *cis*-anéthole formé par rapport au *trans*-anéthole pour *t*-A  $10^{-2}$  M dans 100% EtOH (●), et dans une solution à 5 % EtOH pour *t*-A  $10^{-2}$  M (◆), 8 mM (▲), 6 mM (●), 4 mM (■) en fonction du temps d'irradiation.

L'état photostationnaire est très vite atteint avec des proportions faibles en *cis*-anéthole égales à environ 25% pour une solution agrégée contre 75% pour une solution homogène. Plus la concentration en *trans*-anéthole est faible et plus la quantité de *cis*-anéthole formée est importante. Or, nous savons que la proportion de *trans*-anéthole sous forme libre est plus grande lorsque la concentration est faible. Ceci nous indique donc que l'isomérisation a principalement lieu à partir du *trans*-anéthole libre. Les agrégats réduisent considérablement les réactions qui impliquent de large mouvement d'amplitude comme l'isomérisation soit par une contrainte locale sur les mouvements libres à l'intérieur des agrégats, soit par un phénomène d'auto-inhibition des états excités important du à une concentration locale élevée. Les proportions de dimères 1 et 2 obtenues au cours de l'irradiation, calculées comparativement à l'ensemble des photoproduits, sont présentées sur les graphiques suivants :



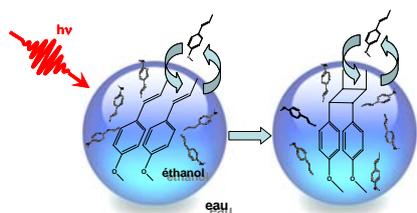
**Figure 3.20.** Proportion des dimères 1 (à gauche) et 2 (à droite) formés au cours de l'irradiation pour *t*-A  $10^{-2}$  M dans 100% EtOH (●), et dans une solution à 5 % EtOH pour *t*-A  $10^{-2}$  M (◆), 8 mM (▲), 6 mM (●), 4 mM (■) en fonction du temps d'irradiation.

De même que pour la réaction d'isomérisation, la photodimérisation est très nettement défavorisée à l'intérieur des agrégats, la quantité de dimères étant plus importante dans une solution homogène. Cependant, il est important de noter qu'à une concentration de 4 mM, la formation des dimères est toujours possible au sein des agrégats, ce qui n'est pas le cas pour une solution homogène. Du fait de la faible réactivité du *trans*-anéthole à l'intérieur de ces espaces confinés, le dimère 2 est préférentiellement formé. Etant donné de faibles quantités de *cis*-anéthole formées au sein d'une solution agrégée, la proportion de dimère 1 (formé par cycloaddition [2+2] de *trans*-anéthole à l'état excité singulet et de *cis*-anéthole à l'état fondamental) devient plus faible.

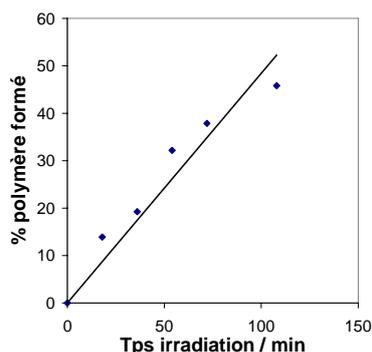
	Solution homogène (100 % EtOH)	Solution agrégée (5% EtOH, 95 % H <sub>2</sub> O)
 Dimère 1	55 %	25 %
 Dimère 2	45 %	75 %

**Tableau 3.4.** Proportions des dimères 1 et 2 en solution homogène et agrégée à l'état photostationnaire.

Nous avons vu que dans 20 % d'éthanol la formation d'agrégats permettaient de privilégier les réactions de dimérisation au détriment de l'isomérisation (voir étude cinétique chapitre 2).



Cependant, lorsque l'anéthole se retrouve principalement sous forme de grosses gouttelettes, les réactions de polymérisation deviennent majoritaires. Nous avons pu suivre la proportion de produits insolubles formés au cours de l'irradiation grâce aux analyses GC/MS en supposant que la disparition des photoproduits était directement liée à la formation de polymère. Un exemple est présenté pour une solution de *trans*-anéthole 6 mM irradié dans 5% EtOH :



**Figure 3.21.** Formation de produits insolubles (polymère) au cours du temps à partir du *trans*-anéthole 6mM irradié dans 5% EtOH.

Après seulement 2 heures d'irradiation, 50% de polymères sont formés. Les agrégats sont ainsi de remarquables systèmes jouissant d'une très grande efficacité pour les réactions de photopolymérisation.

### 3. 5. 3. Mesure des durées de vie dans les systèmes agrégés.

Les études cinétiques ont montré que la formation d'agrégats privilégiait les réactions de dimérisation au détriment de la réaction d'isomérisation (excepté dans 5% EtOH où les réactions de dimérisation sont négligeables vis-à-vis des réactions de photopolymérisation). Ces réactions compétitives peuvent ainsi venir influencer sur la durée de vie à l'état excité singulet du *trans*-anéthole. Nous avons mesuré les durées de vie du *trans*-anéthole sous sa forme libre et sous sa forme agrégée. Pour ce fait, deux solutions de *trans*-anéthole ont été préparées dans 20 % EtOH / 80 % H<sub>2</sub>O, à deux concentrations différentes, 10<sup>-5</sup> M et 10<sup>-2</sup> M. A 10<sup>-5</sup> M, le *trans*-anéthole est présent uniquement sous forme libre tandis qu'à 10<sup>-2</sup> M, des agrégats sont formés. Les données sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Concentration (M)	O <sub>2</sub>	$\tau_s$ (ns)	$\chi^2$
10 <sup>-5</sup>	aéré	5,8	1,03
10 <sup>-2</sup>		5,9	1,08
10 <sup>-5</sup>	déaéré	6,1	1,01
10 <sup>-2</sup>		6,2	1,23

**Tableau 3.5.** Mesures de durées du *trans*-anéthole sous forme libre (10<sup>-5</sup> M) et agrégé (10<sup>-2</sup> M) dans 20% EtOH / 80% H<sub>2</sub>O.

Ces valeurs permettent d'affirmer l'observation selon laquelle le *trans*-anéthole est quenché par l'oxygène. On remarque également que les valeurs de durées de vie obtenues pour les deux concentrations différentes sont identiques dans la limite de l'erreur expérimentale. La formation d'agrégats semble ainsi ne pas influencer sur la durée de vie du *trans*-anéthole mais il reste cependant à confirmer si la fluorescence observée à  $10^{-2}$  M provient de molécules de *trans*-anétholes isolées en solution ou agrégées. De nouvelles mesures ont été effectuées dans 2 milieux, 100 % EtOH et 20 % EtOH / 80% H<sub>2</sub>O, à différentes concentrations. Rappelons qu'un milieu 100% EtOH favorise les réactions unimoléculaires, la formation de dimères ayant uniquement lieu pour des concentrations élevées tandis que dans 20% EtOH / 80% H<sub>2</sub>O, les réactions de dimérisation ont lieu même à plus faible concentration.

La durée de vie est inversement proportionnelle à la somme de toutes les constantes de vitesse de désactivation de l'état excité singulet selon l'équation :

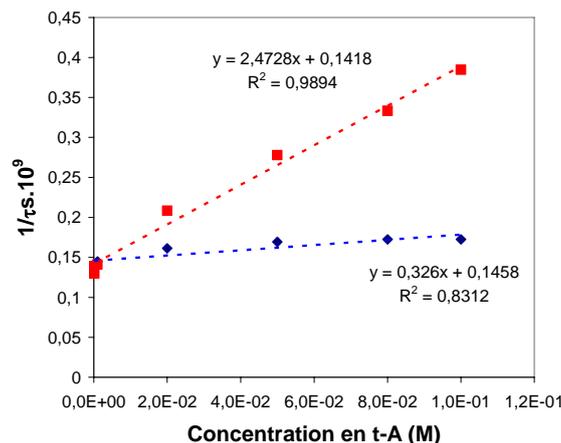
$$\tau_s = \frac{1}{\Sigma k + k_{\text{dim}} [t - A] + k_{\text{isc}}}$$

où  $\Sigma k$  représente la somme des constantes de vitesse des réactions permettant la désactivation de l'état excité singulet (conversion interne, isomérisation, fluorescence),  $k_{\text{isc}}$  la constante de vitesse du passage inter-système et  $k_{\text{dim}}$  la constante de vitesse de dimérisation dépendant de la concentration en *trans*-anéthole.

Cette équation peut être représentée sous forme de graphique en fonction de la concentration en *trans*-anéthole :

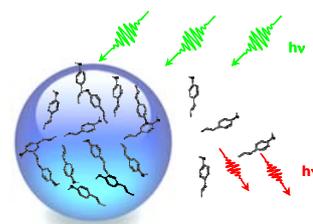
$$\frac{1}{\tau_s} = (\Sigma k + k_{\text{isc}}) + k_{\text{dim}} [t - A]$$

Les résultats sont présentés sur le graphique suivant :



**Figure 1.22.** Mesures de durée de vie du *trans*-anéthole en fonction de la concentration dans 100% EtOH (■) et 20% EtOH / 80% H<sub>2</sub>O (◆) déaérés.

Un milieu constitué de 20% EtOH / 80% H<sub>2</sub>O est représenté par une droite de pente pratiquement nulle, tandis que lorsque les molécules de *trans*-anéthole sont dispersées dans le milieu (100% EtOH), nous retrouvons une droite fonction de la concentration en *trans*-anéthole. Il est ainsi établi que la fluorescence observée lors des mesures de durée de vie provient exclusivement des molécules isolées.

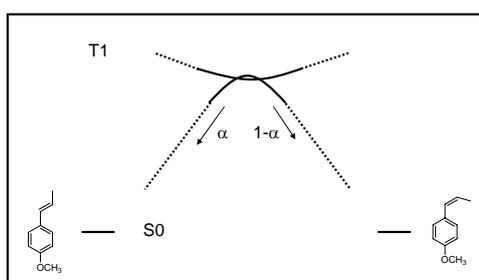


La durée de vie du *trans*-anéthole confiné à l'intérieur d'agrégats ne peut subséquemment être mesurée par la technique de comptage monophotonique soit en raison d'une valeur trop faible, soit parce que les agrégats sont non émissifs. La réduction de la durée de vie due à une conversion interne plus importante (par réduction du gap énergétique S1-S0 pour le *trans*-anéthole sous forme agrégée) pourrait expliquer la perte de fluorescence et une diminution du rendement du croisement inter-système (isomérisation). Cependant, dans ce cas un état photostationnaire de 75 % serait atteint comme celui obtenu dans une solution homogène. Or des états photostationnaires d'environ 20 % sont déterminés. Une autre explication est un phénomène d'auto-inhibition du *trans*-anéthole dû à un effet de concentration importante au sein de l'agrégat. En effet, les valeurs de durées de vie chutent pour des concentrations élevées en *trans*-anéthole :

Concentration en <i>trans</i> -anéthole (M)	$\tau_s$ (ns)
$1.10^{-5}$	7,2
$1.10^{-4}$	7,7
$1.10^{-3}$	7,1
$1.10^{-2}$	7,0
$2.10^{-2}$	4,8
$5.10^{-2}$	3,6
$8.10^{-2}$	3,0
0,1	2,6

**Tableau 3.6.** Durées de vie du *trans*-anéthole dans 100 % EtOH déaéré à différentes concentrations.

Enfin, nous pouvons postuler pour une variation de la symétrie de la région du croisement inter-système affectée par l'agrégation. Ce dernier cas implique une modification de la surface d'énergie potentielle au niveau du croisement entre T1 et S0 et ainsi de la partition entre l'état fondamental du *cis*- et *trans*-anéthole (coefficient de partition :  $\alpha > 0,5$  pour une solution agrégée) :



**Figure 3.23.** Courbes d'énergie potentielle pour une rotation autour de la double liaison de l'anéthole.  $\alpha$  représente le coefficient de partition lors du croisement inter-système de T1 vers l'état fondamental S0 *cis*- ou *trans*-anéthole.

### 3. 6. Conclusion.

L'utilisation de la RMN dynamique s'est révélée être un outil puissant pour explorer les étapes initiales de l'émulsion spontanée. En combinant les résultats obtenus par EXSY et DOSY à ceux extraits de la littérature lors des investigations par diffusion de lumière et de neutrons aux petits angles, nous avons pu élaborer un schéma complet du processus d'émulsification. Lorsque la proportion en eau augmente, la saturation en huile provoque la formation d'agrégats de la taille nanométrique ( $\varnothing$  4 – 6 nm) et non de la taille du micron comme il avait été initialement proposé. Le phénomène de coalescence prend alors effet durant environ 30 minutes (pour  $t$ -A 5 mM) pour générer des gouttelettes responsables de la turbidité observée. Lorsque la proportion en petits agrégats devient alors trop faible pour rendre la coalescence efficace, la maturation d'Ostwald inverse épuise les petits agrégats en faveur des plus grands. Le *trans*-anéthole contenu dans ces agrégats présente des réactions de photoisomérisation et de photodimérisation très largement inhibées au profit de la réaction de polymérisation. Une concentration locale élevée en *trans*-anéthole est l'hypothèse la plus probable d'une absence de fluorescence.

- <sup>1</sup> S. Verma, V. V. Kumar, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 207, 1.
- <sup>2</sup> K. Shinoda, Y. Shibata, B. Lindman, *Langmuir* **1993**, 9, 1254.
- <sup>3</sup> A. C. Sintov, S. Botner, *International Journal of Pharmaceutics* **2006**, 311, 55.
- <sup>4</sup> Y. Ishihama, Y. Oda, K. Uchikawa, N. Asakawa, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 1588.
- <sup>5</sup> J. Flanagan, K. Kortegaard, D. N. Pinder, T. Rades, H. Singh, *Food Hydrocolloids* **2006**, 20, 253.
- <sup>6</sup> X. -J. Xu, L. M. Gan, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, 10, 239.
- <sup>7</sup> S. A. Vitale, J. L. Katz, *Langmuir* **2003**, 19, 4105.
- <sup>8</sup> D. Mandal, S. K. Pal, D. Sukul, K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. A.* **1999**, 103, 8156.
- <sup>9</sup> M. S. Syamala, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3712.
- <sup>10</sup> D. I. Christie, R. G. Gilbert, J. P. Congalidis, J. R. Richards, J. H. McMinn, *Macromolecules* **2001**, 34, 5158.
- <sup>11</sup> D. Q. M. Craig, D. Barker, D. Banning, S. W. Booth, *Int. J. Pharm.* **1995**, 114, 103.
- <sup>12</sup> F. Ganachaud, J. L. Katz, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 209.
- <sup>13</sup> C. A. Miller, L. E. Scriven, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, 33, 360.
- <sup>14</sup> K. J. Ruschak, C. A. Miller, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, 11, 534.
- <sup>15</sup> M. J. Rang, C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 209, 179.
- <sup>16</sup> T. Nishimi, C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 237, 259.
- <sup>17</sup> I. Grillo, *Colloid Surf. A* **2003**, 225, 153.
- <sup>18</sup> N. L. Sitnikova, R. Sprik, G. Wegdam, E. Eiser, *Langmuir* **2005**, 21, 7083.
- <sup>19</sup> W. S. Price, *Concepts Magn. Reson.* **1997**, 9, 299.
- <sup>20</sup> W. S. Price, H. Ide, Y. Arata, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 448.
- <sup>21</sup> R. C. Hardy, R. L. Cottingham, *J. Chem. Phys.* **1947**, 17, 509.



## *CHAPITRE 4*

### *- MÉCANISMES DE PHOTODÉGRADATION -*





Les rendements quantiques de croisement inter-système pour divers phénylcycloalcènes ont été déterminés comme étant assez faible ( $\Phi_{isc} \leq 0,14$ ),<sup>1</sup> celui du *trans*-anéthole étant de 0,20 dans l'acétonitrile<sup>2</sup> tandis qu'une valeur de 0,40 est obtenue dans le cas du styrène. L'utilisation d'un photosensibilisateur implique le transfert d'énergie d'excitation d'une molécule excitée électroniquement à l'état fondamental à la molécule de *trans*-anéthole avec conservation de la multiplicité des spins. Le transfert d'énergie triplet-triplet est « interdit » par un mécanisme dipôle-dipôle et est souvent attribué à un mécanisme d'échange (mécanisme de Dexter).<sup>3</sup> Chaque sensibilisateur peut seulement transférer l'énergie d'excitation aux molécules dans leurs états fondamentaux qui ont des états triplets de plus basse énergie. Dans le cas présent, la benzophénone a été sélectionnée de part son énergie à l'état triplet ( $E_T = 287 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Phi_{isc} = 1,00$ ) susceptible d'être proche de celle du *trans*-anéthole (une valeur  $E_T = 253 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ayant été déterminée pour le *trans*- $\beta$ -méthylstyrène)<sup>4</sup>.

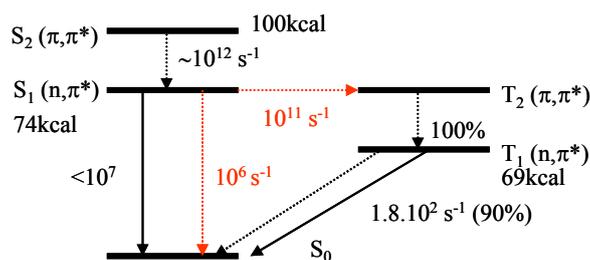


Figure 4.2. Diagramme de Jablonski-Perrin de la benzophénone à 77K.

Le principe du transfert d'énergie peut ainsi être schématisé comme suit :

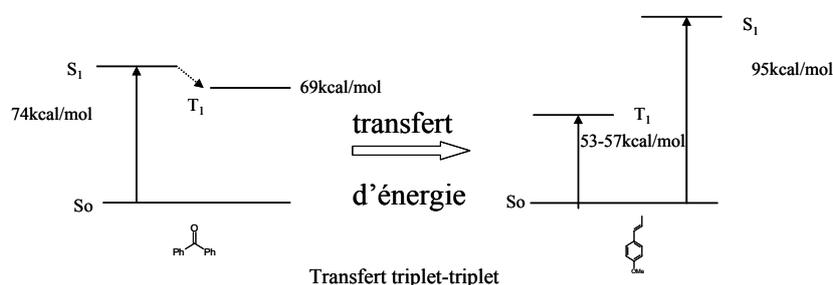
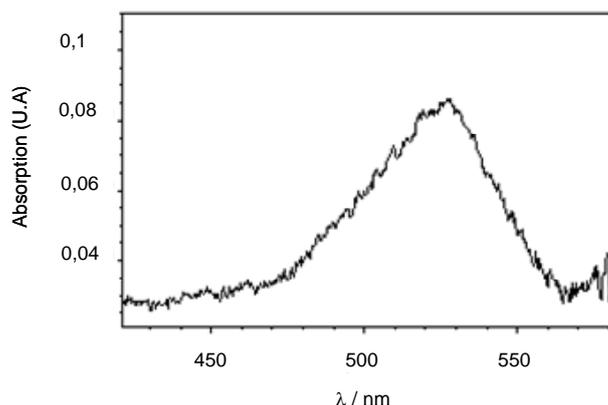


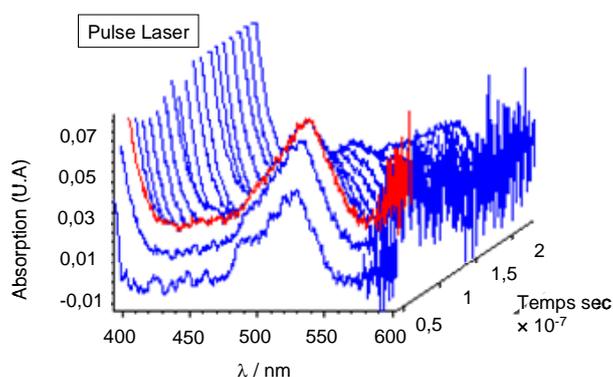
Figure 4.3. Représentation schématisique du transfert d'énergie triplet-triplet.

#### 4. 2. 2. Etude par Photolyse flash.

Nous avons souhaité en premier lieu évaluer l'efficacité du transfert d'énergie par photolyse flash. Des mesures d'absorption transitoires ont été effectuées après excitation du photosensibilisateur par des pulses laser Nd-YAG (Yttrium Aluminium Garnet) à 355 nm (largeur de pulse 8 ns). Ces pulses permettent l'excitation sélective de la benzophénone à l'état triplet. En effet, étant donné un rendement quantique de croisement inter-système de 1, la benzophénone à l'état excité existera principalement à l'état triplet. Le pulse d'une lampe Hg-Xe reliée à une caméra CCD (Charge Coupled Device) est utilisé pour mesurer l'absorption de l'état triplet de la benzophénone ayant été excité par le laser Nd-YAG (benzophénone en présence et en absence de *trans*-anéthole). L'acquisition a lieu 60 ns après le pulse du laser. Avant analyse, les solutions contenant la benzophénone et le *trans*-anéthole à  $5 \cdot 10^{-4}$  M et  $5 \cdot 10^{-5}$  M respectivement sont dégazées sous argon dans un mélange 60% EtOH/ 40% H<sub>2</sub>O.



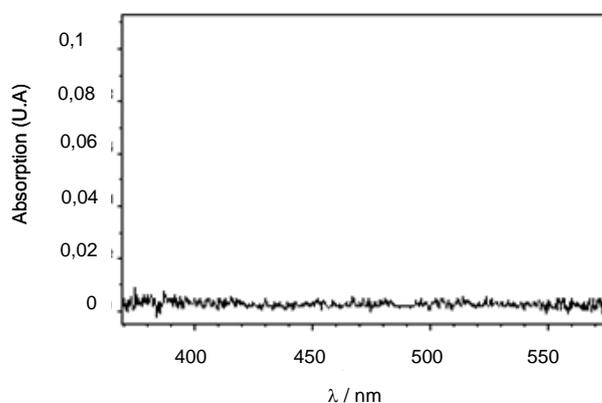
**Figure 4.4.** Spectre d'absorption de la benzophénone après excitation par photolyse laser flash dans 60% EtOH/ 40% H<sub>2</sub>O après un délai de 60 ns.



**Figure 4.5.** Décroissance de la durée de vie de l'état triplet de la benzophénone dans 60% EtOH/ 40% H<sub>2</sub>O.

Le maximum d'absorption de l'état triplet de la benzophénone dans 60% EtOH / 40% H<sub>2</sub>O se situe à 530 nm, valeur similaire à celle obtenue dans le benzène. Cette étude permet de mettre en évidence que l'état triplet de la benzophénone peut être formé dans une solution hydroalcoolique.

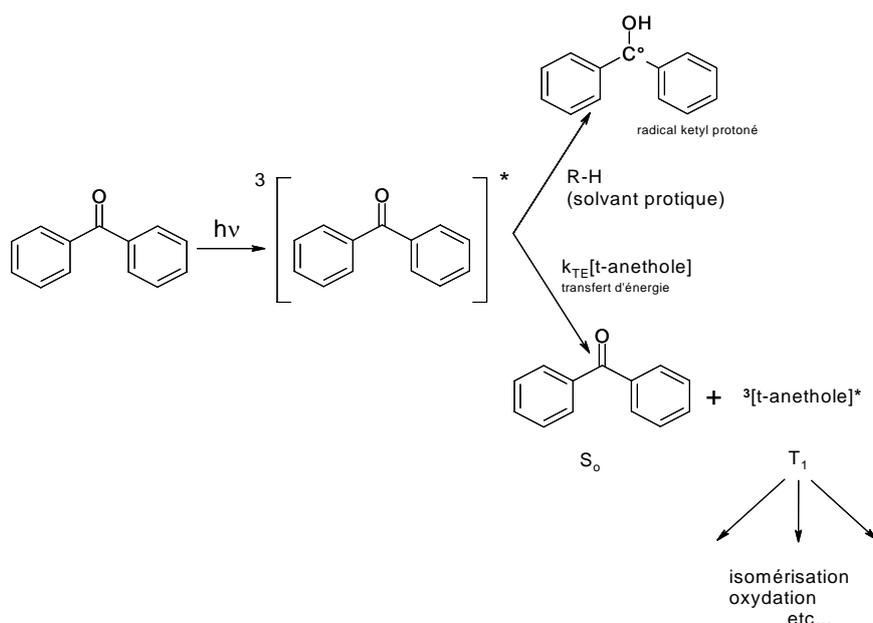
L'ajout de *trans*-anéthole provoque la disparition du signal relatif à l'état triplet de la benzophénone (figure 4.6) mais aucun nouveau signal apparaît du à la courte durée de vie du *trans*-anéthole à l'état triplet (30 ns). Une inhibition par transfert d'énergie a donc lieu. La benzophénone se présente ainsi comme un excellent candidat à la génération de l'état triplet de l'anéthole.



**Figure 4.6.** Spectre d'absorption d'une solution de benzophénone à  $5.10^{-4}$  M et de *trans*-anéthole à  $5.10^{-5}$  M dans 60% EtOH/ 40% H<sub>2</sub>O après un délai de 60 ns.

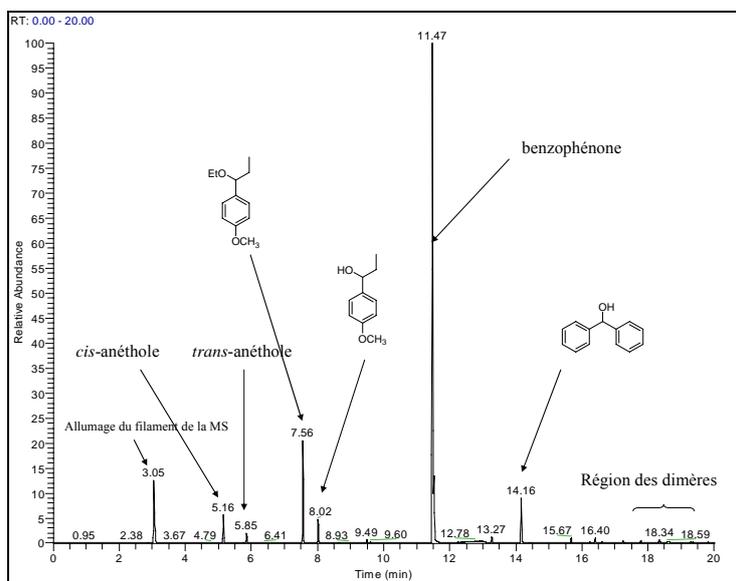
#### 4. 2. 3. Détermination des espèces photoproduites après photosensibilisation à l'état triplet.

Les résultats obtenus par photolyse laser flash nous permettent de réaliser des expériences de photosensibilisation à l'état triplet. Des solutions dégazées de *trans*-anéthole contenant de la benzophénone dans 60% EtOH/ 40% H<sub>2</sub>O ont été préparées. Ces solutions ont été irradiées sous la lampe à mercure moyenne pression dans des cuves de pyrex ( $\lambda > 300$  nm). La présence de benzophénone en forte concentration vis-à-vis du *trans*-anéthole permet de privilégier l'irradiation sélective de la benzophénone et ainsi le transfert d'énergie triplet-triplet.



**Figure 4.7.** Formation du *trans*-anéthole à l'état excité triplet par transfert d'énergie à l'aide de benzophénone.

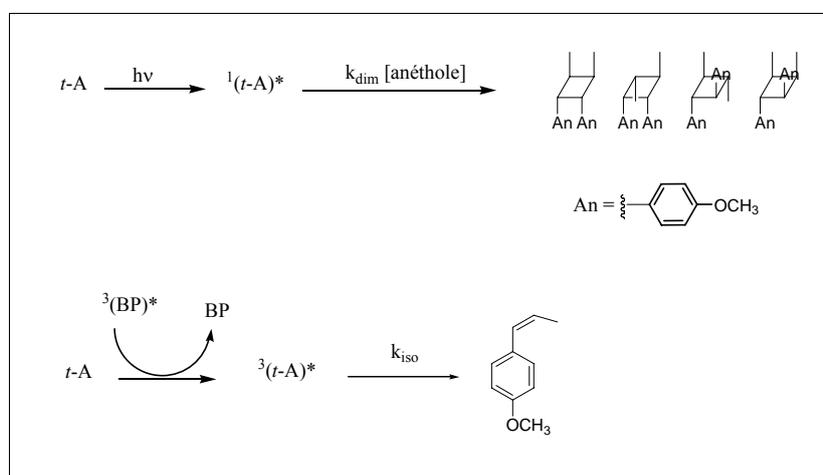
L'analyse GC/MS (figure ci-dessous) a permis de mettre en avant la formation de *cis*-anéthole, d'anisaldéhyde et de produits de photosolvolyse après irradiation. La présence d'anisaldéhyde (sur spectre HPLC non présenté ici) montre que l'oxygène a pu pénétrer dans les solutions lors de l'irradiation. Un point important est l'absence totale de dimères lorsque le *trans*-anéthole est exclusivement formé sous l'état excité triplet.



**Figure 4.8.** Chromatogramme GC/MS obtenu après 5 heures d'irradiation d'un mélange *trans*-anéthole + benzophénone dans 60% EtOH/ 40% H<sub>2</sub>O.

Nous avons ensuite déterminé le rapport des aires concernant les produits de photoisomérisation (5,16 min et 5,85 min). Cette valeur a été comparée à celle obtenue sur une solution de *trans*-anéthole irradiée dans les mêmes conditions mais où l'état triplet n'a pas été généré. La proportion de *cis*-/*trans*-anéthole est identique dans les deux cas, ce qui est en accord avec l'hypothèse selon laquelle le produit de photoisomérisation provient uniquement ou en majeure partie de l'état excité triplet du *trans*-anéthole. La multiplicité de l'état excité à partir duquel sont générés les produits de solvolysse (addition d'eau et d'éthanol) sera discutée ultérieurement.

Un schéma succinct de photodégradation du *trans*-anéthole peut ainsi être établi :



**Schéma 4.1.** Formation des photoproduits d'isomérisation et de dimérisation du *trans*-anéthole à partir de l'état excité singulet et triplet (par photosensibilisation à l'état triplet à l'aide de benzophénone BP) en absence d'oxygène dans un milieu hydroalcoolique.

### 4. 3. La photoisomérisation *cis-trans*.

#### 4. 3. 1. Multiplicité de spin du processus d'isomérisation du *trans*-anéthole.

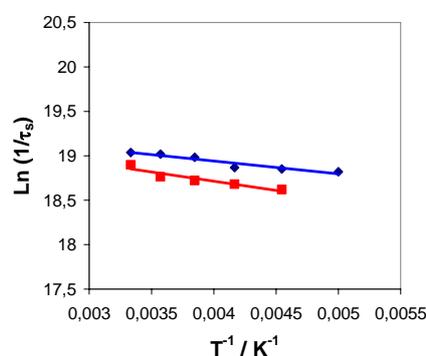
L'état triplet des alcènes est connu depuis longtemps pour être un intermédiaire dans de multiples photoréactions comme par exemple l'isomérisation *cis-trans*,<sup>5</sup> les photoréarrangements et les photocycloadditions.<sup>6</sup> Les résultats obtenus par Lewis et Bassani ont permis de proposer l'isomérisation du *trans*-anéthole *via* un mécanisme triplet à température ambiante dans un solvant non polaire (l'hexane).<sup>2</sup> En augmentant la polarité du

solvant, une diminution de la barrière sur la surface singulet pourrait permettre de rendre l'isomérisation singulet plus compétitive. L'étude de photosensibilisation par transfert d'énergie triplet-triplet montre que la voie triplet reste le processus majoritaire même dans l'éthanol. Afin d'estimer l'implication possible d'un mécanisme singulet, nous avons mesuré l'effet de la température sur la constante de vitesse d'isomérisation puisque le croisement inter-système est généralement un processus inactivé (le mécanisme triplet est indépendant de la température alors que le processus singulet est thermiquement activé).<sup>3</sup> Afin d'avoir une idée de la relation entre la durée de vie (ou la constante de vitesse) et l'énergie, nous pouvons employer la relation d'Arrhenius :

$$\frac{1}{\tau} = k = A e^{(-E_a / RT)}$$

où  $E_a$  représente l'énergie d'activation et  $A$  le facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence).

Nous avons ainsi effectué des mesures de durées de vie à différentes températures à deux concentrations différentes,  $10^{-5}$  M et  $10^{-2}$  M dans 100% EtOH. La température a été régulée à l'aide d'un cryostat à azote liquide. Les résultats sont présentés graphiquement :



**Figure 4.9.** Mesures de durée de vie du *trans*-anéthole en fonction de la température dans 100% EtOH à  $10^{-2}$  M (■) et  $10^{-5}$  M (◆) déaérés.

Dans la gamme de température utilisée (200 à 300 K), l'absence d'un effet de température permet d'exclure l'intervention d'un mécanisme singulet, mécanisme thermiquement activé, lors de la photoisomérisation du *trans*-anéthole.

Nous pouvons déterminer la valeur du facteur préexponentiel (ou facteur de probabilité) à partir de ces courbes. Les valeurs typiques de  $A$  sont de l'ordre de  $10^{15}$  à  $10^{12}$   $s^{-1}$  pour les réactions unimoléculaires. Dans le cas de réactions bimoléculaires, une restriction de

la liberté conformationnelle des molécules réactants entraîne l'augmentation de la vitesse de réaction. Le facteur entropique est ainsi favorisé et devient plus positif mais le facteur préexponentiel devient plus petit car il existe moins de probabilité pour effectuer la réaction. Des valeurs de A d'environ  $10^8 \text{ s}^{-1}$  sont alors observées. Dans le cas d'une réaction *via* l'état triplet, le croisement inter-système est un processus lent, phénomène d'autant plus marqué lorsque le gap énergétique est grand entre  $S_1$  et  $T_1$  du fait d'un facteur de Franck-Condon non favorable. Cette transition, interdite par les règles de Wigner abaisse ainsi le facteur pré-exponentiel et des valeurs faibles sont attendues. Un facteur pré-exponentiel environ égal à  $3,0 \cdot 10^8$  est obtenu pour les deux solutions supportant l'hypothèse de l'isomérisation *cis-trans* à partir de l'état excité triplet.

#### 4. 3. 2. Mécanisme d'isomérisation *cis-trans* par Hula-Twist.

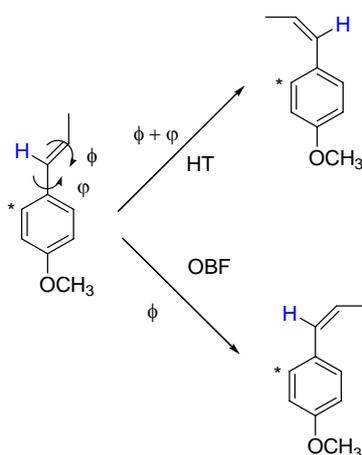
Les réactions de photoisomérisation, qui implique de large mouvement autour d'un axe, sont souvent utilisées pour tester les théories sur les effets dynamiques de solvant. Ceci vient du fait que la vitesse d'isomérisation dépend des forces de friction exercées par les molécules de solvant. Dans ces mécanismes conventionnels de photoisomérisation par renversement d'une liaison (« one-bond-flip » OBF), la viscosité du solvant a un effet significatif sur les constantes de vitesse d'isomérisation. Il a été montré en effet, que les rendements quantiques d'isomérisation du *trans*-stilbène décroît rapidement lorsque la viscosité du solvant augmente (à contrario la fluorescence est favorisée).<sup>7,8</sup> Cette tendance est compréhensible si l'on se base sur un mécanisme simple OBF. Un tel effet a été vérifié dans le cas du *trans*-anéthole où des solutions ont été irradiées à 300 nm pendant 20 min après dégazage par barbotage d'argon dans différents solvants. Les résultats sont présentés ici :

<i>Solvant</i>	<i>Viscosité (cPoise)</i>	<i>% conversion en cis-A</i>
ACN	0,345 (25 °C)	1,69 %
i-propanol	2,86 (15 °C)	1,46 %
éthylène glycol	19,9 (20 °C)	1,22 %
glycérol	984 (20 °C)	0,65 %

**Tableau 4.1.** Etude de l'effet de la viscosité du solvant sur la photoisomérisation à 300 nm du *trans*-anéthole.

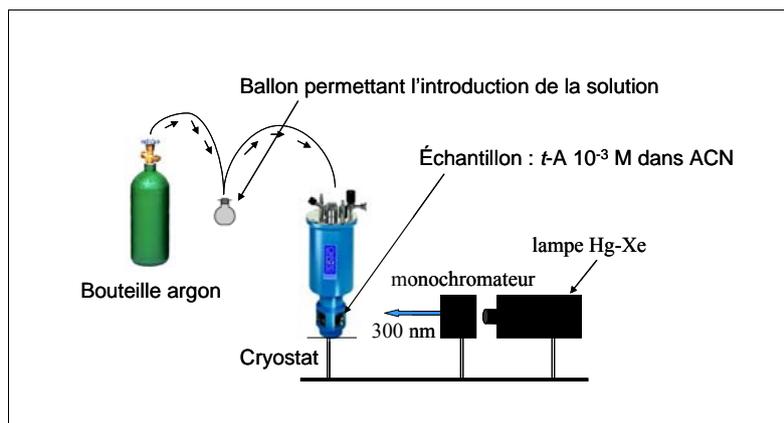
La photoisomérisation est moins efficace pour une viscosité du solvant plus élevée. Cet effet peut ainsi être attribué à la présence d'une barrière, dépendant de la viscosité, sur la courbe de torsion de la forme *trans*- excitée planaire vers la forme perpendiculaire.

Dans une solution gelée, alors que l'isomérisation *trans*- vers *cis*- est stoppée, plusieurs *cis*-diaryléthènes montrent que l'isomérisation reste observable.<sup>9</sup> De récents résultats ont permis de mettre en avant un mécanisme par Hula-Twist pour l'isomérisation du *cis*-stilbène dans une solution gelée.<sup>10</sup> Liu et Asato ont récemment rapporté l'implication possible d'une isomérisation par Hula-Twist de quelques styrènes symétriques à basse température.<sup>11</sup> La difficulté d'une telle observation réside dans la symétrie de ces composés ne permettant pas de différencier le produit d'isomérisation provenant d'un mécanisme OBF ou HT élégamment appelé une « non-réaction photoréaction » :



**Figure 4.10.** Isomérisation par HT et OBF du *trans*-anéthole. L'astérisque montre les conformères différents qui seraient obtenus dans le cas d'une ortho-substitution.

En s'appuyant sur cette étude, des essais d'isomérisation ont été réalisés sur le *trans*-anéthole dans une solution gelée. Pour effectuer les mesures à différentes températures, un cryostat optique refroidit par de l'azote liquide ainsi qu'un contrôleur de température sont utilisés. L'échantillon est introduit dans la cuve UV contenue dans le cryostat à travers un capillaire à l'aide d'argon, lui-même permettant le dégazage et l'agitation de chacune des solutions. Un schéma est présenté :



**Figure 4.11.** Montage permettant la mesure des conversions en *cis*-anéthole à différentes températures sous argon.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous pour une solution de *trans*-anéthole 10<sup>-3</sup> M dans ACN irradiée pendant 30 minutes à 300 nm:

<i>Température (K)</i>	<i>% conversion trans vers cis-anéthole</i>
300 K	9,1 %
280 K	9,1 %
260 K	9,2 %
240 K	9,5 %
220 K	9,0 %
200 K (solution légèrement gelée)	4,1 %
180 K (solution gelée)	0,6 %

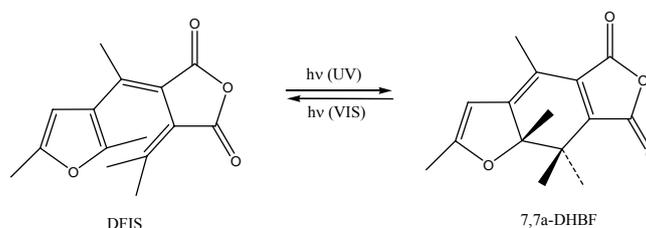
**Tableau 4.2.** Conversion du *trans* vers le *cis*-anéthole en fonction de la température à 300 nm.

Aucune évolution n'est observée lors des variations de température excepté lorsque les solutions sont gelées. Rappelons que dans la plupart des cas, le croisement inter-système S1 → T et T1 → S0 ne dépend pas de la température. Bien qu'en solution, le mécanisme par renversement d'une liaison prédomine, une faible isomérisation observée dans un milieu congelé permet d'envisager un mécanisme par « hula-twist » avec un très faible rendement. Le faible pourcentage de conversion obtenu à 180 K ne permet cependant pas d'affirmer un tel mécanisme.

### 4. 3. 3. Détermination du coefficient de partition.

Après avoir établi un mécanisme d'isomérisation triplet, nous avons souhaité évaluer la symétrie du croisement triplet-singlet conduisant aux formes *cis*- et *trans*-anéthole. Pour ce fait, nous avons déterminé le rendement quantique d'isomérisation à partir de la géométrie perpendiculaire après photosensibilisation triplet-triplet.

Suite aux résultats positifs de photosensibilisation à l'aide de benzophénone, le même photosensibilisateur a été choisi. Dans le cas présent, la longueur d'excitation étant de 350 nm, nous avons sélectionné un nouvel actinomètre chimique, l'aberchrome 540. L'aberchrome 540 est un actinomètre photochrome utilisable dans les domaines de longueur d'onde de 310 nm à 370 nm et de 436 nm à 546 nm. Sous irradiation dans la région spectrale 316-366 nm, il conduit à la forme cyclisée 7,7a-DHBF (voir ci-dessous), fortement coloré.

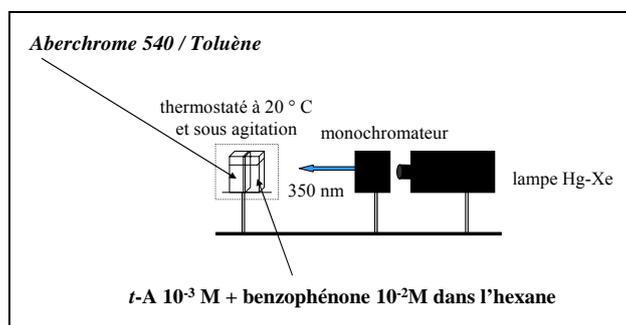


**Schéma 4.2.** Forme ouverte (DFIS) et forme fermée (7,7a-DHBF) de l'aberchrome 540.

La réaction inverse d'ouverture du cycle est induite par la lumière visible (436-546 nm). L'aberchrome 540 peut être utilisé comme actinomètre dans l'ultraviolet comme dans le visible et différents solvants peuvent être employés. Dans le cas qui nous intéresse (longueur d'excitation de 350 nm), la densité optique de la 7,7a-DHBF à 494 nm dans le toluène ( $\epsilon_{494} = 8200 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) sera utilisée et nous permettra de connaître le nombre de moles convertis. Etant donné un rendement quantique connu de formation du 7,7a-DHBF de 0,20, nous pourrions calculer le flux de photons émis par la lampe à 350 nm.

Une solution d'aberchrome dans le toluène est préparée. 3 cm<sup>3</sup> sont irradiés pendant 60 minutes. La densité optique à 494 nm est mesurée avant et après irradiation à 350 nm. Le flux photonique est ensuite calculé. Une solution contenant 10<sup>-3</sup> M de *trans*-anéthole et 10<sup>-2</sup> M de benzophénone dans l'hexane est préparée. Celle-ci est irradiée en plaçant la cuve d'aberchrome précédemment utilisée derrière la cellule de mesure (voir le schéma ci-dessous)

afin de déterminer le nombre de photons non absorbés par la benzophénone durant l'irradiation.

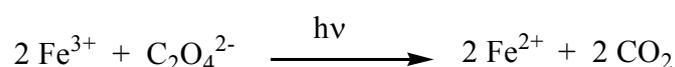


**Figure 4.12.** Représentation schématique de l'appareillage utilisé pour la détermination du rendement quantique d'isomérisation du *trans*-anéthole avec photosensibilisation à l'état triplet à l'aide de la benzophénone.

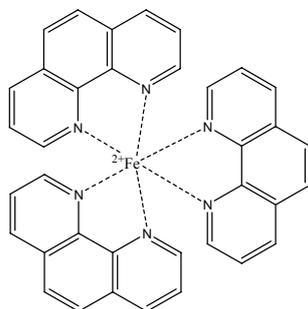
Un rendement quantique d'isomérisation à l'état triplet de 0,48 a été calculé, indiquant que la partition vers les états fondamentaux du *cis*- et *trans*-anéthole à partir de la géométrie perpendiculaire est approximativement équivalent. Cette valeur est en accord avec celle calculée par Caldwell pour le  $\beta$ -méthylstyrène.<sup>12</sup> Ainsi, l'isomérisation a lieu suite à un croisement inter-système vers un état perpendiculaire ( $^3p^*$ ) qui décroît avec une égale probabilité vers la forme *cis*- ou *trans*-anéthole.

#### 4. 3. 4. Elaboration du spectre d'action.

Une question à laquelle nous avons souhaité répondre est de savoir s'il existe ou non une photochimie différente selon la longueur d'onde d'excitation. Afin de déterminer les rendements quantiques d'isomérisation à différentes longueurs d'ondes, un nouvel actinomètre chimique a été utilisé. L'actinomètre au ferrioxalate de potassium ( $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ ), ou actinomètre de Parker, est l'actinomètre chimique le plus pratique à utiliser dans l'ultraviolet ; son utilisation peut être étendue dans le visible jusqu'à 500 nm. La réaction photochimique globale d'une solution de ferrioxalate conduit à la réduction des ions ferriques en ions ferreux :



La quantité d'ions ferreux formés pendant un temps d'irradiation donné est déterminée spectrophotométriquement en mesurant l'absorption à 510 nm du complexe formé par ces ions avec la phénanthroline-1,10 :



Les ions ferriques sont faiblement complexés par la phénanthroline, mais le complexe n'absorbe pas à 510 nm. Cette méthode de dosage est très sensible : la valeur du coefficient d'absorption molaire du complexe, à 510 nm, est de  $11\,100 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Il faut remarquer que les temps d'irradiation doivent être courts (45-60 sec dans le cas présent), pour éviter une consommation de ferrioxalate supérieure à 10 %. Ceci provient de la combinaison du rendement quantique élevé de cet actinomètre ( $\Phi \sim 1,2$ ) et du flux photonique important émis par la lampe (utilisation d'un banc optique équipé d'une lampe de 2000 W).

Le nombre d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  formés au cours du temps est donné par :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \Delta n_{\text{Ac},\lambda} = \frac{N_a V \Delta DO_{510}}{10^3 l \varepsilon_{510}}$$

avec  $V$  : volume de l'actinomètre dilué en  $\text{cm}^3$ ,

$l$  : longueur de la cellule (1 cm),

$\varepsilon$  : coefficient d'absorption molaire du complexe,  $11\,100 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,

$N_a$  : nombre d'Avogadro,

$\Delta DO$  : différence de densité optique du complexe après et avant irradiation.

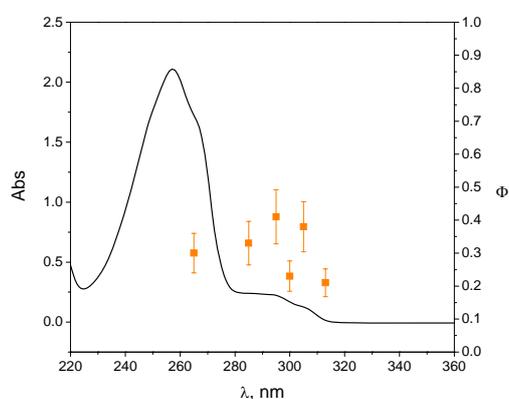
d'où le flux photonique égale à :

$$P_{0,\lambda} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi_{\text{Ac},\lambda} t}$$

Les valeurs de rendements quantiques d'isomérisation du *trans*-anéthole dans 100% EtOH en fonction de la longueur d'onde d'excitation sont indiquées dans le tableau suivant :

$\lambda$ (nm)	$\Phi_{\text{iso}}$
313	0,21
305	0,38
300	0,23
295	0,41
285	0,33
265	0,30

**Tableau 4.3.** Rendements quantiques d'isomérisation du *trans*-anéthole  $10^{-2}$  M dans 100% EtOH à différentes longueurs d'onde.



**Figure 4.13.** Spectre d'absorption du *trans*-anéthole à  $10^{-2}$  M et rendements quantiques d'isomérisation (■).

Les différents états vibroniques du *trans*-anéthole ne semblent pas avoir une nette influence sur les  $\Phi_{\text{iso}}$  pour une transition  $S_0 \rightarrow S_1$ . Etant donné une erreur admise d'environ 20% sur les valeurs de rendements quantiques, nous pouvons considérer des valeurs proches. Dans le cas d'une transition  $S_0 \rightarrow S_2$ ,  $\Phi_{\text{iso}}$  ne varie pas par rapport à une excitation dans l'état  $S_1$ . Nous pouvons ainsi considérer un chemin réactionnel d'isomérisation *cis-trans* similaire quelle que soit la longueur d'onde d'excitation.

#### 4. 4. La photodimérisation.

A l'instar de la réaction d'isomérisation *cis-trans*, les réactions de dimérisation ont lieu à travers un mécanisme singulet comme nous avons pu le montrer lors des expériences de photosensibilisation triplet-triplet. Les suivis cinétiques de photodégradation du *trans*-

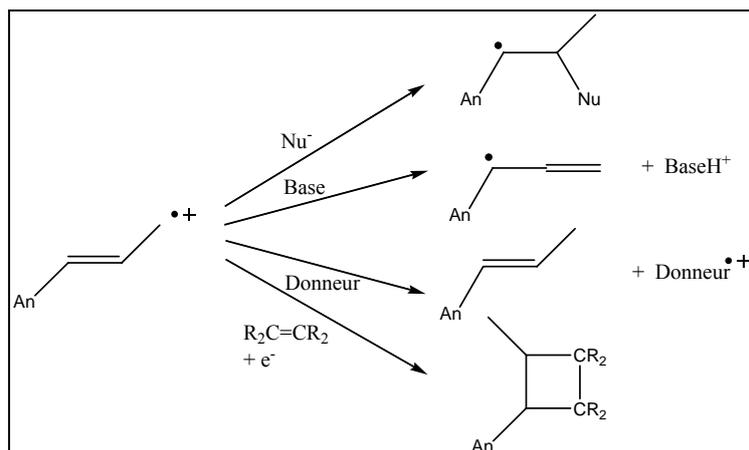
anéthole ont montré que ces réactions étaient compétitives et que la dimérisation était privilégiée pour des proportions en eau croissante dans un système binaire eau / éthanol. Cependant lorsque la proportion en eau est telle que le *trans*-anéthole se retrouve principalement sous forme de microgouttelettes (5% H<sub>2</sub>O), la photopolymérisation devient majoritaire.

Les études de caractérisation des photoproduits ont mis en évidence la formation principalement de 3 dimères. Des traces de (1 $\alpha$ , 2 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 4 $\alpha$ )-1,2-bis(4-méthoxyphényl)-3,4-diméthylcyclobutane (**dimère 4**) ont pu être détectées lors de longues irradiations. La dimérisation de ce dernier est assignée à la cycloaddition par étape de l'excimère singulet formé par le *cis*-anéthole à l'état fondamental et à l'état excité singulet, avec inversion de la configuration d'une des deux molécules.<sup>13</sup> Alors que les dimères (1 $\alpha$ , 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 4 $\beta$ )-1,2-bis(4-méthoxyphényl)-3,4-diméthylcyclobutane (**dimère 2**) et (1 $\alpha$ , 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 4 $\beta$ )-1,2-bis(4-méthoxyphényl)-3,4-diméthylcyclobutane (**dimère 1**) ont pour origine un intermédiaire excimère singulet, il a été montré que le (1 $\alpha$ , 2 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 4 $\beta$ )-1,2-bis(4-méthoxyphényl)-3,4-diméthylcyclobutane (**dimère 3**) provenait d'une sensibilisation par transfert d'électron.<sup>14</sup> Sa formation, même en absence d'accepteur d'électron, nous indique sur la formation d'un radical cation *trans*-anéthole durant l'irradiation.<sup>15</sup>

## 4. 5. Le radical-cation anéthole.

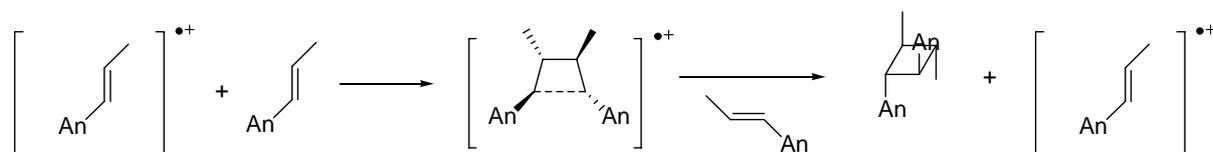
### 4. 5. 1. Introduction.

Les radicaux cations de composés insaturés peuvent subir des réactions de dimérisation et d'isomérisation avec une énergie d'activation plus faible que celle obtenue pour des molécules neutres,<sup>16</sup> ainsi qu'une large variété de réaction telle l'addition de nucléophile neutre et anionique, la déprotonation et le transfert d'électron.



**Schéma 4.3.** Réactivité du radical-cation anéthole.

Outre le transfert d'électron, Johnston et Schepp ont montré que le radical-cation de dérivés styréniques pouvaient être formé par excitation laser à 266 nm ou 308 nm dans un solvant polaire tel l'acétonitrile ou le 2,2,2-trifluoroéthanol par un processus biphotonique *via* le premier état excité singulet.<sup>17</sup> La présence d'un groupement  $\beta$ -méthyle, tel qui est le cas pour le *trans*-anéthole, réduit considérablement la constante de vitesse d'addition sur une molécule neutre, probablement du à un effet stérique et électronique. Takamuku et coll. ont estimé cette constante inférieure à  $10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans le cas du *trans*-anéthole contre  $1,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le *p*-méthoxystyrène.<sup>18</sup> Outre une constante de vitesse faible, il est clairement établi que la cycloaddition [2+1] permet de générer le dimère **3**, par un mécanisme présumé quasi-concerté *via* la formation d'un intermédiaire radical-cation cyclobutane.

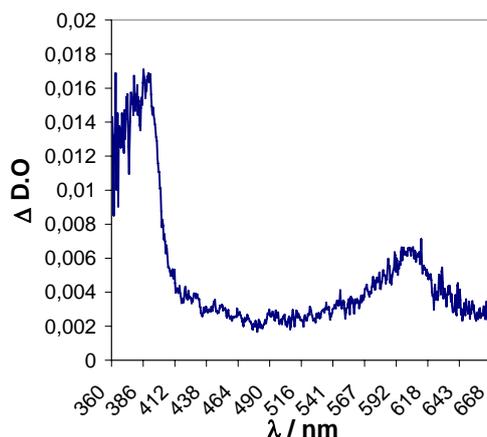


**Schéma 4.4.** Formation du dimère **3** par cycloaddition [2 $\pi$ +1 $\pi$ ] du radical-cation anéthole avec le *trans*-anéthole neutre.

Notons que lorsqu'il est formé le radical-cation cyclobutane peut subir une cycloréversion par clivage d'une liaison pour reformer le radical-cation *trans*-anéthole avec une molécule neutre.

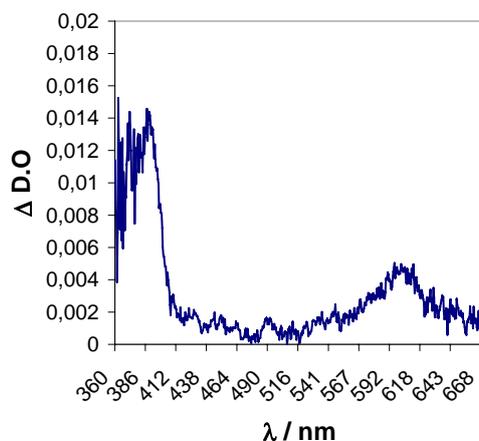
#### 4. 5. 2. Formation du radical-cation par photolyse flash laser.

Nous avons souhaité générer le radical-cation dans nos conditions d'analyse à savoir un mélange eau / éthanol. Des expériences de photolyse laser flash ont été menées. La première a consisté à reproduire les essais effectués par Johnston et Schepp sur une solution de *trans*-anéthole dilué dans un mélange acétonitrile / eau dans un rapport 1 : 4. Le spectre d'absorption de l'espèce transitoire a été pris 100 ns après l'excitation laser.



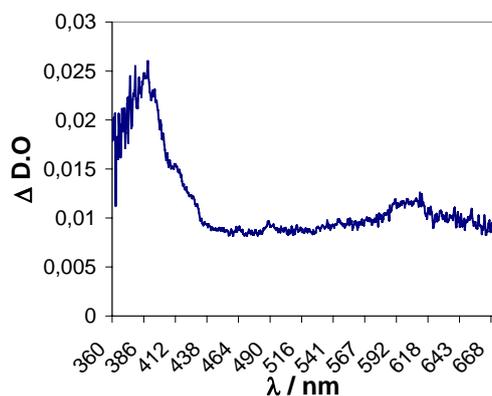
**Figure 4.14.** Spectre d'absorption d'espèce transitoire générée par laser ( $Nd^{3+}$  : YAG) à 266 nm d'une solution de *trans*-anéthole dans ACN /  $H_2O$  1 : 4 déaérée par barbotage d'argon.

Deux bandes d'absorption à 380 nm et 600 nm sont présentes, caractéristiques du radical-cation anéthole.<sup>19</sup> Nous voyons qu'après 100 ns, l'espèce radical-cation est toujours visible et présente ainsi une durée de vie extrêmement longue supérieure à 100 ns. L'expérience similaire a été réalisée sur la même solution mais aérée.



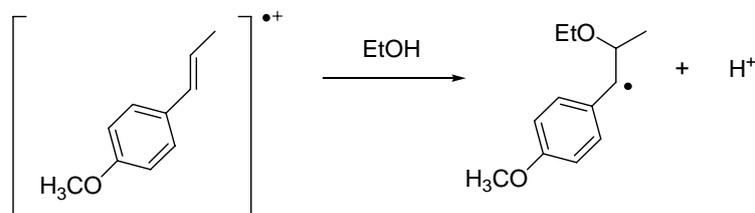
**Figure 4.15.** Spectre d'absorption d'espèce transitoire générée par laser ( $Nd^{3+}$  : YAG) à 266 nm d'une solution de *trans*-anéthole dans ACN /  $H_2O$  1 : 4 aérée.

Si l'on compare les intensités relatives d'absorption entre ces deux précédentes figures, on constate que l'oxygène réagit avec le radical cation. Johnston et Schepp ont montré que contrairement aux autres dérivés du styrène, la décroissance du radical-cation anéthole était dépendante de la concentration en oxygène et ont calculé une constante de vitesse d'inhibition de  $2,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>19</sup> Lorsque une faible quantité d'éthanol est ajoutée à la solution, le spectre d'absorption suivant est obtenu :



**Figure 4.16.** Spectre d'absorption d'espèce transitoire générée par laser ( $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ ) à 266 nm d'une solution de *trans*-anéthole dans  $\text{ACN} / \text{H}_2\text{O}$  1 : 4 aérée après ajout d'une goutte d'éthanol.

Nous voyons que dans ce derniers cas, le radical cation est rapidement quenché par l'éthanol. Si l'on répète cette expérience sur une solution de *trans*-anéthole dans un mélange eau-éthanol, aucun radical-cation n'est observé dans l'échelle de temps à laquelle l'expérience est réalisée. Si l'on considère les résultats semblables obtenus dans le cas du méthanol, nous pouvons considérer que le radical-cation anéthole réagit avec l'éthanol par addition sur la position  $\beta$  :



**Schéma 4.5.** Addition nucléophile d'éthanol sur le radical-cation anéthole.

Alors que le *p*-méthoxystyrène présente une constante de vitesse d'addition du méthanol dans un mélange  $\text{H}_2\text{O} / \text{ACN}$  de  $3,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,<sup>19</sup> nous pouvons considérer une constante encore plus faible pour l'addition de l'éthanol sur le radical-cation anéthole étant donné la présence du groupement méthyle en position  $\beta$  (gène stérique). Ainsi, étant donné des constantes de vitesses d'addition du radical-cation anéthole sur le précurseur oléfine de

l'ordre de  $10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , la dimérisation est largement compétitive devant l'addition nucléophile de l'éthanol.

#### 4. 5. 3. Formation du radical-cation *via* un complexe de transfert de charge et calcul d'énergie libre.

L'existence d'un complexe de transfert de charge (CCT) à l'état fondamental entre l'oxygène et divers dérivés du styrène générant une paire d'ions radicalaires a été démontrée par Tokumaru et coll.,<sup>20</sup> et devient ainsi une explication possible pour la formation du dimère 3. Nous avons souhaité vérifier l'existence d'un transfert d'électron entre l'oxygène et le *trans*-anéthole.

La variation d'énergie libre associée au transfert d'électron à partir du *trans*-anéthole à l'état excité singulet vers l'oxygène moléculaire ou dans la paire CCT est donnée par l'équation de Rehm-Weller :

$$\Delta G^0 (\text{kcal.mol}^{-1}) = 23.06 \left[ E(D^+ / D) - E(A / A^-) - e_0^2 / \epsilon a \right] - E_{0,0}$$

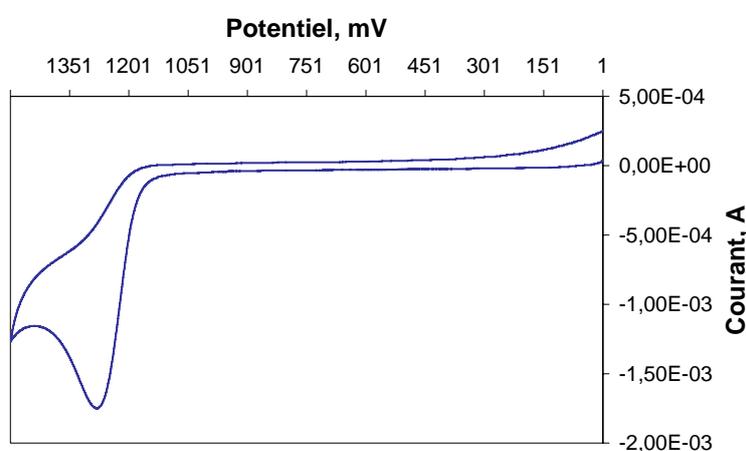
où  $E(D^+/D)$  et  $E(A/A^-)$  sont les potentiels d'oxydation du donneur (D) et de réduction de l'accepteur (A), respectivement. Le terme  $e_0^2/\epsilon a$  est l'énergie coulombique (0,06 V dans l'acétonitrile) apportée lorsque les deux espèces ion-radical se rencontre à une distance  $a$  dans le solvant de constante diélectrique  $\epsilon$ , et  $E_{0,0}$  est l'énergie d'excitation électronique de D (le *trans*-anéthole) ou de la paire CCT.

Connaissant le potentiel de réduction de l'oxygène dans l'acétonitrile ( $E(A/A^-) = -1,28 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ ),<sup>20</sup> nous avons déterminé le potentiel d'oxydation du *trans*-anéthole dans ce même solvant par voie électrochimique.

❖ Détermination du potentiel d'oxydation du *trans*-anéthole par voltamétrie cyclique.

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation d'un composé (le *trans*-anéthole) présent en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux

électrodes spécifiques. Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser et un circuit électronique, appelé potentiostat. Rappelons que les trois électrodes sont une électrode de travail (Pt), ou électrode indicatrice, une électrode de référence (Ag) et une électrode auxiliaire (Pt) aussi appelé contre-électrode. La technique utilisée ici est la voltamétrie cyclique. Cette technique s'appuie sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du *trans*-anéthole. L'électrolyte utilisé dans le cas présent est une solution 0,1 M de tetrabutylammonium hexafluoro-phosphate. Avant d'effectuer la mesure, la solution est purgée par barbotage de  $N_2$ . Le voltamogramme est présenté ci-dessous :



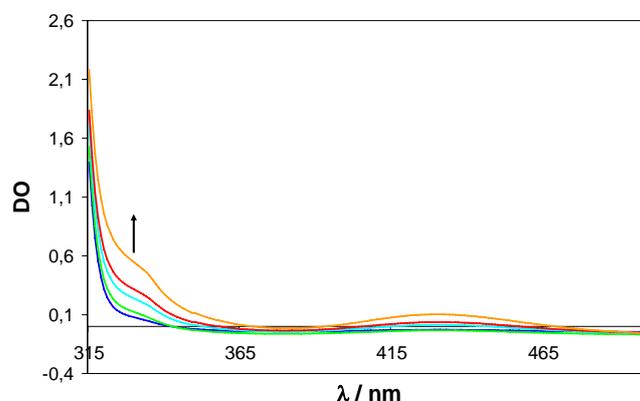
**Figure 4.17.** Voltamétrie cyclique du *trans*-anéthole  $10^{-3}$  M dans ACN. Vitesse de scan = 100 mV/s. Electrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup>.

L'oxydation en monocation radicalaire présente un caractère irréversible. Un potentiel de demi-vague de 1,22 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> est estimé.

#### ❖ Détermination de l'énergie d'excitation électronique.

Comme nous l'avons précédemment énoncé, le transfert d'électron peut avoir lieu entre l'état excité singulet du *trans*-anéthole et l'oxygène moléculaire ou sous excitation directe du complexe de transfert de charge. Afin de comparer l'énergie libre associée à ces deux systèmes, l'énergie d'excitation électronique doit être déterminée. Dans le premier cas, l'énergie  $E_{0,0}$  est calculée à partir du spectre d'absorption du *trans*-anéthole. Une absorption à 300 nm pour la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  permet de calculer une énergie de 398,8 kJ/mole soit 95,4 kcal/mole. D'après les résultats obtenus par Kojima, Tokumaru et coll.,<sup>21,22</sup> nous avons

réalisé une étude en spectroscopie d'absorption UV-Vis du *trans*-anéthole soumis à diverses pressions d'oxygène dans ACN, nous permettant ainsi de mesurer l'énergie libre associé au complexe de transfert de charge,  $E_{0,0}$  (CCT) :



**Figure 4.18.** Spectre d'absorption du *trans*-anéthole  $10^{-2}$  M dans ACN à différentes pressions en oxygène : atm (—), 2 bars (—), 5 bars (—), 8 bars (—), 8 bars après 10 min (—).

Les bandes larges sont caractéristiques de la formation d'un complexe de transfert de charge. Ceci s'explique par le fait que de faibles énergies de liaisons sont impliquées dans le complexe permettant à différentes configurations structurales d'exister en équilibre les unes avec les autres. L'énergie d'absorption de chacune des configurations diffère et entraîne l'élargissement de la bande. En prenant une longueur d'onde d'absorption moyenne de 334 nm, nous pouvons déterminer une énergie  $E_{0,0}$  (CCT) égale à 85 kcal/mole.

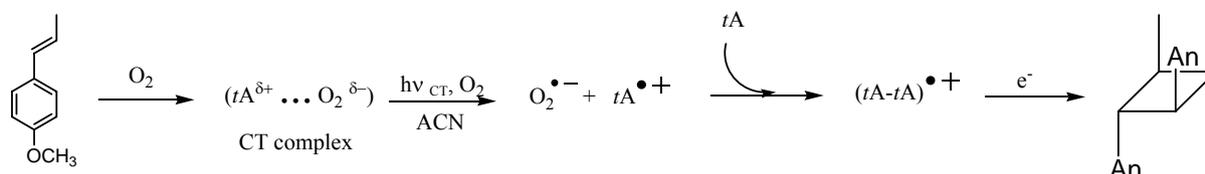
A partir de ces valeurs, nous pouvons calculer les énergies libres :

	$E(D^+/D)$	$E(A/A^-)$	$E_{0,0}$	$E_{0,0}$ (CCT)	$\Delta G^0$
	V	V	kcal.mol <sup>-1</sup>	kcal.mol <sup>-1</sup>	kcal.mol <sup>-1</sup>
<i>t</i> -A / O <sub>2</sub>	1,22	-1,28	95	85	-39 <sup>a)</sup> ou -28 <sup>b)</sup>

**Tableau 4.4.** Energie libre ( $\Delta G^0$ ) associée au transfert d'électron du *trans*-anéthole à l'état excité singulet vers l'oxygène a) en utilisant  $E_{0,0}$  et b) en utilisant  $E_{0,0}$  (CCT).

Les valeurs de  $\Delta G^0$  estimées sont hautement négatives. Elles indiquent que le transfert d'électron peut facilement avoir lieu. Si l'on considère le premier mécanisme proposé par

Kojima et coll., sous excitation, la paire CCT subit un transfert d'électron pour générer le radical-cation *trans*-anéthole et l'anion superoxyde. Le radical-cation peut sortir de la cage de solvation pour rencontrer une nouvelle molécule de *trans*-anéthole, puis former le dimère par transfert retour de l'électron à partir de l'anion superoxyde :



**Schéma 4.6.** Formation du dimère **3** tête à tête anti par excitation directe du complexe de transfert de charge.

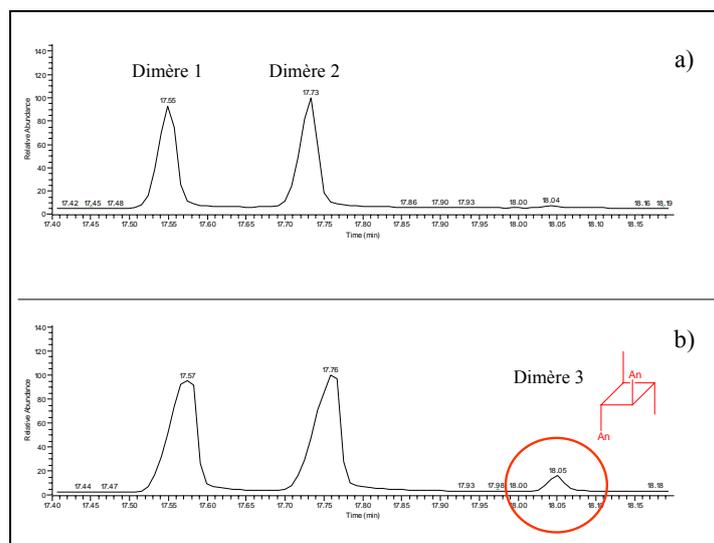
Dans l'éthanol, l'évidence directe de la formation d'un complexe de transfert de charge à l'état fondamental entre *t*-A et O<sub>2</sub> a été examinée par spectroscopie d'absorption UV-Vis. A la différence des bandes CT formées dans l'acétonitrile, une très faible bande d'absorption de transfert de charge est observée, absorption qui devient complètement nulle après ajout d'eau. Nous pouvons donc envisager que le radical-cation est formé par transfert d'électron à la suite de la rencontre entre le *trans*-anéthole à l'état excité singulet et l'oxygène moléculaire plutôt que par excitation directe du CCT.

#### 4. 5. 4. Formation du (1 $\alpha$ , 2 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 4 $\beta$ )-1,2-bis(4-méthoxyphényl)-3,4-diméthylcyclobutane.

Bien qu'aucune bande de transfert de charge n'ait été observée en spectroscopie UV - Vis, divers essais d'irradiations sélectives à  $\lambda_{\text{ex}} = 334$  nm (bande CCT dans l'acétonitrile) ont été réalisés dans 40 % EtOH / 60 % H<sub>2</sub>O et 5 % EtOH / 95 % H<sub>2</sub>O sous pression d'oxygène 5 et 7 bars durant différents temps d'irradiation. Aucun dimère **3** n'a pu être observé. Nous pouvons donc conclure que le transfert d'électron a bien lieu suite à l'excitation du *trans*-anéthole sous son état singulet plutôt que sous excitation directe du complexe de transfert de charge.

Afin de valider l'hypothèse selon laquelle le dimère **3** est formé à partir du radical-cation, lui-même formé par transfert d'électron avec l'oxygène triplet, nous avons entrepris l'irradiation d'une solution de *trans*-anéthole dans 40 % EtOH / 60 % H<sub>2</sub>O en absence et en

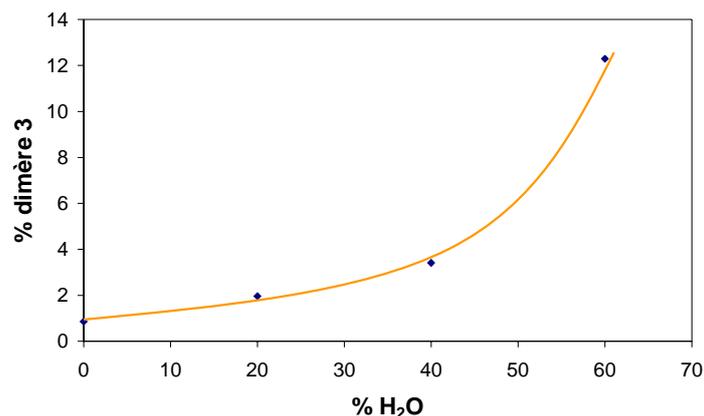
présence d'oxygène. Les résultats GC/MS obtenus après 6 heures d'irradiation sont présentés ci-dessous :



**Figure 4.19.** Spectre GC/MS du *trans*-anéthole  $10^{-2}$  M irradié 6 heures dans 40 % EtOH / 60 % H<sub>2</sub>O a) en absence d'oxygène, b) en présence d'oxygène.

Après 6 heures d'irradiation, 4,1 % de dimère 3 sont obtenus en présence d'oxygène contre 1,4 % en absence d'oxygène (solution déaérée par barbotage d'argon). L'oxygène semble ainsi effectivement jouer le rôle d'accepteur d'électron en permettant de générer le radical-cation anéthole.

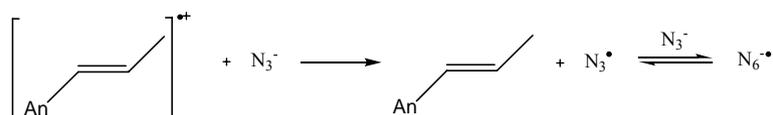
La solubilité de l'oxygène dans un mélange eau-éthanol n'est pas une fonction linéaire de la composition en solvant et reste très faible sur une large gamme de concentration en eau.<sup>23</sup> Pour des proportions en éthanol supérieures à environ 50 %, la concentration en O<sub>2</sub> dissous croit de manière exponentielle. Or si l'on s'intéresse à la proportion de dimère 3 formée après irradiation dans différents mélanges eau-éthanol, nous voyons que l'effet inverse de celui attendu est obtenu :



**Figure 4.20.** Formation du dimère 3 en solution aérée à différentes proportions eau-éthanol après 8 heures d'irradiation du *trans*-anéthole  $10^{-2}$  M.

Des quantités croissantes en eau permettent d'augmenter la formation du dimère 3 alors que la concentration en O<sub>2</sub> dissous diminue. L'hypothèse que nous pouvons émettre est que des concentrations en oxygène dissous élevées favorisent les réactions de photooxydation au détriment de la formation du radical-cation anéthole.

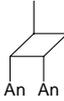
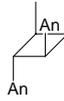
Pour valider la formation du dimère 3 par cycloaddition  $[2_s+1_s]$  entre le radical-cation et le *trans*-anéthole à l'état fondamental, des expériences d'inhibition du radical-cation ont été entreprises. Johnston et Schepp ont montré que dans l'acétonitrile, les anions azoture, chlorure et bromure pouvaient réagir avec le radical-cation anéthole avec une vitesse proche de la diffusion :  $2,9 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>19</sup> Au contraire des anions chlorure et bromure, le radical-cation anéthole réagit principalement avec l'ion azoture par transfert d'électron en générant le radical azidyl et le *trans*-anéthole. Le mécanisme de transfert d'électron a clairement été démontré par observation de l'intermédiaire assigné comme étant  $\text{N}_6^{\bullet}$  produit par piégeage du radical azidyl par excès de l'ion azoture comme indiqué sur la figure suivante :



**Schéma 4.7.** Inhibition du radical-cation *trans*-anéthole avec l'ion azoture par transfert d'électron.

Des échantillons de *trans*-anéthole  $10^{-2}$ M aérés, dégazés par barbotage d'argon et mis en présence de  $\text{NaN}_3$  en quantité équimolaire ont été irradiés pendant 20 heures. Les résultats

présentés dans le tableau suivant montrent que la présence d'oxygène est nécessaire à la formation du dimère **3** ; celle-ci est inhibée par NaN<sub>3</sub> capable d'intercepter le radical-cation anéthole.

