

UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU



Unité de Formation et de Recherche en Sciences Exactes et Appliquées

Département de Chimie
Laboratoire de Chimie Organique: Structure et Réactivité

Thèse de Doctorat Unique

Présentée par

Jean Claude Windéyolsidé OUEDRAOGO

Maître ès Sciences Physiques

Diplômé d'Etudes Approfondies en Chimie

Pour obtenir le grade de
Docteur en Chimie Organique de l'Université de Ouagadougou

Titre :

**Recherche sur les perchlorates de styrylpyrylium: préparations,
propriétés spectrales et électrochimiques de perchlorates
de 4-styrylpyrylium et de 6-styrylpyrylium**

Soutenue publiquement le 11 Janvier 2011 devant le jury de soutenance
composé de :

Président :

Sié Faustin SIB, Professeur Titulaire, Université de Ouagadougou, Burkina Faso

Membres :

- **Léopold KABORE**, Maître de Conférences, Université de Ouagadougou, Burkina Faso
- **Pascal GERBAUX**, Chercheur qualifié FRS-FNRS, Université de Mons, Belgique
- **Zanahi TONZIBO**, Maître de Conférences, Université de Cocody-Abidjan, Côte d'Ivoire
- **Yvonne Libona BONZI/COULIBALY**, Maître de Conférences, Université de Ouagadougou, Burkina Faso

Dédicace

A mes parents Simon OUEDRAOGO et Madeleine SOULI pour tous les sacrifices consentis pour mon éducation. Recevez toute ma gratitude chers parents, et que Dieu vous bénisse.

A la mémoire de ma sœur aînée Isabelle, arrachée à notre affection le 14 septembre 1995.

A mes frères et sœurs Abbé Jérôme, Séraphin Ziniwendé et à sa femme Rosalie, Salomon Palingwendé et à sa femme Justine, Wendlasida Florence, Dominique, Nomwindé Marie-Bernadette et Edwige Pulchérie, pour le grand soutien qu'ils m'ont toujours apporté.

A ma cousine, Sœur Thérèse SOULI et à mon cousin Luc SOULI, pour leur soutien multiforme.

A mes frères et sœurs du «Buisson Ardent », pour l'amitié, la fraternité et pour le soutien spirituel.

A mon frère et ami Moumouni ROULKOM ainsi qu'à sa femme Assétou pour l'amitié, la fraternité et pour leur grand soutien.

A mon tuteur Edouard BENON, infirmier à la retraite à Nouna et à la mémoire de ma tutrice Suzane BENON, pour leur grand soutien pendant mon cursus secondaire.

A toute la grande famille OUEDRAOGO.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Organique : Structure et Réactivité de l'Université de Ouagadougou, sous la direction du Professeur Libona Yvonne BONZI-COULIBALY. Je lui exprime toute mon immense reconnaissance et ma gratitude de m'avoir accepté dans son laboratoire et d'avoir mis tout en œuvre pour la réalisation de ce travail. Ce fut à la fois un privilège et une expérience exceptionnelle d'avoir été guidé dans mon travail tout au long de ces années par elle.

J'exprime ma profonde gratitude au Professeur Sié Faustin SIB pour sa contribution dans la formulation de ce sujet de recherche, pour sa précieuse contribution scientifique à ma formation et pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Boubié GUEL, au Docteur Edouard TAPSOBA et au Docteur Issa TAPSOBA pour leurs apports scientifiques tout au long du travail.

J'adresse mes vifs remerciements aux Professeurs :

-Michel LUHMER et à Madame Rita D'ORAZIO du Centre d'Instrumentation en Résonance Magnétique Nucléaire (CIREM) de l'Université Libre de Bruxelles (Belgique) pour la réalisation des spectres RMN des perchlorates de styrylpyrylium ;

-Pascal GERBAUX de l'Université de Mons-Hainaut (Belgique) pour la réalisation des spectres de masse des composés et pour avoir accepté de juger ce travail.

-Ermias DAGNE de l'Université d'Addis-Abeba (Ethiopie) pour m'avoir accueilli au stage de ALNAP (African Laboratory for Natural Products) avec le soutien financier de l'ISP (International Science Program) et pour la réalisation des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire des δ -dicétones.

Je ne saurais oublier le Professeur Léopold KABORE de l'Université de Ouagadougou (Burkina Faso) et le Professeur Zanahi TONZIBO de l'Université de Cocody-Abidjan (Côte d'Ivoire) qui ont accepté d'examiner ce travail en étant membre du jury.

J'exprime toute ma reconnaissance au Docteur Félix B. KINI, chercheur à l'Institut de Recherche en Sciences de la Santé (IRSS/CNRST) pour avoir rapporté sur ce travail et pour sa bonne collaboration.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les autres membres du laboratoire de Chimie Organique : Structure et Réactivité à savoir les Docteurs Samuel PARE et Igor W. K. OUEDRAOGO, les doctorants Boukaré KABORE, Ousmane ILBOUDO et Madame Svitlana NITIEMA/YEFANOVA pour leur contribution inestimable.

Mes remerciements vont à l'endroit de tous mes Professeurs de l'Unité de Formation et de Recherche en Sciences Exactes et Appliquées (UFR/SEA) de l'Université de Ouagadougou pour la formation scientifique qu'ils m'ont assurée.

A mes collègues de l'Institut de Recherche en Sciences de la Santé (IRSS/CNRST), parents, frères, sœurs, amis et voisins, je réserve une grande reconnaissance pour le climat favorable de travail dont ils m'ont entouré.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur Jacques ILLI ainsi qu'à sa femme Brigitte, ma cousine Madame Christine SIMPORE ainsi qu'à son époux Martial pour leur soutien et leur grande générosité.

J'aimerais également remercier Monsieur Nadoun COULIBALY et Madame Assita BARO, respectivement journaliste et stagiaire aux Editions Sidwaya pour la couverture médiatique de la soutenance de cette thèse.

Je ne saurais terminer sans dire un merci particulier au Père Charles SARTI, Sœur Thérèse SOULI, Abbé Jérôme OUEDRAOGO et à mon frère en Christ et ami Michel BONGOUNGOU, pour m'avoir encouragé à poursuivre mes études.

Que tous trouvent dans ce travail une fierté méritée, et que **DIEU VOUS BÉNISSE !**

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS	VIII
LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES FIGURES	X
LISTE DES SCHEMAS.....	XIII
ANNEXES	XV
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I.....	10
PREPARATION DES PERCHLORATES DE 2,6-DIPHENYL-4- STYRYLPYRYLIUM ET DES PERCHLORATES DE 2,4-DIPHENYL-6- STYRYLPYRYLIUM.....	10
INTRODUCTION.....	11
I- Rappels bibliographiques sur les différentes méthodes de synthèse des sels de styrylpyrylium	11
II- Préparation des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium et des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium via les δ -dicétones porteuses de groupement styryle	16
II-1- Synthèse et caractérisation des δ -dicétones.....	17
II-1-1- Description des méthodes de synthèse des δ -dicétones	18
II-1-2- Synthèse des dicétones	21
II-2- Synthèse des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium et des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium	43
II-2-1- Résultats expérimentaux	45
II-2-2- Discussion	46
CONCLUSION	48

CHAPITRE II.....	49
PROPRIETES SPECTRALES DES PERCHLORATES DE 2,6-DIPHENYL-4-STYRYLPYRYLIUM ET DES PERCHLORATES DE 2,4-DIPHENYL-6-STYRYLPYRYLIUM.....	49
INTRODUCTION.....	50
III- Etude spectrophotométrique : UV-visible et Fluorescence.....	50
III-1- Résultats expérimentaux	51
III-2- Discussion	54
III-2-1-Analyse des spectres UV-visible.....	54
III-2-2-Analyse des spectres d'émission de fluorescence	55
IV- Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire.....	57
IV-1- Rappels bibliographiques	57
IV-2- Résultats et discussion.....	57
IV-2-1- RMN du proton	58
IV-2-2- RMN du carbone 13 et calcul AM1	70
V- Spectrométrie de Masse.....	77
V-1- Méthodologie	77
V-2- Résultats et discussion.....	77
CONCLUSION	84
CHAPITRE III	85
ANALYSES ELECTROCHIMIQUES DES PERCHLORATES DE 2,6-DIPHENYL-4-STYRYLPYRYLIUM ET DES PERCHLORATES DE 2,4-DIPHENYL-6-STYRYLPYRYLIUM.....	85
INTRODUCTION.....	86
VI- Voltammétrie cyclique des perchlorates de styrylpyrylium.....	88
VI-1- Cas du perchlorate de 2,4,6-triphénylpyrylium.....	89
VI-2- Cas des perchlorates de 3-méthyl- 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium et de 3-méthyl-2,4-biphényl-6-styrylpyrylium	90
VII-Etude cinétique : contribution à l'élucidation du mécanisme de réduction des perchlorates de styrylpyrylium	95
VII-1- Influence de la vitesse de balayage	97
VII-2- Influence de la concentration du substrat	101

VIII- Etude de la dégradation des perchlorates de styrylpyrylium.....	102
IX- Influence d'un donneur de proton sur la réduction des perchlorates de styrylpyrylium	106
X- Etude de l'oxydation directe des perchlorates de styrylpyrylium.....	107
CONCLUSION	109
CONCLUSION GENERALE	110
PARTIE EXPERIMENTALE.....	113
LISTE DES PRODUITS UTILISES	113
BIBLIOGRAPHIE	127
ANNEXES	135

Liste des Abréviations

Ac₂O : Anhydride acétique

AcOH : Acide acétique

CCM: Chromatographie sur Couche Mince

DEPT: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DNPH: 2,4- dinitrophénylhydrazine

EC: Electron transfert followed by a Chemical reaction (transfert électronique suivi d'une réaction chimique).

EI: Electron Ionization (ionisation électronique)

ESI: ElectroSpray Ionization (Ionisation par électrospray)

EtOH : Ethanol

FAB: Fast Atom Bombardment (ionisation par bombardement d'atomes rapides)

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Coherence

HPLC: High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie Liquide Haute Performance)

HSQC: Heteronuclear Single Quantum Coherence

IR: infrarouge

MS: Mass Spectrometry (spectrométrie de masse)

ppm : partie par million

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

Rf : Référence Frontale

TBAPF₆ : Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium

TMS : Tétraméthylsilane

TOF: Time Of Flight (temps de vol)

UV: Ultraviolet

Liste des tableaux

<i>Tableau 1: Données RMN ¹H ; déplacements chimiques δ exprimés en ppm, multiplicité, constantes de couplages J exprimées en Hz, de la δ-dicétone 3a</i>	32
<i>Tableau 2: Déplacements chimiques des carbones de la δ-dicétone 3a</i>	37
<i>Tableau 3 : Déplacement chimique du proton et du carbone 13 de la δ-dicétone 3b</i>	39
<i>Tableau 4: Résultats de la synthèse des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium (1a, 1b) et des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium (2a, 2b)</i>	45
<i>Tableau 5: Longueur d'ondes des maxima d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence des perchlorates de styrylpyrylium dans l'acétonitrile</i>	54
<i>Tableau 6: Données RMN ¹H des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium ; déplacements chimiques δ exprimés en ppm, multiplicité et constantes de couplages J exprimées en Hz</i>	59
<i>Tableau 7: Données RMN ¹³C enregistrées à 9,40 T (100,60 MHz) ou 14,09 T (150,90 MHz) des composés 1a, 1b, 2a et 2b: Déplacement chimique δ (en ppm) et charge atomique nette (q) des carbones de sels de pyrylium</i>	74
<i>Tableau 8: Effets de substitution sur les déplacements chimiques des carbones du groupement styryle et du noyau pyrylium</i>	75
<i>Tableau 9: Données d'analyse en Spectrométrie de Masse des perchlorates de styrylpyrylium : m/z et intensité relative des pics</i>	82
<i>Tableau 10 : Potentiels de réduction et d'oxydation des composés investigués. Solvant : CH₃CN + TBAPF₆ 0,10 M; électrode de platine (Φ = 5 mm) ; électrode de référence Ag/AgNO₃ 0,01 M ; vitesse de balayage : v = 50 mV/s ; concentration : c = 10⁻³ M</i>	94
<i>Tableau 11: Potentiels de l'oxydation directe des perchlorates de styrylpyrylium</i>	108

Liste des figures

<i>Figure 1</i> : Structure de sel de pyrylium	2
<i>Figure 2</i> : Structure du cation flavylium ou 2-phényl-1-benzopyrylium	2
<i>Figure 3</i> : Structure d'un tétrafluoroborate d'isobenzopyrylium.....	6
<i>Figure 4</i> : Structure d'un perchlorate de benzocycloalca [1,2-b] pyrylium	6
<i>Figure 5</i> : Structure des perchlorates de 2 -carboxypyrylium et de 4-carboxypyrylium.....	7
<i>Figure 6</i> : Structure du groupement styryle.....	7
<i>Figure 7</i> : Structure des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium étudiés.....	9
<i>Figure 8</i> : Structures de δ -dicétones envisagées par addition de Michaël.....	20
<i>Figure 9</i> : Spectre de masse en ionisation électronique (EI) du composé d'addition 1,2 4a à 70 eV.....	24
<i>Figure 10</i> : Spectre de masse en ionisation électronique (EI) de 3a à 70 eV.....	27
<i>Figure 11</i> : Profil isotopique de l'ion moléculaire de 3a chargé de Li (ES+).....	30
<i>Figure 12</i> : Spectre RMN ^1H de la 1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione (3a) dans le mélange de solvants $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$	32
<i>Figure 13</i> : Spectre RMN ^1H du mélange huileux contenant 3a dans le mélange de solvants $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$	34
<i>Figure 14</i> : Estimation de la pureté du mélange par RMN	35
<i>Figure 15</i> : Spectre RMN ^{13}C de la 1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione 3a dans le mélange $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$	38
<i>Figure 16</i> : Structure de la δ -dicétone 3b	39
<i>Figure 17</i> : Système d'axes utilisé pour le cation pyrylium	51
<i>Figure 18</i> : Spectres UV-visible et d'émission de fluorescence de 1a ; $c = 10^{-4} \text{ M}$	52
<i>Figure 19</i> : Spectres UV-visible et d'émission de fluorescence de 1b ; $c = 10^{-4} \text{ M}$	52
<i>Figure 20</i> : Spectres UV-visible et d'émission de fluorescence de 2a ; $c = 10^{-4} \text{ M}$	53
<i>Figure 21</i> : Spectres UV-visible et d'émission de fluorescence de 2b ; $c = 10^{-4} \text{ M}$	53
<i>Figure 22</i> : Numérotation des hydrogènes (^1H) et des carbones (^{13}C) des composés étudiés .	58
<i>Figure 23</i> : Représentation des signaux d'un système AX.....	61
<i>Figure 24</i> : Spectre ^1H - ^1H COSY du 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium 1a dans le DMSO-d_6	63
<i>Figure 25</i> : Spectre RMN du proton du composé 1a dans le DMSO-d_6	64
<i>Figure 26</i> : Spectre RMN ^1H du composé 2a en solution dans le DMSO-d_6	66
<i>Figure 27</i> : Spectre HMBC du composé 2a dans le DMSO-d_6	67
<i>Figure 28</i> : Corrélations HMBC observées avec 2a	68

Figure 29 : Spectre HSQC du composé 2a dans le DMSO- d_6	69
Figure 30 : Spectre RMN ^{13}C du composé 1a dans le DMSO- d_6	73
Figure 31 : Spectre de masse en électrospray de 1a	78
Figure 32 : Spectre de masse en électrospray de 1b	79
Figure 33 : Spectre de masse en électrospray de 2a	80
Figure 34 : Spectre de masse en électrospray de 2b	81
Figure 35 : Voltammogramme du composé 2c . Solvant CH_3CN + 0,10 M TBAPF ₆ . Vitesse de balayage: $v = 50$ mV/s. Electrode de travail : Pt ($\Phi = 5$ mm). Electrode de référence: Ag/AgNO ₃ 0,01 M. Concentration du sel de styrylpyrylium: $c = 10^{-3}$ M.....	90
Figure 36 : Voltammogramme du composé 1b . Solvant CH_3CN + 0,10 M TBAPF ₆ . Vitesse de balayage: $v = 50$ mV/s. Electrode de Pt ($\Phi = 5$ mm). Electrode de référence: Ag/AgNO ₃ 0,01 M. Concentration du sel de styrylpyrylium : $c = 10^{-3}$ M.....	91
Figure 37 : Voltammogramme du composé 2b . Solvant CH_3CN + 0,10 M TBAPF ₆ . Vitesse de balayage: $v = 50$ mV/s. Electrode de Pt ($\Phi = 5$ mm). Electrode de référence: Ag/AgNO ₃ 0,01 M. Concentration du sel de styrylpyrylium: $c = 10^{-3}$ M.....	91
Figure 38 : Voltammogrammes du composé 1b . Solvant : CH_3CN + 0,10 M TBAPF ₆ . Vitesse de balayage: $v = 50$ mV/s. Electrode de Pt ($\Phi = 5$ mm). Electrode de référence: Ag/AgNO ₃ 0,01 M. Concentration du sel de styrylpyrylium : $c = 10^{-3}$ M.....	93
Figure 39 : Influence de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes du composé 1b ; $v = 25$ mV/s ; $v = 50$ mV/s ; $v = 100$ mV/s et $v = 150$ mV/s	97
Figure 40 : Voltammogrammes du composé 2b à différentes vitesses de balayage. Solvant : CH_3CN + 0,10 M TBAPF ₆ sur électrode de platine ($\Phi = 2$ mm). Electrode de référence : Ag/AgCl. Concentration $c = 5.10^{-4}$ M.....	99
Figure 41 : Variation du logarithme du courant de pic du composé 2b en fonction du logarithme de la vitesse; solvant : CH_3CN + 0,10 M de TBAPF ₆ sur électrode de platine ($\Phi = 2$ mm). Electrode de référence : Ag/AgCl. Concentration : $c = 5.10^{-4}$ M	99
Figure 42 :Variation du potentiel du pic de réduction du composé 2b en fonction de la vitesse de balayage. Solvant, CH_3CN + TBAPF ₆ 0,10 M. Electrode de platine ($\Phi = 2$ mm). Référence : Ag/AgCl. Concentration $c = 5.10^{-3}$ M	100
Figure 43 : Voltammogrammes du composé 2b à différentes concentrations, de 1.10^{-4} M à 5.10^{-4} M. CH_3CN + TBAPF ₆ 0,10 M sur électrode de platine ($\Phi = 2$ mm). Electrode de référence : Ag/AgCl. Vitesse de balayage: $v = 50$ mV/s	101

Figure 44: Variation du potentiel du pic de réduction de **2b** en fonction du logarithme de la concentration du substrat. $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAPF}_6$ 0,10 M. Electrode de platine ($\Phi = 2 \text{ mm}$). Référence : Ag/AgCl. Vitesse de balayage: $v = 50 \text{ mV/s}$ 101

Figure 45: Etude de la dégradation du composé **1b** dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAPF}_6$ 103

Figure 46: Voltammogramme du composé **1b**. Solvant $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAPF}_6$ 0,10 M + 1 mL de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; vitesse de balayage: $v = 50 \text{ mV/s}$. Electrode de Pt ($\Phi = 5 \text{ mm}$). Electrode de référence: Ag/Ag⁺ 0,01 M. Concentration du sel de styrylpyrylium : $c = 10^{-3} \text{ M}$ 106

Figure 47: Voltammogramme du composé **1b**. Solvant : $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAPF}_6$ 0,10 M. Vitesse de balayage: $v = 50 \text{ mV/s}$. Electrode de Pt ($\Phi = 5 \text{ mm}$). Electrode de référence: Ag/AgNO₃ 0,01 M. Concentration : $c = 10^{-3} \text{ M}$ 108

Liste des schémas

<i>Schéma 1</i> : Préparation de la pyridine à partir d'un sel de pyrylium.....	5
<i>Schéma 2</i> : Réactivité du cation pyrylium avec l'ion hydroxyde.....	5
<i>Schéma 3</i> : Réaction de condensation d'un sel de méthylpyrylium avec un aldéhyde.....	11
<i>Schéma 4</i> : Réaction de cation pyrylium avec un dérivé benzénique.....	12
<i>Schéma 5</i> : Réaction du sel de pyrylium méthylé sur le benzalaniline.....	13
<i>Schéma 6</i> : Réaction de 4- β -éthoxyvinylpyrylium avec le bromure de phénylmagnésium.....	13
<i>Schéma 7</i> : Réaction de décarboxylation du 4,6-diphényl-2-carboxypyrylium.....	14
<i>Schéma 8</i> : Synthèse de perchlorate de styrylpyrylium en une étape [41;43].....	14
<i>Schéma 9</i> : Mécanisme plausible de formation du sel de pyrylium selon Simalty et al. [41;43;51].....	15
<i>Schéma 10</i> : Les deux méthodes de préparation de sels.....	17
<i>Schéma 11</i> : Synthèse de la 1,3,5-triphénylpentane-1,5-dione.....	18
<i>Schéma 12</i> : Addition de Michaël sans solvant de réaction.....	18
<i>Schéma 13</i> : Synthèse de δ -dicétones carboxyliques par addition de Michaël.....	19
<i>Schéma 14</i> : Synthèse de δ -dicétones hydroxylées.....	19
<i>Schéma 15</i> : Stratégie de synthèse des δ -dicétones.....	22
<i>Schéma 16</i> : Mécanisme d'addition 1,4 et d'addition 1,2.....	23
<i>Schéma 17</i> : Fragmentation plausible de l'ion moléculaire de 4a	25
<i>Schéma 18</i> : Réaction de décomposition du pic de base du composé 4a	25
<i>Schéma 19</i> : Fragmentation de la δ -dicétone 3a	28
<i>Schéma 20</i> : Cyclisation intramoléculaire possible de la δ -dicétone 3a ou 3b	40
<i>Schéma 21</i> : Mécanisme d'addition 1,2.....	42
<i>Schéma 22</i> : Mécanisme d'addition 1,4 intramoléculaire des composés 3c et 3d	42
<i>Schéma 23</i> : Mécanisme d'addition 1,2 intramoléculaire des composés 3c et 3d	42
<i>Schéma 24</i> : Addition 1,4 compétitives à la synthèse des δ -dicétones 3c et 3d	42
<i>Schéma 25</i> : Equations chimiques de synthèse des perchlorates de styrylpyrylium à partir des δ -dicétones.....	44
<i>Schéma 26</i> : Rôle de l'ion acétylium comme accepteur d'ion hydrure.....	47
<i>Schéma 27</i> : Formes mésomères du composé 2a	76
<i>Schéma 28</i> : Réduction monoélectronique du cation pyrylium.....	86
<i>Schéma 29</i> : Evolutions possibles du radical pyranyle.....	87
<i>Schéma 30</i> : Mécanisme de réduction des perchlorates de styrylpyrylium : cas de 2b	92

<i>Schéma 31 : Réactions de formation des pseudo-bases</i>	<i>105</i>
<i>Schéma 32 : Mécanisme de réduction du composé 1b en milieu acide.....</i>	<i>107</i>
<i>Schéma 33 : Réaction d'oxydation directe d'un cation pyrylium</i>	<i>107</i>

ANNEXES

<i>Annexe 1: Calculs théoriques pour déterminer les paramètres spectraux dans un système AB</i>	135
<i>Annexe 2 : Spectre RMN ¹H du mélange brut contenant la δ-dicétone 3b dans le mélange CDCl₃/CCl₄</i>	136
<i>Annexe 3: Principe de la fluorescence et de la phosphorescence</i>	137
<i>Annexe 4: Spectre partiel de RMN ¹H du perchlorate de 3-méthyl-2,4-diphényl-6-styrylpyrylium 2b dans le DMSO-d₆</i>	138
<i>Annexe 5: Spectre partiel de RMN ¹H du perchlorate de 3-méthyl-2,6-diphényl-4-styrylpyrylium 1b dans le DMSO-d₆</i>	139
<i>Annexe 6 : Spectre FAB du composé 1b</i>	140
<i>Annexe 7 : Spectre FAB du composé 2b</i>	141

INTRODUCTION GENERALE

La famille des sels de pyrylium est constituée des hétérocycles aromatiques oxygénés présentant un noyau commun, celui du cation pyrylium (figure 1) [1], dont la charge positive est stabilisée par des anions tels que : ClO_4^- , Br^- , Cl^- , BF_4^- ...

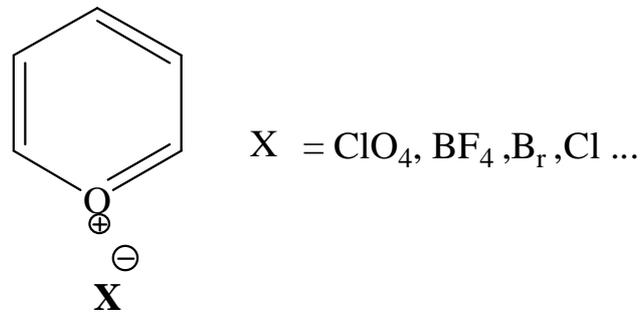


Figure 1 : Structure de sel de pyrylium

Cette classe de composés est également rencontrée dans les plantes sous forme d'anthocyanes [2] ; ce sont alors des colorants naturels dont la structure de base est le cation flavylum (figure 2) qui possède des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du noyau pyrylium.

La grande consommation des anthocyanes dans l'alimentation a donné une impulsion à la recherche dans le domaine des sels de pyrylium, leurs homologues synthétiques se révélant plus accessibles et préservant la biodiversité.

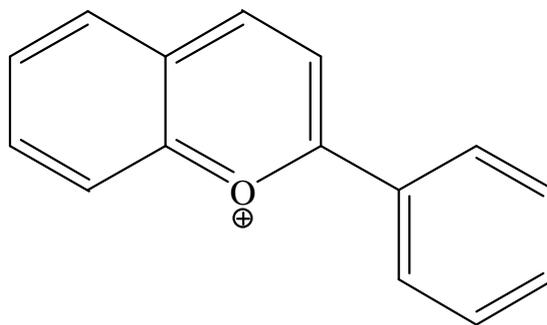


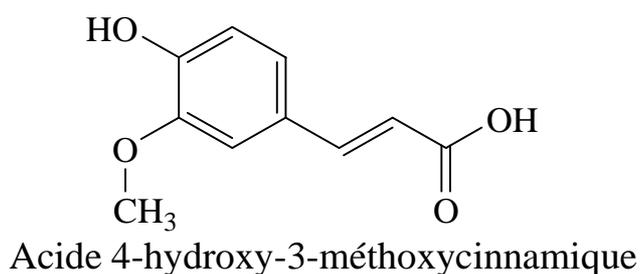
Figure 2: Structure du cation flavylum ou 2-phényl-1-benzopyrylium

Depuis la découverte des sels de pyrylium il y a un peu plus de 100 ans [3], beaucoup d'études au niveau de leurs synthèses et de leurs applications ont été

développées [4;5]. Il n'est pas surprenant que plusieurs voies de synthèse aient été explorées pour l'obtention de ces composés à cause de leurs utilités qui se sont révélées au fil des années et de leur habilité à former d'autres types de composés organiques [6;7].

En effet, les nombreuses propriétés des sels de pyrylium résultent de leur caractère cationique qui en fait d'excellents capteurs (accepteurs) d'électrons et leur confère des propriétés intéressantes exploitées dans divers domaines. Quelques exemples de la littérature sont ci-dessous rapportés.

Des sels de 2,4,6-triphénylpyrylium ont été utilisés comme photocatalyseurs pour la dégradation de polluants organiques, tels les composés phénoliques issus du traitement de l'huile d'olive [8;9] et certains pesticides [10]. Un exemple de polluant phénolique est donné sur la figure ci-dessous :



Le sel de pyrylium peut recevoir, à l'état excité, un électron du polluant qui devient un radical cation ; ce dernier se dégrade en présence de l'oxygène de l'air.

Fortement fluorescents à l'état solide comme en solution, les sels de pyrylium sont utilisés comme colorants lasers dans l'industrie [11] ou colorants photosensibles [12]. Ils peuvent aussi être utilisés comme déclencheurs passifs de lasers grâce à leurs propriétés absorbantes à la longueur d'onde d'émission du laser [13]. Par ailleurs, ce sont des sensibilisateurs dans les procédés de reprographie par migration électrophorétique [14].

Les sels de pyrylium ont également reçu une attention particulière en électrochimie, notamment en voltammétrie cyclique [15] et en polarographie [16]. Ces sels sont très réductibles par voie chimique comme électrochimique [17;18].

Ils ont été encapsulés dans du polystyrène pour l'adsorption d'ions iodures en milieu aqueux en formant avec ce dernier, un complexe de transfert de charge [19]. Les sels de pyrylium ont été employés dans la fabrication d'une électrode spécifique pour le dosage d'ions sulfates par potentiométrie [20]. Ils sont aussi utilisés pour la détection des ions mercures en solution, grâce à une membrane de détection optique [21].

Ces sels de pyrylium sont également des médiateurs redox pour les réactions de transfert électronique [22], des conducteurs et semi-conducteurs électroniques [23]. Ce sont dans certains cas des inhibiteurs de corrosion des métaux [24].

En biologie, le caractère électrophile du cation pyrylium lui permet de réagir avec les lysines des protéines pour conduire à des sels de pyridinium dont les propriétés sont exploitées pour le marquage des cristaux de protéines [25;26].

De même, le marquage de peptides et de protéines a été suivi à l'aide de complexes formés avec certains métaux de transition (tel que le chrome) et des sels de pyrylium [27].

Les sels de pyrylium possèdent plusieurs propriétés biologiques : bactéricide, fongicide [28], sédatif et neurotropic [29]. Les sels de styrylpyrylium sont aussi connus pour être des stimulants pour la croissance des plantes [30] et sont employés comme colorants [31].

Récemment les sels de chalcogéno-pyrylium ont été utilisés comme sensibilisateurs dans le traitement du cancer par la thérapie photodynamique [32].

En plus de leur utilisation directe dans les différents domaines ci-dessus cités, les sels de pyrylium servent d'intermédiaires pour l'obtention d'un certain nombre de composés hétérocycliques tels les dérivés du pyranne, de la pyridine et des sels de pyridinium [33;34] qui sont d'un intérêt bien connu. L'exemple de la préparation de la pyridine obtenu par aminolyse du cation pyrylium [35] est donné sur le schéma 1.

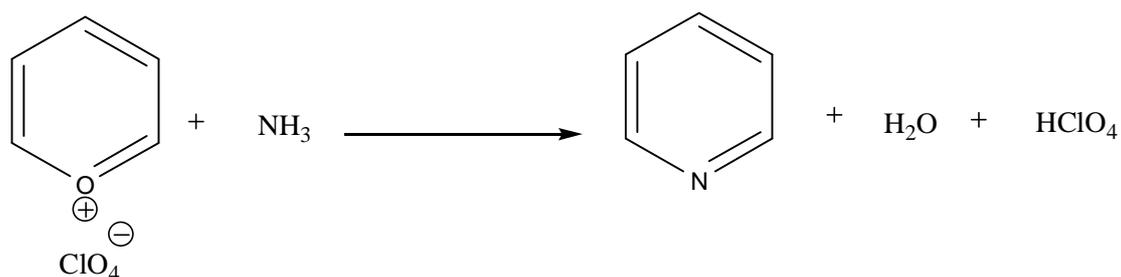


Schéma 1: Préparation de la pyridine à partir d'un sel de pyrylium

L'addition de l'ion hydroxyde au cation 2,4,6-triméthylpyrylium fournit une δ -dicétone insaturée appelée pseudo-base (schéma 2a) [36]. Lorsque le substituant en position 2 de l'hétérocycle est un groupement méthylène, la réaction avec l'ion hydroxyde peut conduire à un dérivé phénolique (schéma 2b) [37].

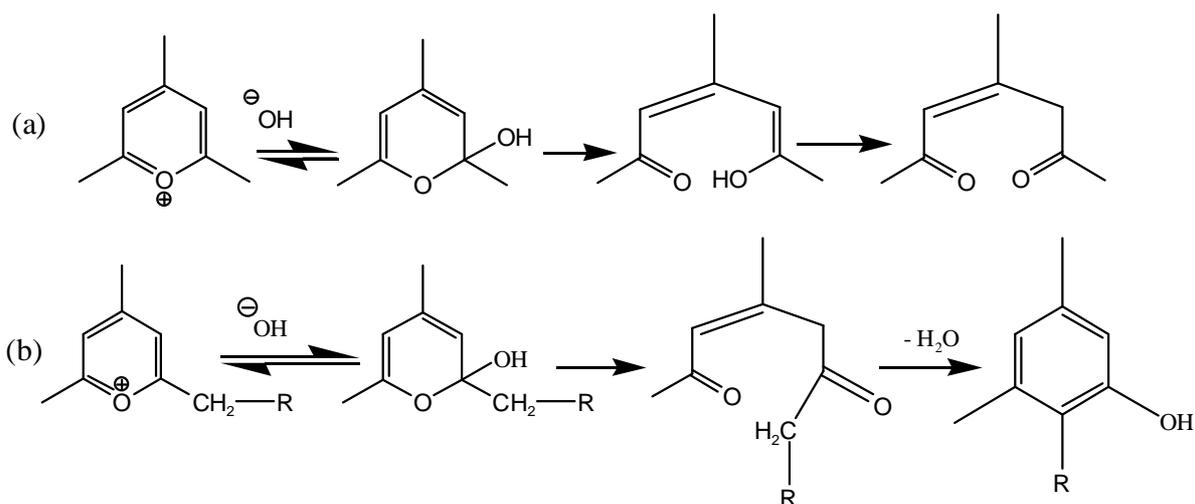


Schéma 2: Réactivité du cation pyrylium avec l'ion hydroxyde

Toutes ces applications montrent que les sels de pyrylium sont des composés très importants et qui méritent plus d'investigation.

Les travaux de recherche du Laboratoire de Chimie Organique : Structure et Réactivité ont permis d'obtenir et d'étudier divers types de sels de pyrylium :

-Saba [38] a effectué la synthèse et l'étude spectrale des tétrafluoroborates d'isobenzopyrylium (figure 3).

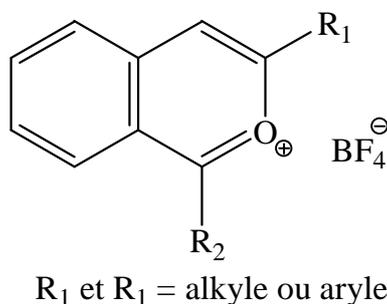


Figure 3: Structure d'un tétrafluoroborate d'isobenzopyrylium

-Tapsoba [39] a étudié la synthèse et les propriétés spectrales des perchlorates de benzocycloalca [1,2-b] pyrylium (figure 4).

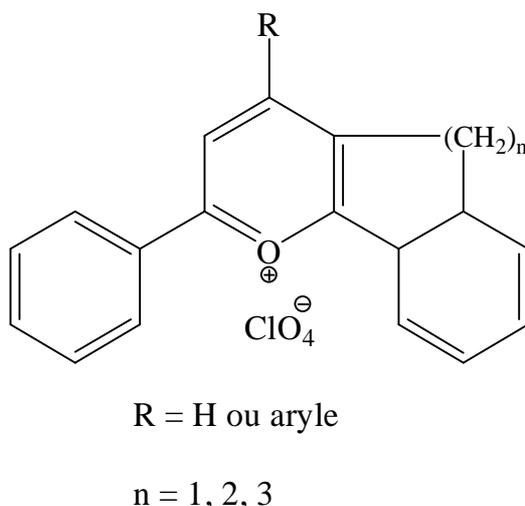
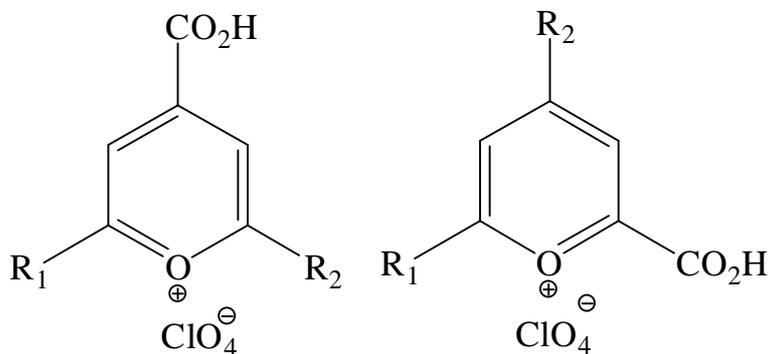


Figure 4: Structure d'un perchlorate de benzocycloalca [1,2-b] pyrylium

-La synthèse et l'étude spectrale des perchlorates de 2-carboxypyrylium et des perchlorates de 4-carboxypyrylium ont été réalisées par Nébié [40] (figure 5).



R₁ et R₂ = aryle

Figure 5: Structure des perchlorates de 2 -carboxypyrylium et de 4-carboxypyrylium

Le présent travail a porté sur les perchlorates de styrylpyrylium. Ce sont des sels de pyrylium dont l'un des substituants du noyau pyrylium est un groupement styryle (figure 6).

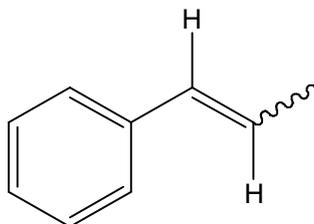


Figure 6: Structure du groupement styryle

En dehors du volet synthétique, les sels de styrylpyrylium ont été peu investigués pour la multitude de propriétés et d'applications potentielles connues aux sels de pyrylium. En 1970, Sib *et al.* [41] ont réalisé la synthèse et étudié la réactivité de perchlorates de styrylpyrylium, ainsi que certaines de leurs propriétés spectrales telles que l'absorption UV-visible et l'infrarouge. Ces auteurs ont également montré que la réactivité de la double liaison du

groupement styryle est inerte vis-à-vis des agents électrophiles mais donne une réaction d'addition nucléophile [42]. Les sels de styrylpyrylium présentent différentes particularités au point de vue synthétique, électrochimique et de leurs propriétés spectrales, à cause de la double-liaison exo-cyclique conjuguée avec le noyau pyrylium.

En nous référant aux travaux précédents, les sels de styrylpyrylium nous ont intéressé pour l'étude de leurs comportements électrochimiques qui restent encore peu étudiés.

De plus, les faibles rendements de synthèse de ces composés nous a conduit à tenter leur préparation par une voie en deux (02) étapes, comparativement à celle en une (01) étape mise au point par Simalty *et al.* [43].

Ce travail est une contribution à l'étude des perchlorates de styrylpyrylium, avec les objectifs suivants :

- appliquer la voie des δ -dicétones (voie en deux étapes) pour l'obtention de perchlorates de styrylpyrylium. Cette voie a été appliquée avec succès pour l'obtention d'autres types de sels de pyrylium, mais reste inexplorée en ce qui concerne les perchlorates de styrylpyrylium ;
- effectuer une caractérisation spectrale complémentaire à savoir la fluorescence, et la RMN à l'aide de techniques modernes à haute résolution, en complément du travail réalisé par Sib *et al.* [41] ;
- déterminer le comportement électrochimique des perchlorates de styrylpyrylium au moyen de la voltammétrie cyclique.

L'étude a porté sur quatre (04) composés qui sont les perchlorates de styrylpyrylium représentés sur la figure 7.

Ainsi, dans le premier chapitre de ce document, nous rapporterons les résultats de synthèse de ces composés.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés spectrales des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium étudiés.

Dans le troisième chapitre du document, nous présenterons les résultats du comportement électrochimique de ces composés obtenus au moyen de la voltammétrie cyclique.

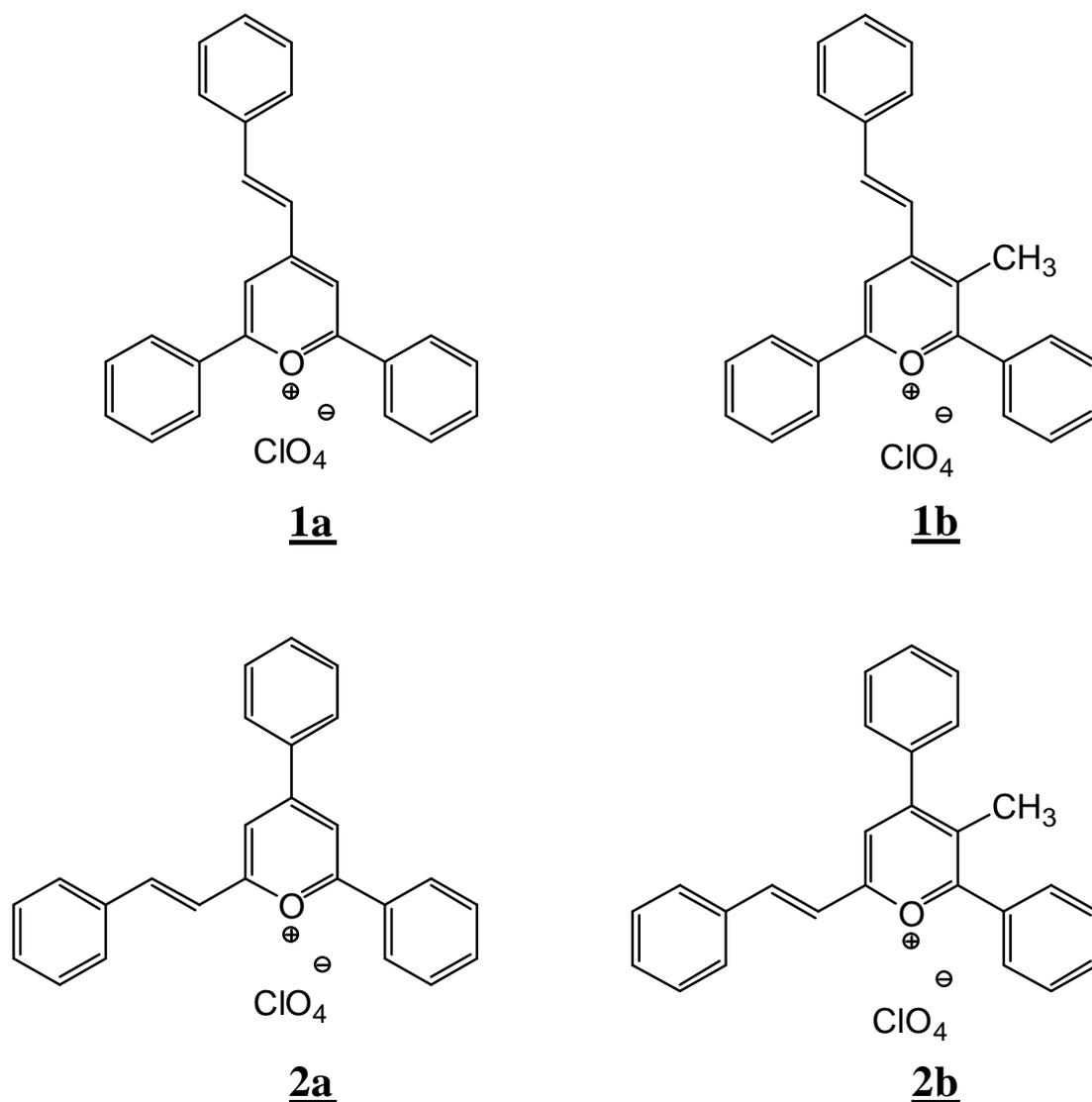


Figure 7: Structure des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium étudiés

1a : Perchlorate de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium

1b : Perchlorate de 3-méthyl- 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium

2a : Perchlorate de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium

2b : Perchlorate de 3-méthyl-2,4-diphényl-6-styrylpyrylium

CHAPITRE I

**PREPARATION DES
PERCHLORATES DE 2,6-
DIPHENYL-4-STYRYLPYRYLIUM
ET DES PERCHLORATES DE 2,4-
DIPHENYL-6-STYRYLPYRYLIUM**

Introduction

Les méthodes d'obtention des sels de styrylpyrylium sont autant variées que celles d'obtention des sels de pyrylium [44]. Plusieurs approches synthétiques efficaces ont été développées pour préparer les sels de styrylpyrylium, qui pour la plupart, passent par la préparation préalable d'un sel de pyrylium. Une seule méthode décrite dans la littérature permet d'obtenir des sels de styrylpyrylium à partir de synthons acycliques : il s'agit de la méthode mise au point par Simalty *et al.* [43].

Dans ce chapitre, après la présentation des différentes méthodes de synthèse de sels de styrylpyrylium, nous rapporterons les résultats de préparation des δ -dicétones et de la préparation des perchlorates de styrylpyrylium.

I- Rappels bibliographiques sur les différentes méthodes de synthèse des sels de styrylpyrylium

- La condensation d'un méthylpyrylium avec un aldéhyde aromatique (schéma 3) conduit à un sel de styrylpyrylium avec un rendement de l'ordre de 80% [45]. En effet, les groupements méthyle et méthylène en position 2 ou 4 du noyau pyrylium possèdent un caractère acide et de ce fait, sont d'une grande réactivité [46].

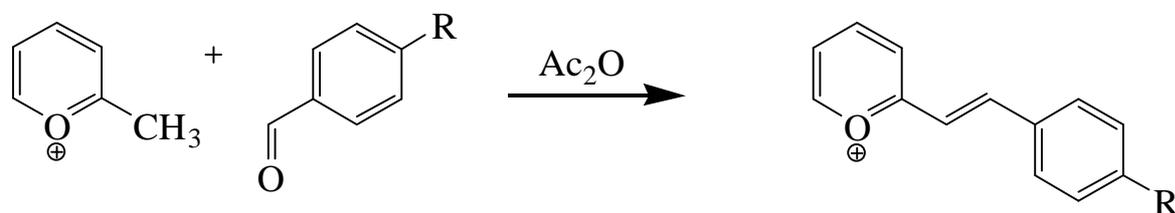


Schéma 3: Réaction de condensation d'un sel de méthylpyrylium avec un aldéhyde

- Les sels de 3-éthoxyvinylpyrylium (ou de benzopyrylium) peuvent réagir avec des dérivés du benzène ou des composés hétérocycliques en milieu anhydride acétique au reflux pour donner des sels de styrylpyrylium (schéma 4) dont le rendement est de l'ordre de 50% [47].

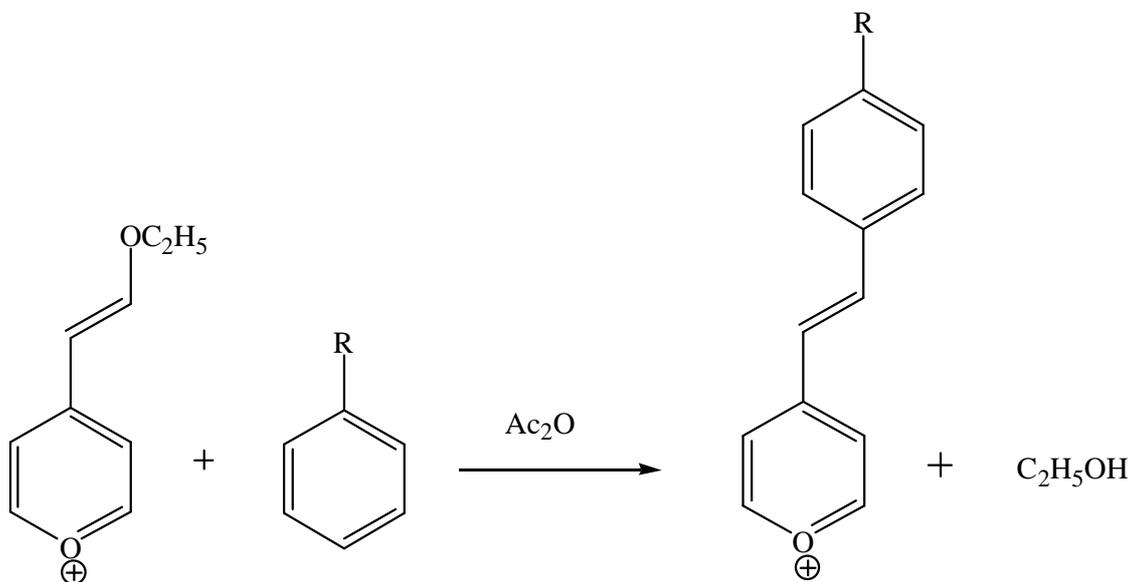


Schéma 4 : Réaction de cation pyrylium avec un dérivé benzénique

- En faisant réagir un sel de pyrylium méthylé sur le benzalaniline en milieu éthanolique, le sel de styrylpyrylium est obtenu. La réaction dure 1h et le rendement de synthèse reste limité à 30% [48] (schéma 5).

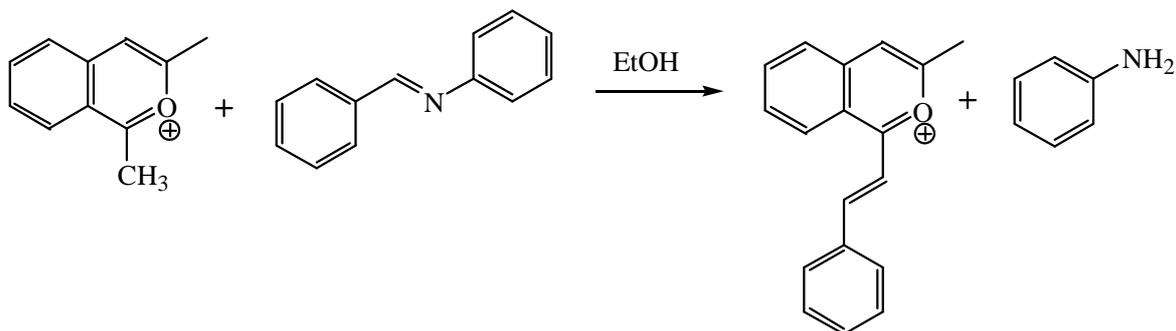


Schéma 5 : Réaction du sel de pyrylium méthylé sur le benzaldehyde

- Il a été montré que les sels de 2 et 4- β -éthoxyvinylpyrylium et benzopyrylium réagissent avec le bromure de phénylmagnésium ; le traitement du produit de la réaction avec de l'acide perchlorique dans de l'anhydride acétique donne le perchlorate de styrylpyrylium avec un rendement de 69 à 75% [49] (schéma 6).

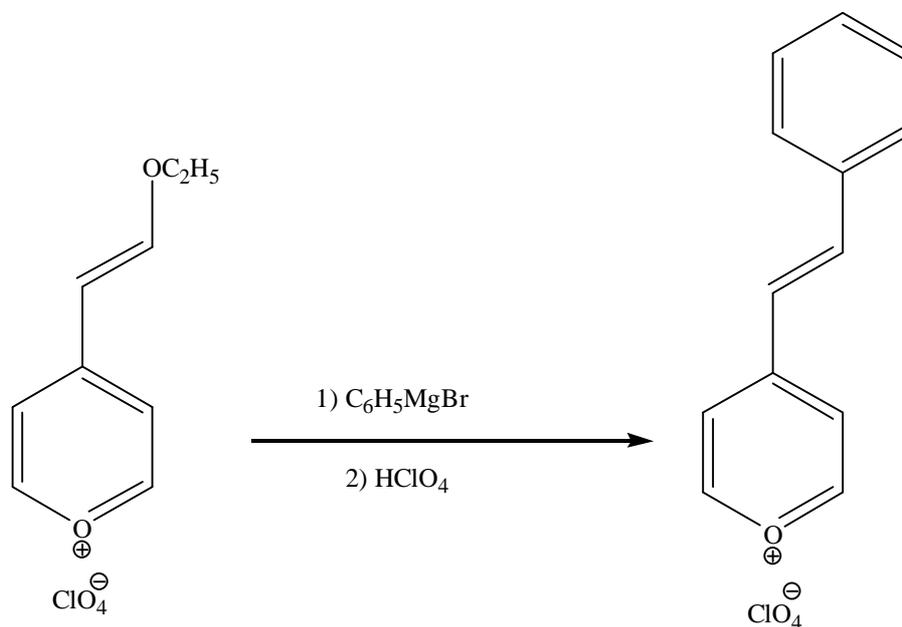


Schéma 6 : Réaction de 4- β -éthoxyvinylpyrylium avec le bromure de phénylmagnésium

- La décarboxylation du 4,6-diphényl-2-carboxypyrylium donne une espèce carbénoïde, laquelle peut réagir sur un acétylénique pour donner le 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium [50] (schéma 7).

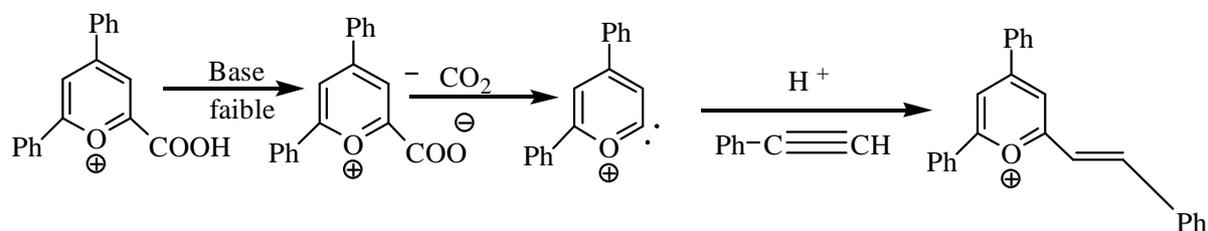
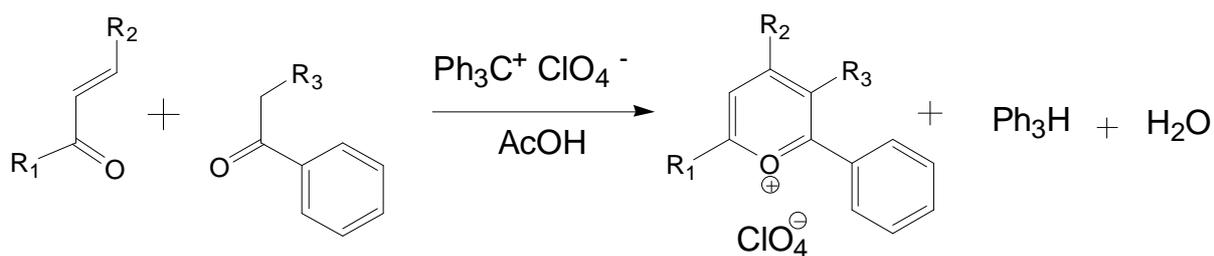


Schéma 7 : Réaction de décarboxylation du 4,6-diphényl-2-carboxypyrylium

- Une voie originale d'accès aux sels de styrylpyrylium a été développée en 1965 par Simalty *et al.* [43]. Elle consiste à traiter le mélange d'une méthyle (ou d'une méthylène) cétone et d'une cétone α , β -éthylénique avec du perchlorate de trityle en milieu acide acétique (schéma 8). Les rendements de préparation des perchlorates de styrylpyrylium obtenus par cette méthode sont faibles, de l'ordre de 20%. Au vu de ces rendements, la synthèse des perchlorates de styrylpyrylium semble être considérablement difficile par cette méthode qui est une réaction en une étape.



R₁ et R₂ = styryle ou phényle

R₃ = alkyle

Schéma 8 : Synthèse de perchlorate de styrylpyrylium en une étape [41;43]

Pour comprendre cette réaction, les auteurs ont proposé le mécanisme décrit sur le schéma 9 :

La première étape serait une addition de Michaël pour former une δ -dicétone saturée. Cette étape dite limitante est suivie *in situ* d'une deuxième étape qui est la cyclisation intramoléculaire de la δ -dicétone en noyau pyrylium. Les auteurs suggèrent que dans cette deuxième étape, la δ -dicétone formée subit soit une déshydrogénéation et la formation d'une δ -dicétone insaturée (pseudo-base) suivie d'une cyclisation, soit une déshydratation de la δ -dicétone et la formation du 4*H*-pyrane, suivie d'une déshydrogénéation pour donner le sel de pyrylium.

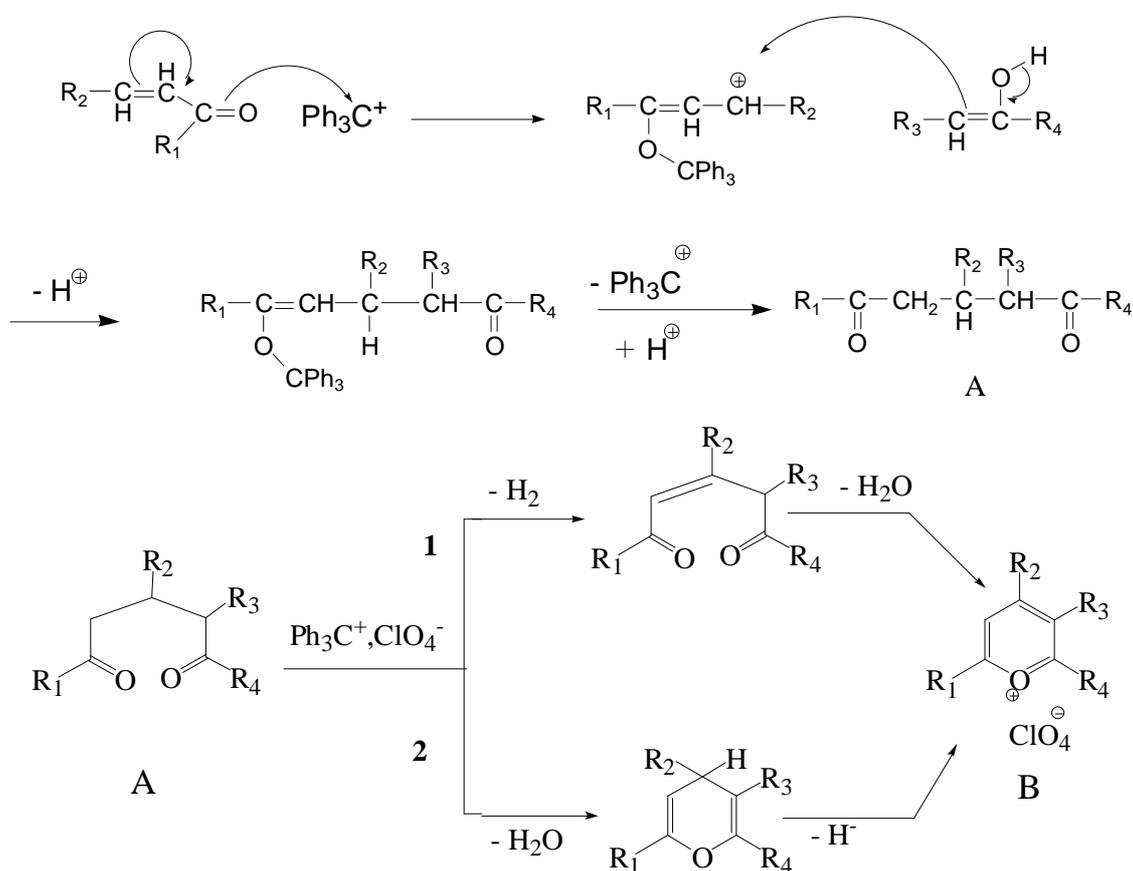


Schéma 9 : Mécanisme plausible de formation du sel de pyrylium selon Simalty *et al.* [41;43;51]

II- Préparation des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium et des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium via les δ -dicétones porteuses de groupement styryle

Les δ -dicétones saturées sont des composés de choix pour la synthèse des sels de pyrylium [52;53]. Elles s'obtiennent généralement avec de bons rendements par addition de Michaël, réaction qui s'effectue en milieu basique.

La stratégie utilisée dans notre cas, basée sur la synthèse préalable de δ -dicétones est rapportée par plusieurs auteurs. En effet par cette voie, les 1,5-diaryl-3-carboxypentane-1,5-diones et la 1,3,5-triphénylpentane-1,5-dione ont été synthétisées respectivement par Nébié [40] avec des rendements supérieurs à 80%, et par Mpoh *et al.* [54] avec un rendement de 35%. Ces δ -dicétones ont conduit aux sels de carboxypyrylium avec un rendement de l'ordre de 80% [40] et au 2,4,6-triphénylpyrylium avec un rendement de 87% [54]. A l'aide de cette méthode, Saba [38] a effectué la synthèse d'une série de 1,5-dicétones avec des rendements pouvant atteindre 95%. Ces 1,5-dicétones ont conduit aux sels d'isobenzopyrylium avec des rendements de l'ordre de 70%; le rendement global de l'obtention des sels d'isobenzopyrylium est atteint à 60% [38].

La synthèse des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium et des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium déjà réalisée en une étape [41] a été envisagée par la méthode via la préparation préalable de δ -dicétones porteuses de groupement styryle. Les deux méthodes de préparation des sels de styrylpyrylium sont présentées sur le schéma 10.

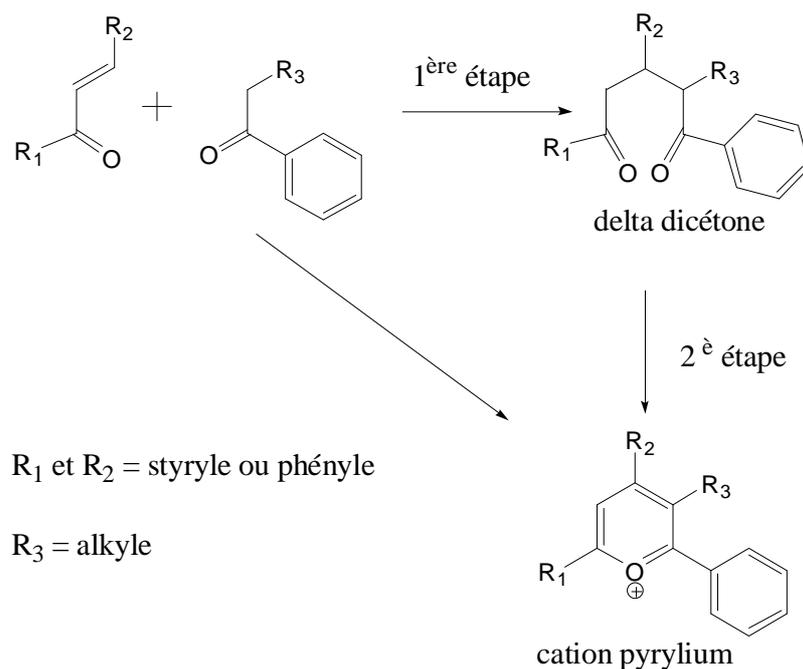


Schéma 10 : Les deux méthodes de préparation de sels de styrylpyrylium utilisées

Les perchlorates de styrylpyrylium obtenus par ces deux voies seront caractérisés et comparés.

II-1- Synthèse et caractérisation des δ -dicétones

Les composés 1,5-dicarbonylés encore appelés δ -dicétones constituent des intermédiaires dans la synthèse de nombreux hétérocycles : pyrane, pyrylium, pyridine [4].

II-1-1- Description des méthodes de synthèse des δ -dicétones

Dans la littérature plusieurs voies de synthèse des δ -dicétones sont décrites.

- Shan et al. [55] ont isolé le 1,3,5-triphénylpentane-1,5-dione par addition de Michaël de l'acétophénone sur une chalcone (schéma 11).

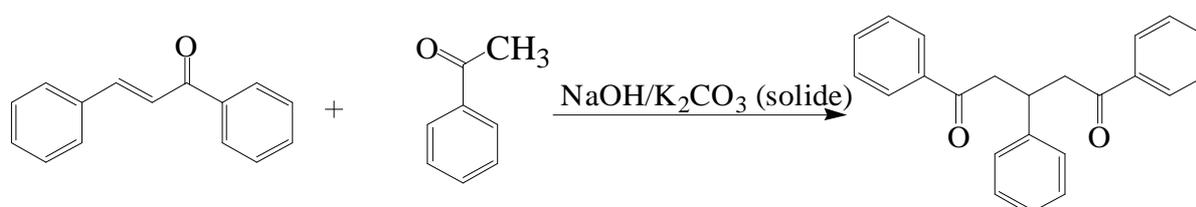


Schéma 11 : Synthèse de la 1,3,5-triphénylpentane-1,5-dione

-L'addition de Michaël d'une chalcone et la cyclohexanone sous catalyse homogène en utilisant le chlorure de benzyltriéthylammonium et l'hydroxyde de potassium, permet d'isoler une δ -dicétone avec un rendement de l'ordre de 83% [56] (schéma 12).

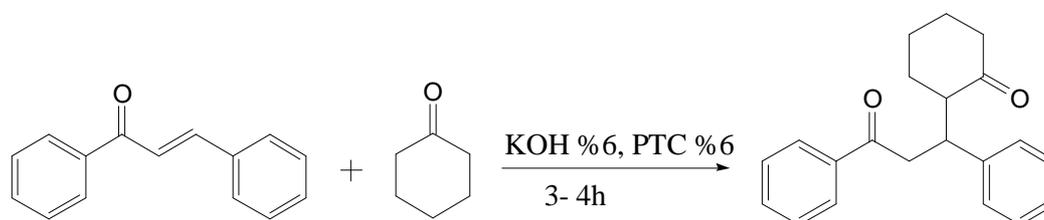


Schéma 12 : Addition de Michaël sans solvant de réaction

-Nébié [40] a synthétisé des δ -dicétones carboxyliques avec des rendements de 85 à 95% (schéma 13) par la même méthode d'addition de Michaël.

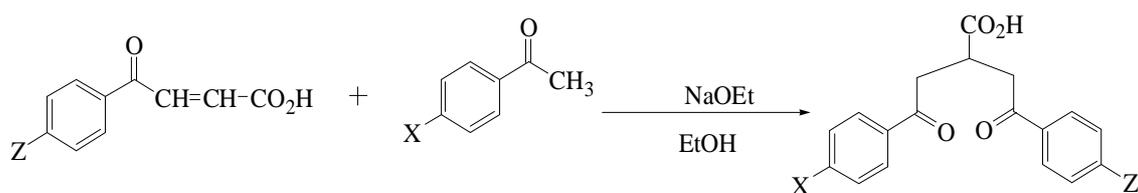


Schéma 13 : Synthèse de δ -dicétones carboxyliques par addition de Michaël

-Pour adopter le principe de la chimie verte, certains auteurs ont développé de nouvelles méthodes de synthèse de δ -dicétones, sans solvant ou en utilisant un catalyseur ionique. C'est ainsi qu'en utilisant la morpholine comme base et le 1-n-butyl-3-méthylimidazolium ($[bmim][BF_4]$) comme liquide ionique, Wu et al. [57] ont isolé des δ -dicétones hydroxylées avec des rendements de 58 à 80% (Schéma 14).

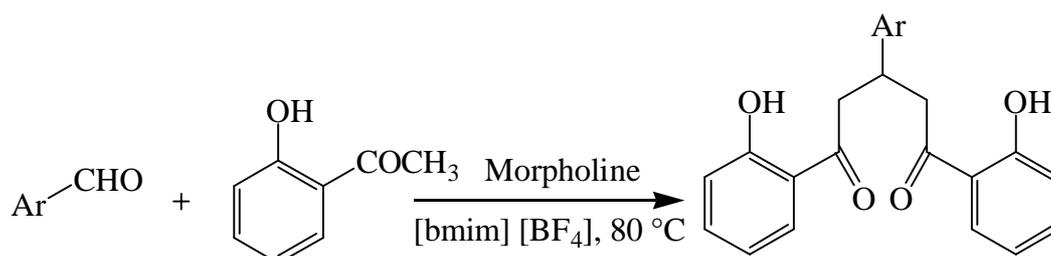


Schéma 14 : Synthèse de δ -dicétones hydroxylées

Dans ce qui suit, nous avons tenté de réaliser par addition de Michaël, la synthèse des δ -dicétones précurseurs des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium (**3a**, **3b**) et celles précurseurs des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium (**3c**, **3d**) (figure 8).

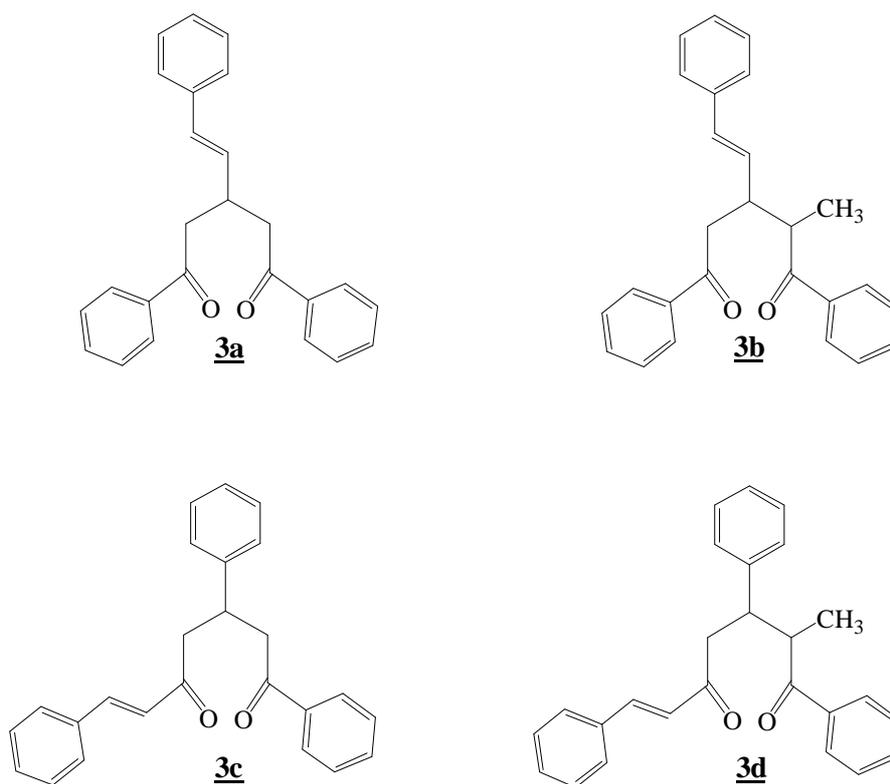
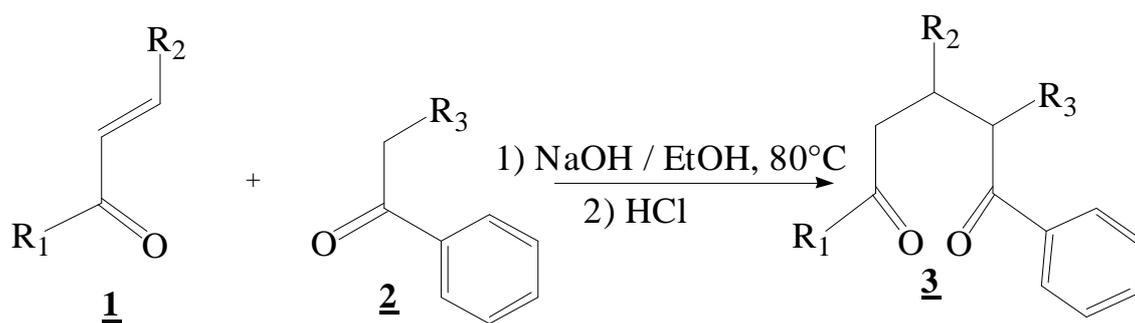


Figure 8 : Structures de δ -dicétones envisagées par addition de Michaël

La recherche bibliographique sur ces composés (**3a**, **3b**, **3c**, **3d**) a conduit à très peu de travaux réalisés sur leur synthèse ; de plus, aucune information expérimentale sur leur l'analyse structurale par les méthodes spectrales n'est disponible. Toutefois en 1937 [58], le composé **3a** est cité être isolé après action de l'acétophénone sur la cinnamylidène acétophénone en présence d'hydroxyde de potassium (KOH). Sa purification a nécessité de conditions drastiques (distillation sous pression réduite à 4 mmHg) et le point de fusion du composé isolé est de 84-85 °C. Le rendement de son obtention n'a pas été donné et aucun spectre RMN n'a été réalisé.

II-1-2- Synthèse des dicétones

La méthyl (ou méthylène) cétone 2 en léger excès de 10% est mise à réagir avec la cétone α , β -éthylénique 1 (schéma 15) en milieu basique dans les conditions d'addition de Michaël en vue d'obtenir la série de δ -dicétones 3.



	R ₁	R ₂	R ₃
<u>3a</u> :	Ph	Ph-CH=CH	H
<u>3b</u> :	Ph	Ph-CH=CH	CH ₃
<u>3c</u> :	Ph-CH=CH	Ph	H
<u>3d</u> :	Ph-CH=CH	Ph	CH ₃

Schéma 15: Stratégie de synthèse des δ -dicétones

Le substrat **1** est obtenu préalablement par condensation aldolique avec un rendement de 70 à 78%.

Lorsque le substituant R₁ est un groupement phényle (R₁=Ph) et le substituant R₂ un groupement styryle (R₂= Ph-CH=CH), le composé **1** correspond à la cinnamylidène acétophénone.

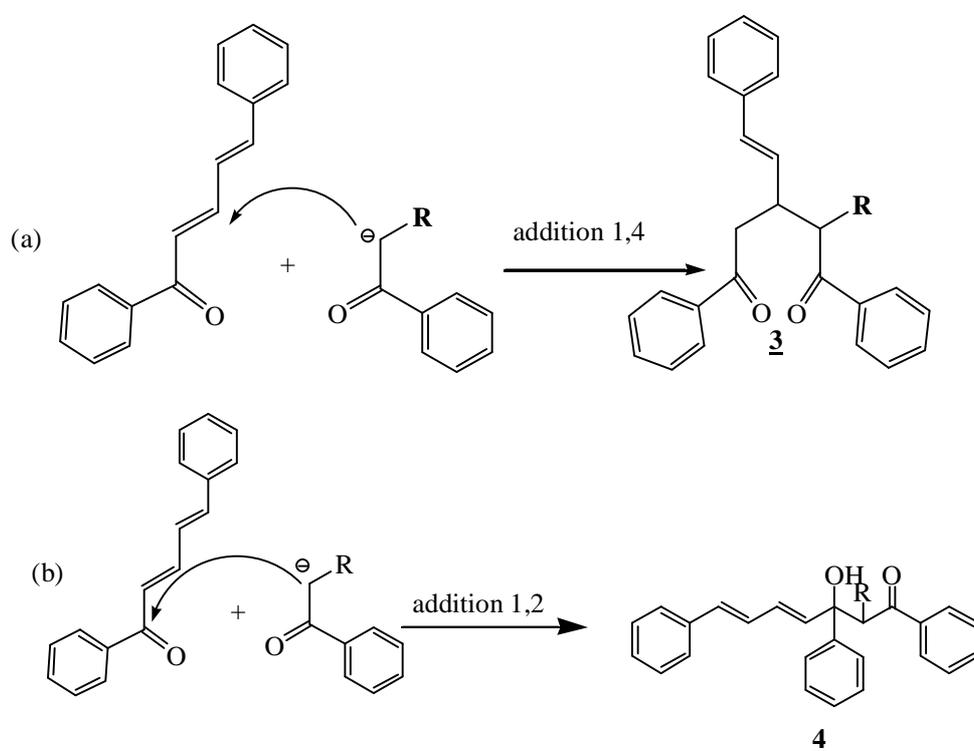
Lorsque le substituant R₁ est un groupement styryle (R₁= Ph-CH=CH) et le substituant R₂ un groupement phényle (R₂ = Ph), le composé **1** correspond à la cinnamone.

Dans le cas des composés **3a** et **3b**, la réaction a conduit à un mélange huileux. L'analyse en chromatographie sur couche mince (CCM), en utilisant comme éluant le système de solvants dichlorométhane/hexane (1 :1), de chacune de ces huiles a révélé une tache dont le test à la DNPH est positif, avec un R_f de 0,17

pour **3a** et de 0,20 pour **3b**. Ces mélanges contiendraient donc les δ -dicétones recherchées.

Les tentatives de purification ont été menées sur le mélange contenant la δ -dicétone **3a**.

Les résultats de la CCM nous ont permis de réaliser la chromatographie sur colonne de gel de silice. Le sous-produit résultant de l'addition 1,2 (schéma 16b) qui accompagne la formation de la δ -dicétone (schéma 16a) est isolé (**4a**) à la fin de la colonne, tandis que la δ -dicétone se dégrade.



4a : R = H

4b : R = CH₃

Schéma 16 : Mécanisme d'addition 1,4 et d'addition 1,2

L'analyse réalisée en spectrométrie de masse et en résonance magnétique nucléaire confirme la structure du composé **4a**. La figure 9 représente le spectre de masse du composé **4a** réalisé en ionisation électronique.

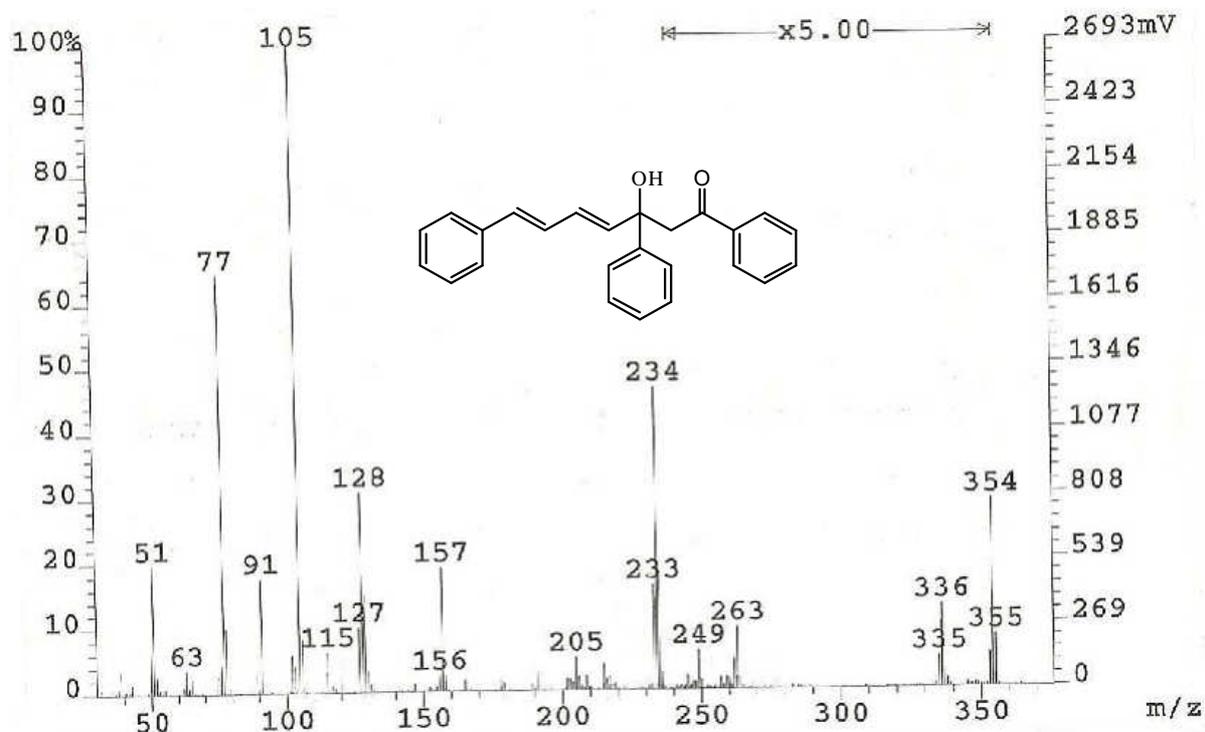


Figure 9: Spectre de masse en ionisation électronique (EI) du composé d'addition 1,2 **4a** à 70 eV

L'analyse de ce spectre montre que le pic de l'ion moléculaire est à m/z 354, d'intensité relative 30%; il se déshydrate pour donner le pic à m/z 336 (12%), ou se réarrange pour donner le fragment à m/z 234 dont l'intensité relative est de 50% (schéma 17).

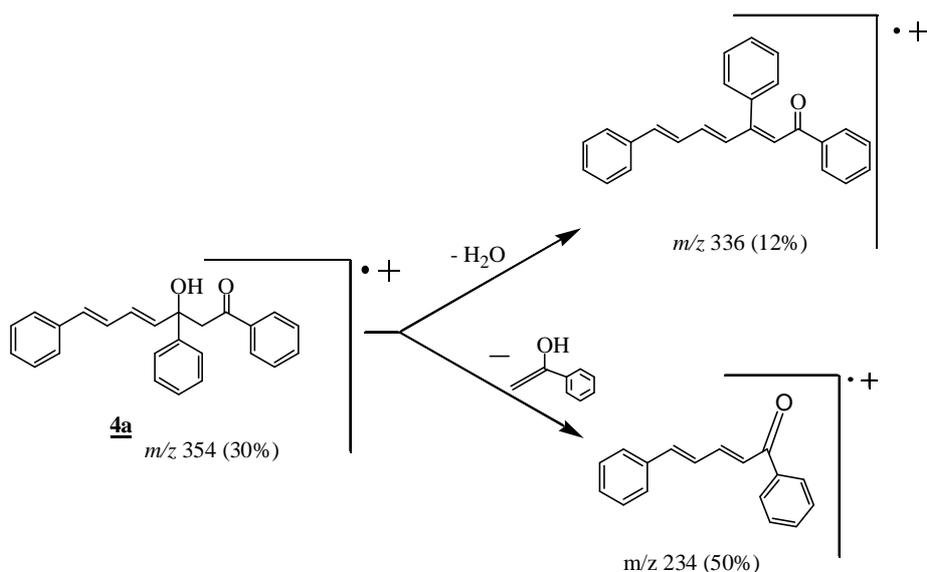


Schéma 17 : Fragmentation plausible de l'ion moléculaire de **4a**

La coupure en α de la fonction carbonyle conduit au pic de base à m/z 105 ; ce dernier évolue selon le mécanisme proposé sur le schéma 18.

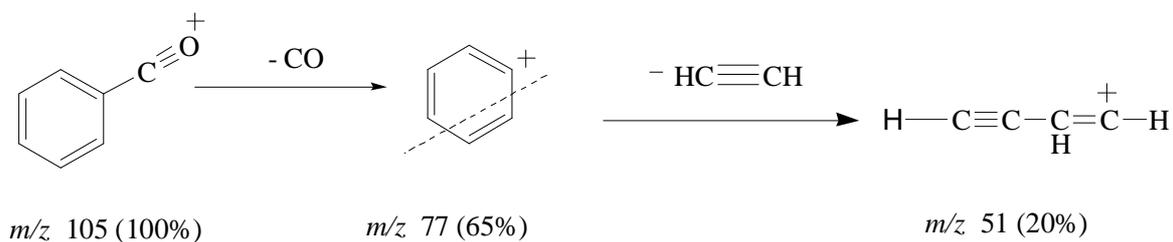


Schéma 18 : Réaction de décomposition du pic de base du composé **4a**

Dans le but d'isoler la δ -dicétone **3a**, le mélange la contenant a subi plusieurs lavages avec de l'eau distillée, puis avec de l'éthanol et enfin avec de l'éther de pétrole. Ce dernier solvant solubilise l'acétophénone (**2**) qui demeurait dans le mélange suite à son utilisation en excès. Par ce procédé, la 1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione **3a** fut obtenue sous forme visqueuse et caractérisée au moyen des spectres de RMN et de masse.

Dans le cas des réactions de condensation pour obtenir les composés **3c** et **3d**, chaque mélange réactionnel a fourni un produit solide dont l'analyse en CCM révèle une *trainée* sans une nette séparation des taches, signe de la présence de plusieurs produits.

Pour vérifier la présence ou non de la δ -dicétone, chaque mélange obtenu a été soumis à des CCM préparatives. L'analyse en spectrométrie de masse d'une des fractions donne un pic à m/z 354 pour **3c** et à m/z 368 pour **3d**, qui seraient les pics des ions moléculaires correspondants. Ces mélanges n'ont pas subi une analyse de séparation plus approfondie.

Caractérisation de la 1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione **3a**

La détermination et la confirmation de la structure de la δ -dicétone **3a** ont été réalisées par la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire.

Spectrométrie de masse

Le spectre de masse de la δ -dicétone **3a** réalisé par la méthode d'ionisation électronique (EI) est représenté sur la figure 10.

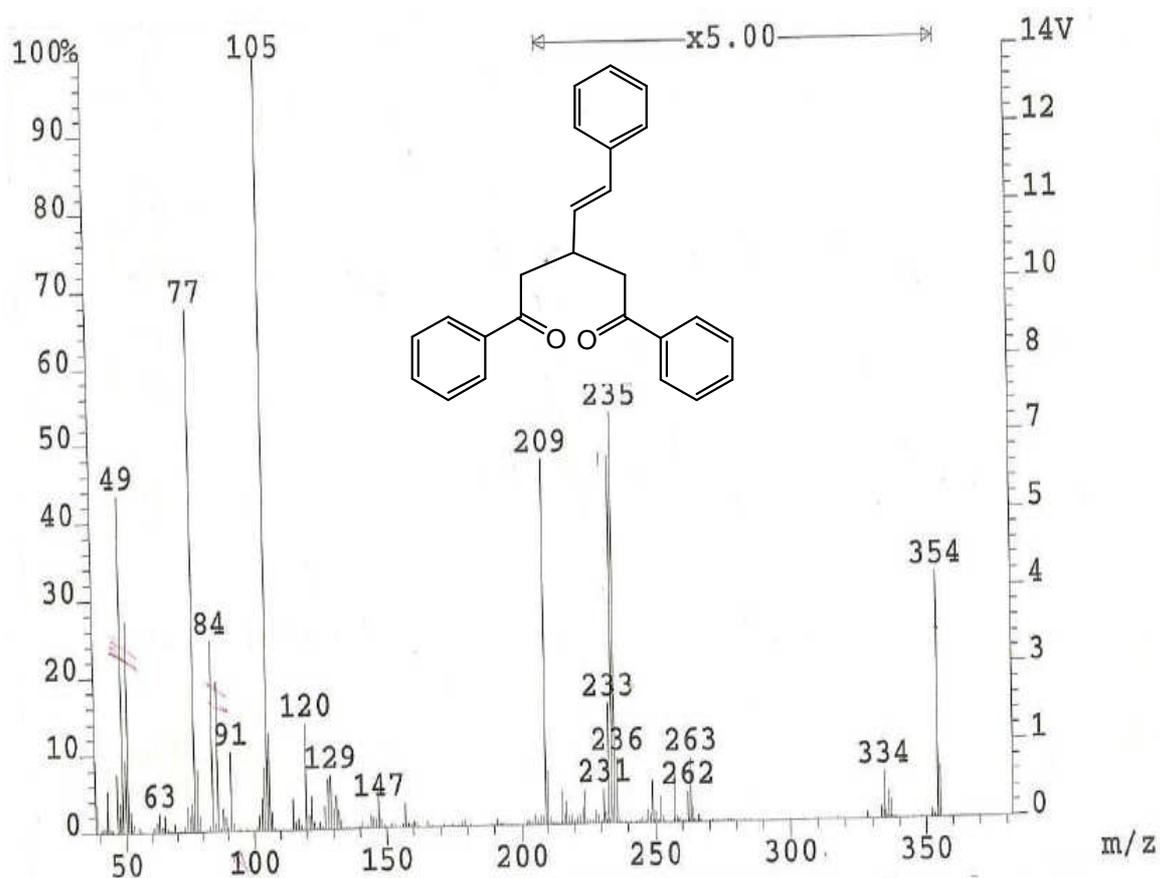


Figure 10: Spectre de masse en ionisation électronique (EI) de **3a** à 70 eV

Ce spectre présente les principaux fragments représentés sur le schéma 19.

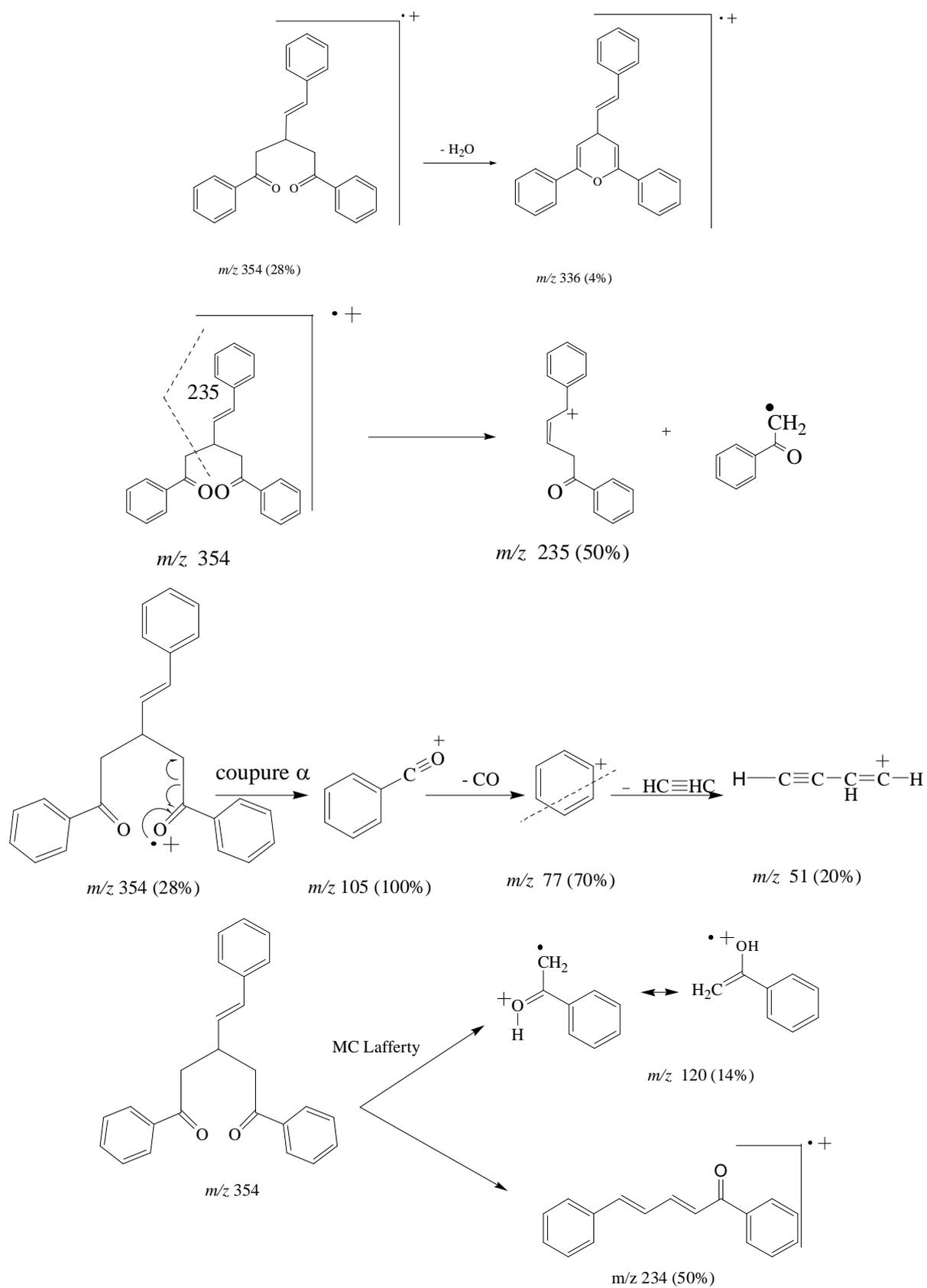


Schéma 19: Fragmentation de la δ -dicétone **3a**

Il est à noter qu'un pic à m/z 209 d'intensité relative 50% est observé sur le spectre de masse de **3a** et n'a pas pu être expliqué.

Tous les fragments du schéma 19 sont comparables aux données de la littérature [54;59].

Afin de confirmer la formule brute du composé **3a**, il a été chargé d'ions lithium et analysé en spectrométrie de masse à haute résolution par la méthode Ionisation par électrospray (ElectroSpray Ionization, ESI). Le spectre enregistré est superposable à celui du spectre théorique calculé à l'aide de la formule brute (figure 11).

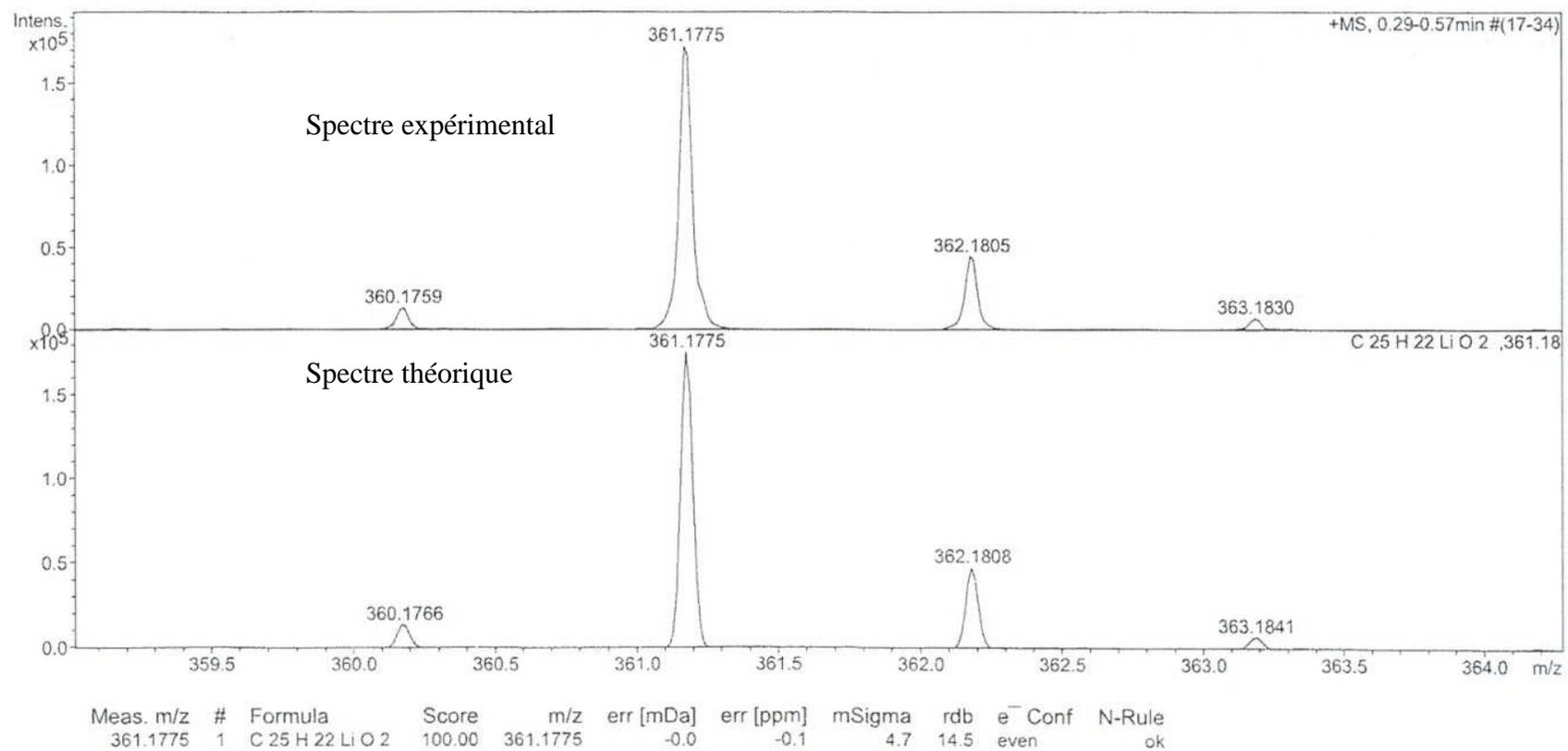


Figure 11: Profil isotopique de l'ion moléculaire de **3a** chargé de Li (ES+)

L'analyse de ce spectre montre le pic de l'ion moléculaire à m/z 361,17 pour le spectre expérimental. Le spectre théorique réalisé sur la base de la formule brute $C_{25}H_{22}LiO_2$ présente également le pic moléculaire à m/z 361,17. Ces résultats sont en faveur de la formation de la δ -dicétone **3a** attendue dont la masse molaire serait de 361 g/mol, ayant été chargée de lithium (Li).

Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire du 1H et du ^{13}C

a) Etude par RMN 1H de la δ -dicétone **3a**

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été réalisés en solution dans le mélange $CDCl_3/CCl_4$ sur un appareil BRUKER 400 MHz. Le spectre RMN 1H de la δ -dicétone **3a** est représenté sur la figure 12; les résultats de l'analyse de ce spectre sont rassemblés dans le tableau 1.

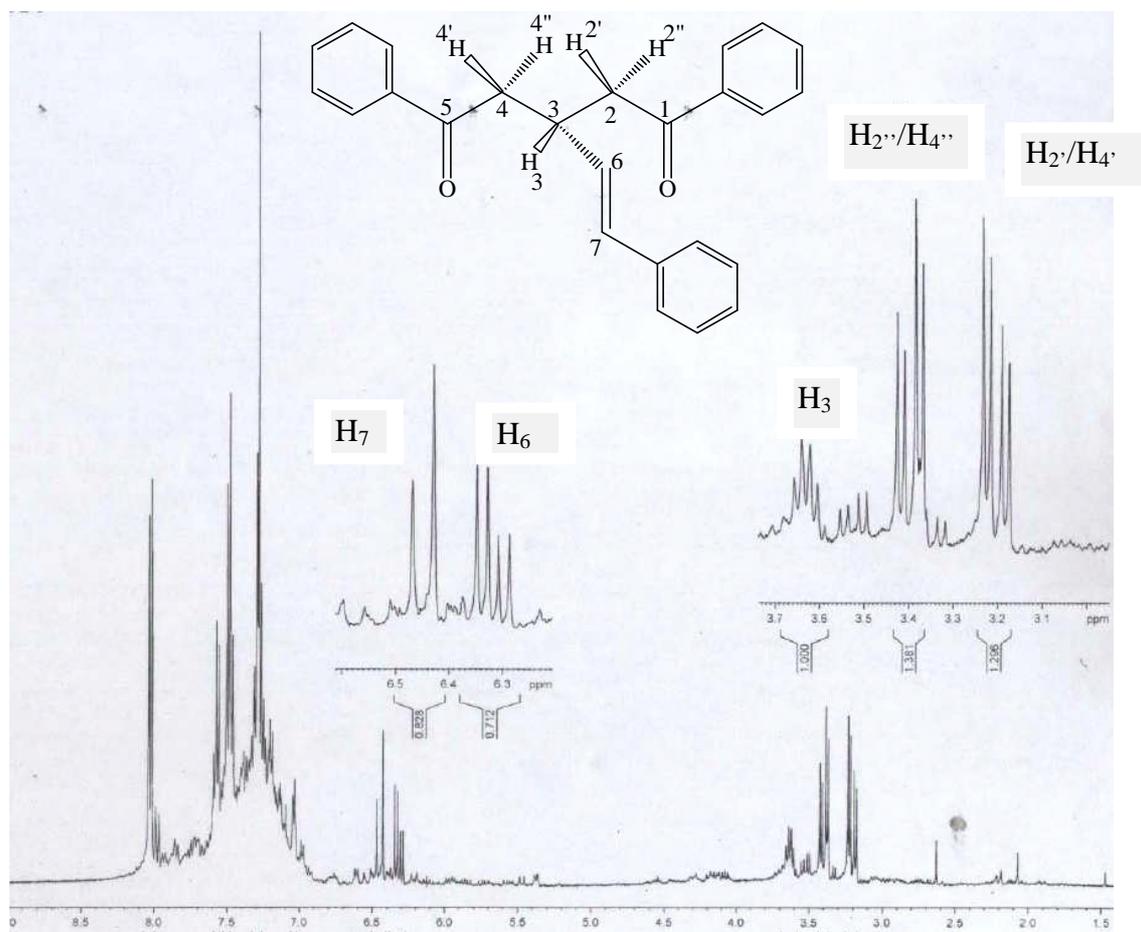


Figure 12: Spectre RMN ^1H de la 1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione (**3a**) dans le mélange de solvants $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$

Tableau 1: Données RMN ^1H ; déplacements chimiques δ exprimés en ppm, multiplicité, constantes de couplages J exprimées en Hz, de la δ -dicétone **3a**

Protons	H_2'/H_4'	$\text{H}_2''/\text{H}_4''$	H_3	H_6	H_7	H aromatiques
δ	3,20	3,39	3,63	6,33	6,45	7,00-8,50
(multiplicité);	(dd) ;	(dd) ;	(sex.) ;	(dd) ;	(d) ;	(m)
J en Hz	6,40 et 16,40	6,80 et 16,40	6,40 ; 6,80 et 7,20	8,40 et 16,63	16,63	

A travers ce tableau, on note que les protons aromatiques résonnent dans un massif entre 7,00 et 8,50 ppm.

La molécule est symétrique et de ce fait les deux (02) groupements méthylène (-CH₂-) sont chimiquement identiques. Ainsi le signal doublet dédoublé à 3,39 ppm est attribué aux protons H₄' et H₂'. En effet les protons des groupements méthylène sont équivalents deux (02) à deux (02) : ce sont des protons diastéréotopiques.

Le proton H₃ résonne en sextuplet à 3,63 ppm.

La constante de couplage entre chaque proton du groupement -CH₂- et le proton H₃ est de 16,40 Hz. Cette valeur révèle une position *trans* entre ces protons. Cet état de fait, difficile à comprendre sur la représentation dans l'espace de la molécule (figure 3) nécessite d'être étudiée à l'aide des logiciels adéquats.

Protons éthyléniques H₆ et H₇

Un examen du spectre RMN ¹H montre que les protons éthyléniques H₆ et H₇ résonnent dans un système AB ou AX. Le rapport $\Delta\nu/J$ (où $\Delta\nu$ est différence des fréquences de déplacement chimique entre les noyaux couplés et J la constante de couplage) permet de déterminer le système dans lequel résonnent ces deux (02) protons. Ainsi, $\Delta\nu/J = 3$ ($\Delta\nu/J < 10$) ; ce qui indique que les deux (02) protons sont fortement couplés et résonnent par conséquent dans un système AB. Pour un tel système, les déplacements chimiques ne sont pas au milieu de chaque doublet et la constante de couplage n'est pas l'écart entre les pics d'un doublet. Des calculs théoriques (annexe 1) sont introduits pour la détermination des paramètres spectraux. Les déplacements chimiques obtenus après ces calculs sont : $\delta_{H7} = 6,45$ ppm et $\delta_{H6} = 6,33$ ppm

La valeur de la constante de couplage entre ces deux protons est $J = 16,63$ Hz ; ceci indique et ce comparativement aux données de la littérature que la double liaison est de configuration *E* [60].

Dans le but d'évaluer le degré de pureté du mélange huileux contenant la δ -dicétone **3a**, nous avons réalisé le spectre RMN ^1H du mélange brut.

La figure 13 représente le spectre RMN du proton (en entier) du mélange brut sans étape de purification.

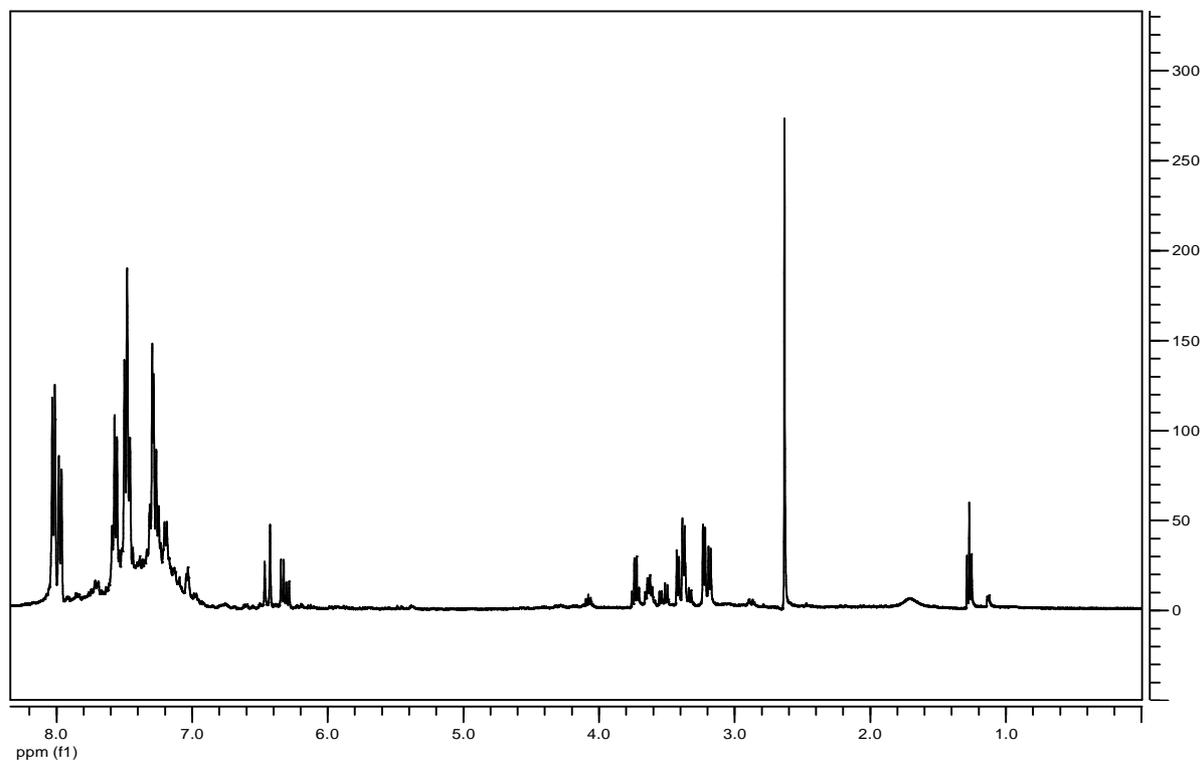
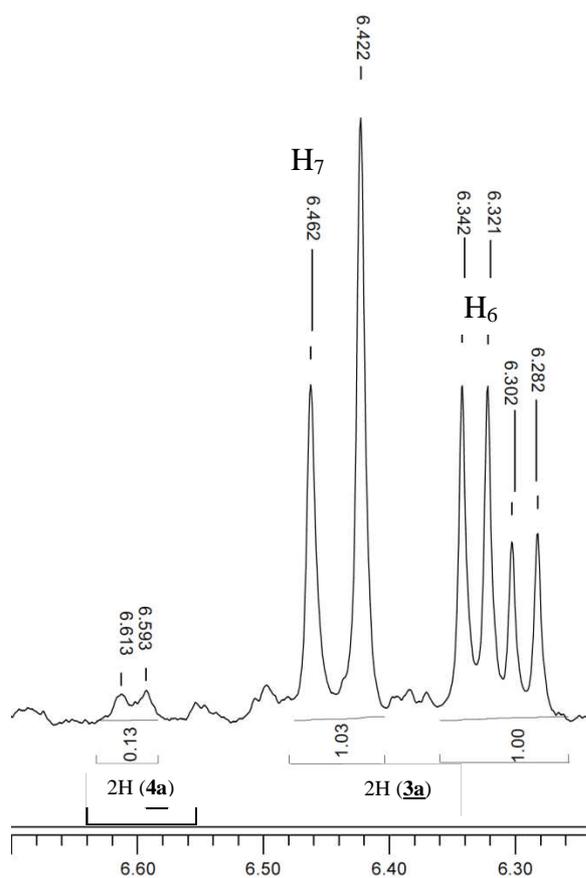


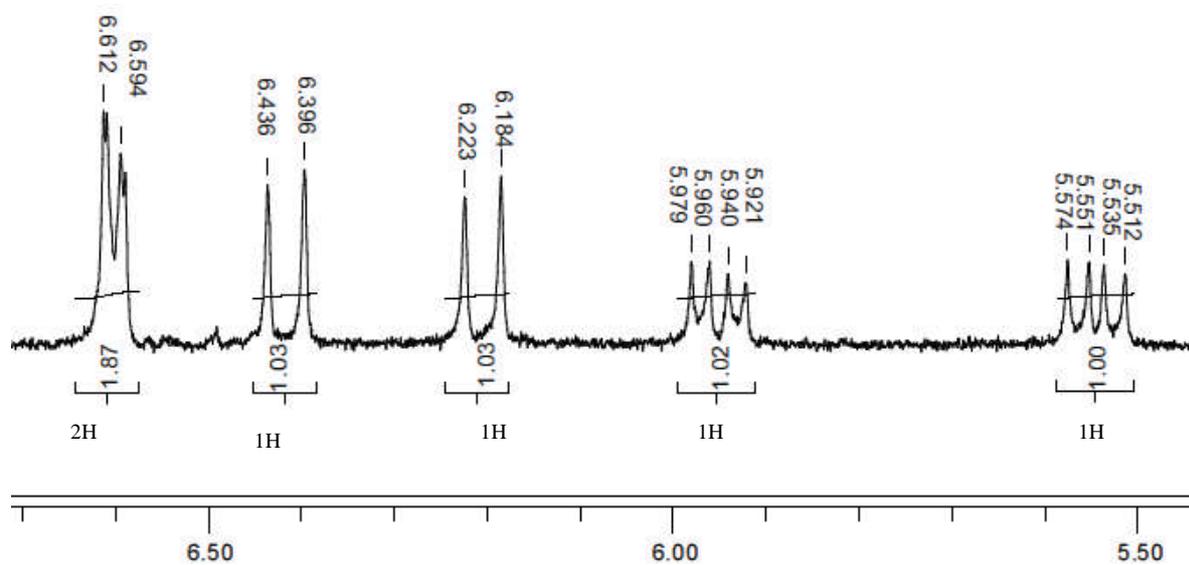
Figure 13: Spectre RMN ^1H du mélange huileux contenant **3a** dans le mélange de solvants $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$

Une vue partielle de ce spectre est fournie dans la figure 14a pour plus de détails dans la zone de déplacement chimique allant de 6,30 à 6,60 ppm.

On constate que l'impureté majeure sur ce spectre est le produit d'addition 1,2. L'intégration de l'aire de pics relatifs à la δ -dicétone **3a** et au produit d'addition 1,2 (**4a**) (figure 14b) dans le spectre du mélange, a permis d'estimer le pourcentage de la δ -dicétone dans le mélange obtenu.



(a) Vue partielle du spectre RMN ^1H du mélange huileux brut de **3a**.



(b) Vue partielle du spectre RMN ^1H de **4a** (produit de l'addition 1,2).

Figure 14 : Estimation de la pureté du mélange par RMN

En effet, les pics à 6,59 et 6,61 ppm du spectre du mélange brut contenant **3a** (figure 14a) correspondent aux protons du produit d'addition 1,2 (**4a**) confirmé à partir de son spectre RMN ¹H (figure 14b).

L'aire des pics à 6,59 et 6,61 ppm qui correspondent à deux (02) protons de **4a** est de 0,13.

L'aire du signal des protons H₆ et H₇ du composé **3a** sur le spectre du mélange est de 2,03 (1,03 + 1) pour deux (02) protons.

Ce qui conduit à une surface totale d'intégration du mélange brut (2 protons de **3a** et 2 protons de **4a**) qui vaut 2,16. Le proton étant considéré ici comme une molécule, le pourcentage (p) se calcule de la façon suivante :

$$p(\mathbf{4a}) = (0,13/2,16) = 0,06 \text{ ou } 6\%$$

$$p(\mathbf{3a}) = (2,03/2,16) = 0,94 \text{ ou } 94\%$$

Ce résultat montre que le mélange brut contient 94% de la δ -dicétone **3a**. Ce qui nous permet d'utiliser le mélange brut sans purification supplémentaire dans la suite de la synthèse des sels de styrylpyrylium.

b) Etude par spectrométrie RMN ¹³C de la δ -dicétone **3a**

La figure 15 illustre le spectre RMN ¹³C de la δ -dicétone **3a** enregistré sur un appareil Bruker AMX 400 MHz en solution dans le mélange CDCl₃/CCl₄.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2.

Tableau 2: Déplacements chimiques des carbones de la δ -dicétone **3a**

(δ en ppm)

Carbone	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	Carbones aromatiques
δ en ppm	198,33	43,32	35,09	43,32	198,33	130,59	131,78	125,00-135,00

Un examen du tableau 2 montre que les carbones C₁ et C₅ des fonctions carbonyles de **3a** sont identiques à cause de la symétrie de la molécule et résonnent à 198,33 ppm. De même, les carbones aliphatiques C₂ et C₄ résonnent à 43,32 ppm à cause de la symétrie. Quant au carbone C₃ du groupement méthyle, il résonne à 35,09 ppm. L'attribution de ces carbones s'est faite essentiellement grâce au DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) 135, qui montre un signal négatif (tourné vers le bas) pour le groupement méthylène (-CH₂-), un signal positif (tourné vers le haut) pour le groupement méthine (-CH-), et ne présente pas de signal pour le carbone de la fonction carbonyle (C=O) ; ce carbone étant quaternaire.

Enfin, les carbones éthyléniques C₆ et C₇ de la δ -dicétone **3a** résonnent autour de 130 ppm.

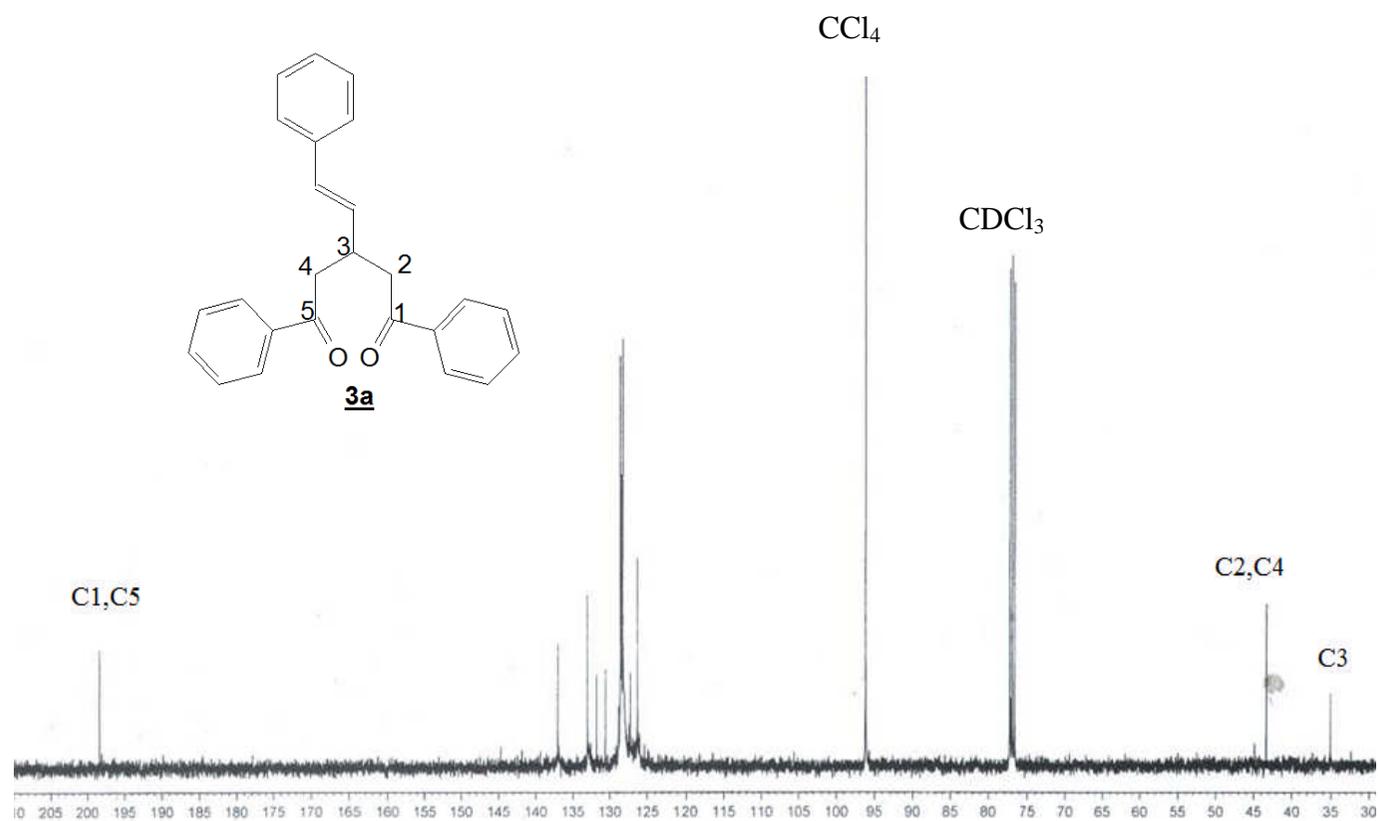


Figure 15: Spectre RMN ^{13}C de la 1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione **3a** dans le mélange CDCl₃/CCl₄

Toutes ces analyses ont permis d'évaluer la pureté du mélange huileux contenant **3a** et de confirmer la structure de la δ -dicétone **3a** obtenue.

Pour le composé **3b** (figure 16), nous avons enregistré le spectre RMN ^1H du mélange brut avant de l'utiliser pour la préparation du sel de pyrylium. C'est ainsi que les propositions d'attribution des déplacements chimiques des protons et des carbones sont rapportés dans le tableau 3.

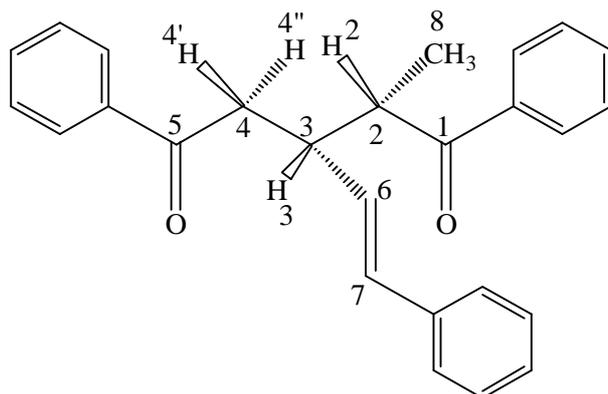


Figure 16 : Structure de la δ -dicétone **3b**

Tableau 3 : Déplacement chimique du proton et du carbone 13 de la δ -dicétone **3b**

δ des ^1H en ppm								
H_2	$\text{H}_{4'}$	$\text{H}_{4''}$	H_3	H_6	H_7	H_8	H_{ar}	
3,94	3,22	3,17	3,86	6,12	6,31	1,25	7,00-8,50	
δ ^{13}C du composé 3b en ppm								
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_{ar}
203,12	43,73	26,51	42,03	198,55	130,51	135,75	15,14	125,00- 135,00

Comme l'on s'y attendait, le spectre RMN ^1H de ce composé **3b** (annexe 2) est plus complexe que celui de **3a**. En effet, la présence du groupement méthyle rend les protons aliphatiques différents.

L'analyse des résultats obtenus sur la préparation des δ -dicétones montre deux situations différentes :

- **1^{er} cas : préparation des δ -dicétones porteuses de groupement styryle en position 3 : composés 3a et 3b**

En tenant compte de la décomposition des δ -dicétones 3a et 3b lors de la phase de purification par la chromatographie sur colonne remplie de gel de silice d'une part, et d'autre part du fait que ces produits sont des intermédiaires dans la synthèse en milieu acide acétique des sels de pyrylium, nous avons suivi la stabilité de ces composés en milieu acide acétique et à chaud, conditions utilisées pour la synthèse des perchlorates de styrylpyrylium.

En effet, le chauffage du composé 3a à reflux dans l'acide acétique pendant 15 min, a conduit à un mélange réactionnel qui présente un test positif au DNPH et dont la caractérisation par CCM révèle une tache à un R_f inférieur à celui de 3a.

Ce résultat, conforme aux données de la littérature [61;62], montre l'instabilité du composé 3a en milieu acide à chaud et par conséquent limite son évolution vers les sels de pyrylium dans des conditions acides.

Pour interpréter ce résultat, le mécanisme de cyclisation intramoléculaire ci-dessous a été proposé en se basant sur des exemples similaires de la littérature [62]:

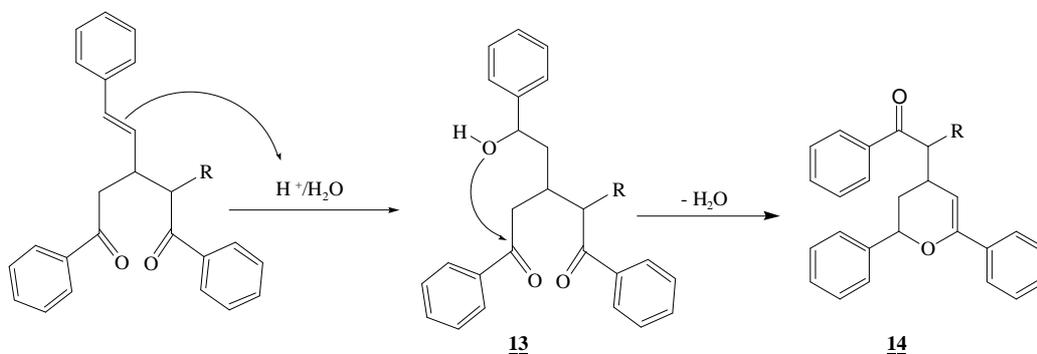


Schéma 20 : Cyclisation intramoléculaire possible de la δ -dicétone 3a ou 3b

Ainsi, l'hydratation de la double liaison du groupement styryle catalysée par l'acide peut conduire à un alcool (**13**) ; ce dernier subirait une déshydratation sous l'effet de la température pour conduire après une cyclisation intramoléculaire au composé (**14**).

- **2^e cas : préparation des δ -dicétones porteuses de groupement styryle en position 1 : **3c** et **3d****

Lors de la synthèse des composés **3c** et **3d**, nous avons obtenu un mélange complexe. Cette complexité pourrait s'expliquer par la présence d'une multitude de produits secondaires possibles selon les diverses propositions ci-dessous faites en s'inspirant des données de la littérature [64- 66] :

- réaction d'addition 1,2 (schéma 21) ;
- addition 1,4 de Michaël (intramoléculaire) ; cette réaction d'aldolisation intramoléculaire (addition 1,4) est due à la nature chalconique des produits **3c** et **3d**. Elle peut être suivie de déshydratation pour former un cycle à six (06) chaînons (**5**) (schéma 22). Cette réaction est d'ailleurs favorisée du point de vue entropique [63].
- addition 1,2 (intramoléculaire) ; cette réaction peut conduire au composé **6** qui, par déshydratation donnerait le composé **7** (schéma 23).
- addition 1,4 (intermoléculaire) ; cette réaction conduit au composé **8** à partir des δ -dicétones ou au composé **9** pour une condensation entre la δ -dicétone et la cinnamone (schéma 24).

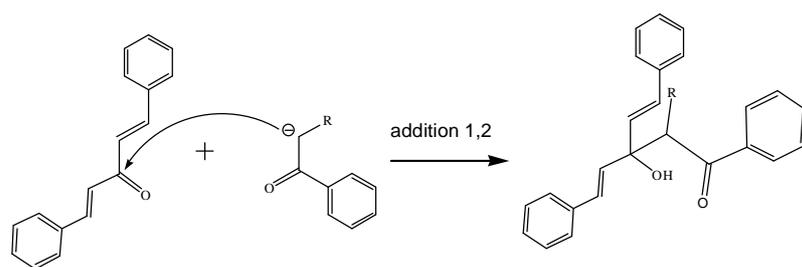


Schéma 21 : Mécanisme d'addition 1,2

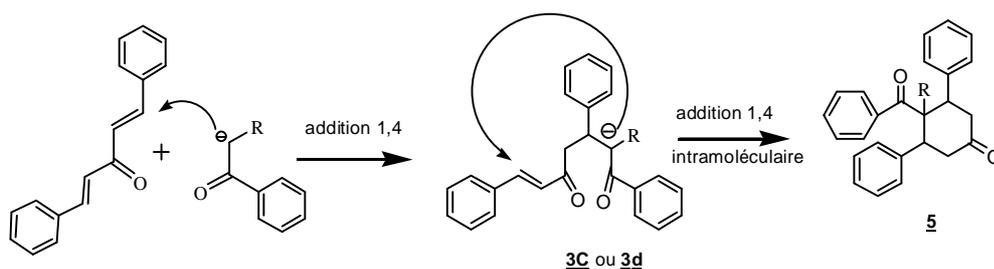


Schéma 22 : Mécanisme d'addition 1,4 intramoléculaire des composés **3c** et **3d**

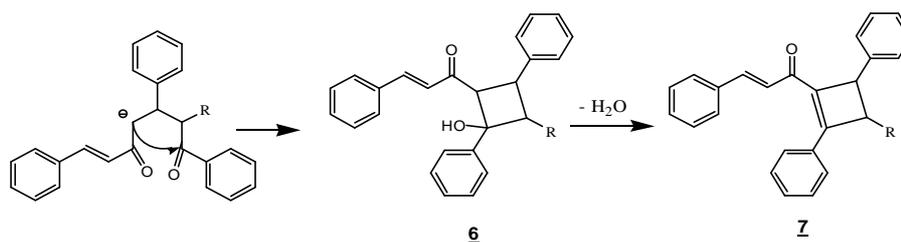


Schéma 23 : Mécanisme d'addition 1,2 intramoléculaire des composés **3c** et **3d**

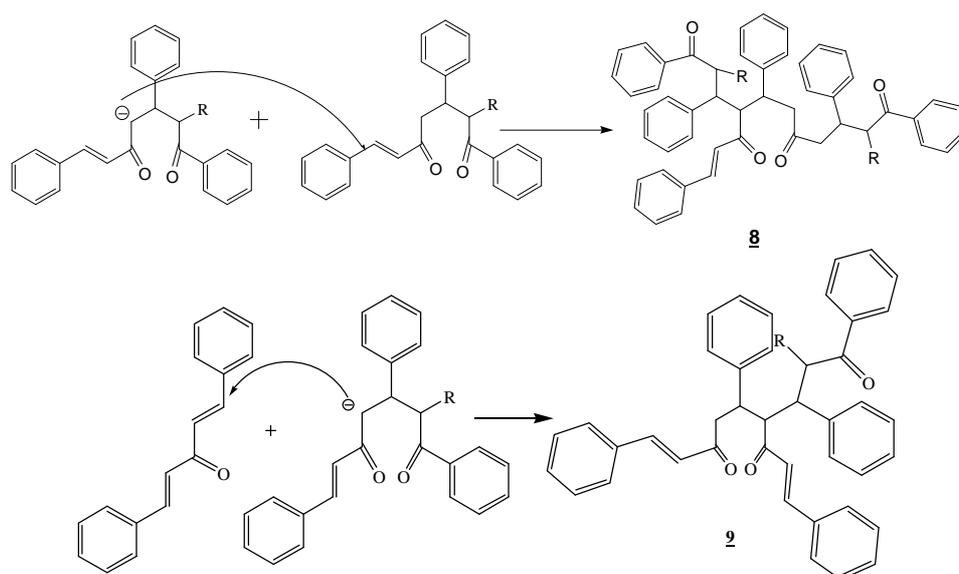


Schéma 24 : Addition 1,4 compétitives à la synthèse des δ -dicétones **3c** et **3d**

En somme, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir aisément avec un bon rendement et une pureté acceptable la δ -dicétone **3a** sans utilisation de solvants toxiques tels le benzène et le xylène (utilisé en 1937 par Wittig *et al.* [58]) pour cristalliser le produit.

Ainsi donc la réaction d'addition 1,4 de Michaël a permis d'obtenir les mélanges contenant les δ -dicétones précurseurs des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium. Dans le cas des δ -dicétones précurseurs des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium, les réactions secondaires seraient prépondérantes par rapport à l'addition de Michaël.

II-2- Synthèse des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium et des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium

Nous avons montré précédemment que lors de la synthèse des δ -dicétones, des mélanges bruts huileux riches en δ -dicétone sont obtenus dans le cas des composés **3a** et **3b**. Dans le cas de **3c** et **3d**, des mélanges solides constitués de divers composés sont obtenus.

Ces mélanges ont été traités à reflux par le perchlorate de trityle en milieu acide acétique dans le but d'isoler les perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium (schéma 25a) et les perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium (schéma 25b).

A la fin de la réaction, le sel de pyrylium précipite dans certains cas ; dans d'autres cas, le mélange est trituré avec ajout de quelques gouttes d'éther pour amorcer la cristallisation.

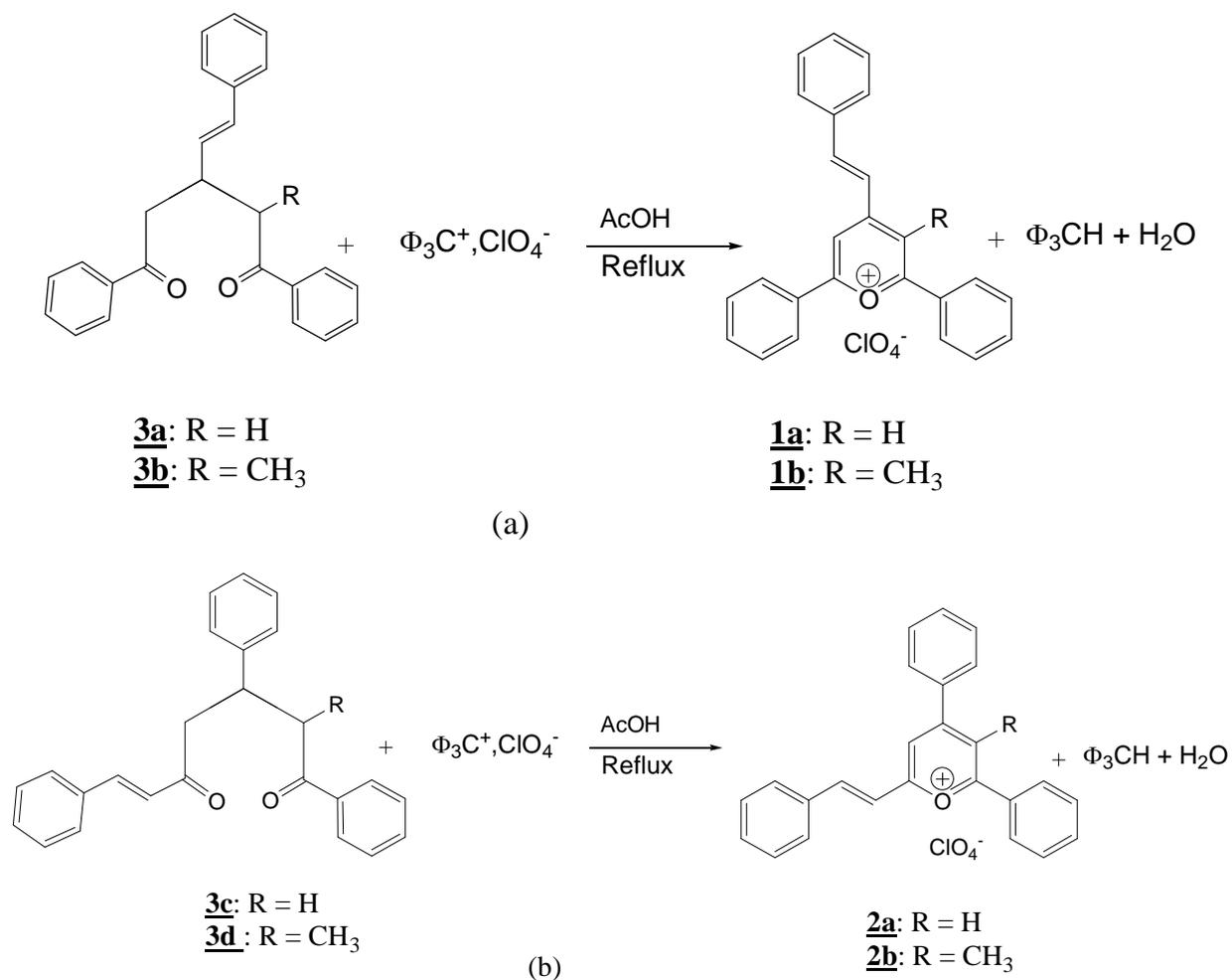


Schéma 25 : Equations chimiques de synthèse des perchlorates de styrylpyrylium à partir des δ -dicétones

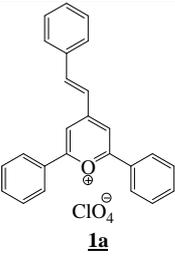
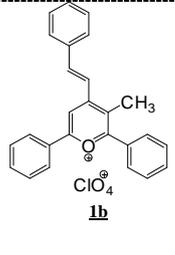
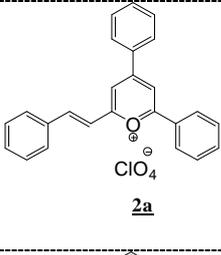
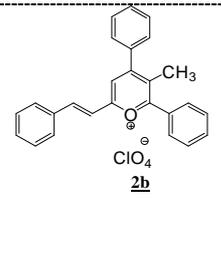
Parallèlement à la préparation des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium **1a**, **1b**, **2a** et **2b** à partir des δ -dicétones sus mentionnées, nous avons effectué la synthèse de ces perchlorates selon le protocole de Simalty *et al.* [41-43] à savoir l'action du perchlorate de trityle sur un mélange de cétone α , β -éthylénique et d'une cétone méthylée ou une méthylèncétone (schéma 8).

II-2-1- Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus au cours de la préparation des perchlorates de styrylpyrylium sont regroupés dans le tableau 4. Le rendement de synthèse via la δ -dicétone correspond au rendement global de la réaction.

Tableau 4: Résultats de la synthèse des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium (**1a**, **1b**) et des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium (**2a**, **2b**)

(*voie 1* : méthode via la δ -dicétone ; *voie 2* : méthode selon Simalty *et al.* [41-43])

Sel de pyrylium	voie	Rdts (%)	PF (°C) Exp.	PF (°C) Litt. [41]	Fluorescence	m/z M ⁺ en SM	IR		
							ν C=C (styryle) cm ⁻¹	ν C=C (noy. pyryl.) cm ⁻¹	ν ClO ₄ ⁻ cm ⁻¹
 1a	1	31	274	-	verte	335	1638	1603	1083;621
	2	25	271	273	verte	335	1636	1604	1088;621
 1b	1	20	291	-	verte	349	1626	1588	1090;623
	2	25	288	288	verte	349	1625	1600	1078;622
 2a	1	0	-	-	jaune	-	-	-	-
	2	22	213	213	jaune	335	1630	1592	1093;623
 2b	1	0	-	-	jaune	-	-	-	-
	2	23	208	208	jaune	349	1626	1606	1091;624

II-2-2- Discussion

A la lecture de ce tableau, nous remarquons que lorsque le groupement styryle se trouve en position 4, il est possible d'obtenir le perchlorate de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium **1a** et le perchlorate de 3-méthyl- 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium **1b** par les deux (02) voies de synthèse. Toutefois, dans le cas où ce groupement est en position 6, le perchlorate de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium **2a** et le perchlorate de 3-méthyl-2,4-diphényl-6-styrylpyrylium **2b** ne sont obtenus que par la *voie 2*. Notons par ailleurs qu'au cours de la préparation des composés **2a** et **2b** par la *voie 1*, une fluorescence jaune est observée sous lumière ultraviolette après environs 15 min de réaction, preuve de la formation quoique limitée d'un sel de pyrylium dans le milieu réactionnel, rapporté dans la littérature. En effet, par action de la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-quinone (DDQ) sur des pentane-1,5-diones dans l'acide acétique, Carretto *et al.* [67] ont constaté que le sel de pyrylium ne se forme qu'en quantité extrêmement faible décelable seulement par la fluorescence qu'il provoque.

Dans le but d'isoler les composés **2a** et **2b**, plusieurs tentatives de cristallisation ont été menées à savoir :

- la trituration à l'aide d'une baguette en verre ;
- l'ajout de diéthyléther ;
- la conservation au frais du mélange pendant plusieurs jours.

Toutes ces tentatives ont été vaines et la non cristallisation ne peut être justifiée que par la faible quantité du sel de styrylpyrylium dans le milieu réactionnel.

De façon globale, les rendements de synthèse des perchlorates de styrylpyrylium demeurent faibles quelle que soit la voie adoptée, en dehors de la légère amélioration pour le composé **1a** par la voie des δ -dicétones.

A travers les résultats obtenus, une interrogation s'impose : que se passe-t-il pour que la méthode de synthèse de perchlorates de pyrylium via les δ -dicétones, qui a

pourtant donné de très bons rendements dans certains cas [68], ne donne pas de bons rendements pour les perchlorates de styrylpyrylium ?

A notre avis, les δ -dicétones seraient donc sensibles à l'acide acétique à chaud. La formation du sel de pyrylium qui se fait en milieu acide acétique à chaud conduirait à la dégradation du composé et expliquerait le faible rendement d'obtention des sels de styrylpyrylium quelle que soit la méthode utilisée.

Pour atténuer l'acidité du milieu réactionnel, nous avons utilisé le système de solvant acide acétique/anhydride acétique (2 :1) utilisé dans la littérature pour favoriser la déshydrogénation de la δ -dicétone et ainsi contribuer à améliorer les rendements. Dans ce cas, le cation acétylium joue le rôle d'accepteur d'ion hydrure [69] (schéma 26).

Cette réaction a conduit à des produits de couleurs noirâtres qui n'ont pas pu être recristallisés.

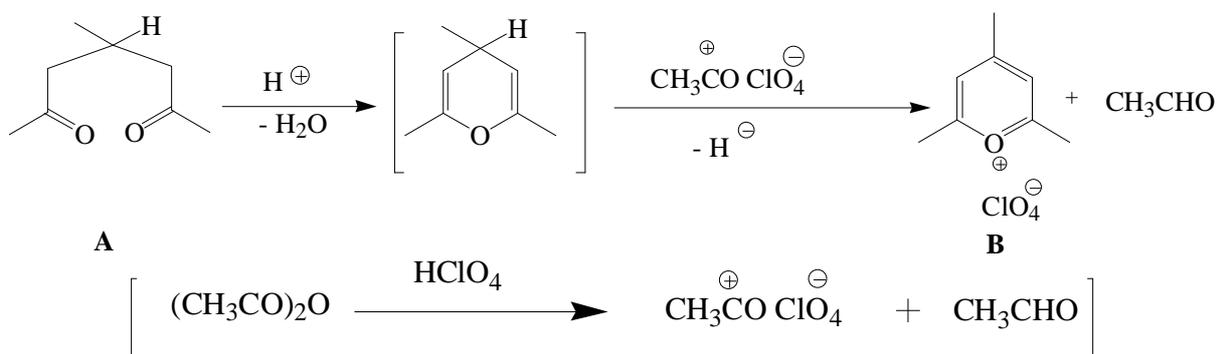


Schéma 26 : Rôle de l'ion acétylium comme accepteur d'ion hydrure

Au terme de cette étape de préparation des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium, tous les paramètres de caractérisation des produits (points de fusion, longueur d'onde d'émission de fluorescence, longueur d'onde d'absorption en UV-visible et en infrarouge, valeurs m/z des pics en spectrométrie de masse, déplacements chimiques en RMN, selon l'une ou l'autre voie adoptée, sont similaires et en accord avec les données de la littérature [41]. La description

des propriétés spectrales sera faite au chapitre II de ce document, sans distinction de la méthode d'obtention des sels.

Conclusion

La préparation des perchlorates de styrylpyrylium en deux (02) étapes avec une synthèse préalable de δ -dicétones non isolées a permis d'obtenir les perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium avec des rendements limités à 20 et 31%. Des rendements limités aussi sont obtenus par la voie en une étape qui a conduit aux quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium. Les méthodes physiques de caractérisation ont confirmé que les composés obtenus par la voie en deux (02) étapes sont identiques à ceux obtenus par la voie classique (en une étape).

La δ -dicétone précurseur du perchlorate de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium a été obtenue et caractérisée par la spectrométrie de masse et par la résonance magnétique nucléaire.

Dans le cas de la préparation des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium, le traitement des mélanges solides issus de l'addition de Michaël par le perchlorate de trityle a conduit à une fluorescence du mélange réactionnel sans cristallisation des sels attendus.

Les quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium obtenus ont subi une étude spectrale en UV-visible, en fluorescence, en résonance magnétique nucléaire et en spectrométrie de masse.

CHAPITRE II

**PROPRIETES SPECTRALES DES
PERCHLORATES DE 2,6-DIPHENYL-4-
STYRYLPYRYLIUM ET DES
PERCHLORATES DE 2,4-DIPHENYL-6-
STYRYLPYRYLIUM**

Introduction

Les perchlorates de styrylpyrylium obtenus ont été soumis à une étude spectrale avec les méthodes classiques d'analyse physique: l'UV-visible, la fluorescence, la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de masse. Les paramètres des quatre (04) sels de styrylpyrylium étudiés présentent des différences selon :

- la position du groupement styryle ;
- la présence ou non d'un groupement méthyle en position 3 du noyau pyrylium.

L'analyse de ces composés en IR et en UV-visible a été largement réalisée par Simalty *et al.* [41]. Au cours de notre étude, nos travaux se sont focalisés sur la résonance magnétique nucléaire, la fluorescence et la spectrométrie de masse.

III- Etude spectrophotométrique : UV-visible et Fluorescence

Plusieurs auteurs ont rapporté des résultats de travaux basés sur des mesures UV-visible et de fluorescence des sels de pyrylium. Ainsi, Balaban *et al.* [70] ont montré que les sels de pyrylium présentent en général trois (03) bandes d'absorption. De même, Nébié [40] a montré que la substitution du noyau pyrylium par des groupements électrodonneurs (alcoyles, amino, alcoyles ou aryles) en position 2,4 et 6 entraîne un effet bathochrome des bandes ; cet effet avait été constaté auparavant par Tapsoba [39] sur les sels de triaryl-2, 4,6-pyrylium.

Dans le but d'expliquer les bandes d'absorption en UV-visible, le système d'axes suivant a été proposé pour le cation pyrylium (figure 17) [70].

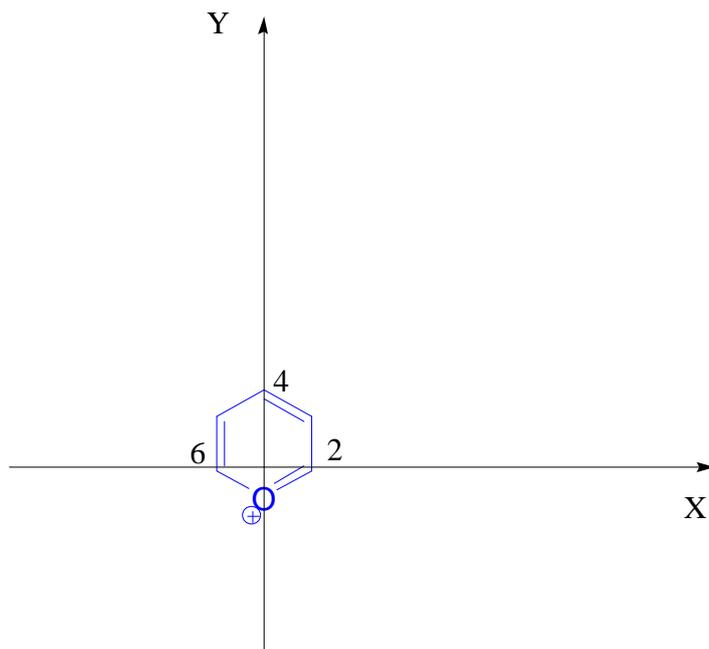


Figure 17 : Système d'axes utilisé pour le cation pyrylium

Ainsi, en examinant le spectre UV-visible d'un sel de pyrylium des longueurs d'ondes les plus grandes vers les plus courtes, l'on rencontre successivement les bandes X, Y, X', et Y'. Les bandes d'absorptions 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' [41].

III-1- Résultats expérimentaux

Les spectres UV-visible et de fluorescence des perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium et de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile à la température ambiante et à la concentration de 10^{-4} mol.L⁻¹. L'ensemble des spectres obtenus sont représentés sur les figures 18-21.

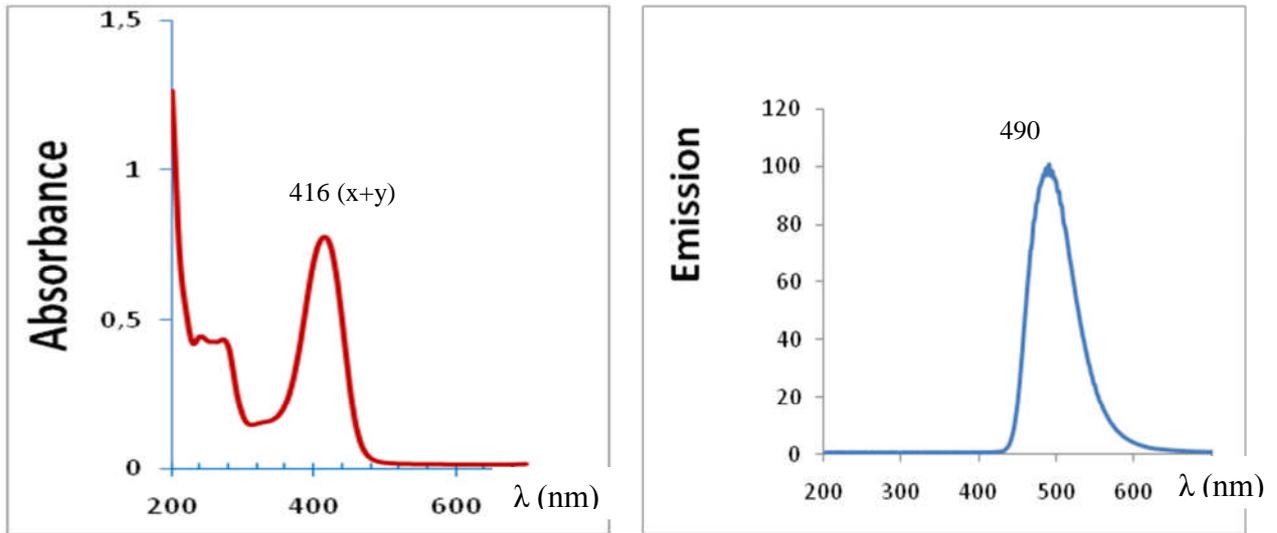


Figure 18: Spectres UV-visible et d'émission de fluorescence de **1a**; $c = 10^{-4}$ M

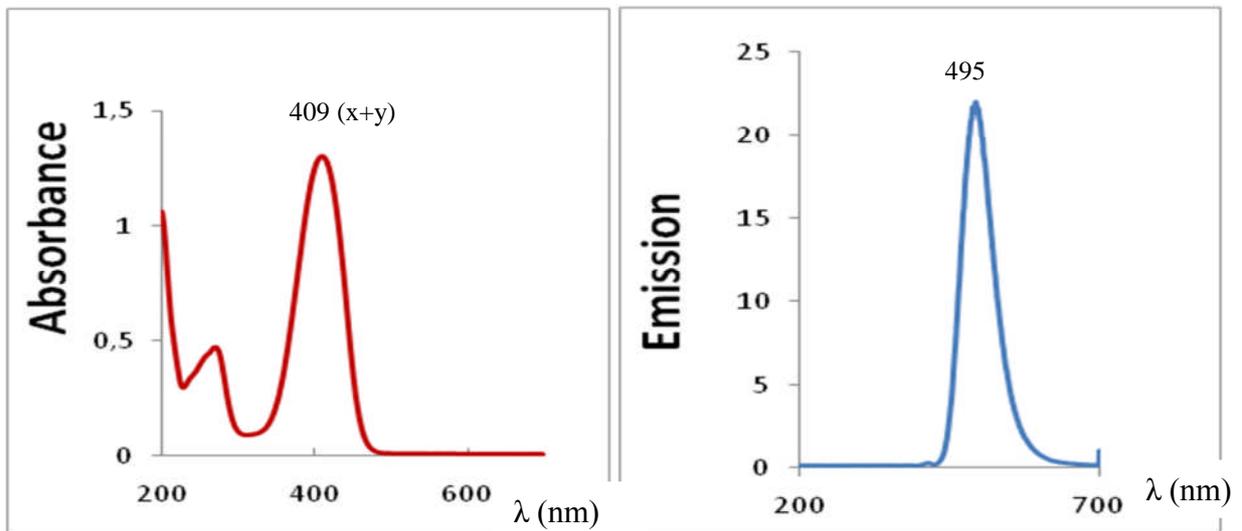


Figure 19: Spectres UV-visible et d'émission de fluorescence de **1b**; $c = 10^{-4}$ M

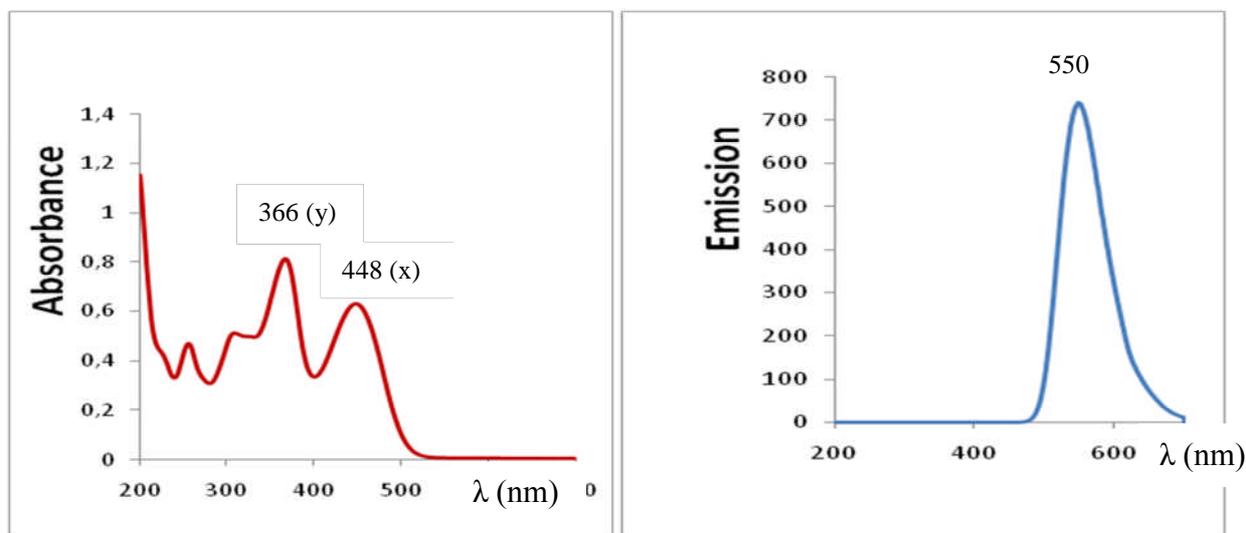


Figure 20: Spectres UV-visible et d'émission de fluorescence de **2a**; $c = 10^{-4}$ M

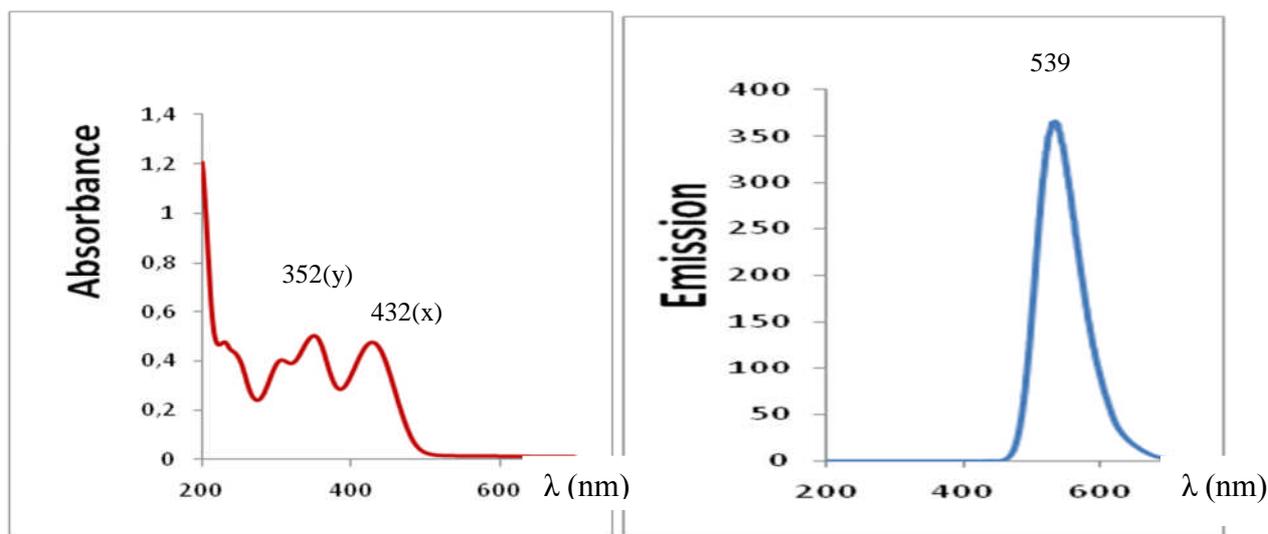
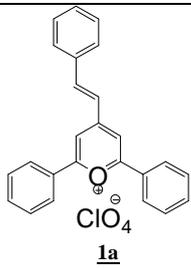
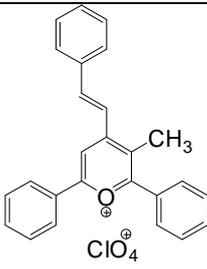
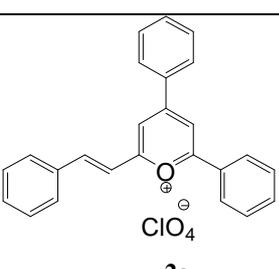
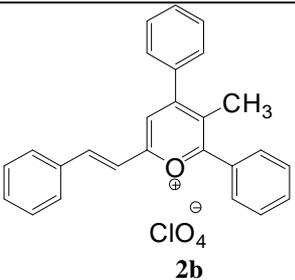


Figure 21: Spectres UV-visible et d'émission de fluorescence de **2b**; $c = 10^{-4}$ M

Les valeurs des maxima d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium **1a**, **1b**, **2a** et **2b** sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 5: Longueur d'ondes des maxima d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence des perchlorates de styrylpyrylium dans l'acétonitrile

Composé	Absorption λ_{\max} (nm)	Fluorescence λ_{\max} (nm)
 <p>1a</p>	416(x+y); 273(x'); 239(y')	490
 <p>1b</p>	409(x+y); 271(x')	495
 <p>2a</p>	448(x); 366(y); 306(x'); 256(y')	550
 <p>2b</p>	432(x); 352(y); 304(x')	539

III-2- Discussion

III-2-1-Analyse des spectres UV-visible

A travers ces figures, il est à noter que les spectres d'absorption UV-visible des composés **1a** et **1b** présentent chacun un maximum très intense dont la longueur d'onde est comprise entre 400 à 450 nm. Ce résultat est conforme aux travaux de

la littérature [41] et pourrait s'expliquer par un recouvrement des bandes X et Y. Par contre pour les composés **2a** et **2b**, les différentes bandes X, Y et X' se distinguent clairement sur leur spectre.

A la lumière de ces observations, nous pouvons affirmer et ce conformément à la littérature [41] que ce recouvrement est provoqué par le passage du groupement styryle de la position 6 (**2a** et **2b**) à la position 4 (**1a** et **1b**) du noyau pyrylium. Notons en plus que les longueurs d'onde des maxima d'absorption augmentent de **1a** à **2a** (ou de **1b** à **2b**) ; ce qui traduit un effet bathochrome lorsque le groupement styryle passe de la position 4 à la position 6.

Signalons également la présence sur tous les spectres, d'une seconde bande entre 270 et 370 nm. Elle correspond à la bande X' pour **1a** et **1b**, et à la bande Y pour **2a** et **2b** [71;72].

La présence d'un groupement méthyle en position 3 du noyau pyrylium des composés **1b** et **2b** entraîne un effet hypsochrome des bandes X et Y. Cela pourrait être dû à la perturbation de la conjugaison globale et à la planéité de la molécule. L'effet entropique engendré par la présence du groupement méthyle semble être plus fort que l'effet électronique du substituant méthyle (donneur) [73].

Une étude comparative entre le perchlorate de 2,4,6-triphénylpyrylium et les composés **1a** et **2a**, montre un effet bathochrome (407 nm pour le 2,4,6-triphénylpyrylium [41], 416 nm pour **1a** et 448 nm pour **2a**) suite au remplacement d'un groupement phényle par le groupement styryle.

III-2-2- Analyse des spectres d'émission de fluorescence

L'excitation des perchlorates de styrylpyrylium au maximum de leur longueur d'onde d'absorption (400 - 450 nm) donne naissance dans la zone de 490 à 550 nm à de bandes d'émissions de fluorescence.

La substitution d'un hydrogène par un groupement méthyle en position 3 du noyau pyrylium induit un comportement analogue (déplacement hypsochrome) à

celui observé en absorption UV-visible dans le cas de **2b**; par contre l'effet est contraire pour **1b**. Dans la littérature, des études antérieures sur l'émission de fluorescence rapportent que la longueur d'onde d'émission de la fluorescence varie lorsque les substituants sont situés sur les axes de polarisation (figure 17). Ainsi, Nikolov *et al.* rapportent, pour une série de composés, que le déplacement des bandes est bathochrome lorsque les sels de styrylpyrylium sont substitués au niveau des axes par des groupements électrodonneurs et que les substituants électroattracteurs influençaient peu les longueurs d'ondes d'émission [74]. Par ailleurs, Wintgens *et al.* [75] ont montré que des substituants attracteurs en position 3 du noyau pyrylium induisent un déplacement bathochrome des bandes d'émissions. De ce fait, les substituants donneurs induiraient l'effet contraire c'est-à-dire un effet hypsochrome, déjà observé dans le cas des sels de pyrylium à structure bloquée [76]. Cet effet hypsochrome a été observé dans notre cas lorsque l'on passe de **2a** à son homologue méthylé **2b**, avec une variation de 11 nm.

Lorsque le groupement styryle (groupement attracteur) passe du petit axe de polarisation (position 4) au grand axe (position 6), un déplacement bathochrome est observé. Cet effet est de 60 nm lorsqu'il n'y a pas de substitution et de 44 nm lorsque le noyau pyrylium est substitué en position 3 par le groupement méthyle.

Par ailleurs, l'émission de fluorescence est plus intense lorsque le groupement styryle est positionné sur le grand axe de polarisation. Cette intensité diminue avec la substitution par le méthyle en position 3. Cela peut être dû à l'encombrement de la position 3 qui est susceptible de gêner la conjugaison du phényle en position 4 [77].

L'émission de fluorescence du 2, 4, 6-triphénylpyrylium est à 468 nm [74]; de ce fait la substitution d'un groupement phényle par un groupement styryle induit un déplacement bathochrome, vu que la bande passe de 468 nm à 490 nm et 550 nm respectivement pour **1a** et **2a**. Cela pourrait s'expliquer par l'extension de la

mésomérie due à la double liaison supplémentaire comme observée par d'autres auteurs [75].

IV- Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire

IV-1- Rappels bibliographiques

La spectrométrie RMN des sels de pyrylium est explorée par quelques auteurs [78-80], mais très peu de travaux se sont intéressés à l'attribution des déplacements chimiques des ^1H et ^{13}C de ces composés.

Dans le cas des sels de styrylpyrylium, les déplacements chimiques du proton du noyau pyrylium sont rapportés dans la littérature [74a]; toutefois les déplacements chimiques du carbone 13 du noyau pyrylium, ainsi que les déplacements chimiques du proton et du carbone 13 des groupements phényles et du groupement styryle restent à élucider.

IV-2- Résultats et discussion

Tous les échantillons étudiés ont été solubilisés dans du DMSO deutéré pour les analyses.

Dans le présent paragraphe, nous rapportons les résultats de l'étude RMN menée sur les quatre (04) sels de styrylpyrylium **1a**, **1b**, **2a** et **2b**. Des calculs théoriques du type *Austin Model 1* (AM1) [81] sur les charges partielles ont été entrepris dans le but de corroborer les attributions faites.

Nous avons adopté une numérotation (figure 22) des hydrogènes (^1H) et les carbones (^{13}C) des quatre (04) sels de styrylpyrylium pour faciliter l'exploitation des résultats. Cette numérotation est faite de manière à décrire les carbones et les protons par les mêmes chiffres.

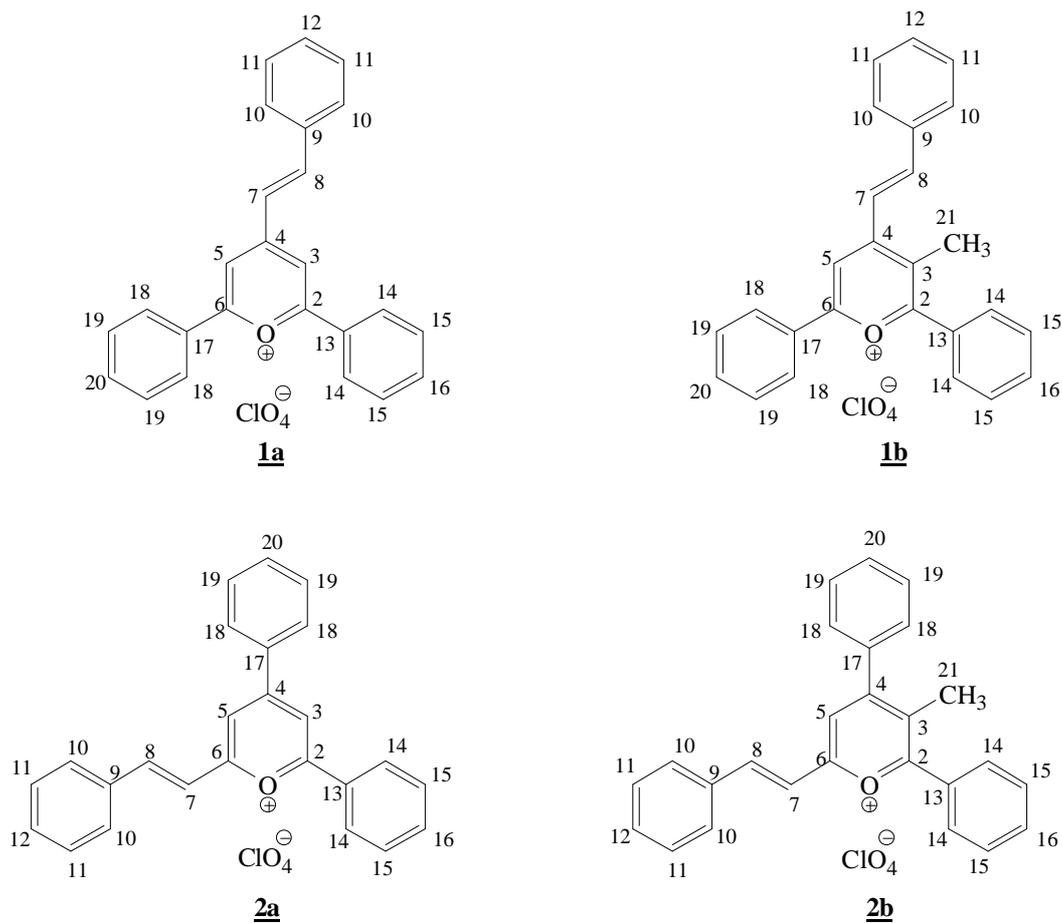


Figure 22: Numérotation des hydrogènes (^1H) et des carbones (^{13}C) des composés étudiés

IV-2-1- RMN du proton

Les spectres RMN ^1H des perchlorates de styrylpyrylium ont été réalisés dans du DMSO- d_6 à 298 K sur un spectromètre Varian VNMRS fonctionnant à 9,40 T (400 MHz) et 14,09 T (600 MHz), en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne.

L'attribution des déplacements chimiques des différents protons est consignée dans le tableau 6.

Tableau 6: Données RMN ^1H des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium ; déplacements chimiques δ exprimés en ppm, multiplicité et constantes de couplages J exprimées en Hz

Protons	δ (multiplicité); J en Hz			
	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>2a</u>	<u>2b</u>
H ₃	8,92 (s)	-	9,02 (s)	-
H ₅	8,92 (s)	9,17 (s)	8,80 (s)	8,52 (s)
H ₇	7,70 (d) ; 16,20	7,87-7,77 (m)	7,81 (d)	7,72-7,77 (m)
H ₈	8,70 (d) ; 16,20	8,72 (d) ; 15,90	8,48 (d) ; 16,20	8,37 (d) ; 16,20
H ₁₀	7,84-7,88 (m)	8,02-8,13 (m)	7,96 (m)	7,79 - 80 (m)
H ₁₁	7,84-7,88 (m)	7,62-7,64 (m)	7,60 (m)	7,56 (m)
H ₁₂	7,62 (m)	7,62-7,64 (m)	7,60 (m)	7,56 (m)
H ₁₄	8,44 (d) ; 7,80	8,02-8,13 (m)	8,61 (d) ; 7,20	8,08 (d) ; 7,20
H ₁₅	7,79 (t) ; 7,80	7,87-7,77 (m)	7,85 (t) ; 7,20 et 7,20	7,72-7,77 (m)
H ₁₆	7,62 (m)	7,87-7,77 (m)	7,76-7,79 (m)	7,72-7,77 (m)
H ₁₈	8,44 (d) ; 7,80	8,42 (d) ; 8,40	8,44 (d) ; 7,20	7,89-7,91 (m)
H ₁₉	7,79 (t) ; 7,80	7,87-7,77 (m)	7,76-7,79 (m)	7,72-7,77 (m)
H ₂₀	7,62 (m)	7,87-7,77 (m)	7,76-7,79 (m)	7,72-7,77 (m)
H ₂₁	-	2,67 (s)	-	1,90 (s)

(m : massif ; t : triplet ; d : doublet ; s : singulet)

H_x : x est le numéro de l'hydrogène se trouvant sur le carbone x (figure 22).

Protons du noyau pyrylium

Les signaux sous forme de singulet apparaissant entre 8,50 et 9,20 ppm correspondent aux protons du noyau pyrylium H₃ et H₅. Ils ont été attribués à l'aide des spectres de corrélation et sont en accord avec les données de la littérature [81-83]. Ces protons sont plus déblindés que ceux des noyaux phényles en raison du fort caractère attracteur de l'oxygène et de l'anisotropie des groupements phényle et styryle.

Les protons H₃ et H₅ du composé **1a** sont isochrones à cause de la symétrie de la molécule et sortent à 8,92 ppm. Dans le cas où le groupement styryle est en position 6 (**2a**), ces protons (H₃ et H₅) résonnent respectivement à 9,02 et 8,80 ppm, la molécule étant asymétrique.

En effet sur le spectre HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) de **2a** (figure 27 ci-dessous), le proton H₃ est couplé avec le carbone C₂ dont le déplacement chimique est connu ; de même, H₅ est couplé avec C₆. La valeur du déplacement chimique élevée de H₃ peut s'expliquer par le fait qu'il se trouve dans le champ d'anisotropie paramagnétique des deux noyaux phényles (position 2 et 4), tandis que le proton H₅ subit l'effet d'anisotropie du phényle en position 4. Ce résultat est conforme aux données de la littérature [84].

L'unique proton de noyau pyrylium du composé **1b** résonne à 9,17 ppm et celui du composé **2b** apparaît à 8,52 ppm.

D'après la littérature [85], on note que les protons isochrones du noyau pyrylium du 2,4,6-triphénylpyrylium apparaissent à 8,50 ppm ; de ce fait, l'extension de la conjugaison au niveau des sels de styrylpyrylium due à l'introduction du groupement styryle a donc déblindé les protons du noyau pyrylium.

Protons éthyléniques

Les protons vinyliques des perchlorates de styrylpyrylium peuvent résonner dans un système dit faiblement couplé ou fortement couplé.

Ainsi, lorsque l'écart entre les fréquences de déplacement chimique est grand devant la constante de couplage mutuel, c'est-à-dire $\Delta\nu \gg J$ (où $\Delta\nu$ est la différence des fréquences de déplacement chimique entre les noyaux couplés, exprimée en Hertz et J la constante de couplage), les deux noyaux sont dits *faiblement couplés*. Il est d'usage de désigner ces protons par deux lettres de l'alphabet très espacées (A et X par exemple). Le spectre est dit du *premier ordre* ; les signaux de ces protons ne se présentent pas sous la forme de raies

uniques, mais sous la forme de deux doublets centrés sur les fréquences auxquelles résonneraient H(A) et H(X) s'ils n'étaient pas couplés (figure 23).

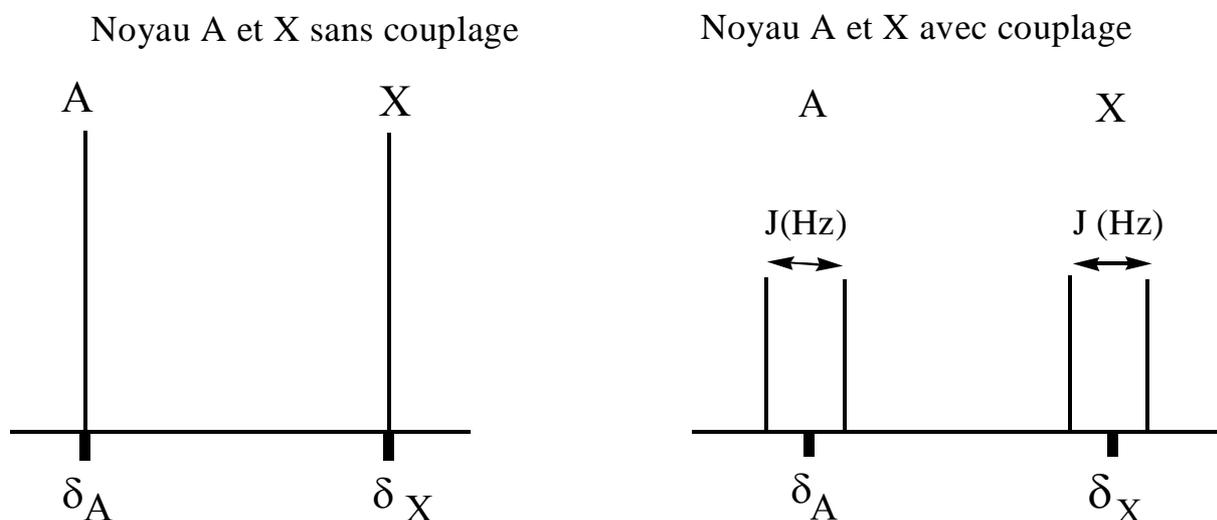


Figure 23 : Représentation des signaux d'un système AX

Sur le spectre d'un système AX, les paramètres spectraux peuvent être mesurés directement : déplacement chimique (au milieu de chaque doublet) et constante de couplage J en Hertz (l'écart entre les pics d'un doublet). Notons par ailleurs que la constante de couplage (J) est indépendante du champ magnétique appliqué.

Les deux noyaux sont dits *fortement couplés* lorsque $\Delta\nu$ est de l'ordre de grandeur de J ($\Delta\nu = 1$ à $10 \cdot J$). Dans ce cas, les deux protons seront nommés A et B. Le spectre est dit du *second ordre*. On constate que lorsque $\Delta\nu/J$ décroît, les raies extérieures de chaque doublet décroissent en intensité de même que l'écart entre les deux doublets. Les déplacements chimiques ne peuvent pas être lus directement sur le spectre ; l'analyse spectrale ne peut être effectuée que par des calculs théoriques. De même, la mesure directe de J n'est plus possible.

L'exploitation des paramètres spectraux des spectres RMN ^1H des perchlorates de styrylpyrylium a permis de déterminer le rapport $\Delta\nu/J$ qui est de l'ordre de 40. Ce

qui nous autorise à dire que $\Delta\nu \gg J$; il en découle que les protons éthyléniques des perchlorates de styrylpyrylium étudiés résonnent dans un système AX.

La constante de couplage entre les deux protons est de 16 Hz. Cette valeur, comparée à celle de la littérature [86], indique que la double liaison C=C du groupement styryle est de configuration *E*.

Pour attribuer les protons éthyléniques H₇ et H₈ (figure 22), nous avons fait appel à l'écriture des formes mésomères, à l'intégration des différents signaux et à leur multiplicité. Il ressort que le proton H₈ apparaît entre 8,37 et 8,72 ppm sous forme d'un doublet dans tous les composés étudiés. L'attribution du proton H₇ a été faite en exploitant le spectre de corrélation proton-proton COSY (COrrélation SpectroscopY). Cette séquence a pour objet de corréler les signaux de noyaux de même nature couplés scalairement. Après une double Transformée de Fourier, le spectre obtenu est en déplacement chimique sur les deux (02) axes. De plus, les pics d'intersections indiquent les noyaux qui sont couplés entre eux et permettent donc une attribution directe des protons voisins. La figure 24 représente le spectre ¹H-¹H COSY du composé **1a**.

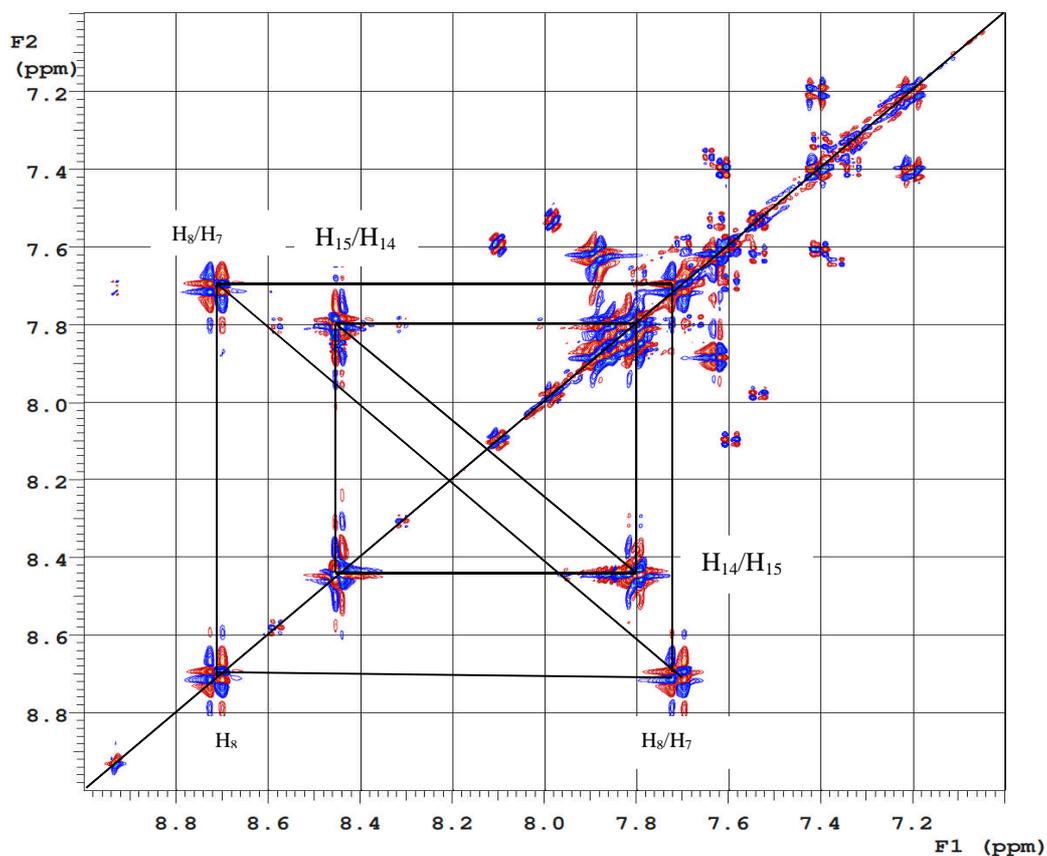


Figure 24: Spectre ^1H - ^1H COSY du 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium **1a** dans le DMSO-d_6

Le résultat obtenu montre que ce proton (H_7) résonne vers 7,80 ppm dans un massif pour les composés **1b** et **2b**. Sur le spectre RMN ^1H 1D de **1a**, il résonne en doublet bien résolu à 7,70 ppm (figure 25).

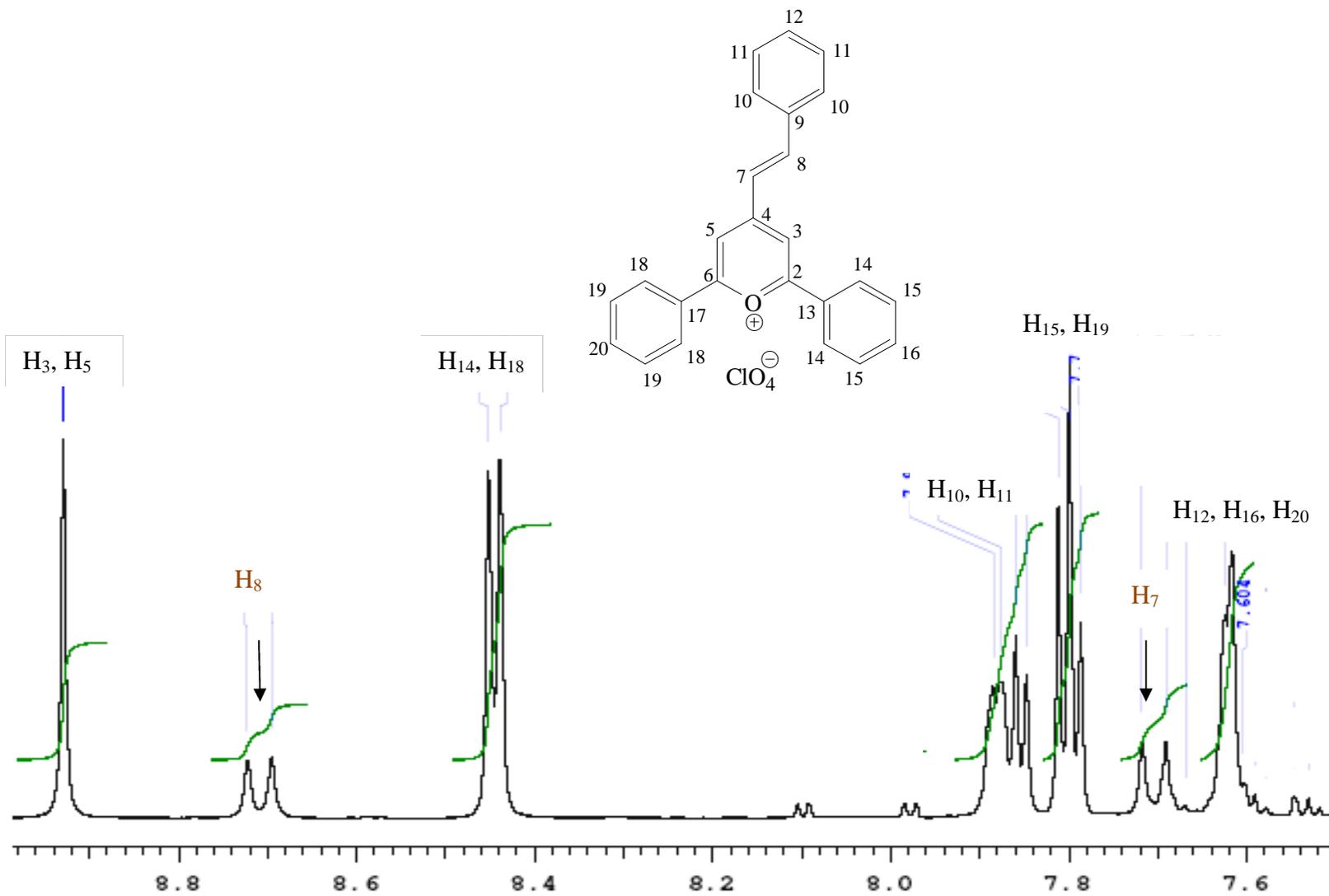


Figure 25: Spectre RMN du proton du composé **1a** dans le DMSO-d₆

Dans le cas du composé **2a**, le signal du proton H₇ se trouve noyé dans le massif centré vers 7, 80 ppm (figure 26) sur son spectre 1D ; par contre son signal apparaît sur les spectres de corrélation 2D HMBC et HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) sous forme de doublet à 7,81 ppm (figure 27 et 29).

Lorsque le groupement styryle est en position 4, le proton H₈ résonne à 8,70 ppm pour le composé **1a** tandis que celui de son homologue méthylé **1b** résonne à 8,72 ppm. Lorsqu'il passe à la position 6, le proton H₈ subit un léger blindage et résonne à 8,48 ppm pour le composé **2a** et à 8,37 ppm pour son homologue méthylé **2b**. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le groupement styryle est lié à un carbone dont la charge partielle est plus positive dans les composés **1a** et **1b** comparativement aux composés **2a** et **2b** à cause de l'électronégativité de l'oxygène.

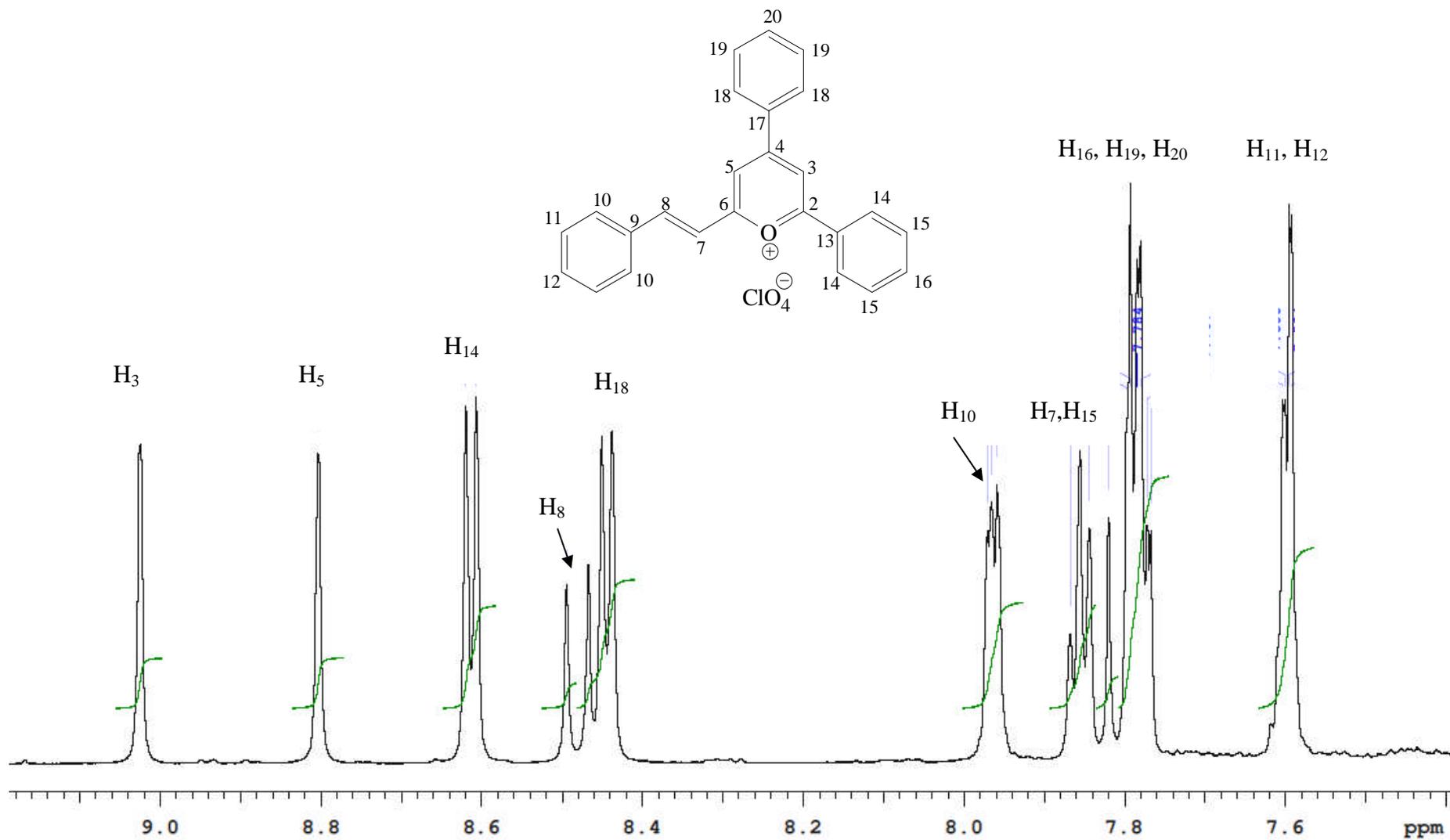


Figure 26: Spectre RMN ^1H du composé **2a** en solution dans le DMSO-d_6

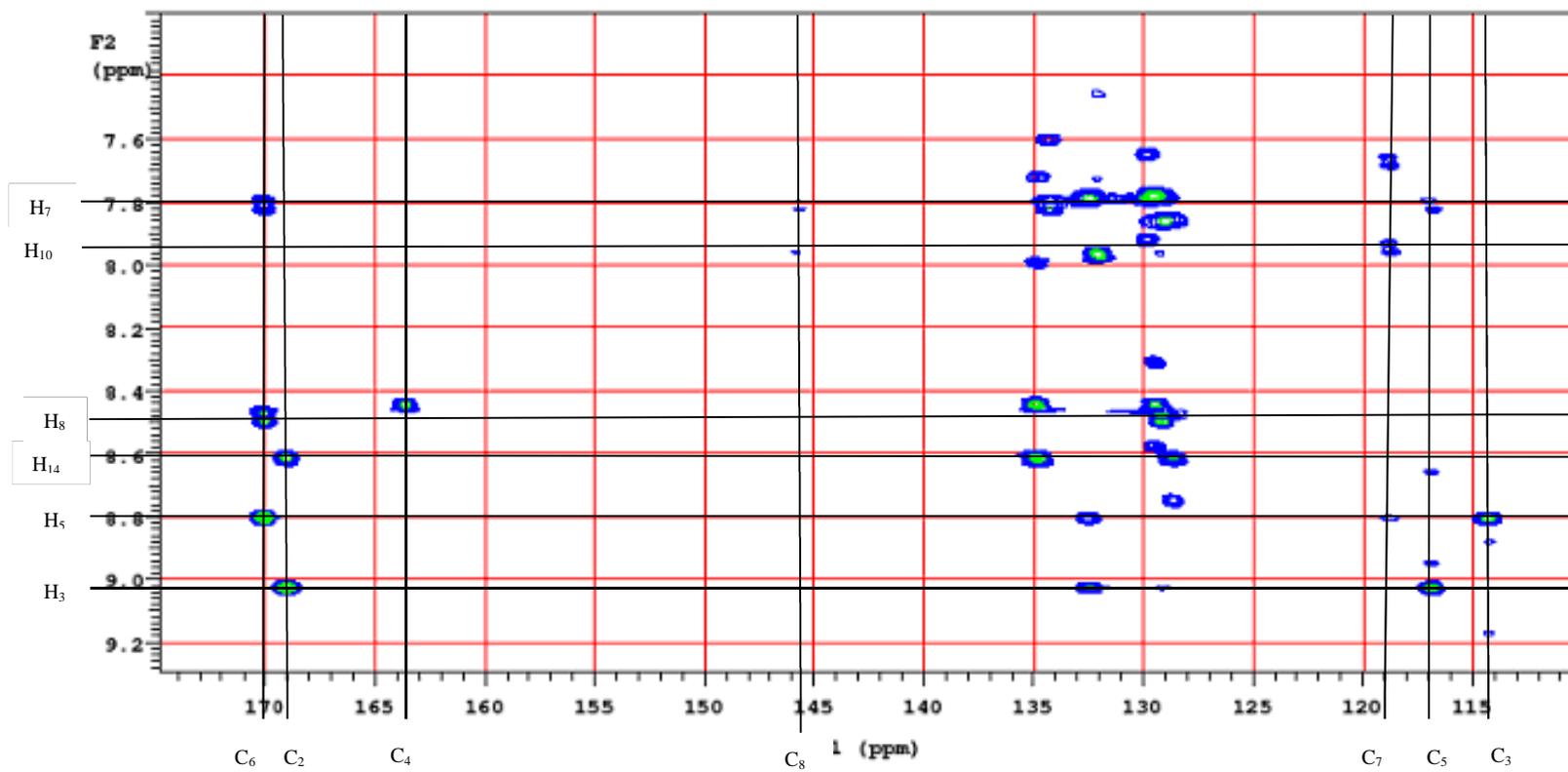


Figure 27: Spectre HMBC du composé **2a** dans le DMSO-d₆

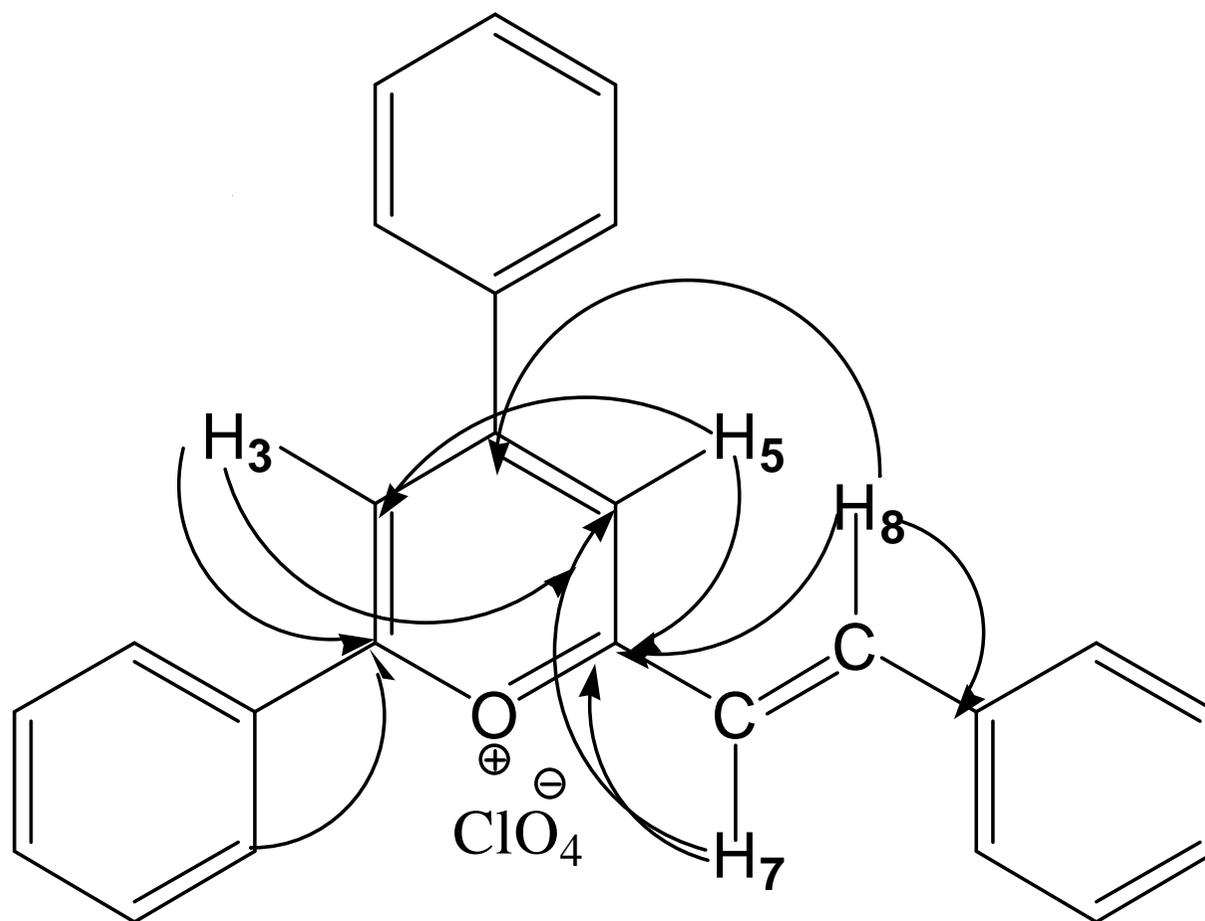


Figure 28: Corrélations HMBC observées avec **2a**

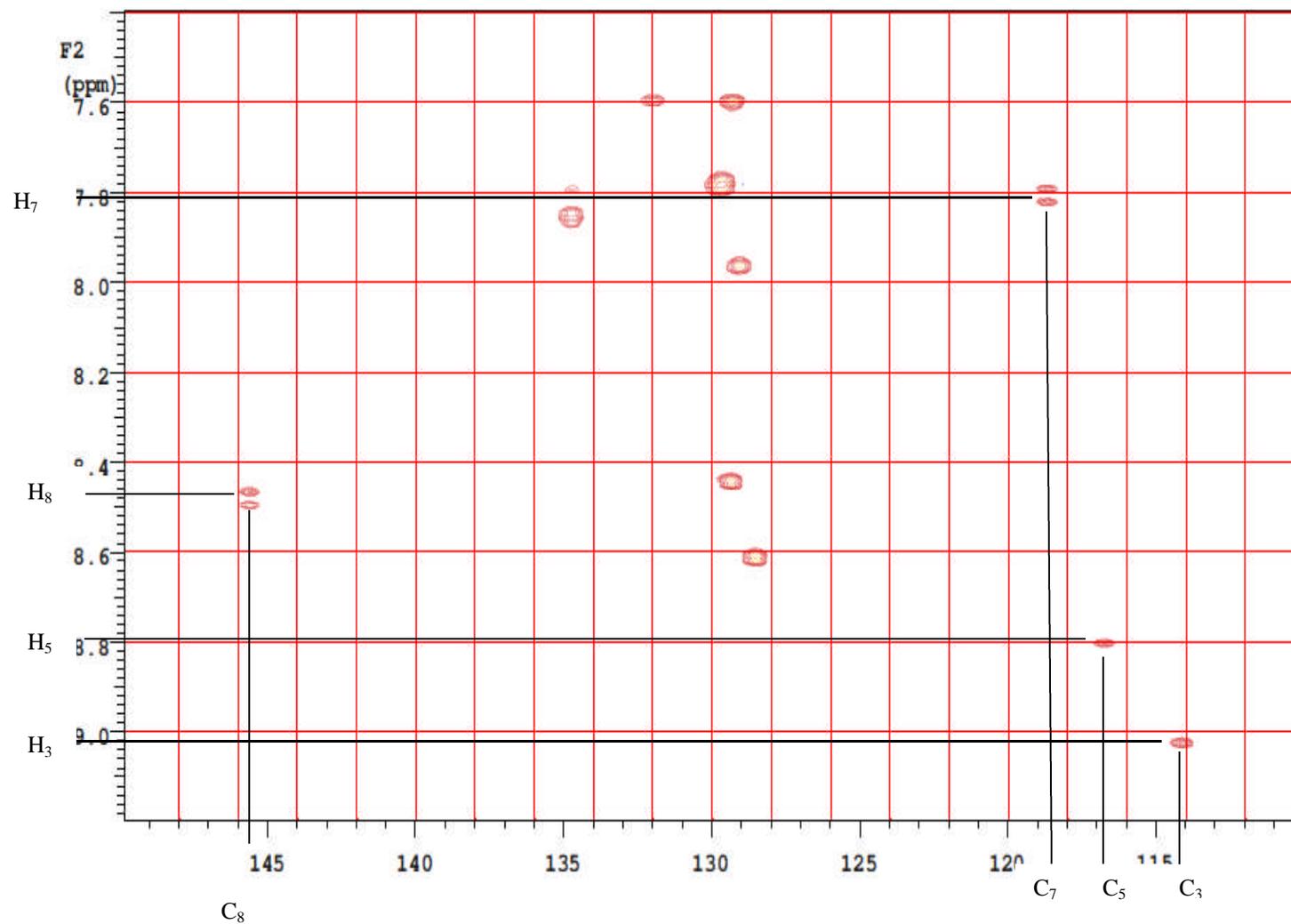


Figure 29 : Spectre HSQC du composé **2a** dans le DMSO- d_6

Protons aromatiques

Tous les protons aromatiques résonnent entre 7,50 et 8,45 ppm. Ainsi les protons H₁₄ et H₁₈ de **1a** sont isochrones en raison de la symétrie de la molécule et résonnent sous forme de doublet à 8,44 ppm.

La corrélation proton-proton (COSY) a permis d'attribuer le signal sortant sous forme de triplet vers 7,79 ppm, aux protons isochrones H₁₅ et H₁₉ du composé **1a**.

Pour le composé **2a**, le proton H₁₄ est plus déblindé que le proton H₈ du groupement styryle alors que sur les spectres des autres composés, H₈ est plus déblindé que tous les protons aromatiques. Ces résultats sont comparables à ceux de Awartani *et al.*[85].

IV-2-2- RMN du carbone 13 et calcul AM1

Les spectres RMN ¹³C des perchlorates de styrylpyrylium ont été obtenus sur un spectromètre Varian VNMRS fonctionnant à 100 et 150 MHz dans du DMSO-d₆ à 298 K.

Afin de parvenir à une attribution complète des déplacements chimiques de tous les carbones, plusieurs techniques ont été utilisées en plus des spectres 1D ordinaires : Le DEPT, les spectres de corrélation hétéronucléaire HMBC et HSQC [87]. Les différentes attributions obtenues grâce à ces méthodes ont été corroborées par des calculs de type AM1.

Le DEPT

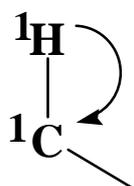
Le principe du DEPT (en français : augmentation sans déformation par transfert de polarisation) consiste à transférer les propriétés magnétiques des protons aux carbones liés à ces protons. On observera donc des carbones avec une sensibilité proche de celle du proton. Il n'existe donc pas de signaux pour les atomes de carbone non protonés (carbone quaternaire).

C'est une méthode efficace pour la détermination des déplacements chimiques des carbones d'une molécule car il comporte plusieurs variantes. En effet, il existe actuellement trois variantes du DEPT qui sont :

- le DEPT 45 qui permet de visualiser tous les carbones protonés (CH, CH₂, CH₃) positivement (vers le haut);
- le DEPT 90 qui permet de voir uniquement les CH dans le sens positif;
- le DEPT 135 qui montre des signaux positifs pour les atomes de carbone des CH et CH₃ tandis que le signal du carbone du CH₂ est négatif (vers le bas).

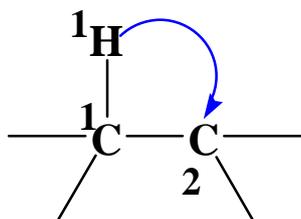
HSQC

La HSQC est une technique de RMN utilisée pour corréler les déplacements chimiques des carbones et des protons qui lui sont directement liés selon un couplage ¹J.



HMBC

L'expérience HMBC corréle les déplacements chimiques des ¹H et des ¹³C séparés par plus d'une liaison, leur nombre étant principalement 2 ou 3 (ⁿJ, n>1), voire plus (figure ci-dessous), si certaines conditions structurales sont réunies telles que les systèmes aromatiques et conjugués. Cette méthodologie permet de voir les carbones quaternaires, qui ne sont pas accessibles par la HSQC.



A titre d'exemple, la figure 30 représente le spectre RMN ^{13}C du composé **1a**. Les différentes attributions ont été faites en tenant compte des résultats des différents spectres de corrélation.

Les attributions des déplacements chimiques des carbones des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium investigués, ainsi que les charges nettes portées par les carbones obtenues par le calcul semi-empirique de type AM1, sont résumées dans le tableau 7.

Ce tableau montre que plus la charge partielle portée par le carbone est élevée et plus le carbone est déblindé ; ce qui est en accord avec de travaux antérieurs [88].

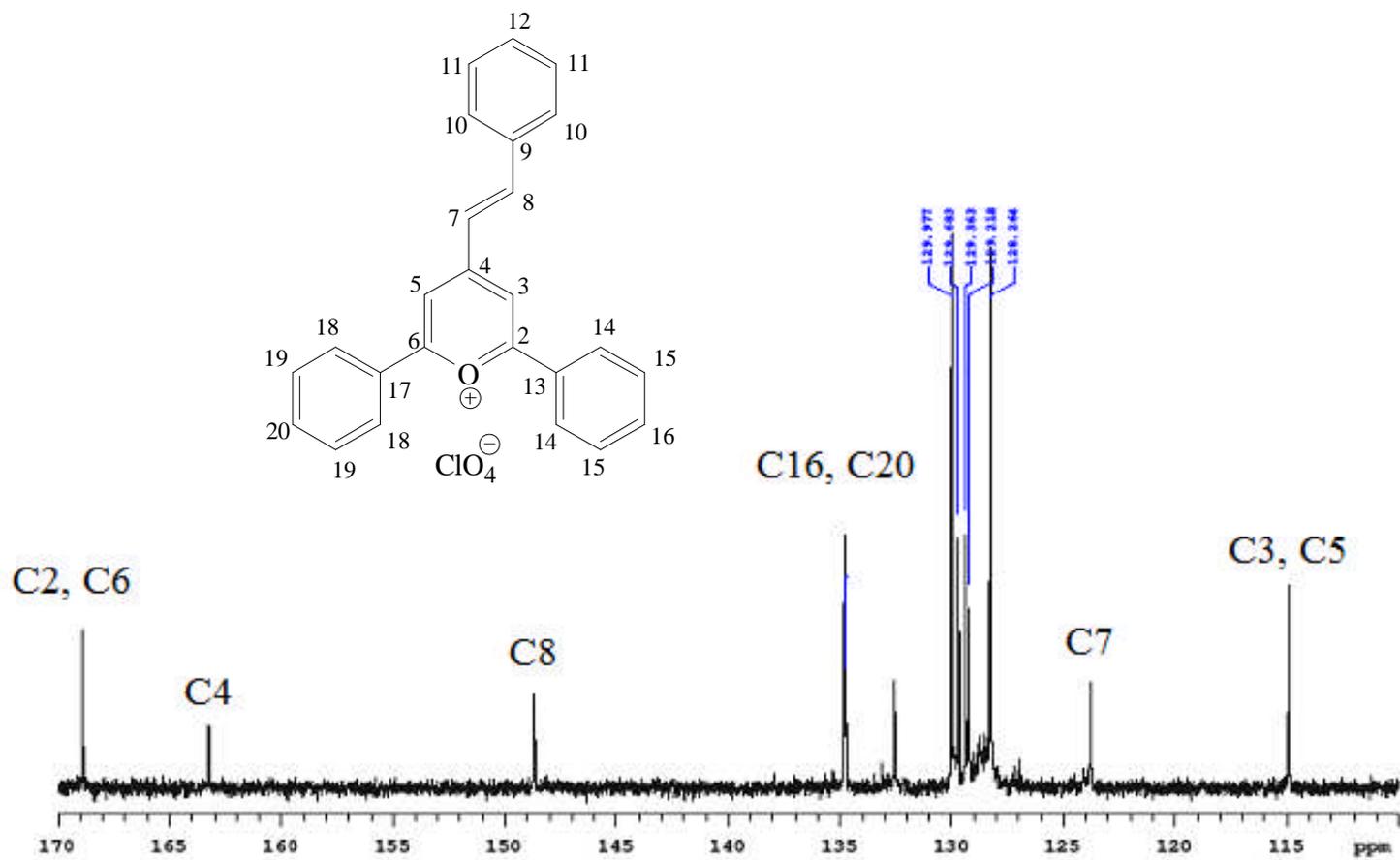


Figure 30: Spectre RMN ^{13}C du composé **1a** dans le DMSO-d_6

Tableau 7: Données RMN ^{13}C enregistrées à 9,40 T (100,60 MHz) ou 14,09 T (150,90 MHz) des composés **1a**, **1b**, **2a** et **2b**: Déplacement chimique δ (en ppm) et charge atomique nette (q) des carbones de sels de pyrylium

Carbone	1a		1b		2a		2b	
	δ	q	δ	q	δ	q	δ	q
C ₂	168,88	0,213	167,19	0,189	169,12	0,211	169,46	0,192
C ₃	114,90	-0,303	129,07	-0,167	114,29	-0,300	128,39	-0,162
C ₄	163,23	0,162	163,61	0,155	163,69	0,168	167,94	0,156
C ₅	114,90	-0,312	112,75	-0,310	116,93	-0,311	118,34	-0,305
C ₆	168,88	0,220	168,97	0,213	170,15	0,209	169,60	0,205
C ₇	123,77	-0,299	121,18	-0,299	118,86	-0,304	121,01	-0,304
C ₈	148,67	0,000	149,22	-0,007	145,80	0,004	146,40	0,005
C ₉	129,21	-0,140	129,32	-0,139	129,15	-0,141	130,24	-0,142
C ₁₀	129,68	-0,136	130,27	-0,137	129,76	-0,135	129,44	-0,134
C ₁₁	129,36	-0,199	127,52	-0,199	128,71	-0,200	129,14	-0,199
C ₁₂	132,53	-0,136	132,35	-0,138	132,17	-0,135	133,04	-0,135
C ₁₃	134,72	-0,134	129,81	-0,133	134,38	-0,139	135,14	-0,134
C ₁₄	129,97	-0,123	130,35	-0,129	129,96	-0,127	130,65	-0,133
C ₁₅	128,26	-0,197	128,95	-0,192	129,25	-0,195	129,24	-0,193
C ₁₆	134,78	-0,127	134,37	-0,139	134,96	-0,129	132,23	-0,136
C ₁₇	134,72	-0,135	132,59	-0,140	132,53	-0,140	134,26	-0,138
C ₁₈	129,97	-0,124	129,70	-0,127	129,53	-0,135	129,33	-0,146
C ₁₉	128,26	-0,197	127,98	-0,197	129,47	-0,193	129,26	-0,191
C ₂₀	134,78	-0,126	134,90	-0,128	134,87	-0,135	131,88	-0,143
C ₂₁	-	-	15,10	-0,322	-	-	17,63	-0,322

Influence du groupement méthyle sur les déplacements chimiques des carbones du groupement styryle et du noyau pyrylium.

Au regard des résultats obtenus, l'on constate que l'introduction du groupement méthyle entraîne une variation des déplacements chimiques. En effet, la perturbation apportée par le méthyle, groupement électrodonneur, se traduit par un déblindage du carbone substitué de l'ordre de 14 ppm, tout en influençant très peu les déplacements chimiques des autres carbones (tableau 8). Une telle variation a déjà été observée sur les sels de pyrylium [38;39] et sur l'isothiazole, où la présence d'un groupement méthyle provoque un déblindage du carbone

substitué de 10 à 15 ppm [89] ; cette variation est d'environ 6 ppm dans le cas du 2,4,6- triphénylpyrylium [90].

Par ailleurs un déblindage de l'ordre de 4 ppm sur le carbone C₄ de **2b** et un blindage de l'ordre de 2 ppm des carbones C₅ et C₇ du composé **1b** sont observés.

Tableau 8: Effets de substitution sur les déplacements chimiques des carbones du groupement styryle et du noyau pyrylium

	Ecart de δ en ppm par rapport aux composés non substitués						
	C ₂	C ₃ *	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
δ (1b) – δ (1a)	-1,69	14,17	0,38	-2,15	0,09	-2,59	0,55
δ (2b) – δ (2a)	0,34	14,10	4,25	1,41	-0,55	2,15	0,60

* carbone substitué.

Carbones du noyau pyrylium

L'attribution des signaux de résonance magnétique nucléaire des atomes de carbones du noyau pyrylium est faite simplement sur l'analyse des déplacements chimiques. Les carbones C₂, C₄ et C₆ sont nettement plus déblindés que les carbones des groupements phényles et du groupement styryle et cela à cause de la charge positive qu'ils portent dans les différentes formes mésomères. Les carbones C₃ et C₅ sont les plus déblindés au niveau du noyau pyrylium.

La séquence DEPT 135 et 90 réalisée sur les perchlorates de styrylpyrylium a permis d'identifier les carbones quaternaires ; la corrélation carbone-hydrogène (HSQC) (figure 29) a permis de déterminer aisément le déplacement chimique des carbones C₃, C₅ de **1a** et de **2a**. Le spectre HMBC du composé **2a** (figure 27), montre que le proton H₃ est corrélé avec les carbones C₂, C₁₂ et C₅ (figure 28).

Lorsque le groupement styryle est en position 4, le carbone du groupement méthyle résonne à 15,10 ppm ; s'il passe à la position 6, il résonne à 17,63 ppm. Ce léger déblindage est probablement dû à un effet d'anisotropie magnétique [84].

Carbones éthyléniques

Le carbone C₇ des perchlorates de styrylpyrylium investigués résonne autour de 120 ppm, tandis que le carbone C₈ résonne entre 145 et 149 ppm. Cette différence s'explique par les formes mésomères de la molécule (schéma 27) qui présentent une charge positive sur le carbone 8 ; ce qui a pour effet de déblindier ce carbone.

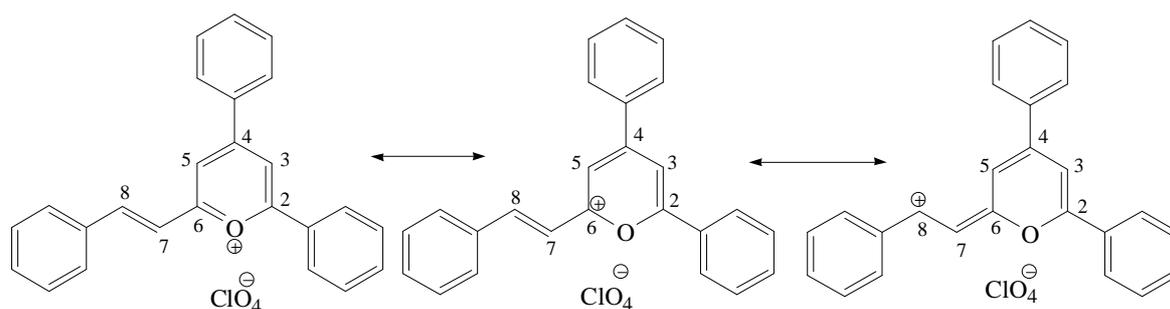


Schéma 27 : Formes mésomères du composé **2a**

Le déplacement chimique du carbone C₈ est déterminé aisément grâce à la corrélation HSQC (figure 29). Le spectre HMBC du composé **2a** (figure 27) montre que le proton H₈ est couplé avec les carbones C₆, C₄ et C₉ mais n'est pas couplé avec le carbone C₇. De même, le proton H₇ est couplé avec les carbones C₆ et C₅ et non avec le carbone C₈ (figures 27 et 28).

Carbones aromatiques

Les carbones aromatiques résonnent entre 127 et 135 ppm. Ces attributions sont faites en tenant compte des données de la littérature [88;91] et grâce aux charges nettes des carbones calculées par la méthode semi-empirique de type AM1.

V- Spectrométrie de Masse

Parmi les diverses méthodes d'analyse en spectrométrie de masse, la littérature rapporte des études de fragmentation de sels de pyrylium en ionisation électronique (EI) et en bombardement atomique rapide (FAB) [92;93]. Ces études rapportent que le pic correspondant au cation pyrylium intact, est toujours présent sur les spectres de masse. Ces spectres présentent également des pics correspondants aux cations phényles ($C_6H_5^+$) et de l'ion benzoyle ($C_6H_5CO^+$). Au cours de la fragmentation des sels de pyrylium, des molécules neutres telles que l'eau (H_2O), le benzène (C_6H_6), le benzaldéhyde (C_7H_6O) peuvent également être expulsées.

Dans notre cas, nous avons utilisé le mode d'ionisation par electrospray (ESI), bien que ce mode est connue ne pas produire assez de fragments.

V-1- Méthodologie

Les spectres de masse ont été réalisés en mode positif à l'aide d'un spectromètre de masse Waters QTOF2. La source d'ionisation utilisée est l'electrospray couplé à un analyseur à temps de vol (TOF). Chaque échantillon a été solubilisé dans de l'acétonitrile.

V-2- Résultats et discussion

Les figures 31-34 représentent respectivement les spectres de masse des composés **1a**, **1b**, **2a** et **2b**, enregistrés en ES+.

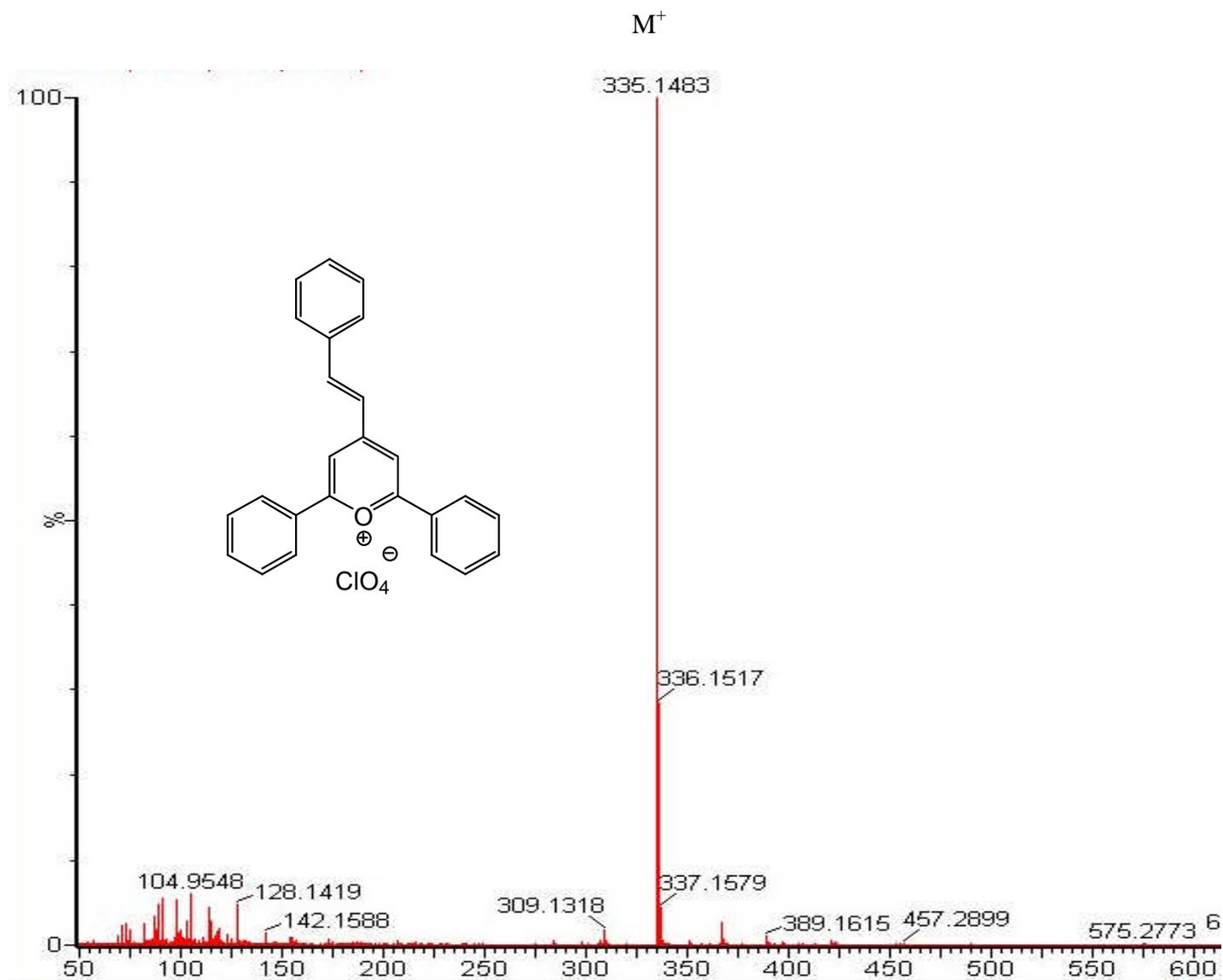


Figure 31 : Spectre de masse en electrospray de **1a**

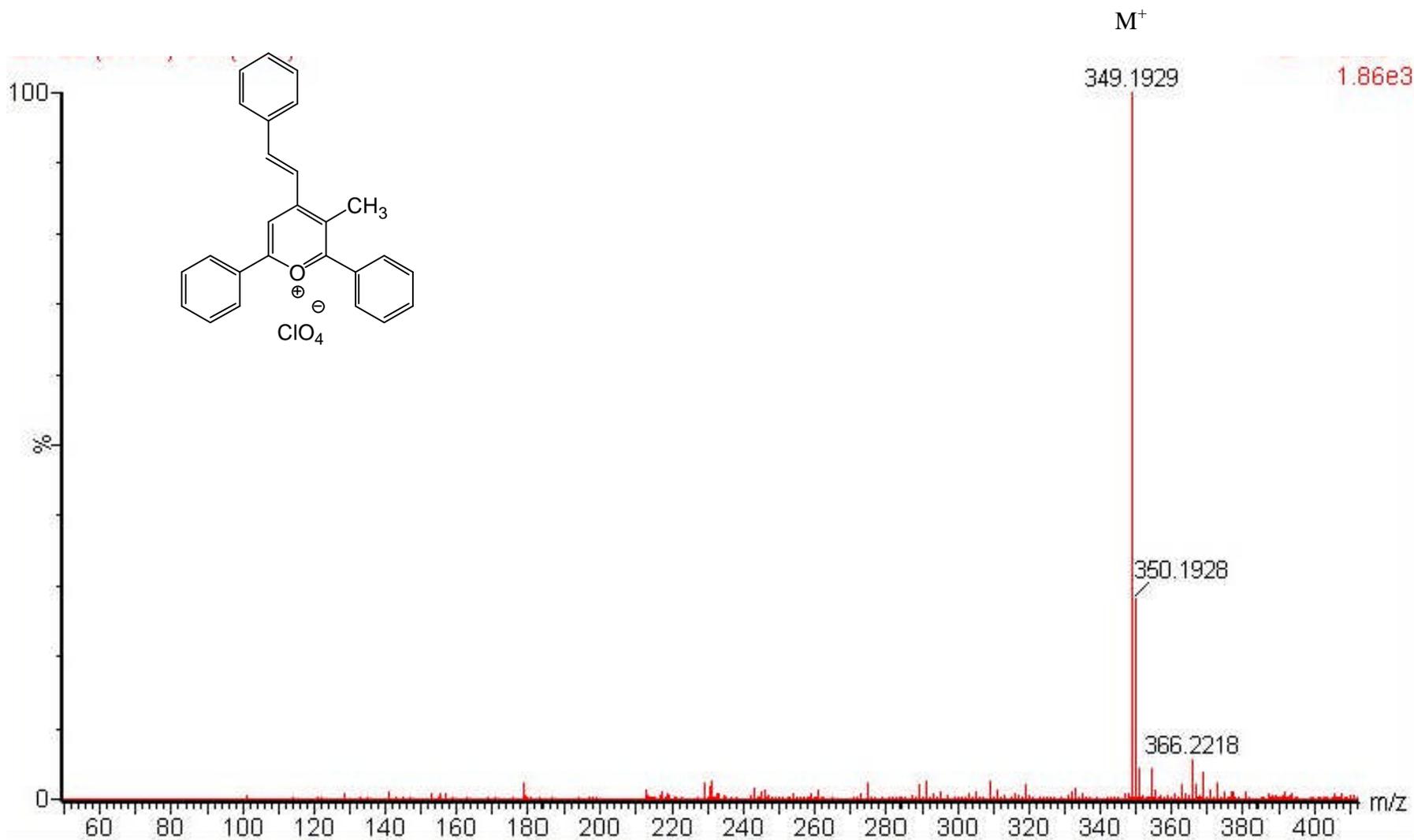


Figure 32: Spectre de masse en electrospray de **1b**

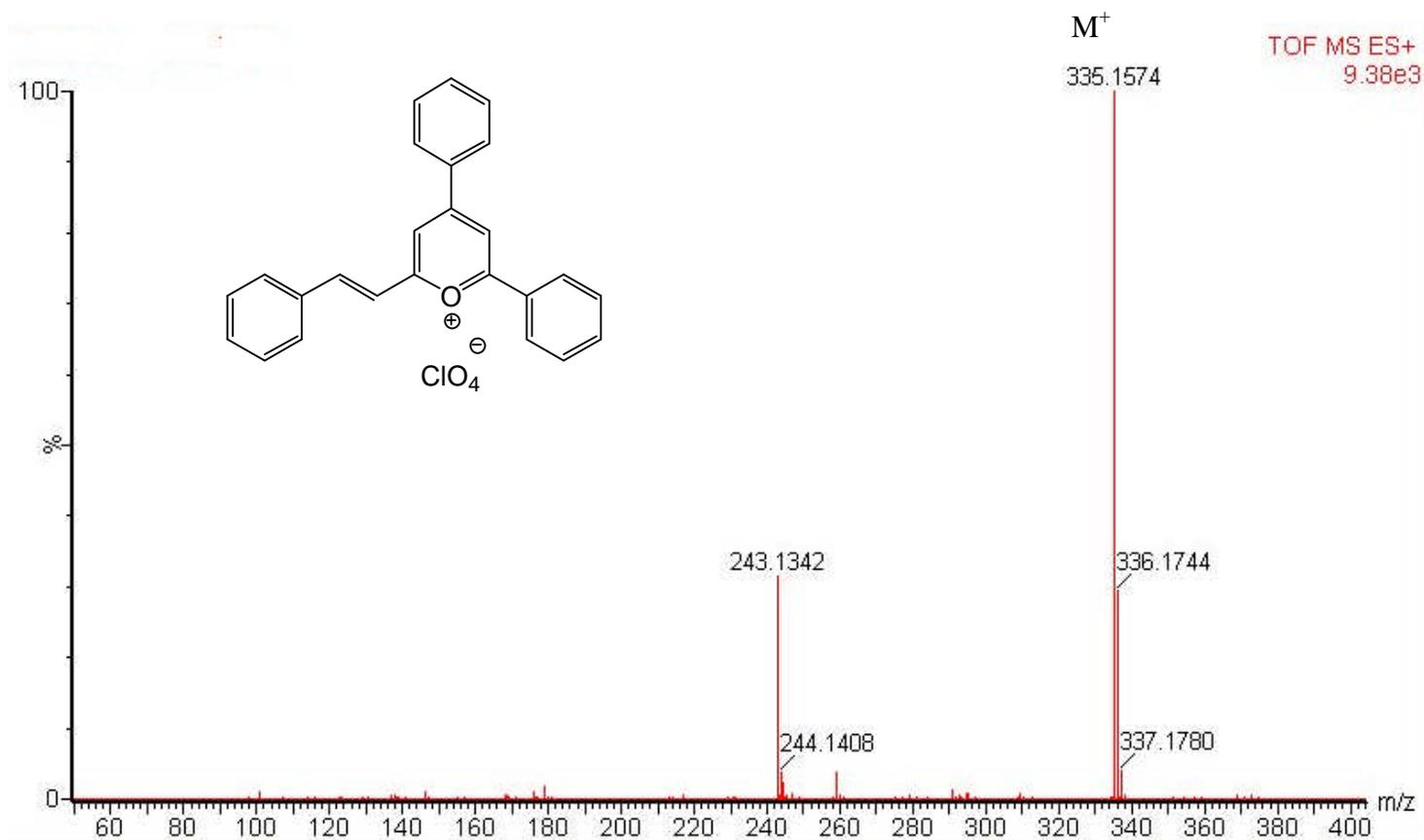


Figure 33: Spectre de masse en electrospray de 2a

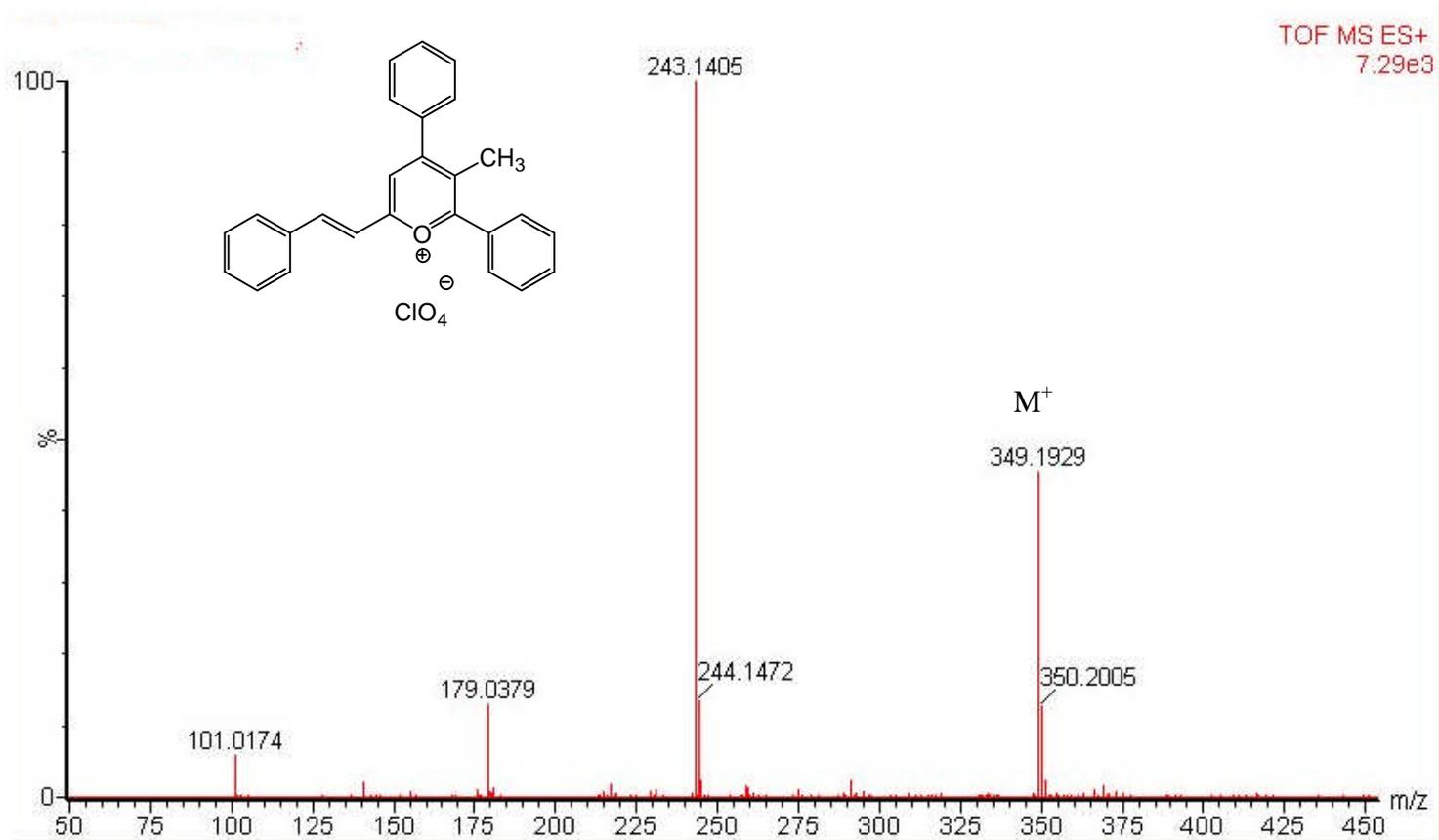


Figure 34: Spectre de masse en electrospray de **2b**

Les données observées en spectrométrie de masse (m/z des fragments) sont consignées dans le tableau 9.

Tableau 9: Données d'analyse en Spectrométrie de Masse des perchlorates de styrylpyrylium : m/z et intensité relative des pics

Principaux fragments	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>2a</u>	<u>2b</u>
M+2	337 (6%)	351 (5%)	337 (5%)	351 (2%)
M+1	336 (40%)	350 (30%)	336 (30%)	350 (12%)
M ⁺ (cation pyrylium)	335 (100%)	349 (100%)	335 (100%)	349 (45%)
Autres pics	-	-	-	244 (14%)
	-	-	243 (32%)	243 (100%)
	-	-	-	179 (12%)

Bien que la méthode d'ionisation par electrospray ne conduise pas à la fragmentation des molécules, le tableau 9 révèle que chacun des composés présentent divers pics ayants des m/z similaires.

Ainsi, le pic de l'ion moléculaire pour tous les composés est le cation pyrylium intact. Il est à m/z 335 pour les composés **1a** et **2a**, et à m/z 349 pour les composés **1b** et **2b**.

Les pics de base des composés **1a**, **1b** et **2a** sont le cation pyrylium intact, tandis que celui du composé **2b** est à m/z 243. Si l'on est tenté de justifier le pic de base du composé **2b** (m/z 243), comme résultant de la perte d'une molécule de benzaldéhyde par le cation pyrylium [93a], sa présence ne peut être justifiée sur le spectre de masse de **2a** où il est également observé. Ce pic à m/z 243 persistant sur certains spectres malgré la recristallisation pourrait être celui du cation trityle ($(C_6H_5)_3C^+$), en tant que résidu du réactif utilisé pour la synthèse.

En plus de l'étude des quatre (04) composés par la méthode d'ionisation par electrospray, nous avons réalisé à but comparatif les spectres de masse des composés **1b** et **2b** avec le mode d'ionisation par bombardement atomique rapide (FAB) (annexes 6 et 7). Le pic du cation pyrylium intact a été de nouveau observé à m/z 349 pour ces deux composés. Des pics à m/z 699 pour **1b** et m/z 697 pour **2b** ont également été observés. Ces pics pourraient correspondre à une dimérisation du cation pyrylium. Green [94] décrit le dimère comme suit : $P^+ \cdot e^- \cdot P^+$, P^+ étant le cation pyrylium. Cette hypothèse est fondée, sachant que le cation pyrylium est une entité avide d'électrons pour former un radical pyranyle qui par dimérisation conduit à un dimère. Les études du comportement électrochimique des sels de styrylpyrylium seront présentées au chapitre suivant avec plus de détails sur la dimérisation de ces composés.

Conclusion

L'étude spectrophotométrique (UV-visible et fluorescence) a permis de dégager l'effet *perturbateur* du groupement méthyle sur les longueurs d'ondes d'absorption, d'émission de fluorescence des composés. Le passage du groupement styryle de la position 4 à la position 6 du noyau pyrylium a induit un effet bathochrome en UV-visible.

La résonance magnétique nucléaire réalisée à haute résolution a permis une attribution complète des déplacements chimiques du proton et du carbone - 13 des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium.

En spectrométrie de masse, l'ion moléculaire de chacun des composés est le cation pyrylium intact.

CHAPITRE III

ANALYSES ELECTROCHIMIQUES DES PERCHLORATES DE 2,6-DIPHENYL-4- STYRYLPYRYLIUM ET DES PERCHLORATES DE 2,4-DIPHENYL-6- STYRYLPYRYLIUM

Introduction

La réduction électrochimique des sels de pyrylium a fait l'objet de nombreux travaux. Ces travaux rapportent qu'ils se réduisent aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu organique, par capture d'un électron pour donner un radical pyranyle selon le schéma 28 [95;96].

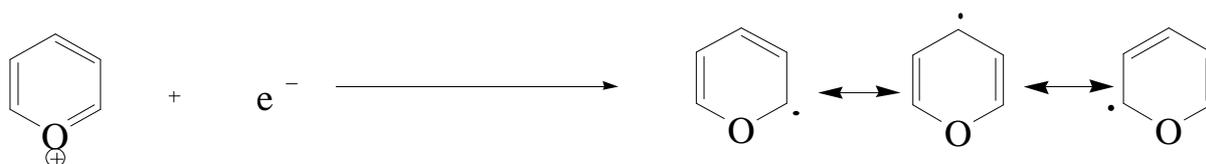


Schéma 28 : Réduction monoélectronique du cation pyrylium

Le radical pyranyle peut conduire à un dimère et ce d'autant plus aisément que la molécule possède un site à forte densité électronique non substitué selon Amatoré *et al.* [97]. Cette dimérisation a lieu préférentiellement au niveau du carbone C-4 du cycle pyrylium qui semble plus dégagé; mais s'il y a un grand encombrement stérique au niveau de ce carbone, il devient possible d'observer la dimérisation au niveau des carbones C-2 ou C-6 du cycle pyrylium (schéma 29a).

Le radical pyranyle peut également capter un second électron pour conduire à l'anion pyranyle (ou pyranilate) [96;98] (schéma 29b).

Les sels de styrylpyrylium, à cause de leur double liaison exo-cyclique conjuguée avec le noyau pyrylium, présentent quelques particularités dans leur mécanisme de réduction. En effet, Hesse *et al.* [99] ont proposé un mécanisme pour leur réduction en milieu organique après le transfert d'un électron à la molécule. D'après leurs travaux, le radical pyranyle généré évolue selon une réaction chimique de dimérisation au niveau de la double liaison exo-cyclique.

Dans ce chapitre, nous rapporterons les résultats de l'étude du comportement électrochimique des sels de styrylpyrylium réalisée au moyen de la voltammétrie cyclique.

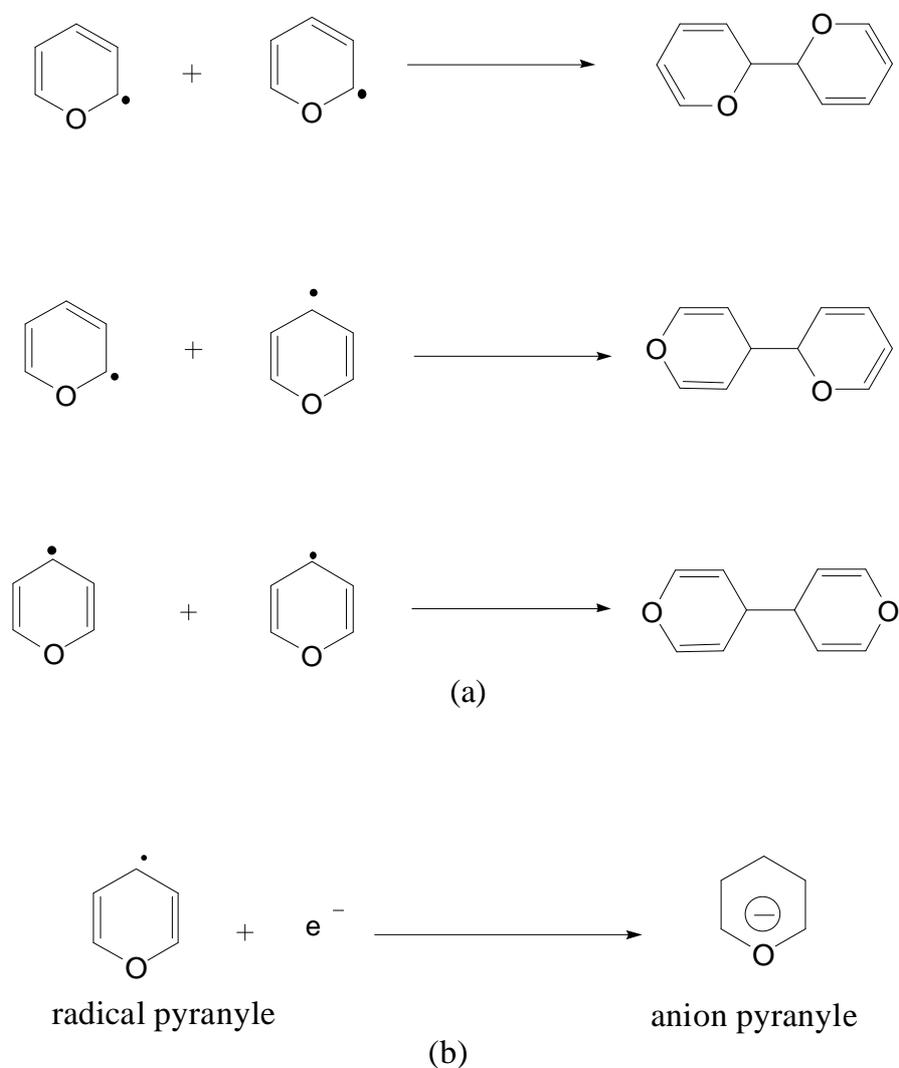


Schéma 29 : Evolutions possibles du radical pyranyle

Cette méthode électrochimique a pour principe l'enregistrement de la courbe d'évolution du courant en fonction du potentiel en réalisant un balayage cyclique du potentiel au cours du temps.

Elle consiste à appliquer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, une différence de potentiel soumise à une variation linéaire dans le temps avec

une vitesse de balayage ν , d'un potentiel initial E_i à un potentiel final E_f , et retour à l'origine. Les courbes obtenues par cette technique renseignent essentiellement sur la stabilité des radicaux électro-générés et peuvent de ce fait mettre en évidence l'existence de réactions chimiques précédant ou succédant au transfert électronique.

VI- Voltammétrie cyclique des perchlorates de styrylpyrylium

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule Tacussel. Dans cette cellule plongent une électrode de travail, une électrode de référence, une contre-électrode et une arrivée pour un tube adducteur d'azote.

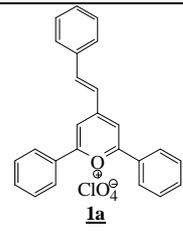
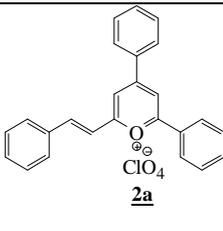
L'électrolyte support utilisé est une solution de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF₆) à la concentration de 0,10 M dans l'acétonitrile.

L'électrode de travail est un disque de platine de diamètre 5 mm.

L'électrode de référence est une électrode Tacussel à deux compartiments. Le système de référence est Ag/Ag⁺, d'où le remplissage du compartiment supérieur avec une solution de AgNO₃ 0,01 M dans l'acétonitrile. Le compartiment inférieur est rempli avec une solution de TBAPF₆ 0,10 M dans l'acétonitrile. La jonction est du type poreux/poreux.

La contre-électrode est un disque de platine de diamètre 10 mm.

Les composés **1a** et **2a** ont fait l'objet d'analyses par Guel *et al.* [100] ; les valeurs des potentiels de réduction et de l'oxydation directe qu'ils ont trouvés sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Sel de styrylpyrylium	 1a	 2a
Potentiel de réduction	- 0,55 V	- 0,59 V
Potentiel d'oxydation	1,94 V	1,85 V

Nous présenterons les résultats obtenus avec les composés **1b**, **2b** et **2c** de façon comparative avec ceux obtenus par Guel *et al.*

VI-1- Cas du perchlorate de 2,4,6-triphénylpyrylium

Le voltammogramme du perchlorate de 2, 4, 6-triphénylpyrylium **2c** pris comme composé de référence, présente lors du balayage de potentiel, un pic de réduction réversible (R_1) à - 0,79 V (figure 35). En effet, lors du balayage retour, nous constatons l'existence d'un courant dû à l'oxydation du radical pyranyle formé après le transfert d'un électron sur le sel. Cette réversibilité s'explique par la stabilité du radical pyranyle formé après le transfert de charge. Dans ce cas, la délocalisation de l'électron non apparié à travers le système conjugué favorise la stabilité du radical d'une part, et d'autre part les différentes positions (2, 4 et 6) sont porteuses de groupements phényles encombrants [101].

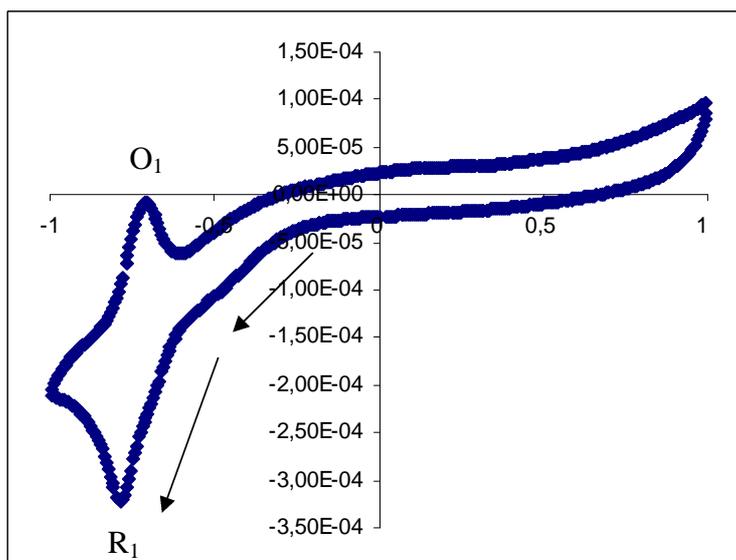


Figure 35: Voltammogramme du composé **2c**. Solvant CH_3CN + 0,10 M TBAPF_6 . Vitesse de balayage: $v = 50 \text{ mV/s}$. Electrode de travail : Pt ($\Phi = 5 \text{ mm}$). Electrode de référence: Ag/AgNO_3 0,01 M. Concentration du sel de styrylpyrylium: $c = 10^{-3} \text{ M}$

VI-2- Cas des perchlorates de 3-méthyl- 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium et de 3-méthyl-2,4-biphényl-6-styrylpyrylium

Dans le cas des composés **1b** et **2b**, il est observé lors du premier balayage de potentiel, un seul pic de réduction irréversible (R_1), à -0,61 V pour **1b** (figure 36) et à -0,69 V pour **2b** (figure 37). L'irréversibilité du pic de réduction s'explique par l'instabilité du radical pyranyle qui se forme après le transfert de charge contrairement à ce qui est observé dans le cas du composé **2c**. Le radical pyranyle subit donc une réaction chimique rapide de désactivation soit par protonation, soit par dimérisation.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Hesse *et al.* [99], selon lesquels le radical pyranyle obtenu subit une réaction chimique de dimérisation au niveau de la double liaison du groupement styryle, plus dégagée (schéma 30).

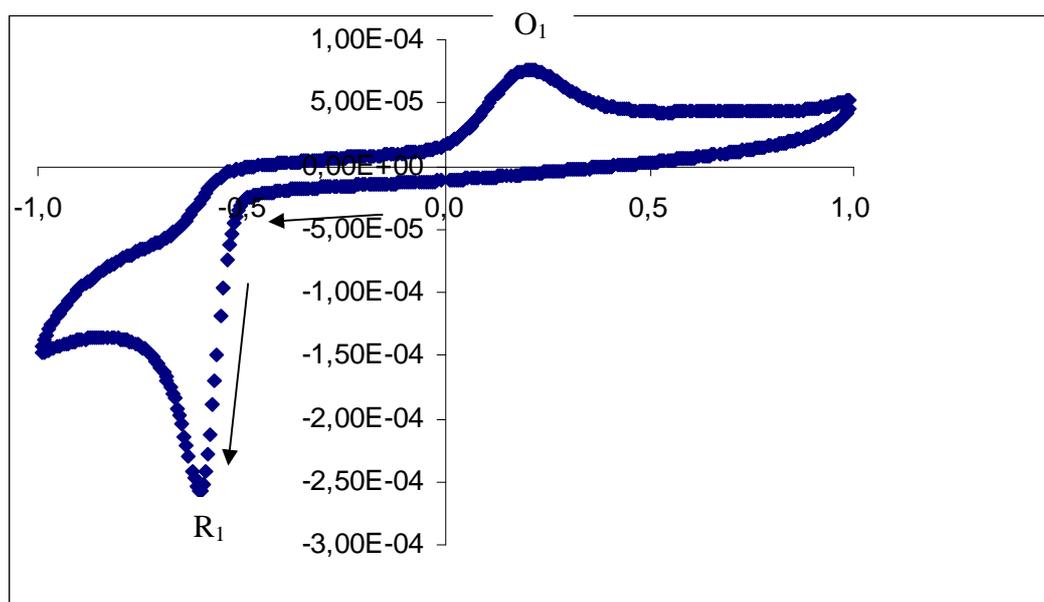


Figure 36: Voltammogramme du composé **1b**. Solvant CH_3CN + 0,10 M TBAPF_6 . Vitesse de balayage: $v = 50 \text{ mV/s}$. Electrode de Pt ($\Phi = 5 \text{ mm}$). Electrode de référence: Ag/AgNO_3 0,01 M. Concentration du sel de styrylpyrylium : $c = 10^{-3} \text{ M}$

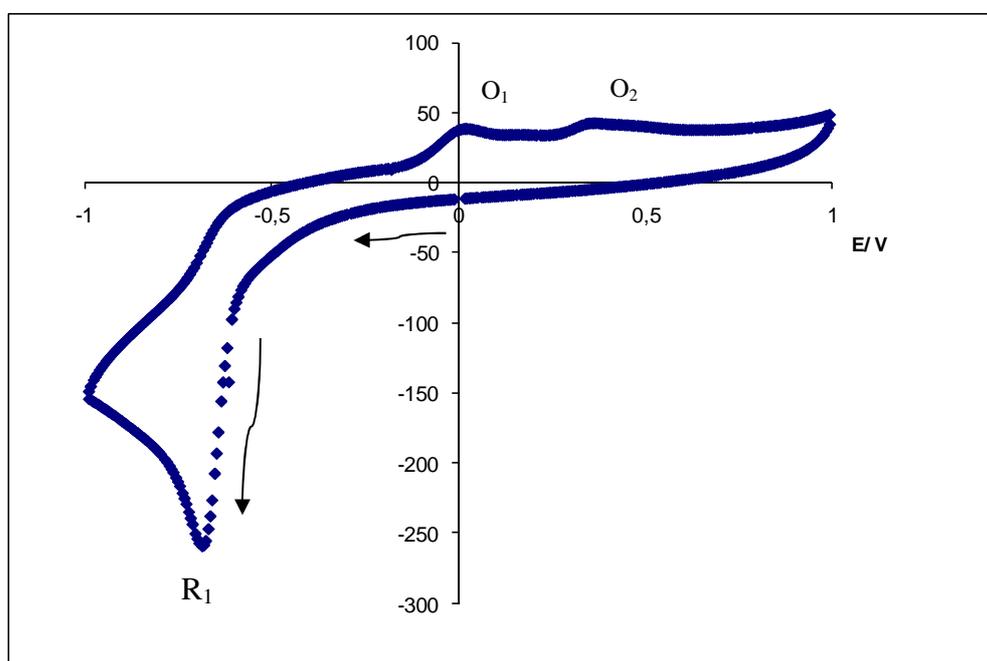


Figure 37: Voltammogramme du composé **2b**. Solvant CH_3CN + 0,10 M TBAPF_6 . Vitesse de balayage: $v = 50 \text{ mV/s}$. Electrode de Pt ($\Phi = 5 \text{ mm}$). Electrode de référence: Ag/AgNO_3 0,01 M. Concentration du sel de styrylpyrylium: $c = 10^{-3} \text{ M}$

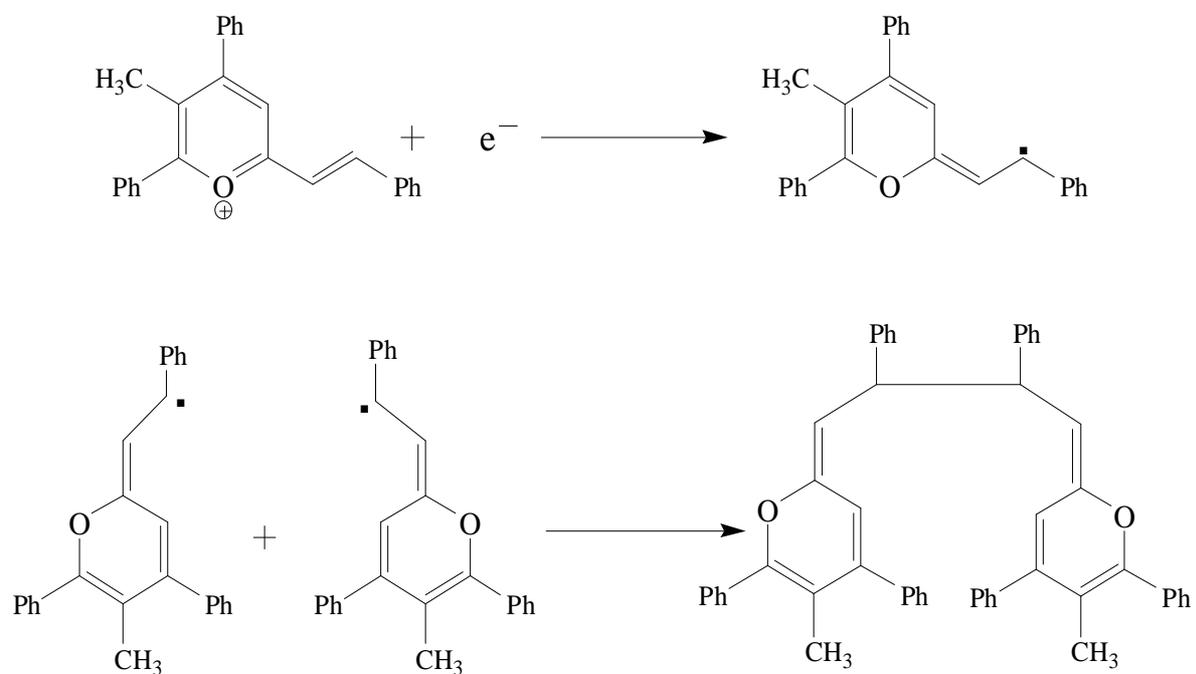


Schéma 30 : Mécanisme de réduction des perchlorates de styrylpyrylium : cas de **2b**

Lors du balayage retour du potentiel, un pic d'oxydation (O_1) irréversible qui dépend de la valeur du potentiel d'inversion E_f est observé (figure 38). En effet, aucun pic d'oxydation (O_1) n'est observé si le balayage du potentiel n'atteint pas la valeur du potentiel de réduction des composés étudiés. Ce qui prouve que cette vague est attribuable à l'oxydation d'un produit formé après le transfert de charge à la réduction. Il serait celui de l'oxydation du dimère formé pour donner un sel de dication pyrylium [99;100].

Ce résultat, en accord avec les travaux de la littérature, confirme l'existence d'une réaction chimique de désactivation du radical pyranyle après le transfert de charge [102].

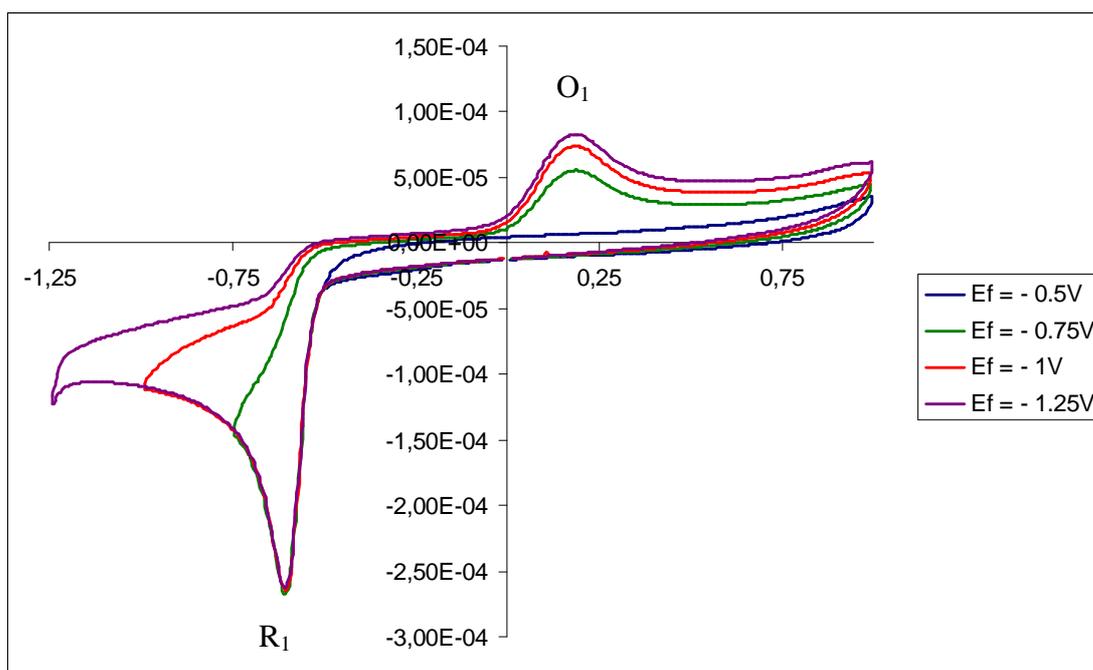


Figure 38: Voltammogrammes du composé **1b**. Solvant : $CH_3CN + 0,10 M TBAPF_6$. Vitesse de balayage: $v = 50 mV/s$. Electrode de Pt ($\Phi = 5 mm$). Electrode de référence: $Ag/AgNO_3 0,01 M$. Concentration du sel de styrylpyrylium : $c = 10^{-3} M$

Par ailleurs l'intensité du courant du pic d'oxydation (O_1) est de plus en plus élevée lorsque que la valeur du potentiel d'inversion devient de plus en plus cathodique (figure 38). Cette observation pourrait s'expliquer par le fait que plus le potentiel d'inversion est cathodique et plus le radical pyranyle électrogénéré a le temps de se former ; par conséquent, sa concentration augmente en solution, d'où l'accroissement du courant.

Signalons que le composé **2b** (comme dans le cas de **2a**) présente parfois, en plus du pic d'oxydation O_1 à 0,04 V, un second pic d'oxydation O_2 à 0,37 V qui apparaît même quand le balayage n'atteint pas le potentiel de réduction du sel (figure 37).

Le tableau 10 regroupe les différentes valeurs de potentiels de réduction et d'oxydation correspondants aux pics observés sur les voltammogrammes des composés étudiés.

Tableau 10 : Potentiels de réduction et d'oxydation des composés investigués. Solvant : $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAPF}_6$ 0,10 M; électrode de platine ($\Phi = 5$ mm) ; électrode de référence Ag/AgNO_3 0,01 M ; vitesse de balayage : $v = 50$ mV/s ; concentration : $c = 10^{-3}$ M

Composé	1a [100]		1b		2a [100]			2b			2c	
Pics	R_1	O_1	R_1	O_1	R_1	O_1	O_2	R_1	O_1	O_2	R_1	O_1
E(en V)	-0,55	0,17	-0,61	0,21	-0,60	0,10	0,30	-0,69	0,04	0,37	-0,79	-0,70

Il est à remarquer à travers ce tableau que les valeurs des potentiels de réduction (R_1) varient avec la nature des substituants sur le noyau pyrylium et avec leur position. Ainsi, en passant du composé **1a** ($R_1 = -0,55$ V) à son homologue méthylé **1b** ($R_1 = -0,61$ V), on note une diminution du potentiel de réduction. Ce résultat s'explique par le caractère électrodonneur du groupement méthyle, qui diminue la densité de charge positive sur le noyau pyrylium et par

conséquent le rend moins électro-réductible. Cette explication est aussi valable en passant du composé **2a** à son homologue méthylé **2b**.

Aussi, la substitution d'un groupement phényle de **2c** par un groupement styryle (cas de **1a** ou **2a**) se traduit par un déplacement anodique (valeurs plus positives) du potentiel de réduction. Le potentiel de réduction du composé **1a** est de - 0,55 V et celui du composé **2a** est de - 0,61 V, tandis que celui de **2c** est de -0,79 V. Ce constat s'explique par l'effet attracteur du groupement styryle qui favorise par conséquent la réduction du sel [98].

Lorsque l'on passe du composé **1a** au composé **2a** (ou de **1b** à **2b**), le groupement styryle passant de la position 4 à la position 6, une diminution du potentiel de réduction est observée ; le groupement styryle serait donc moins attracteur lorsqu'il est à la position 6.

Le tableau 10 montre également que les valeurs des potentiels des pics d'oxydation du dimère (O_1) varient avec les substituants, de même qu'avec leur position sur le noyau pyrylium.

De cette série des cinq (05) composés étudiés, le composé **1a** possède le potentiel de réduction le plus élevé (plus électro réductible) ($R_1 = - 0,55$ V), donc il est le plus oxydant.

A première vue, les perchlorates de styrylpyrylium qui sont plus faciles à réduire comparativement au perchlorate de triphénylpyrylium seraient plus intéressants dans une application impliquant une capture d'électron. En plus, les radicaux pyranyles formés se dimérisent spontanément en molécules neutres.

VII- Etude cinétique : contribution à l'élucidation du mécanisme de réduction des perchlorates de styrylpyrylium

Afin d'apporter des éléments de confirmation aux hypothèses sur le mécanisme de réduction des sels de styrylpyrylium proposées par Hesse *et al.* [99], nous avons effectué une étude cinétique.

La littérature [103;104] nous renseigne que le suivi de l'évolution du potentiel du pic de réduction en fonction de la vitesse de balayage et de la concentration du substrat peut permettre de déterminer la nature de la réaction chimique consécutive au transfert de charge.

VII-1- Influence de la vitesse de balayage

Les voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage du composé **1b** sont regroupés sur la figure 39.

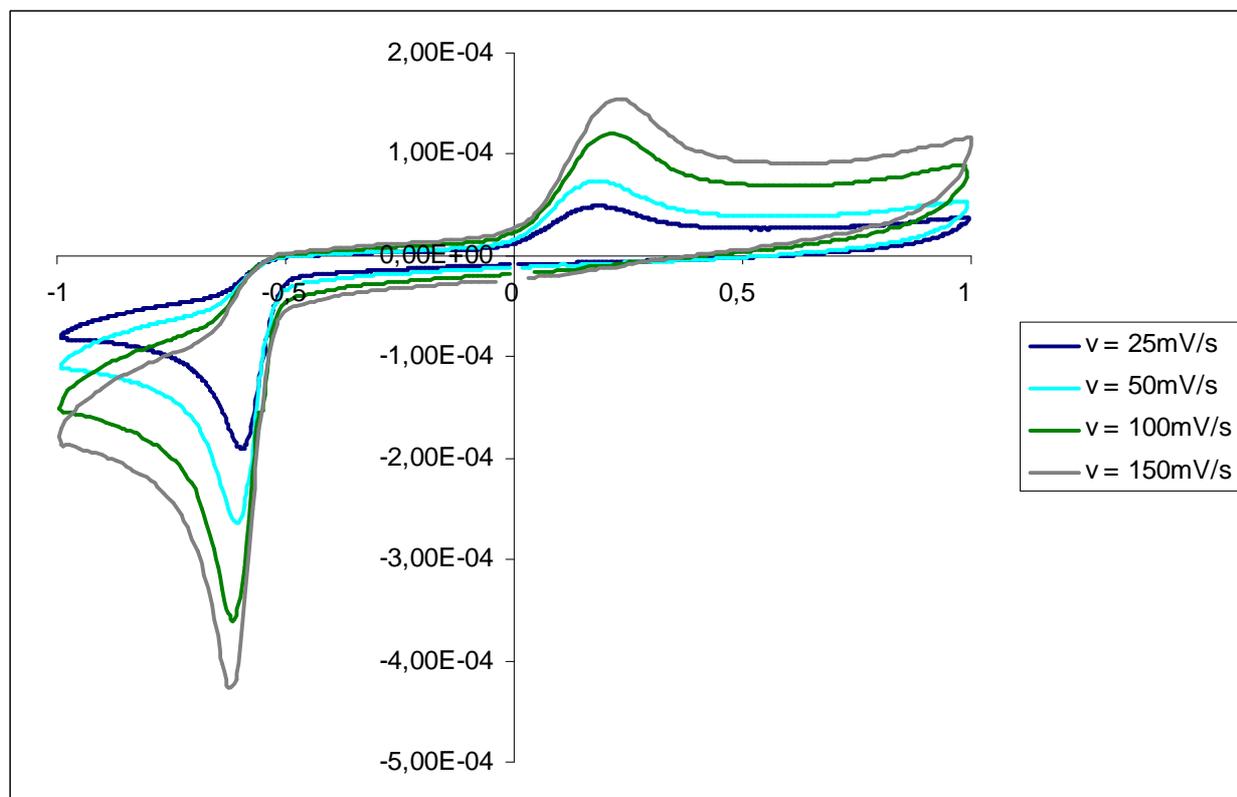


Figure 39: Influence de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes du composé **1b** ; $v = 25 \text{ mV/s}$; $v = 50 \text{ mV/s}$; $v = 100 \text{ mV/s}$ et $v = 150 \text{ mV/s}$

La figure 39 montre que la variation de la vitesse de balayage influence le potentiel de réduction du composé, ainsi que le potentiel du pic en oxydation. Le mécanisme de réduction des sels de styrylpyrylium proposé [99] peut être étudié en réalisant un suivi cinétique du pic en réduction.

Pour la suite du travail, l'enregistrement des courbes intensité-potential se fera uniquement en réduction avec toujours une électrode de travail en platine mais de taille plus petite ($\Phi = 2 \text{ mm}$), afin d'atteindre des vitesses plus élevées. L'électrode de référence sera du type : Ag/AgCl/0,10 M KCl (0,29 V vs NHE).

Les voltammogrammes de la figure 40, enregistrés à différentes vitesses de balayage, montrent une augmentation du courant de pic au fur et à mesure que la vitesse de balayage croît.

Cette observation est conforme aux données de la littérature car d'après la relation d'Ilvich, le courant du pic i_p est donné par la relation :

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C$$

Où

n : est le nombre d'électron transféré,

A: la surface de l'électrode de travail,

D : le coefficient de diffusion des espèces

v: la vitesse de balayage

C: la concentration du substrat

La représentation du logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage $\log i_p = f(\log v)$ est une droite dont la pente théorique est de 0,50. Cela a été vérifié dans l'étude mécanistique de composés aromatiques *ortho*-substitués par des groupements amino [105].

Dans notre cas, la pente de la droite obtenue est 0,47 (figure 41). Cette valeur indique que le processus de transport de matière à l'électrode est sous contrôle diffusionnel.

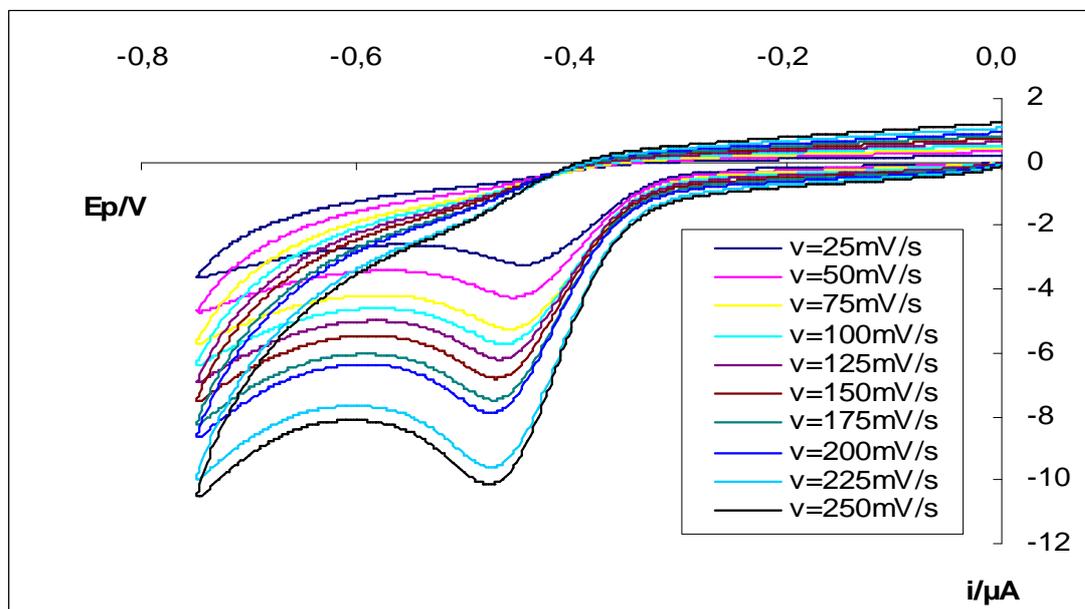


Figure 40: Voltammogrammes du composé **2b** à différentes vitesses de balayage. Solvant : $CH_3CN + 0,10 M TBAPF_6$ sur électrode de platine ($\Phi = 2 mm$). Electrode de référence : Ag/AgCl. Concentration $c = 5.10^{-4} M$

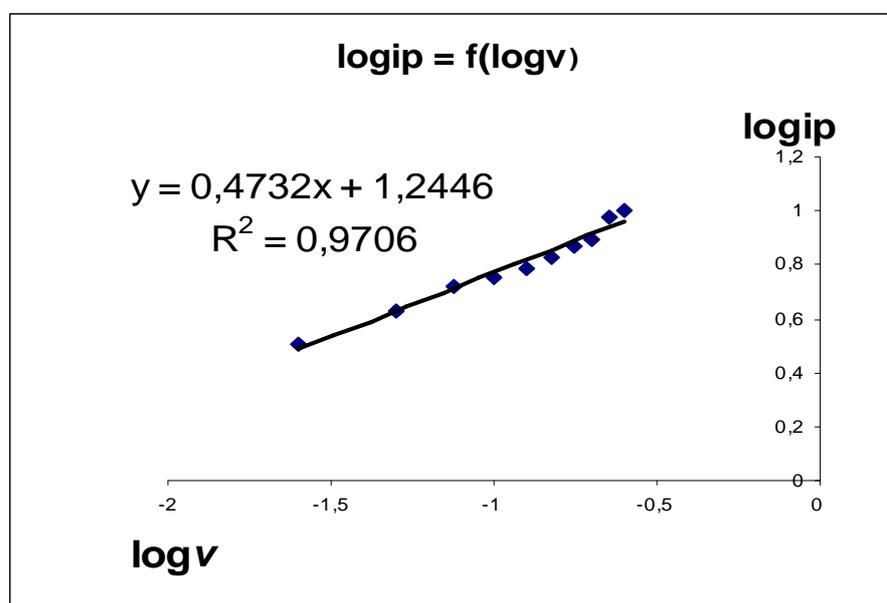


Figure 41: Variation du logarithme du courant de pic du composé **2b** en fonction du logarithme de la vitesse; solvant : $CH_3CN + 0,10 M$ de $TBAPF_6$ sur électrode de platine ($\Phi = 2 mm$). Electrode de référence : Ag/AgCl. Concentration : $c = 5.10^{-4} M$

Par ailleurs, le potentiel de réduction se déplace vers des valeurs cathodiques au fur et à mesure que la vitesse de balayage croît.

La représentation du potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage est une droite de pente 30 mV par décade (figure 42) ; ce qui confirme que la réaction chimique qui suit le transfert de charge est l'étape cinétiquement déterminante [106].

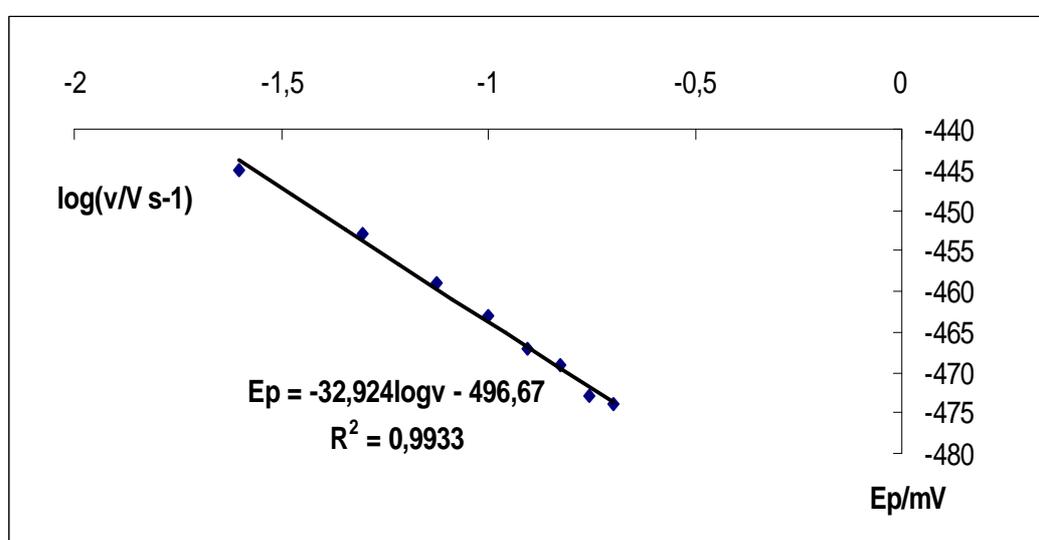


Figure 42: Variation du potentiel du pic de réduction du composé **2b** en fonction de la vitesse de balayage. Solvant, $CH_3CN + TBAPF_6$ 0,10 M. Electrode de platine ($\Phi = 2 \text{ mm}$). Référence : Ag/AgCl. Concentration $c = 5.10^{-3} M$

VII-2- Influence de la concentration du substrat

A vitesse constante, les voltammogrammes sont enregistrés à différentes concentrations ; le potentiel de pic se déplace vers des valeurs anodiques au fur et à mesure que la concentration du sel de pyrylium croît (figure 43).

L'exploitation du potentiel de pic de réduction en fonction du logarithme de la concentration montre une variation linéaire de $E_p = f(\log c)$ avec une pente proche de 20 mV (figure 44).

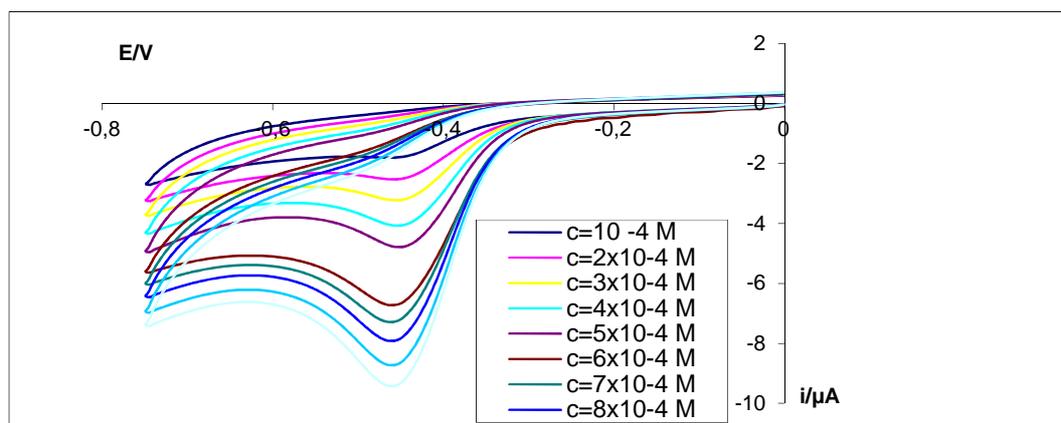


Figure 43: Voltammogrammes du composé **2b** à différentes concentrations, de 1.10^{-4} M à 5.10^{-4} M. $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAPF}_6$ 0,10 M sur électrode de platine ($\Phi = 2$ mm). Electrode de référence : Ag/AgCl. Vitesse de balayage: $v = 50$ mV/s

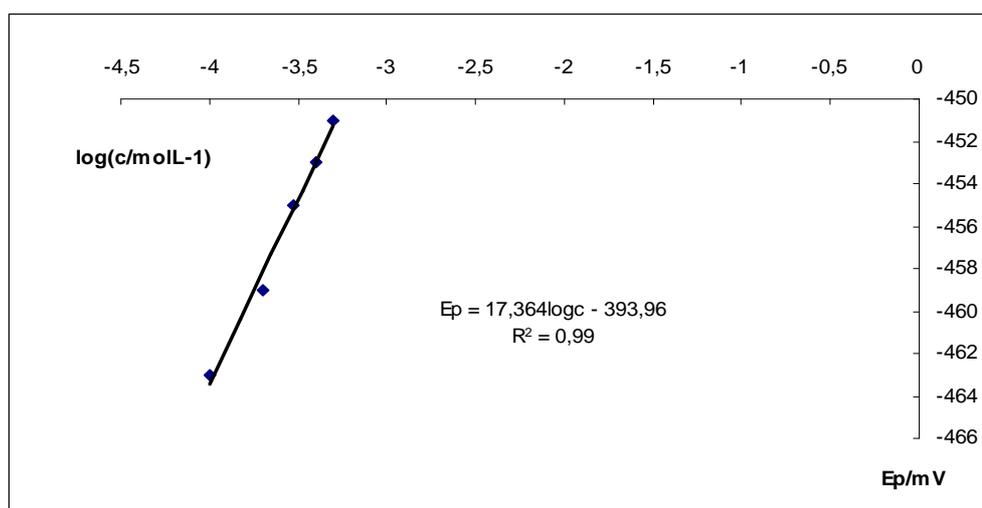


Figure 44: Variation du potentiel du pic de réduction de **2b** en fonction du logarithme de la concentration du substrat. $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAPF}_6$ 0,10 M. Electrode de platine ($\Phi = 2$ mm). Référence : Ag/AgCl. Vitesse de balayage: $v = 50$ mV/s

La valeur de cette pente associée à l'évolution du potentiel du pic de réduction en fonction de la vitesse de balayage nous permet de conclure que le mécanisme de réduction des perchlorates de styrylpyrylium est du type EC (schéma 30) à savoir un transfert de charge suivi d'une réaction chimique de dimérisation entre les radicaux pyranyles formés [107]. Cette étude beaucoup plus simple est bien en accord avec le mécanisme de dimérisation déjà proposé [99].

Dans le but de confirmer la formation du dimère, nous avons réalisé des électrolyses préparatives sur une nappe de mercure sous agitation, en vue d'isoler le dimère formé. Cela a consisté à imposer un potentiel correspond au potentiel de réduction de chaque composé, pendant un temps suffisant. Après avoir transféré au substrat un nombre d'électrons proche du nombre de molécules, le mélange réactionnel est soumis à une extraction liquide-liquide à l'aide du dichlorométhane. Le produit brut solide obtenu est analysé en spectrométrie de masse, en infrarouge et en UV-visible. Les résultats préliminaires montrent que le dimère s'est formée mais en quantité faible ; cela nécessite plus d'investigation au niveau du protocole expérimental pour une formation quantitative du dimère en vue de l'isoler et de le caractériser.

VIII- Etude de la dégradation des perchlorates de styrylpyrylium

Les divers domaines d'application des sels de pyrylium nécessitent pour certains des milieux organiques, pour d'autres des milieux aqueux. Nous avons voulu voir la stabilité des perchlorates de styrylpyrylium dans le milieu organique de l'analyse électrochimique à savoir l'acétonitrile contenant l'électrolyte support (TBAPF₆).

Le suivi de la dégradation des sels de styrylpyrylium dans ce milieu a été réalisé en traçant tout d'abord le voltammogramme d'une solution fraîchement préparée ; cette solution est ensuite gardée dans un dessiccateur, à température

ambiante et son voltammogramme est de nouveau enregistré un (01) mois plus tard. Sur les voltammogrammes ci-dessous (figure 45), on remarque que l'intensité du courant du pic de réduction est considérablement atténuée au bout d'un mois de conservation. Cela s'explique par la dégradation du sel de pyrylium dans la solution au cours du temps, qui donnerait la pseudo-base du cation pyrylium.

Après la première analyse, le sel de pyrylium en solution subit probablement l'influence de l'eau résiduelle, de l'oxygène, de la lumière, et de la chaleur, malgré la conservation de la solution dans un flacon fermé.

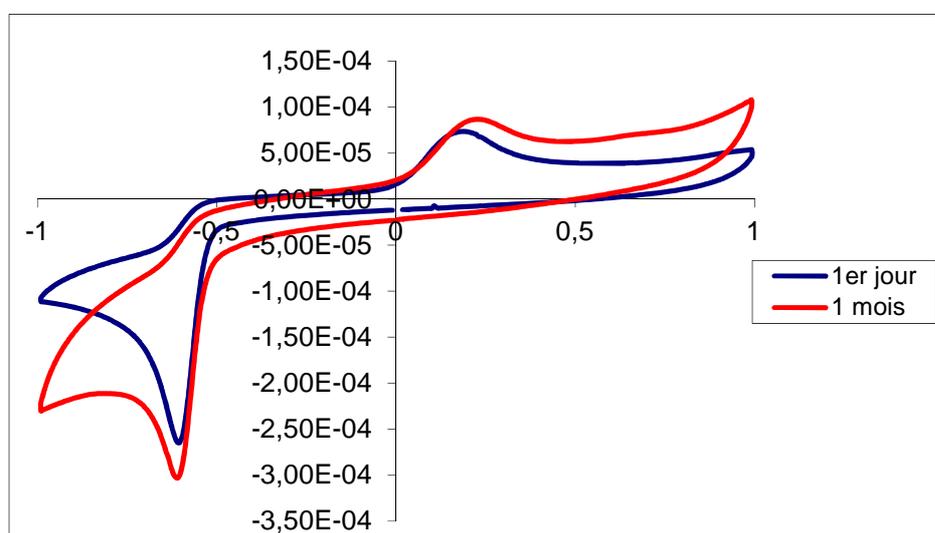


Figure 45: Etude de la dégradation du composé **1b** dans $CH_3CN + TBAPF_6$

L'étude électrochimique antérieure sur la dégradation, menée sur les composés **1a** et **2a** par Guel *et al.* [100], a montré qu'en plus de la diminution du courant du pic de réduction, il y a l'apparition d'un second pic de réduction à un potentiel plus cathodique qui s'intensifie au fil du temps. Ce phénomène n'a pas été observé pour **1b** et **2b**. Ce pic pourrait être attribué à la réduction de la pseudo-base des composés **1a** et **2a**. En effet, la vapeur d'eau emmagasinée dans le flacon peut réagir par attaque nucléophile avec le sel sous l'effet de la chaleur pour donner la pseudo-base, comme dans le cas de l'attaque nucléophile de l'ion hydroxyde OH^- [37]. Le mécanisme de formation d'une pseudo-base par effet

de l'eau [36] serait favorisé dans le cas des composés **1a** et **2a** car ces substrats possèdent chacun deux sites de électrophiles non encombrés alors que **1b** et **2b** n'en possèdent qu'un seul chacun (schéma 31). Au cours d'un temps de contact long, une grande quantité de pseudo-base de **1a** et **2a** se formerait et se réduirait à un potentiel plus négatif. Il se dégage de cette étude que la position du groupement styryle a peu d'influence, tandis que la présence ou non du groupement méthyle joue un rôle fondamental.

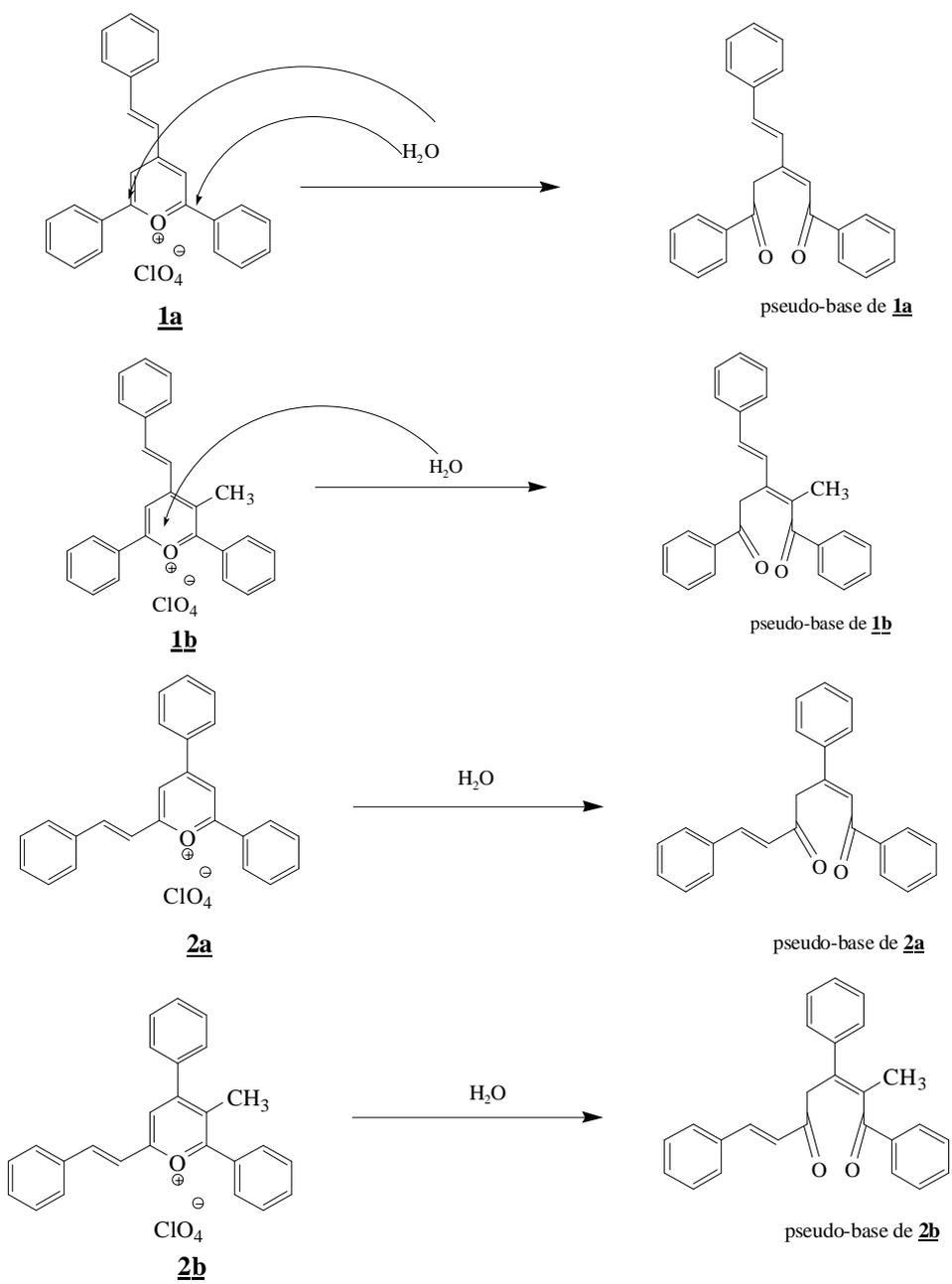


Schéma 31 : Réactions de formation des pseudo-bases

IX- Influence d'un donneur de proton sur la réduction des perchlorates de styrylpyrylium

Dans cette étude, nous avons utilisé comme donneur de protons, un acide organique fort : l'acide trifluorométhanesulfonique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$).

L'addition de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans le mélange contenant le sel de styrylpyrylium se manifeste sur le voltammogramme du composé **1b** par l'apparition d'une part, d'un pré-pic de réduction (P_R) à $-0,41\text{V}$ (figure 46) et d'autre part par la diminution du courant de pic de réduction du sel, suivie de la disparition du pic en oxydation.

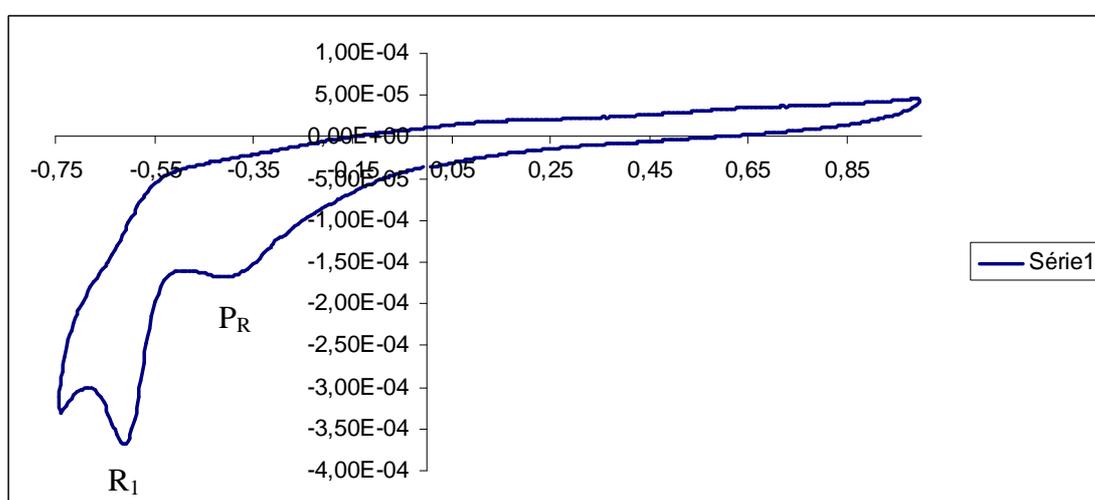


Figure 46: Voltammogramme du composé **1b**. Solvant $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAPF}_6$ $0,10\text{ M} + 1\text{ mL}$ de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; vitesse de balayage: $v = 50\text{ mV/s}$. Electrode de Pt ($\Phi = 5\text{ mm}$). Electrode de référence: Ag/Ag^+ $0,01\text{ M}$. Concentration du sel de styrylpyrylium : $c = 10^{-3}\text{ M}$

Lorsqu'on augmente la quantité de l'acide dans le milieu, l'intensité du pré-pic augmente tandis que le pic de réduction du sel de pyrylium diminue. Ce pré-pic peut être attribué à la réduction d'une forme protonée du sel de pyrylium. En effet, et ce d'après les travaux de la littérature, la protonation du sel de pyrylium peut avoir lieu sur l'oxygène d'une forme mésomère de la molécule [108]. Cette forme protonée doublement chargée serait plus électroréductible que la molécule

de départ en raison d'une forte attraction électrostatique avec l'électrode chargée négativement [109]. Le schéma 32 donne le mécanisme pour le composé **1b**.

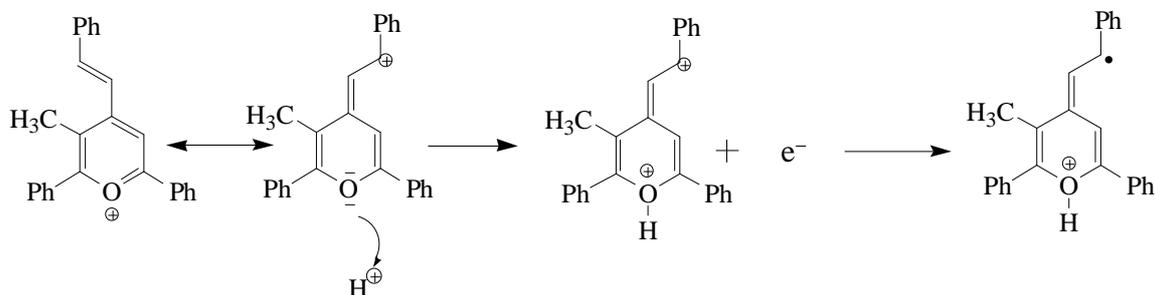


Schéma 32 : Mécanisme de réduction du composé **1b** en milieu acide

L'addition quantitative d'eau dans la solution provoque le même effet que $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ c'est-à-dire l'apparition d'un pré-pic de réduction attribuable à la réduction d'une forme protonée.

X- Etude de l'oxydation directe des perchlorates de styrylpyrylium

L'oxydation électrochimique d'un cation pyrylium est difficile car cela consiste à lui arracher un électron et lui faire porter 2 charges positives. La réaction d'oxydation conduit alors à un dication-radical (schéma 33) [98;110].

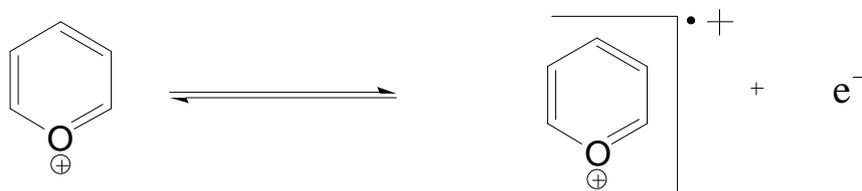


Schéma 33 : Réaction d'oxydation directe d'un cation pyrylium

Les voltammogrammes de l'oxydation des composés, enregistrés dans l'acétonitrile contenant du TBAPF₆ et sur électrode de platine (figure 47) montrent un seul stade (O) d'oxydation irréversible par composé.

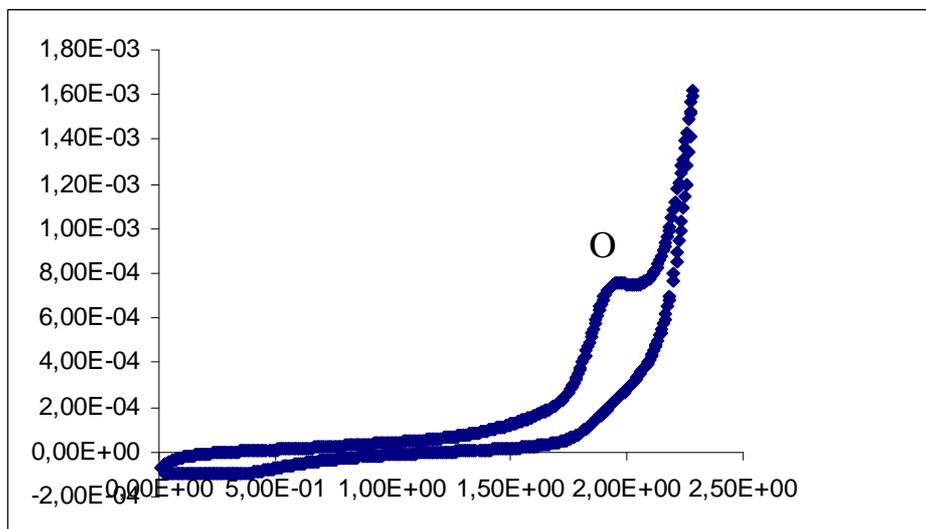


Figure 47: Voltammogramme du composé **1b**. Solvant : CH₃CN + TBAPF₆ 0,10 M. Vitesse de balayage: $v = 50 \text{ m V/s}$. Electrode de Pt ($\Phi = 5 \text{ mm}$). Electrode de référence: Ag/AgNO₃ 0,01 M. Concentration : $c = 10^{-3} \text{ M}$

Les potentiels d'oxydation observés pour les quatre (04) composés sont résumés dans le tableau 11.

Tableau 11: Potentiels de l'oxydation directe des perchlorates de styrylpyrylium

Composé	1a [100]	1b	2a [100]	2b
E _{ox} (en V)	1,94	1,97	1,85	1,86

D'après ce tableau, le potentiel du pic d'oxydation varie peu avec la présence du groupement méthyle, qui devrait plutôt en tant que groupement donneur favoriser l'oxydation du sel. Par contre, rappelons qu'en réduction, le groupement méthyle induit l'effet attendu sur les voltammogrammes, c'est-à-dire qu'il défavorise la réduction du sel de pyrylium.

Par ailleurs, on constate que la position du groupement styryle influe considérablement sur le potentiel d'oxydation des composés. Cette tendance est similaire à l'effet bathochrome observé en UV-visible lorsque le styryle passe de la position 4 à 6. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que le groupement styryle en position 6 stabilise plus par effet mésomère le cation pyrylium.

Le potentiel est plus élevé lorsque le groupement styryle est en position 4 sur le noyau pyrylium. A cette position, le groupement styryle jouerait plus son effet attracteur que lorsqu'il est en position 6.

Conclusion

La position du groupement styryle et la présence d'un groupement méthyle additionnel sur un cycle pyrylium modifie les potentiels de réduction et d'oxydation des composés étudiés de façon plus ou moins remarquable. La présence du groupement méthyle en position 3 défavorise la réduction du sel de pyrylium mais ne favorise pas son oxydation. Le mécanisme de réduction a été déterminé par une étude cinétique au moyen de la voltammétrie cyclique et est du type EC. Bien qu'ils soient des oxydants, ces composés s'oxydent mais à des potentiels élevés.

La recherche de sels de pyrylium plus oxydants doit prendre en compte la nature des substituants sur le cycle pyrylium, mais également la position de ces substituants.

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail, la préparation des perchlorates de styrylpyrylium par la voie des δ -dicétones a permis d'obtenir les perchlorates de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium avec des rendements limités, similaires à ceux obtenus par la voie en une étape.

La voie de synthèse en une étape a fourni les quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium. Les caractéristiques des composés obtenus par les deux voies de préparation ont confirmé qu'ils sont identiques. Les rendements de ces réactions restent limités et ce constat s'expliquerait par la sensibilité des intermédiaires delta dicétoniques au milieu acide.

La 1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione, précurseur du perchlorate de 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium, a été obtenue suffisamment propre à au moins 94% sous forme d'une huile visqueuse et caractérisée par la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de masse.

Les spectres UV-visible et d'émission de fluorescence réalisés sur les quatre (04) sels de pyrylium ont permis de dégager l'effet de substitution du groupement méthyle et la position du groupement styryle, sur les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission.

La résonance magnétique nucléaire à haute résolution ainsi que les calculs du type AM1 ont permis une attribution complète des déplacements chimiques du proton et du carbone des quatre (04) perchlorates de styrylpyrylium investigués. La spectrométrie de masse réalisée par deux méthodes d'ionisation a permis de proposer un mode de fragmentation pour ces composés.

La position du groupement styryle et la présence du groupement méthyle sur le cycle pyrylium modifient les potentiels de réduction de ces composés de façon plus ou moins remarquable. Le mécanisme de réduction des sels de styrylpyrylium a été établi par une étude cinétique au moyen de la voltammétrie cyclique : il est du type EC.

Il se dégage de cette étude que :

-le potentiel de réduction des perchlorates de styrylpyrylium varie peu avec la position du groupement styryle, mais la présence du groupement méthyle induit une diminution du potentiel de réduction ;

- le sel de pyrylium le plus oxydant est le perchlorate de 2, 6-diphényl-4-styrylpyrylium (**1a**), qui est obtenu par les deux (02) voies de préparation envisagées. La recherche de sels de pyrylium plus oxydants devra alors prendre en compte la nature des substituants sur le cycle pyrylium, la position de ces substituants, mais également la facilité de leur obtention.

- le potentiel d'oxydation de ces composés varie remarquablement avec la position du groupement styryle, tout comme les longueurs d'ondes d'émission de fluorescence.

Pour la poursuite de ce travail, il s'agira pour nous au plan de la synthèse, de poursuivre la synthèse et la purification de la δ -dicétone porteuse de groupement styryle en position 1 (**3c** et **3d**) précurseur des perchlorates de 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium.

En électrochimie le dimère reste toujours à obtenir par électrolyse préparative en vue de sa caractérisation.

Les domaines intéressants d'application des perchlorates de styrylpyrylium investigués qui pourraient être envisagés dans notre contexte au Burkina Faso sont :

- la teinture avec l'usage des sels de pyrylium comme colorants non alimentaires ;

- la dépollution des eaux polluées par les polluants pesticides, dont les résidus restent présents dans les eaux des zones de culture cotonnière ;

- la lutte contre la corrosion des matériaux.

PARTIE EXPERIMENTALE

Liste des produits utilisés

Produits	Pureté	Marques
Acétate d'éthyle	99,80%	SdS
Acétone	99,50%	MERCK
Acétonitrile	99,90%	Riedel-de Haën
Acétophénone	100%	PROLABO
Acide acétique	100%	PROLABO
Acide chlorhydrique	32%	Riedel-de Haën
Acide perchlorique	70%	MERCK
Acide trifluorométhanesulfonique	0,1 mol/L dans AcOH	Riedel-de Haën
Anhydride acétique	≥98%	Fluka
Benzaldéhyde	>99%	PROLABO
Chloroforme	≥99,9%	LABO SI
Chlorure de calcium	95-97%	PROLABO
Cinnamaldéhyde	>98%	Fluka
Diéthyl éther	99,7%	SdS
Ethanol	90%	-
Ether de pétrole	-	SdS
Gel de silice 60 F ₂₅₄		Fluka
Hexane	99%	PROLABO
Propiophénone	99%	MERCK
Soude	98%	SdS
Sulfate de sodium anhydre	99– 100%	PROLABO
Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium	>98%	Aldrich
Triphénylméthanol	>98%	Fluka

Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées sur des plaques d'aluminium recouvertes de gel de silice (0,20 mm) 60 F-250 (Merck). Les produits en chromatographie sur couche mince ont été révélés à la lampe UV, puis par trempage dans une solution aqueuse de DNPH, suivi d'un chauffage sur une plaque chauffante dans certains cas.

Les chromatographies sur colonne ont été effectuées avec du gel de silice 60 F₂₅₄ (Fluka).

Les températures de fusion ont été prises avec un appareil de type Barnstead Electrothermal (BI) 9100.

Les spectres infrarouges des composés ont été enregistrés sous forme de pastille KBr avec un spectromètre Perkin Elmer 1600 FT-IR BXII, à l'Université de Ouagadougou.

Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées à l'Université de Mons (Belgique) sur un spectromètre de masse de type *Waters QTOF 2*. Les modes d'ionisation utilisés sont l'electrospray (ESI) et l'ionisation électronique (EI) à 70 eV.

Les spectres spectrophotométriques ont été réalisés à la Faculté des Sciences Appliquées, service Matières et Matériaux de l'Université Libre de Bruxelles (Belgique) :

- les spectres UV-visible ont été relevés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 40. Les composés ont été dissous dans de l'acétonitrile pour HPLC à la concentration de 0,10 mM ;

- les spectres de fluorescence ont été relevés sur un spectrofluorophotomètre Shimadzu RF-5001. Les composés ont été dissous dans de l'acétonitrile pour HPLC à la concentration de 0,10 mM.

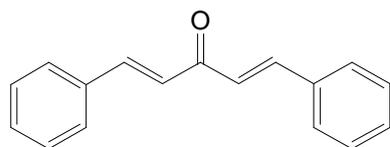
Les spectres RMN ^1H et ^{13}C des δ -dicétones ont été réalisés à température ambiante sur un appareil Bruker AMX 400 MHz en solution dans le mélange $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ à l'Université d'Addis-Abeba (Ethiopie).

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C des perchlorates de styrylpyrylium ont été réalisés à température ambiante dans le DMSO-d_6 sur un spectromètre RMN à 300 MHz BRUCKER ADVANCE TM ou sur un appareil VARIAN UNITY à 600 MHz du Centre d'Instrumentation en Résonance Magnétique Nucléaire (CIREM) de l'Université Libre de Bruxelles (Belgique).

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au signal du TMS utilisé comme référence interne.

Protocoles de synthèse

- Synthèse de la 1,5-diphényl-penta-1,4-diène-3-one (cinnamone)



Dans un ballon de 500 mL muni d'un réfrigérant, d'un agitateur, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, préparer une solution de 12,50 g de soude dans 125 mL d'eau.

Ajouter 100 mL d'éthanol après refroidissement de la solution aqueuse. A l'aide d'un bain d'eau, maintenir la température de la solution entre 20 et 25 °C. Préparer, juste avant utilisation un mélange de 12,70 mL (0,1225 mol) de benzaldéhyde et 4,60 mL (0,06124 mol) d'acétone. Rajouter à la solution d'hydroxyde de Sodium en agitant vigoureusement, la moitié du mélange ; le

reste est conservé au frais. Attendre 15 min puis ajouter le reste du mélange. Continuer l'agitation pendant 30 min après la fin de l'addition.

Filtrer le précipité sur Büchner et le laver à l'eau glacée.

Contrôler les lavages avec du papier indicateur du pH.

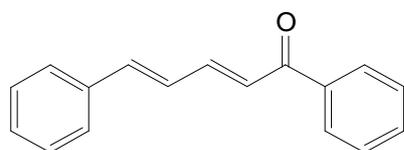
Le produit brut obtenu a été récrystallisé dans l'éthanol. Un solide jaune a été obtenu. PF : 111 – 112 °C ; Rendement : 78% ;

UV-visible, λ_{\max} : 331 nm ;

RMN ^1H (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$) δ (ppm) : 7,74 (d, 2H, $J=16,00$ Hz); 7,61-7,64 (m, 4H); 7,41-7,45 (m, 6H); 7,08 (d, 2H, $J=16,00$ Hz).

RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$) δ (ppm) : 188,25; 143,19; 134,86; 130,41; 128,94; 128,38; 125,41.

- Synthèse de la 1,5-diphényl-penta-2,4-diène-1-one (cinnamylidène acétophénone)



Dans un erlenmeyer de 250 mL, mettre 6,50 mL (0,05 mol) de cinnamaldéhyde, 6 mL (0,05 mol) d'acétophénone et 100 mL d'éthanol à 90%. Tout en agitant, ajouter 10 mL d'une solution de soude à 10% dans l'eau. Un dépôt jaune est observé quelques instants après l'ajout de la solution de soude. L'agitation est maintenue pendant 1h en observant la coloration. On laisse refroidir dans un bain de glace pour obtenir une cristallisation maximale. Filtrer le solide sur un filtre en verre fritté et bien l'essorer. Rincer le solide par de l'eau glacée jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Le produit brut obtenu a été récrystallisé dans l'éthanol. Un solide jaune a été obtenu. PF : 101 – 102 °C ; Rendement : 70%

UV-visible, λ_{\max} : 341,60 nm ; RMN ^1H (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$) δ (ppm) : 7,99 (d, 2H); 7,56-7,64 (m, 2H); 7,48-7,52 (m, 4H); 7,28-7,40 (m, 3H); 7,09 (d, 1H, $J=14,80$ Hz); 7,03(d, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃/CCl₄) δ (ppm) : 189,82; 144,69; 141,83; 138,27; 136,12; 132,52; 129,18; 128,84; 128,53; 128,40; 127,27; 126,94; 125,34.

-Préparation de la 1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione 3a et la 2-méthyl-1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione 3b

Dans une fiole de 25 mL, dissoudre 1 g (0,025 mol) de pastille de soude (plus 10% d'excès) dans 12,50 mL d'eau distillée et ajouter 12,50 mL d'éthanol à 95%.

Placer dans un bain d'eau chaude à environ 80 °C un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant.

Faire dissoudre dans ce ballon 5,86 g (0,025 mol) de cinnamylidène acétophénone et 0,025 mol (+10%) de méthyl (ou méthylène) cétone.

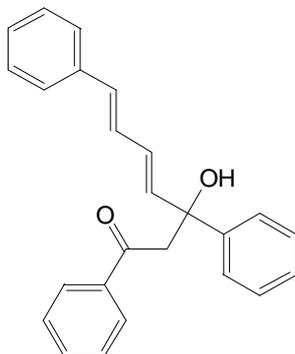
Laisser agiter quelques minutes et par la suite ajouter dans le ballon, la solution de soude préparée préalablement.

Laisser agiter et suivre la réaction sur plaque chromatographique à couche mince (éluant : hexane : dichlorométhane 1:1)

Au bout de 4 h de réaction il se forme une couche huileuse au fond du ballon. On neutralise le mélange avec une solution de HCl à 10%. Une masse huileuse de couleur marron a été obtenue et est lavée abondamment à l'eau.

Le produit brut obtenu a subi d'une part, une purification par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'hexane (polarité croissante); un solide blanc a été obtenu (4a). D'autre part elle a subi plusieurs lavages avec de l'eau distillée puis avec de l'éthanol et enfin avec l'éther de pétrole ; la δ-dicétone 3a fut obtenue.

4a: 3-Hydroxy-1,3,7-triphénylhepta-4,6-diène-1-one



SM (EI, 70 eV), m/z (intensité relative) : 355 (M+1, 10) ; 354(M⁺, 30) ; 336 (12) ; 263 (10) ; 249 (8) ; 233 (20) ; 234 (50) ; 205 (5) ; 157 (22) ; 128 (30) ; 105 (100) ; 91 (20) ; 77 (65) ; 63 (3) ; 51 (22).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃/CCl₄), δ (ppm) : 6,58 - 7,84 (m, 15H) ; 6,41 (d, 1H, $J=16,00$ Hz) ; 6,20 (d, 1H, $J=15,60$ Hz) ; 5,95 (dd, 1H, $J=7,60$ et 15,60 Hz) ; 5,54 (dd, 1H, $J=9,20$ et 15,60 Hz) ; 5,35 (s, 1H) ; 1,50 (s, 1H).

3a : SM (EI, 70 eV), m/z (intensité relative) : 354(M⁺, 28), 336 (4), 235 (50), 209 (50), 120 (14), 105 (100), 91 (10), 84 (25), 77 (70), 51 (20), 49 (45).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃/CCl₄), δ (ppm) : 8,00-7,50 (m, 15H) ; 6,45 (d, 1H, $J = 16,63$ Hz) ; 6,33 (dd, 1H, $J = 8,40$ et 16,63 Hz) ; 3,63 (sex, 1H, $J = 6,40$; 6,80 et 7,20 Hz) ; 3,39 (dd, 2H, $J = 6,80$ et 16,40 Hz) ; 3,20 (dd, 2H, $J = 6,40$ et 16,40 Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃/CCl₄), δ (ppm) : 198,33 ; 131,78 ; 130,59 ; 125,00 – 135,00 ; 43,32 ; 35,09.

3b : RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃/CCl₄), δ (ppm) : 203,12 ; 198,55 ; 135,75 ; 125,00 – 135,00 ; 130,51 ; 43,73 ; 42,03 ; 26,51 ; 15,14.

-Essai de synthèse des δ - dicétones 3c et 3d

Dans une fiole de 25 mL, dissoudre 1 g (0,025 mol) de pastille de soude (plus 10% d'excès) dans 12,50 mL d'eau distillée et ajouter 12,50 mL d'éthanol à 95%.

Placer dans un bain d'eau chaude à environ 80 °C un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant.

Faire dissoudre dans ce ballon 5,86 g (0,025 mol) de cinnamone et 0,025 mol (+ 10%) de méthyl (ou méthylène) cétone.

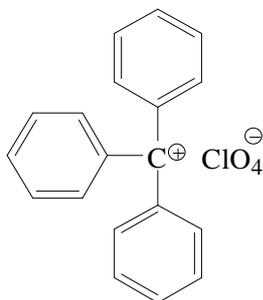
Laisser agiter quelques minutes et par la suite ajouter dans le ballon, la solution de soude préparée préalablement.

Laisser agiter et suivre la réaction sur plaque chromatographique à couche mince dont l'éluant est le système de solvants hexane :dichlorométhane (1 :1)

Au bout de 4 h de réaction il se forme une masse au fond du ballon qui cristallise dès que le chauffage est arrêté. On neutralise le mélange avec une solution de HCl à 10%.

Un solide jaunâtre a été obtenu, et s'est révélé être un mélange complexe lorsqu'il est analysé en CCM.

- Synthèse du perchlorate de trityle



Dissoudre en chauffant 20 g de triphénylméthanol dans 225 mL d'anhydride acétique dans un ballon de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et un tube desséchant contenant du chlorure de calcium (CaCl₂).

Refroidir lentement le mélange à la température de la salle (ou plus bas).

Ajouter 15 mL par portion de 0,50 mL, l'acide perchlorique à 70% tout en maintenant la température basse. Refroidir avec un courant d'eau pendant l'introduction du premier tiers de l'acide perchlorique afin d'éviter la cristallisation du triphénylméthanol avec le perchlorate de trityle. Après cela un bain de glace peut être utilisé pour refroidir le mélange réactionnel.

La précipitation du perchlorate de trityle commence dès l'addition de quelques portions d'acide et est complète quand tout l'acide est introduit. Le mélange réactionnel une fois revenu à la température ambiante est plongé dans l'eau glacée pendant une 1 h.

Filtrer rapidement sous vide, sur un fritté bien sec.

Laver 5 fois le produit avec 25 mL d'éther anhydre ; un solide jaune est obtenu et est séché à l'étuve à 70 °C pendant 15 min. Rendement : 83%

-Préparation du perchlorate de 2,6- diphényl- 4- styrylpyrylium (1a) et du perchlorate de 3- méthyl -2,6- diphényl- 4- styrylpyrylium (1b), respectivement à partir des préparations des δ - dicétones 3a et 3b

En milieu acide acétique (10 mL), la masse huileuse préalablement obtenue et contenant la δ -dicétone est chauffée à reflux avec un léger excès (10%) de perchlorate de trityle jusqu'à changement de coloration et apparition sous lumière ultraviolette d'une fluorescence. Après refroidissement à la température ambiante, les perchlorates cristallisent directement, ou la cristallisation est amorcée par frottement sur les parois du ballon avec une baguette de verre. Les cristaux formés sont laissés au repos pendant 2 h ; ils sont ensuite filtrés sur verre fritté et lavés avec de l'acide acétique glacial, puis avec de l'éther anhydre. Les produits bruts sont recristallisés dans de l'acide acétique glacial, avec ajout de quelques gouttes d'acétonitrile.

1a : couleur des cristaux : rouge ; rendement : 31% ; PF : 274 °C ; fluorescence dans l'acétonitrile : verte ;

IR, ν (cm^{-1}) : 1638,35 ; 1603,67 ; 1593,16 ; 1576,99 ; 1517,97 ; 1495,32 ; 1469,78 ; 1191,17 ; 1083,42 ; 984,77 ; 776,86 ; 714,24 ; 683,39 ; 646,12 ; 621,12.

1b : couleur des cristaux : rouge orangée; rendement : 20%; PF : 291 °C ; fluorescence dans l'acétonitrile : verte ;

IR, ν (cm^{-1}) : 1626,16 ; 1601,89 ; 1590,82 ; 1574,97 ; 1508,48 ; 1080,41 ; 978,00 ; 738,37 ; 728,39 ; 698,87 ; 623,78

-Essai de préparation du perchlorate de 2,4- diphényl- 6- styrylpyrylium (2a) et du perchlorate de 3- méthyl -2,4- diphényl- 6- styrylpyrylium (2b), respectivement à partir des préparations des δ - dicétones 3c et 3d

En milieu acide acétique (10 mL) le mélange solide obtenu est chauffé à reflux avec un léger excès (10%) de perchlorate de trityle jusqu'à changement de coloration et apparition sous lumière ultraviolette d'une fluorescence, preuve de la présence d'un sel de pyrylium dans le milieu réactionnel.

Après refroidissement à la température ambiante, les frottements sur les parois du ballon avec une baguette de verre avec ajout d'éther n'ont pas permis de cristalliser le produit.

- Préparation des perchlorates de styrylpyrylium 1a, 1b, 2a, 2b par la méthode en une étape [41 ;43]

On opère sur 0,01 mol de la cétone α , β -éthylénique, qui est opposée à 0,02 mol de la méthyl (ou méthylène) cétone (excès de 100%). Le perchlorate de trityle est utilisé avec un excès de 10%. Il est avantageux d'utiliser le minimum d'acide acétique ; ainsi pour les proportions indiquées 10 mL de solvant ont été employés. Le mélange réactionnel est porté à ébullition dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant pendant 15 min. Après refroidissement à la température ambiante, les perchlorates cristallisent directement ou sont précipités avec de l'éther anhydre. Les produits bruts ont été recristallisés dans l'acide acétique avec ajout de quelques gouttes d'acétonitrile.

Les perchlorates de 4- styrylpyrylium sont accompagnés systématiquement par le perchlorate de 2,6- diphénylpyrylium. Ce dernier est séparé par dissolution dans le chloroforme à froid. Les perchlorates sont souvent obtenus sous forme d'huile et dans ce cas on amorce la cristallisation par frottement sur les parois avec une baguette de verre ou une spatule. Le sel est lavé à plusieurs reprises avec de l'éther anhydre et séché à l'étuve à 100 °C.

1a : couleur des cristaux : rouge ; rendement : 25% ; PF : 271 °C ; fluorescence dans l'acétonitrile : verte ;

IR, ν (cm⁻¹) : 1636,02 ; 1604,86 ; 1590,65 ; 1571,75 ; 1512,31 ; 1492,49 ; 1188,68 ; 1088,00 ; 978,44 ; 776,11 ; 681,13 ; 621,53.

1b : couleur des cristaux : rouge orangée ; rendement : 25% ; PF : 288 °C ;
fluorescence dans l'acétonitrile : verte.

IR, ν (cm^{-1}) : 1625,53 ; 1600,00 ; 1589,43 ; 1571,07 ; 1490,25 ; 1078,00 ;
977,37 ; 775,33 ; 759,37 ; 685,70 ; 622,81.

2a : couleur des cristaux : rouge ; rendement : 22% ; PF : 213 °C ; fluorescence dans l'acétonitrile : jaune.

IR, ν (cm^{-1}) : 1629,89 ; 1592,25 ; 1504,82 ; 1492,34 ; 1467,63 ; 1215,65 ; 1092,70 ; 975,90 ; 766,67 ; 679,75 ; 622,87.

2b : couleur des cristaux : rouge ; rendement : 23% ; PF : 208 °C ; fluorescence dans l'acétonitrile : jaune.

IR, ν (cm^{-1}) : 1626,30 ; 1606,20 ; 1594,25 ; 1504,85 ; 1091,11 ; 972,04 ; 764,06 ; 698,70 ; 624,03.

Caractéristiques complémentaires des perchlorates de styrylpyrylium

1a : Perchlorate du 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium

RMN ^1H (600 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 8,92 (s, 2H) ; 8,70 (d, 1H, $J = 16,20$ Hz) ; 8,44 (d, 4H, $J = 7,80$ Hz) ; 7,70 (d, 1H, $J = 16,20$ Hz) ; 7,79 (t, 4H, $J = 7,80$ Hz) ; 7,62-7,88 (m, 7H).

RMN ^{13}C (150 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm) : 168,88 ; 163,23 ; 148,67 ; 134,78 ; 134,72 ; 132,53 ; 129,97 ; 129,68 ; 129,36 ; 129,21 ; 128,26 ; 123,77 ; 114,90

SM (ESI); m/z (intensité relative) : 337(6) ; 336(40) ; 335 [M^+] (100).

UV-visible (CH_3CN), λ_{max} (nm) : 416 ; 273 ; 239

Fluorescence (CH_3CN), λ_{max} (nm) : 490

1b : Perchlorate du 3-méthyl- 2,6-diphényl-4-styrylpyrylium.

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , (ppm) : 9,17(s, 1H) ; 8,72 (d, 1H, $J = 15,90$ Hz) ; 8,42 (d, 2H, $J = 8,40$ Hz) ; 7, 62 – 8, 13 (m, 14H) ; 2,67 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 168,97 ; 167,19 ; 163,61 ; 149,22 ; 134,90 ; 134,37 ; 132,59 ; 132,35 ; 130,35 ; 130,27 ; 129,81 ; 129,32 ; 129,70 ; 129,07 ; 128,95 ; 127,98 ; 127,52 ; 121,18 ; 112,75 ; 15,10

SM (ESI): m/z (intensité relative) : 351(5) ; 350(30) ; 349 [M^+] (100).

UV-visible (CH_3CN), λ_{max} (nm) : 409 ; 271

Fluorescence (CH_3CN), λ_{max} (nm) : 495.

2a: Perchlorate du 2,4-diphényl-6-styrylpyrylium

RMN ^1H (600 MHz), δ (ppm): 9,02(s, 1H) ; 8,80 (s, 1H) ; 8,61 (d, 2H, $J = 7,20$ Hz); 8,48 (d, 1H, $J = 16,20$ Hz); 8,44 (d, 2H, $J = 7,20$ Hz) ; 7,96 (t, 2H, $J = 3,60$ et 4,20 Hz) ; 7,85 (t, 2H, $J = 7,20$ Hz) ; 7,60 – 7,81(m, 8H).

RMN ^{13}C (150 MHz), δ (ppm) : 170,15; 169,12 ; 163,69; 145,80; 134,96 ; 134,87; 134,38 ; 132,53 ; 132,17 ; 129,96 ; 129,76 ; 129,53 ; 129,47 ; 129,25 ; 129,15 ; 128,71 ; 118,85 ; 116,93; 114,28.

SM (ESI), m/z (intensité relative) :337 (5) ; 336 (30) ; 335 [M^+] (100) ; 243(32).

UV-visible (CH_3CN), λ_{max} (nm) : 448 ; 366 ; 306 ; 256

Fluorescence (CH_3CN), λ_{max} (nm) : 550

2b : Perchlorate de 3-méthyl-2,4-diphényl-6-styrylpyrylium

RMN ^1H (600 MHz), δ (ppm): 8,52 (s, 1H) 8,37 (d, 1H, $J = 16,20$ Hz); 8,08 (d, 2H, $J = 7,20$ Hz); 7,80 (t, 2H, $J = 3$ et 4,20 Hz); 7,56 – 7,77 (m, 12H) ; 1,90 (s, 3H).

RMN ^{13}C (150 MHz), δ (ppm) :169,60; 169,46; 167,94; 146,40; 135,14 ; 134,26 ; 133,04 ; 132,23 ; 131,88 ; 130,65 ; 130,24 ; 129,44 ; 129,33 ; 129,26 ; 129,24 ; 129,13 ; 128,39 ; 121,01; 118,34; 17,63.

SM (ESI), m/z (intensité relative) : 351(2) ; 350 (12) ; 349[M^+] (45) ; 244 (14) ; 243 (100) ; 179 (12).

UV-visible (CH_3CN), λ_{max} (nm) : 432 ; 352 ; 304

Fluorescence (CH_3CN), λ_{max} (nm) : 539

- Protocole expérimental de l'analyse électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule Tacussel CPR3B. Dans cette cellule plongent une électrode de travail, une électrode de référence, une contre-électrode et une arrivée pour un tube adducteur d'azote.

Le solvant organique utilisé est l'acétonitrile, séché avec du sulfate de sodium (Na_2SO_4) anhydre puis distillé. L'électrolyte support est une solution d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF_6) à la concentration 0,10 M. Le TBAPF_6 fourni par ALDRICH a été utilisé sans purification préalable.

Les voltammogrammes ont été enregistrés au moyen de deux (02) types de potentiostat : l'un du type Solartron 1208B couplé à un ordinateur et l'autre du type PalmSens couplé également à un ordinateur.

L'électrode de référence utilisée est une électrode Tacussel RDJ/Ag10 de type XR 830 AG (code 425 669) à deux compartiments: un compartiment supérieur et un compartiment inférieur. Dans le compartiment supérieur, c'est un fil d'argent qui plonge dans une solution d'acétonitrile- AgNO_3 0,01 M (système Ag/Ag^+) ; le compartiment inférieur contient l'électrolyte support.

L'électrode de travail est un disque de platine de type EDI Tacussel A35T105 (EM-EDI-Pt-D5), de diamètre 5 mm.

La contre-électrode est un disque de platine de diamètre 10 mm.

La courbe i - V de l'électrolyte support est d'abord enregistrée. Le substrat, préalablement séché à l'étuve est dissous dans 50 mL d'électrolyte support à la concentration de 10^{-3} M. La vitesse de balayage varie de 25 à 150 mV/s.

La solution contenue dans la cellule de mesure est dégazée avant les mesures, par un barbotage d'azote pendant 10 à 15 min. Le courant d'azote est maintenu au-dessus de la solution pendant les mesures.

Bibliographie

- [1] A.T. Balaban, W. Schroth and G. Fischer, "Prylium Salts. I. Synthesis", in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, (eds. A. R. Katritzky and A. J. Boulton), Academic Press, New York, 10 (1969) 241–326.
- [2] V. Petrov, R. Gomes, A. Jorge Parola, F. Pina, *Dyes and Pigments* 80 (2009) 149–155.
- [3] V. Kostanecki and G. Rossbach, *Ber. Deut. Chem.* 29 (1896) 1488-1494.
- [4] A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fisher, A. V. Koblik, V.V. Mezheritskii, W. Schroth, *Advances in Heterocyclic Chemistry. Supplement 2. Prylium Salts: Syntheses, Reactions, and Physical Properties/* Academic Press, INC. Edition (1982), New York.
- [5] E. A. Zvezdina, M. P. Zhadonva, and G. N. Dorofeenko, *Russ. Chem. Rev.* 51 (5) (1982) 469-483.
- [6] A. M. Bello and L. P. Kotra, *Tetrahedron Lett.*, 44 (2000) 9271-9274.
- [7] S. Sib, *Tetrahedron*, 31 (1975) 2229-2235.
- [8] M. A. Miranda, F. Galindo, A. M. Amat, A. Aques, *Appl. Catal.B*, 28 (2000) 127-133.
- [9] M. A. Miranda, A. M. Amat, A. Aques, *Catal. Today*, 76 (2002) 113-119.
- [10] A. Arques, A. M. Amat, L. Santos-Juanes, R.F. Vercher, M.L. Mari', M. A. Miranda, *Catal. Today*, 144 (2009) 106–111.
- [11] a- D. Basting, F. P. Schafer and B. Steyer, *Appl. Phys.* 3 (1974) 81-88.
b- J. Zhang, Z. Zhu, *Dyes and Pigments*, 27(4) (1995) 263-269.
- [12] a- Fu-You Li, Jie Zheng, Chun-Hui Huang, Lin-Pei Jin, Jin-You Zhuang, Jian-Quan Guo, Xin-Sheng Zhao, and Ting-Ting Liu, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5090-5095.

- b- Doktorgrades der Naturwissenschaften, *PhD Thesis*,
Universität de Regensburg (2005).
- [13] S. Tripathi, V. Wintgens, P. Valat, V. Toscano and J. Kossanyi,
J. Luminesc., 37 (1987) 149-157.
- [14] S. Tripathi, M. Simalty, J. Pouliquen, J. Kossanyi,
Bull. Soc. Chim. Fr. 4 (1986) 600-612.
- [15] A. Domenech, M. T. Domenech-Carbo, H. Garcia and
Maria S. Galletero, *Chem. Commun.* (1999) 2173-2174.
- [16] M. I. Ismail, *Tetrahedron*, 47 (1991) 1957-1964.
- [17] W. Neil C. Gavravd and F. G. Thomas, *Aust. J. Chem.*, 36 (1983)
1983- 1989.
- [18] F. D. Saeva and G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(1) (1980) 299-303.
- [19] E. Y. Komarova, K. Ren, and D. C. Neckers,
Langmuir, 18 (2002) 7753-7755.
- [20] a- M. R. Ganjali, M. Ghorbani, A. Daftari, P. Norouzi, H. Pirelahi, and
H. D. Dargahani, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25 (2) (2004) 172-176.
b- M. R. Ganjali, L. Naji, T. Poursaberi, M. Taghizadeh, H. Pirelahi,
M. Yousefi, A. Yeganeh-Faal, M. Shamsipur,
Talanta , 58 (2002) 359- 366.
- [21] A. Yari, F. Papi, *Sensors and Actuators B*, 138 (2009) 467– 473;
- [22] V. Wintgens, J. Pouliquen, M. Simalty and J. Kossanyi,
J. Photochem., 26 (1984) 131-140.
- [23] D. Farcasiu, A. T. Balaban and U. L. Bologna, *Heterocycles*, 37
(1994) 1165-1192.
- [24] V. Babin, L. I. Isakova, V. V. Morozovskii et coll.,
U.S.S.R. Patent 704, 575 (1979).
- [25] B. Caro, F. L. Guen-Robin, M. Salmain and G. Jaouen,
Tetrahedron, 56 (2000) 257-263.
- [26] B. K. Hoefelschweiger, A. Duerkop, O. S. Wolfbeis, *Anal. Biochem.*,

- 344 (2005) 122–129.
- [27] M. Salmain, G. Jaouen, *C. R. Chimie*, 6 (2003) 249-258.
- [28] A. R. Katritzky, C. M. Marson, *Angew. chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 420-429.
- [29] E. P. Gus'kov *Ph.D. Thesis, Rostov Université*, (1970).
- [30] L. B. Olekhovich, *PhD. Thesis, Rostov Université, Rostov-on-Don*, (1973).
- [31] R. Gomes, A. M. Diniz, A. Jesus, A. J. Parola, F. Pina, *Dyes and Pigments*, 81 (2009) 69-79.
- [32] K. A. Leonard, M. I. Nelen, L. T. Anderson, S. L. Gibson, R. Hilf and M. R. Detty, *J. Med. Chem.*, 42 (1999) 3942-3952.
- [33] M. Ilies, M. D. Banciu, M. A. Ilies, A. Scozzafava, M. T. Caproiu and C. T. Supuran, *J. Med. Chem.*, 45 (2002) 504-510.
- [34] A. R. Katritzky, R. T. C. Brownlee and G. Musumarra, *Tetrahedron*, 36 (1979) 1643-1647.
- [35] A.T. Balaban, I. Ghiviriga, E. W. Czerwinski, P. De and R. Faust, *J. Org. Chem.*, 69 (2004), 536-542.
- [36] V.G. Kharchenko and N.V. Pchelintseva, *Chem.Het. Compounds*, 32(10) (1996) 1113-1130.
- [37] R. Milcent, *Chimie Organique Hétérocyclique, EDP Sciences* (2003).
- [38] A. Saba, *Thèse d'Etat, Université de Ouagadougou* (1996).
- [39] E. Tapsoba, *Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Ouagadougou* (1993).
- [40] R.C. Nébié, *Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Ouagadougou* (1995).
- [41] M. Simalty, J. Carretto et S. Sib, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1970) 3920-3926.
- [42] M. Simalty, J. Carretto et S. Sib, *Tetrahedron Lett.*, 20 (1969) 1567-1568.
- [43] M. Simalty-Siemiatycki et R. Fugnitto, *Bull. Soc. Chim.*, 7 (1965) 1944-1950.
- [44] a- A. Dinculescu, T.S. Balaban, C. Popescu, D. Toader and

- A.T. Balaban, *Bull.Soc.Chim. Belg.*, 100 (1991) 665-672.
- b- N. Barry-Kone, J. Fossey, A. Loupy, S. F. Sib, M. Simalty, J. Sorba, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 130 (1993) 218-222.
- [45] P. Nikolov, S. Metzov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 135 (2000) 13-25.
- [46] B. Gauthier, Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Paris (1970).
- [47] V.V. Mezheritskii, A. L. vasserman, and G. N. Dorofeenko, *Chem. Het. Compounds*, 10 (1974) 743-745.
- [48] E. A. Zvezdina, A. N. Popova and G. N. Dorofeenko, *Chem. Het. Compounds*, 4 (1982) 347-350.
- [49] V.V.Mezheritskii, A. L. Vasserman, and G. N. Dorofeenko, *Chem. Het. Compounds*, 10 (1974) 780-783.
- [50] Y. P. Andreichikov, N. V. Kholodova, and G. N. Dorofeenko, *Zh. org. Khim.*, 13 (1977)1566.
- [51] J. Carretto, S. Sib et M. Simalty, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1972) 2312-2313.
- [52] N. V. Pchelintseva, D. A. Tsimbalenko, and O. V. Fedotova, *Russ. J. Org. Chem.*, 43 (2007) 1285–1290.
- [53] a- A. T. Balaban, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 256 (1963) 4239-4243.
b- A. T. Balaban, A. R. Katritzky, and B. M. Semple, *Tetrahedron* 23 (1967) 4001-4008.
- [54] G. E. Mphoh, E. Tapsoba, R. H. C. Nébié, Y. L. Bonzi-Coulibaly and F. S. Sib, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 16 (2002) 2040-2043.
- [55] Z. Shan, X. Hu, L. Hu, X. Peng, *Helvetica Chimica Acta*, 92 (2009) 1102-1111.
- [56] M. Ceylan, H. Gezegen, *Turk. J. Chem.*, 32 (2008) 55 – 61.
- [57] H. Wu, L. Lu, Y. Shen, Y. Wan and K. Yu, *Synthetic Communications*, 36 (2006)1193 – 1200.
- [58] V. G. Wittig und H. Kosack, *J. Lieb. Annal. Chemie*, 529 (1937) 167-184.

- [59] a- J. P. Morizur, P. F. Casals, J. Ferard, R. Ropert et M. Keravec,
Org. Mass Spectrom., 11 (1976) 935-949.
- b- S. B. Sachs, and F. Woo, *J. Forensic Sciences*,
52 (2007) 308-319.
- [60] H. Kagan , *La stéréochimie organique PUF*,(1975).
- [61] A. Sammour, A. Raouf, M. Elkasaby, M. Abdalla and M. A. Hassan,
Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus
83 (1974) 209- 215.
- [62] Artur M. S. Silva, Lucia M.P.M. Almeida, Hilario R. Tavares, and
José A. S. Cavaleiro, *Eur. J. Org.* (1999) 1739-1744.
- [63] J. Bertrand, L. Gorrichon et P. Maroni,
Tetrahedron, 40 (1984) 4127-4140.
- [64] R. Ballini, A. Palmieri and L. Barboni, *Chem. Commun.*,
(2008) 2975-2985.
- [65] K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa, and T. Mukaiyama,
Bull. Chem. Soc. Jpn, 49 (1976) 779-783.
- [66] R. A. Khera, R. Ahmad, I. Ullah, O. U. Rahman Abid,
O. Fatunsin, M. Sher, A. Villinger and P. Langer,
Helvetica Chimica Acta, 93 (2010) 1705-1715.
- [67] J. Carretto et M. Simalty, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1973) 3445-3448.
- [68] M. Siemiatycki, R. Fugnitto, *Mémoires Présentés à la*
Société Chimique, (1960) 538-540.
- [69] H. Burton and P. F. Praill, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1203.
- [70] A.T. Balaban et C.D. Nenitzescu, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*
Otdel Khim. Nauk, (1960) 2064.
- [71] A. T. Balaban, V. E. Sahini et E. Keplinger, *Tetrahedron*, 9 (1960) 163.
- [72] H. Khedija, H. Strzelecka et M. Simalty, *Bull. Soc. Chim. Fr.*,
8 (1972) 3173-3176.
- [73] N. Manoj, G. Ajayakumar, K. R. Gopidas, and C. H. Suresh,

- J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 11338-1134.
- [74]a- P. Nikolov, S. Metz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 135 (2000) 13-25.
- b- A. Pigliucci, P. Nikolov, A. Rehaman, L. Gagliardi, C. J. Cramer and E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* , 110 (2006) 9988-9994.
- [75] V. Wintgens, J. Kossanyi, M. Simalty, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3-4 (1983) 115-119.
- [76] S. Tripathi, M. Simalty, J. Pouliquen, J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1986) 600-612.
- [77] Y. Maroni-Barnaud, P. Maroni, M. Simalty, Y. Madaule, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4 (1970) 1398-1403.
- [78] A. R. Katritzky, R. T. C. Brownlee, and G. Musumarra, *Tetrahedron*, 36 (1980) 1643–1647.
- [79] A. T. Balaban, V. Wray, *Z. Naturforsch.*, 30b (1975) 654-655.
- [80] Y. Maroni-Barnaud, P. Maroni, M. Simalty et Y. Maddule, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2 (1971) 546-551.
- [81] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902–3909.
- [82] T. G. Deligeorgiev and N. I. Gadjev, *Dyes and Pigments*, 12 (1990) 157–162.
- [83] R. H. Ch. Nébié, J. P. Aycard, and F. S. Sib, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 2 (1996) 97–106.
- [84] E. Tapsoba , R. H. Ch. Nébié, Y. L. Bonzi/Coulibaly, J. Y. Nedelec, E. Leonel, I. Lachaise, F. S. Sib, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* , 17 (2004) 167-184.
- [85] R. Awartani, K. Sakizadeh and B. Gabrielsen, *JCE*, 63 (1986) 172-176.
- [86] P. Laszlo and P. Von Rague Schleyer, *Mémoires présentés à la Société Chimique*, 19 (1964) 87-89.
- [87] Résonance Magnétique Nucléaire; Aspects théoriques.

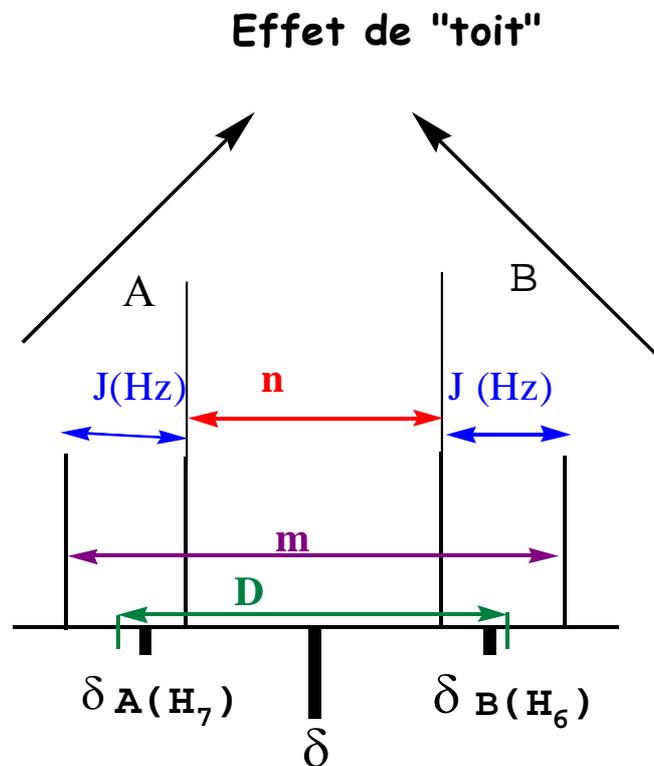
Site :<http://books.google.fr>.

- [88] A. Saba, F. S. Sib and J.-P. Aycard, *Spectroscopy Lett.*, 28 (1995) 1053-1060.
- [89] R. Faure, J. R. Llinas, E. J. Vincent, and M. Rajzmann, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1677-1681.
- [90] J.- C. Cherton, P.-L. Desbene, M. Bazinet, M. Lanson, O. Convert, and J.-J. Basselier, *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 86–94.
- [91] R. L. T. Parreira and S. E. Galembeck, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 760 (2006) 59–73.
- [92] A. M. Duffield, C. Djerassi, and A. T. Balaban, *Org. Mass Spectrom.*, 5 (1971) 87-93.
- [93] a- B.H. Hsu, Y.-X. Xie, K.L. Busch and R.G. Cooks, *J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 51 (1983) 225-233.
b- K. L. Busch, B. H. Hsu, K. V. Wood, R. G. Cooks, C. G. Schwarz and A. R. Katritzky, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 764-769.
- [94] L. Carol Green, *Thesis Published by Georgia Institute of Technology* (1991). Site: <http://smartech.gatech.edu/handle/1853/27441>.
- [95] E. Gîrd and A. T. Balaban, *J. Electroanal. Chem.*, 4 (1962) 48-50.
- [96] D. Farcasiu, A. T. Balaban and U. L. Bologa, *Heterocycles*, 37 (1994) 1165-1189.
- [97] C. Amatore, A. Jutand, F. Pflüger, C. Jallabert, H. Strzelecka, M. Veber, *Tetrahedron Lett.*, 30, (1989) 1383-1386.
- [98] a- S. Tripathi, M. Simalty, J. Pouliquen, J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4 (1986) 600-612.
b- W. N. C. Garrard and F. G. Thomas, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 865 – 884.
- [99] K. Hesse und S. Hunig, *Liebigs Ann. Chem.* (1985) 740-750.
- [100] B. Guel, C. D. Tountian, Y. L. Bonzy-Coulibaly, H. Traoré, F. S. Sib, *C. R. Chimie* 10 (2007) 535-545.
- [101] J. Klima, J. Volke and J. Urban, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 73-77.

- [102] V. Wintgens, J. Pouliquen, and J. Kossanyi, *New J. chem.*, 10 (1986) 345-350.
- [103] P. Simon, G. Farsang, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.*, 435 (1997) 165-171.
- [104] I. Tapsoba, N. Adhoum, M. L. Ben Khoud, K. Boujlel, *J. Electroanal. Chem.* 553 (2003) 21-25.
- [105] B. