

UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU

Faculté des Sciences & Techniques

Département de Chimie

Thèse

présentée pour obtenir le grade de Docteur de 3^{ème} cycle

Option: Chimie Organique
Spécialité: Structure & Réactivité

Sujet: CONTRIBUTION A L'ETUDE DU CATION PYRYLIUM.

**Etude de la synthèse, de la structure et des propriétés spectrales
des sels de pyrylium à groupements fonctionnels: cas des
perchlorates de 2-carboxypyrylium et des perchlorates de
4-carboxypyrylium**

par

Roger H. Ch. NEBIE

Maître ès Sciences

Soutenue le 16 Février 1995 devant la commission d'examen

Président: Pr. Y. T. N'GUESSAN Université nationale de Côte d'Ivoire

Membres: Pr. F. S. SIB Université de Ouagadougou Directeur de Thèse

Pr. M. NACRO Université de Ouagadougou

Pr. A. BAHSOUN Université de Ouagadougou

Dr. M. SEDOGO Chargé de recherche C.N.R.S.T.

à mes parents et à mes amis

à mon épouse

à mon fils

REMERCIEMENTS

Ce travail constitue un volet de l'ensemble des recherches menées sur les sels de pyrylium au laboratoire de chimie organique Structure et Réactivité, sous la direction de Monsieur le Professeur F. S. SIB, à qui je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds pour sa bienveillance constante à mon égard et pour m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience tout au long de la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Monsieur le Professeur J. P. AYCARD, responsable du laboratoire de Spectrométries et Dynamique Moléculaire qui malgré ses multiples occupations a bien voulu m'encadrer lors du stage de trois (3) mois que j'ai effectué dans son laboratoire.

Je tiens à remercier Messieurs R. FAURE du service inter universitaire de RMN, M. MONNIER et Max RAOULT du laboratoire de Spectrométries et Dynamique Moléculaire pour les différents services qu'ils m'ont rendus au cours de mon stage. Mes vifs remerciements au Ministère Français de la Coopération et du Développement dont l'appui financier a permis la réalisation d'une partie de ce travail.

Que Messieurs les Professeurs Y. T. N'GUESSAN, M. NACRO, A. BAHSOUN et M. SEDOGO trouvent ici mes remerciements les plus sincères pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur A. SABA et Monsieur le Professeur B. L. KAM pour leurs conseils judicieux et leurs suggestions tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur

G. V. OUEDRAOGO responsable de la convention inter universitaire avec l'Université de Provence, pour l'organisation matérielle de mon stage.

Je tiens à remercier tous les enseignants des départements de Chimie, Physique et de Mathématiques de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Ouagadougou de la formation scientifique qu'ils m'ont assurée.

Que Monsieur A. OUEDRAOGO du service de R. M. N. trouve ici ma profonde gratitude pour sa contribution inestimable à la réalisation de ce travail.

A tous mes collègues, mes amis et mes parents, qui de façon anonyme mais efficace ont contribué au bon déroulement de ce travail, j'exprime mes vifs et sincères remerciements.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> : Synthèse et étude conformationnelle des perchlorates de 2,6-diaryl-4 carboxypyrylium et des perchlorates de 4,6-diaryl-2-carboxypyrylium	
I. Synthèse des perchlorates de 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium	8
I-1 A partir de 1,5-diaryl-3-carboxy-1,5-pentanediones	8
I-1.1 Synthèse et caractérisation des 1,5-diaryl-3-carboxy-1,5-pentanediones	8
I-1.2 Synthèse des perchlorates de 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium	25
I-1.2.1 par action du perchlorate de triphénylméthyle (trityle) sur les 1,5-diaryl-3-carboxy-1,5-pentanediones	25
I-1.2.2 par action des halogènes sur les 1,5-diaryl-3-carboxy-1,5-pentanediones	27
I-2 Par action du perchlorate de trityle sur un mélange d'acétophénone et d'acide β-arylacrylique	29
I-3 Conclusion	31

II. Synthèse des perchlorates de 4,6-diaryl-2-carboxypyrylium.....	33
II-1 Par action du perchlorate de trityle sur un mélange de chalcone et d'acide pyruvique.....	33
II-2 Par action de l'acide perchlorique (HClO₄).sur le mélange chalcone-acide pyruvique.....	35
II-3 Conclusion.....	35
III Etude conformationnelle des sels de 4,6-diaryl-2-carboxypyrylium et 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium.....	36
III-1 Introduction et généralités.....	36
III-2 Résultats et discussion.....	36
III-3 Conclusion.....	51
 <u>Deuxième partie:</u> Etude des propriétés spectrales	
I Spectrométrie d'absorption UV/Visible.....	52
I-1 Rappels bibliographiques.....	52
I-2 Présentation des résultats: Discussion.....	54
II Emission des sels de carboxypyrylium.....	78

II-1	Introduction.....	78
II-2	Rappels sur la luminescence.....	78
II-3	Fluorescence des sels de carboxypyrylium (résultats et discussions).....	80
III	Spectrométrie d'absorption Infra-Rouge.....	83
III-1	Rappels bibliographiques.....	83
III-2	Présentation des résultats: Discussion.....	83
IV	Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire.....	91
IV-1	Rappels bibliographiques.....	91
IV-2	Résultats et discussions.....	91
IV-2.1	Résonance Magnétique Nucléaire du proton.....	91
IV-2.2	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13.....	96
IV-2.2.1	Présentation des résultats.....	96
IV-2.2.2	Discussion.....	97
V.	Conclusion.....	104

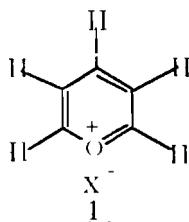
PARTIE EXPERIMENTALE.....105

CONCLUSION GENERALE.....113

BIBLIOGRAPHIE.....114

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les sels de pyrylium objet de notre étude, sont des composés dont la structure comporte un hétérocycle aromatique schématisé ci-dessous.



V. Kostanecki et G. Rossbach ont effectué la synthèse des sels de pyrylium pour la première fois en 1896(1).

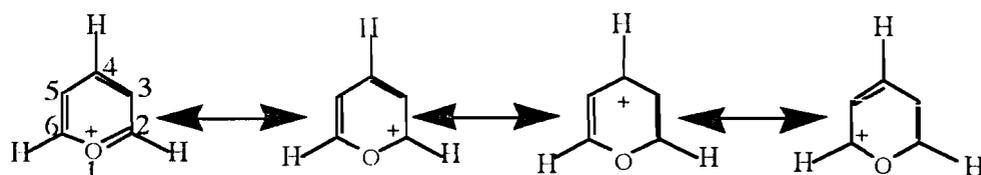
Comme l'indique la structure du noyau pyrylium ci-dessus, celle-ci dérive de la molécule de benzène dans laquelle un groupement méthyle (-CH₃) a été substitué par un groupement oxonium (-O⁺=). De nos jours l'intérêt accordé aux sels de pyrylium n'est plus à démontrer; en témoigne le nombre de travaux de recherche consacré à ces composés (2). Cet intérêt se justifie par le fait que ces composés possèdent des propriétés spectroscopiques remarquables et particulièrement une importante émission de fluorescence, aussi bien à l'état solide qu'en solution (3,4).

Dans l'industrie, les domaines d'application des sels de pyrylium sont très variés: ainsi ils sont utilisés comme colorants lasers (5) et comme sensibilisateurs dans les procédés de reprographie (6) et de photographie (7); excellents colorants photosensibles (8,9), les sels de pyrylium se révèlent comme des inhibiteurs des processus de corrosion de métaux (10). De par leur structure électronique les sels de pyrylium sont accepteurs d'électron; ils forment donc avec les composés donneurs d'électrons des complexes de transfert de charge (11); les sels de pyrylium sont également utilisés dans la préparation d'électrodes à membrane sélective (12) et dans la synthèse de certaines substances neuroleptiques (13).

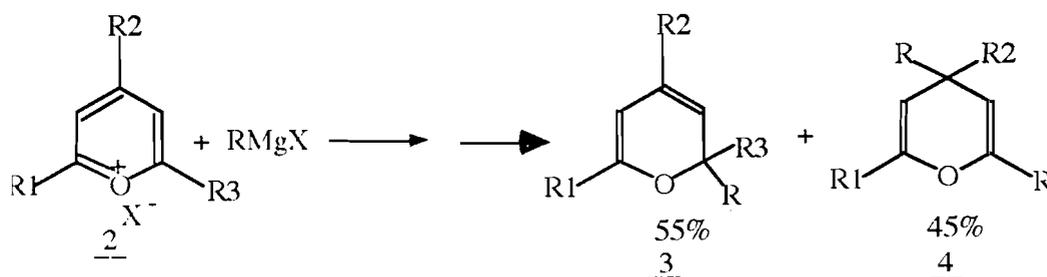
Notons aussi que les sels de pyrylium existent dans des produits naturels

tels les anthocyanines (14) qui ont la structure des sels de benzopyrylium.

Du point de vue structurale le cation pyrylium est un hybride de résonance entre des formes carbonium et une forme oxonium(15). De manière aussi bien théorique qu'expérimentale il a été montré que les positions 2, 4 et 6 sont les sites d'attaques nucléophiles.



Ainsi J. DREUX et al. (16) ont montré que les organomagnésiens réagissent sur les sels de pyrylium pour donner les composés 3 et 4.



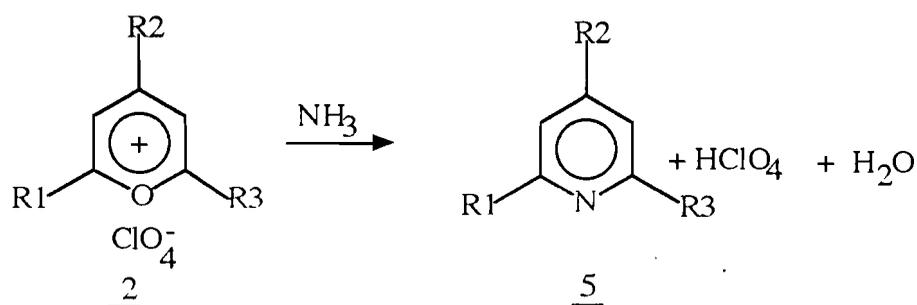
Au plan théorique les indices de FUKUI d'attaque nucléophile des différentes positions du noyau pyrylium non substitué, calculés par la méthode H.M.O. (Hückel Molecular Orbital) indiquent que les positions 2, 4 et 6 sont effectivement les plus réactives.

TABLEAU I

Position	Indice de FUKUI
1	0,543
2	1,8334*
3	0,8200
4	1,7668*
5	0,8200
6	1,8231*

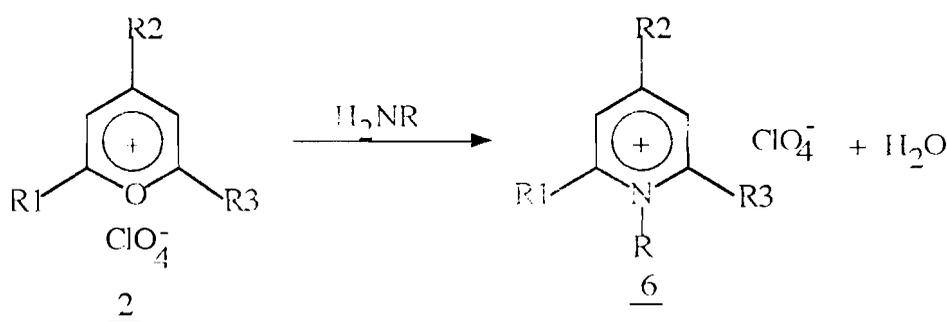
Les sels de pyrylium possèdent aussi des propriétés chimiques très importantes; ainsi en tant que réactifs ils constituent de bons intermédiaires en synthèse organique. On a par exemple:

- l'action de l'ammoniaque sur le cycle pyrylium qui conduit à la pyridine (2) (ou dérivés).

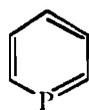


Cette réaction a été utilisée comme méthode de caractérisation des sels de pyrylium (2).

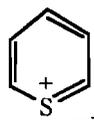
La réaction avec les amines primaires (H_2NR) conduit aux sels de pyridinium, qui sont des hétérocycles d'intérêt biologique (2)(17).



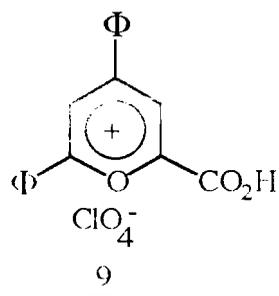
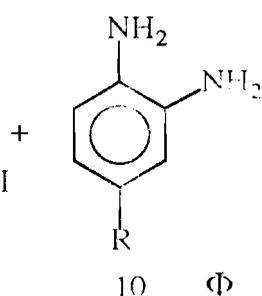
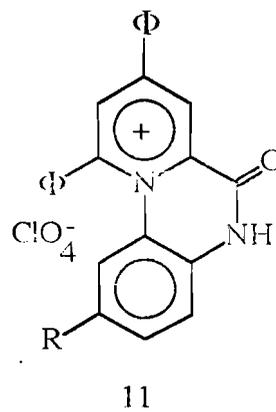
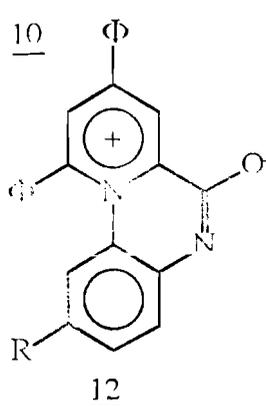
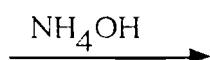
A partir des sels de pyrylium on a accès à d'autres hétérocycles non moins importants comme le phosphabenzène 7 et les sels de thiopyrylium 8 (2). Enfin le perchlorate de 2-carboxy4,6-diphénylpyrylium est utilisé comme substrat pour la synthèse d'un bactéricide 12 ci-dessous, utilisé dans la lutte contre le *Bacillus subtilis* QB (18).



phosphabenzène

7

sel de thiopyrylium

89101112

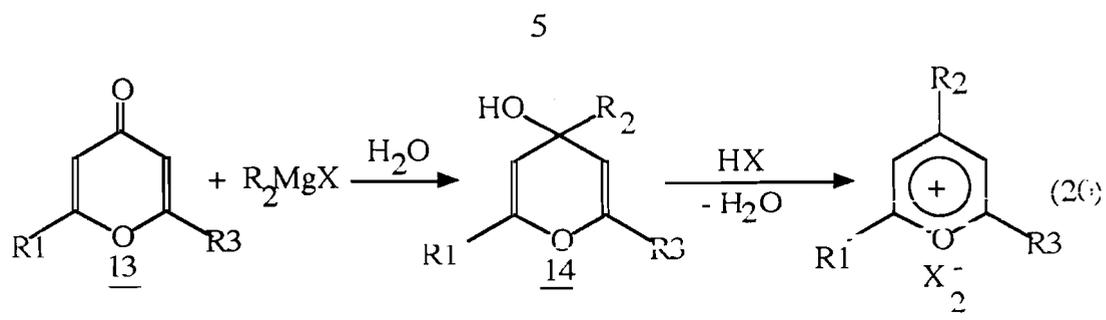
Synthèse des sels de pyrylium

D'une manière générale il existe deux méthodes de synthèse des sels de pyrylium. Mais à travers ces méthodes générales, différentes combinaisons permettent d'obtenir les types de composés sollicités.

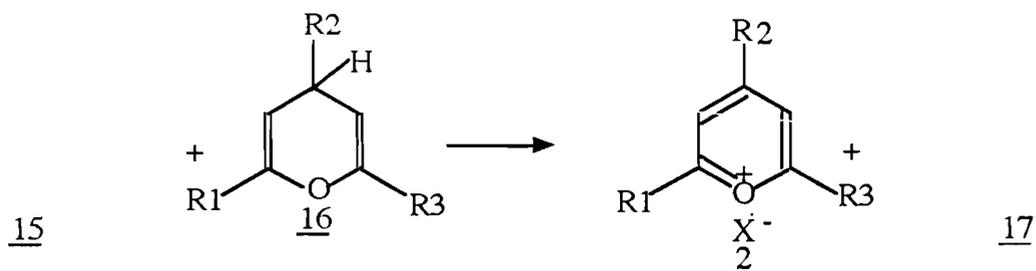
1°) Synthèse à partir d'un composé déjà cyclisé.

Cette méthode prend comme point de départ un hétérocycle oxygéné à six chaînons. C'est le cas par exemple des pyrones ou des pyrannes

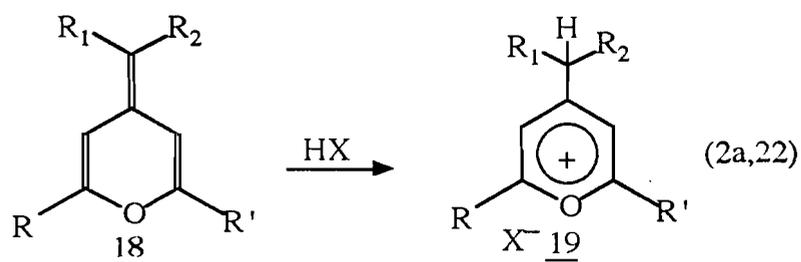
1a) à partir des 4-pyrones par action d'un organomagnésien



1b) à partir des pyranes par réaction d'oxydo-réduction (21)



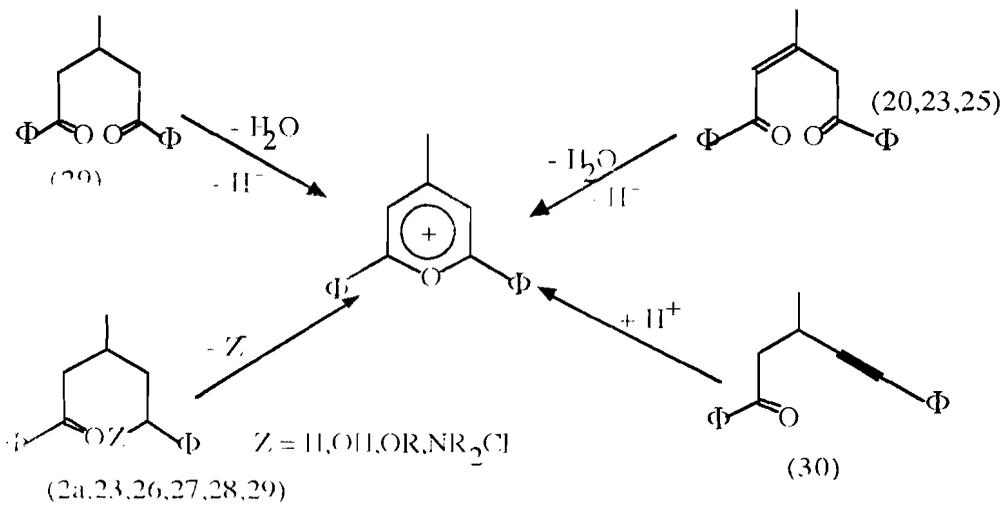
1c) par protonation des méthylènes pyranes



2°) A partir d'un ou plusieurs composés acycliques.

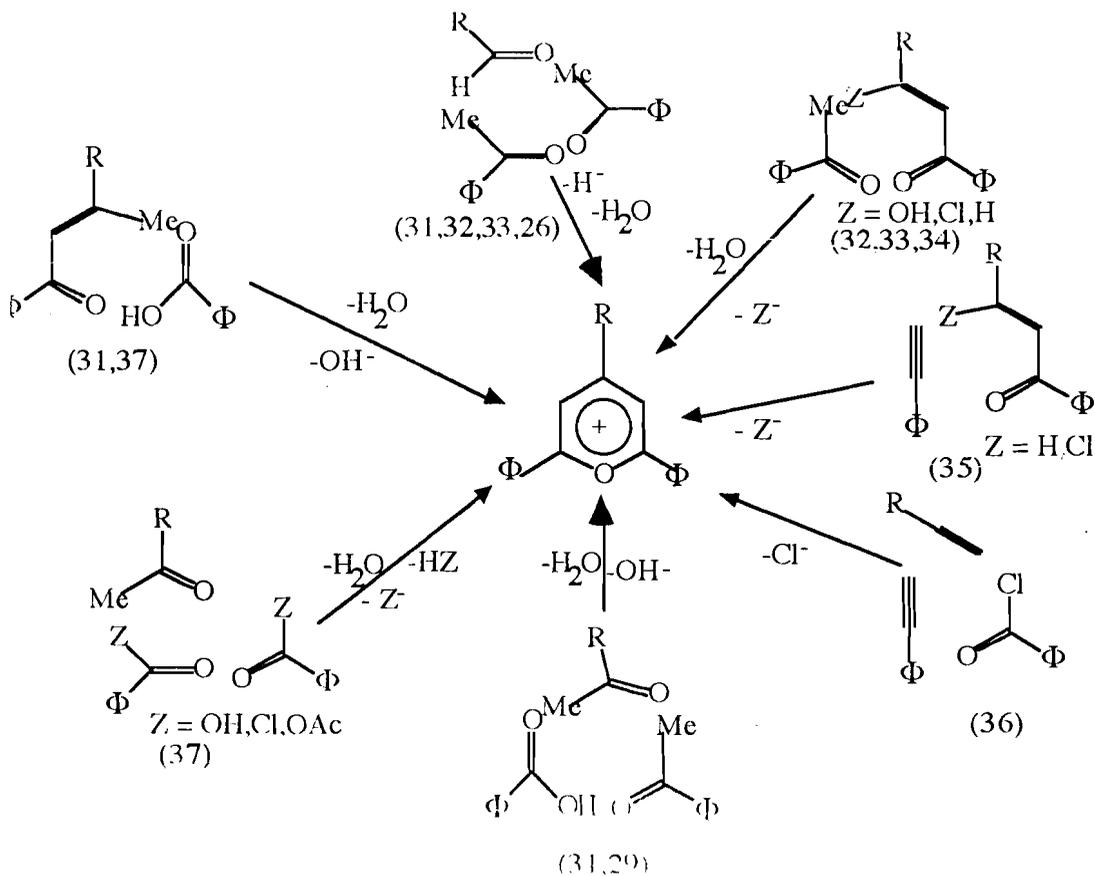
a) A partir d'un composé acyclique

Dans ce cas le substrat est un composé en C₅, susceptible de se cycliser en présence d'un agent cyclisant. C'est le cas des δ-dicétones sous l'action du tétrahydroborate de triphénylméthyle (perchlorate de trityle).

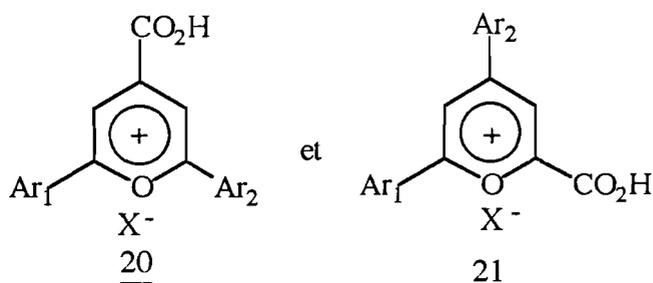


b) A partir de plusieurs composés acycliques

Dans ce cas on suppose que ces composés sont susceptibles de se condenser intermédiairement pour donner un composé acyclique en C₅, dont la cyclisation intervient ensuite pour donner le sel de pyrylium. C'est le cas par exemple d'un mélange de cétone α,β -éthylénique et de méthyle cétone. Le schéma ci-dessous rend compte des différentes voies de synthèses de sels de pyrylium à l'aide de composés acycliques.



Le présent travail est une contribution à l'étude du cation pyrylium en général et des sels de carboxypyrylium en particulier. Il a trait essentiellement à l'étude des perchlorates de 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium 20 et des perchlorates de 4,6-diaryl-2-carboxypyrylium 21.



avec Ar_1 et $\text{Ar}_2 = \Phi, \text{pCH}_3\Phi, \text{pCH}_3\text{O}\Phi, \text{pCl}\Phi, \text{pBr}\Phi, \text{pF}\Phi, \text{pNO}_2\Phi$ et

$\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$

Cette étude porte sur:

la synthèse et les propriétés physico-chimiques des composés 20 et 21. En effet le noyau pyrylium étant considéré comme groupement attracteur d'électrons, la fonction acide dans 20 et 21 devrait être plus exaltée que celle de l'acide benzoïque et ses dérivés par exemple.

l'étude conformationnelle par des méthodes théoriques récentes, qui n'a pas encore été réalisée à notre connaissance

l'étude de certaines propriétés spectrales également

Dans une première partie nous décrirons les méthodes de synthèse et l'étude conformationnelle de ces composés, dans une seconde partie nous étudierons les propriétés spectrales, et tenterons à partir de ces données, d'estimer l'acidité de ces composés.

PREMIERE PARTIE:
SYNTHESE ET ETUDE CONFORMATIONNELLE

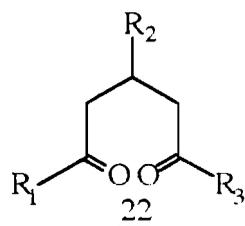
I Synthèse des perchlorates de 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium

Comme précédemment énoncé, deux méthodes générales permettent d'obtenir les sels de pyrylium. Dans ce travail compte tenu de la nature des composés étudiés, nous avons adapté la deuxième méthode c'est à dire la synthèse à partir d'un ou plusieurs composés acycliques. Cette méthode présente beaucoup d'avantages de point de vue synthèse.

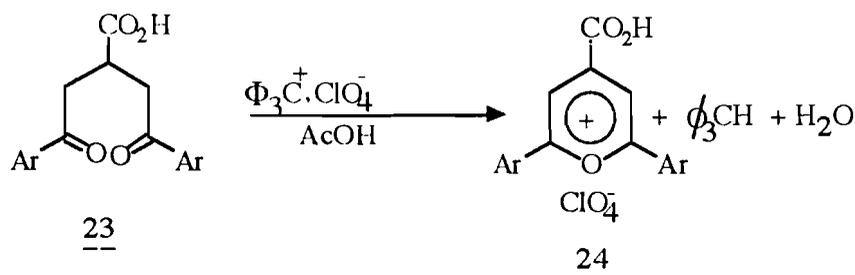
1.1 A partir des 1,5-diaryl-3-carboxy-1,5-pentanediones

1.1.1 Synthèse et caractérisation des 1,5-diaryl-3-carboxy-1,5pentanediones

Les δ -dicétones envisagées sont des composés linéaires dicarbonylés en C5 dont la formule générale est la suivante:

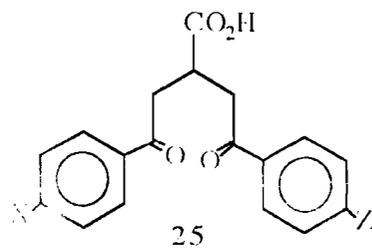


Ces composés constituent une matière première idéale pour la synthèse des sels de pyrylium. Dans notre cas cela peut se faire par exemple par l'action du perchlorate de trityle selon le schéma réactionnel ci-dessous (38).

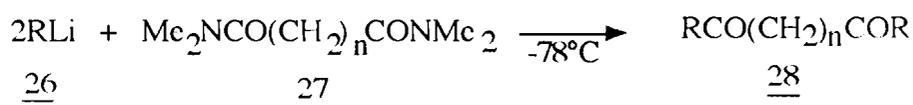


Pour cela il nous a fallu dans un premier temps effectuer la synthèse et la

caractérisation de ces composés qui dans notre cas sont des 1,5-diaryl-3-carboxy-1,5-pentanediones 25.

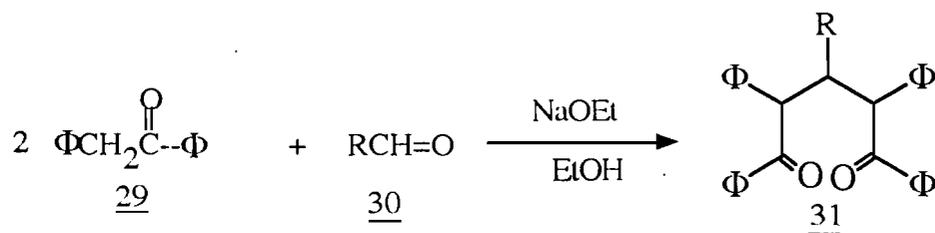


Différentes méthodes de synthèse de δ -dicétones en général sont proposées dans la littérature(39,40, 41, 42, 43). Par exemple C.OWSLEY et al. (40) ont effectué la synthèse de ces composés par l'action des organolithiens sur la N,N,N',N'tétraméthyl diamide selon la réaction suivante:

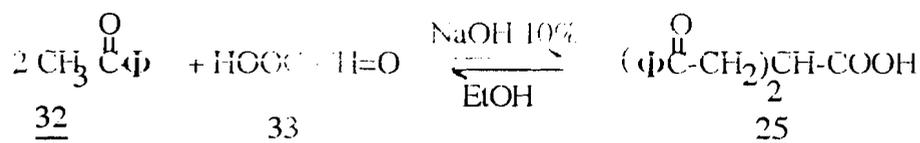


dans ce cas les rendements varient entre 4 et 76% selon la nature de R (pour ce cas $n = 3$).

Parmi ces différentes méthodes celles de P.P. BAGAVANT (43) nous a semblé être la plus simple et la plus directe. Elle consiste à faire réagir la phénylbenzylcétone sur un aldéhyde en milieu basique selon la réaction ci-dessous.

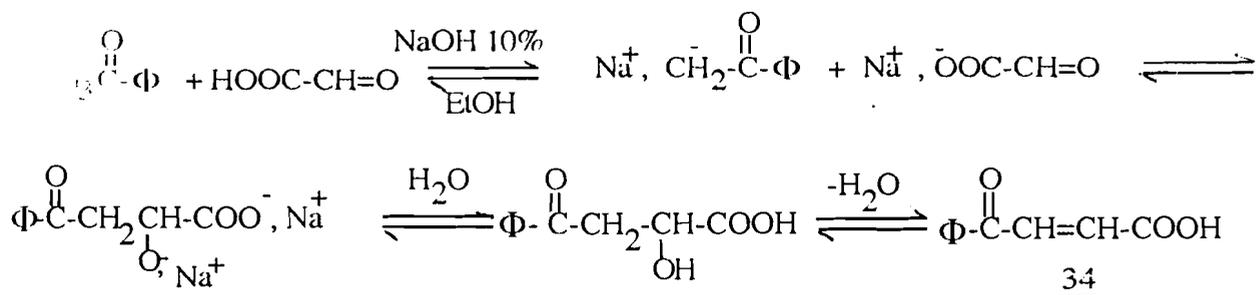


Nous avons donc adapté cette méthode pour la synthèse de 25, le schéma réactionnel ci-dessous rend compte des réactions mises en jeu.

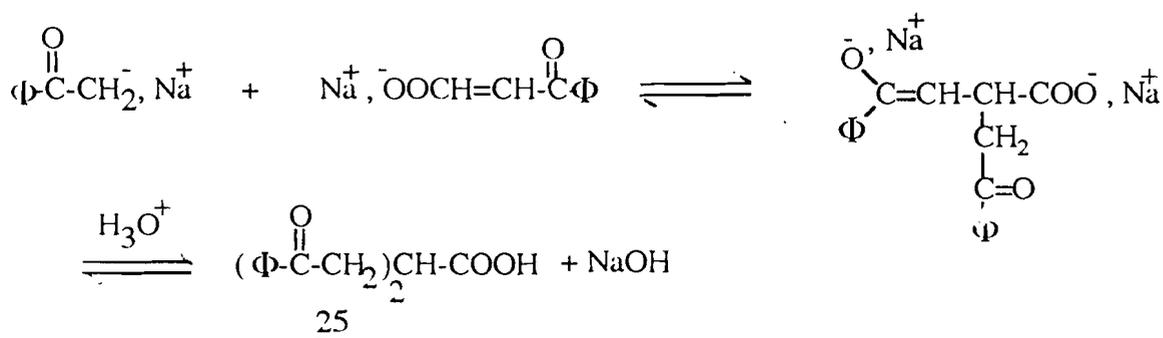


Du point de vue du mécanisme, cette réaction se décomposerait en deux réactions consécutives:

- Une condensation aldolique de l'acétophénone sur l'acide glyoxylique pour donner intermédiairement l'acide β -benzoylacrylique 34.



-Une addition de MICHAEL d'une seconde molécule d'acétophénone sur 34 pour donner après hydrolyse acide la δ -dicétone.

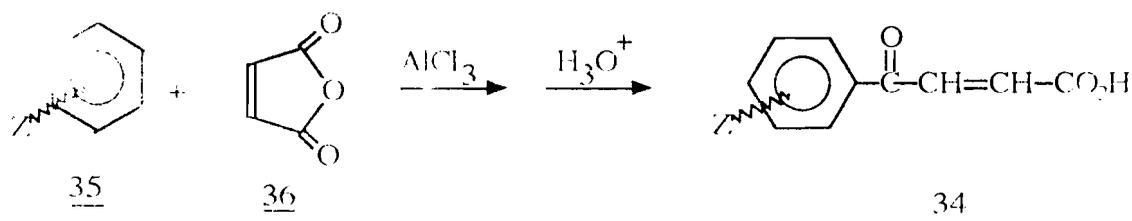


Par cette méthode les rendements expérimentaux sont de l'ordre de 60%.

Le mécanisme bien que plausible n'a fait l'objet d'aucune vérification expérimentale. Nous nous sommes donc proposés de vérifier en partie ce mécanisme, pour une meilleur maîtrise des différents paramètres et tenter une amélioration des rendements de synthèse. Pour cela nous avons essayé d'isoler l'intermédiaire 34. Dans les conditions indiquées ci-dessus nous n'avons pu caractériser ni isoler l'intermédiaire 34, et cela quelquesoit les proportions des

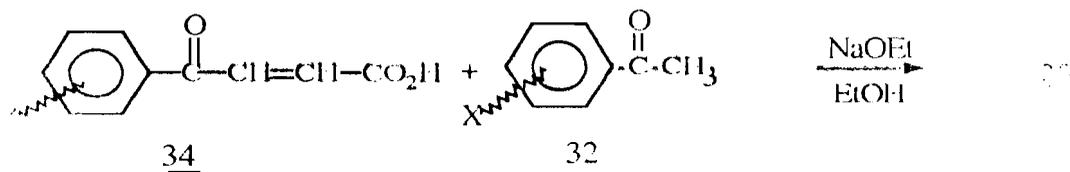
actifs et le temps de réaction. Cela laisse donc supposer que la seconde réaction (l'addition de MICHAEL) est très rapide et interviendrait immédiatement après la formation de 34.

Pour vérifier cette hypothèse de formation de la δ -dicétone 25, nous avons réalisé la synthèse de 34 par la réaction de FRIEDEL et CRAFT ci-dessous.



Tous ces composés ont été caractérisés par R.M.N ^1H et ^{13}C (partie expérimentale).

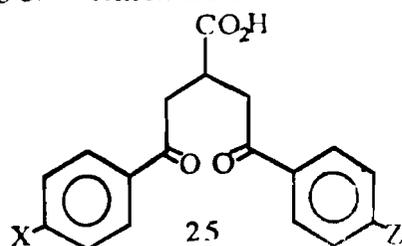
Les composés 34 opposés aux acétophénones en milieu basique conduisent effectivement à la δ -dicétone 25.



Les rendements de synthèse sont compris entre 80 et 95% donc supérieurs à ceux de la méthode précédente.

Cette étude confirme donc le mécanisme de formation décrit ci-dessus. Le fait le plus remarquable est la souplesse de cette méthode de synthèse; en effet elle permet l'obtention de δ -dicétones dissymétriques ($Z \neq X$) ce qui n'était pas possible avec la méthode de P.P. BAGAVANT décrite ci-dessus.

Le tableau I ci-dessous regroupe les résultats expérimentaux.

TABLEAU I: Résultats expérimentaux et caractéristiques des δ -dicétones

N°	X	Z	Rdt(%)	λ_{\max} (nm)	P.F (°C)	LR (cm^{-1})	R.M.N. 411 δ (ppm)
<u>25a</u>	H	H	85	248	133	C=O (acide) 1708 F C=O (cétone) 1681 F	H(acide) 11,32 (s) CH ₂ ; CH: 3,5 (m) Ph. 7,5(m), 8(m)
<u>25b</u>	CH ₃	CH ₃	83	260	185	C=O (acide) 1711 F C=O (cétone) 1677 F	H(acide) 11,84 (s) CH ₃ 2,4 (s) CH ₂ ; CH: 3,48(m) Ar. 7,2(m), 8(m)
<u>25c</u>	CH ₃ O	CH ₃ O	80	277	121	C=O (acide) 1691 F C=O (cétone) 1679 F	H(acide) 11,8(s) CH ₃ O 3,9 (s) CH ₂ ; CH: 3,48 (m) Ar. 7 (m), 7,9 (m)
<u>25d</u>	Cl	Cl	82	259	177	C=O (acide) 1741 F C=O (cétone) 1665 F	H(acide) 11,4 (s) CH ₂ ; CH: 3,5 (m) Ar. 7,6(m), 8 (m)
<u>25e*</u>	NO ₂	NO ₂	55	240	225	C=O (acide) 1730 F C=O (cétone) 1681 F	H(acide) 11,72 (s) CH ₂ ; CH: 3,5 (m) Ar. 7,7 (m), 8,2 (m)
<u>25f</u>	F	F	82	252	165	C=O (acide) 1732 F C=O (cétone) 1692 F	H(acide) 11,68 (s) CH ₂ ; CH: 3,45 (m) Ar. 7,6(m), 7,85(m)
<u>25g</u>	Br	Br	83	262	173	C=O (acide) 1728 F C=O (cétone) 1684 F	H(acide) 11,7 (s) CH ₂ ; CH: 3,3 (m) Ar. 7,6(m), 7,9(m)
<u>25h</u>	H	CH ₃	92	261	112	C=O (acide) 1709 F C=O (cétone) 1684 F	H(acide) 11,42 (s) CH ₂ ; CH: 3,5 (m) Ar. 7,2(m), 7,8(m)
<u>25i</u>	H	CH ₃ O	95	274	164	C=O (acide) 1732 F C=O (cétone) 1681 F	H(acide) 11,23 (s) CH ₂ ; CH: 3,52(m) Ar. 7 (m), 7,7 (m)
	Cl	H	90	260	155	C=O (acide) 1708 F C=O (cétone) 1675 F	H(acide) 10,80 (s) CH ₂ ; CH: 3,6 (m) Ar. 7,4 (m), 8 (m)
<u>25k</u>	Br	H	91	263	119	C=O (acide) 1722 F C=O (cétone) 1683 F	H(acide) 11,13 (s) CH ₂ ; CH: 3,5 (m) Ar. 7 (m), 7,9 (m)

25f	Cl	CH ₃	89	266	175	C=O (acide) 1724 F C=O (cétone) 1690 F	H(acide) 11,52 (s) CH ₃ : 2,4 (s) CH ₂ : CH: 3,42 (m) Ar: 7,3 (m), 7,9 (m)
20m	Cl	CH ₃ O		272	166	C=O (acide) 1730 F C=O (cétone) 1675 F	H(acide) 11,76 (s) CH ₃ O: 3,45 (s) CH ₂ : CH: 3,5 (m) Ar: 7,2 (m), 7,9 (m)

Abréviations: F: forte; s: singulet; m: massif. * le composé 20e a été synthétisé par la méthode de PP. Bagavant.

Le spectre UV/Visible présente une seule bande d'absorption autour de 250 nm et un coefficient d'extinction tel que $\log \epsilon = 4,5$. (réalisé dans le dichlorométhane à la concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M).

-Le spectre d'absorption Infra-Rouge, a permis de caractériser les différentes fonctions des δ -dicétones 25.

On observe les vibrations ν C=O fréquence de vibration (acide) entre 1700 et 1740 cm^{-1} ; selon X et Z les vibrations ν C=O (cétones) autour de 1670 cm^{-1} conforme à celle d'un ν C=O conjugué avec un phényle. Dans le cas des dicétones dissymétriques ($Z \neq X$) nous n'avons pu distinguer les deux types de vibrations ν C=O (des cétones). Autre bande caractéristique, ν OH très forte et large entre 2800 et 3500 cm^{-1} .

- Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton enregistré à 80 MHz nous a permis de confirmer la structure de la molécule. Les groupements méthyne (-CH-) et méthylène (-CH₂-) devraient théoriquement résonner en deux signaux différents: l'un sous forme de doublet (-CH₂-) et l'autre sous forme de triplet (-CH-). Les spectres expérimentaux montrent une équivalence (fortuite) des deux types de protons qui résonnent sous forme d'un massif mal résolu autour de 3,5 ppm dont l'intégration correspond à 5H. Le déblindage de ces

groupes de protons serait dû à l'effet d'anisotropie d'une part:

des groupements carbonyles des fonctions cétones sur les méthylènes,

et d'autre part du groupement carbonyle de la fonction l'acide sur le méthylène.

De plus les méthylènes pourraient subir l'effet d'anisotropie des noyaux benzéniques, ce qui justifierait leur déplacement chimique proche de celui du méthyne.

Les protons des phényles monosubstitués apparaissent sous forme de massif centré de 8 ppm (figure 1). Les protons des phényles para disubstitués constituent un système AA'BB'; les protons apparaissent sous forme de deux groupes de multiplets (figure 2). Lorsque les deux phényles sont identiques (para substitués (molécule symétrique) ou Z=X) les protons apparaissent en un quartet de triplets comme l'indique la figure 2 bis; avec des constantes de couplage $J_{AB} = J_{A'B'}$ comprises selon les cas entre 8 et 9 Hz.

Autour de 11,5 ppm on observe le signal du proton acide sous forme de singulet.

Figure 1 : Spectre de R.M.N. du proton de 25a

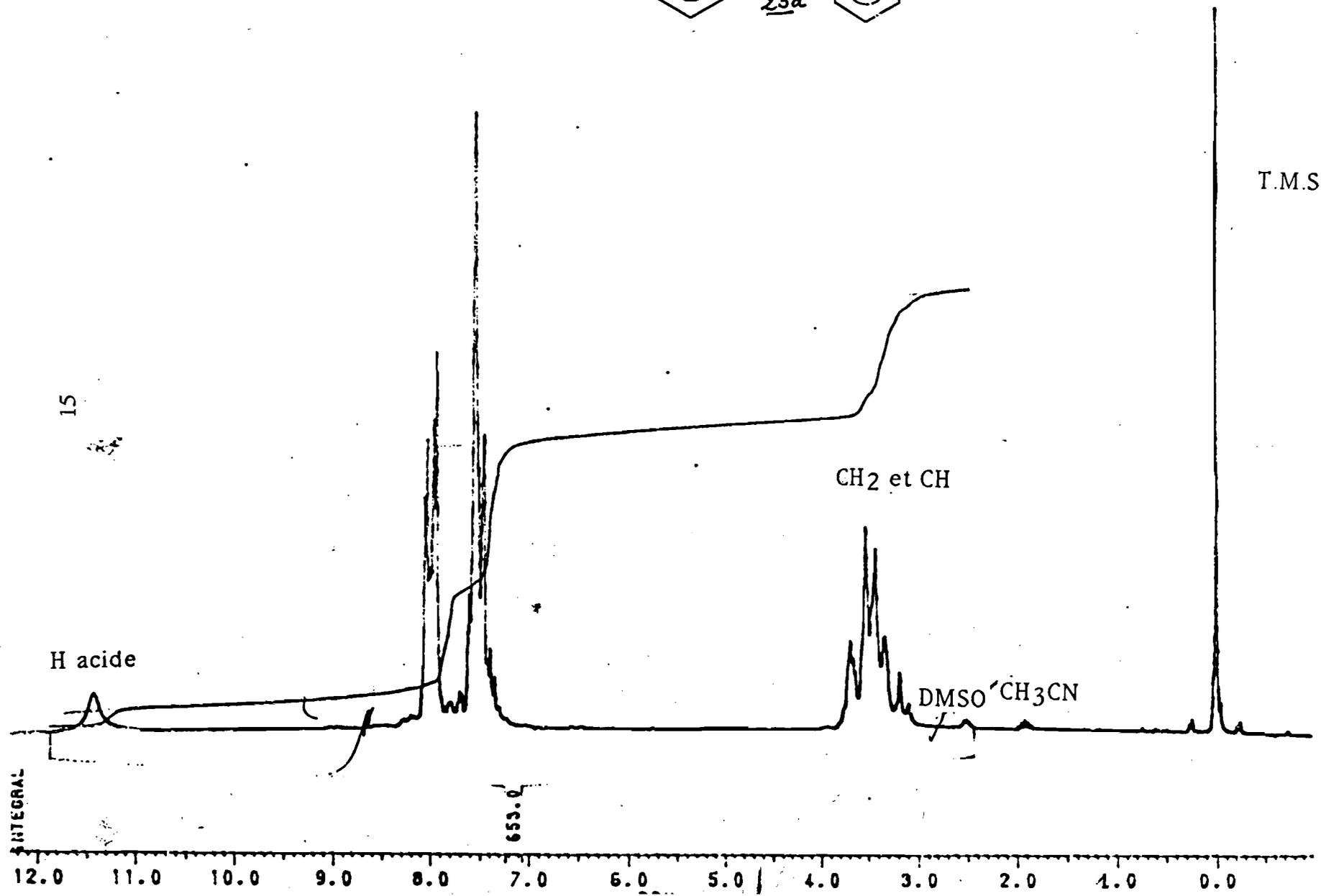
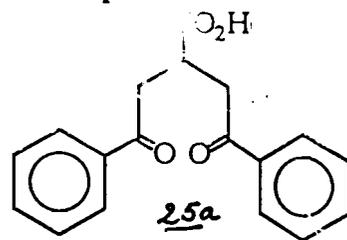


Figure 2 : Spectre de R.M.N. du proton de 251

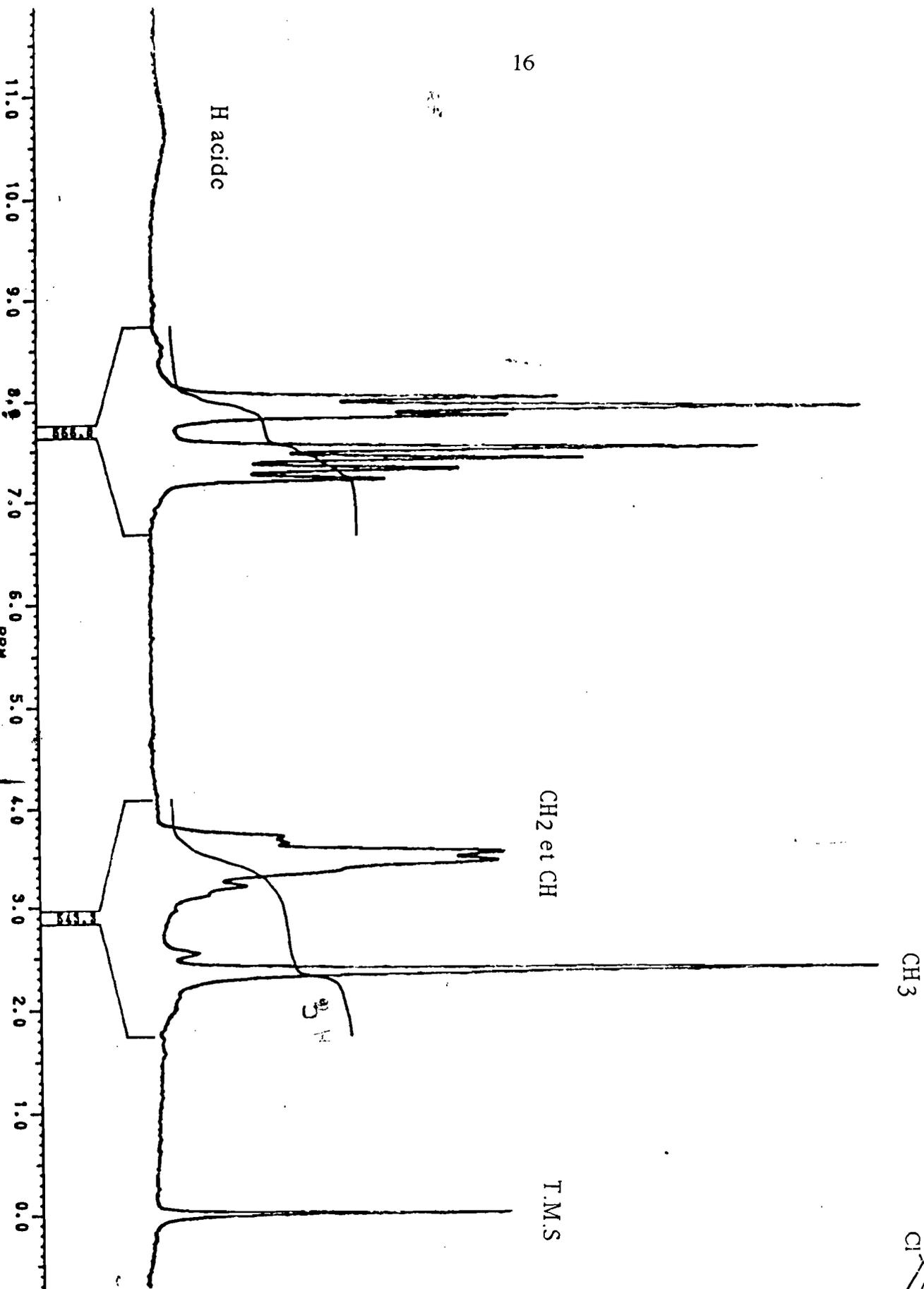
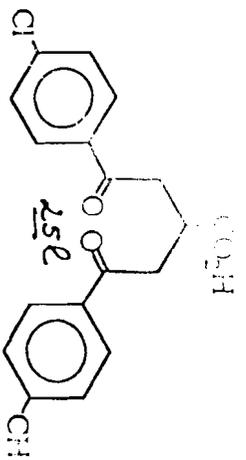
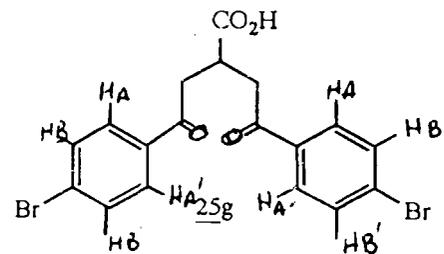
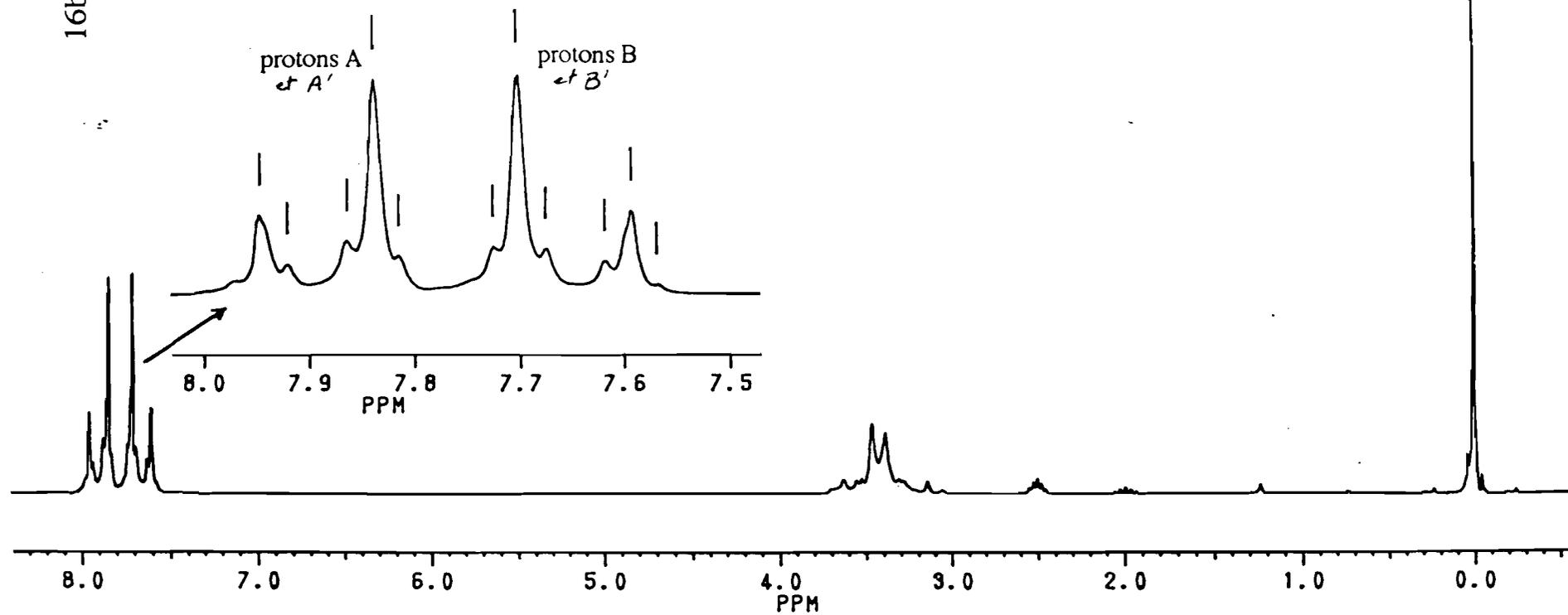


Figure 2 bis: Spectre RMN ^1H de 25g



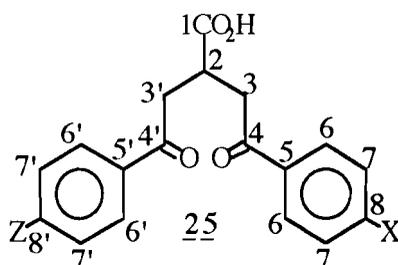
7.94631	7.72397	7.61740
7.92029	7.70080	7.59167
7.86342	7.67413	7.56796
7.83662		
7.81397		

16bis



-Le spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone-13 enregistré à 20 MHz nous a permis d'élucider la structure moléculaire et dégager certaines propriétés spectroscopiques. Les paramètres R.M.N. ^{13}C des composés étudiés sont regroupés dans le tableau II ci-dessous.

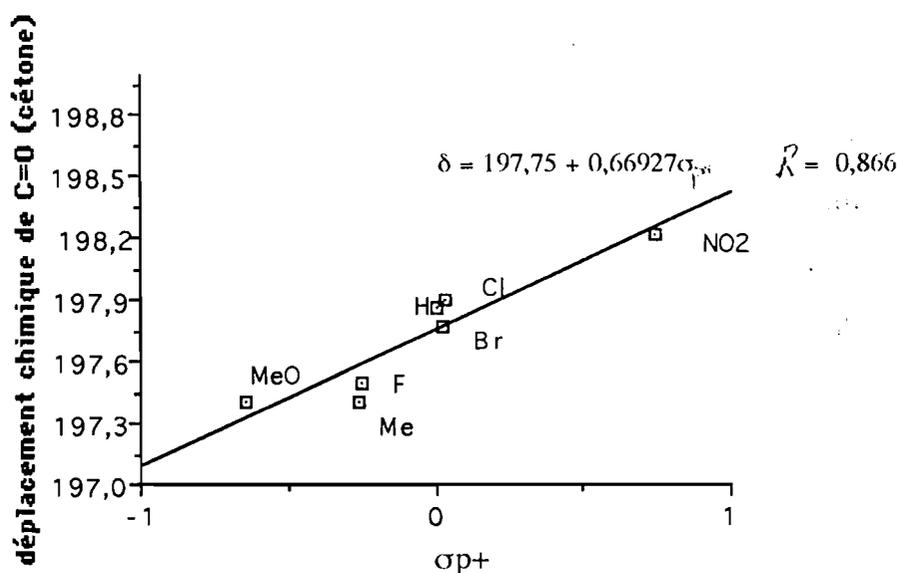
TABLEAU II: paramètres de carbone 13 des composés 25



	<u>25a</u>	<u>25b</u>	<u>25c</u>	<u>25d</u>	<u>25e</u>	<u>25f</u>	<u>25g</u>	<u>1h</u>	<u>li</u>	<u>25i</u>	<u>25k</u>	<u>25l</u>	<u>1m</u>
C ₁	176,32	175,33	176,63	175,78	175,42	177,24	175,87	175,46	176,36	175,96	175,92	175,14	175,50
C ₂	36,54	35,50	36,72	36,42	36,36	37,49	36,28	36,12	36,45	36,40	36,22	35,47	36,03
C ₃	39,26	39,16	40,27	40,50	40,90	41,15	40,03	40,25	40,18	40,15	39,68	39,18	40,17
C _{3'}	39,26	39,16	40,27	40,50	40,90	41,15	40,03	40,25	40,18	40,15	39,68	39,18	40,17
C ₄	197,86	197,38	197,40	197,92	198,22	197,54	197,77	197,92	197,86	198,57	198,27	197,13	197,75
C _{4'}	197,86	197,38	197,40	197,92	198,22	197,54	197,77	197,21	197,14	197,56	197,54	196,69	197,21
C ₅	132,74	133,94	130,76	136,34	142,25	160,08	127,95	131,75	133,18	137,26	137,06	134,81	135,01
C _{5'}	132,74	133,94	130,76	136,34	142,25	160,08	127,95	133,07	132,21	135,66	133,46	133,81	129,83
C ₆	128,24	128,82	131,27	130,68	130,20	132,62	132,29	129,00	129,17	130,20	132,05	129,25	128,75
C _{6'}	128,24	128,82	131,27	130,68	130,20	132,62	132,29	129,72	129,92	129,28	130,21	128,82	130,44
C ₇	127,59	127,62	114,80	129,83	124,80	132,15	130,26	126,41	127,53	129,15	128,26	128,34	128,27
C _{7'}	127,59	127,62	114,80	129,83	124,80	132,15	130,26	126,64	115,06	128,42	128,97	127,62	116,52
C ₈	136,49	143,45	164,76	139,97	151,57	173,22	136,13	142,83	141,10	139,15	135,99	143,41	140,03
C _{8'}	136,49	143,45	164,76	139,97	151,57	173,22	136,13	137,02	135,32	133,65	127,90	138,29	153,65
CH ₃	-	20,44	-	-	-	-	-	20,34	-	-	-	20,59	-
CH ₃ O	-	-	56,32	-	-	-	-	-	56,23	-	-	-	56,18

A travers ces résultats nous pouvons tirer les observations suivantes: le déplacement chimique du carbone C₁ ne subit pas une variation notable en fonction du pouvoir électroattracteur ou électrodonneur des substituants en para des noyaux phényles. Par contre c'est le cas au niveau des carbones C₇ et C_{7'}, C₈ et C_{8'}, C₅ et C_{5'}. En portant $\delta_{C=O}$ en fonction de σ_{p+} on obtient une répartition linéaire comme l'indique la courbe de corrélation de la figure 3 cette corrélation n'existe plus lorsque les molécules sont dissymétriques.

Figure 3: courbe de corrélation $\delta_{C=O} = f(\sigma_{p+})$



R est la constante de corrélation

Les paramètres σ_{p+} de HAMMETT proviennent de Physical Organic Chemistry page 134 de N. S. ISAACS (45).

Toutes ces attributions sont corroborées par des séquences D.E.P.T.

(Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) (fig.4) et COSY(fig.7).

Pour les phényles substitués, nos attributions ont été guidées par les données de la littérature (44). Les valeurs obtenues sont analogues à celles des noyaux phényles disubstitués.

Lorsque les substituants Z et X sont identiques nous avons des molécules symétriques; ainsi les carbones C₃ et C_{3'}, C₄ et C_{4'}, C₅ et C_{5'}, C₆ et C_{6'}, C₇ et C_{7'}, C₈ et C_{8'} ont deux à deux les mêmes déplacements chimiques. Par contre lorsque les substituants sont différents seuls les carbones C₃ et C_{3'} sont

identiques; en effet ces carbones n'étant pas conjugués avec les noyaux phényles, la nature des substituants les affecte très peu.

Il faut noter également qu'en considérant un type de groupement carbonyle, on n'observe pas le même déplacement chimique selon que la molécule est symétrique ou non. Par exemple le carbonyle lié à un groupement phényle non substitué subit un blindage de l'ordre de 0,3 ppm en passant du composé 25a à 25j ou 25k. De même le carbonyle lié au phényle porteur d'un chlore présente un déblindage de 0,7 ppm en passant de 25d à 25j; pour Z = Br on a aussi un déblindage de 0,5 ppm en passant de 25g à 25k.

FIGURE 4: Spectre de R.M.N. ^{13}C et D.E.P.T. 135 de 25a

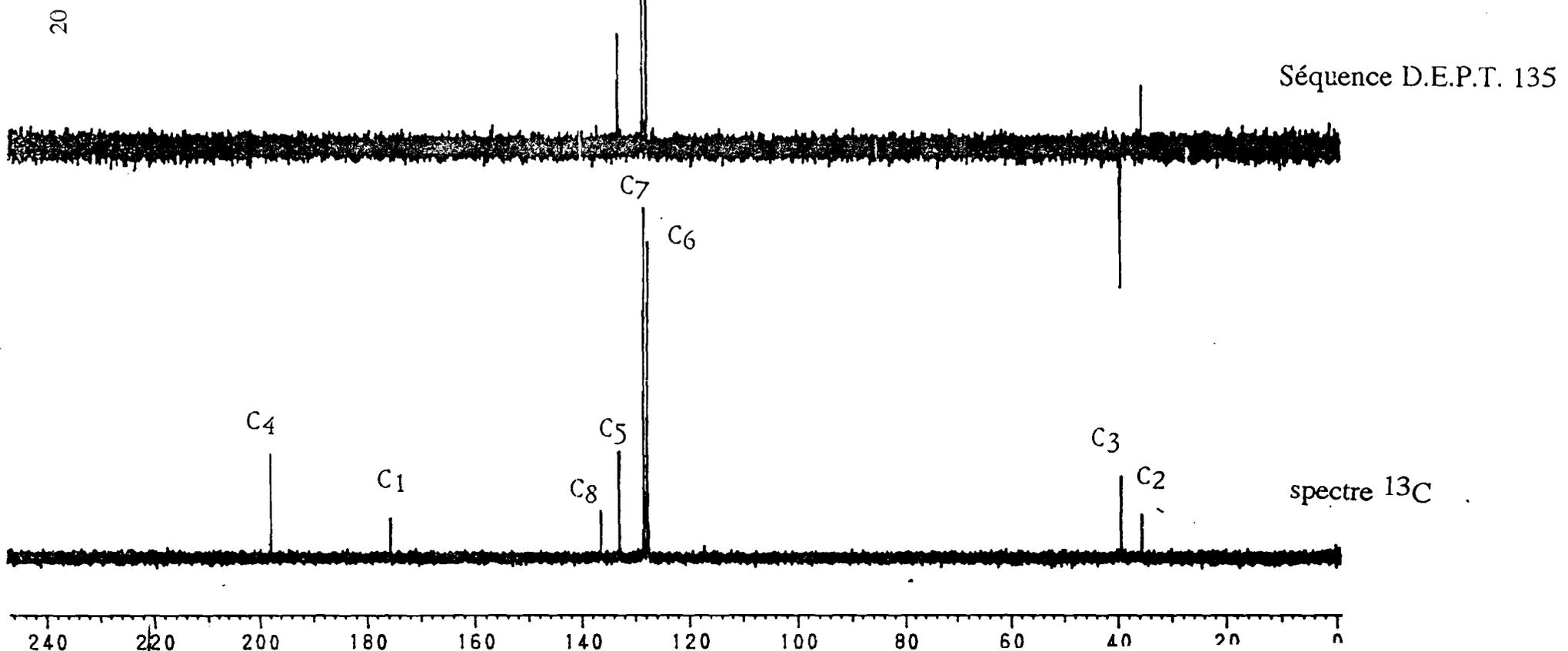
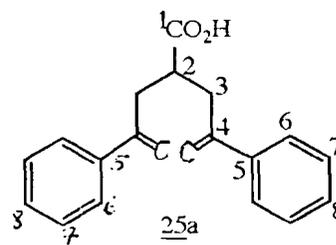
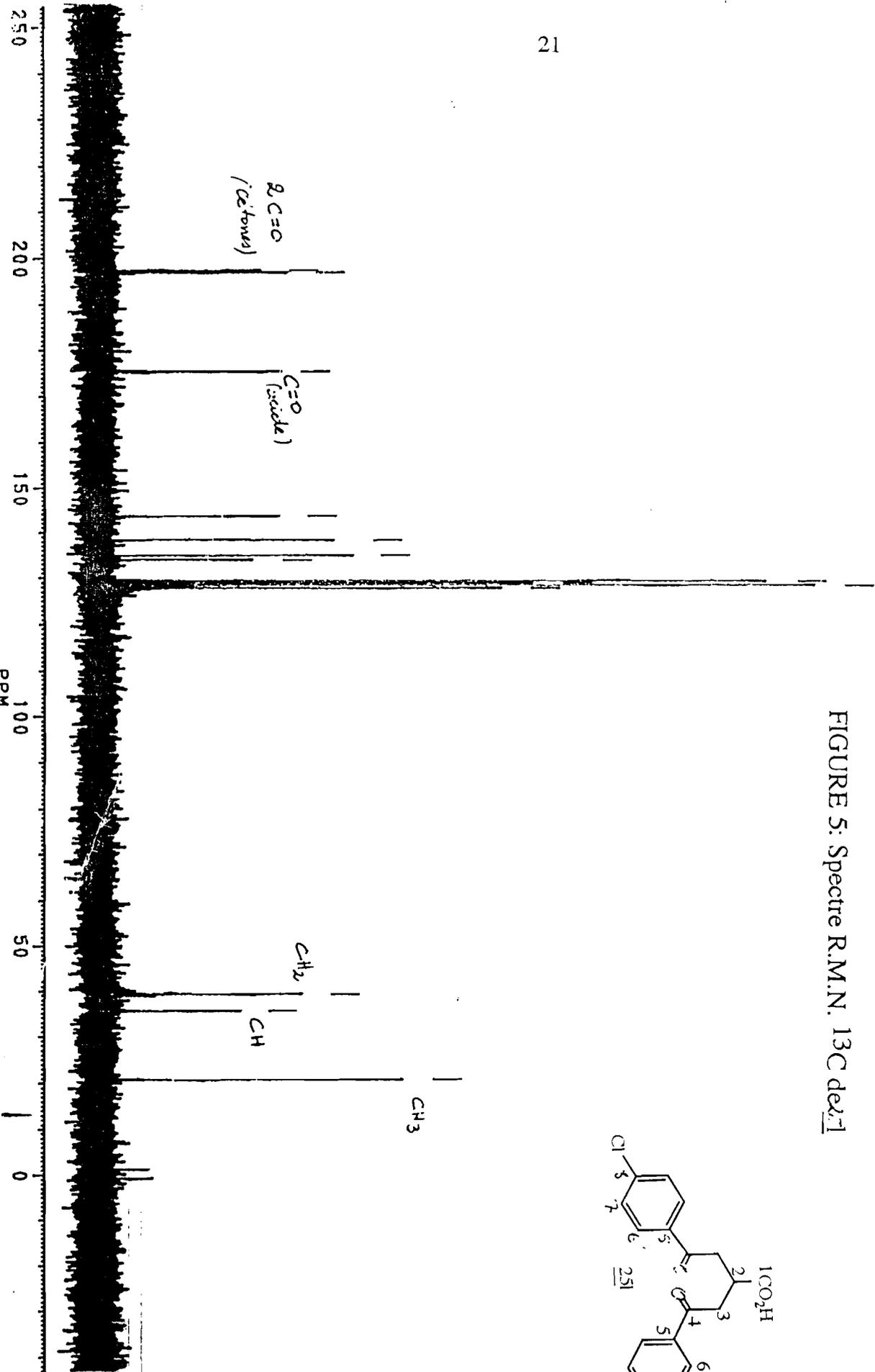
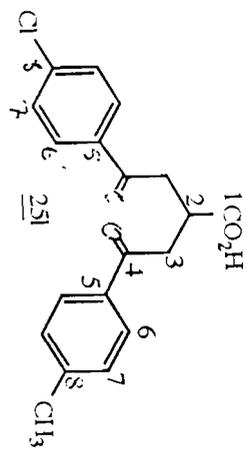


FIGURE 5: Spectre R.M.N. ^{13}C de [1]

143.41

133.234

134.8

133.812

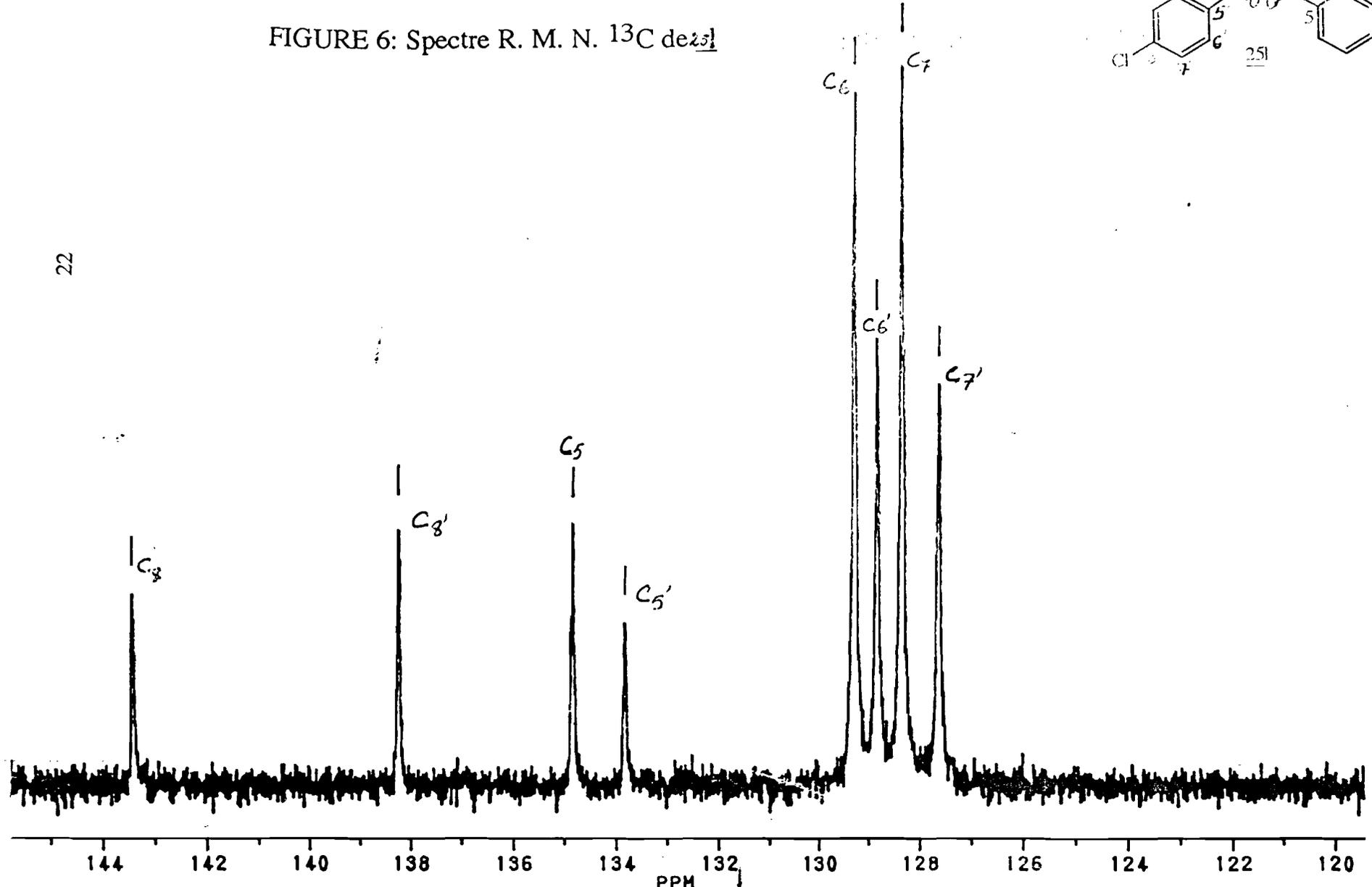
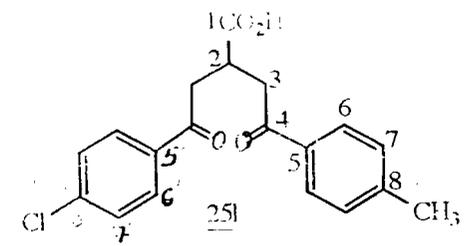
129.259

128.822

128.344

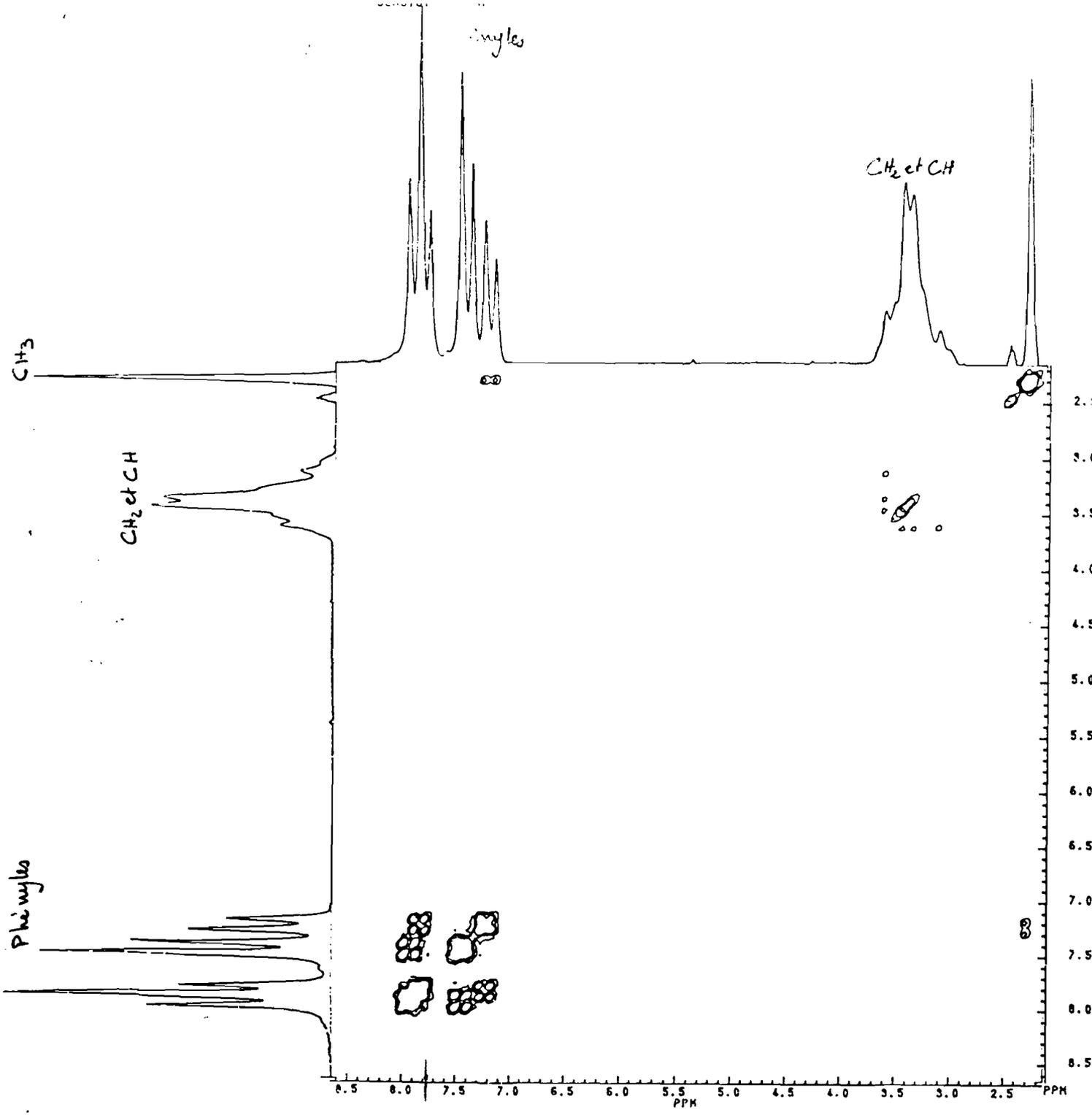
127.525

FIGURE 6: Spectre R. M. N. ^{13}C de [25]



22

144 142 140 138 136 134 132 130 128 126 124 122 120 PPM



NEBIEH1.DPX
 F1 PROJ: NEBIEH1.001
 F2 PROJ: NEBIEH1.001
 AU PROD: AU PROD:
 CDSY.AU
 DATE 24-3-94

S12 512
 S11 256
 SW2 523.013
 SW1 261.506
 NSD 1

WDW2 S
 WDW1 S
 SSB2 0
 SSB1 0
 MC2 M
 PL1H ROW:
 F1 8.648P
 F2 2.147P
 AND COLUMN:
 F1 8.648P
 F2 2.147P

D1 1.500000
 P1 4.50
 D0 .0010030
 P2 4.50
 RD 0.0
 PW 0.0
 DE 1197.00
 NS 8
 DS 2
 NE 128
 IN .0019120

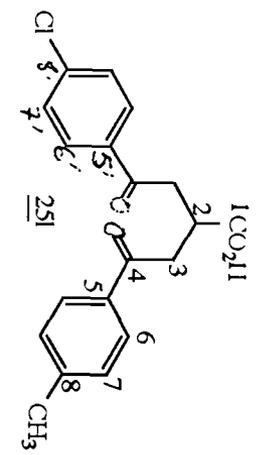


FIGURE 1. Spectre de résonance magnétique nucléaire (COSY) de 1.

La figure 4 représente le spectre de carbone 13 et la séquence D.E.P.T. 135 du composé 25a. La séquence D.E.P.T. (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) permet d'identifier sans ambiguïté un certain nombre de carbones. Ainsi la séquence D.E.P.T. 135 ne fait pas apparaître les carbones quaternaires parce que non couplés à des protons; les signaux des carbones secondaires sont en émission tandis que ceux des carbones primaires et tertiaires sont en absorption habituelle.

La figure 5 représente le spectre de carbone 13 du composé 25l ($Z = \text{CH}_3$ et $X = \text{H}$).

On remarque le dédoublement des signaux dû à la dissymétrie de la molécule.

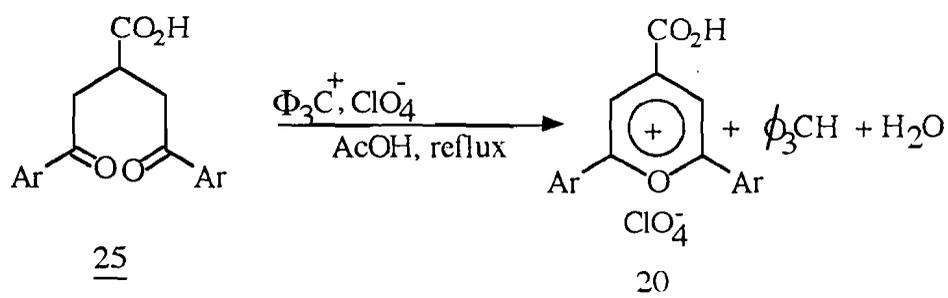
La figure 6 est un agrandissement d'une partie du spectre de la figure 5 (140 à 120 ppm) elle permet de mieux observer les signaux des différents carbones des noyaux phényles.

La figure 7 représente le spectre de corrélation proton-proton (COSY) du composé 25l. Il nous a permis de confirmer d'une manière définitive les attributions faites au niveau du spectre du proton.

I-1.2 Synthèse des perchlorates de 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium

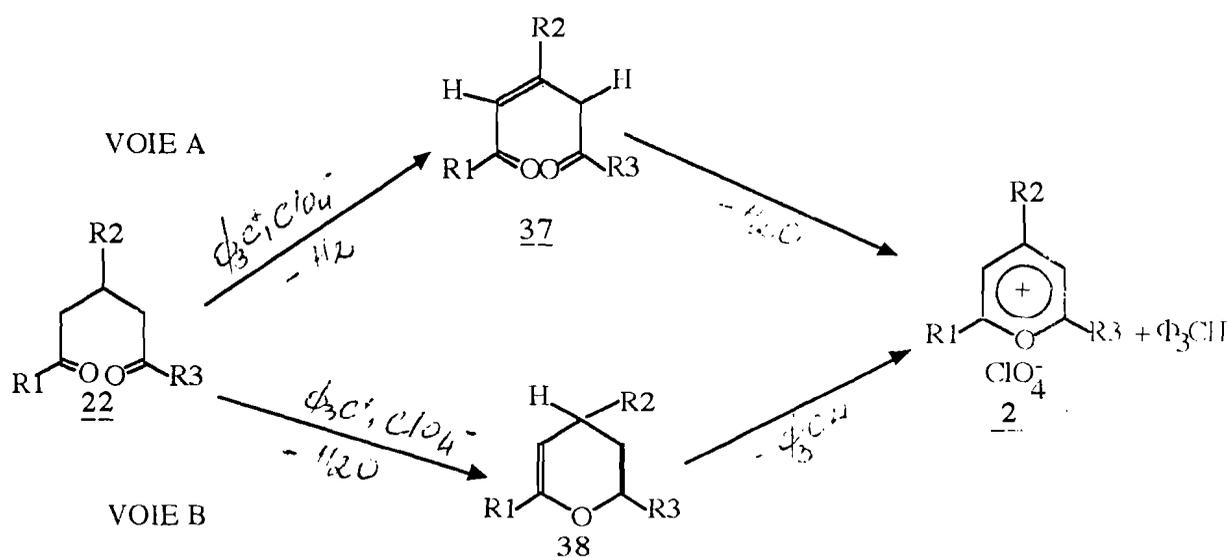
I-1.2 .1 Par action du perchlorate de triphénylméthyle (trityle) sur les 1,5-diaryl-3-carboxy-1,5-pentanediones

Les perchlorates de 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium 20 peuvent être obtenus par action du perchlorate de trityle sur les δ -dicétones saturées dans l'acide acétique au reflux, selon le schéma réactionnel ci-dessous (38).



M. SIMALTY et al. (46) ont proposé un mécanisme de formation des sels de pyrylium à partir des δ -dicétones saturées; notons que jusqu'à ce jour aucune preuve définitive n'a été apportée pour la confirmation de ce mécanisme.

Mécanisme de la réaction.



Ce mécanisme prévoit deux voies possibles A et B.

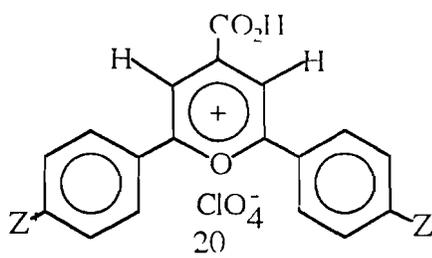
- Par la voie A il y aurait d'abord par action du perchlorate de trityle une

déshydrogénation de 25 pour donner une δ -dicétone insaturée 37, qui se cycliserait avec perte d'une molécule d'eau pour donner le sel de pyrylium 20.

- Par la voie B on aurait d'abord une cyclisation de 22 pour conduire à un 4H-pyranne 38; l'aromatisation du pyranne s'obtiendrait par action oxydante du cation trityle (Φ_3C^+).

Le tableau III ci-dessous regroupe les résultats de synthèse ainsi que certaines caractéristiques physiques et spectrales des composés étudiés.

TABLEAU III:



N°	Z'	Z	Rdt(%)	P.F.(°C) couleur	I.R $\nu_{C=O}$ (acide)	R.M.N. ¹ H H(acide) H(py)
<u>20a</u>	H	H	80	330 orange	1730	12,45 (s) 8,50 (s)
<u>20b</u>	CH ₃	CH ₃	72	298 jaune orangé	1728	12,45 (s) 8,45 (s) Me (s) 2,5
<u>20c</u>	CH ₃ O	CH ₃ O	82	303 rouge	1721	12,44 (s) 8,43 (s) MeO(s) 3,9
<u>20d</u>	Cl	Cl	85	320 jaune orangé	1745	12,52 (s) 8,41 (s)
<u>20e</u>	NO ₂	NO ₂	73	260 brune	1770	12,54(s) 8,48 (s)
<u>20f</u>	F	F	70	314 jaune	1735	12,48 (s) 8,37 (s)
<u>20g</u>	Br	Br	71	321 jaune orangé	1740	12,46 (s) 8,45(s)

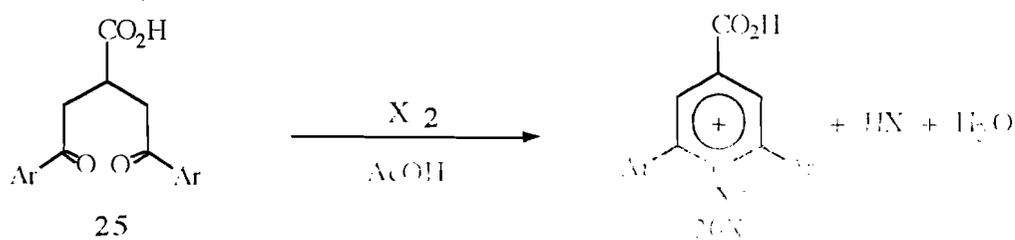
<u>20h</u>	Br	H	72	316 jaune orangé	1722	12,43 (s) 8,42 (s)
<u>20i</u>	Cl	H	75	318 jaune orangé	1730	12,44 (s) 8,32 (s)
<u>20j</u>	Cl	CH ₃	80	312 jaune orangé	1712	12,42 (s) 8,33 (s) Me (s) 2,48

Tous ces composés cristallisent facilement par refroidissement du mélange réactionnel; les rendements de la réaction sont compris entre 60 et 80%. Les sels de 4-carboxypyrylium 20 ont été caractérisés par différentes techniques spectrométriques (R.M.N; UV/VISIBLE; I.R) qui seront abordées plus loin.

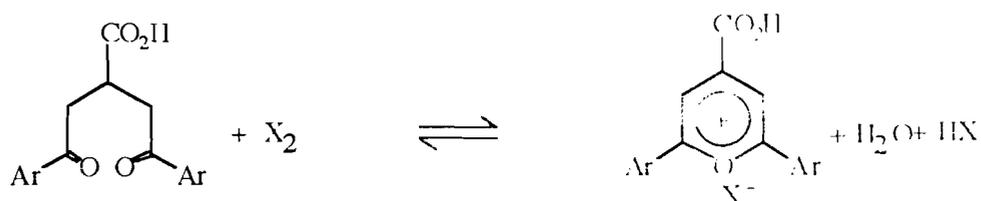
I-1.2.2 Par action des halogènes (brome ou iode) sur les 1,5-diaryl-3-carboxy-1,5-pentanediones

De tous les anions utilisés pour la stabilisation du cation pyrylium (ClO₄⁻; BF₄⁻; SbF₆⁻; FeCl₄⁻; Br⁻; etc...) le perchlorate bien que dangereux présente des avantages certains; en effet il permet des réactions simples, rapides et le plus souvent avec des rendements intéressants (47); par contre leur très faible solubilité dans les solvants usuels entrave certaines analyses (R.M.N. ¹³C; ¹⁷O).

Pour palier cet handicap nous avons changé d'anions dans l'espoir d'obtenir des composés plus solubles. Ainsi au lieu du perchlorate de trityle nous avons utilisé des halogènes (Iode ou Brome). Le schéma réactionnel est indiqué ci-dessous.

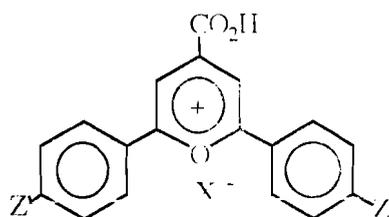


La formation d'halogénure de pyrylium a été déjà décrite par M. SIMALTY et al. (38); le mécanisme proposé fait ressortir qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction entre l'halogène et la δ -dicétone dont la réaction globale est la suivante:



Le tableau IV ci-dessous regroupe les résultats expérimentaux obtenus.

TABLEAU IV



N°	Z=Z'	Rdt(%)	couleur P.F.(°C)	fluorescence en solution	X ⁻
<u>20Ia</u>	H	82	violet 237	verte	I _n ⁻
<u>20Ib</u>	Me	75	violet 260	jaune	I _n ⁻
<u>20Ic</u>	MeO	85	violet 278	jaune orange	I _n ⁻
<u>20Bra</u>	H	78	orange 288	jaune	Br ⁻
<u>20Brb</u>	Me	81	orange 285	jaune	Br ⁻
<u>20Brc</u>	MeO	78	rouge 295	rouge	Br ⁻

Dans le cas où on utilise l'iode (I₂) comme réactif l'analyse montre que le sel de pyrylium obtenu est un polyiodure I_n⁻, (avec généralement n=3); ou un mélange de polyiodures (avec n=3,5; ... etc n est impair) (47).

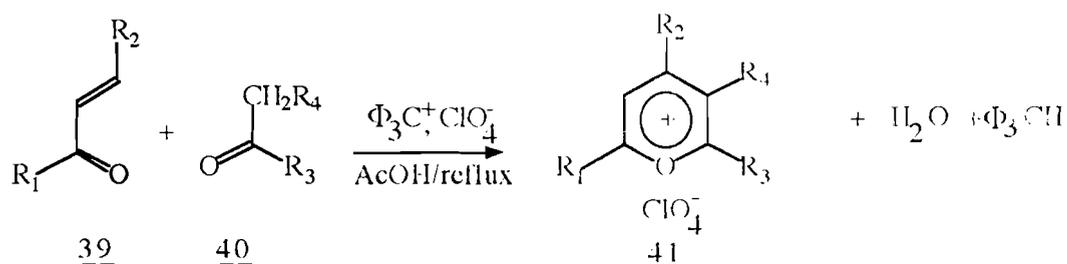
Les rendements des réactions de formation des halogénures de pyrylium

sont de même ordre de grandeur que ceux conduisant aux perchlorates de pyrylium.

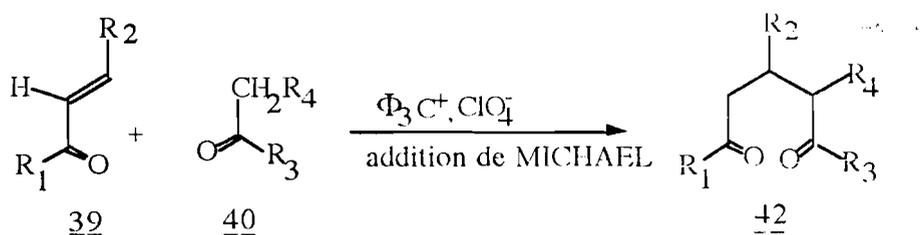
Pour ce qui est de la solubilité de ces halogénures de pyrylium il faut noter que les iodures sont légèrement plus solubles que les perchlorates mais les bromures sont nettement moins solubles que les perchlorates et les iodures.

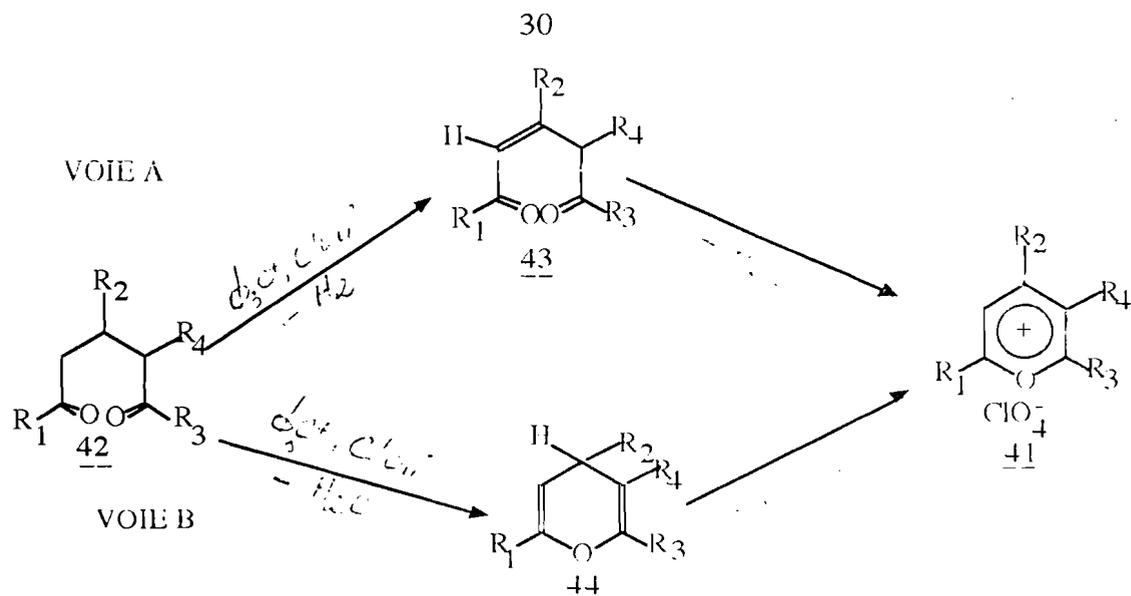
I-2 Par action du perchlorate de trityle sur un mélange d'acétophénone et d'acide β -arylacrylique

Cette méthode nécessite comme substrats des composés susceptibles de se condenser intermédiairement pour donner une δ -dicétone du type 25 qui conduit aux sels de pyrylium, vraisemblablement selon le mécanisme exposé en page 27. On peut par exemple utiliser un mélange de cétones α,β -éthylénique et de méthyle ou méthylène cétone selon le schéma réactionnel ci-dessous (38)



Le mécanisme de formation du composé 20a par ce type de réaction, est également proposé par M. SIMALTY et al. (46) Ce mécanisme comprend deux étapes comme l'indique le schéma ci-dessous.

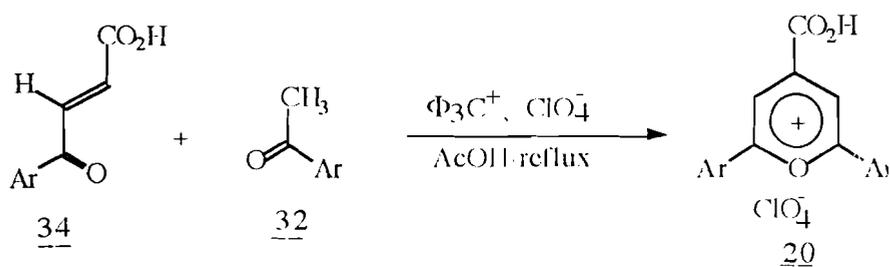




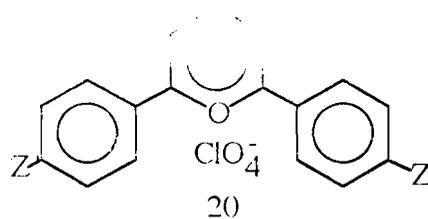
- La première étape serait une condensation type addition de MICHAEL (en milieu acide) de 39 sur 40 pour donner 42.

- La seconde étape est la formation du sel de pyrylium à partir des δ -dicétones déjà décrite plus haut.

Pour adapter ce procédé de synthèse aux sels de 4-carboxy-2,6-diphénylpyrylium nous avons opposé l'acide β -arylacrylique à l'acétophénone selon le schéma réactionnel suivant.



Ainsi nous proposons une seconde méthode de synthèse des sels de 4-carboxy-2,6-diphénylpyrylium qui n'avait pas été signalée à notre connaissance; les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau V suivant.



Z'	Z	Rdt(%)	Couleur P.F.(°C)	Fluorescence en solution	R.M.N. ¹ H
H	H	18	330 orange	verte	12,45 (s) 8,50 (s)
CH ₃	CH ₃	21	298 jaune orange	jaune	12,45 (s) 8,47 (s) Me (s) 2,52
CH ₃ O	CH ₃ O	30	303 rouge	rouge	12,43 (s) 8,45 (s) MeO (s) 3,89
Cl	Cl	16	320 jaune orange	verte	12,52 (s) 8,41 (s)
H	CH ₃	14	300 jaune	jaune	12,43 (s) 8,35(s) Me (s) 2,5
Cl	H	16	318 jaune orange	verte	12,45 (s) 8,28 (s)

Comme on peut le constater, cette méthode permet d'obtenir des perchlorates de 2,6-diary-4-carboxypyrylium, mais avec des rendements faibles par rapport à ceux obtenus précédemment. Cela serait dû au fait que le mélange réactionnel est le siège de plusieurs réactions concurrentes: formation du sel de pyrylium, mais également polymérisation de la cétone α,β -éthylénique. Il faut noter aussi que le milieu acide (acide acétique) ne constitue pas un milieu idéal pour la réaction d'addition de MICHAEL.

I-3 Conclusion

Dans cette partie nous avons effectué la synthèse d'une série de sels de

4-carboxy-2,6-diphénylpyrylium et pour cela nous avons utilisé une méthode générale mais avec différentes adaptations.

- la synthèse à partir d'un composé acyclique.
- la synthèse à partir de plusieurs composés acycliques.

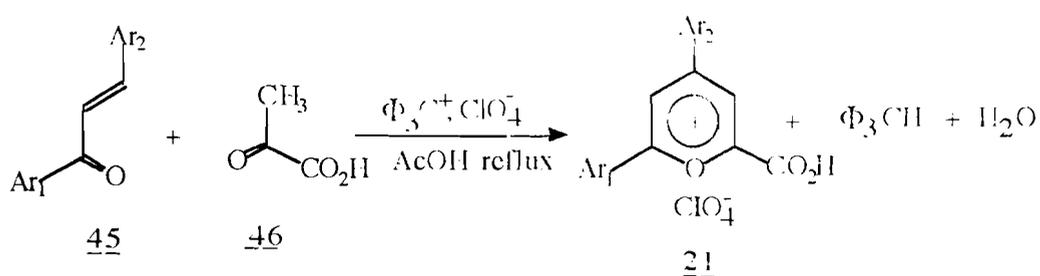
De ces deux procédés la première permet d'obtenir les composés avec des rendements nettement meilleurs à la seconde. Mais avant cela il nous a fallu d'abord effectuer la synthèse et la caractérisation des δ -dicétones nécessaires qui jusque là sont peu connus.

Le problème majeur rencontré dans cette première partie du travail est la très faible solubilité dans les solvants usuels des sels de pyrylium obtenus qui entrave certaines analyses spectrométriques.

II. Synthèse des perchlorates de 4,6-diaryl-2-carboxypyrylium

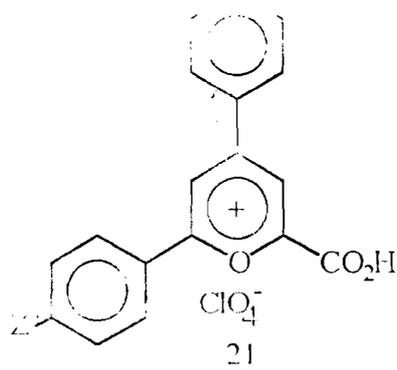
II-1 Par action du perchlorate de trityle sur un mélange de chalcone et d'acide pyruvique

Les perchlorates de 4,6-diaryl-2-carboxypyrylium 21, s'obtiennent par action du perchlorate de trityle sur un mélange de chalcones 45 et d'acide pyruvique 46 (42); le schéma réactionnel est le suivant:



Par ce procédé nous avons réalisé une seconde série de sels de pyrylium dont les résultats sont regroupés dans le tableau VI. ci-dessous.

TABLEAU V

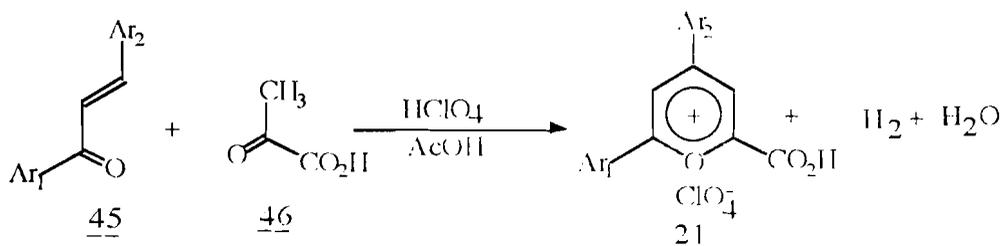


N°	Z'	Z	Rdt(%) fluorescence en solution(acétone)	couleur P.F.(°C)	I.R. $\nu_{C=O}$
<u>21a</u>	H	H	18 bleu-vert	jaune 326	1760
<u>21b</u>	CH ₃	CH ₃	16 bleu-vert	rouge-orange 348	1761
<u>21c</u>	CH ₃ O	CH ₃ O	25 jaune	rouge 365	1762
<u>21d</u>	Cl	Cl	13 bleu-vert	pourpre 340	1748
<u>21e</u>	NO ₂	NO ₂	23 brun	marron 243	1700
<u>21f</u>	Br	Br	27 bleu-vert	verdâtre 219	1746
<u>21g</u>	H	CH ₃	15 bleu-vert	orange 317	1760
<u>21h</u>	H	CH ₃ O	20 jaune	jaune orangé 343	1748
	Br	H	22 bleu-vert	vert clair 260	1733
<u>21i</u>	Cl	CH ₃	13 bleu-vert	verdâtre 320	1735

Nous constatons que les rendements de synthèse sont très peu élevés comme dans le cas où nous avons effectué la synthèse des sels de 4-carboxypyrylium à partir de plusieurs composés acycliques (résultats regroupés dans le tableau V).

II-2 Par action de l'acide perchlorique sur le mélange chalcone-acide pyruvique

Le schéma réactionnel est le même que précédemment sauf qu'on utilise cette fois l'acide perchlorique 71% (dans l'anhydride acétique) au lieu du perchlorate de trityle.



Il est connu que les composés de type 21, peuvent sous l'effet de la température subir une décarboxylation conduisant ainsi aux sels de 2,6-diphénylpyrylium (23). Cette réaction de décarboxylation serait responsable des mauvais rendements de synthèse de 21. Pour palier cet handicap nous avons donc choisi l'acide perchlorique qui est capable de procurer le même anion (perchlorate) et qui a l'avantage d'être soluble à température ambiante dans l'acide acétique. Ainsi nous avons pu obtenir les sels de pyrylium correspondant sans chauffage mais avec des temps de réaction beaucoup plus longs (5 heures). Les analyses par spectrométrie infra-rouge montrent dans ce cas la présence de la fonction acide carboxylique; mais les rendements demeurent faibles. Certaines chalcones sont en effet peu solubles dans l'acide acétique; de plus le milieu particulièrement acide favorise plutôt la polymérisation de la cétone α,β -éthylénique 45.

II-3 Conclusion

En conclusion les perchlorates de 4,6-diaryl-2-carboxypyrylium 21 s'obtiennent moins aisément que leurs homologues 20.

III Etude conformationnelle

III-1 Généralités

L'étude conformationnelle par modélisation des molécules permet, à l'aide de calculs faits par des méthodes semi-empiriques, d'avoir une idée plus ou moins précise de la géométrie (notamment les plus stables) de la molécule en tenant compte de certaines conditions particulières (hypothèses de travail).

Pour ce qui nous concerne, nous avons utilisé la méthode semi-empirique AM1 (AUSTIN Model 1), pour la modélisation des sels de 4,6-diaryl-2-carboxypyrylium et 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium. Cette méthode est l'une des plus récentes et des plus précises. Elle est la mieux adaptée à l'étude conformationnelle des molécules polaires comme les sels de pyrylium (48); elle permet aussi de calculer les chaleurs de formation des molécules, les charges nettes ainsi que les densités électroniques de chaque atome de la molécule.

La méthode AM1 peut être un instrument précieux en matière d'attribution des déplacements chimiques en Résonance Magnétique Nucléaire. Le déplacement chimique d'un atome est en effet une caractéristique de son blindage ou de son déblindage, c'est à dire en première approximation la densité électronique autour de cet atome.

III-2 Résultats et discussions

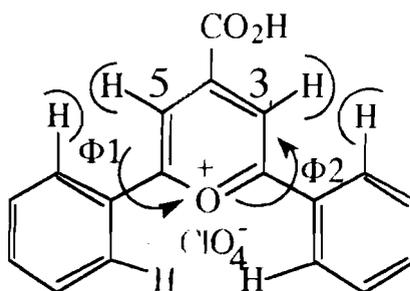
III-2.1 Cas des sels de 4-carboxypyrylium

III-2.1.1 Influence de la position des noyaux phényles : cas du composé 20a

Dans ce qui suit, nous traiterons d'abord de la stabilité relative du composé 20a : perchlorate de 4-carboxy-2,6-diphénylpyrylium

Avec la molécule de perchlorate de 4-carboxy-2,6-diphénylpyrylium on peut envisager des situations similaires à celles du biphenyle: gêne stérique entre les hydrogènes des noyaux phényles et pyrylium. En effet dans le cas de la

molécule de biphényle on sait que pour des raisons stériques (répulsion ortho-ortho'), les deux noyaux phényles se trouvent dans des plans différents avec un écart d'angle dièdre de 42° .

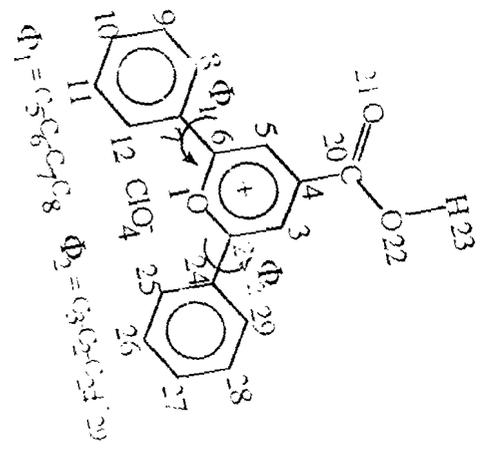
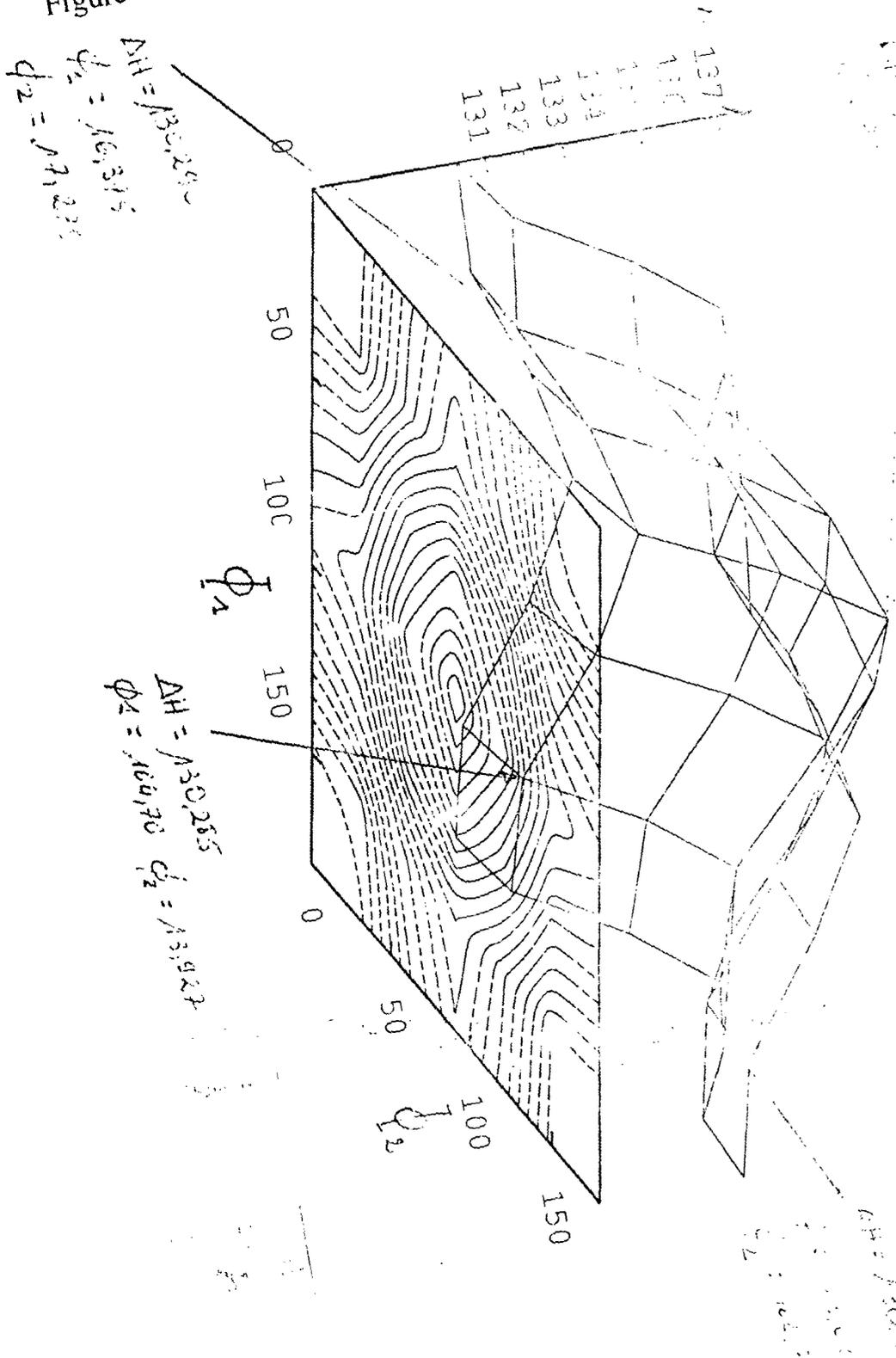


Comme l'indique le schéma ci-dessus, on peut s'attendre à des interactions stériques du même type entre les hydrogènes en position 3 et en position 5 du noyau pyrylium et les hydrogènes en ortho des noyaux phényles. La conformation la plus stable de la molécule ne serait pas celle où les trois cycles sont dans le même plan. A l'aide de la méthode de calculs AM1 nous avons tenté d'élucider cette hypothèse.

Pour ce faire nous avons fait varier les angles dièdres Φ_1 et Φ_2 (formés par chaque noyau phényle avec le noyau pyrylium) et à chaque conformation donnée nous déterminons l'enthalpie de formation correspondante. Il faut rappeler que pour cette première hypothèse nous considérons que le groupement carboxyle se trouve dans le même plan que le noyau pyrylium.

La figure 8 représente la surface d'énergie de la molécule 20a en fonction des angles dièdres Φ_1 et Φ_2 .

Figure 8: Surface d'énergie de 20a en fonction de Φ_1 et de Φ_2



A partir de cette figure on peut déterminer l'enthalpie de formation de la molécule dans n'importe quelle conformation donnée. Pour cela il suffit de repérer les positions de Φ_1 et de Φ_2 et faire la projection sur la surface d'énergie pour obtenir la valeur de ΔH correspondante. Ainsi pour des angles dièdres $\Phi_1 = \Phi_2 = 90^\circ$ la molécule se trouve dans une conformation pour laquelle le ΔH de la molécule est le plus élevé:

$\Delta H = 137,69$ Kcal/mole. Par contre pour une conformation où $\Phi_1 = 13,927^\circ$ et $\Phi_2 = 164,70^\circ$ l'enthalpie de formation de la molécule est la plus basse possible: $\Delta H = 130,285$ Kcal/mole.

A partir de ces résultats on peut donc dire que la conformation de plus basse enthalpie de formation du perchlorate de 4-carboxy-2,6-diphénylpyrylium est celle où chaque noyau phényle est dans un plan différent de celui du noyau pyrylium mais formant avec lui un écart d'angle d'environ 15° .

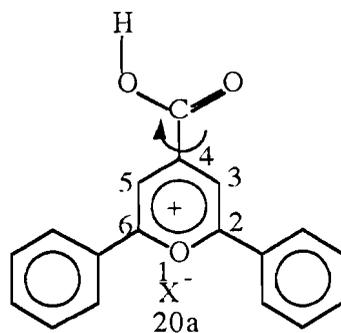
Des résultats similaires ont été obtenus sur les sels de 2,4,6-triphénylpyrylium à l'aide de calculs H.M.O. par G.V. BOYD et al.(49), A.T. BALABAN (50) à l'aide de calculs SCF-PPP-CI (Self Consistent Field-Pariser Parr et Pople-Configuration Interaction); la conformation la plus stable est celle où on aurait un angle dièdre compris entre 2 et 18° entre le plan des noyaux phényles et celui du noyau pyrylium. Nos résultats sur les sels de 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium confirment l'idée de non coplanéité des noyaux phényles et pyrylium l'angle dièdre étant ici de l'ordre de 15° .

III-2.1.2 Position du groupement carboxylique

Il nous a paru également intéressant de déterminer la position stéréochimique du groupement carboxylique correspondant à la stabilité maximale de la molécule. Pour cela nous avons fixé tous les autres paramètres angulaires (Φ_1 et Φ_2) de la molécule et fait varier uniquement l'angle dièdre Φ formé par le plan du noyau pyrylium et celui du groupement carboxylique. Les résultats numériques de cette étude sont regroupés dans le tableau VII ci-

dessous.

TABLEAU VII



angle Φ	0°	10°	20°	$\geq 30^\circ$
ΔH (Kcal/mole)	137,69	137,73	137,842	molécule trop instable pour modélisation
ΔE (ev)	-21826	-21825,87	-21824,29	
E_T (ev)	-3435,67	-3435,669	-3435,664	
P.I.	13,12	13,056	13,057	
charge nette sur l'atome 1	-0,011	-0,0138	-0,0138	
charge nette sur l'atome 2	0,2115	0,2116	0,2124	
charge nette sur l'atome 3	-0,1604	-0,1607	-0,1613	
charge nette sur l'atome 4	0,0688	0,0694	0,0710	
charge nette sur l'atome 5	-0,1649	-0,1649	-0,1652	
charge nette sur l'atome 6	0,2130	0,2138	0,2141	
charge nette sur l'hydrogène acide	0,2826	0,2825	0,2822	

ΔH : enthalpie de formation

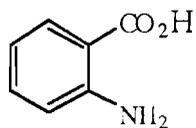
E_T : énergie totale de la molécule

ΔE : énergie électronique

P.I: potentiel d'ionisation

Ces résultats nous montrent que l'enthalpie de formation (ΔH) augmente lorsque l'angle Φ augmente; en d'autres termes, lorsque le groupement carboxylique est dans le même plan que le noyau pyrylium on a la conformation qui correspond à la plus basse énergie. Cette énergie augmente lorsque l'angle

Φ est supérieur à 0° . Lorsque $\Phi \geq 30^\circ$ l'énergie est telle qu'on aurait un système déstabilisé. Des résultats analogues ont été obtenus par M. A. PALAFOX et al. (51) dans l'étude de la molécule d'acide o-aminobenzoïque.

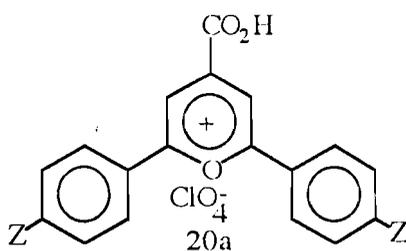


acide ortho-aminobenzoïque

47

III-2.1.3 Influence de la nature des substituants en para des noyaux phényles. Estimation de l'acidité des composés.

Dans cette partie nous avons fait une étude systématique de l'influence des substituants en para des noyaux phényles sur l'enthalpie de formation de la molécule. Pour cela, les calculs ont été faits dans les mêmes conditions pour l'ensemble des molécules. Le tableau VIII ci-dessous regroupe les résultats obtenus.



Substituants Z Numéros	ΔH	ΔE	E_T	P.I.	charge nette sur le proton acide
H 20a	137,69	-21826,72	-3435,67	13,12	0,2826
CH ₃ 20b	120,425	-25333,41	-3747,49	12,50	0,2818
CH ₃ O 20c	58,68	-29516,53	-4381,53	11,98	0,2811

Cl <u>20d</u>	127,96	-25500,73	-4155,69	12,82	0,2836
NO ₂ <u>20e</u>	164,54	-32829,97	-5096,53	13,90	0,2879
F <u>20f</u>	52,09	-26000,97	-4378,29	13,09	0,2839
Br <u>20g</u>	153,08	-25333,39	-4114,63	12,67	0,2840

A partir de ces résultats on peut effectuer en quelque sorte un classement des différentes molécules étudiées soit en fonction de leur enthalpie de formation soit en fonction de leur acidité (à partir de la charge nette ou de la densité électronique de l'hydrogène acide).

Ainsi en fonction de l'enthalpie de formation des composés l'ordre de stabilité croissante s'établit comme suit:



----->

Stabilité croissante

En considérant également la charge nette (déficit électronique) portée par l'hydrogène acide de chaque composé, on peut les classer en fonction de leur acidité. On considère que plus la charge nette est élevée sur l'hydrogène acide et plus ce dernier est susceptible d'être arraché facilement (donc plus acide) par une base; ainsi on établit l'ordre croissant de l'acidité des composés 20 selon .



----->

Acidité croissante

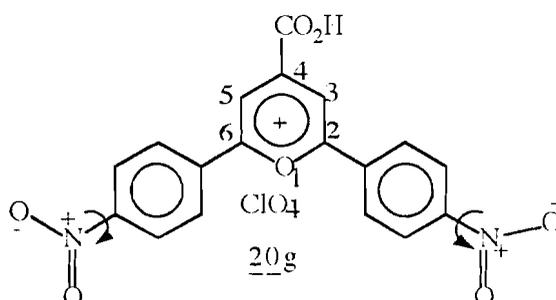
Cette variation de l'acidité est donc liée au pouvoir électro-attracteur de Z. Il s'agit ici d'une influence à très grande distance (dix liaisons) à travers les

noyaux phényles et pyrylium.

III-2.1.4 Position des substituants en para des noyaux phényles : cas du groupement nitro

Après l'étude de la stabilité des molécules en fonction de la position du groupement carboxylique et des noyaux phényles, nous nous sommes proposés d'examiner la stabilité de ces composés, cette fois en fonction de la position des substituants portés par les noyaux phényles en para. Nous avons choisit le cas où $X = Z = \text{NO}_2$ substituant électro-attracteur aussi bien par effet inductif que mésomère. Pour effectuer cette étude nous avons fait varier l'angle dièdre formé par le plan des groupements nitro et celui des noyaux phényles. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU IX



angle Φ	0°	10°	20°
$\Delta H(\text{Kcal/mole})$	164,54	164,60	164,79
$\Delta E(\text{ev})$	-323829,97	-32830,39	-32829,95
$E_T(\text{ev})$	-5096,53	-5096,53	-5096,82
P.I.	13,90	13,90	13,90
charge nette sur l'atome 1	-0,0118	-0,0114	-0,0109
charge nette sur l'atome 2	0,2000	0,1997	0,1992
charge nette sur l'atome 3	-0,1519	-0,1517	-0,1515
charge nette sur l'atome 4	0,0762	0,0762	0,0763

charge nette sur l'atome 5	-0,1563	-0,1562	-0,1562
charge nette sur l'atome 6	0,2019	0,2018	0,2018
charge nette sur l'hydrogène acide	0,2879	0,2879	0,2880

Soulignons que pour un angle dièdre $\geq 30^\circ$ la molécule n'est plus modélisable, car très instable.

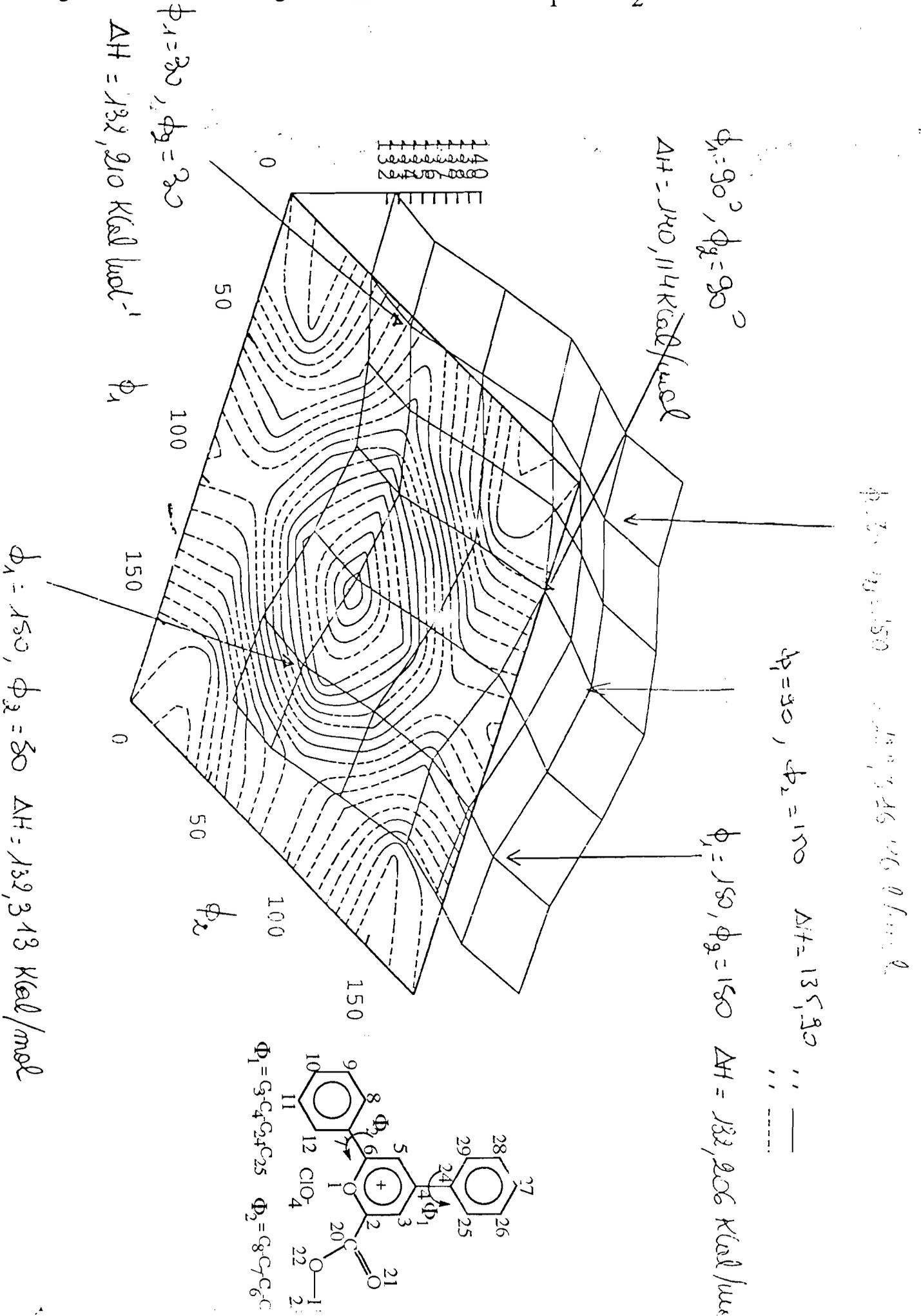
A travers ces résultats nous constatons que la variation de l'angle dièdre Φ formé par le plan du groupement nitro et celui du noyau phényle entraîne peut de changements au niveau des paramètres de la molécule. Néanmoins nous pouvons dire que le rotamère de plus basse enthalpie de formation est celui où $\Phi = 0^\circ$; c'est à dire, lorsque le groupement nitro est dans le même plan que le noyau phényle qui le porte.

III-2.2 Cas des sels de 2-carboxypyrylium.

Pour ce qui est des sels de 2-carboxypyrylium nous avons effectué seulement l'étude de trois composés à savoir: 21a, 21c et 21e. Ces résultats nous permettent de suivre l'évolution de l'enthalpie de formation et l'acidité en fonction du caractère électro-donneur ou électro-accepteur des substituants.

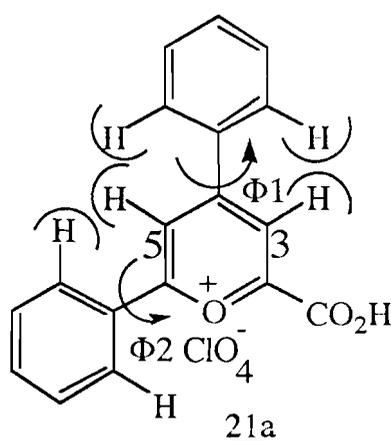
Comme précédemment nous avons déterminé la conformation de plus basse enthalpie de formation en fonction des angles dièdres Φ_2 et Φ_1 entre les plans des noyaux phényles et celui du cation pyrylium. La figure ci-dessous donne la surface d'énergie de 21a en fonction des angles dièdres Φ_2 et Φ_1 .

Figure 9: Surface d'énergie de 21a en fonction de Φ_1 et de Φ_2



Sur cette figure 9 l'axe z représente la variation de l'angle Φ_2 , l'axe y celle de l'angle Φ_1 et l'axe x la variation d'enthalpie de la molécule.

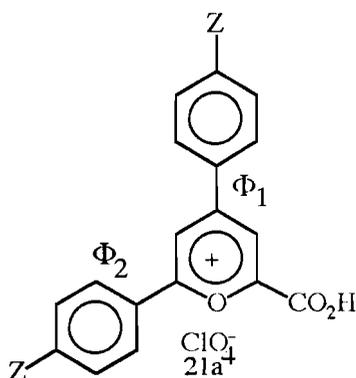
A partir de cette figure nous constatons que pour des angles $\Phi_1 = \Phi_2 = 150^\circ$, la molécule se trouve dans la conformation correspondant à l'enthalpie la plus basse. Par rapport au composé 20a l'écart d'angle est plus élevé (30°) cela serait dû au fait que pour le composé 21a les gênes stériques sont beaucoup plus importantes.



Par contre lorsque $\Phi_1 = \Phi_2 = 90^\circ$ la conformation de la molécule est telle que son enthalpie de formation est la plus élevée. Nous aboutissons donc à la même conclusion que celle obtenue lors de l'étude du composé 20a: les deux noyaux phényles (en position 4 et 6) et le noyau pyrylium ne sont pas coplanaires mais ils forment chacun avec ce dernier un écart d'angle dièdre de 30° .

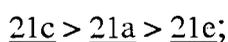
Pour ce qui est de l'influence de la nature des substituants en para des noyaux phényles, les résultats de notre étude sont résumés dans le tableau X ci-dessous.

TABLEAU X



Substituants Z <u>Numéros</u>	ΔH	ΔE	ET	P.I.	charge du proton acide
H <u>21a</u>	143,70	-21786,32	-3435,41	12,87	0,2840
CH ₃ O <u>21c</u>	69,93	-29400,86	-4387,09	12,29	0,2830
NO ₂ <u>21e</u>	172,50	-32709,31	-5096,19	13,65	0,2900

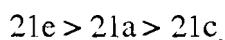
A partir de leur enthalpie de formation on peut déterminer l'ordre de stabilité décroissante des composés 21 ci-dessus:



----->

stabilité décroissante

de même l'évolution de l'acidité en fonction des substituants s'établit comme suit:



----->

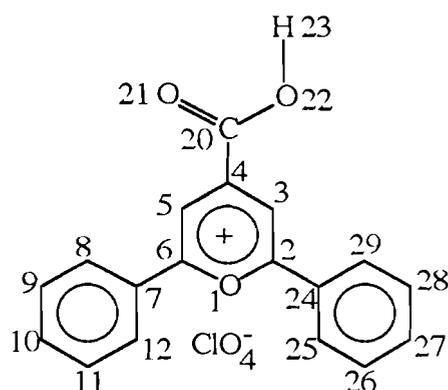
acidité décroissante

On constate aussi l'effet à longue distance des groupements Z comme dans le

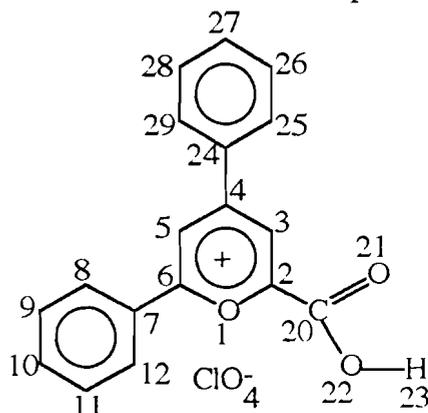
cas des sels de 4-carboxypyrylium.

Enfin les tableaux XI et XII ci-dessous regroupent les autres paramètres géométriques (distances inter atomiques et les angles valenciels de 20a et 21a).

TABLEAU XI: Distances inter atomiques et angles valenciels de 20a

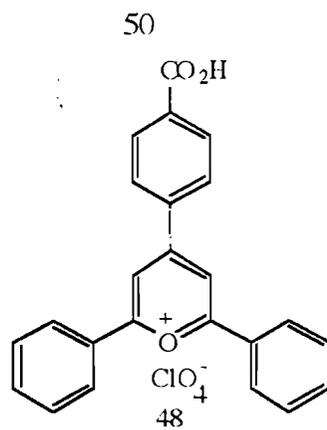


Distance interatomique		Angles valenciels	
nature de la liaison	Valeur (Å°)	Nature de l'angle	Valeur de l'angle (°)
C6-O1	1,36428	C6-O1-C2	120,34
O1-C2	1,36387	O1-C2-C3	120,93
C2-C3	1,39355	C2-C3-C4	119,20
C2-C24	1,46064	C5-C6-O1	120,85
C3-C4	1,39981	C5-C4-C20	118,97
C4-C20	1,48379	O1-C6-C7	113,30
C5-C6	1,39308		
C6-C7	1,46051		

TABLEAU XII: Distances inter atomiques et angles valenciels de 21a

Distance inter atomique		Angles valenciels	
nature de la liaison ¹	Longueur (Å°)	Nature de l'angle	Valeur de l'angle (°)
C6-O1	1,3508	C6-O1-C2	119,90
O1-C2	1,3703	O1-C2-C3	122,91
C3-C2	1,3784	C2-C3-C4	117,26
C4-C3	1,4180	C3-C4-C5	120,00
C5-C4	1,3900	O1-C6-C7	120,00
C6-C7	1,5000	O1-C2-C20	112,94
C3-C20	1,4876		
C5-C24	1,4638		

Ces paramètres géométriques des composés 20a et 21a sont de même ordre de grandeurs que celles obtenues par T.M. KRYGOWSKI et al. (52) sur les perchlorates de 2,6-4(4-carboxyphényl)pyrylium schématisée ci-dessous.



III-2.3 Etude comparée des deux types de composés

Dans cette partie du travail nous envisageons une étude comparative des composés 20 et 21; le tableau XIII ci-dessous permet de comparer les différents paramètres quand on considère deux à deux les composés ayant les mêmes substituants et dans les mêmes conformations; l'examen du tableau XIII permet de tirer les conclusions suivantes:

TABLEAU XIII: Tableau comparatif des paramètres des composés 20 et 21

	<u>20a</u>	<u>21a</u>	<u>20c</u>	<u>21c</u>	<u>20c</u>	<u>21c</u>
$\Delta H(\text{Kcal})$	137,69	143,70	58,68	69,93	164,54	172,50
$\Delta E(\text{ev})$	-21826	-21786,32	-29516,53	-29400,86	3282,97	-32709,31
$E_T(\text{ev})$	-3435,67	-3435,41	-4351,53	4387,90	-5096,53	-5096,19
P.I.	12,13	12,87	11,98	12,29	13,90	13,65
atome 1	-0,01	0,0098	-0,0191	0,0068	-0,0118	0,0182
atome 2	0,2115	0,0675	0,2218	0,0652	0,2000	0,0854
atome 3	-0,1604	-0,1197	-0,1647	-0,1209	-0,1519	-0,1338
atome 4	0,0680	0,1634	0,0665	0,1730	0,0762	0,1508
atome 5	-0,1649	-0,1928	-0,1672	-0,1948	-0,1563	-0,1823
atome 6	0,2130	0,2350	0,2234	0,2391	0,2019	0,2815
proton acide	0,2826	0,2840	0,2811	0,2830	0,2879	0,2900

- d'une façon générale les sels de 4-carboxypyrylium présentent toujours une enthalpie de formation inférieure d'environ 10Kcal/mole à celle des sels de 2-carboxypyrylium homologues.

-la charge nette du proton acide est plus élevée au niveau des sels de 2-carboxypyrylium 21 qu'au niveau des sels de 4-carboxypyrylium 20; ces derniers seraient donc moins acides.

III-3 Conclusion

A travers cette étude nous avons obtenu les résultats suivants:

- les angles valenciels ainsi que les distances inter atomiques des composés étudiés.

- les conformations de plus basses énergies c'est à dire les conformères les plus stables. Cette conformation est celle où le groupement carboxylique se trouve dans le même plan que le noyau pyrylium.

- pour les sels de 4-carboxypyrylium les deux noyaux phényles forment avec le noyau pyrylium des angles dièdres Φ_1 et Φ_2 égaux respectivement à $13,927^\circ$ et 165° (soit un écart d'environ 15°)

- pour les sels de 2-carboxypyrylium $\Phi_1 = \Phi_2 = 150^\circ$ cela correspond à un écart de 30° avec le noyau pyrylium.

- une estimation de l'acidité des composés étudiés à partir de la charge nette sur le proton acide. Pour ce qui est des substituants sur les phényles les différents résultats montrent, que leur nature (électro-donneur ou électro-attracteur) influencerait fortement l'acidité des sels de carboxypyrylium.

**DEUXIEME PARTIE:
ETUDE DES PROPRIETES SPECTRALES**

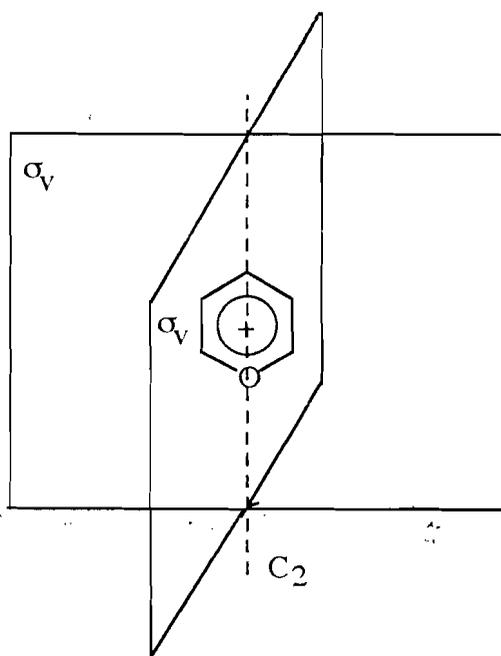
I. Spectrométrie d'absorption U.V./Visible

I-1 Rappels bibliographiques

Les pionniers de la spectrométrie électronique des sels de pyrylium ont été: HANTSCH et al. (53), sur le perchlorate de triméthylpyrylium dans l'acide sulfurique; WIZINGER et al. (54) sur les sels de pyrylium diversement substitués par des groupements $p\text{MeO}\Phi$, $p(\text{Me})_2\text{N}\Phi$; A. T. BALABAN et al. (55) ont fait une étude systématique de l'absorption UV/Visible des sels de pyrylium. Ces études ont permis une interprétation rationnelle des résultats à l'aide de la théorie des groupes; enfin il faut noter les contributions de SIMALTY et al. (56), (57).

D'une façon générale on considère que le cation pyrylium possède le même type de symétrie (C_{2v}) que la pyridine (55).

Figure 1: éléments de symétrie du noyau pyrylium

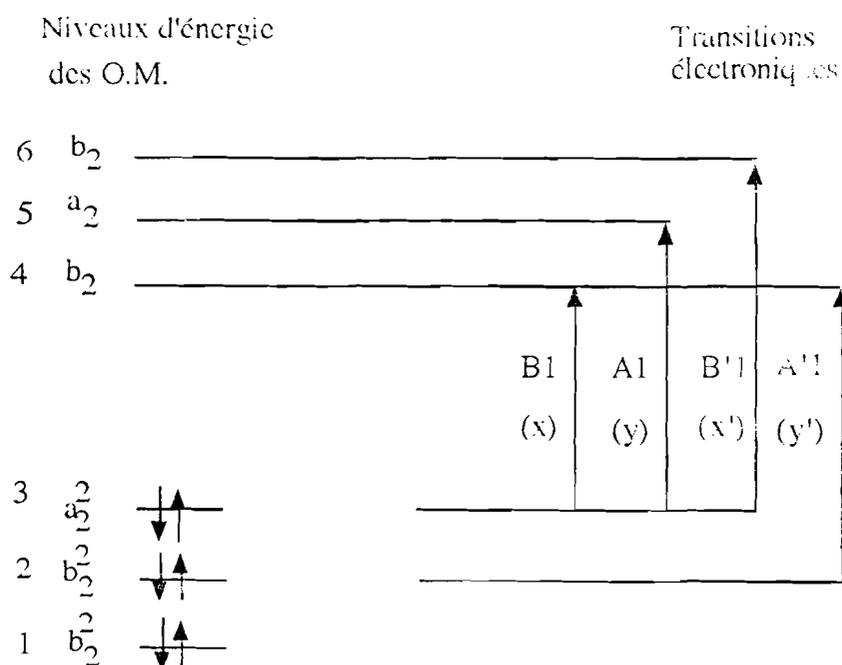


En effet il existe un axe propre d'ordre 2 (C_2), passant par le carbone (C_4) et

l'oxygène, un plan de symétrie (σ_v) qui est le plan de la molécule, un second plan de symétrie (σ_v) passant par le carbone (C4) et l'oxygène, et qui est perpendiculaire au plan de la molécule. Les cations pyrylium substitués en position γ de même que ceux dont les positions α sont occupés par des substituants identiques, conservent le même type de symétrie. D'après les travaux réalisés dans ce domaine (55), (58) et (59) les spectres électroniques des sels de pyrylium comportent quatre (4) bandes d'absorption nommées: x, y, x' et y'. Les deux premières bandes sont les plus intenses. Selon A. T. BALABAN et al.(55b), la configuration électronique à l'état fondamental du cation non substitué est la suivante:

$(b_2)^2(b_2)^2(a_2)^2$ et celle de l'état excité est: $(b_2)^2(a_2)^2(b_2)^2$

Figure 2: Transitions électroniques possibles du cation pyrylium

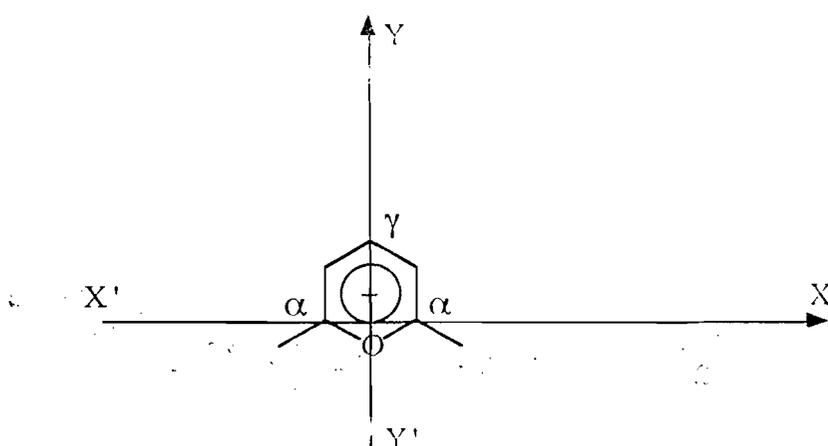


Les bandes d'absorption des sels de pyrylium seraient dues essentiellement à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. En effet malgré la présence de l'oxygène dans le cation pyrylium on n'observe pas de bande due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ (59) car, compte tenu de la charge positive de l'oxygène celle-ci nécessiterait une énergie trop élevée non accessible par les spectrophotomètres usuels. Les calculs AM1

que nous avons pu réaliser pour nos composés montrent en effet que la charge sur l'oxygène est positive pour les sels de 2-carboxypyrylium et négative pour les sel de 4-carboxypyrylium et même dans ce cas une valeur très faible (-0,01); cela indiquerait que le doublet électronique non liant sur cet atome se trouve à un niveau d'énergie très bas. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par A.T. BALABAN et al.(55) par la méthode H.M.O.

Le système d'axes proposé pour le cation pyrylium est schématisé ci-dessous:

Figure 3: Système d'axe proposé pour le noyau pyrylium



Les bandes d'absorption x et x' correspondent à une polarisation de la molécule selon l'axe XX' tandis que les bandes y et y' correspondent à une polarisation de la molécule selon l'axe YY'(47). Cela indique que des substituants en position α , influenceraient d'une manière sensible les bandes x et x', tandis que la substitution en position γ influencerait plutôt les bandes y et y'.

Dans cette partie du travail nous présenterons dans un premier temps les spectres électroniques des différents sels de pyrylium puis nous discuterons les résultats expérimentaux obtenus.

I-2 Présentation des résultats et discussion

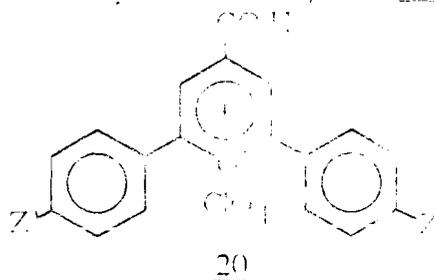
Les spectres électroniques des sels de 2-carboxypyrylium et 4-carboxypyrylium étudiés ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin

Elmer 550 S à l'Institut de Recherches sur les Substances Naturelles (IRSN) du CNRST (Ouagadougou) dans les conditions suivantes:

- solvants: acétonitrile (CH_3CN) et dichlorométhane (CH_2Cl_2).
- concentration: environ 10^{-5} M.

Les tableaux ci-dessous regroupent les résultats expérimentaux.

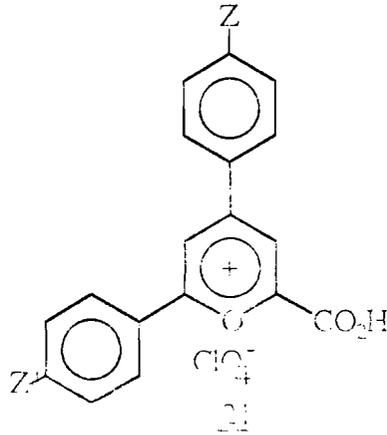
Tableau XIV: spectres électroniques des composés 20 dans le dichlorométhane



N°	SUBSTITUANTS		BANDES D'ABSORPTION (nm)			
	Z'	Z	x (log ϵ)	y (log ϵ)	x' (log ϵ)	y' (log ϵ)
<u>20a</u>	H	H	450	330	289	240
<u>20b</u>	CH ₃	CH ₃	481 (4,3)	351 (3,82)	302 (4,19)	250 (4,10)
<u>20c</u>	CH ₃ O	CH ₃ O	527 (4,58)	435 (4,02)	324 (4,39)	290 (4,40)
<u>20d</u>	Cl	Cl	470	355	300	250
<u>20e</u>	NO ₂	NO ₂	340 (3,50)	262 (4,48)	232 (4,47)	222 (4,49)
<u>20f</u>	F	F	455 (4,19)	340 (3,59)	262 (4,03)	245 (4,03)
<u>20g</u>	Br	Br	470	355	290	250
<u>20h</u>	Br	H	460	340	288	240
<u>20i</u>	Cl	H	455	330	272	230
<u>20j</u>	Cl	CH ₃	460	448	275 (4,22)	235 (4,23)

Tableau XV: Spectres électroniques des composés 20 dans l'acétonitrile

N°	substituants		bandes d'absorption (nm)			
	Z'	Z	x (logε)	y (logε)	x' (logε)	y' (logε)
<u>20a</u> Lit. (47)	H	H	435 (4,28) 438	320 (3,65) 324	284 (4,15) 284	235 (4,16) 238
<u>20b</u>	CH ₃	CH ₃	461 (4,37)	343 (3,79)	296 (4,24)	245 (4,11)
<u>20c</u>	CH ₃ O	CH ₃ O	513 (4,47)	377 (4,01)	317 (4,27)	282 (4,23)
<u>20d</u>	Cl	Cl	447 (4,40)	331 (3,84)	292 (4,22)	245 (4,23)
<u>20e</u>	NO ₂	NO ₂	395 (3,45)	320 (3,75)	265 (4,18)	202 (4,42)
<u>20f</u>	F	F	440 (4,28)	325 (3,67)	287 (4,14)	235 (4,13)
<u>20g</u>	Br	Br	450 (4,44)	342 (3,92)	295 (4,25)	250 (4,23)
<u>20h</u>	Br	H	425 (4,26)	320 (3,78)	275 (4,22)	228 (4,11)
<u>20i</u>	Cl	H	412 (4,24)	313 (3,62)	282 (4,18)	232 (4,14)
<u>20j</u>	Cl	CH ₃	450 (4,44)	324 (3,68)	286 (4,22)	234 (4,13)

Tableau XVI: Spectres électroniques des composés 21 dans le dichlorométhane

N°	substituants		bandes d'absorption (nm)			
	Z'	Z	x (log ϵ)	y (log ϵ)	x' (log ϵ)	y' (log ϵ)
<u>21a</u>	H	H	455	357	280	263
<u>21b</u>	CH ₃	CH ₃	422	375	295	282
<u>21c</u>	CH ₃ O	CH ₃ O	480	430	407	315
<u>21d</u>	Cl	Cl	430	390	295	260
<u>21e</u>	NO ₂	NO ₂	315	277	230	-
<u>21f</u>	Br	Br	427	387	280	232
<u>21g</u>	H	CH ₃	420	360	280	270
<u>21h</u>	H	CH ₃ O	455	400	390	280
<u>21i</u>	Br	H	420	365	260	240
<u>21j</u>	Cl	CH ₃	430	380	285	263

Tableau XVII: Spectres électroniques des composés 21 dans l'acétonitrile

N°	substituants		bandes d'absorption (nm)			
	Z'	Z	x (logε)	y (logε)	x' (logε)	y' (logε)
<u>21a</u>	H	H	312 (4,50)	377 (4,58)	275 (3,86)	257 (4,02)
<u>21b</u>	CH ₃	CH ₃	415 (4,53)	368 (4,33)	280 (3,95)	265 (4,10)
<u>21c</u>	CH ₃ O	CH ₃ O	460 (4,47)	405 (4,31)	300 (3,95)	270 (3,97)
<u>21d</u>	Cl	Cl	315	345	285	265
<u>21e</u>	NO ₂	NO ₂	296	273	215	200
<u>21f</u>	Br	Br	312 (4,32)	365 (4,52)	290 (3,80)	279 (3,95)
<u>21g</u>	H	CH ₃	307	360	273	260
<u>21h</u>	H	CH ₃ O	312	362	283	261
<u>21i</u>	Br	H	310	360	286	269
<u>21j</u>	Cl	CH ₃	315	366	267	254

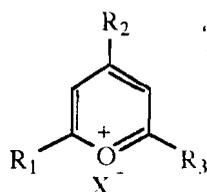
Conformément aux transitions possibles (figure 2 de la page 53), le cation pyrylium non substitué présente deux bandes d'absorption:

- l'une, la bande x à 269 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 8100$)
- l'autre à 220 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 1400$) qui est la bande y; les bandes x' et y' n'apparaissent pas car elles se situent vraisemblablement dans l'UV-lointain et ne sont accessibles par les spectromètres UV-Visible usuels (60).

D'une manière générale la substitution du noyau pyrylium par des groupements électro-donneurs (alcoyles, amino, méthyle ou aryles) en position 2,4 et 6 entraîne un effet bathochrome des bandes x et y (tableau XVII).

Le tableau V ci-dessous regroupe les paramètres UV/Visible tirés de la littérature (55b, 58) de sels de pyrylium substitués par des groupements alcoyles et/ou aryles.

TABLEAU XVIII: Spectres électroniques de quelques sels de pyrylium



substituants	$\lambda_{\max} x$ (log ϵ_{\max})	$\lambda_{\max} y$ (log ϵ_{\max})	$\lambda_{\max} x'$ (log ϵ_{\max})	$\lambda_{\max} y'$ (log ϵ_{\max})
$R_1=R_2=R_3=H$	269 (3,92)	220 (3,14)	-	-
$R_1=R_2=R_3=CH_3$	285 (4,07)	230 (3,65)	-	-
$R_1=R_2=CH_3, R_3=\Phi$	345 (3,38)	244 (4,00)	277 (4,05)	-
$R_1=R_3=CH_3, R_2=\Phi$	304 (4,3)	327 (4,36)	233 (3,51)	-
$R_1=R_2=\Phi, R_3=CH_3$	374 (4,46)	338 (4,37)	254 (4,16)	-
$R_1=R_3=\Phi, R_2=CH_3$	392 (4,41)	277 (4,27)	236 (4,13)	-

On remarque à travers les données du tableau XVIII que la substitution du noyau pyrylium par des méthyles (CH_3) en position 2,4 et 6 provoque un effet bathochrome de 16 nm pour la bande x et 10 nm pour la bande y. La présence de méthyles aux positions 4 et 6 et d'un phényle en position 2 provoque un effet bathochrome de 76 nm pour la bande x et de 24 nm pour la bande y; on a en outre apparition de la bande x' à 227 nm. Lorsqu'on a un phényle en position 4 et deux méthyles en position 2 et 6, on observe; un déplacement bathochrome

de 35 nm pour la bande x et de 107 nm pour la bande y; les faits les plus remarquables dans ce cas sont:

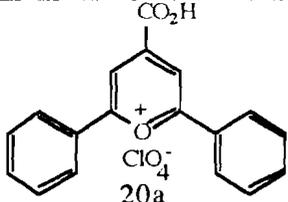
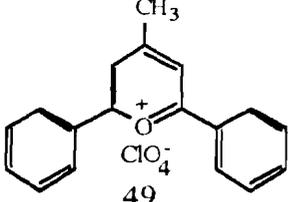
- le recouvrement partiel des bandes x et y
- la bande de plus grande longueur d'onde est la bande y.

Pour l'étude de l'absorption ultraviolet-visible des sels de 4-carboxypyrylium et des sels de 2-carboxypyrylium, nous ferons une comparaison avec les sels de 4-méthyl-2,6-diphénylpyrylium 49 d'une part et de 2-méthyl-4,6-diphénylpyrylium 50 d'autre part.

I-2.1 Spectres des perchlorates de 4-carboxypyrylium

Dans ce cas nous comparons les spectres électroniques du sel de 4-carboxy-2,6-diphénylpyrylium et du perchlorate de 4-méthyle-2,6-diphénylpyrylium. Le tableau XIV ci-dessous regroupe les résultats expérimentaux.

TABLEAU XIV: paramètres UV/Visible des sels de 4-méthyl et 4-carboxypyrylium

composés	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
	$\log \epsilon_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$
 <u>20a</u>	435	320	284	235
	4,28	3,65	4,15	4,16
 <u>49</u>	392	277	236	
	4,41	4,27	4,14	

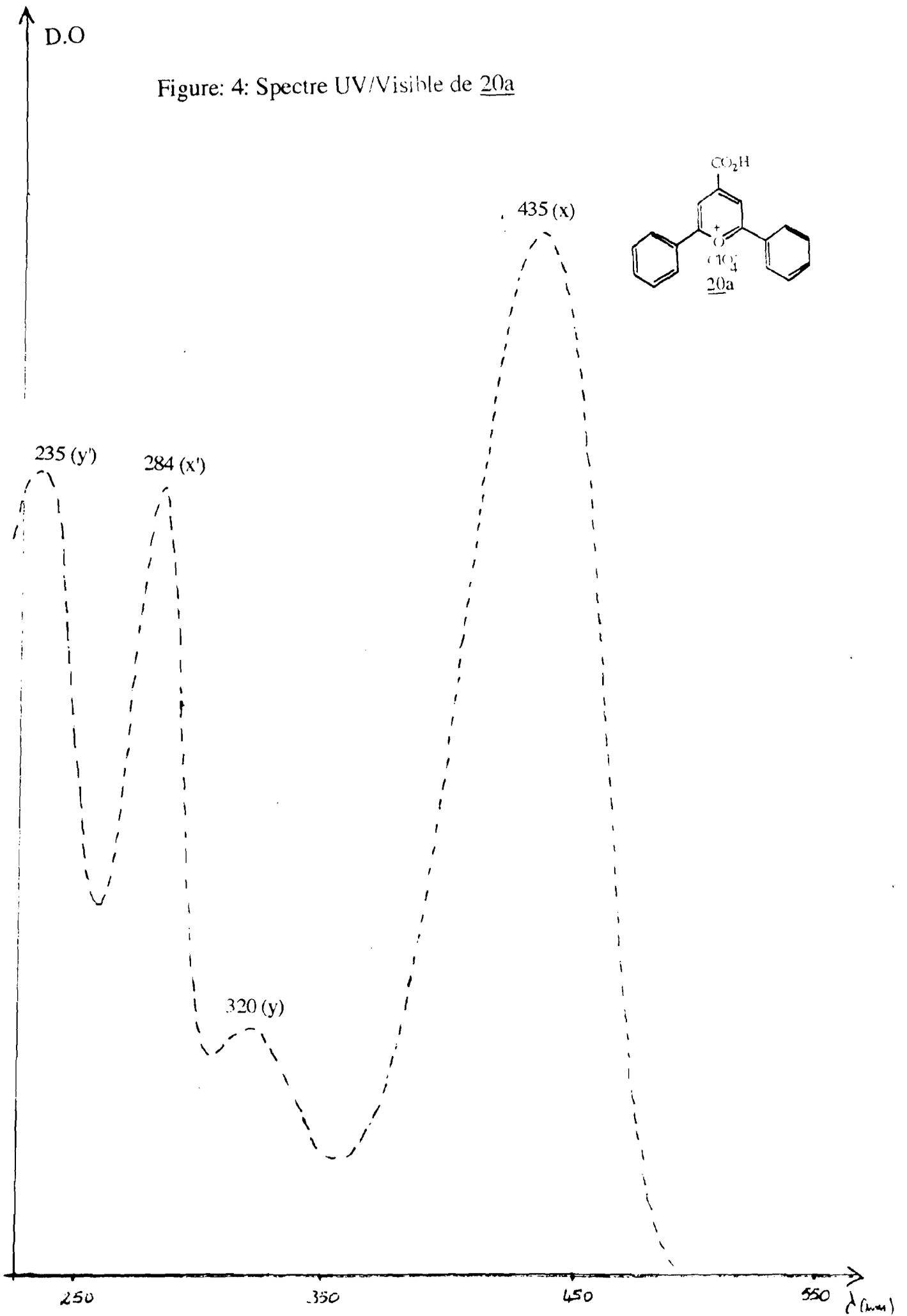
Analyse des résultats

Les résultats présentés sont issus de spectres réalisés dans l'acétonitrile.

Effet du groupement carboxyle.

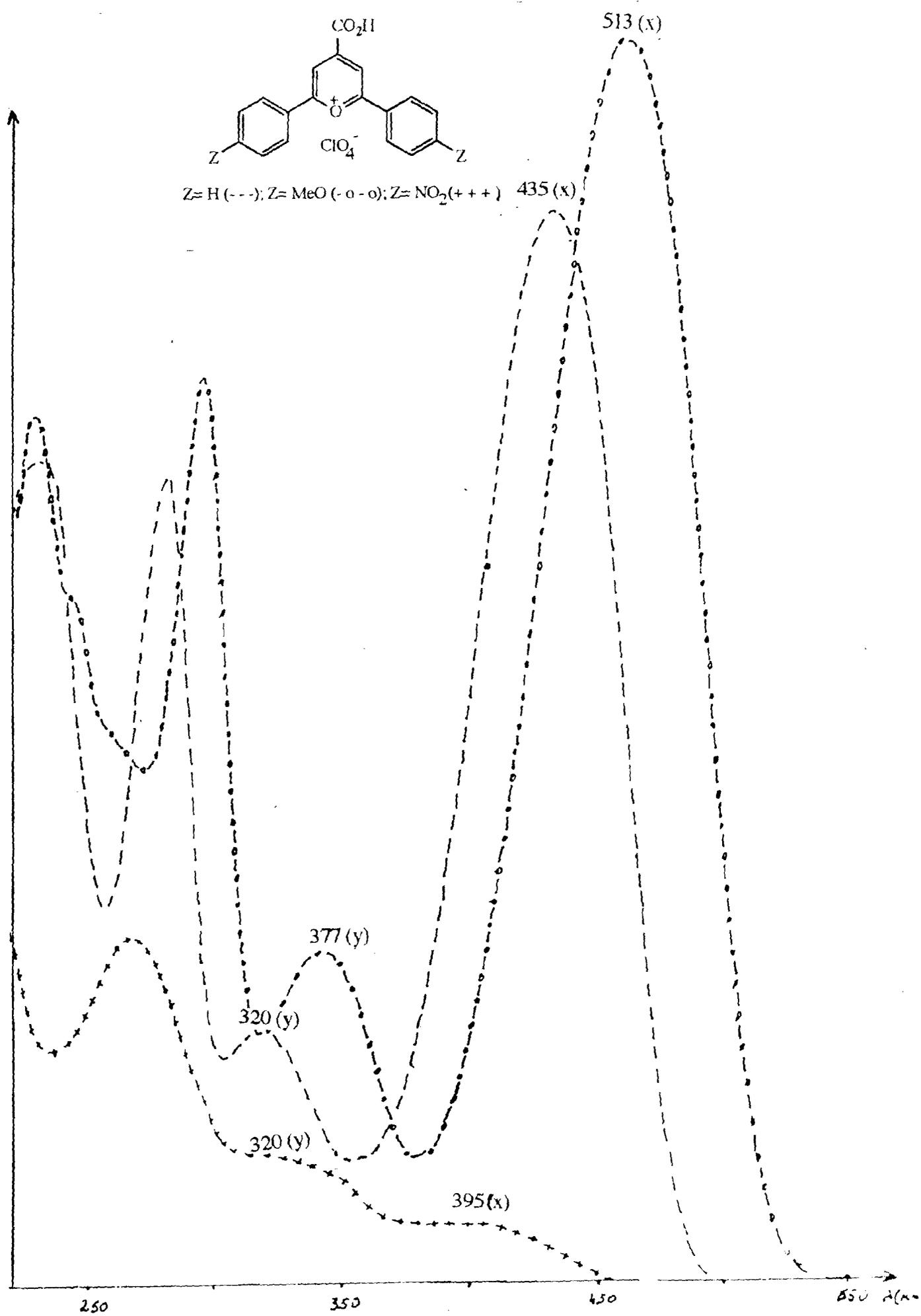
Le spectre du composé 20a présente quatre bandes d'absorption distinctes qui sont x, y, x' et y' (ordre décroissant des longueurs d'ondes correspondantes); la bande x est la plus intense ($\epsilon_{\max} = 19484$). En comparaison avec le spectre du composé 49, qui lui ne présente que trois bandes d'absorption x, y et x'; la bande y' n'apparaît pas car elle nécessite certainement des énergies beaucoup plus grandes.

En passant du spectre du composé 49 à celui du composé 20a on constate un effet bathochrome des bandes x, y, x' et y'. Cet effet bathochrome est de 43 nm pour les bandes x et y et de 48 nm pour la bande x'. On peut dire alors que les modifications sont dues à la substitution du groupement méthyle par le groupement carboxyle et conclure que ce dernier a pour effet d'abaisser l'énergie nécessaire aux transitions électroniques.

Figure 4: Spectre UV/Visible de 20a

Effet des substituants portés par les noyaux phényles.

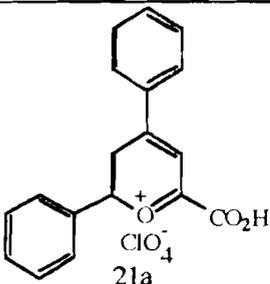
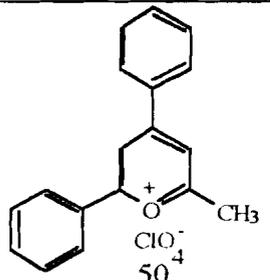
En considérant cette fois les spectres électroniques de l'ensemble des composés 20, on remarque une influence des substituants en para des noyaux phényles sur les positions des λ_{max} d'absorption. En effet par rapport au composé 20a (cas où les noyaux phényles ne sont pas substitués) la substitution des noyaux phényles en para par des groupements électro-donneurs entraîne un effet bathochrome et hyperchrome. C'est le cas par exemple du composé 20c ($Z=Z'= \text{CH}_3\text{O}$) qui provoque un effet de 75 nm. Par contre la substitution des mêmes positions par des groupements électro-attracteurs, provoque un effet hypsochrome et hypochrome. C'est le cas notamment du composé 20e ($Z=Z'= \text{NO}_2$) qui provoque un effet de 40 nm. La figure 5 ci- dessous illustre bien cet effet.

Figure: 5: Spectre UV/Visible des composés 20a, 20c et 20e

I-2.2 Cas des sels de 2-carboxypyrylium

Dans ce cas également pour une meilleure interprétation nous ferons une étude comparative du perchlorate de 2-carboxy-4,6-diphénylpyrylium et du perchlorate de 2-méthyl-4,6-diphénylpyrylium 50. Le tableau VII ci-dessous regroupe les résultats expérimentaux.

TABLEAU XX: paramètres UV/Visible des sels de 2-méthyl et 2-carboxy

composés	λ_{\max} (nm) $\log \epsilon_{\max}$	λ_{\max} (nm) $\log \epsilon_{\max}$	λ_{\max} (nm) $\log \epsilon_{\max}$	λ_{\max} (nm) $\log \epsilon_{\max}$
 <p>21a</p>	392 4,39	350 4,26	275 3,86	257 4,02
 <p>50</p>	374 4,46	338 4,37	254 4,16	-

Analyse de résultats

Les résultats du tableau ci-dessus sont issus de spectres réalisés dans l'acétonitrile. Le spectre UV/Visible du composé 21a présente quatre bandes x, y, x' et y' avec un recouvrement partiel des bandes x et y d'une part et les bandes x' et y' d'autre part. Ce type de recouvrement des bandes d'absorption est également observé dans le cas du composé 50. L'illustration est faite par les figures 6 et 7 ci-dessous

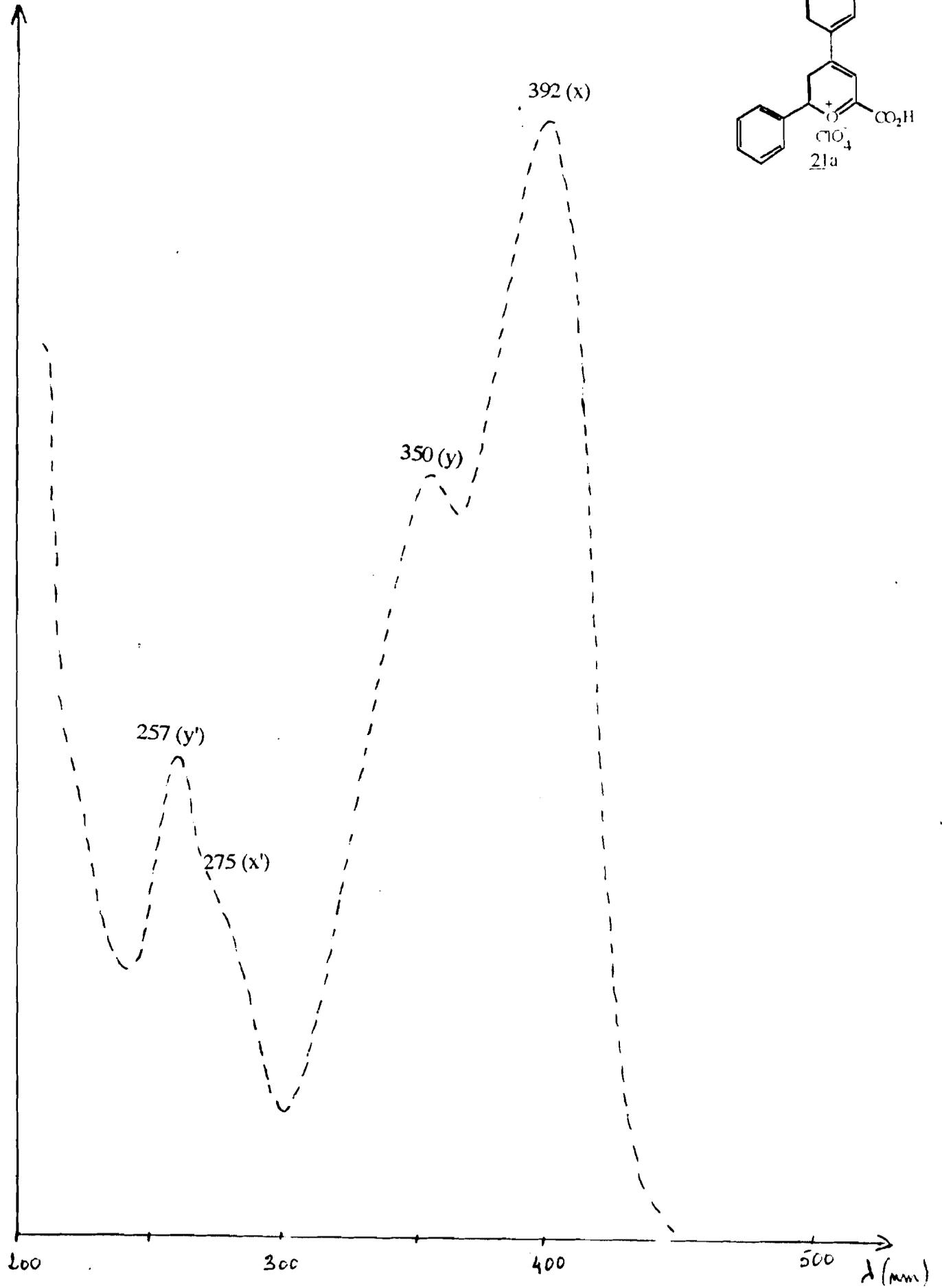
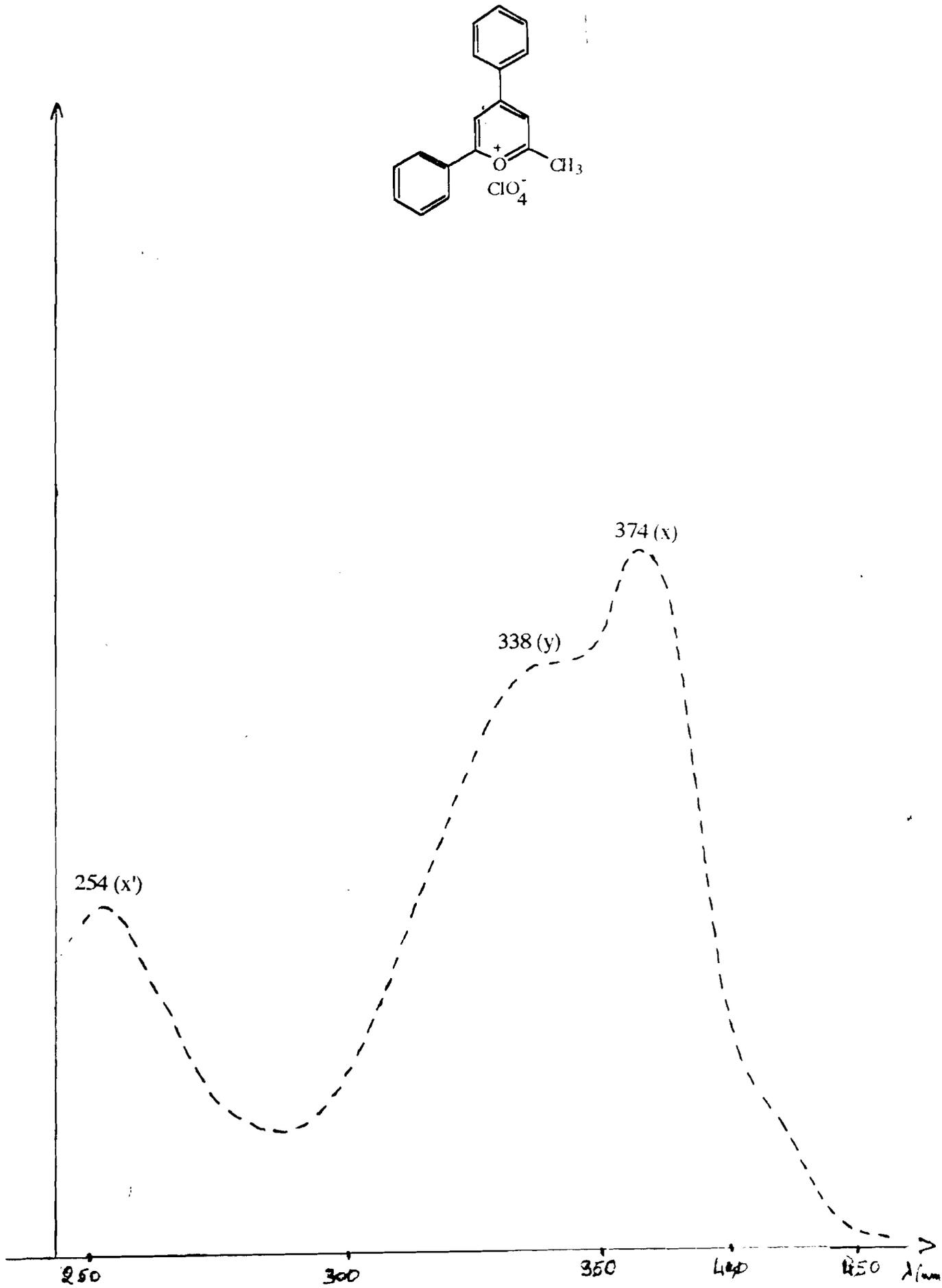
Figure: 6: Spectre UV/Visible de 21a

Figure 7: Spectre UV/Visible de 50

Effet du groupement carboxyle

En passant du spectre du composé 50 à celui du composé 21a on observe un effet bathochrome des bandes d'absorption qui est de 18 nm pour la bande x, 12 nm pour la bandes y et 21 nm pour la x'; pour les sels de 2-carboxypyrylium on a donc aussi un abaissement de l'énergie nécessaire aux transitions par le groupement carboxyle.

Effet des substituants portés par les noyaux phényles.

Il faut noter qu'en passant des sels de 4-carboxypyrylium aux sels de 2-carboxypyrylium (ayant les mêmes substituants) on observe un effet bathochrome et surtout hyperchrome des bandes y et y', ce qui a pour conséquence le recouvrement partiel des bandes x et y au niveau des sels de 2-carboxypyrylium. Cet effet serait dû à la présence du groupement aryle en position 4. Les figures 8, 9 et 10 ci-dessous illustrent bien cet effet.

Comme dans le cas précédent la nature des substituants en para des groupements phényles influence la position des bandes d'absorption. Les substituants électro-donneurs provoquent un effet bathochrome tandis que les substituants électro-attracteurs provoquent un effet hypsochrome. La figure 11 ci-dessous permet de le constater.

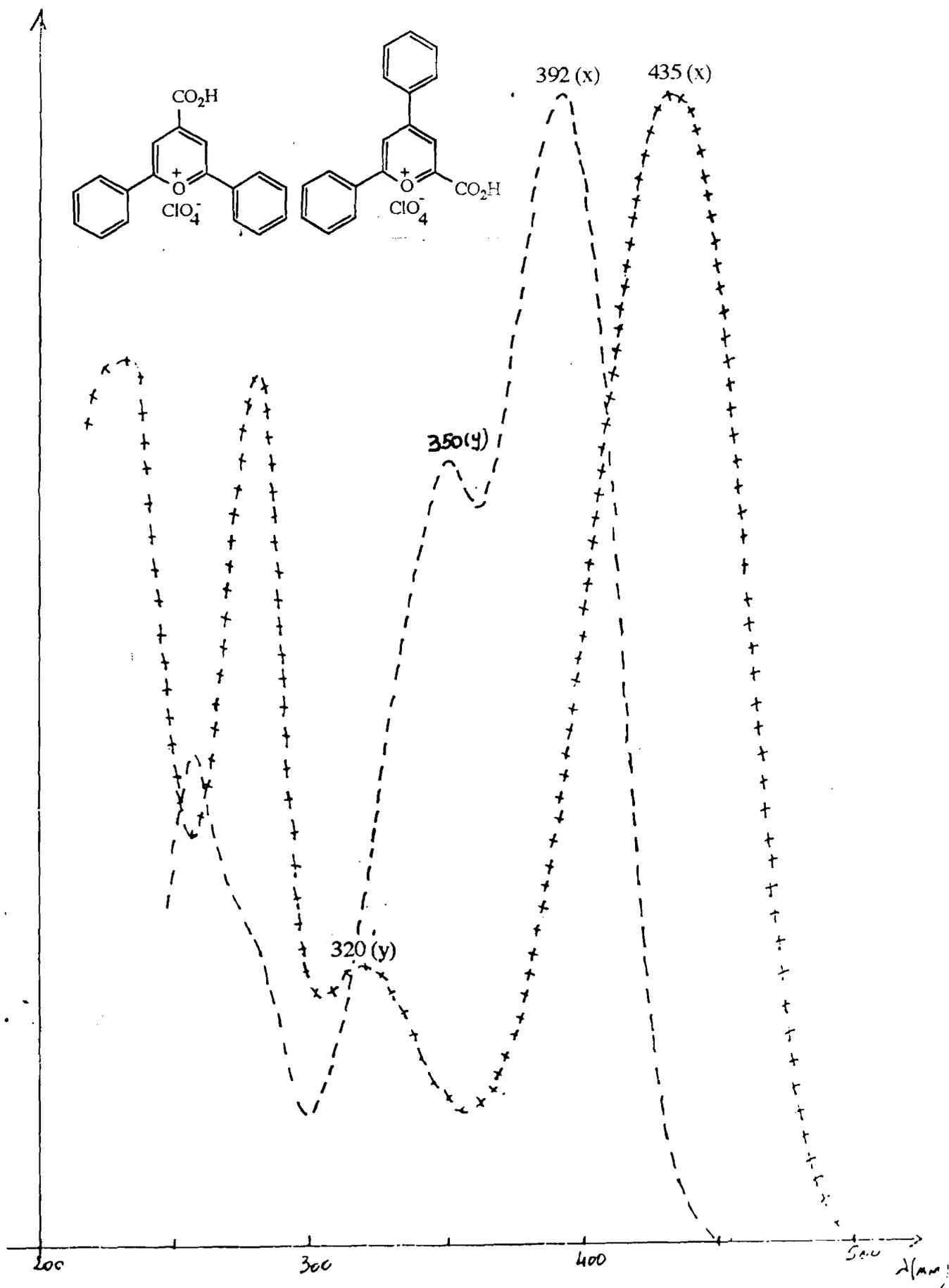
Figure 8: Spectres des composés 20a (+ + + +) et 21a(- - - -)

Figure: 9: Spectres des composés 205 (+ + + +) et 216 (- - - -)

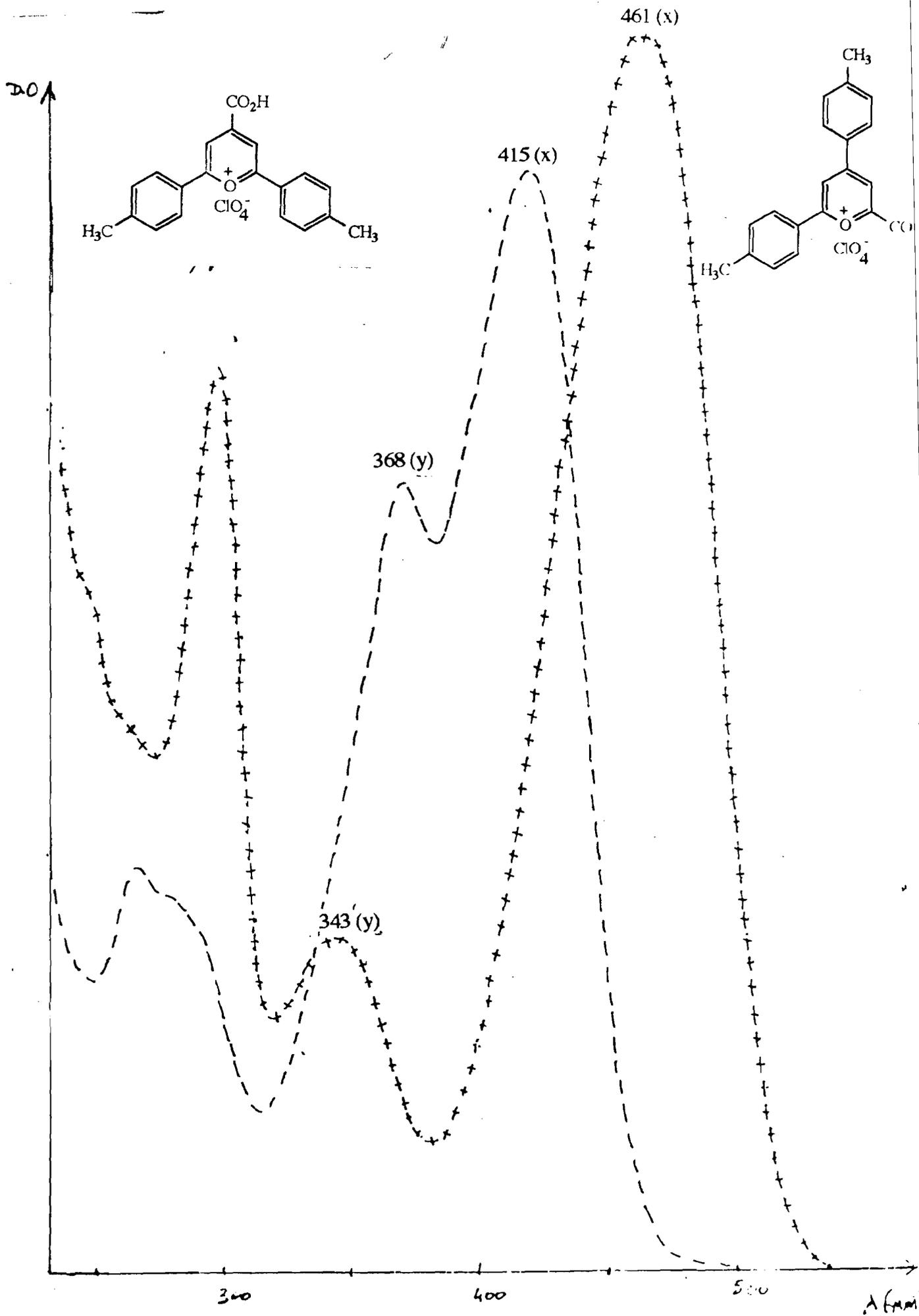


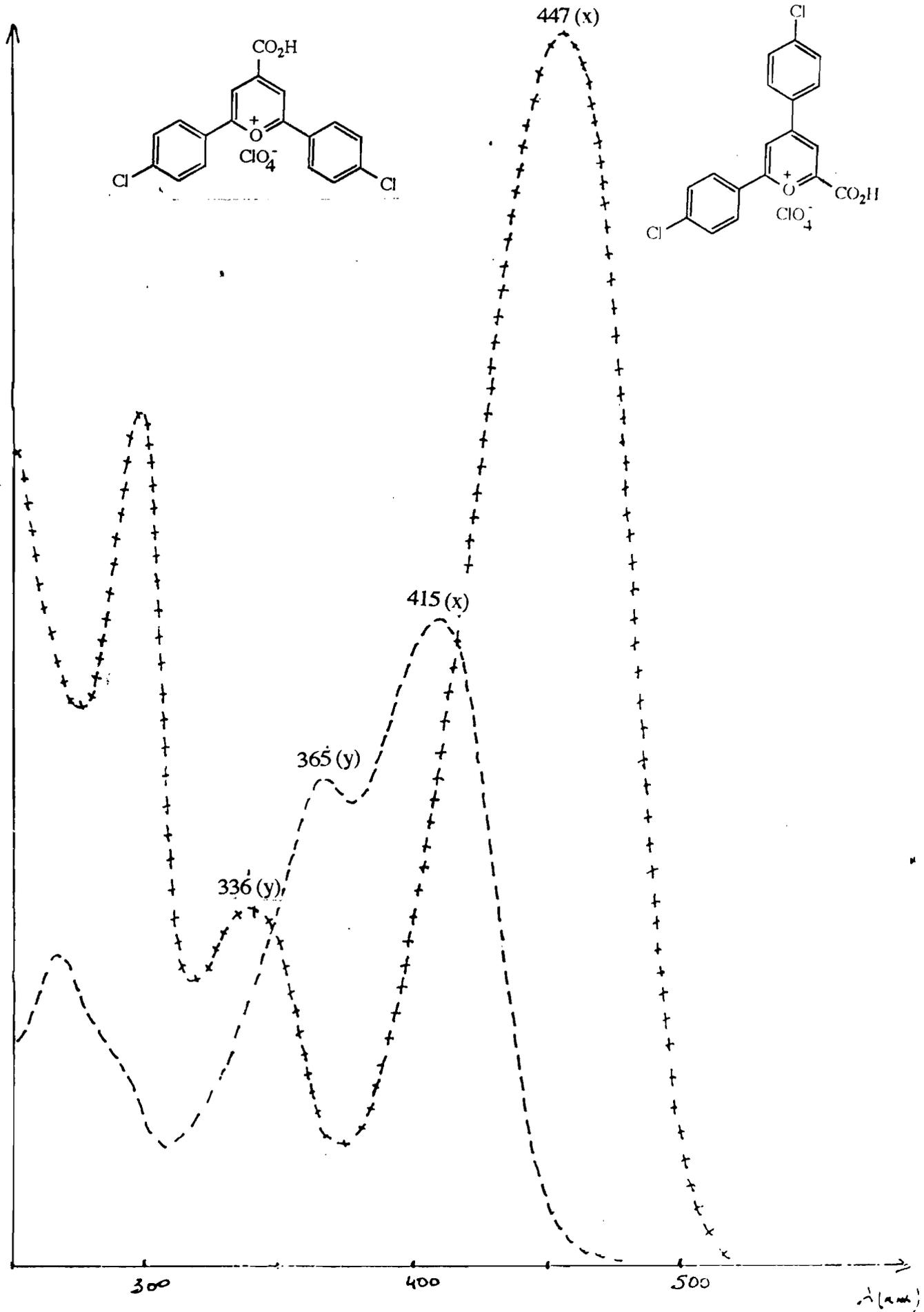
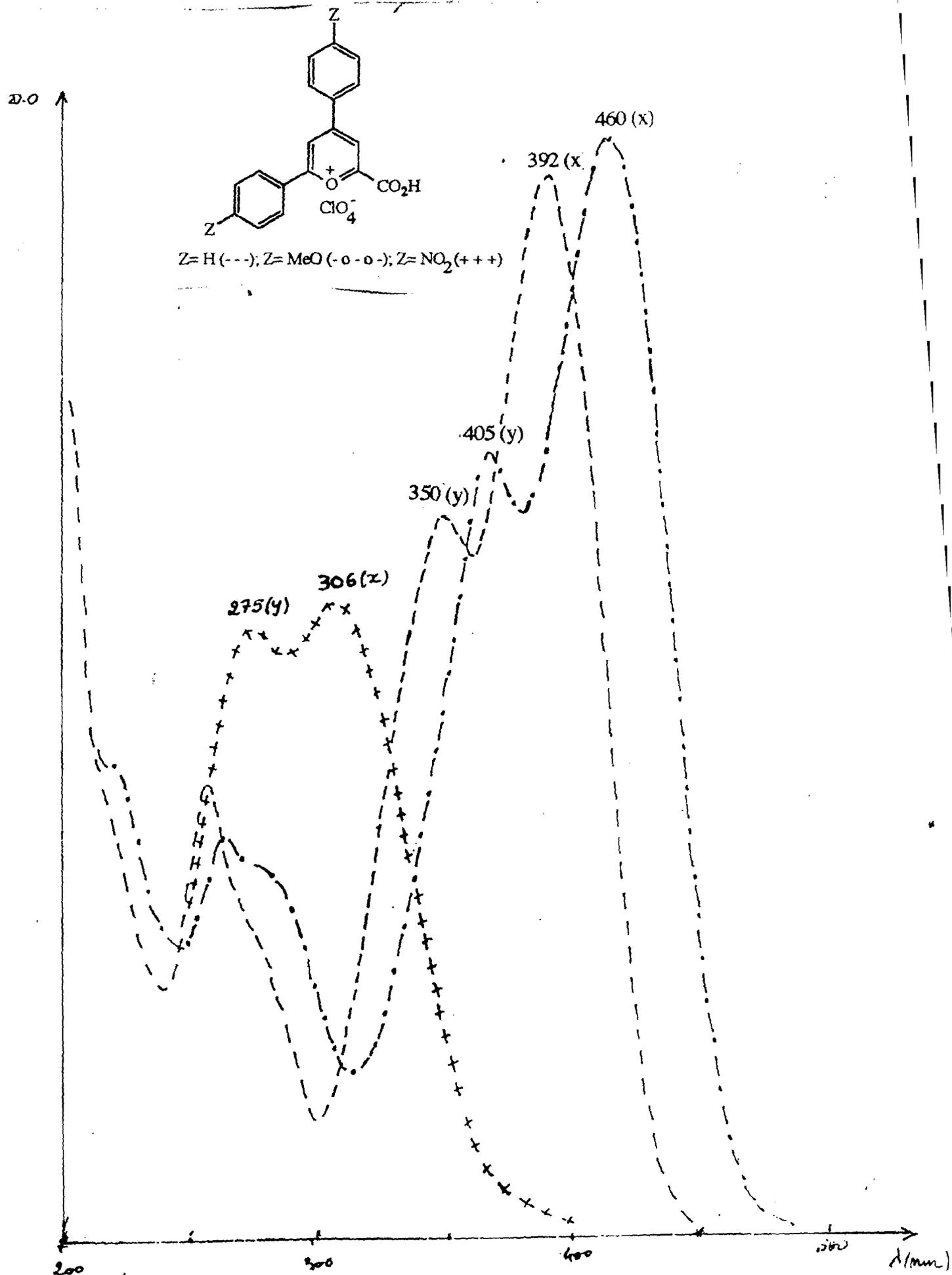
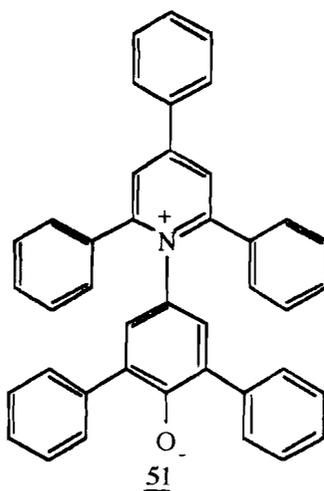
FIGURE 10: Spectres des composés 20d (+ + + +) et 21d(- - - -)

Figure 11: Spectre UV/Visible des composés 21a, 21c et 21

I-2.3 Effet de solvant sur l'absorption ultraviolet-visible des sels de carboxypyrylium

Les spectres ultraviolet-visible des sels de carboxypyrylium ont été réalisés dans deux solvants différents qui sont l'acétonitrile et le dichlorométhane. On observe un important effet de solvant sur les bandes d'absorption lorsque le spectre d'un même composé est réalisé successivement dans les deux solvants. Cet effet est dû certainement à la polarité du solvant. D'une manière générale il est difficile de caractériser la polarité d'un solvant à l'aide d'un seul paramètre. Dans la littérature plusieurs paramètres sont invoqués (61). En ce qui nous concerne pour une meilleure appréciation de la polarité des solvants utilisés nous avons retenu deux de ces paramètres qui nous semblent mieux définir le caractère polaire ou non d'un solvant; il s'agit:

- du facteur Electrostatique (E.F.): produit du moment dipolaire et de la constante diélectrique du solvant.
- du facteur $E_T(30)$: paramètre empirique d'ordre thermodynamique, introduit par Dimroth et al.(62), il est établi à partir des propriétés remarquables de solvatochromisme du 2,6-diphényl-4(2,4,6-triphényl-1-pyridino)phénoxyde 51.



Le tableau XXI ci-dessous regroupe les paramètres E.F. et $E_T(30)$ des solvants utilisés.

TABLEAU XXI: paramètres E.F et $E_T(30)$ des solvants utilisés

	ϵ	μ	E.F.	$E_T(30)$
CH ₃ CN	37,50	11,48	430,00	46,00
CH ₂ Cl ₂	8,93	5,17	46,7	41,1

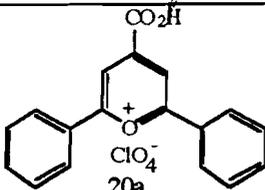
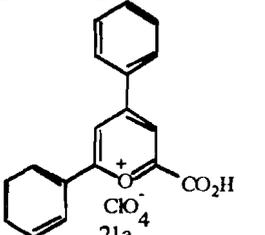
ϵ : constante diélectrique

μ : moment dipolaire

Plus le EF ou le $E_T(30)$ d'un solvant est élevé et plus il est polaire.

Que ce soit à partir du E.F. ou du $E_T(30)$ nous constatons que l'acétonitrile est plus polaire que le dichlorométhane. L'examen des spectres UV/Visible montre le passage du dichlorométhane (peu polaire) à l'acétonitrile (plus polaire) entraîne aussi bien pour les sels de 4-carboxypyrylium que pour les sels de 2-carboxypyrylium un effet hypsochrome important. Le tableau ci-dessous permet de rendre compte de cet effet hypsochrome (solvatochromisme négatif) de l'absorption des composés 20a et 21a.

TABLEAU XXII

Composés	$\Delta\lambda$ (nm) Bande x	$\Delta\lambda$ (nm) Bande y	$\Delta\lambda$ (nm) Bande x'	$\Delta\lambda$ (nm) Bande y'
 20a	-46	-31	-18	-15
 21a	-13	-7	-5	-6

On constate que l'effet hypsochrome est plus important pour le composé 20a.

Figure 12: Spectre UV/Visible de 20a réalisé dans l'acétnitrile (- - -) et dans le dichlorométhane (- o - o -)

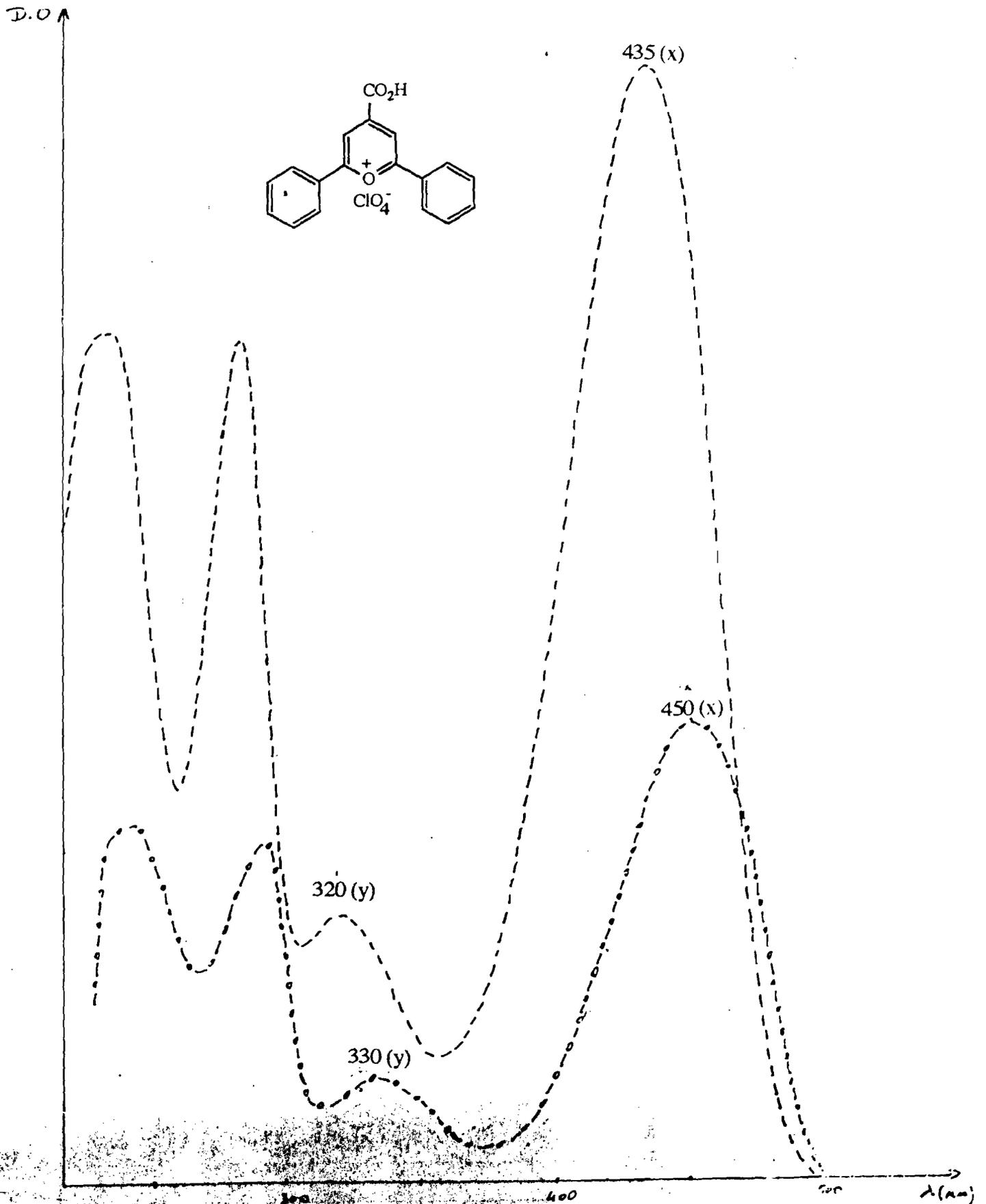
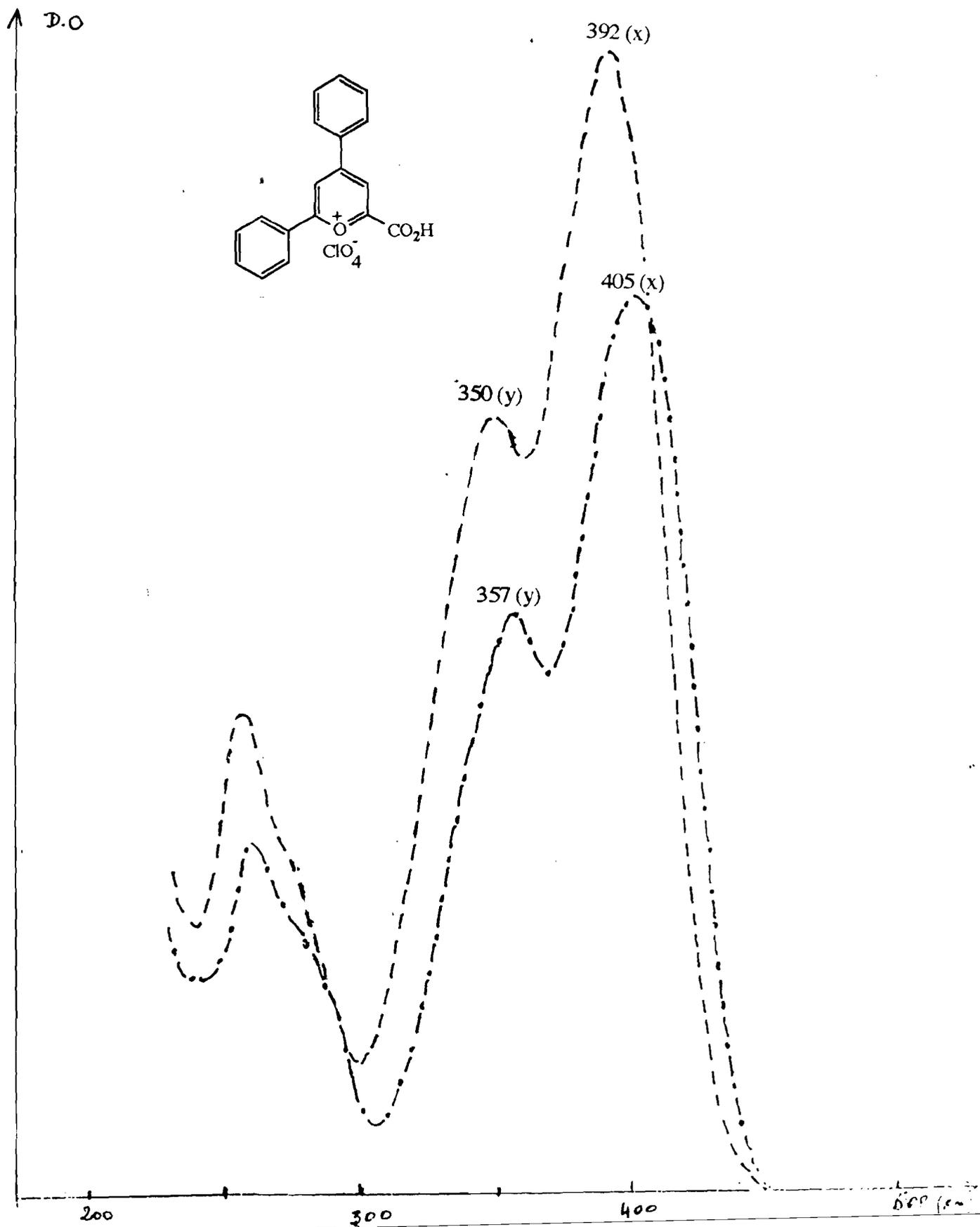
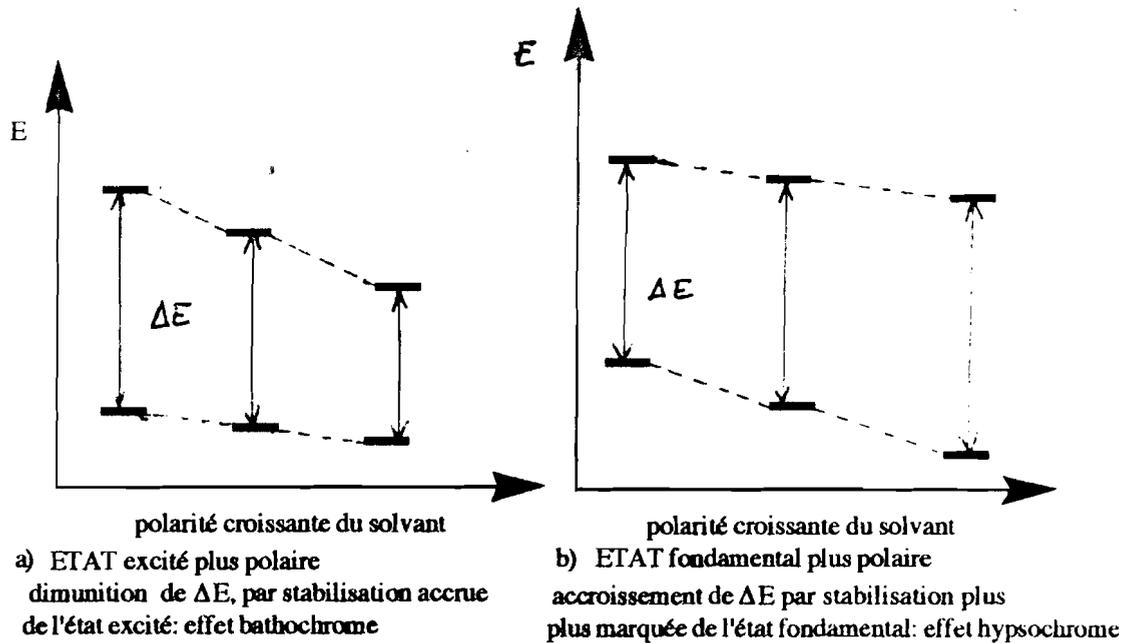


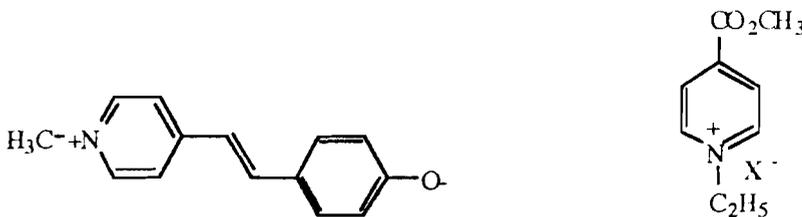
Figure: 13: Spectre UV/Visible de 21a réalisé dans l'acétnitrile (- - -) et dans le dichlorométhane (- o - o -)



Cet effet hypsochrome observé s'interprète par un accroissement de l'énergie nécessaire aux transitions électroniques entre les orbitales moléculaires. Cette accroissement d'énergie ne peut s'expliquer que par une stabilisation plus importante (solvation) de l'état fondamental par rapport à l'état excité comme l'indique le schéma ci-dessous.



Cela nous conduit à conclure que pour les cations de carboxypyrylium l'état fondamental serait plus polaire que l'état excité. Comme précédemment indiqué (page 53) il s'agit essentiellement de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$; nos observations sont en accord avec celles de N.S.BAYLIS et al.(63) faites lors de l'étude des composés polaires (sels de pyridinium ci-dessous) semblables aux sels de pyrylium.

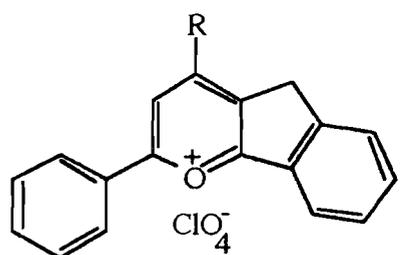


II. Emission des sels de carboxypyrylium

II-1 Introduction

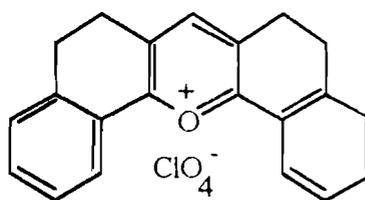
L'émission des sels de pyrylium est une propriété très utilisée non seulement pour leur identification au cours de la synthèse mais aussi en industrie pour diverses applications.

KOSTANEČKI et al. (1) ont observé la première fois en 1896 les propriétés émissives des sels de pyrylium. Plus tard il eut d'autres auteurs comme V. P. KARMAZIN et al. (64) qui ont fait une étude systématique de l'émission des sels de pyrylium à différentes températures et établi une corrélation entre la structure de la molécule et sa fluorescence. Plus récemment ces travaux ont été approfondis par S. TRIPATHI (14) qui a étudié l'effet de la rigidification de la molécule ou encore l'effet du milieu sur le rendement quantique de fluorescence. Par ces travaux cet auteur a montré que la rigidification de la molécule améliore d'une manière sensible le rendement quantique de fluorescence.



structure partiellement bloquée

52



structure bloquée

53

II-2 Rappels sur la luminescence (65)

A l'état fondamental, la plupart des molécules possèdent des orbitales complètement remplies, et par conséquent se trouvent dans un état singulet S_0 . A température ordinaire, seul le niveau vibrationnel fondamental $v=0$ est notablement peuplé. L'absorption d'un photon va porter un électron sans

changement de spin à un niveau électronique excité et à un niveau vibrationnel quelconque (transition 1) Le temps de vie des niveaux vibrationnels excités étant bref (10^{-12} s), le système va donc revenir très rapidement à son niveau S_1 $v'=0$ par une transition non radiative (transition 2).

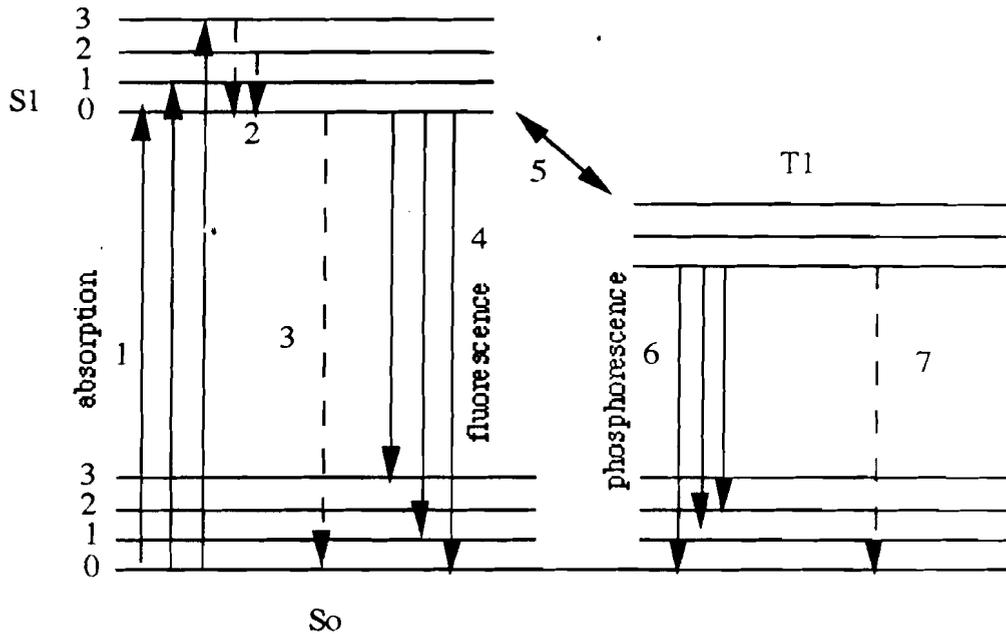


diagramme de JABLONSKI

La molécule peut alors se désactiver:

- soit par une transition non radiative (transition 3)
- soit par une émission de lumière jusqu'à S_0 et à un niveau vibrationnel v quelconque (transition 4): c'est la fluorescence. La lumière émise a une fréquence inférieure à celle de l'absorption.

A partir de S_1 on peut avoir une conversion interne qui permet à l'électron de passer de S_1 à T_1 (transition 5, reforme de spin électronique) cela est probable d'autant que l'énergie de l'état excité T_1 est en général inférieure à celle de S_1 . L'état T_1 est susceptible de se désactiver par une transition non radiative (transition 7) ou en émettant de la lumière:

- soit directement à partir de T_1 (transition 6): c'est la phosphorescence La fréquence d'émission de la phosphorescence est inférieure à celle de la fluorescence.
- soit via S_1 par un apport d'énergie environnante (transitions 5 puis 4): c'est la

fluorescence retardée. En phosphorescence le temps de transition varie entre 10^{-4} à quelques minutes. La caractéristique de la phosphorescence est que l'émission continue bien après l'excitation à cause de la longue durée de vie de l'état triplet.

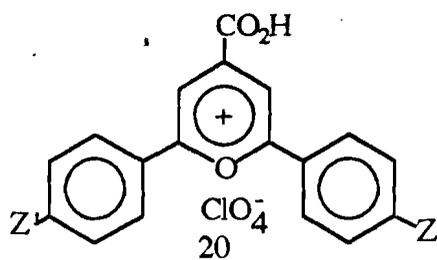
II-3 Fluorescence des sels de carboxypyrylium (Résultats et discussions)

La figure ci-dessous représente les spectres de fluorescence de quelques composés 20.

Sur cette figure on remarque que la longueur d'onde à laquelle on a un maximum d'émission ($\lambda_{ém}$) se déplace vers les grandes longueurs d'onde avec le caractère électro-donneurs des substituants portés par les noyaux phényles (la même observation a été faite au niveau des spectres d'absorption U.V).

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des $\lambda_{ém}$ et λ_{max} (absorption) des composés étudiés.

TABLEAU XXIII: spectres de fluorescence des sels de 4-carboxypyrylium



Z'=Z	$\lambda_{ém}$ (λ_{max}) en nm
H	500 (450)
CH ₃	515 (481)
CH ₃ O	583 (527)
NO ₂	pas d'émission (340)
Cl	480 (470)
Br	500 (470)

On constate que lorsque le substituant porté par les noyaux phényles est le groupement nitro, on n'observe pas d'émission de fluorescence. S. TRIPATHI et al.(14) ont observé le même phénomène. Ces auteurs ont montré que les groupements électro-attracteurs réduisent énormément l'émission de fluorescence, par contre elle est exaltée par les groupements électro-donneurs. Compte tenu des équipements utilisés, nous n'avons pu déterminer les rendements quantiques de fluorescence de nos composés. L'étude de la fluorescence des sels de carboxypyrylium sera ultérieurement approfondie.

II. Spectrométrie d'absorption Infra-rouge

II-1 Généralités

La spectrométrie d'absorption Infra-Rouge des sels de pyrylium a déjà fait l'objet de plusieurs études; citons par exemple:

- les études de A. T. BALABAN et al.(55, 66) qui ont permis de situer les différentes classes de vibration des liaisons C=C des noyaux pyrylium.
- les travaux de M. SIMALTY et al.(57) relatifs aux sels de 2-styrylpyrylium et 4-styrylpyrylium; ils ont permis de dégager l'influence du groupement styryle sur la position des bandes de vibration ν_{CC} du noyau pyrylium et phényles.
- G. ARNOLD et al.(67) ont travaillé surtout sur les sels de benzopyrylium et naphtopyrylium.
- Y. MARONI-BARNAUD et al. (68) ont décrit les spectres I. R. d'une série de sels de 2,4-diarylpyrylium; ces travaux ont montré que la nature du substituant en β de l'hétéroatome influence la conjugaison entre le noyau pyrylium et le noyau phényle en position 4. De l'ensemble de ces études, il faut noter que les noyaux phényles mono substitués et les noyaux pyrylium appartiennent à la même classe de symétrie (C_{2v}) et présentent de ce fait les mêmes fréquences fondamentales de vibration (60). Il existe donc des grandes possibilités de recouvrement au niveau de leurs bandes d'absorption $\nu_{C=C}$, d'où une difficulté d'attribution des vibrations ν_{CC} .

II-2 Présentation des résultats et interprétation

Les tableaux XXIV et XXV ci-dessous regroupent les paramètres I. R. des composés étudiés.

TABLEAU XXIV: Spectres Infra-Rouge des composés 20

N°	Z'	Z	$\nu_{C=O}$ (acide)	ν_{CC}	ν_{OH}	ν_{COC}	ν_{ClO_4}	ν_{C-Cl}	ν_{C-Br}	ν_{NO_2}	ν_{C-F}
<u>20a</u>	H	H	1730 F	1634F 1595F 1585f 1530F 1500f 1459tF	3112tF	1196	1122 tF 630 m				
<u>20b</u>	CH ₃	CH ₃	1728 F	1629tF 1605F 1570m 1520F	3544tF	1199	1115 tF 625m				
<u>20c</u>	CH ₃ O	CH ₃ O	1721 F	1632F 1602F 1572F 1518m 1448F	3513tF	1172	1103 tF 626m				
<u>20d</u>	Cl	Cl	1745 F	1634m 1591F 1575tF 1519F 1509F	3116tF	1200	1122 tF 621m	733 F 657 m			
<u>20e</u>	NO ₂	NO ₂	1770 F	1633tF 1603m 1500F 1490F 1488m	3112tF	1187	1121 tF 629 m			1424m 1349t	
<u>20f</u>	F	F	1735 F	1636F 1600F 1524tF 1448F	3119tF	1193	1121 tF 628 m				1230m
<u>20g</u>	Br	Br	1740 F	1634F 1587F 1557f 1519F	3099tF	1199	1109 tF 625 m		715 F 651f		
<u>20h</u>	Br	H	1728 F	1630f 1607F 1593m 1488m	3195tF	1205	1120 tF 627 m				
<u>20i</u>	Cl	H	1736 F	1629F 1592m 1569f 1486m 1432F	3220tF	1198	1132 tF 622 m				
<u>20j</u>	Cl	CH ₃	1733 F	1635F 1590F 1528m 1489i 1439F	3400tF	1186	1123 tF 625 m	730 F 652 m			

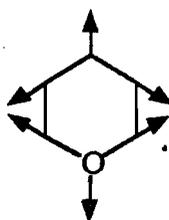
abréviations. tF: très forte; F: forte; f: faible; m: moyenne.

TABLEAU XXV: Spectres Infra-Rouge des composés 21

N°	Z'	Z	$\nu_{C=O}$ (acide)	ν_{CC}	ν_{OH}	ν_{COC}	$\nu_{ClO_4^-}$	ν_{C-Cl}	ν_{C-Br}	ν_{NO_2}
<u>21a</u>	H	H	1760F	1632F 1593m 1525F 1500F	3000F	1210F	1080tF 625m			
<u>21b</u>	CH ₃	CH ₃	1761F	1628F 1593tF 1524F 1508F 1462F	3250F	1192F	1080tF 626m			
<u>21c</u>	CH ₃ O	CH ₃ O	1762F	1639F 1591F 1539f 1511F 1464m	3500F	1178F	1096tF 624m			
<u>21d</u>	Cl	Cl	1748F	1634F 1587F 1532F 1496F 1461f	3000F	1221F	1093tF 630f 690f	735F		
<u>21e</u>	NO ₂	NO ₂	1700F	1612F 1600m 1588f 1517F 1414f	3500F	1211F	1107tF 626m			1517F 1348F
<u>21f</u>	Br	Br	1746F	1634F 1582m 1529tF 1491F	3098F	1265F	1073tF 625m		718F 657m	
<u>21g</u>	H	CH ₃	1749F	1620m 1589F 1530F 1470F 1430tF	3200F	1240F	110 622			
<u>21h</u>	H	CH ₃ O	1748F	1630f 1575F 1523F 1458m 1432F	3000F	1240F	1120tF 623m			
<u>21i</u>	Br	H	1733F	1623F 1598tF 1546F 1469F	3100F	1230F	1085tF 620m		718F 655m	
<u>21j</u>	Cl	CH ₃	1735F	1633F 1598tF 1532F 1489m 1435F	3000F	1190F	1100tF 623m 695f	734F		

abréviations. tF: très forte; F: forte; f: faible; m: moyenne.

La bande de vibration ν_{CC} du cation pyrylium située entre 1630 et 1600 cm^{-1} correspond au mode de vibration schématisé ci-dessous:



Dans la littérature **Á. T. BALABAN** et al. (66) ont situé cette vibration ν_{CC} à 1620 cm^{-1} et on observe un déplacement vers le rouge lorsque le noyau est substitué.

Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature puisque cette vibration est observée autour de 1625 cm^{-1} . On observe les bandes de vibration $\nu_{C=O}$ autour de 1750 cm^{-1} et les bandes ν_{OH} vers 3250 cm^{-1} . Dans la première partie de ce travail nous avons déjà évoqué le problème de décarboxylation des sels de 2-carboxypyrylium en fonction de la température. En effet par chauffage on a facilement une décarboxylation de ces composés. La spectrométrie I.R. nous a permis de faire une étude de la décarboxylation de la fonction acide en fonction de la température du milieu de synthèse; en témoigne la figure 15 ci-dessous.

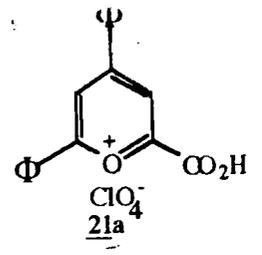
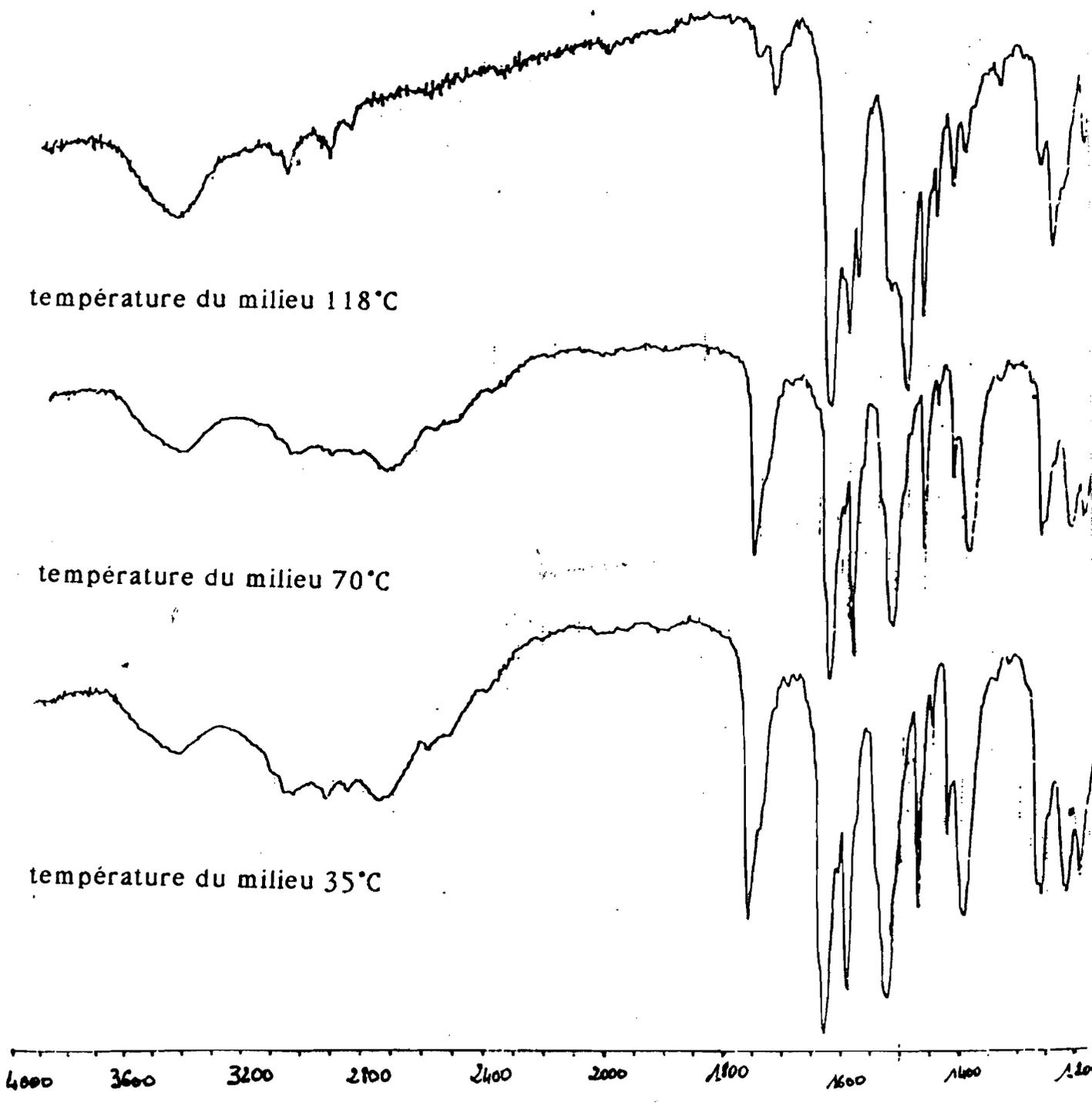


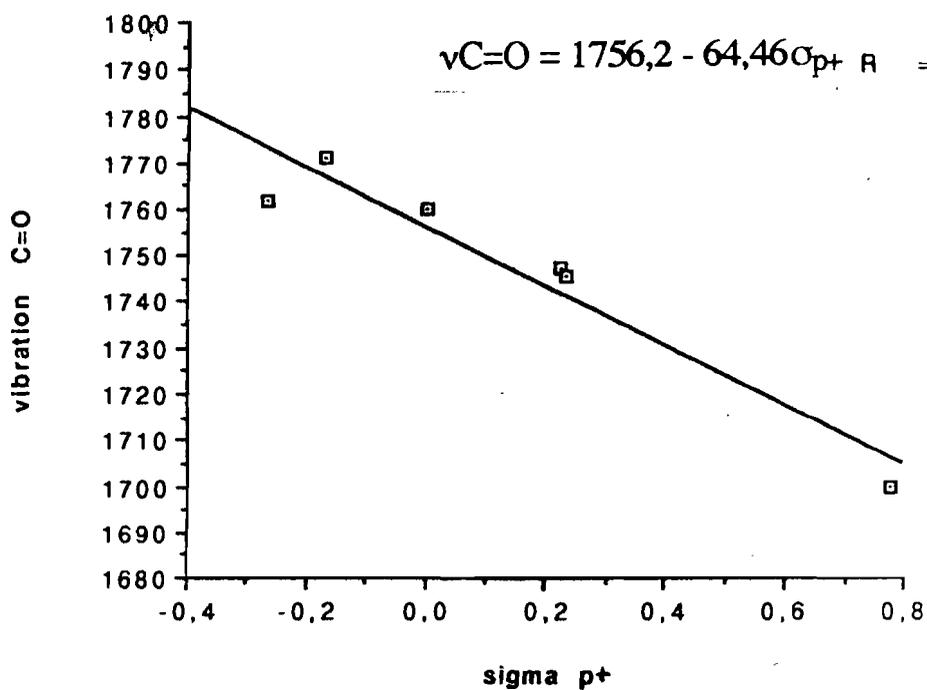
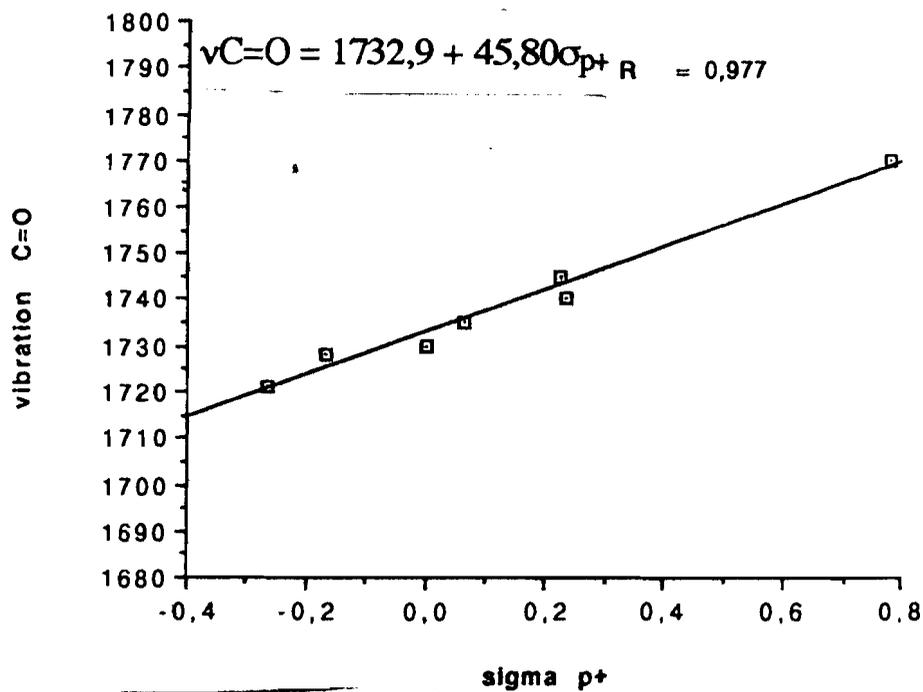
Figure 15: Influence de la température sur la fonction carboxyle de 21a



On constate par cette figure l'évolution des bandes de vibration $\nu_{C=O}$ et ν_{OH} du groupement carboxylique en fonction de la température. Pour cela nous avons effectué la synthèse à différentes températures et réalisé les spectres Infra-Rouge des composés obtenus. On remarque effectivement l'absence des vibrations de la fonction acide lorsque la synthèse est faite à la température d'ébullition de l'acide acétique (118°).

Enfin on constate une assez bonne corrélation de $\nu_{C=O}$ en fonction de σ_{p+} de Hammett. Pour les sels de 4-carboxypyrylium 20, plus les substituants sont électro-attracteurs et plus $\nu_{C=O}$ est élevée. Par contre on observe le phénomène inverse au niveau des sels de 2-carboxypyrylium 21. Ces observations sont illustrées par les graphes des figures ci-dessous.

Figures 16 et 17 Courbes de corrélations $\nu_{C=O}$ en fonction de σ_{p+} des composés 20 et 21



On remarque effectivement que la première courbe a une pente positive tandis que pour la seconde elle est négative. Cela est probablement dû à un changement fondamental de vibration à cause de la différence de symétrie des deux types de composés.

IV Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire

IV-1 Rappels bibliographiques

Dans le domaine de la Résonance Magnétique Nucléaire, les travaux réalisés sur les sels de pyrylium sont également importants. On peut citer par exemple ceux de:

- M. SIMALTY et al.(69) relatifs à l'étude par RMN des sels de pyrylium notamment sur la barrière de rotation des sels d'aminopyrylium;
- A.T. BALABAN (70) relatifs à l'étude par la R.M.N. du ^{13}C des sels de pyrylium diversement substitués;
- F.FARCASIU et S. SHARMA (71) qui portent sur les sels de pyrylium disubstitués en position 2 et 6;
- E. TAPSOBA (72) relatifs à l'étude de la structure par RMN du ^1H des sels de benzocycloalca[1,2-b]pyrylium.

Le problème majeur que nous avons rencontré est la faible solubilité de la plupart des composés étudiés ce qui entrave les analyses spectrométriques.

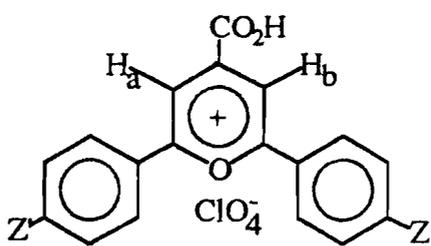
IV-2 Résultats et discussions

IV-2.1 Résonance Magnétique Nucléaire du proton

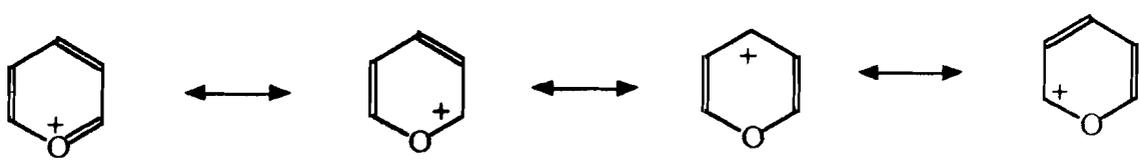
Les spectres R.M.N. ont été réalisés sur un spectromètre Bruker AC 80 et/ou sur spectromètre Bruker AMX 400, en solution dans un mélange Acétonitrile- d_3 Diméthylsulfoxyde- d_6 (3/1) avec le T.M.S. comme référence interne.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton des sels de carboxypyrylium ont permis de confirmer la structure et de noter l'influence des substituants sur les protons du noyau pyrylium. Mais leur exploitation demeure peu aisée car hors mis le proton acide, tous les autres (noyaux pyrylium et phényle) résonnent dans la même zone (8-9 ppm) souvent sous forme de massifs mal résolus. En général les protons des noyaux phényles apparaissent

sous forme de massif autour de 8 ppm; pour les sels de 4-carboxypyrylium les deux protons H_a et H_b du noyau pyrylium apparaissent ensemble sous forme de singulet vers 9 ppm et cela quelque soit la nature des substituants X et Z portés par les deux noyaux phényles, comme l'indique les spectres des composés 20a et 20i indiqués ci-dessous; la substitution en para des noyaux phényles par des groupements différents (Z ≠ X) ne permet donc pas de distinguer H_a et H_b. Cette observation se justifie très bien par les différentes formes mésomères du noyau pyrylium.

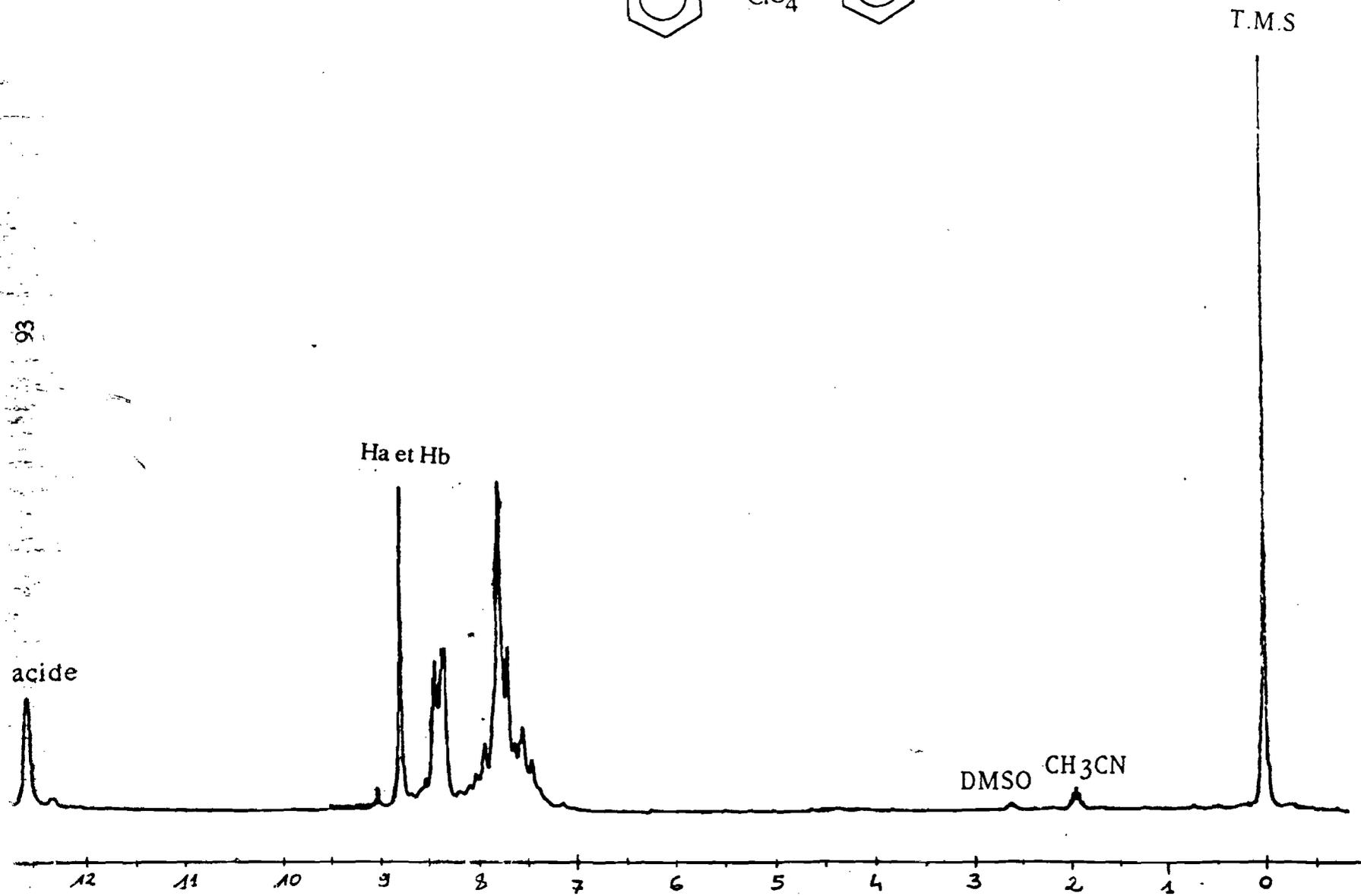
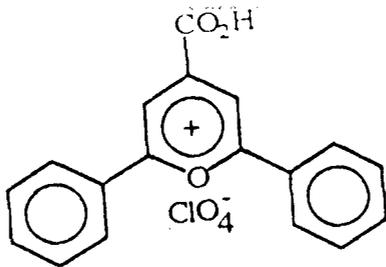


Formes mésomères possibles:



Comme on le constate, les positions 3 et 5 effectivement ont des sites à densité électronique plus importante que les autres sites du cycle pyrylium; donc l'effet de substitution modifie donc très peu les charges nettes de ces positions d'où des déplacements chimiques très proches voire identiques pour les protons H_a et H_b. Par contre en ce qui concerne les sels de 2-carboxypyrylium, les protons du noyau pyrylium ont des déplacements chimiques différents.

Figure 18 : Spectre R.M.N. du proton de 20a



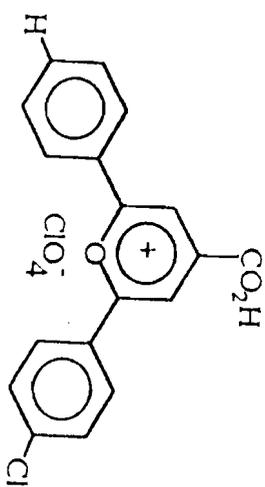


Figure 19 Spectre R. M. N. du proton de 20e

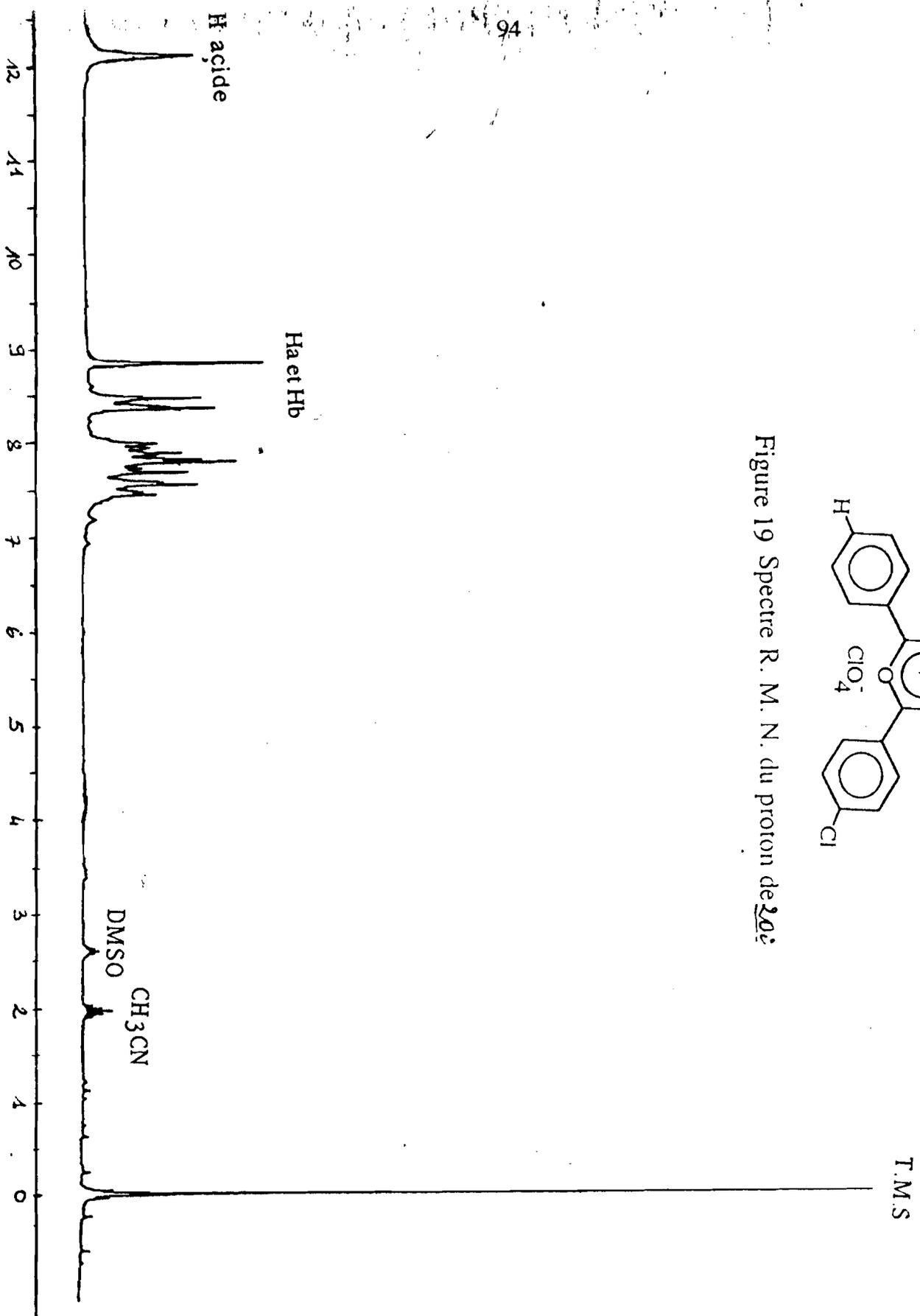
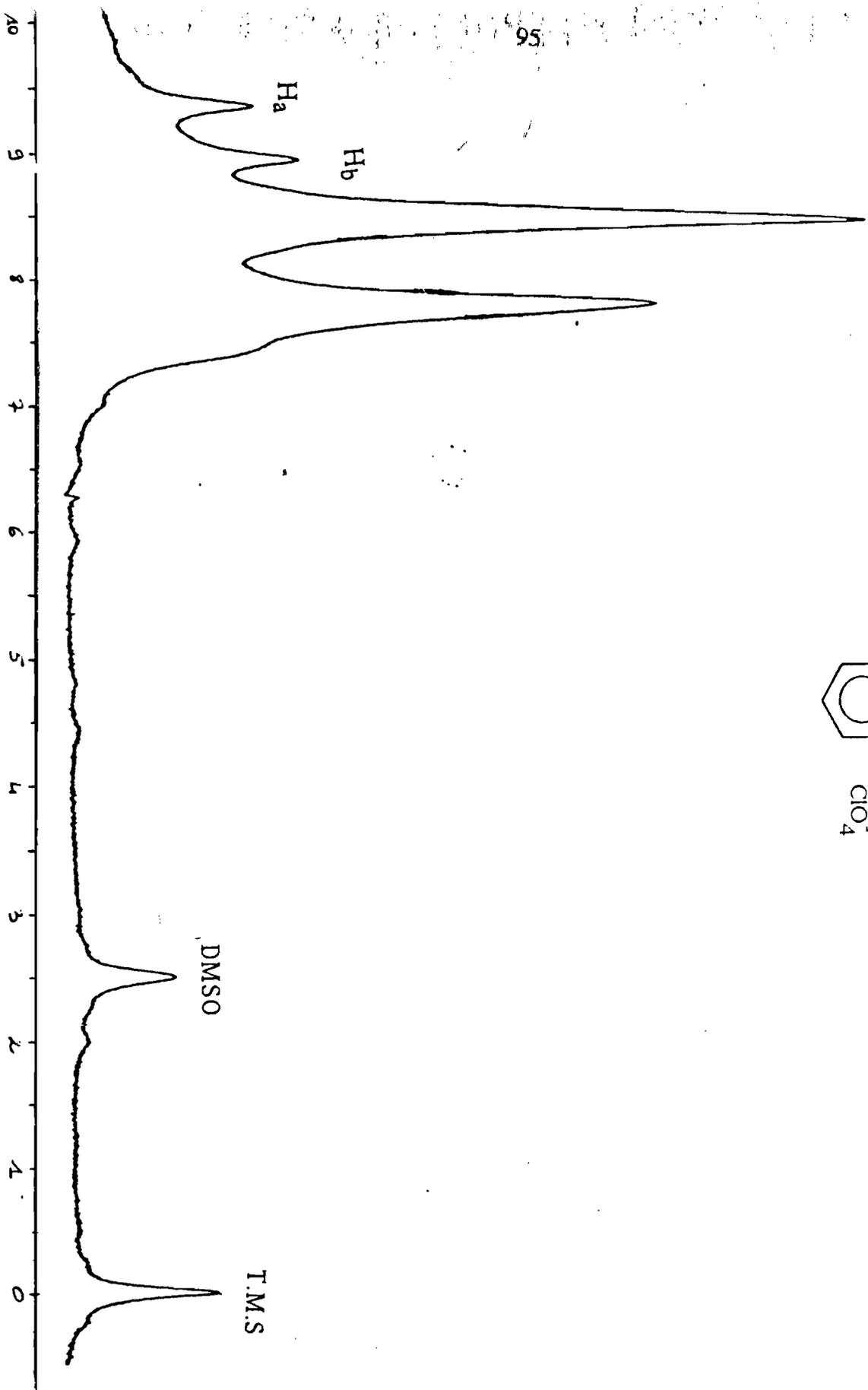
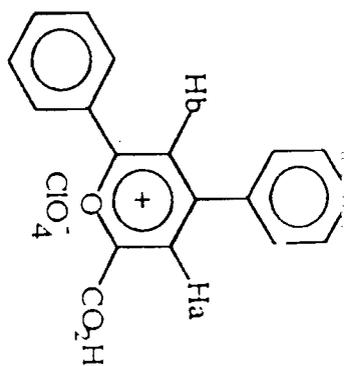


Figure 20 Spectre R.M.N. du proton de 21a



La figure 20 ci-dessus représente le spectre R.M.N. du proton de 21a; on remarque effectivement deux singulets autour de 9 ppm. Le proton H_a à 9,36 ppm tandis que le proton H_b apparaît à 8,94 ppm.

Tous ces résultats sont en bon accord avec les résultats des calculs AM1. En effet en considérant que le déplacement chimique de chaque proton dépend fortement de la densité électronique autour de ce dernier on remarque que dans le cas des sels de 4-carboxypyrylium les charges des protons H_a et H_b sont très voisines; elles sont respectivement de 0,2270 et 0,2285 tandis que dans le cas des sels de 2-carboxypyrylium elles sont assez différentes: 0,2272 et 0,2159.

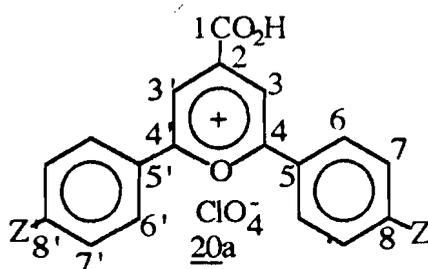
IV-2.2 Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

IV-2.2.1 Présentation des résultats

Cette partie sera consacrée exclusivement aux sels de 4-carboxypyrylium en raison de la très faible solubilité des sels de 2-carboxypyrylium dans les solvants de travail. Pour des raisons de commodité, nous avons adopté une méthode non conventionnelle de numérotation des carbones des molécules pour présenter les résultats dans cette partie du travail.

Le tableau XXVI ci-dessous regroupe les paramètres ¹³C des sels de 4-carboxypyrylium.

TABLEAU: XXVI



	<u>20a</u>	<u>20b</u>	<u>20c</u>	<u>20d</u>	<u>20e</u>	<u>20f</u>	<u>20g</u>	<u>20h</u>	<u>20i</u>	<u>20j</u>
C ₁	173,25	174,57	174,62	174,00	172,30	173,98	174,29	173,32	173,48	173,15
C ₂	155,23	154,88	152,18	163,00	169,03	167,59	165,85	158,21	156,80	160,22
C ₃	117,73	116,18	114,00	129,10	130,26	125,99	127,77	119,14	117,11	120,00
C _{3'}	117,73	116,18	114,00	129,10	130,26	125,99	127,77	120,12	118,06	121,78
C ₄	162,22	162,14	161,09	168,8	172,30	169,98	162,32	163,63	161,27	161,55
C _{4'}	162,22	162,14	161,09	168,8	172,30	169,98	162,32	167,53	167,51	168,23
C ₅	128,35	126,82	120,04	129,26	129,57	155,75	128,38	132,41	129,73	130,47
C _{5'}	128,35	126,82	120,04	129,26	129,57	155,75	128,38	127,32	130,26	128,14
C ₆	129,84	132,01	131,11	129,98	136,94	133,72	134,56	130,01	132,12	131,60
C _{6'}	129,84	132,01	131,11	129,98	136,94	133,72	134,56	129,53	130,15	129,95
C ₇	128,85	130,31	115,00	129,26	130,76	133,62	131,83	128,57	128,41	128,23
C _{7'}	128,85	130,31	115,80	129,26	130,76	133,62	131,83	129,91	129,18	131,16
C ₈	135,85	150,00	133,33	139,34	137,34	162,50	132,91	132,44	129,58	146,72
C _{8'}	135,85	150,00	133,33	139,34	137,34	162,50	132,91	142,50	125,28	140,21
CH ₃		22,18								22,23
CH ₃ O			55,36							

Toutes ces attributions sont corroborées par des séquences D.E.P.T. (135). Lorsque les substituants Z et Z' sont identiques on observe une symétrie totale de la molécule; ainsi les carbones, C₃ et C_{3'}; C₄ et C_{4'}; C₅ et C_{5'}; C₆, et C_{6'}; C₇ et C_{7'} et C₈ et C_{8'} ont deux à deux les mêmes déplacements chimiques. Par

contre lorsque les substituants Z et Z' sont différents il n'existe plus aucune similitude au niveau des déplacements chimiques des différents carbones.

IV-2.2.2 Discussions

Cette discussion des résultats des spectres RMN de ^{13}C concernera essentiellement les carbones du cycle pyrylium et celui de la fonction acide. Ce dernier subit une légère variation en fonction de la nature des substituants en para des noyaux phényles. En effet plus Z et (ou) Z' est de caractère électro-donneur plus C_1 est déblindé par rapport au cas où $\text{Z} = \text{Z}' = \text{H}$. Ce déblindage est encore plus important lorsque Z et Z' sont de nature identique. Inversement les substituants électro-attracteurs ont un effet de blindage sur le C_1 . Ces observations sont en accord avec les calculs AM1. En effet on constate que la densité électronique du C_1 décroît avec le pouvoir électro-donneur du substituant. Le même constat se fait au niveau des carbones C_2 et C_3 . Par contre au niveau des carbones C_4 et C_4' on observe une évolution contraire des déplacements chimiques et des densités électroniques. Ces résultats sont en accord avec les travaux de F. FARCASIU et al.(71) réalisés pour l'étude de l'effet des substituants sur les déplacements chimiques des carbones du noyau pyrylium des sels de pyrylium 2,6-disubstitués.

Figure 21 Spectre de R.M.N. du ^{13}C de

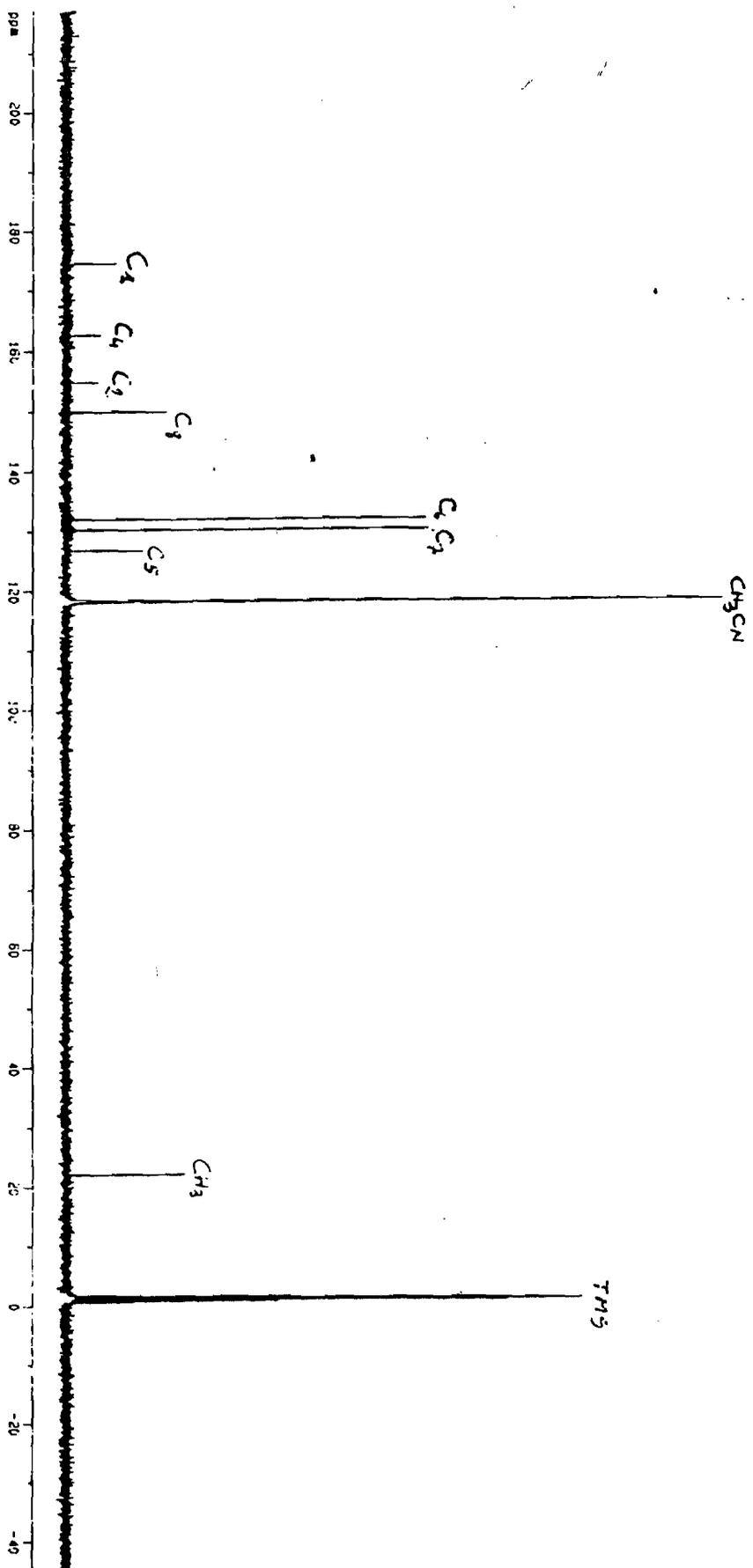
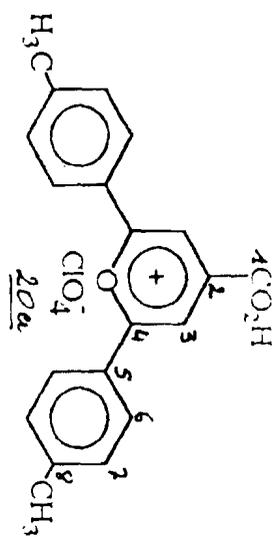
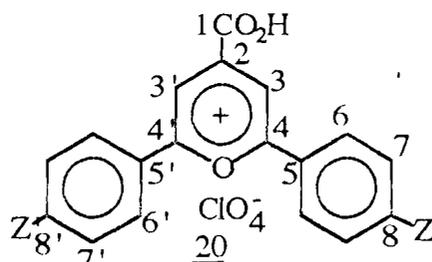


TABLEAU XXVII: Charge nette totale (et densité électronique) des carbones du noyau pyrylium des composés 20, ces résultats sont obtenus par calculs AM1.



	<u>20a</u>	<u>20b</u>	<u>20c</u>	<u>20d</u>	<u>20e</u>	<u>20f</u>	<u>20g</u>
C1	0,3268 (3,6733)	0,3269 (3,6731)	0,3271 (3,6729)	0,3264 (3,6736)	0,3252 (3,6748)	0,3262 (3,6738)	0,3263 (3,6737)
C2	0,0689 (3,9311)	0,0673 (3,9327)	0,0665 (3,9335)	0,0698 (3,9302)	0,0762 (3,9238)	0,0701 (3,9299)	0,0704 (3,9296)
C3	-0,1604 (4,1604)	-0,1615 (4,1615)	-0,1647 (4,1647)	-0,1583 (4,1583)	-0,1519 (4,1519)	-0,1584 (4,1584)	-0,1577 (4,1577)
C3'	-0,1650 (4,1650)	-0,1661 (4,1661)	-0,1672 (4,1672)	-0,1629 (4,1629)	-0,1563 (4,1563)	-0,1630 (4,1630)	-0,1623 (4,1623)
C4	0,2116 (3,7885)	0,2147 (3,7853)	0,2218 (3,7782)	0,2107 (3,7893)	0,2000 (3,8000)	0,2127 (3,7873)	0,2085 (3,7915)
C4'	0,2138 (3,7862)	0,2171 (3,7829)	0,2234 (3,7766)	0,2132 (3,7868)	0,2019 (3,7981)	0,2151 (3,7849)	0,2107 (3,7893)

D'une manière générale en comparant le déplacement chimique et la charge nette de chaque carbone du noyau pyrylium, on constate que les deux paramètres ont la même évolution. Ceci est illustré par les courbes de corrélation des figures 23, 24, 25, et 26 ci-dessous.

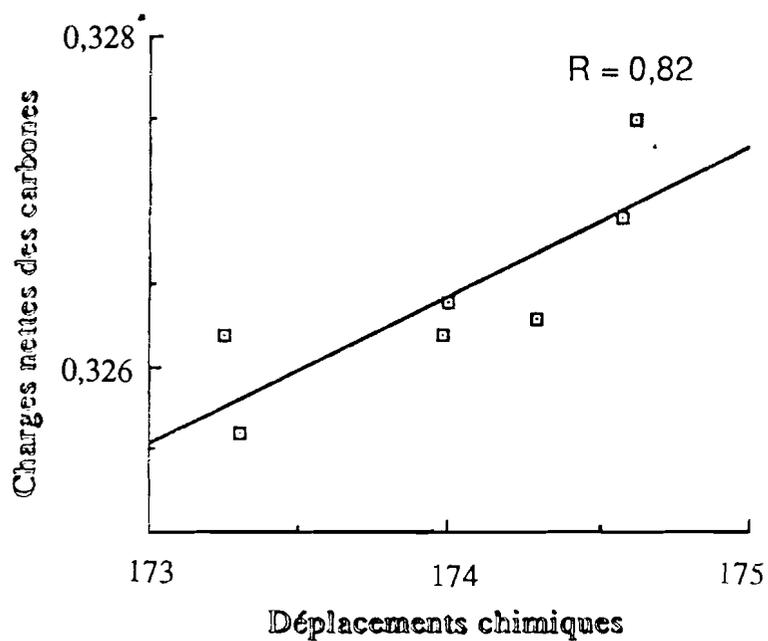
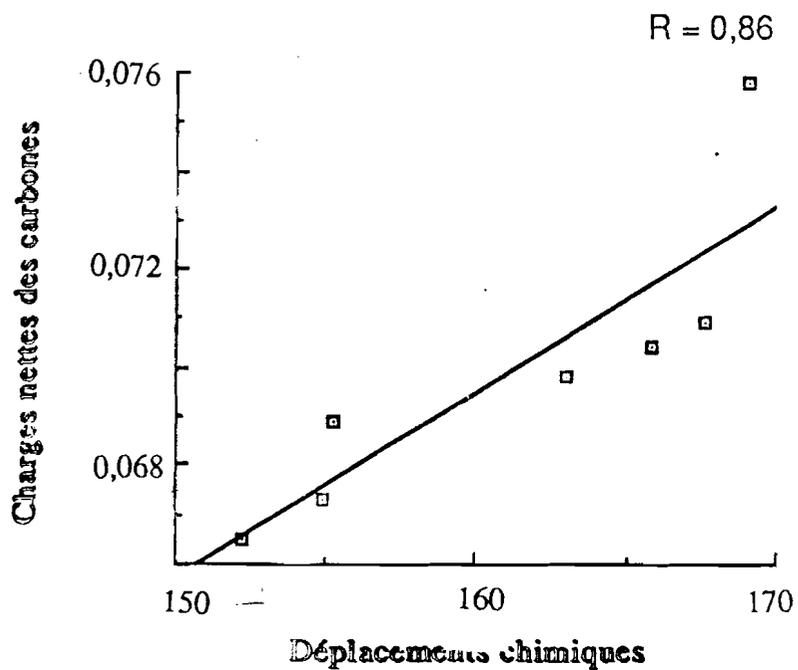
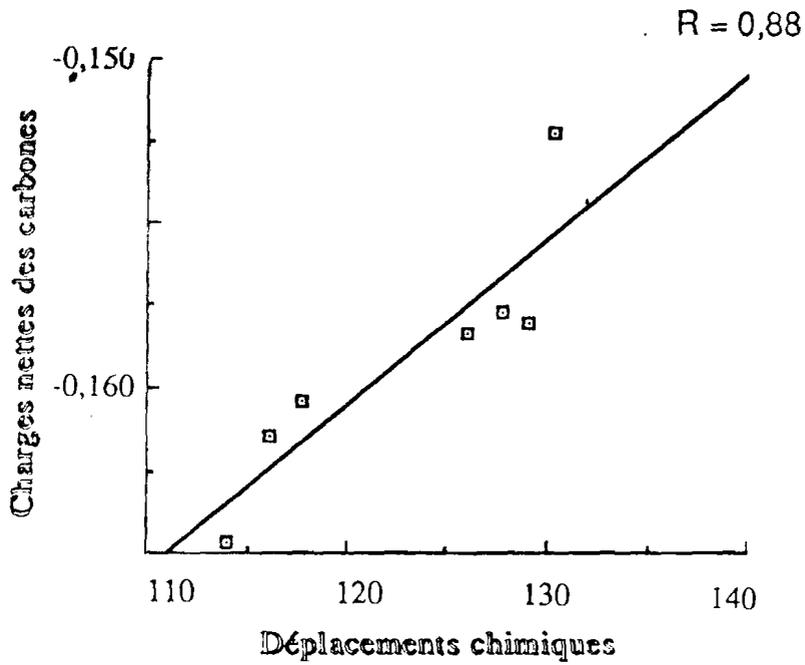
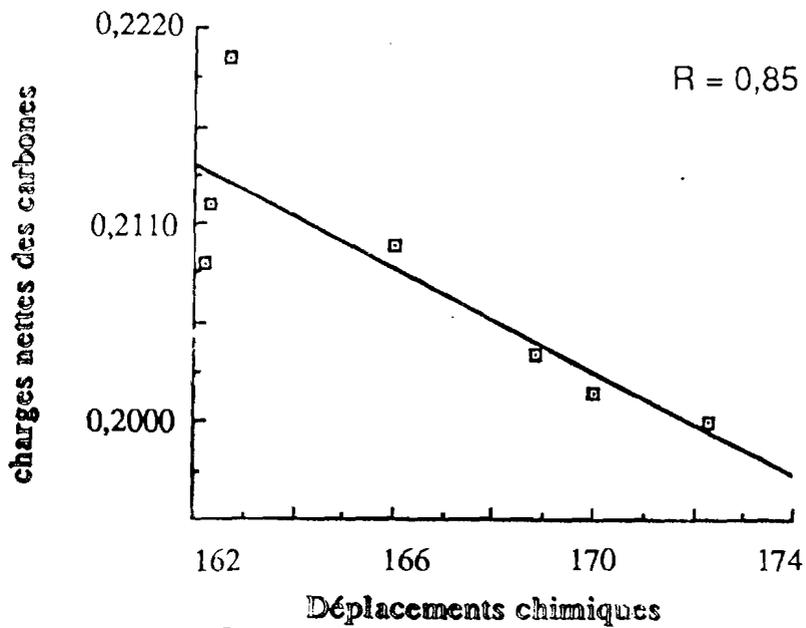
Figure 23 : Courbe de corrélation des charges en fonction des δC_1 Figure 24 : Courbe de corrélation des charges en fonction des δC_2 

Figure 25 : Courbe de corrélation des charges en fonction des δC_3 Figure 26 : Courbe de corrélation des charges en fonction des δC_4 

Ainsi on constate une bonne corrélation entre les déplacements du C_1 (fonction acide), C_2 , C_3 et C_4 en fonction de leur charge nette.

Bien que ces corrélations ne soient pas très bonnes on peut tout de même admettre que les déplacements chimiques de ces carbones et leur charge (obtenue par calcul AM1) évoluent dans le même sens pour la plupart.

Pour les carbones 4 et 4' les charges nettes et les déplacements chimiques évoluent en sens contraires; en effet on constate que plus la charge sur le carbone est négative plus le carbone est déblindé. C'est certainement pour cette raison, que dans ce cas, la droite de corrélation a une pente négative.

V Conclusion

A travers l'étude spectrale des sels de carboxypyrylium nous avons non seulement vérifié certaines propriétés déjà signalées, mais aussi mis en valeur d'autres propriétés non moins importantes.

En spectrométrie U.V/Visible nous observons un important effet de solvant sur l'absorption des composés étudiés.

A l'aide des spectres I. R. nous avons à partir de l'évolution des bandes de vibration $\nu_{C=O}$ des deux types de composés étudiés, suggérer deux modes de vibration totalement différents pour ces composés. Aussi par cette technique nous avons mis en évidence la décarboxylation des composés 21 par l'élévation de température. En résonance magnétique nucléaire malgré certaines difficultés nous avons confirmé la structure des composés étudiés, nous avons aussi montré la corrélation entre les déplacements chimiques et les charges nettes des carbones.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres I.R. des composés ont été réalisés sous forme de KBr sur un appareil PERKIN ELMER 843 (FA.S.T. Université de Ouagadougou) et sur un appareil à transformée de FOURIER NICOLET 20 SX (FA.S.T. Université Nationale de Côte d'Ivoire).

Les spectres UV/VISIBLE sont réalisés sur un appareil PERKIN ELMER 550 S Les solvants utilisés (acétonitrile et dichlorométhane) sont de qualité UVASOL et ont été utilisés directement.

Les spectres de fluorescence ont été réalisés en solution dans l'acétonitrile (UVASOL) sur un spectrofluorimètre Perkin-Elmer MPF 44B.

Les spectres R.M.N ^1H , COSY et ^{13}C sont réalisés dans un mélange $\text{CD}_3\text{CN}/\text{DMSO}(3/1)$ sur un appareil BRUKER AC 80; (laboratoire de chimie de l'Université de Ouagadougou) et sur un appareil BRUKER AMX 400 (Service commun inter universitaire de R.M.N. à l'Université de Provence Marseille I).

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil Electrothermal. Les calculs H.M.O. ont été réalisés grâce au concours précieux de Monsieur le Professeur Y.T. N'GUESSAN. Les calculs AM1 ont été réalisés au centre de calculs de la faculté d'AIX Marseille I par un programme Ampac 2.14, grâce à Monsieur le Professeur J.P. AYCARD.

Synthèse des δ -dicétones:selon la littérature(43)

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant à air on introduit 30 ml d'éthanol absolu, 0,05 mole d'acétophénone et 0,025 mole d'acide glyoxylique monohydraté. Après dissolution on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de soude 10%. On a d'abord la formation d'un précipité de sel de glyoxylate puis redissolution et enfin apparition d'une coloration jaune. On arrête l'addition de soude et on agite pendant 2 h. On évapore l'excès d'éthanol et on acidifie le milieu à l'aide d'acide sulfurique 10%. La dicétone précipite, la recristallisation se fait dans l'éthanol.

Synthèse des δ -dicétones par la réaction de MICHAEL.

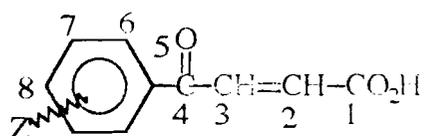
Dans un ballon de 250ml muni d'un réfrigérant placer 1/100 de mole de l'acide β -benzoylacrylique, 1/100 (plus 10% d'excès) de mole d'acétophénone (ou dérivé) et 10ml d'éthanol anhydre; ajouter ensuite 1/100 de mole d'éthoxy de sodium (plus 10% d'excès); laisser agiter et suivre l'évolution de la réaction à l'aide de la chromatographie sur couche mince (adsorbant: silice, éluant: acétate d'éthyle). A la fin de la réaction, acidifier le milieu (H_2SO_4 10%). Il se forme alors une masse huileuse qui se cristallise par la suite; essorer et recristalliser dans l'éthanol.

Synthèse des acides β -benzoylacryliques

Dans un tricol de 500 ml muni d'un agitateur mécanique et d'un système pour piéger l'acide chlorhydrique qui se dégage au cours de la réaction, placer 50 ml de benzène fraîchement purifié et 1/10 mole de chlorure d'aluminium. Dans une ampoule à brome placer 1/10 mole d'anhydride maléique dissout dans du benzène et l'adapter au tricol. Tout en agitant verser doucement le contenu de l'ampoule à brome dans le ballon, refroidir dans un bain de glace si le milieu s'échauffe excessivement. A la fin de l'addition chauffer au reflux du benzène pendant deux heures environ. Refroidir à température ambiante puis hydrolyser dans un bécher contenant 200g de glace et 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, le produit cristallise. La recristallisation se fait dans un minimum d'acétate d'éthyle. La pureté peut être vérifiée par chromatographie sur couche mince (éluant: acétate d'éthyle; adsorbant: silice).

Les résultats sont regroupés dans le tableau XV ci-dessous.

TABLEAU XV: résultats expérimentaux

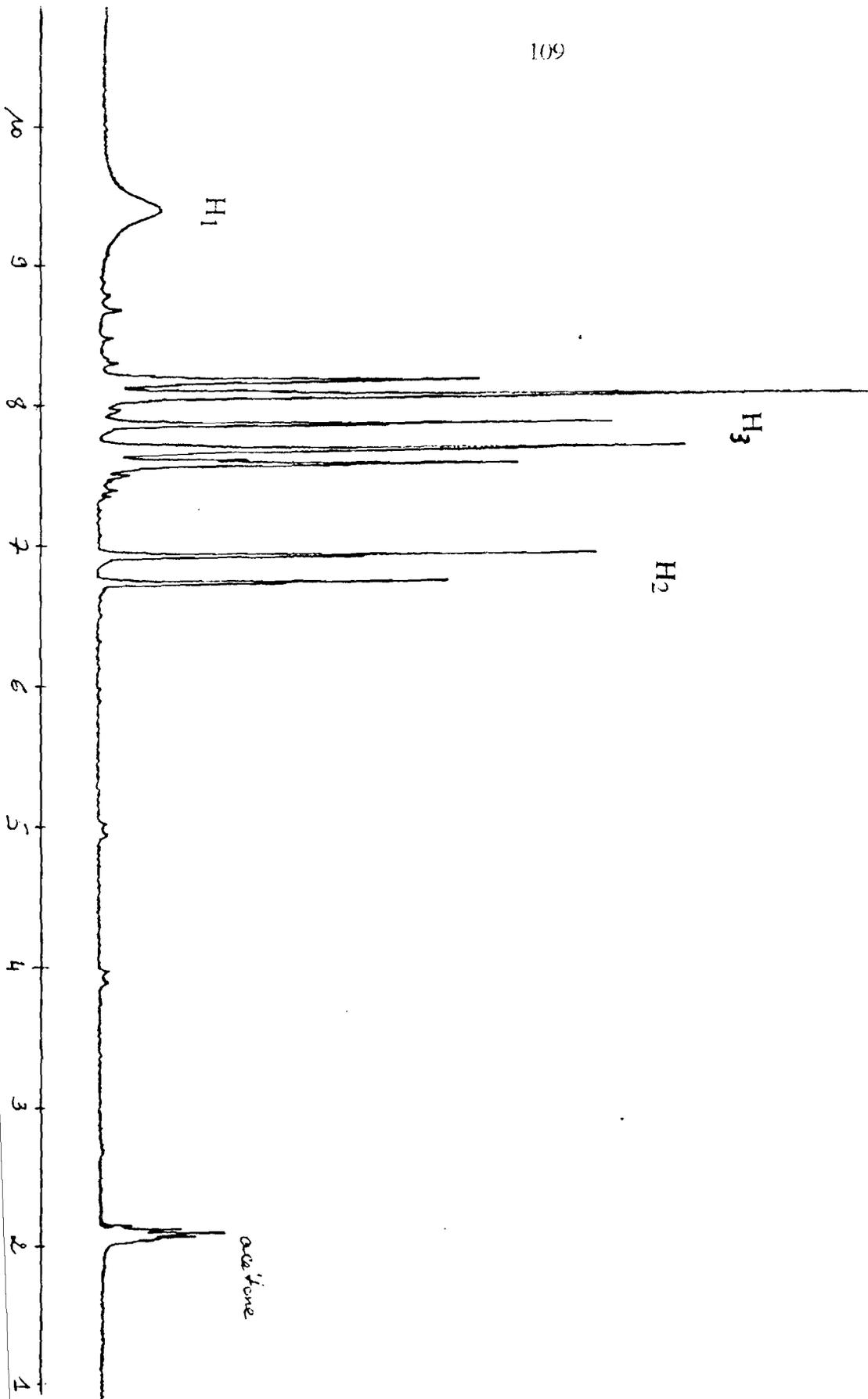
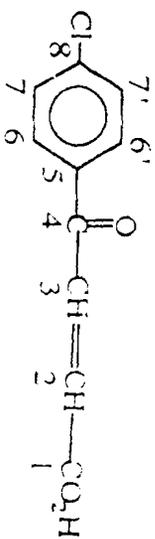


34

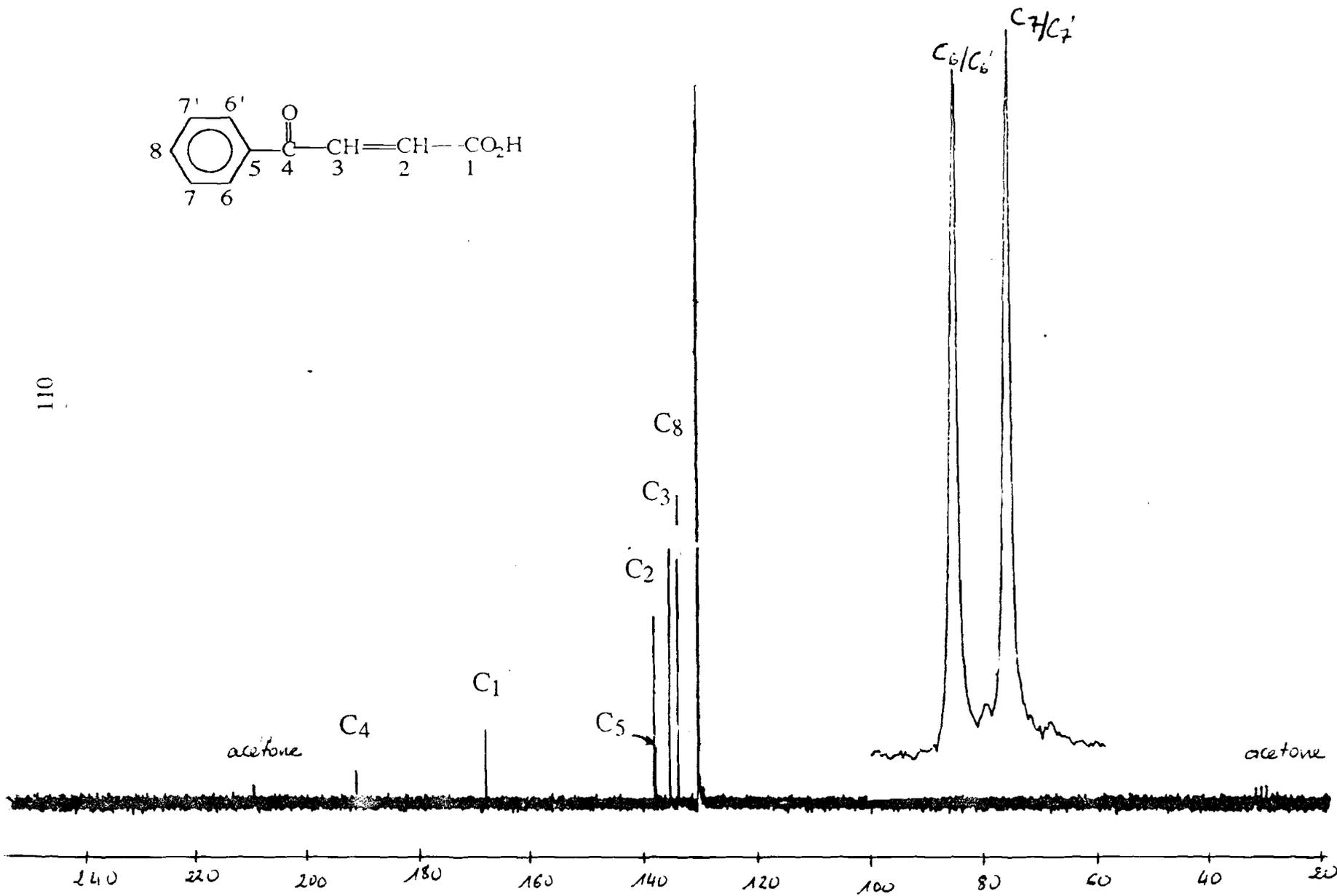
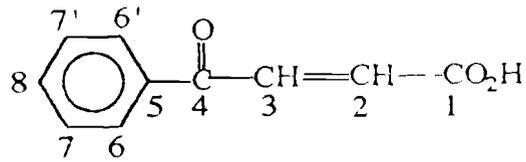
Z	Rdt (%)	P.F. (°C)	R.M.N. ¹ H	R.M.N. ¹³ C
H	93	110	H(acide): 9,6(s) 1H H ₂ : 6,88 (d) 1H H ₃ : 7,8 (d) 1H JH ₂ -H ₃ 12,3 Hz Ph: 7,9(m) 5H	C ₁ : 167,10 C ₂ : 134,83 C ₃ : 133,36 C ₄ : 190,53 C ₅ : 133,21 C ₆ : 129,42 C ₇ : 128,84 C ₈ : 131,86
CH ₃	90	174	H(acide): 9,5 (s) 1H H ₂ : 6,88 (d) H ₃ : 7,90 (d) JH ₂ -H ₃ : 11,4 Hz Ar: 7,8 (m) 2H, 8(m) 2H CH ₃ : 2,4 (s) 1H	C ₁ : 166,95 C ₂ : 130,28 C ₃ : 130,01 C ₄ : 189,25 C ₅ : 133,26 C ₆ : 130,42 C ₇ : 120,88 C ₈ : 133,71
CH ₃ O	89	149	H(acide): 9,7(s) 1H H ₂ : 6,8 (d) 1H H ₃ : 7,95 (d) 1H JH ₂ -H ₃ : 12,4 Hz Ar: 7,8(m) 2H, 8,1(m) 2H CH ₃ O: 3,85(s) 1H	C ₁ : 166,45 C ₂ : 129,32 C ₃ : 128,57 C ₄ : 189,18 C ₅ : 131,19 C ₆ : 129,42 C ₇ : 118,22 C ₈ : 134,16
Cl	92	163	H(acide): 9,7 (s) 1H H ₂ : 6,80 (d) 1H H ₃ : 7,75 (d) 1H JH ₂ -H ₃ : 12 Hz Ar: 7,6(m) 2H, 8,1(m) 2H	C ₁ : 166,63 C ₂ : 136,91 C ₃ : 133,36 C ₄ : 189,54 C ₅ : 140,15 C ₆ : 131,06 C ₇ : 129,71 C ₈ : 142,65
F	90	159	H(acide): 9,6 (s) 1H H ₂ : 6,82 (d) 1H H ₃ : 7,6 (d) 1H JH ₂ -H ₃ : 12 Hz Ar: 7,6 (m) 4H, 8 (m) 4H	C ₁ : 167,04 C ₂ : 133,18 C ₃ : 132,44 C ₄ : 191,91 C ₅ : 135,01 C ₆ : 133,12 C ₇ : 128,86 C ₈ : 138,17

Br	91	160	H(acide): 9,68 (s) 1H H ₂ : 6,6 (d) 1H H ₃ : 7,65 (d) 1H J _{H2-H3} : 11,34 Hz Ar: 7,5(m) 2H, 7,9(m) 2H	C1: 168,01 C2: 132,107 C3: 131,78 C4: 190,90 C5: 134,51 C6: 129,42 C7: 128,84 C8: 137,06
----	----	-----	---	---

Spectre R. M. N. du proton de



Spectre R. M. N. du ^{13}C de



~~BRUKER~~

DATE 2-2-93
 TIME 9:24

SF 20.149
 SFC 20.150
 SY 20.0
 O1 1840.000
 S1 65536
 TD 40960
 SW 4854.369
 HZ/PT .148

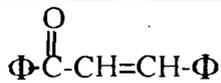
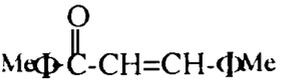
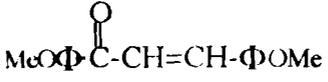
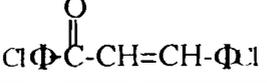
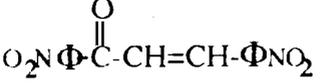
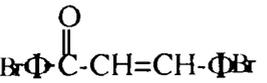
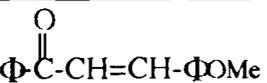
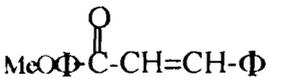
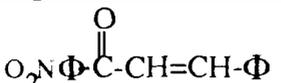
PW 3.7
 RD 0.0
 AQ 4.219
 RG 320
 NS 214
 TE 297

FW 6100
 O2 1840.000
 DP 15H PQ

LB 0.0
 GB 0.0
 CX 24.00
 CY 13.00
 F1 256.937P
 F2 17.904P
 HZ/CH 200.679
 PPM/CH 9.960
 SR -931.19

Synthèse de chalcones

Dans un erlen de 500 ml mettre 1/10 de mole de l'aldéhyde aromatique, 1/10 de mole de la cétone et 200 ml d'éthanol et agiter jusqu'à dissolution. Ajouter ensuite 20 ml de KOH 10%, on observe alors une évolution de la coloration. Au bout d'une heure d'agitation le mélange est refroidit dans un bain de glace. La chalcone cristallise quelques instant après, si on amorce la cristallisation par addition de quelques millilitres d'eau distillée. La recristallisation se fait dans un minimum d'éthanol. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

STRUCTURE	RENDEMENT(%)	P.F. (°C)	λ_{\max} (nm)
	69	55	310
	62	130	325
	58	110	318
	78	160	323
	54	192	320
	84	188	315
	52	78	333
	88	96	320
	50	138	318

Synthèse des perchlorates de 2-carboxypyrylium

Dans un ballon de 250 ml placer 1/100 de mole de chalcone, 2/100 de mole d'acide pyruvique, 25 ml d'acide acétique et 4 ml d'acide perchlorique 71%. Ce mélange est agiter jusqu'à ce qu'on observe un précipité (2 à 5 h). Essorer et

laver abondamment avec de l'éther diéthylique anhydre.

Synthèse des perchlorates de 4-carboxypyrylium

Dans un ballon de 250 ml placer 1/100 de mole de dicétone, 4 g de perchlorate de trityle et 25 ml d'acide acétique. Porter le tout au reflux pendant 15 mn environ et refroidir à température ambiante. Le produit précipite ou le faire en ajoutant quelques ml d'éther anhydre. La recristallisation se fait dans l'acide acétique ou dans un mélange acide acétique-nitrométhane.

Synthèse de bromures de pyrylium (38)

A 20 cm³ d'une solution acétique bouillante de 0,005 mole de δ -dicétone sont ajoutées goutte à goutte 0,005 mole de brome en solution dans l'acide acétique glacial. Le chauffage à reflux en solution dans l'acide acétique est maintenu jusqu'à la fin du dégagement de l'acide bromhydrique. Après refroidissement, les cristaux colorés de bromures de pyrylium sont essorés et recristallisés dans l'acide acétique ou le mélange acide acétique-nitrométhane.

Synthèse des périodures de pyrylium(38)

0,005 mole de δ -dicétone et 0,01 mole d'iode sont chauffées à reflux dans 25 cm³ d'acide acétique glacial. Au refroidissement, les cristaux foncés, à l'aspect de paillettes d'iode sont essorés et recristallisés dans l'acide acétique seul ou en présence de nitrométhane.

Le monoiodure correspondant peut être obtenu par recristallisation dans l'éthanol saturé de soufre.

Synthèse du perchlorate de trityle

Le réactif a été préparé par action de l'acide perchlorique (71%) sur le triphénylméthanol dans l'anhydride acétique selon la méthode de H. J. HAUDEN et al. (73).

CONCLUSION GENERALE

Nous nous proposons dans ce travail d'étudier la formation et la structure des sels de pyrylium à fonction acide carboxylique en position 2 et 4 du noyau pyrylium.

Notre choix s'est porté sur les sels de 2,6-diaryl-4-carboxypyrylium 20 et de 4,6-diaryl-2-carboxypyrylium 21. Pour ce qui est des sels de 4-carboxypyrylium la méthode de synthèse nous a amené à effectuer l'étude de la formation des δ -dicétones (1,5-diaryl-3-carboxy-1,5-pentanediones). Pour cela nous avons mis au point une nouvelle voie de synthèse avec une amélioration des rendements.

Des deux séries des sels de carboxypyrylium obtenues nous avons procédé à une étude conformationnelle à l'aide de calculs semi-empiriques AM1. Cette méthode nous a permis de déterminer les paramètres géométriques (angles valenciel, longueur de liaison ...) et électroniques (charges nettes sur les différents sites, potentiel d'ionisation, ...); les conformations de plus basse enthalpie des composés étudiés ont été déterminées; ainsi:

- pour les sels de 4-carboxypyrylium la conformation de plus basse enthalpie de formation est obtenue lorsque le groupement carboxyle et le noyau pyrylium sont dans le même plan, les deux noyaux phényles doivent par contre former des angles dièdres $\Phi_1 = 14^\circ$ et $\Phi_1 = 165^\circ$ avec le plan du noyau pyrylium.
- pour les sels de 2-carboxypyrylium il faut également que le noyau pyrylium et le groupement carboxyle soit dans le même plan alors que les noyaux phényles doivent former des angles dièdres $\Phi_1 = \Phi_1 = 150^\circ$

Le calcul des charges nettes a permis d'estimer l'acidité des composés et de les classer en fonction des substituants sur les noyaux phényles.

L'étude des propriétés spectrales UV-Visible, I.R, RMN du ^1H et du ^{13}C nous a conduit à des résultats en bon accord avec ceux des calculs théoriques obtenus par la méthode AM1 qui s'avère ainsi un bon outil de modélisation de structures complexes et polaires comme les sels de pyrylium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) S. VON KOSTANECKI et G. ROSSBACH
Ber. 29; 1488; (1896)

- 2) a- A. T. BALABAN A.; DINCULESCU; G.N. DOROFENKO; G.W. FISCHER; A.V. KOBLIK; V.V. MERZHERITSKII; W. SCHROTH
Advances in heterocyclic chemistry supplement 2: Pyrylium salts synthesis, reactions and physical properties; Academic press (New-York); (1982)
b- K. DIMROTH et K. H. WOLF;
newer methods of preparative organic chemistry; Academic press; (New-York); vol. 3; 357; (1964)

- 3) M. SIMALTY
Bull.Soc. Chim.Fr. 1944; (1965)

- 4) a- V. WINTGENS; J. KOSSANYI et M. SIMALTY
Bull.Soc.Chim.Fr. P.II; 115; (1983)
b- V. WINTGENS; S. TRIPATHI; J. POULIQUEN
J. Photochemistry; 32; 81; (1986)

- 5) a- A. BASTIG; F.P. SCHAFER et B. STEYER
App. Phys. 3; 81; (1974)
b- R.RAVE; H. HARNISCH; K.H. DREXHAGE
Heterocycles; 21; 167; (1984)
c- C. RUILLERE; A. DECLEMY et A.T. BALABAN
Can. J. Phys. 63; 191; (1985)
d- Yu. E. ZABIYAKIN; V. S. SMIROV et N. G. BAK
Opt. Spectrosk. 36; 1167; (1973)

- e- H. REYNOLDS
Brevet Américain; 4 00 5092; (1977)
- f- H. REYNOLDS;
Brevet Américain; 3 932 415 (1977)
- g- H. K. DREXHAGE; H. G. REYNOLDS; P. D. SPACHT
Brevet Américain; 3 786 369; (1974)
- h- H. G. REYNOLDS; A.S TUCCIO; G.O. PETERSON; P.D. SPATCH
Brevet Allemand; 2 109 040 (1971)
- 6) H. G. REYNOLDS et al.
Bevet Américain; 3 148 067; (1962)
- 7) M. OHTA
Brevet Japonais; 7 869 642; (1978)
- 8) T. C. CHADWICK;
Annal. Chem. 47; 933; (1975)
- 9) a- C. W. TANG
Res. Discl. 1962; 71; (1977)
b- K. K. CANON
Brevet Japonais; 58 181 051; (1982)
- 10) V. P. GRIGOREV; V. V. KUZNESTON; V. V. EKILIK; Z. K. PRIKL
Khim. 44; 13037; (1972)
- 11) a- V. WINTEGENS; J. POULIQUEN; M. SIMALTY; J. KOSSANYI; F. R.
JUSTENSEN; J. ERIKSEN;
J. Photochemistry; 26; 131; (1984)
b- V. WINTEGENS; J. POULIQUEN et J. KOSSANYI
Nouveau journal de chimie; 259; (1985)

- 12) E. HORPIEAN;
Rev. Roum. Chim. 22; 1385; (1977)
- 13) G. N. DOROFENKO; A. V. KUBIIK; B. A. TERPOV; T. I.
POLYAKOVA;
Khim. Geterotsikl. Soedin. 1016; (1973)
- 14) S. TRIPATHI
Thèse d'état Orsay; PARIS SUD; (1986)
- 15) A. T. BALABAN; C. D. NENITZESCU
Studii. Sicercedoni. Chem; acad. RPR. 9; 251; (1961)
- 16) a- A. SAFIEDINE; J. ROYER et J. DREUX;
Bull. Soc. Chim. Fr. 703; (1972)
b- J. ROYER et J. DREUX
Bull. Soc. Chim. Fr. 707; (1972)
c- O. CHALVET; C. DECORET; A. SAFIEDINE; J. ROYER
et J. DREUX
Bull. Soc. Chim. Fr. 716; (1972)
- 17) A. R. KARTRIZTY, CH. M. MARSON
Angew. Chem. (Intern. Ed. English); 23; 420-425; (1984)
- 18) YU. ANDREICHICOV; N. V. KHOLODOVA; G. N. DOROFENKO
Khim. Geterotsikl. Soedin. 11; 1578; (1975)
- 19) a- H. PERST
Oxonium ion in organic chemistry; Academic press; (1971)
b- O. MARTENSON et C. H. WARREN;
Acta. Chem. Scan. 24; (8); 2745; (1970)

c- Z. YOSHIDA; H. SUGIMOTO et S. YONEDA

Tetrahedron; 28; 5873; (1972)

20) A. BAEYER et J. PICCARD

Ann. Chem. 384; 208; (1991)

21) I. DEGANY; R. FOCHI; et C. VINCENZI;

Gazz. Chim. Ital. 94; 203; (1964)

22) K. DIMROTH; et K. H. WOLF

Angew. Chem. 72; 1960; (1977)

23) N. V. KHOLODOVA et G.N. DOROFENKO

Khim. Geterotsikl. Soedin. 11; 1464-1465; (1989)

24) F. KLAGES et H. TRÄGER;

Ber. 86; 1327; (1953)

25) W. DILTHEY et T. BÖHLER

Ber. 52; 2040; (1919)

26) M. SIEMIAŁECKY et R. FUGNITTO

Bull. Soc. Chim. Fr. 538; (1961)

27) W. SCHROTH et G. FISCHER

Angew. Chem. (Intern. Ed.); 2; 394; (1963)

28) A. ROEDIG; M. SCHLOSSER et H. A. RENK

Angew. Chem. 78; (8); 448; (1966)

29) W. DILTHEY;

J. Prakt. Ber. 50; 1008; (1917)

30) M. SIEMIATYCKI

Ann. Chim. 2; 189; (1957)

31) W. DILTHEY

J. Prakt; Chem. 94; 53; (1916)

32) W. DILTHEY

J. Prakt; Chem. 101; 177; (1921)

33) W. DILTHEY

J. Prakt; Chem. 95; 107; (1917)

34) G. FISCHER et W. SCHROTH

Z. Chem. 3; 266; (1957)

35) H. J. T. BOS; J. T. ARENS

Rec. Trav. Chim. Pays Bas; 82; 845; (1963)

36) R. SCHMIDT

Angew. Chem. (Intren. Ed. English); 3; 387; (1964)

37) A. T. BALABAN; C. D. NENITZESCU

Liebigs; Ann.; 74; 625; (1959)

38) M. SIMALTY; J. CARRETTO

Bull. Soc. Chim. Fr. 9; 2959-62; (1966)

39) Y. MARONI-BARNAUD; P. MARONI; L. GORRICHON-GUIGON; et
J. BERTRAND

Bull. Soc. Chim. Fr. 10; 3128-32; (1960)

40) C. COWSLEY; J. M. NELKE; J. J. BLOMFIELD

J. Org. Chem. 38; 901-3; (1973).

41) D.A CROMBIE; J.R KIELY; C.J. RYAN

Chem. Ind.; 7; 236-7; (1978).

42) KHOLODOVA N.V.; ANDREICHIKOV YU. P.; G.N. DOROFENKO

Khim . Geterotsikl. Soedin; 162-6 ; 2; (1981).

43) P.P. BAGAVANT

J. Indian Chem. Soc.; 49(6); 589-591; (1972).

44) E. BREITMAIER; W. VOELTER

Carbon-13 NMR Spectroscopy; VCH. Third Completely Revised Edition;(1987).

45) N.S. ISAACS

Physical Organic Chemistry. Longman Scientific and Technical;
P. 134(1986).

46) M. SIMALTY; J. CARRETTO et S. SIB

Bull. Soc. Chim. Fr.; 2312-2313; (1972).

47) J. CARRETTO

Thèse d'état PARIS VI N° C.N.R.S. A.O.; 9916; (1974).

48) P.K. McCARTHY and J. BLANCHARD

J. Phys.Chem. Vol. 97; N° 47; 12205-9; (1993)

49) G.V.BOYD and N.SINGER

Tetrahedron 21; 1263; (1965)

50) M. D. GHEORGHIU et A. T. BALABAN

Rev. Roum. Chim. 21; 1513; (1976)

51) M. A. PALAFOX; M. GIL and J. L. NUNEZ

Vibrational Spectroscopy, 6; 95-105; (1993)

52) T.M.KRYGWOSKI and A.ROMANA

J.Org.Phys.Chem. 4; 121; (1991)

53) A. HANTSCH

Ber. Dtsch. Chem. Ger. 52; 1535; (1919)

54) a- R. WIZINGER, S. LOSINGER et P. ULRICH

Helv. Chim. Acta. 5; 39; (1956)

b- R. WIZINGER et K. WAGNER

Ibid. Chim. Acta.; 34; 2290; (1951)

c- R. WIZINGER, A. GRÜNE et E. JACOBI

Ibid. 39; 1; (1956)

d- R. WIZINGER et P. ULRICH

Ibid. 39; 207 et 217; (1956)

55) a- A. T. BALABAN; M. GAVAT; P. T. FRANGOPOL; M. MACANU et

C. D. NENITZESCU

Rev. Roum. Chim. 9; 79; (1964)

b- A. T. BALABAN; V. E. SAHINI et E. KEPLINGER

Tetrahedron; 9, 163; (1960)

56) Y. MARONI-BARNAUD; P. MARONI; M.SIMALTY; Y. MADAULE

Bull. Soc. Chim. Fr. 4; 1398; (1970)

57) M. SIMALTY; J. CARRETTO et S. SIB

Bull. Soc. Chim. Fr. 11; 3920; (1970)

58) C. DECORET; J. ROYER et B. TINLAND

Bull. Soc. Chim. Fr. N°6; 2235-2238; (1972)

59) J. R. WILT; G. A. REYNOLDS et J. A. VAN ALLAN

Tetrahedron 29; 795; (1973)

60) I. DEGANI, R. FOCHI et VICENZI

Boll. Sci. Fac. Chim. Industri, Bologna; 23; 21; (1965)

61) C. REICHARDT

Solvent effects in organic chemistry Verlag Chemie Weinheim. New York (1979)

62) K.DIMROTH; C.REICHARDT and F.BOHLMAN

a- Liebigs Ann.Chem. 661, 1, (1963)

b- C. REICHARDT

Ibid. 752; 64; (1971)

63) N.S.BAYLIS and E.G.Mac RAE

J.Phys. Chem. 58; 1002; (1954)

64) V. P. KARMAZIN; M. I. KNYAZHANSKII; E. P. OLEKHNOVICH et
G. N. DOROFENKO

Zh. Prikl. Spectrosk. 22; 234; (1975)

65) G. GUIBAULT; M. DEKKER

*Practical Fluorescence Theorie Methods and Tehcnics INC. NEW YORK
(1986)*

66) A. T. BALABAN; G. D. MATEESCU et M. ELIAN

Tetrahedron; 18; 1083; (1962)

67) a- G. ARNOLD; G. PAAL et H.P. WOLMER

Tetrahedron; 24b; 970; (1969)

b- C. SCHIELE; G. PAAL, G. ARNOLD et M. STEPEC

Tetrahedron; 24; 5037; (1968)

68) Y. MARONI-BARNAUD; P. MARONI; M. SIMALTY et Y. MADAULE

Bull. Soc. Chim. Fr. 2; 546; (1967)

69) M. Th. CHENON; S. SIB et M. SIMALTY

Org. Magn. Res. Vol 12; N° 2; 71-76; (1979)

70) A.T. BALABAN, W. RAY

Org. Magn. Res. 9; 1; (1977)

71) S. SHARMA, F. FARCASIU

J. Org. Chem. 56; 126-128; (1991)

72) E. TAPSOBA

Thèse de troisième cycle Université de Ouagadougou (1993)

73) H. J. HAUDEN; L. R. HONNEN et K. HARMON

J. Org. Chem. 25; 1442; (1960)