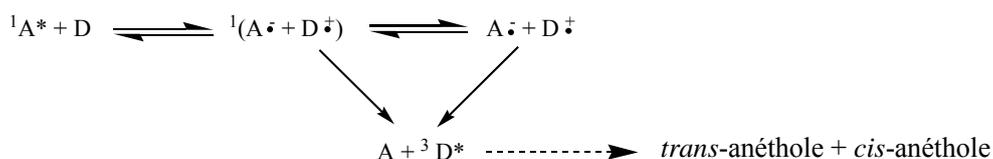
	dimère 1 	dimère 2 	dimère 3 
O <sub>2</sub>	50,6	32,6	16,7
Ar	57,3	40,7	2,0
O <sub>2</sub> + NaN <sub>3</sub>	44,6	55,4	0

**Tableau 4.5.** Conversion du *trans*-anéthole en dimère après 20 heures d'irradiation dans 40 % EtOH / 60 % H<sub>2</sub>O.

L'absence d'oxygène ainsi que la présence d'ions azoture provoquent la disparition du dimère 3. Ces résultats permettent de conclure que celui-ci est formé *via* cycloaddition du radical-cation sur le précurseur anéthole par un mécanisme de transfert d'électron avec l'oxygène.

#### 4. 6. Photoisomérisation par transfert d'électron.

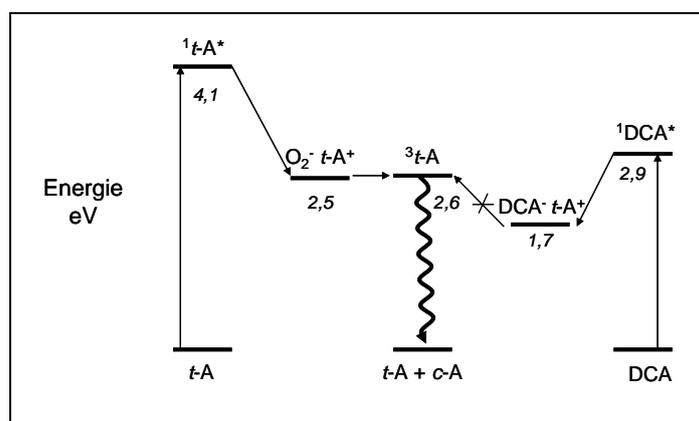
Parmi les nombreuses études réalisées sur les intermédiaires radical-cations d'oléfines comme la dimérisation que nous venons d'étudier, on trouve la réaction d'isomérisation *cis-trans*. L'isomérisation du *trans*-anéthole photosensibilisée par transfert d'électron pour donner un mélange *cis* / *trans* dans un rapport 1 : 1 a été brièvement proposé par Majima et Coll.<sup>24</sup> Lewis et Kojima ont par la suite montré que cette isomérisation avait lieu *via* l'état triplet du *trans*- ou du *cis*-anéthole formé par transfert d'électron retour plutôt qu'une isomérisation *via* l'intermédiaire radical-cation.<sup>14</sup>



**Schéma 4.8.** Formation de l'état triplet de la molécule d'anéthole (D) par transfert d'électron retour à partir de l'accepteur (A).

La formation de l'état triplet à partir de la paire d'ions radicalaires dépend des niveaux énergétiques de chacune des espèces. Ainsi, si l'état triplet du *trans*-anéthole peut être formé en employant le 9-cyanoanthracène ( $E_{\text{red}} = -0,98 \text{ V}$ ) ou le 1,4-dicyanobenzène ( $E_{\text{red}} = -1,13 \text{ V}$ ), il ne peut l'être avec le 9,10-dicyanoanthracène ( $E_{\text{red}} = -0,43 \text{ V}$ ). Nous pouvons déterminer l'énergie de la paire d'ions radicalaires ( $-E_{\text{D}}^{\text{ox}} + E_{\text{A}}^{\text{red}}$ ) entre le *trans*-anéthole ( $E_{\text{D}}^{\text{ox}} = 1,22 \text{ V}$ ) et l'oxygène ( $E_{\text{A}}^{\text{red}} = -1,28 \text{ V}$ ). Cette énergie sera comparée avec celle obtenue lorsque le 9,10-dicyanoanthracène (DCA) est employé.

Les niveaux énergétiques sont présentés en électron-volts :



**Figure 4.21.** Diagramme de niveau énergétique pour les états excités du 9,10-dicyanoanthracène (DCA) et du *trans*-anéthole (*t-A*) et de leur paire d'ions radicalaires singulet.

Selon Lewis et Kojima, l'isomérisation n'a lieu que lorsque la paire d'ions radicalaires est d'énergie plus élevée que l'anéthole triplet. Ainsi le DCA ne donne pas lieu à la formation de l'état triplet anéthole. Cependant, les niveaux énergétiques étant proches dans le cas de la paire *t-A* /  $\text{O}_2$ , on peut envisager un transfert d'électron retour générant  $^3t\text{-A}$ . De faibles concentrations de 1,2,4-triméthoxybenzène (TMB) ont été employées pour inhiber les réactions ayant un radical-cation hors de la cage de solvation pour intermédiaire et possédant un potentiel d'oxydation plus élevé que le TMB ( $E_{\text{ox}}(\text{TMB}) = 1,51 \text{ V}$ ).<sup>(\*)</sup> Des mesures de rendement quantique d'isomérisation ont été effectuées à 300 nm en présence de TMB :

(\*) Bien qu'un potentiel d'oxydation du *trans*-anéthole de 1,22 V vs Ag/AgI dans ACN ait été mesuré, une valeur de 1,75 V a été déterminé par Lewis et Kojima.

Conc en TMB (M)	100% EtOH
	$\Phi_{\text{iso}}$ du <i>t</i> - vers le <i>c</i> -A
0	0,33
$10^{-4}$	0,32
$10^{-5}$	0,34
$10^{-6}$	0,34

**Tableau 4.6.** Rendements quantiques d'isomérisation du *trans*- vers le *cis*-anéthole pour une solution en *trans*-anéthole à  $10^{-3}$  M aérée en fonction de la concentration en TMB.

Des valeurs de  $\Phi_{\text{iso}}$  identiques sont obtenues. Il est ainsi peu probable qu'un transfert d'électron retour générant l'état excité triplet du *trans*-anéthole ait lieu. Comme nous l'avons précédemment énoncé, la formation du radical-cation anéthole entraîne préférentiellement la formation d'un nouveau dimère de type tête à tête anti (**dimère 3**). La photooxydation à travers un tel mécanisme sera discutée.

## 4. 7. La photoxydation.

L'oxygène joue un rôle prépondérant dans la photochimie du *trans*-anéthole. Il permet d'inhiber l'état excité singulet du *trans*- et du *cis*-anéthole, engendre des produits de photooxydation et le dimère 3 *via* un transfert d'électron.

### 4. 7. 1. Formation de l'anisaldéhyde.

La formation de benzaldéhydes a été fréquemment observée lors de l'irradiation de solutions aérées de styrènes survenant, vraisemblablement par clivage d'un intermédiaire dioxétane. L'anisaldéhyde est formé par irradiation directe d'une solution de *trans*-anéthole aérée mais peut l'être également par photosensibilisation par transfert d'électron.<sup>14</sup> Kojima et coll. ont également mis en évidence la formation du *p*-methoxybenzaldéhyde par irradiation sélective du complexe de transfert de charge du *p*-methoxystyrène / O<sub>2</sub> dans l'acétonitrile.<sup>21</sup> Afin d'écarter l'une ou l'autre des voies réactionnelles, une première étude s'est appuyé sur la capacité des ions azotures à réagir avec le radical-cation anéthole. De même que

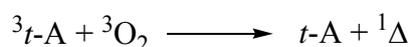
précédemment, une solution de *trans*-anéthole a été irradiée en absence et en présence d'oxygène, ainsi qu'après ajout de NaN<sub>3</sub>. Les résultats, après 20 heures d'irradiation, sont indiqués dans le tableau suivant :

	<i>cis</i> -A	anisaldéhyde	<i>trans</i> -A	dimère1	dimère2	dimère3
O <sub>2</sub>	35,1	0,9	20,3	22,2	14,3	7,3
Ar	21,0	0	5,6	42,1	29,8	1,5
O <sub>2</sub> +NaN <sub>3</sub>	41,2	4,2	19,9	15,5	19,3	0

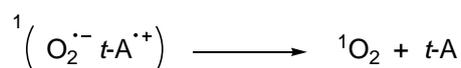
**Tableau 4.7.** Conversion en % du *t*-A 10<sup>-2</sup> M en photoproduits après 20 hr d'irradiation dans 40%EtOH/60%H<sub>2</sub>O.

La présence de NaN<sub>3</sub> n'inhibe pas la formation d'anisaldéhyde. Ce dernier n'est donc vraisemblablement pas formé uniquement à partir du radical-cation anéthole. Etant donné une proportion plus élevée d'anisaldéhyde après ajout de NaN<sub>3</sub>, la présence d'oxygène engendre une réaction compétitive entre la formation d'anisaldéhyde, probablement en formant l'oxygène singulet, et la formation du **dimère 3**, en formant le radical-cation anéthole par transfert d'électron. Il est intéressant de constater également que l'absence d'oxygène favorise grandement les réactions de dimérisation.

A travers ces résultats, nous pouvons proposer la formation de l'oxygène singulet, 1) par transfert d'énergie avec le *trans*-anéthole à l'état excité triplet :



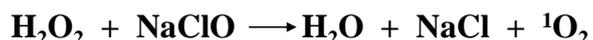
2) par recombinaison des charges de la paire d'ions radicalaires :



Les calculs réalisés par Kearns<sup>25</sup> montrent des constantes de vitesse de collision par transfert d'énergie, entre une molécule dont l'énergie à l'état triplet est de 56 kcal/mol (valeur

approximative du *trans*-anéthole triplet) et l'oxygène triplet, de  $10^{12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  lorsque  $\text{O}_2 \ ^1\Sigma$  est généré et  $10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{O}_2 \ ^1\Delta$ .

Pour valider la formation d'anisaldéhyde par l'oxygène singulet, nous avons opté pour la formation de  $^1\text{O}_2$  par voie chimique selon la méthode décrite par Foote.<sup>26</sup> L'oxygène singulet est formé *in-situ* par réaction de l'hypochlorite de sodium sur le peroxyde d'hydrogène.



Un mélange de 3 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{NaClO}$  et de *trans*-anéthole (1 mmol) dans environ 60 % EtOH / 40 %  $\text{H}_2\text{O}$  est agité à  $-10^\circ\text{C}$  pendant 30 min. Une autre solution est préparée avec un temps de mélange de 2 heures. Les proportions d'anisaldéhyde sont mesurées par GC / MS après extraction avec de l'éther diéthylique. Les résultats sont indiqués dans le tableau 4.8 :

	<i>trans</i> -anéthole	anisaldéhyde
Référence	98,74 %	0,35 %
Tps mélange ~ 30 min	97,68 %	1,34 %
Tps mélange ~ 2 heures	94,89 %	3,70 %

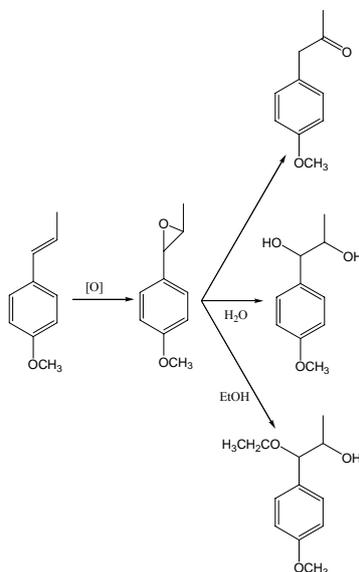
**Tableau 4.8.** Formation de l'anisaldéhyde par réaction de l'oxygène singulet sur le *trans*-anéthole.

Bien que faibles, les proportions d'anisaldéhyde obtenues indiquent que ce produit d'oxydation peut être formé par réaction de  $^1\text{O}_2$  sur le *trans*-anéthole. Les faibles valeurs sont dues à ce que les solutions n'ont pas été dégazées au préalable. De plus, la quantité d'oxygène singulet dissous en solution reste faible.

#### 4. 7. 2. Formation de l'époxyde et des produits d'ouverture de cycle.

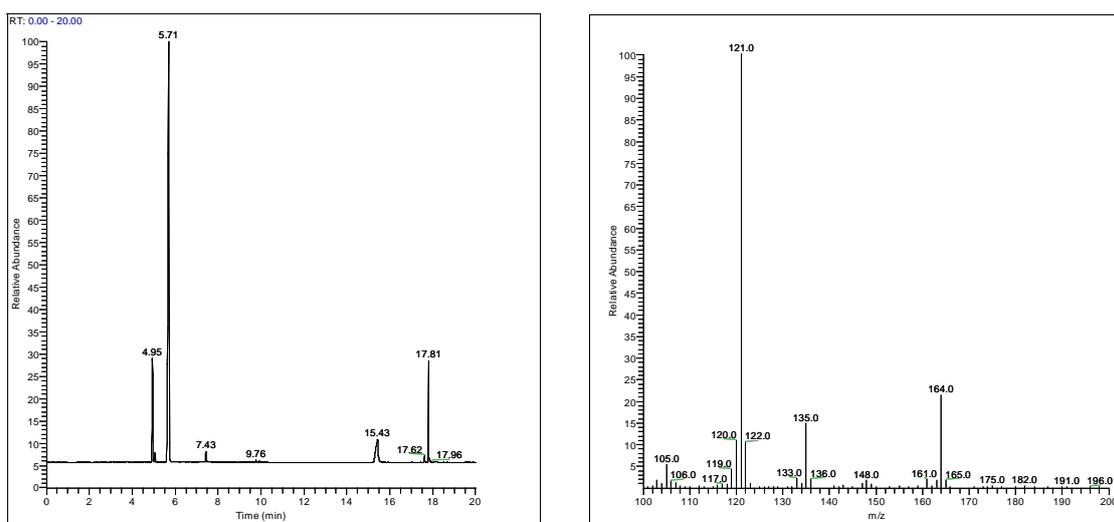
L'irradiation directe de *trans*-anéthole époxyde  $10^{-2} \text{ M}$  dans un milieu hydroalccolique conduit à la formation des formes thréo- et érythro- du 4-(1,2-dihydroxypropane)anisole et 4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole dans des rapports thréo / érythro 60 / 40 similaires à ceux obtenus lors de leur synthèse à partir de l'époxyde (rapport

70 / 30). Nous pouvons ainsi déduire de ces résultats que ces composés sont effectivement formés par ouverture du cycle de la forme époxyde avec un intermédiaire carbocation comme il a été proposé par Mohan et Whalen.<sup>27</sup> Le schéma énoncé par Liddle et Bossard est ainsi validé.<sup>28</sup>



**Schéma 4.9.** Formation des formes threo- et érythro- du 4-(1,2-dihydroxypropane)anisole et 4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole par ouverture de cycle de la forme époxyde de l'anéthole.

La formation de l'époxyde ( $t_R = 7,43$  min) a pu clairement être mis en évidence lors de l'irradiation du *trans*-anéthole dans un mélange hydroalcoolique par suivi cinétique en GC / MS :



**Figure 4.22.** Spectre GC / MS de l'époxyde après 30 min d'irradiation du *trans*-anéthole dans 40 % EtOH / 60 % H<sub>2</sub>O.

Alors que Kojima, Tokumaru et coll. ont présenté la formation d'époxydes par irradiation sélective de la bande du complexe de transfert de charge entre l'oxygène et des oléfines,<sup>29,30</sup> Lewis et Kojima ont montré que le *trans*-anéthole époxyde pouvait être formé par irradiation du *trans*-anéthole en présence ou en absence d'un accepteur d'électron.<sup>14</sup> En accord avec les résultats de Shimizu et Bartlett,<sup>31</sup> la voie oxygène singulet semble cependant peu probable étant donné la formation privilégiée d'anisaldéhyde (et par voie de conséquence, d'un intermédiaire dioxétane) sans formation des composés diols et  $\beta$ -hydroxyéthers lorsque  $^1\text{O}_2$  est généré *in-situ* en solution. Un schéma de photooxydation du *trans*-anéthole est présenté :

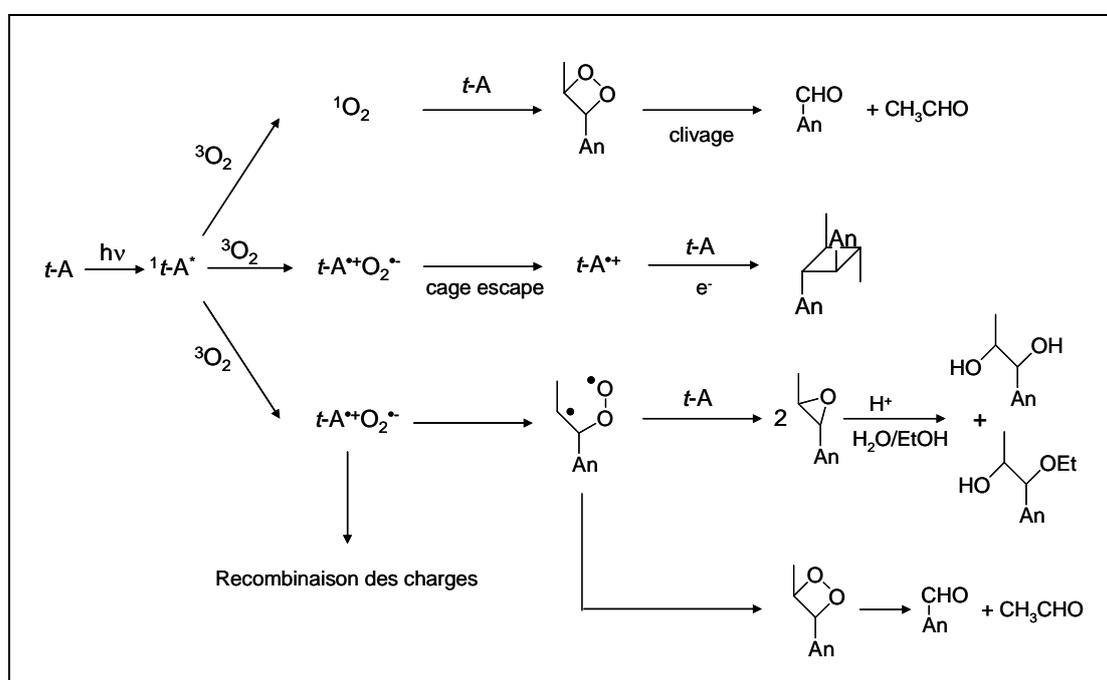
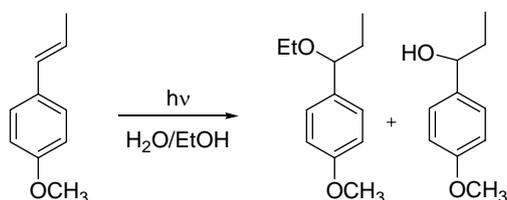


Schéma 4.10. Photooxydation du *trans*-anéthole.

Notons que la formation de 1,2-dioxane à partir de la réaction du radical-cation anéthole avec une autre molécule de *trans*-anéthole, selon un mécanisme proposé par Mattes et Farid,<sup>32</sup> n'a pas été observée. Au vu des mécanismes proposés, lorsque la concentration en oxygène est grande, la voie époxyde est favorisée alors que pour de faibles quantités d'oxygène, la formation du **dimère 3** est privilégiée. Ce schéma permet ainsi d'expliquer la proportion plus élevée des produits formés par l'époxyde dans 100 % EtOH (concentration en oxygène élevée) alors qu'inversement, pour % H<sub>2</sub>O > 50 % (quantité d'oxygène faible) une plus grande quantité de **dimère 3** est observée.

## 4. 8. La photosolvolyse.

Divers mécanismes peuvent être considérés lors de la formation des produits de solvolyse (addition d'eau ou d'alcool) par irradiation du *trans*-anéthole.



**Schéma 4.11.** Photosolvolyse du *trans*-anéthole dans un milieu hydroalcoolique.

Le premier fait intervenir le radical-cation anéthole. Cependant, dans ce cas, Johnston et Schepp ont montré que l'attaque nucléophile se faisait en position  $\beta$  du groupement aryle.<sup>19</sup> Pour vérifier que le radical-cation n'est pas impliqué dans les réactions de photosolvolyse, un échantillon de *trans*-anéthole a été irradié en présence d'ions azoture :

	<i>cis</i> -A	anisaldéhyde	4-(1-éthoxypropane)anisole	1-(4-méthoxyphényl)-1-propanol	<i>trans</i> -A	dimère1	dimère2	dimère3
O <sub>2</sub>	28,9	0,8	11,0	6,5	16,7	18,3	11,8	6,0
Ar	17,3	0	10,9	6,9	4,6	34,6	24,5	1,2
O <sub>2</sub> +NaN <sub>3</sub>	39,4	4,0	2,4	1,8	19,0	14,9	18,5	0

**Tableau 4.9.** Conversion en % du *t*-A 10<sup>-2</sup> M en photoproduits après 20 hr d'irradiation dans 40%EtOH/60%H<sub>2</sub>O. a) formes thréo- et érythro- du 4-(1-éthoxypropane)anisole, b) formes thréo- et érythro- du 1-(4-méthoxyphényl)-1-propanol.

Alors que la formation du dimère 3 est complètement inhibée en présence de NaN<sub>3</sub>, elle ne l'est pas complètement pour les produits de solvolyse et d'hydratation. La voie du radical-cation est ainsi écartée.

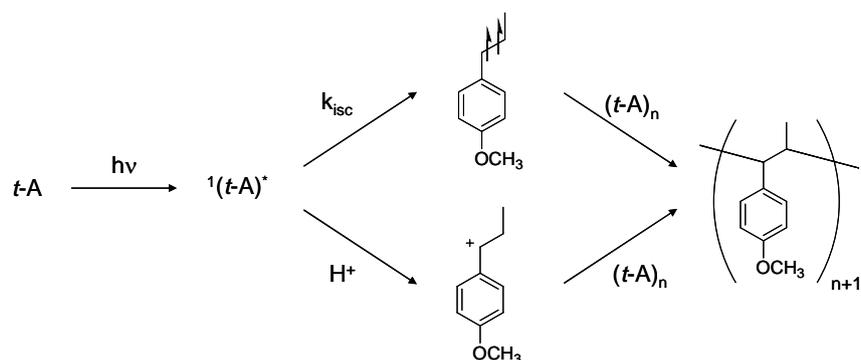
Deux autres mécanismes, par lesquels l'addition d'alcool ou d'eau a lieu sur un carbocation généré par photoprotonation, peuvent intervenir. Le premier procède à travers les états singulet et/ou triplet, le deuxième implique uniquement l'état excité singulet avec une double liaison C=C polarisée (zwitterionic). Le premier cas fait surtout intervenir des doubles

liaisons contenues dans des petits cycles (exemple du limonène) où l'isomérisation *cis-trans* via l'état triplet (ou l'état singulet) rend la double liaison hautement réactive. La liaison est alors légèrement tordue (caractère métastable), lui conférant un caractère ionique et devenant ainsi une excellente base pour arracher un proton d'une molécule de solvant. Le deuxième cas fait appel à la variation du moment dipolaire entre l'état excité singulet de l'oléfine et l'état fondamental. Dans le cas du styrène, cette variation peut être estimée à 6 debye. Ainsi, l'état  $\pi\pi^*$  excité possède un caractère plus basique que l'état fondamental.

C'est selon ce dernier mécanisme que Roberts et Pincock ont mis en avant l'addition nucléophile d'alcool ou d'eau sur l'intermédiaire carbocation formé par protonation de l'état excité singulet du *trans*-anéthole.<sup>33</sup>

#### **4. 9. La photopolymérisation.**

Les microémulsions ont été le sujet de nombreux articles grâce à leurs multiples applications allant de la séparation des huiles au transport des médicaments. L'habilité des microémulsions à solubiliser divers composés de la taille du nanomètre leur attribue un excellent rôle de milieu réactionnel. Parmi la plus importante des réactions chimiques dans un milieu dispersé est la formation de nanoparticules.<sup>34</sup> C'est sur ce point que Ganachaud et Katz se sont intéressés en utilisant l'effet Ouzo, c'est-à-dire la capacité de formation d'une émulsion sans ajout de surfactants et sans apport d'énergie externe.<sup>35</sup> A l'intérieur des microgouttelettes, le *trans*-anéthole forme deux types de polymères selon la présence ou l'absence d'oxygène. L'habilité des agrégats à modifier la vitesse des processus bimoléculaire (initiation, propagation ...) tient au fait d'une concentration locale en *trans*-anéthole importante. La polymérisation de groupements vinyles peut être initiée par des espèces ioniques mais nombre d'exemples impliquent le type radicalaire. Etant donné l'absence d'autres composés au sein des agrégats, nous pouvons convenir que le *trans*-anéthole lui-même prend part à l'initiation de la polymérisation. Alors qu'en présence d'oxygène, la photopolymérisation cationique de l'époxyde semble favorisée,<sup>36</sup> en absence d'oxygène, deux mécanismes peuvent être proposés. Le premier implique une initiation par voie radicalaire (état triplet) et le second, une initiation par voie cationique à l'état excité singulet (polarisabilité plus élevée qu'à l'état fondamental) :

Schéma 4.11. Photopolymérisation du *trans*-anéthole en absence d'oxygène.

#### 4. 10. Conclusion.

Malgré la nature très simple de la molécule de *trans*-anéthole, celle-ci possède une photoréactivité en milieu hydroalcoolique très étendue. Hormis les réactions de dimérisation et d'isomérisation déjà étudiées en phase homogène, cette molécule photosensible agit comme donneur d'électron et sensibilisateur par transfert d'énergie pour générer respectivement l'anion superoxyde et l'oxygène singulet. La proportion eau – éthanol joue alors un rôle prépondérant dans la formation du dimère 3 (et donc du radical-cation anéthole) et des divers produits d'oxydation en contrôlant la concentration en oxygène. Cette proportion présente un second rôle, celui de former des gouttelettes par émulsion spontanée. Ce milieu dispersé dirige ainsi la réactivité vers tels ou tels mécanismes avec une large contribution des réactions de polymérisation pour des proportions en eau élevées.

- <sup>1</sup> R. Bonneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2921.
- <sup>2</sup> F. D. Lewis, D. M. Bassani, R. A. Caldwell, D. J. Unett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10477.
- <sup>3</sup> N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin / Cummings, **1978**, Menlo Park.
- <sup>4</sup> T. Ni, R. A. Caldwell, L. A. Melton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 457.
- <sup>5</sup> G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3197.
- <sup>6</sup> G. S. Hammond, N. J. Turro, A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4674.
- <sup>7</sup> S. Malkin, E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1153.
- <sup>8</sup> L. A. Brey, G. B. Schuster, H. G. Drickamer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 129.
- <sup>9</sup> R. S. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 555.
- <sup>10</sup> W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4178.
- <sup>11</sup> G. Krishnamoorthy, A. E. Asato, R. S. H. Liu, *Chem. Commun.* **2003**, 2170.
- <sup>12</sup> R. A. Caldwell, G. W. Sovocool, R. J. Peresie, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1496.
- <sup>13</sup> F. D. Lewis, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8660.
- <sup>14</sup> F. D. Lewis, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8664.
- <sup>15</sup> N. L. Bauld, R. Pabon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 633.
- <sup>16</sup> N. L. Bauld, D. J. Bellville, R. Pabon, R. Chelksy, G. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2378.
- <sup>17</sup> L. J. Johnston, N. P. Schepp, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 71.
- <sup>18</sup> S. Tojo, S. Toki, S. Takamuku, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6240.
- <sup>19</sup> L. J. Johnston, N. P. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6564.
- <sup>20</sup> M. Kojima, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3863.
- <sup>21</sup> M. Kojima, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2215.
- <sup>22</sup> M. Kojima, A. Ishida, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2211.
- <sup>23</sup> R. R. Hautala, N. E. Schore, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5508.
- <sup>24</sup> T. Majima, C. Pac, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1979**, 1133.
- <sup>25</sup> D. R. Kearns, *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 395.
- <sup>26</sup> C. S. Foote, S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3879.
- <sup>27</sup> R. S. Mohan, D. L. Whalen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2663.
- <sup>28</sup> P. A. P. Liddle, A. Bossard, *Proceedings of the Alko Symposium on flavour research of alcoholic beverages*, L. Nykänen & P. Lehtonen, **1984**, Helsinki.
- <sup>29</sup> M. Kojima, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3331.
- <sup>30</sup> T. Kanno, M. Hisaoka, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2330.
- <sup>31</sup> N. Shimizu, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4193.
- <sup>32</sup> S. L. Mattes, S. J. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7356.
- <sup>33</sup> J. C. Roberts, J. A. Pincock, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1480.
- <sup>34</sup> I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *80*, 85.
- <sup>35</sup> F. Ganachaud, J. L. Katz, *ChemPhysChem.* **2005**, *6*, 209.
- <sup>36</sup> J. -P. Fouassier, *Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring*, Hanser / Gardner, **1995**, Cincinnati.



## *CHAPITRE 5*

### *- L'ENCAPSULATION MOLÉCULAIRE -*



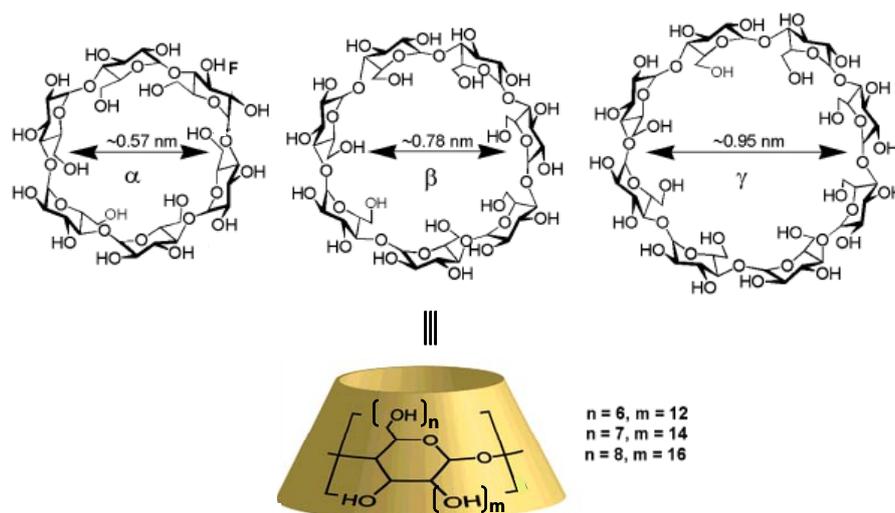
## 5. 1. L'encapsulation moléculaire.

### 5. 1. 1. Introduction.

Diverses techniques de protection de molécules photosensibles existent. Nous pouvons citer parmi elles, la microencapsulation, procédé selon lequel on enferme un produit dans des microparticules (microsphères ou microcapsules). Selon les molécules encapsulées, il existe des applications dans les domaines de l'agriculture (engrais), de la santé (médicaments), cosmétiques (parfums, crèmes) mais aussi dans les domaines de l'agroalimentaire etc. Dans ce dernier cas, les polysaccharides sont largement utilisés pour protéger les composés aromatiques et pour contrôler leur libération. Parmi eux, les maltodextrines et amidons modifiés sont les plus utilisés mais une autre technique, faisant intervenir la chimie supramoléculaire, emploie les cyclodextrines.

### 5. 1. 2. Les cyclodextrines.

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides possédant une cavité interne capable de complexer des molécules organiques et organométalliques hydrophobes en milieu aqueux. Les trois cyclodextrines les plus communément employées sont l' $\alpha$ -CD (cyclohexaamylose), la  $\beta$ -CD (cycloheptaamylose) et la  $\gamma$ -CD (cyclooctaamylose) où les unités glucose sont reliées par des liaisons glycosides  $\alpha$ -1,4. L'intérieur des cavités est garni d'oxygènes de type liaison éther et présente une surface relativement hydrophobe à une molécule invitée. Cette dernière est ainsi principalement stabilisée par des interactions hydrophobes.<sup>1</sup> Le diamètre variable de la cavité des cyclodextrines a été avantageusement utilisé pour complexer des molécules en fonction de leur taille. Par exemple, un simple dérivé benzénique s'ajuste facilement à l'intérieur de l' $\alpha$ -CD, tandis que de plus grands composés aromatiques peuvent s'adapter à l'intérieur de la  $\beta$ -CD (exemple du naphthalène) ou de la  $\gamma$ -CD (pyrène).



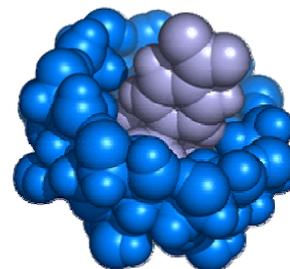
**Figure 5.1.** Structures chimiques de l' $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -cyclodextrine.

L'intérieur de la cavité constitue un environnement isolé idéal à la protection des molécules invitées.<sup>2</sup> La forme restreinte et la taille de la cavité géométrique contraignent le mouvement de la molécule invitée et peuvent stabiliser des conformations qui seraient moins favorables en solution. En principe, les cyclodextrines peuvent jouer un rôle utile en régulant la circulation de composés chimiques ou d'intermédiaires réactifs vers les espèces piégées en protégeant les sites les plus réactifs de la molécule. La nature hydrophobique de la cavité peut également affecter les photoprocessus sensibles à la polarité du solvant. Enfin, puisque les espèces piégées sont habituellement présentes seules, la photochimie est contrainte aux processus intramoléculaires, excepté dans le cas d'une occupation multiple des cavités. Ainsi de part leur propriété géométrique et leur caractère non toxique,<sup>3</sup> les cyclodextrines présentent un grand potentiel de protection par encapsulation dont l'intérêt majeur sera, dans le cas du *trans*-anéthole, de prévenir les phototransformations.

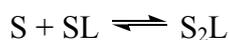
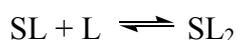
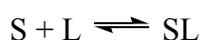
### 5. 1. 3. Aspect thermodynamique et constante d'association.

L'étude des paramètres thermodynamiques permet de quantifier les énergies des interactions non covalentes entre les molécules invitées et les cyclodextrines. La connaissance de ces paramètres et plus particulièrement celle de l'enthalpie libre  $\Delta G^0$  est un bon outil pour prédire la stabilité d'un complexe. L'enthalpie libre ou l'énergie libre de Gibbs est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$ . Dans les conditions standards, à l'équilibre :  $\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$ .  $\Delta G^0$  peut ainsi être déterminé à partir des concentrations des

composés à l'équilibre plutôt qu'en mesurant les changements d'entropie ou d'enthalpie. Notons que les auto-assemblages formés lors de la complexation par les cyclodextrines s'accompagnent d'une forte élévation de l'ordre et donc une baisse d'entropie  $\Delta S$ . Ceci étant défavorable à la formation des complexes d'inclusion, c'est le terme enthalpique  $\Delta H$  qui sera déterminant. Ce dernier étant en outre proportionnel aux énergies de liaisons,  $\Delta H$  augmentera si le nombre de liaisons non covalentes dans le système croit. Ceci est d'autant plus vrai que les forces non covalentes de type hydrophobes sont faibles (2 à 5 kcal/mol) par rapport aux liaisons covalentes (40 à 100 kcal/mol). Ainsi, plus la molécule invitée à l'intérieur de la cavité impliquera des liaisons hydrophobes, plus le complexe sera stabilisé.



Lors des études de complexation avec les cyclodextrines, la mesure de la stabilité des complexes est exprimée en terme de constante d'association. Les symboles suivants sont utilisés : S représente le substrat ou la molécule invitée et L, le ligand ou l'hôte (cyclodextrine). Les rapports stoechiométriques sont indiqués dans l'ordre S : L, c'est-à-dire qu'un rapport 1 : 2 se réfère à un complexe  $SL_2$  et ainsi de suite. Bien qu'une majorité des rapports stoechiométriques renvoie à des complexes 1:1, il n'est pas rare de trouver des rapports 1:2 ainsi que 2:1 et 2:2. Nous pouvons formuler l'hypothèse de formation des complexes comme étant le résultat de processus bimoléculaires, les trois complexes les plus simples répondant aux équilibres :



Les constantes d'association pour ces équilibres, notés  $K_{11}$ ,  $K_{12}$ ,  $K_{21}$  sont définis par les équations suivantes :

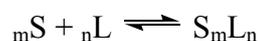
$$K_{11} = \frac{[SL]}{[S][L]}$$

$$K_{12} = \frac{[SL_2]}{[SL][L]}$$

$$K_{21} = \frac{[S_2L]}{[S][SL]}$$

où [S], [L], [SL], [SL<sub>2</sub>] et [S<sub>2</sub>L] sont les concentrations à l'équilibre en M<sup>-1</sup>.

D'une manière générale, chaque complexe S<sub>m</sub>L<sub>n</sub> peut être écrit comme étant formé à partir de substrat et de ligand non associé selon :



avec une constante d'association globale β<sub>mn</sub>:

$$\beta_{mn} = \frac{[S_mL_n]}{[S]^m [L]^n}$$

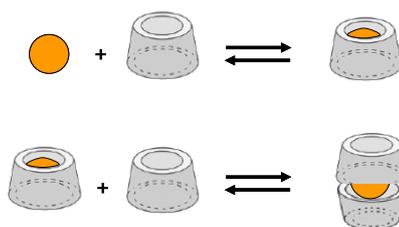
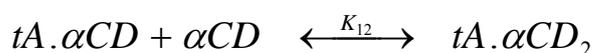
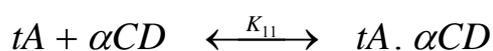
Diverses méthodes existent quant à la détermination des constantes d'association. Nous pouvons citer parmi elles, la spectroscopie d'absorption, la fluorimétrie, la potentiométrie, la RMN etc.<sup>4</sup> La technique RMN présente l'avantage de donner des informations structurales contrairement à d'autres méthodes. Elle se fonde sur la détermination des déplacements chimiques des espèces en solution lors d'ajout de quantités croissantes de substrat. Les constantes d'association sont calculées par divers logiciels de calcul résolvant une équation dépendant du rapport stoechiométrique du complexe.

#### 5. 1. 4. Complexes d'inclusion avec le *trans*-anéthole.

Leur remarquable habilité à former des complexes d'inclusion fait des cyclodextrines des outils de choix pour l'encapsulation moléculaire. La complexation par les cyclodextrines intervient sur les processus photophysiques tels l'intensité de la fluorescence,<sup>5</sup> la formation d'excimère,<sup>6</sup> l'émission d'exciplexe,<sup>7</sup> le transfert de proton, la phosphorescence<sup>8</sup> etc. mais

aussi sur de nombreuses réactions photochimiques telles que la réaction de type Norrish,<sup>9,10</sup> et dans le cas qui nous intéresse, l'isomérisation et la dimérisation. En effet, quand un certain mode de désactivation d'une molécule excitée demande un large degré de perturbation via un mouvement rotationnel, le « mur » de la cyclodextrine peut en principe gêner stériquement cette réaction.<sup>11</sup> Un tel effet est effectivement observé lors du processus de photoisomérisation du *trans*-stilbène<sup>12</sup> et du *trans*-azobenzène.<sup>13</sup> Cependant, dans les mêmes conditions, l'isomérisation des formes *cis*- a lieu sans aucune restriction, l'état photostationnaire devenant riche en *trans* isomère (70%) plutôt qu'en *cis*. Enfin, il a été également montré que les réactions de photodimérisation pouvaient être également affectées en présence de cyclodextrines comme c'est le cas pour certains dérivés d'acide cinnamique<sup>14</sup> et de stilbène.<sup>15</sup> La taille de la cavité joue un rôle primordial dans les réactions de dimérisation. Dans le cas des acides *trans*-cinnamiques, leur inclusion dans les  $\gamma$ -cyclodextrines dans un rapport 2 : 1 (substrat :  $\gamma$ CD) permet de former presque exclusivement les dimères cyclobutanes de type *syn* tête à tête, alors qu'en solution aucune dimérisation n'est observée. Ainsi, la présence de deux molécules de substrat au sein de la cavité permettra une efficacité accrue de dimérisation avec dans la plupart des cas, une meilleure stéréosélectivité. Dans le cas où une seule molécule invitée est complexée, la dimérisation sera par contre inhibée.

Bohne et coll. se sont intéressés à la complexation dynamique du radical cation *trans*-anéthole à l'intérieur de l' $\alpha$ - et la  $\beta$ -cyclodextrine<sup>16</sup> et ont ainsi déterminé les constantes d'association du *trans*-anéthole à l'état fondamental. Les spectres d'absorption du *trans*-anéthole n'étant pas significativement différents en présence d' $\alpha$ - ou de  $\beta$ -cyclodextrine, la méthode par fluorimétrie a été utilisée. Ils ont montré que l'émission de fluorescence du *trans*-anéthole était augmentée avec des concentrations croissantes en  $\alpha$ -cyclodextrine mais ne présentait pas de variation en présence de  $\beta$ -cyclodextrine. Le *trans*-anéthole se complexe avec l' $\alpha$ -cyclodextrine selon deux stoechiométries formées simultanément (équations suivantes) :



avec  $K_{11} = 400 \pm 30 \text{ M}^{-1}$  et  $K_{12} = 1800 \pm 700 \text{ M}^{-1}$ .

La complexation d'une seconde cyclodextrine est fréquemment observée lorsque la molécule invitée ne s'ajuste pas complètement à l'intérieur de la cavité. Les valeurs de constantes d'association montrent que la complexe 1:2 (*tA* :  $\alpha$ CD) offre une meilleure protection vis-à-vis de l'environnement aqueux, permettant dans la plupart des cas une augmentation du rendement quantique de fluorescence ainsi que de la durée de vie. Par exemple, dans le cas de la complexation du pyrène par la  $\beta$ -cyclodextrine, il a été observé que la durée de vie du complexe 1:1 était similaire à celle mesurée dans l'eau, alors qu'une augmentation significative de celle-ci était déterminée pour un complexe 1:2.<sup>17</sup>

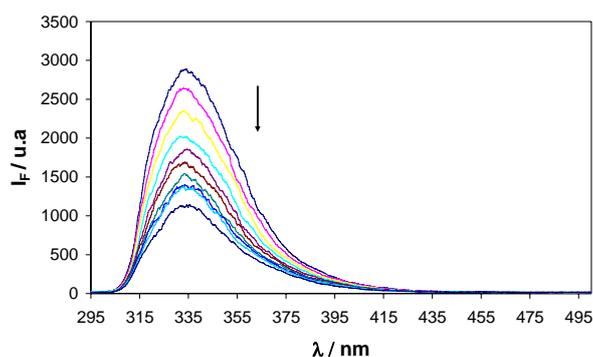
Bien que la constante d'association avec la  $\beta$ -cyclodextrine n'ait pas été déterminée, la spectrométrie de dichroïsme circulaire a permis de rendre compte qu'il y a bien association entre le *trans*-anéthole et la  $\beta$ -cyclodextrine dans un rapport stoechiométrique 1:1. L' $\alpha$ - et la  $\beta$ -cyclodextrine se présentent ainsi comme d'excellents candidats pour protéger le *trans*-anéthole contre la photodégradation.

## 5. 2. Préambule.

L'implication de la chimie supramoléculaire par les cyclodextrines dans la régulation du processus de photodégradation du *trans*-anéthole est une voie séduisante déjà employée, par exemple, contre les effets d'agrégation et de dégradation photochimique des colorants.<sup>18</sup> Hormis l'encapsulation moléculaire, diverses techniques de protection du *trans*-anéthole contre l'irradiation lumineuse peuvent être imaginées. L'une concerne l'emploi d'un filtre externe (« packaging » dans le cas d'une solution commerciale) ou l'ajout d'un filtre chimique interne (composés stables absorbant la lumière). La seconde joue sur la modification structurale de la molécule, le problème étant l'évolution négative organoleptique des boissons anisées. Enfin, une alternative repose sur l'ajout d'inhibiteurs hautement efficace abaissant la durée de vie à l'état excité du *trans*-anéthole. A titre d'exemple, l'inhibition de l'état excité a été étudié avec le 1,4-diazabicyclo [2,2,2]octane (DABCO). L'irradiation de 1-arylpropènes dans des solvants polaire et apolaire en présence d'amines secondaires et tertiaires permet d'inhiber la fluorescence par transfert d'électron.<sup>19</sup> Dans le cas particulier de l'inhibition du radical-cation *trans*-anéthole par le DABCO, Johnston et Schepp ont calculé une constante de

vitesse de  $12.10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,<sup>20</sup> ceci étant consistant avec le fait que cette amine est nettement plus facile à oxyder ( $E_{\text{ox}}(\text{DABCO}) = 0,57 \text{ V vs SCE}$  ;  $E_{\text{ox}}(t\text{-A}) = 1,28 \text{ V vs SCE}$ ).

Afin de mettre en évidence l'inhibition dynamique de fluorescence, des spectres d'émission du *trans*-anéthole ( $\text{DO}_{300\text{nm}} = 0,238$ ) ont été réalisés à différentes concentrations en DABCO dans l'acétonitrile :



**Figure 5.2.** Inhibition de la fluorescence du *trans*-anéthole dans ACN par ajout de DABCO.

Comme il a été observé par Lewis et Bassani dans le cas des transferts d'électron de la triéthylamine et la diéthylamine vers le *trans*-anéthole, la fluorescence d'un exciplexe n'est pas détectée avec le DABCO. L'absence d'émission est attribuée à la formation d'une liaison coordinante entre l'un des atomes d'azote et celui impliqué dans la formation de l'exciplexe. Cette stabilisation rapproche l'énergie de l'exciplexe à celle de l'état fondamentale, accélérant le processus de désactivation par transfert d'électron retour.<sup>3</sup>

Les intensités de fluorescence nous permettent de déterminer la constante de Stern-Volmer selon l'équation :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\phi_0}{\phi} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{sv} [Q]$$

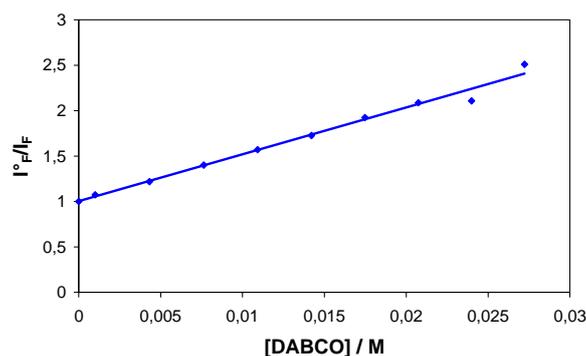
où  $I_0$  est l'intensité de fluorescence observée en absence d'inhibiteur (le *trans*-anéthole),

$I$  est l'intensité de fluorescence en présence d'inhibiteur à une concentration  $[Q]$ ,

$k_q$  est la constante d'inhibition entre le luminophore et le DABCO décrivant la vitesse d'interaction entre ces deux espèces,

$\tau_0$  est la durée de vie du luminophore en absence d'inhibiteur,

$K_{sv}$  est la constante de Stern-Volmer.



**Figure 5.3.** Droite de Stern-Volmer du *trans*-anéthole dans ACN en présence de DABCO.

Une constante de Stern-Volmer  $K_{SV}$  de  $52 \text{ M}^{-1}$  est déterminée. Cette valeur est plus élevée que l'inhibition par la diéthylamine ( $K_{SV} < 1 \text{ M}^{-1}$ ) et par la triéthylamine ( $K_{SV} = 2,9 \text{ M}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile. Une concentration en DABCO de  $10^{-2} \text{ M}$  permet ainsi d'inhiber 35 % des molécules de *trans*-anéthole.

Après la mise en évidence de l'inhibition dynamique de fluorescence, des solutions de *trans*-anéthole à  $10^{-3} \text{ M}$  ont été préparées en présence de différentes concentrations en DABCO. Ces solutions aérées ont été irradiées à 300 nm pendant 30 minutes et les pourcentages de conversion en *cis*-anéthole ont été mesurés par GC / MS. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Conc DABCO / M	% conversion <i>trans</i> - en <i>cis</i> -A
0	6,53
$10^{-3}$	6,88
$10^{-2}$	4,60
$1,5 \cdot 10^{-2}$	3,95
$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,52
0,1	2,45

**Tableau 5.1.** Conversion du *trans*- en *cis*-anéthole sous irradiation à 300 nm en présence de DABCO.

Nous voyons qu'à une concentration en DABCO de  $10^{-2} \text{ M}$ , une diminution de 30 % de *cis*-anéthole formé est calculée, ce qui est en accord avec la valeur de  $K_{SV}$  précédemment calculée. A travers ces résultats, divers inhibiteurs possédant une meilleur efficacité que le

DABCO peuvent ainsi être envisagés. Cependant, la nécessité d'employer des composés non toxiques nous a incité à nous diriger vers l'encapsulation moléculaire à l'aide de cyclodextrines.

### 5. 3. Complexes d'inclusion avec l' $\alpha$ -, la $\beta$ -cyclodextrine et le cucurbit[6]uril.

#### 5. 3. 1. Introduction.

Les cyclodextrines (CDs) sont des molécules fascinantes pour les chimistes supramoléculaire grâce à leur remarquable habilité à incorporer des molécules aromatiques à l'intérieur de leur cavité.

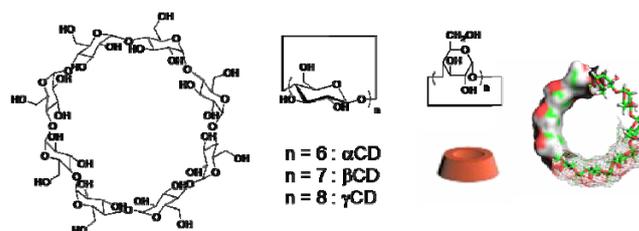


Figure 5.4. Les cyclodextrines.

Les différentes tailles de cavité pour les 3 cyclodextrines les plus connues sont 5,7, 7,8 et 9,5 angströms pour l' $\alpha$ -, la  $\beta$ - et la  $\gamma$ -CD, respectivement, alors que le diamètre hydrodynamique du *trans*-anéthole, déterminé par spectroscopie RMN lors des études de diffusion (chapitre 3), est de 5,6 Å. Au vu de ces valeurs, l'encapsulation du *t*-A par ces différentes cyclodextrines est envisageable.

Des études préliminaires avec le cucurbit[6]uril (CB[6]) ont également été réalisées. Les cucurbiturils sont des composés macrocycliques hexamériques s'autoassemblants lors de réactions de condensation par catalyse acide entre le glycoluril et le formaldéhyde.

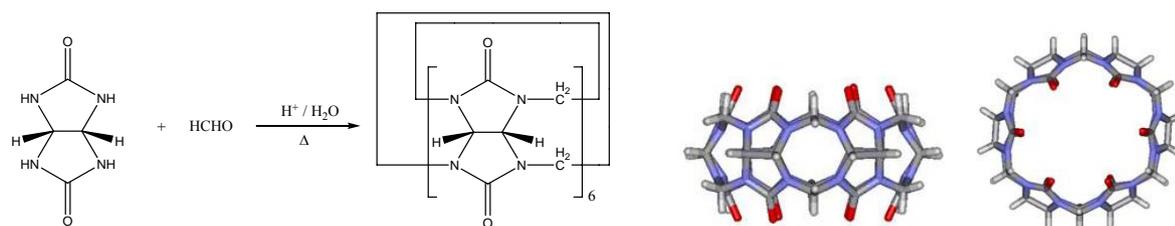


Figure 5.5. Synthèse du CB[6] par condensation.

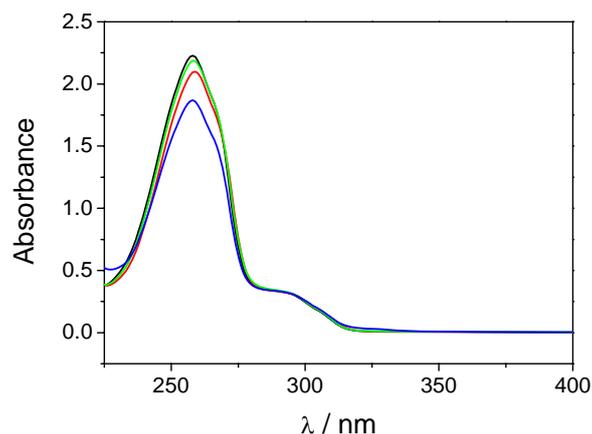
Le CB[6] a une cavité d'environ 5,5 Å de diamètre et, comme les CDs, lie les petites molécules organiques par interaction hydrophobe. Contrairement aux CDs, les groupes carbonyles permettent, en plus, de lier les ions et des molécules à travers des interactions charge – dipôle. Malgré leur très grande potentialité en chimie supramoléculaire, reste que ces molécules souffrent d'une pauvre solubilité dans la plupart des solvants usuels.

### **5. 3. 2. Méthode de préparation.**

Etant donné la solubilité des espèces, soit en milieu aqueux (cyclodextrine et cucurbituril) soit en milieu alcoolique (*trans*-anéthole), les solutions ont été préparées en mélangeant une solution aqueuse contenant au préalable les molécules hôtes et une solution alcoolique de *trans*-anéthole afin d'atteindre la concentration et la proportion eau-éthanol désirées. La première indication d'encapsulation est l'apparition d'une solution claire lorsque l'on ajoute les cyclodextrines à une solution trouble de *trans*-anéthole dans des proportions en eau supérieures à 60%. Les mesures ont été effectuées soit directement après la préparation du mélange, soit après agitation durant 24 heures. Dans ces deux cas, aucune différence notable a été observée lors de la détermination des rendements quantiques d'isomérisation, traduisant un équilibre atteint rapidement.

### **5. 3. 3. Etude spectroscopique des complexes d'inclusion.**

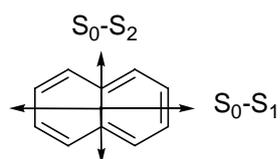
Les techniques spectroscopiques sont des méthodes courantes pour la détermination de l'efficacité des procédés d'inclusion du substrat à l'intérieur de la molécule hôte. La luminescence et l'absorption des molécules contenues dans la cavité peuvent en effet subir des changements caractéristiques dans l'intensité de la luminescence et dans la distribution spectrale. Les spectres UV sont présentés sur la figure suivante :



**Figure 5.6.** Spectre d'absorption du *trans*-anéthole  $10^{-6}$  M (—) en présence d' $\alpha$ - (—), de  $\beta$ - (—) cyclodextrine et de cucurbit[6]uril (—) dans 20% EtOH / 80% H<sub>2</sub>O.

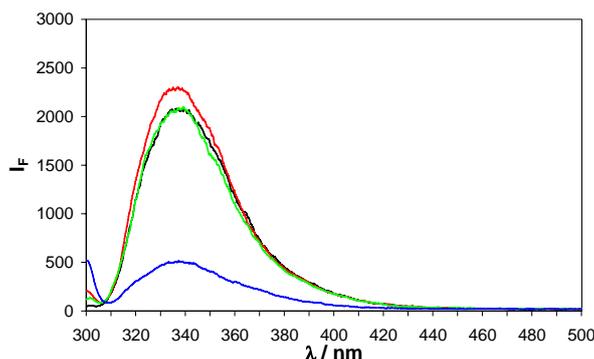
Un très faible effet bathochrome est observé en présence de la  $\beta$ -cyclodextrine indiquant une légère augmentation de la stabilité de l'état excité du *trans*-anéthole dans la cavité hydrophobe. Cependant, le déplacement des bandes est très faible et aucune autre évidence de formation de complexe d'inclusion peut être obtenue.

Néanmoins, la diminution d'intensité du maxima d'absorption de la bande  $\pi, \pi^*$  correspondant à la transition  $S_0 \rightarrow S_2$  alors qu'aucune variation n'est observée pour la bande  $S_0 \rightarrow S_1$  peut être reliée au *trans*-anéthole encapsulé dans les containers. La plupart des chromophores absorbent la lumière selon une direction préférentielle, dépendant du moment de transition qui diffère selon l'état électronique. Prenons le cas du naphthalène :



Différentes orientations du moment de transition du *trans*-anéthole peuvent être également considérées. Ainsi, l'encapsulation du *trans*-anéthole selon une orientation donnée peut expliquer l'effet hypochrome sur la bande  $S_0$ - $S_2$  et non sur la bande  $S_0$ - $S_1$ .

En raison du peu d'effet apparent d'encapsulation sur la distribution spectrale, les spectres de fluorescence ont été réalisés sur ces mêmes solutions :



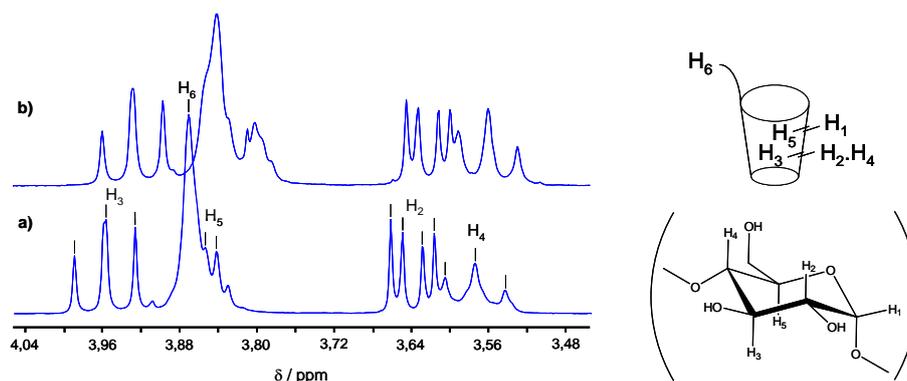
**Figure 5.7.** Spectre de fluorescence du *trans*-anéthole  $10^{-6}$  M (—) en présence d' $\alpha$ - (—), de  $\beta$ - (—) cyclodextrine et de cucurbit[6]uril (—) dans 20% EtOH / 80% H<sub>2</sub>O.

Alors qu'aucun effet n'est observé en présence d' $\alpha$ -cyclodextrine, on peut constater une augmentation de l'intensité de fluorescence en présence de  $\beta$ -cyclodextrine. L'inclusion de molécules à l'intérieur de la cavité résulte effectivement le plus souvent en une augmentation de l'intensité de fluorescence pour différentes raisons : 1) la conformation structurale de la cyclodextrine protège l'état excité singulet de l'analyte contre d'éventuels inhibiteurs, 2) le libre mouvement de la molécule est le plus souvent gêné par la cyclodextrine et la relaxation par les molécules de solvant est considérablement réduite. Ces deux effets peuvent résulter en une diminution de la relaxation vibrationnelle. 3) La cavité apporte un environnement apolaire au chromophore pouvant ainsi bénéficier d'une meilleure efficacité de luminescence.

Inversement, une forte baisse de l'intensité de fluorescence apparaît en présence de cucurbit[6]uril. Etant donné la très faible solubilité du CB[6], la précipitation des complexes *t*-A / CB[6] peut entraîner une diminution de la quantité de *trans*-anéthole en solution.

#### 5. 3. 4. Etude par spectroscopie RMN du complexe $\beta$ CD / *t*-A.

Au vu des résultats spectroscopiques, la  $\beta$ -cyclodextrine semble être le meilleur candidat pour l'encapsulation. Une étude RMN a été réalisée. Une solution de  $\beta$ -cyclodextrine et de *trans*-anéthole a été agitée 24 heures à 30°C jusqu'à l'obtention d'un précipité qui a été filtré puis lavé avec de l'éther diéthylique afin de ne conserver que le *trans*-anéthole encapsulé. La poudre blanche obtenue a été solubilisée dans l'eau deutérée.



**Figure 5.8.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) de a)  $\beta$ -cyclodextrine, b)  $\beta$ -cyclodextrine + *trans*-anéthole.

Les protons  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_6$  de la  $\beta$ -cyclodextrine montrent un déplacement significatif vers les hauts champs en présence d'anéthole. Ces protons situés à l'extérieur de la cavité ne permettent pas directement de mettre en évidence l'encapsulation. Cependant, si l'on s'intéresse aux protons  $\text{H}_5$  et  $\text{H}_3$ , leur déplacement chimique dû à la présence des protons du noyau aromatique du *trans*-anéthole permet d'évoquer la présence d'encapsulation et donc du complexe  $\beta$ -cyclodextrine / *trans*-anéthole.

### 5. 3. 5. Isomérisation *trans-cis* des complexes d'inclusion.

Afin d'évaluer l'efficacité de complexation de ces différents systèmes, des mesures de rendements quantiques d'isomérisation du *trans*- en *cis*-anéthole ont été effectuées à 300 nm en utilisant l'actinométrie au ferroxialate. Les valeurs sont indiquées dans le tableau suivant :

	Echantillon	Solvant	$\Phi_{\text{iso}}$
	/		0,20
$t\text{-A } 10^{-3} \text{ M}$	$\beta\text{CD } 10^{-3} \text{ M}$	5% EtOH / 95% $\text{H}_2\text{O}$	0,24
	$\alpha\text{CD } 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		0,25
	cucurbit[6]uril $10^{-3} \text{ M}$		0,22
	/		0,24
$t\text{-A } 10^{-3} \text{ M}$	$\beta\text{CD } 10^{-3} \text{ M}$	60% EtOH / 40% $\text{H}_2\text{O}$	0,21
	$\alpha\text{CD } 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		0,24
	cucurbit[6]uril $10^{-3} \text{ M}$		0,22

**Tableau 5.2.** Rendements quantiques d'isomérisation du *trans*-anéthole  $10^{-3} \text{ M}$  après encapsulation.

Lorsque employé dans un rapport stoechiométrique, les containers ne limitent par l'isomérisation du *trans*-anéthole. L'efficacité d'isomérisation semble même largement accrue dans 5 % EtOH / 95 % H<sub>2</sub>O, proportion où les cyclodextrines permettent une meilleure solubilisation du *trans*-anéthole et ainsi une meilleure encapsulation. Différents interprétations peuvent être attribuées à une augmentation de  $\Phi_{\text{iso}}$  : une meilleure stabilité des états excités du *trans*-anéthole au sein de la cavité (par conséquence, une augmentation de la durée de vie) et/ou une plus grande liberté des mouvements de rotation lors de l'isomérisation.

### 5. 3. 6. Mesure des durées de vie du *trans*-anéthole encapsulé.

Les mesures de durée de vie à l'état excité singulet permettent dans certains cas de mettre en évidence le phénomène d'encapsulation.<sup>12</sup> Celles-ci ont été effectuées sur le *trans*-anéthole libre et encapsulé en solution aérée.

Echantillon	$\tau$ (ns)
<i>t</i> -A	7,26
<i>t</i> -A + $\alpha$ CD	7,23
<i>t</i> -A + $\beta$ CD	7,38

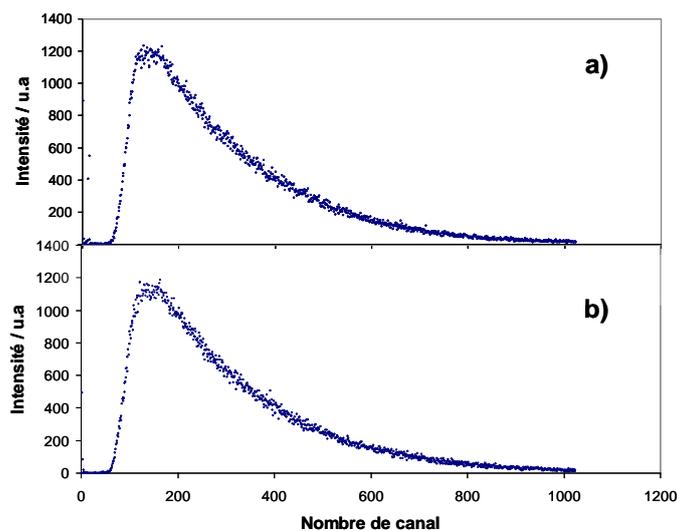
**Tableau 5.3.** Durées de vie du *trans*-anéthole 10<sup>-3</sup> M avec et sans cyclodextrine dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O.

Echantillon	$\tau$ (ns)
<i>t</i> -A	6,95
<i>t</i> -A + $\beta$ CD	6,81

**Tableau 5.4.** Durées de vie du *trans*-anéthole 10<sup>-3</sup> M avec et sans  $\beta$ -cyclodextrine dans 5% EtOH / 95% H<sub>2</sub>O.

La durée de vie de l'état excité singulet du *trans*-anéthole ne se trouve pas réellement affectée par la présence de cyclodextrine. Ainsi le caractère apolaire de la cavité n'influe pas sur la durée de vie à l'état excité. De telles considérations avaient été observées lors des mesures de durée de vie dans l'éthanol (polaire) et l'hexane (apolaire) en milieu aéré où peu de variation avait été déterminée.

Lors des études de déconvolution des durées de vie, nous avons montré que la fluorescence du *trans*-anéthole en présence de cyclodextrine décroît de manière mono-exponentielle et non selon une fonction bi-exponentielle. Ainsi, nous n'avons pu relever l'existence d'une autre espèce, à savoir le complexe CD / *t*-A, par la technique de comptage monophotonique, qui aurait pu donner lieu à une décroissance de fluorescence selon l'équation  $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ .



**Figure 5.9.** Décroissance de fluorescence du a) *trans*-anéthole en présence de b)  $\beta$ -cyclodextrine à température ambiante dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O.

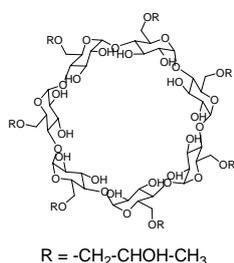
### 5. 3. 7. Conclusion.

Bien que la détermination des rendements quantiques d'isomérisation présentent une faible variation en présence de cyclodextrine (dans la limite de l'erreur expérimentale), la spectroscopie RMN laisse présager l'existence de complexes d'inclusion. Les mesures de durée de vie ainsi que les spectres d'absorption UV et de fluorescence n'indiquent cependant aucun effet de l'environnement (gène stérique, polarité) sur l'état excité du *trans*-anéthole.

## 5. 4. Complexe d'inclusion avec la (2-hydroxypropyl)- $\beta$ -cyclodextrine.

Compte tenu des résultats apportés par l'encapsulation du *trans*-anéthole par la  $\beta$ -cyclodextrine, nous avons souhaité élargir l'étude aux réactions bimoléculaires de dimérisation et d'addition. La faible solubilité de la  $\beta$ -cyclodextrine nous a conduit à

sélectionner un dérivé possédant une taille de cavité identique mais avec une meilleure solubilité dans l'eau grâce à l'addition d'un groupement hydroxypropyle.



(2-hydroxypropyl)-β-cyclodextrine

2-HP-βCD

Dans un premier temps, seules les réactions de dimérisation et d'isomérisation ont été étudiées. Nous avons ainsi préparés des solutions de *trans*-anéthole  $10^{-2}$  M en absence et en présence de 2-HP-βCD en large excès dans 40 % EtOH, 60 % H<sub>2</sub>O. Celles-ci ont été irradiées à 300 nm pendant 45 min. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	<i>t</i> -A	<i>c</i> -A	dimère 1	dimère 2
<i>t</i> -A $10^{-2}$ M	76,1	10,5	1,9	7,3
<i>t</i> -A $10^{-2}$ M + 2-HP-βCD	79,1	15,7	0,6	1,5

**Tableau 5.5.** Proportion relative en % des photoproduits après irradiation pendant 45 min à 300 nm de *t*-A  $10^{-2}$  M dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O aérée.

De même que précédemment, la photoisomérisation est facilitée à l'intérieur de la cavité. Il est cependant intéressant de constater une nette diminution des proportions en dimères, permettant de conclure à la formation de complexe de stoechiométrie 1 : 1. Après de tels résultats, nous avons souhaité évaluer l'effet d'encapsulation sur les autres photoproduits après irradiation à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure pendant 6 heures avec la 2-HP-βCD. Les proportions indiquées sont relatives à l'ensemble des photoproduits détectés en GC / MS, les produits de polymérisation ne sont pas pris en compte.

## ❖ Produit d'isomérisation et d'oxydation.

<i>Solvant</i>	<i>2-HP-bCD</i>	<i>c-A</i>	<i>anisaldéhyde</i>	<i>t-A</i>
40% EtOH / 60 % H <sub>2</sub> O	0	20,9	2,7	16,1
	5.10 <sup>-2</sup> M	39,0	2,6	16,6
5% EtOH / 95% H <sub>2</sub> O	0	13,3	3,5	74,0
	5.10 <sup>-2</sup> M	70,5	5,6	23,9

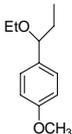
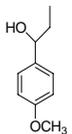
**Tableau 5.6.** Proportion relative en % des photoproduits après irradiation pendant 6 heures de *t-A* 10<sup>-2</sup> M à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O aérée.

## ❖ Produits de dimérisation.

<i>Solvant</i>	<i>2-HP-bCD</i>	<i>Dimère 1</i>	<i>Dimère 2</i>	<i>Dimère 3</i>
40% EtOH / 60 % H <sub>2</sub> O	0	21,5	10,3	13,8
	5.10 <sup>-2</sup> M	15,3	8,1	4,9
5% EtOH / 95% H <sub>2</sub> O	0	1,3	7,9	0
	5.10 <sup>-2</sup> M	0	0	0

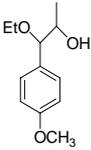
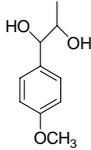
**Tableau 5.7.** Proportion relative en % des photoproduits après irradiation pendant 6 heures de *t-A* 10<sup>-2</sup> M à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O aéré.

## ❖ Produits d'addition.

<i>Solvant</i>	<i>2-HP-bCD</i>		
40% EtOH / 60 % H <sub>2</sub> O	0	4,9	2,4
	5.10 <sup>-2</sup> M	1,9	1,7

**Tableau 5.8.** Proportion relative en % des photoproduits après irradiation pendant 6 heures de *t-A* 10<sup>-2</sup> M à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure en milieu aéré. Les produits d'addition ne sont pas observés dans 5% EtOH / 95% H<sub>2</sub>O.

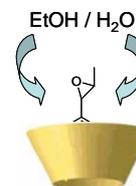
❖ Produits d'ouverture du cycle de la forme époxyde *trans*-anéthole.

Solvant	2-HP- $\beta$ CD				
		érythro-	thréo-	érythro-	thréo-
40% EtOH / 60 % H <sub>2</sub> O	0	4,7	1,5	0,8	0,3
	$5 \cdot 10^{-2}$ M	5,1	1,9	2,0	0,9

**Tableau 5.9.** Proportion relative en % des photoproduits après irradiation pendant 6 heures de *t*-A  $10^{-2}$  M à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure en milieu aéré. Les produits  $\beta$ -hydroxyéthers et diols ne sont pas observés dans 5% EtOH / 95% H<sub>2</sub>O.

Les réactions d'isomérisation sont grandement favorisées en présence de 2-HP- $\beta$ CD confirmant la libre rotation de la liaison à l'intérieur de la cavité alors que la formation de complexe de stoechiométrie 1 : 1 inhibe la dimérisation.

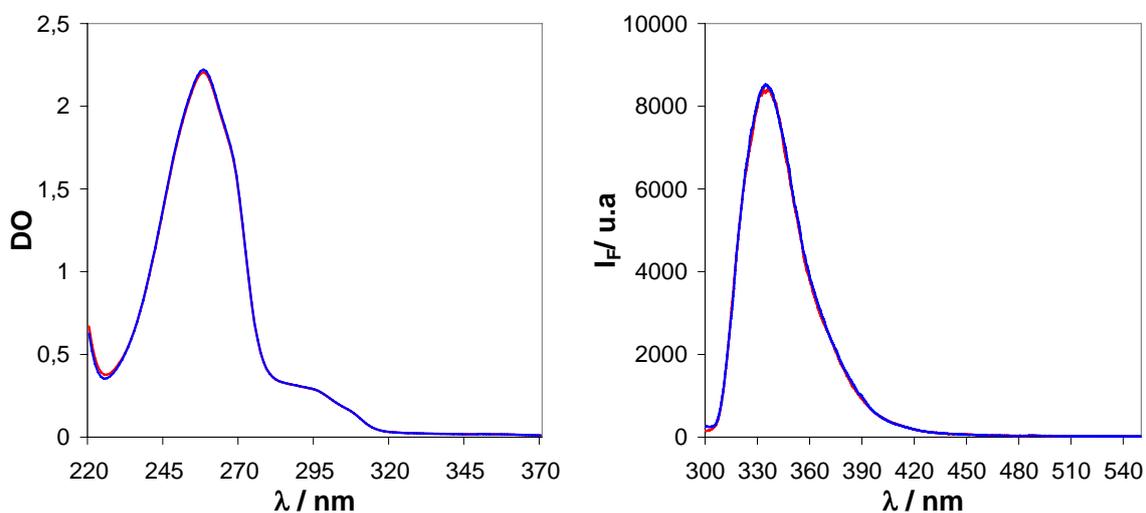
Alors que les solutions agrégées de *trans*-anéthole conduisent principalement à la formation de polymères, la 2-HP- $\beta$ CD permet une meilleure solubilisation des molécules en dirigeant ainsi la réactivité vers le *cis*-anéthole (70%). Nous pouvons également remarquer un effet sur les réactions de photosolvolyse. Le 1-(4-méthoxyphényl)-1-propanol et le 4-(1-éthoxypropane)anisole sont, en effet, en plus faibles proportions en présence de cyclodextrine. Les molécules de solvant restent à l'extérieur de la cavité hydrophobe permettant une plus grande liberté de mouvement pour la rotation de la double liaison. Au vu des résultats concernant les produits d'oxydation, il semble que l'oxygène puisse pénétrer au sein de la cavité et induire la formation d'anisaldéhyde et d'époxyde. Etant donné que la formation des produits d'ouverture du cycle de l'époxyde est favorisée en présence de 2-HP- $\beta$ CD bien que les molécules de solvants ne puissent pénétrer dans la cavité, nous pouvons émettre l'hypothèse que la partie la plus hydrophobe, à savoir le noyau aromatique, se trouve à l'intérieur de la cavité alors que la fonction époxyde se retrouve à l'extérieur.



## 5. 5. Encapsulation par la $\gamma$ -cyclodextrine.

Alors que la formation de complexe 1 : 1 conduit préférentiellement à la réaction d'isomérisation du *trans*-anéthole, nous avons souhaité orienter la réactivité vers les réactions de dimérisation par formation de complexe 2 : 1. De part la taille de cavité, la  $\gamma$ -cyclodextrine ( $\gamma$ -CD) se présente comme un excellent candidat à l'encapsulation, son utilisation en phase solide ayant montré une excellente stéréosélectivité lors de la dimérisation d'acides cinnamiques<sup>14</sup> et de *E*-stilbène.<sup>15</sup>

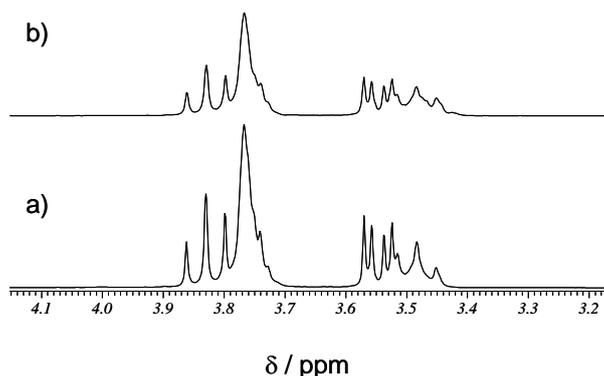
Notons qu'au contraire de la  $\beta$ -CD, l'ajout de  $\gamma$ -CD ne donne pas lieu à une solution limpide dans 5% EtOH / 95% H<sub>2</sub>O ce qui ne semble pas indiquer la formation de complexe d'inclusion. Néanmoins, des études spectroscopiques ont été entreprises afin de mettre en évidence l'éventuelle inclusion de *trans*-anéthole au sein de la cavité. La méthode de préparation des complexes est la même que celle utilisée précédemment. Les spectres d'absorption et de fluorescence réalisés dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O et 5% EtOH / 95% H<sub>2</sub>O sont présentés ci-dessous :



**Figure 5.10.** Spectres d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) du *trans*-anéthole  $10^{-6}$  M (—) seul et en présence de  $\gamma$ -cyclodextrine (—) dans un rapport 1:1 dans 5% EtOH / 95% H<sub>2</sub>O. Par soucis de clarté, les spectres dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O ne sont pas présentés ici mais sont semblables à ceux indiqués ci-dessus.

Aucune modification n'est observée en présence de  $\gamma$ -cyclodextrine. Cependant, comme il a été indiqué avec la  $\beta$ -cyclodextrine, l'encapsulation n'a que peu d'effet sur la distribution spectrale du *trans*-anéthole.

Ne pouvant mettre en évidence le phénomène d'encapsulation par spectroscopie UV-Vis et de fluorescence, une étude RMN a été entreprise. Lors de l'agitation du *trans*-anéthole avec le  $\gamma$ -CD, un précipité blanc est obtenu, celui-ci est filtré puis lavé avec de l'éther pour entraîner le *trans*-anéthole éventuellement non complexé. Les spectres RMN de la  $\gamma$ -CD avec et sans *t*-A dans D<sub>2</sub>O sont représentés ici :



**Figure 5.11.** Spectre RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) de a)  $\gamma$ -CD et de b)  $\gamma$ -CD + *t*-A.

Contrairement à la  $\beta$ -CD, aucun déplacement de bande n'est observé en présence de *trans*-anéthole. Les études spectroscopiques ne permettent ainsi pas, dans le cas présent, de mettre en évidence une éventuelle complexation. Néanmoins, des études de photodégradation du *trans*-anéthole en présence de  $\gamma$ -CD en solution et en phase solide (irradiation directe du précipité blanc) ont été réalisées. Dans un premier temps, des solutions à 40% EtOH ont été préparées et irradiées pendant différents temps. Les résultats après 2 heures d'irradiation sont présentés :

$\gamma$ -CD	<i>cis</i> -A	<i>trans</i> -A	Dimère 1	Dimère 2
0	50,4	43,2	2,1	4,3
10 <sup>-2</sup> M	57,0	39,7	1,6	1,8

**Tableau 5.10.** Proportion relative en % des photoproduits après irradiation pendant 2 heures de *t*-A 10<sup>-2</sup> M à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure en absence et en présence de  $\gamma$ -CD dans un rapport 1:1 dans 40% EtOH / 60% H<sub>2</sub>O.

Les résultats après 1 heure et 6 heures d'irradiation n'ont pas été indiqués mais nous avons pu observer que la présence de  $\gamma$ -CD n'avait que peu d'influence sur la proportion des photoproduits. Il semblerait ainsi que le *trans*-anéthole soit principalement contenu en phase homogène et non à l'intérieur des cavités hydrophobes de la cyclodextrine. De nouvelles solutions ont été préparées dans 5% EtOH / 95% H<sub>2</sub>O à 10<sup>-2</sup> M et 10<sup>-3</sup> M en *trans*-anéthole, ainsi que dans 100% H<sub>2</sub>O à partir de la poudre blanche (complexe  $\gamma$ -CD/*t*-A à l'état solide) obtenue après filtration, lavage et séchage du précipité blanc.

<i>Solvant</i>	$\gamma$ -CD	<i>cis</i> -A	<i>trans</i> -A	<i>Dimère 1</i>	<i>Dimère 2</i>
5% EtOH / 95% H <sub>2</sub> O	0	29,9	54,7	2,6	12,7
5% EtOH / 95% H <sub>2</sub> O	10 <sup>-2</sup> M	16,3	76,8	0	6,9
100% H <sub>2</sub> O	10 <sup>-2</sup> M	5,8	83,1	1,9	9,2
Etat solide	10 <sup>-2</sup> M	3,6	91,0	0,6	4,8

**Tableau 5.11.** Proportion relative en % des photoproduits après irradiation pendant 2 heures de *t*-A 10<sup>-2</sup> M à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure en absence et en présence de  $\gamma$ -CD dans un rapport 1:1 en solution et à l'état solide.

La présence de  $\gamma$ -cyclodextrine ne donne pas lieu à la formation sélective de dimères comme nous aurions pu nous attendre pour un complexe 2:1. Nous retrouvons en effet des proportions en *cis*-anéthole, dimère 1 et dimère 2 sensiblement équivalentes à celle obtenue en solution homogène avec néanmoins une diminution de la quantité de *trans*-anéthole dégradé. Cet effet est d'autant plus marqué que la proportion en eau est importante ou lorsque l'irradiation a lieu en phase solide.

## 5. 6. Conclusion.

A l'instar des techniques spectroscopiques d'absorption et d'émission et de la technique de comptage monophotonique, la spectroscopie RMN s'est révélée efficace pour mettre en évidence le phénomène d'encapsulation par la  $\beta$ -cyclodextrine. Nous avons pu mettre en évidence la formation d'un complexe de stoechiométrie 1:1, celui-ci favorisant l'isomérisation du *trans*-anéthole au sein de la cavité en limitant les frictions avec les molécules de solvant ainsi que les réactions bimoléculaires de dimérisation et de solvation.

Est-ce que l'encapsulation moléculaire signifie nécessairement une plus grande inhibition stérique ? C'est dans ce sens que Liu et Hammond se sont intéressés aux scénarios où une molécule hôte rigide pouvait avoir moins d'effet inhibiteur sur certains mécanismes à l'état excité que des molécules de solvant.<sup>21</sup> Bien que l'encapsulation d'un substrat réside évidemment en la perte de liberté de diffusion, il faut cependant reconnaître qu'elle n'entraîne pas nécessairement une gêne stérique sur tous les mouvements de la molécule invitée. En fait, dans certains cas ce confinement peut résulter à une restriction moins importante de certains mouvements (isomérisation par renversement d'une liaison dans le cas présent) que dans certains solvants usuels.

Rappelons que tous les processus, radiatifs et non radiatifs, sont en compétition les uns avec les autres et satisfont l'équation :

$$\tau = \frac{1}{k_{ic} + k_{isc} + k_f + A \exp(-Ea / RT) + k_{dim} [t - A]}$$

avec  $k_{ic}$  : constante de vitesse pour la conversion interne,

$k_{isc}$  : constante de vitesse du croisement inter-système,

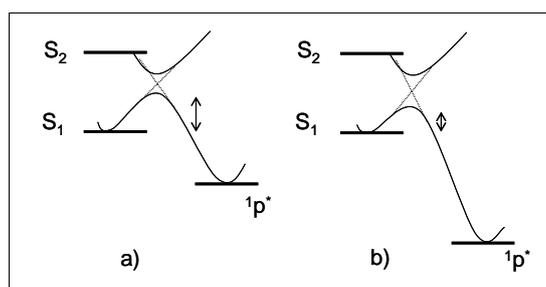
$k_f$  : constante de vitesse de fluorescence,

$k_{dim}$  : constante de vitesse de dimérisation,

$A \exp(-Ea/RT)$  : équation d'Arrhénius correspondant à l'isomérisation à partir de l'état singulet.

Nous pouvons concevoir trois scénarios expliquant une augmentation de  $\Phi_{iso}$  lorsque la durée de vie est modifiée en présence de cyclodextrine :

1) une diminution de l'énergie d'activation sur la surface singulet S1 du *trans*-anéthole pour permettre l'isomérisation singulet de rivaliser avec le croisement inter-système à température ambiante. Dans ce cas, une diminution de  $E_a$  impliquerait une stabilisation de l'état perpendiculaire  $^1p^*$ .

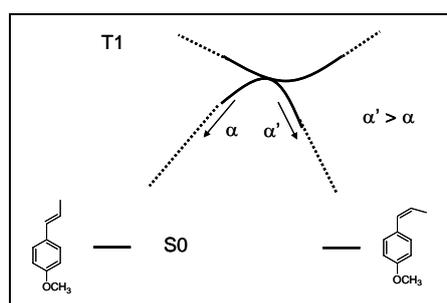


**Figure 5.12.** Courbes d'énergie potentielle décrivant l'énergie d'activation due à l'intersection conique  $S_2 / S_1$ .

2) une diminution du processus non radiatif de conversion interne étant donné une relaxation vibrationnelle défavorisée à l'intérieur de la cavité et une augmentation du rendement quantique de croisement inter-système. Rappelons qu'en phase liquide la relaxation vibrationnelle intervient par une perte d'énergie vibrationnelle par une collision avec les molécules de solvants qui ne sont pas présentes dans la cavité de la cyclodextrine.

3) une diminution des réactions de dimérisation consécutivement à la formation de complexes 1 : 1 permettant à la réaction compétitive d'isomérisation d'être favorisée (augmentation du  $k_{iso}$ ).

Dans le cas présent, n'ayant obtenu aucune variation de la durée de vie à l'état excité en présence de  $\beta$ -cyclodextrine, nous pouvons envisager une modification du facteur de partition lorsque le *trans*-anéthole se trouve à l'intérieur de la cavité permettant d'obtenir préférentiellement la forme *cis*-anéthole au niveau de l'intersection conique T1 / S0 :



**Figure 5.13.** Variation du coefficient de partition favorisant le retour vers la forme *cis*-anéthole.

- <sup>1</sup> J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1743.
- <sup>2</sup> A. R. Hedges, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2035.
- <sup>3</sup> L. Szente, J. Szejtli, *Trends Food Sci. Tech.* **2004**, 15, 137.
- <sup>4</sup> K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley Interscience, **1987**, New York.
- <sup>5</sup> M. Hoshino, M. Imamura, K. Ikehara, Y. Hama, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1820.
- <sup>6</sup> T. Yorozu, H. Hoshino, M. Imamura, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4426.
- <sup>7</sup> G. S. Cox, N. J. Turro, N. C. Yang, M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 422.
- <sup>8</sup> S. Scypinski, L. J. Cline Love, *Anal. Chem.* **1984**, 56 331.
- <sup>9</sup> G. D. Reddy, G. Usha, K. V. Ramanathan, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3085.
- <sup>10</sup> S. Singh, G. Usha, C. -H. Tung, N. J. Turro, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 941.
- <sup>11</sup> V. Ramamurthy, D. F. Eaton, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 300.
- <sup>12</sup> G. L. Duveneck, E. V. Sitzmann, K. B. Eisenthal, N. J. Turro, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7166.
- <sup>13</sup> P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5046.
- <sup>14</sup> M. Pattabiraman, A. Natarajan, L. S. Kaanumalle, V. Ramamurthy, *Org. Lett.* **2005**, 7, 529.
- <sup>15</sup> K. S. S. P. Rao, S. M. Hubig, J. N. Moorthy, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8098.
- <sup>16</sup> R. S. Murphy, C. Bohne, *Photochem. Photobiol.* **2000**, 71, 35.
- <sup>17</sup> W. Xu, J. N. Demas, B. A. DeGraff, M. Whaley, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6546.
- <sup>18</sup> E. Arunkumar, C. C. Forbes, B. D. Smith, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4051.
- <sup>19</sup> F. D. Lewis, D. M. Bassani, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* **1994**, 81, 13.
- <sup>20</sup> L. J. Johnston, N. P. Schepp, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 71.
- <sup>21</sup> R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 396.

- *CONCLUSION GÉNÉRALE* -



Dans le but de comprendre et de rationaliser le comportement photochimique du *trans*-anéthole au sein d'une solution hydroalcoolique, la caractérisation des photoproduits s'est révélée être une première étape importante. Celle-ci a pu être réalisée en combinant les diverses techniques analytiques à notre disposition. Cette approche a permis de mettre en lumière la diversité des réactions impliquées lors de la dégradation par voie photochimique du *trans*-anéthole. Bien que les produits d'oxydation, de solvolysse et d'hydratation soient susceptibles d'altérer les propriétés organoleptiques des boissons anisées, les cinétiques de photovieillissement du *trans*-anéthole ont montré qu'initialement, les caractéristiques olfacto-gustatives des boissons anisées dépendent principalement des réactions d'isomérisation et de dimérisation. Le comportement photochimique du *trans*-anéthole dans un milieu hydroalcoolique homogène confirme les investigations rapportées par d'autres auteurs dans un environnement protique, une isomérisation *E, Z* via un état excité triplet et des réactions de dimérisation et de solvatation à partir de l'état excité singulet. Parmi les divers processus de désactivation de l'état excité tels la fluorescence et la conversion interne, le *trans*-anéthole réagit avec l'oxygène selon trois processus compétitifs : transfert d'énergie, transfert d'électron et inhibition par collision. En contrôlant la concentration en oxygène dissous au sein de la solution, les proportions eau-éthanol dirigent ainsi la réactivité soit vers la formation du dimère initiée par le radical-cation anéthole, soit vers les produits d'ouverture du cycle de la forme époxyde.

La proportion eau-éthanol joue un second rôle, celui de permettre l'émulsion spontanée et la formation de microgouttelettes, rendant possible l'investigation photochimique du *trans*-anéthole à l'intérieur d'agrégats sans ajout de surfactants. Dans l'ensemble, les processus actifs en solution homogène le sont également en milieu dispersé, bien que les vitesses relatives varient considérablement. Ainsi, l'isomérisation devient nettement moins efficace et mène à une proportion maximale de 20 % de *cis*-anéthole comparativement à 80 % dans une solution homogène. Les réactions de dimérisation sont également moins efficaces et reflètent la variation du rapport des isomères *E / Z* présents. La diminution de photoréactivité du *trans*-anéthole agrégé est quelque peu surprenante, mais peut être reliée à une chute de la durée de vie à l'état excité du *trans*-anéthole à l'intérieur des agrégats ainsi qu'à l'existence de réactions compétitives de photopolymérisation.

L'utilisation de la spectroscopie RMN s'est révélée être un outil extrêmement efficace pour explorer les premières étapes de l'auto-émulsification dans un milieu aqueux. En combinant les résultats obtenus par la RMN dynamique (EXSY et DOSY) et les précédentes investigations par DLS (Dynamic Light Scattering) et SANS (Small Angle Neutron Scattering), nous avons pu proposer un schéma complet de formation de l'émulsion spontanée. A l'instar de ce qui avait été proposé, les premières étapes de ce processus sont la coalescence des petits agrégats formés par nucléation, puis le grossissement de ces derniers par maturation d'Ostwald. Un état métastable est alors atteint pour des gouttelettes de la taille du micron. L'interconversion lente entre le *trans*-anéthole sous forme monomérique et sous forme agrégé permet de rendre ce système unique pour une telle étude. En effet, l'observation simultanée de signaux clairs et bien définis en spectroscopie RMN des espèces libres et agrégées est extrêmement rare dans la littérature.

L'utilisation de techniques de protection de molécules photosensibles dans un domaine tel l'agroalimentaire se limite aux méthodes n'engageant aucune toxicité sur le produit consommable. Alors que la voie la plus simple reste l'emploi de filtres externes opaques à la lumière, l'utilisation d'emballage transparent est un enjeu scientifique et commercial. La chimie supramoléculaire est une voie attractive n'altérant pas les propriétés organoleptiques de la molécule aromatique en ne formant pas de liaisons covalentes avec celle-ci. Les études par encapsulation moléculaire avec la 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine ont dévoilé des résultats inattendus en favorisant la réaction d'isomérisation par inhibition des processus de frictions avec les molécules de solvant. Le *trans*-anéthole se présente comme un cas inhabituel où la rotation autour de la double liaison est privilégiée à l'intérieur de la cavité. En parallèle, les  $\beta$ -cyclodextrines ont montré leur efficacité à limiter les réactions bimoléculaires de dimérisation et de solvatation par formation de complexe d'inclusion 1:1. L'encapsulation moléculaire reste une voie potentiellement efficace pour la protection de composés photosensibles si l'on considère différentes tailles de cavité. Sur la base des connaissances acquises pour ce modèle, d'autres travaux seront engagés sur diverses solutions commerciales à base de *trans*-anéthole.

## *CHAPITRE 6*

### *- PARTIE EXPÉRIMENTALE -*



## 6. 1. Méthodes et techniques opératoires.

### 6. 1. 1. Solvants et réactifs.

Les produits commerciaux employés proviennent presque exclusivement de la société Aldrich et Fluka et sont utilisés sans purification au préalable. Le *cis*-anéthole a été obtenu par le Centre de Recherche Pernod-Ricard.

Les solvants pour synthèse sont distillés et séchés avant utilisation selon les procédés classiques :

- THF, éther éthylique sur sodium / benzophénone.
- Acétonitrile et dichlorométhane sur CaH<sub>2</sub>.

Pour les études en spectroscopie RMN et en chromatographie liquide, les solvants commerciaux deutérés ou de qualité spectroscopiques sont utilisés. L'eau utilisée en chromatographie liquide est purifiée sur résine échange d'ions puis filtrée sur membrane en téflon de 0,45 µm (MSI, Micron separation, Inc.).

### 6. 1. 2. Systèmes d'irradiation.

Les irradiations préparatives ont été conduites dans des tubes en pyrex sur des solutions de 3 mL, dégazées ou aérées, à l'aide d'une lampe à mercure haute pression de 450 W plongée dans un puit de verre en Pyrex refroidit par circulation d'eau. Les échantillons ont été déposés sur un carrousel circulaire afin de garantir une irradiation uniforme. Le système entier d'irradiation a été immergé dans un bain d'eau pour filtrer les radiations infra rouges et thermostatier les échantillons.

### 6. 1. 3. Contrôleur de température.

Les mesures de rendement quantique d'isomérisation et de durées de vie à l'état excité à des températures inférieures à 293 K ont été réalisées à l'aide d'un cryostat Oxford refroidit par azote liquide, un contrôleur ITC Oxford permettant de régler la température à la valeur désirée à ± 0,1 K.

#### **6. 1. 4. Résonance magnétique nucléaire (RMN).**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur des appareils Brüker AC-250 et DPX-300. Les études dynamiques de diffusion et d'échange sur les agrégats ont réalisées sur un DPX-400. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au TMS en utilisant les signaux résiduels de solvants deutérés ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOD-}d_6$ ) comme référence interne. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Pour une lecture simple de l'attribution des signaux, les abréviations suivantes sont utilisées : s pour singulet, d pour doublet, dd pour doublet déboublé, t pour triplet, q pour quadruplet, dq pour doublet de quadruplet, m pour multiplet.

#### **6. 1. 5. Analyse GC / MS.**

Les mesures cinétiques des mélanges irradiés ont été effectuées par analyse GC / MS après extraction avec de l'éther éthylique contenant le *trans*-stilbène comme référence interne sur un appareil Thermoquest en utilisant une mode d'ionisation par impact électronique de 70 eV équipé d'une colonne capillaire DB5-MS de 30 m de diamètre interne 0,25  $\mu\text{m}$  (Gaz vecteur He avec un flux de 0,6 mL/min). La programmation en température s'étend d'une température initiale de 120°C (5 min) à une température finale de 250°C (2 min) par pallier de 10°C/min. Les données ont été traitées par le logiciel Xcalibur.

#### **6. 1. 6. Analyse MS par injection directe en mode APCI.**

Le spectre de masse du polymère obtenu par irradiation du *trans*-anéthole dans 40% EtOH / 60%  $\text{H}_2\text{O}$  en milieu déaéré a été réalisé en injection directe par ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) sur un appareil Thermoquest. La température du capillaire d'entrée était de 350°C, le voltage du cône à 26 V et l'aiguille corona à 3080 V. Tous les autres paramètres ont été réglé lors d'expériences préliminaires afin d'optimiser la détection du produit.

### **6. 1. 7. Analyse MS par injection directe en mode ESI.**

Les spectres de masse du polymère obtenu par irradiation du *trans*-anéthole en milieu aéré ont été réalisés par le Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) à Bordeaux par ionisation électrospray et par couplage MS / MS.

### **6. 1. 8. Analyse par chromatographie liquide analytique.**

Dans certains cas, la détermination des proportions *cis* / *trans* ont été réalisée par chromatographie en phase liquide sur un appareil Thermo Finnigan équipé d'une colonne en phase inverse Lichrospher RP-18 Hibar 250 mm × 4 mm (5 µm) et d'un détecteur UV ( $\lambda_{\text{det}} = 254$  nm). Les conditions d'élution sont les suivantes : température ambiante, débit de 0,6 mL/min et gradient de solvants H<sub>2</sub>O (A) / ACN (B), t = 0 – 10 min, 60 % (v/v) B ; t = 60 min, 100 % (v/v) B.

### **6. 1. 9. Isolation des photoproduits par chromatographie à l'échelle préparative.**

Divers photoproduits du *trans*-anéthole ont pu être isolés au Centre de Recherche Pernod-Ricard par HPLC préparative en utilisant une colonne Zorbax SB C-18 250 mm × 21,2 mm (7 µm) sur un instrument Agilent équipé d'un détecteur à barrette de photodiodes ( $\lambda_{\text{det}} = 230$  nm). Les conditions d'élution sont les suivantes : température ambiante, débit de 28 mL/min et gradient de solvants H<sub>2</sub>O pH 4,6 (A) / ACN (B), t = 0 – 5 min, 20 % (v/v) B ; t = 40 – 45 min, 78 % (v/v) B ; t = 55 – 60 min, 100 % (v/v) B.

## **6. 2. Caractérisation des photoproduits.**

### **6. 2. 1. Spectroscopie d'absorption UV-Vis.**

Les spectres UV-Vis ont été enregistrés sur un appareil Hitachi U-3300 ainsi que sur un Varian Cary 5000 à doubles faisceaux équipés de lampe à filaments de tungstène (domaine du visible) et au deutérium (domaine de l'UV).

### 6. 2. 2. Spectroscopie de fluorescence en régime stationnaire.

Les spectres d'émission de fluorescence non corrigés ont été réalisés sur un fluorimètre Hitachi F-4500 équipé d'une lampe Xenon 450 W et de doubles monochromateurs.

### 6. 2. 3. Spectroscopie de fluorescence en régime dynamique.

Les durées de vie à l'état excité ont été effectuées par la technique de comptage monophotonique en utilisant une lampe à hydrogène. Les paramètres de décroissance de durée de vie ont été déterminés par déconvolution en utilisant l'optimisation non linéaire par le calcul des moindres carrés réalisée par le logiciel DECAN.

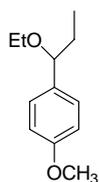
Les solutions en absence d'oxygène ont été déaérées par barbotage d'argon durant 15 – 20 min ou dégazées par la technique de gèle-pompage-dégèle.

### 6. 2. 4. Rendements quantiques.

Les rendements quantiques d'isomérisation et de dimérisation du *trans*-anéthole ont été mesurés à l'aide d'un banc optique munie d'une lampe Xenon –Mercure haute pression de 150 W et d'un monochromateur Oriol. Les solutions (3mL), contenues dans des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique, ont été sous agitation et thermostatées à 20°C. Divers actinomètres chimiques ont été utilisés selon la longueur d'excitation, le *trans*-stilbène ( $\Phi_{300} = 0,50$ ), l'actinomètre de Parker ( $\Phi_{265-313} = 1,24$ )<sup>1</sup> et l'aberchrome 540 ( $\Phi_{350} = 0,20$ ).<sup>2</sup>

## 6. 3. Synthèses.

### 6. 3. 1. Synthèse du 4-(1-éthoxypropane)anisole.

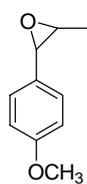


Une solution de 0,5 g (3,0 mmol) de 1-(4-méthoxyphenyl)-1-propanol dans 10 mL de THF sec est ajoutée goutte à goutte à une suspension de 0,118 g (4,8 mmol) d'hydrure de sodium (98%) dans 10 mL de THF sec. Le mélange est agité à reflux pendant 1 heure sous atmosphère inerte d'azote puis refroidi à température

ambiante. 400  $\mu\text{L}$  d'iodure d'éthyle (5,0 mmol) dilués dans 5 mL de THF sec sont ensuite additionnés goutte à goutte. Le mélange est agité à reflux pendant environ 8 heures, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réactif observable sur CCM. Le mélange est alors refroidi, placé dans un bain de glace. 2 mL d'eau distillée sont ajoutés et le mélange est dilué avec 40 mL de pentane. Après séparation, les phases organiques sont lavées avec une solution de NaCl saturée ( $4 \times 25$  mL), séchées sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et concentrées par évaporateur rotatif. Après purification par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), on obtient 0,32 g (55 %) d'une huile jaune.

**RMN  $^1\text{H}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta$  0.86 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 1.17 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.90-1.52 (m, 2H), 3.32 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.06 (t,  $J = 6.7$  Hz, 1H), 6.89 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.22 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H); **RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.7, 15.7, 31.5, 55.6, 64.2, 83.5, 114.0, 128.2, 135.4, 159.2; **MS (EI)** m/z (%) 194 ( $\text{M}^+$ , 6.5), 165 (100), 148 (17.6), 137 (48.7), 121 (7.5), 109 (12.7).

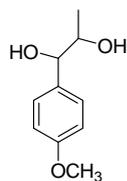
### 6. 3. 2. Synthèse du *trans*-anéthole oxyde.<sup>3</sup>



A un mélange biphasique de 2,0 g de *trans*-anéthole dans 60 mL de dichlorométhane et 60 mL d'une solution à 10% de carbonate de sodium dans l'eau dans un bain de glace est ajoutée une solution de 9,66 g d'acide *m*-chloroperoxybenzoïque (50%, 0,028 mol) dans 60 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sur une période d'environ 3 heures à l'aide d'un pousse seringue. La phase dichlorométhane est ensuite séparée, lavée avec une solution de 10% de carbonate de sodium ( $3 \times 25$  mL) et une solution saturée en chlorure de sodium (25 mL), et séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif permettant l'obtention d'une huile qui est ensuite distillée sur un appareil à distillation de type court (0,01 mmHg). La forme époxyde est obtenue sous forme d'un liquide jaune à une masse de 0,779g soit un rendement de 35%.

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta$  1.42 (d,  $J = 5.3$  Hz, 3H), 3.03 (dq,  $J = 5.3, 2.3$  Hz, 1H), 3.51 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 6.88 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.19 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H); **MS (EI)** m/z (%) 164 ( $\text{M}^+$ , 32.0), 135 (16.0), 121 (100), 105 (3.4).

### 6. 3. 3. Synthèse du 1-(4-méthoxyphényl)-1,2-dihydroxypropane.

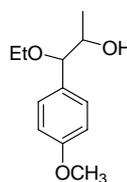


Une solution de 60 mg (0,37 mmol) de la forme époxyde du *trans*-anéthole dans 0,2 mL de dioxane est ajoutée à une solution de 20 mL dioxane-eau 5 : 95, pH 4, contenant 0,1 M de NaClO<sub>4</sub>. La solution est agitée à température ambiante pendant 60 min et est ensuite saturée par du chlorure de sodium et extraite avec de l'acétate d'éthyle (2 × 50 mL). Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution saturée de chlorure de sodium (4 × 40 mL) et séchées avec du sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et fourni 40 mg d'une huile analysée par RMN <sup>1</sup>H et GC / MS. Les deux stéréoisomères ne sont pas séparés ; cependant, les données présentes dans la littérature permettent d'attribuer la nature de chacun des produits. Le mélange contient 70% de la forme *thréo*- (GC / MS t<sub>R</sub> 10,54 min) et 30% de forme *érythro*- (GC / MS t<sub>R</sub> 10,62 min).

*thréo*-1-(4-méthoxyphényl)-1,2-dihydroxypropane. **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>). δ 1.00 (d, *J* = 6.0 Hz, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.81 (m, 1H), 4.30 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.9 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.2 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H); **MS (EI)** m/z (%) 182 (M<sup>+</sup>, 2.5), 164 (22.7), 137 (40.3), 121 (100), 109 (6.8)

*érythro*-1-(4-méthoxyphényl)-1,2-dihydroxypropane. **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>). δ 1.11 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.98 (m, 1H), 4.60 (d, *J* = 4.2, 1H), 6.9 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.3 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H); **MS (EI)** m/z (%) 182 (M<sup>+</sup>, 2.9), 164 (22.2), 137 (41.7), 121 (100), 109 (7.5).

### 6. 3. 4. Synthèse du 1-éthoxy-1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol.



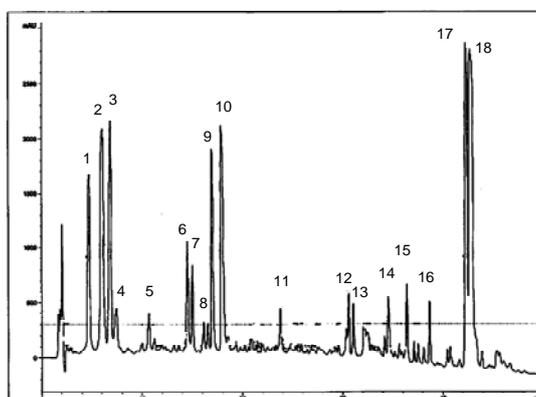
La procédure est identique à la synthèse du 1-(4-méthoxyphényl)-1,2-dihydroxypropane en utilisant l'éthanol absolu comme solvant à la place de l'eau. Le produit obtenu (50 mg, 65%), est un mélange de 60% de forme *thréo*- (t<sub>R</sub> 9,62 min) et de 40% de forme *érythro*- (t<sub>R</sub> 9,79 min). Les spectres RMN <sup>1</sup>H ont pu être

assignés par soustraction des produits purs obtenus après isolation par HPLC préparative des photoproduits du *trans*-anéthole.

thréo-1-éthoxy-1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol. **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta$  0.94 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H), 1.16 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 3.34 (q,  $J = 7.1$ , 2H), 3.76 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.88 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 6.9 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.2 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H); **RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  15.4, 18.0, 55.4, 64.2, 71.5, 87.3, 113.9, 128.8, 131.2, 159.6; **MS (EI)** m/z (%) 210 ( $\text{M}^+$ , 0.6), 165 (32.9), 137 (34.0), 121 (100), 109 (14.9).

érythro-1-éthoxy-1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol. **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta$  1.10 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H), 1.17 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 3.35 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.90 (m, 1H), 4.12 (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H), 6.9 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.2 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H); **RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  15.4, 18.2, 55.4, 64.5, 70.9, 85.3, 113.9, 128.8, 130.9, 159.4; **MS (EI)** m/z (%) 210 ( $\text{M}^+$ , 0.7), 165 (34.7), 137 (35.0), 121 (100), 109 (15.1).

#### 6. 4. Caractérisation des photoproduits isolés par HPLC préparative.



**Figure 6.1.** Chromatogramme des photoproduits isolés par HPLC préparative.

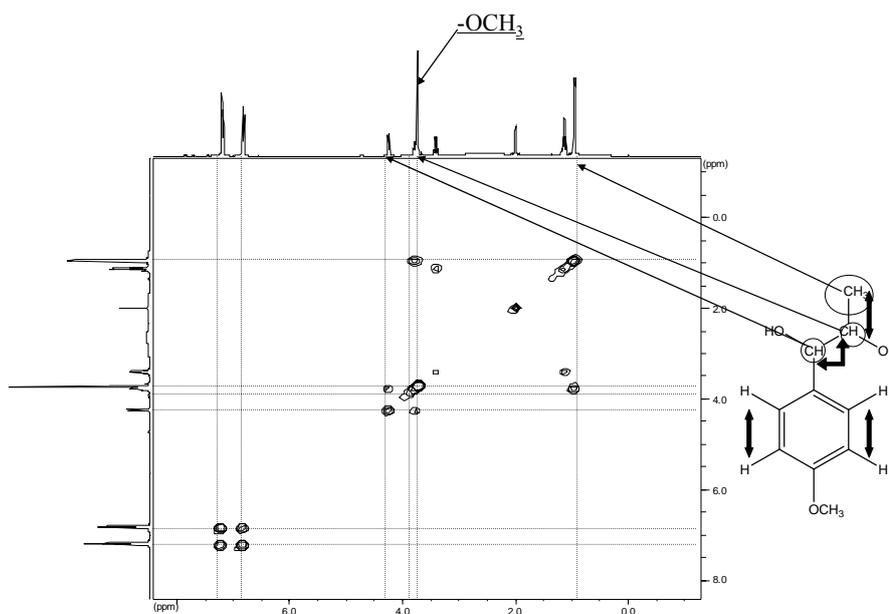
Les produits ci-dessous ont été caractérisés par RMN et/ou par comparaison des temps de rétention et des spectres de masse à des références disponibles commercialement ou obtenues par synthèse.

**6. 4. 1. Identification du érythro-1-(4-méthoxyphényl)-1,2-dihydroxypropane (1).**

**RMN  $^1\text{H}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta$  1.10 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.00 (m, 1H), 4.60 (d,  $J = 4.5$ , 1H), 6.9 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.3 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H); **MS (EI)**  $m/z$  (%) 182 ( $\text{M}^+$ , 3.9), 164 (18.9), 137 (73.2), 121 (100), 109 (14.5).

**6. 4. 2. Identification du thréo-1-(4-méthoxyphényl)-1,2-dihydroxypropane (2).**

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta$  1.03 (d,  $J = 6.0$  Hz, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.82 (m, 1H), 4.30 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.9 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.2 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H); **RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  18.9, 55.4, 72.4, 79.3, 114.0, 128.2, 133.3, 159.6; **MS (EI)**  $m/z$  (%) 182 ( $\text{M}^+$ , 3.5), 164 (17.7), 137 (93.1), 121 (100), 109 (17.7).



**Figure 6.2.** Spectre de corrélation 2D proton-proton (COSY) du produit (2).

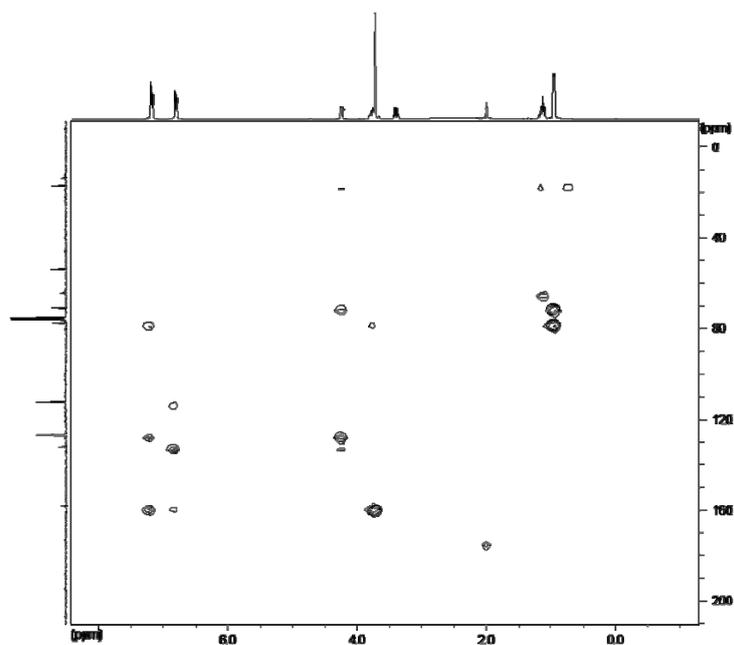


Figure 6.3. Spectre de corrélation 2D proton-carbone (HMBC) du produit (2).

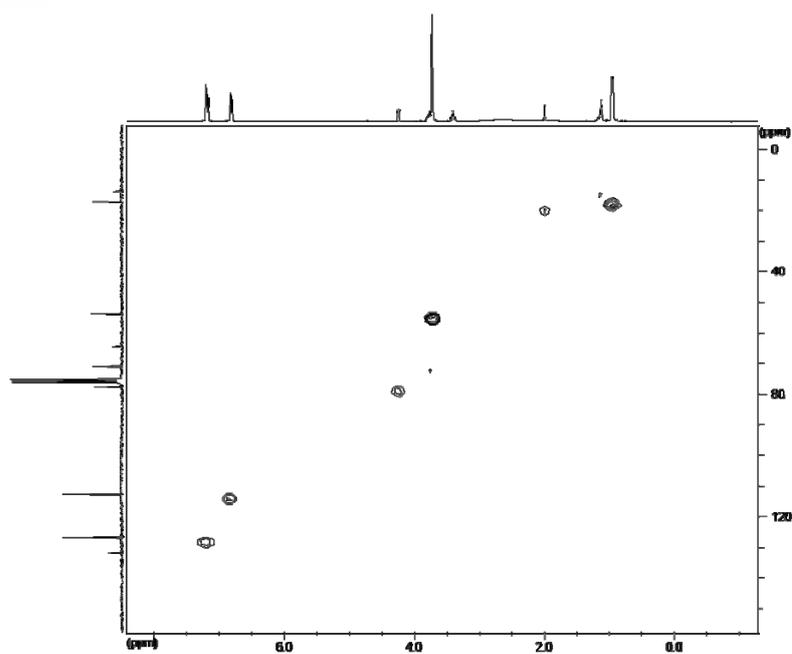


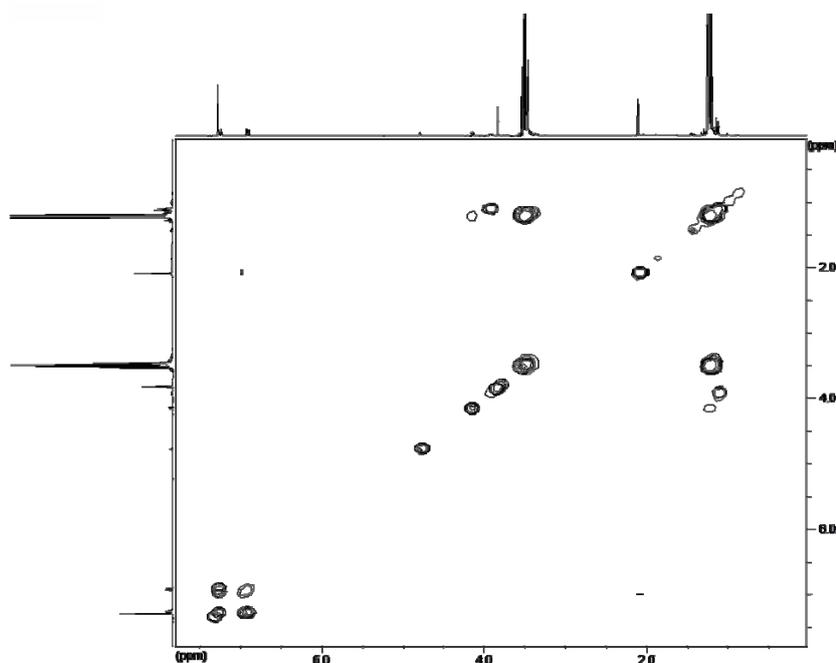
Figure 6.4. Spectre de corrélation 2D proton-carbone (HMQC) du produit (2).

#### 6. 4. 3. Identification de l'acide anisique (3).

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.88 (s, 3H), 6.94 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 8.06 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H); **RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  56.0, 114.3, 122.2, 132.9, 164.6; **MS (EI)**  $m/z$  (%) 152 ( $\text{M}^+$ , 86.6), 135 (100), 117 (1.3).

**6. 4. 4. Identification du érythro-1-éthoxy-1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol (9).**

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.11 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H), 1.16 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 3.34 (q,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.90 (m, 1H), 4.12 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H), 6.9 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 7.2 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H); **MS (EI)**  $m/z$  (%) 210 ( $\text{M}^+$ , 0.9), 165 (100), 137 (73.4), 121 (61.0), 109 (21.2).

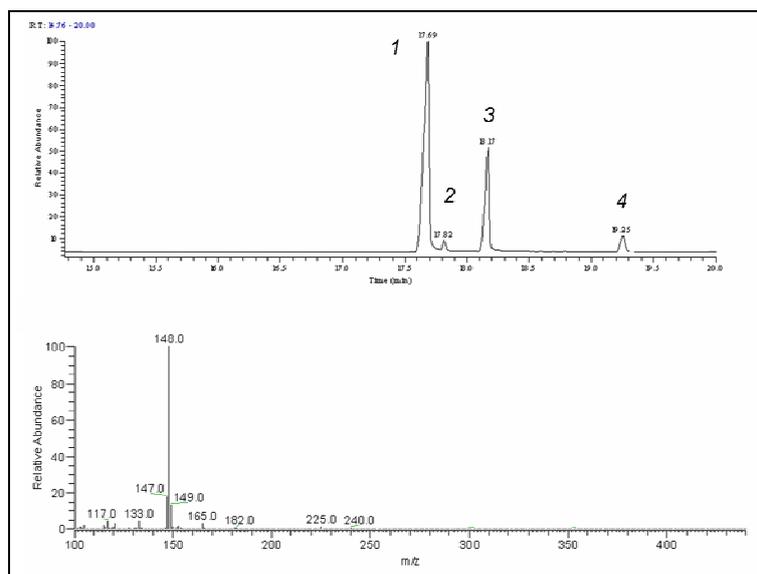


**Figure 6.5.** Spectre de corrélation 2D proton-proton (COSY) du produit (9).

**6. 4. 5. Identification du thréo-1-éthoxy-1-(4-méthoxyphényl)-2-propanol (10).**

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.94 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H), 1.14 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 3.32 (q,  $J = 7.1$ , 2H), 3.76 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.88 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 6.8 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.2 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H); **RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  15.4, 18.0, 55.4, 64.2, 71.5, 87.3, 113.9, 128.8, 131.2, 159.6; **MS (EI)**  $m/z$  (%) 210 ( $\text{M}^+$ , 0.7), 165 (100), 137 (80.8), 121 (100), 109 (25.9).

### 6. 4. 6. Identification du mélange de dimères (18).



**Figure 6.6.** Spectre GC / MS du mélange de dimère (18).

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ )-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3,4-dimethylcyclobutane (**1**). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.7, 20.5, 39.6, 41.9, 47.2, 47.6, 55.1, 55.3, 112.9, 113.5, 127.9, 131.4, 134.1, 157.3, 157.4.

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ )-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3,4-dimethylcyclobutane (**3**). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.0, 43.3, 52.6, 55.4, 113.9, 128.0, 136.

<sup>1</sup> C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.* **1956**, A235, 518.

<sup>2</sup> H. G. Weller, J. R. Langan, *J. Chem. Soc., Perkin 2* **1981**, 341.

<sup>3</sup> R. S. Mohan, D. L. Whalen, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2663.

- ANNEXES -



## A1. Suivi cinétique de photodégradation du *trans*-anéthole $10^{-2}$ M dans différentes proportions eau – éthanol.

### ❖ 100 % EtOH

Composé	temps irradiation					
	30 min	1h00	1h30	3hr	5hr	8hr
<i>cis</i> -anéthole	29,78	50,44	56,49	57,53	45,87	36,32
anisaldehyde			1,90	3,63	4,24	4,65
<i>trans</i> -anéthole	58,33	32,77	19,16	9,69	9,38	10,87
4-(1-éthoxypropane)anisole					0,99	2,03
1-(4-méthoxyphenyl)-1-propanol						
4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)		1,52	0,52	0,57	0,95	3,58
			0,85	1,14	1,77	2,84
4-(1,2-dihydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)			0,81	1,05	1,64	2,56
					0,22	6,41
dimère 1	1,37	3,61	5,64	10,20	15,32	17,97
dimère 2	8,41	11,65	14,17	13,90	15,98	13,87
dimère 3					0,40	0,86
dimère 4			0,45	1,33	2,43	2,44

### ❖ 80 % EtOH / 20% H<sub>2</sub>O

Composé	temps irradiation					
	30 min	1h00	1h30	3hr	5hr	8hr
<i>cis</i> -anéthole	27,71	40,75	54,55	47,81	31,41	23,85
anisaldehyde		1,25	2,35	3,45	2,81	8,83
<i>trans</i> -anéthole	62,09	33,41	23,18	14,83	12,62	13,68
4-(1-éthoxypropane)anisole					1,27	1,87
1-(4-méthoxyphenyl)-1-propanol						
4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)						2,25
4-(1,2-dihydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)						
dimère 1	1,77	6,11	6,46	14,32	23,54	25,25
dimère 2	8,43	18,47	13,46	18,78	25,09	22,28
dimère 3					1,06	1,98
dimère 4				0,81	2,20	

❖ 60 % EtOH / 40% H<sub>2</sub>O

Composé	temps irradiation					
	30 min	1h00	1h30	3hr	5hr	8hr
<i>cis</i> -anéthole	26,23	42,75	41,81	35,97	27,03	19,50
anisaldehyde		1,00	1,68	1,72	3,52	3,46
<i>trans</i> -anéthole	61,24	35,98	22,88	13,50	11,43	11,68
4-(1-éthoxypropane)anisole				1,68	2,25	4,36
1-(4-méthoxyphenyl)-1-propanol						1,36
4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)					1,06	2,54
4-(1,2-dihydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)						
dimère 1	2,47	5,40	12,01	20,43	26,46	30,61
dimère 2	10,06	14,87	21,62	24,94	24,98	23,08
dimère 3					1,82	3,41
dimère 4				1,76	1,45	

❖ 40 % EtOH / 60% H<sub>2</sub>O

Composé	temps irradiation					
	30 min	1h00	1h30	3hr	5hr	8hr
<i>cis</i> -anéthole	25,20	32,97	14,79	11,36	9,21	7,09
anisaldehyde		2,72	4,11	6,09	7,48	8,75
<i>trans</i> -anéthole	57,26	32,64	9,86	5,38	5,28	5,45
4-(1-éthoxypropane)anisole			2,30	2,72	4,14	6,47
1-(4-méthoxyphenyl)-1-propanol			2,10	3,61	4,43	5,21
4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)			2,58	3,85	4,14	4,19
4-(1,2-dihydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)						
dimère 1	3,23	8,26	20,01	27,45	30,66	28,13
dimère 2	14,31	23,41	44,26	39,52	31,07	19,67
dimère 3					3,59	12,29
dimère 4						2,77

❖ 20 % EtOH / 80% H<sub>2</sub>O

Composé	temps irradiation					
	30 min	1h00	1h30	3hr	5hr	8hr
<i>cis</i> -anéthole	19,92	34,14	14,47	12,03	9,52	9,28
anisaldehyde		4,81	21,83	15,91	19,33	19,43
<i>trans</i> -anéthole	72,63	48,55	24,26	26,64	9,58	9,17
4-(1-éthoxypropane)anisole						
1-(4-méthoxyphenyl)-1-propanol					9,04	11,18
4-(1-éthoxy-2-hydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)					4,97	7,41
4-(1,2-dihydroxypropane)anisole (thréo- et érythro-)						
dimère 1		1,15	7,19	12,89	13,51	12,39
dimère 2	7,44	11,35	32,25	32,53	34,04	31,13
dimère 3						
dimère 4						

## A2. Coefficients de diffusion et rayon hydrodynamique du *trans*-anéthole 10<sup>-2</sup> M et 5 mM dans 5% EtOH / 95% H<sub>2</sub>O sous forme monomérique et agrégée.

❖ *trans*-anéthole monomérique, 10<sup>-2</sup> M

Temps (heure)	D <sub>libre</sub> (10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s)	r <sub>H</sub> (Angstrom)
0	5.10	3.44
4	5.90	2.97
8	5.65	3.10
12	5.60	3.13
16	5.69	3.08
20	5.65	3.10
24	5.58	3.14
28	5.71	3.07
32	5.56	3.15
36	5.69	3.08
40	5.74	3.06
44	5.61	3.13

❖ *trans-anéthole agrégé, 10<sup>-2</sup> M*

Temps (heure)	D <sub>agrégé</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	r <sub>H</sub> (Angstrom)
0	11.90	14.74
4	6.68	26.26
8	5.93	29.58
12	6.34	27.66
16	5.89	29.78
20	6.13	28.61
24	5.65	31.04
28	6.40	27.40
32	6.32	27.75
36	7.22	24.29
40	6.49	27.02
44	6.18	28.38

❖ *trans-anéthole monomérique, 5 mM*

Temps (heure)	D <sub>libre</sub> (10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s)	r <sub>H</sub> (Angstrom)
0	6.21	2.82
1h50	6.14	2.86
3h40	6.27	2.80
5h30	6.06	2.89
7h20	6.20	2.83
9h10	6.19	2.83
11h00	6.28	2.79

❖ *trans-anéthole agrégé, 5 mM*

<b>Temps (heure)</b>	<b>D<sub>agrégé</sub> (10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>r<sub>H</sub> (Angstrom)</b>
0	17.00	10.32
1h50	9.34	18.78
3h40	9.48	18.50
5h30	9.77	17.95
7h20	9.89	17.73
9h10	10.23	17.14
11h00	10.84	16.18

Les arômes caractéristiques des plantes sont dus à des huiles essentielles qui sont à l'origine des parfums et des saveurs. L'huile essentielle d'anis est très riche en *trans*-anéthole, responsable de l'odeur et du goût de l'anis. Outre son activité pharmacologique, il entre dans la composition des boissons anisées. Comme la plupart des composés aromatiques et poly-insaturés, le *trans*-anéthole présente une instabilité photochimique altérant ses caractéristiques olfacto-gustatives. L'étude de la photoréactivité du *trans*-anéthole a été réalisée dans un solvant hydro-alcoolique, avec pour objectif la caractérisation des divers produits de photovieillissement et la compréhension des états électroniquement excités, singulet et/ou triplet, à l'origine des mécanismes de dégradation. La capacité du *trans*-anéthole à subir une émulsion spontanée, communément appelé « effet Ouzo » est employée pour générer un environnement hétérogène simplement en variant la composition du solvant. Après une investigation approfondie de la formation des agrégats par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire en régime dynamique, un nouveau mécanisme d'auto-émulsion a ainsi pu être proposé. Le *trans*-anéthole confiné à l'intérieur des agrégats auto-assemblés jouit d'une photoréactivité différente à celle obtenue en phase homogène et favorise les réactions de photopolymérisation. Afin de prévenir le *trans*-anéthole contre la dégradation par irradiation lumineuse, nous nous sommes dirigés vers l'encapsulation moléculaire avec l'utilisation de cyclodextrines, technique faisant intervenir la chimie supramoléculaire. A l'instar de divers composés photosensibles, le *trans*-anéthole présente une liberté de mouvement exaltée au sein du complexe d'inclusion par rapport aux solvants usuels.

**Mots-clés :** *trans*-anéthole, photodégradation, chromatographie gazeuse et liquide, spectroscopie de fluorescence, spectroscopie d'absorption UV-visible, émulsification spontanée, RMN dynamique, encapsulation moléculaire.

Essential oils are naturally-occurring oils that responsible for the scent or flavor of the plant from which they are isolated. *trans*-Anethole is a natural flavouring compound present in numerous essential oils such as star anise, and is responsible for the aniseed taste and smell. Besides its pharmacological activity, it is widely used in anise-flavoured beverages. As most aromatic compounds, *trans*-anethole presents a photochemical instability altering its organoleptic properties. The study of *trans*-anethole photoreactivity was realized in a hydroalcoholic solvent with the objective to characterize the photoageing products and to elucidate the electronic excited states, singlet and/or triplet, leading to degradation. The ability of *trans*-anethole to undergo spontaneous emulsification, commonly called the "Ouzo effect", can be employed to generate heterogenous environments simply by varying the composition of the solvent. After a detailed investigation of the aggregates' formation by dynamic NMR spectroscopy, a new mechanism for the emulsification process was proposed. *trans*-Anethole confined inside the self-assembled aggregates displays a different photoreactivity to that observed in homogenous solutions and allows photopolymerization reactions to become competitive. To protect *trans*-anethole from photodegradation, we turned to molecular encapsulation using cyclodextrins. In contrast to other photosensitive compounds, *trans*-anethole possesses enhanced movement within the inclusion complex compared to usual solvents.

**Keywords :** *trans*-anethole, photodegradation, gas and liquid chromatography, fluorescence spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, spontaneous emulsification, dynamic NMR, molecular encapsulation.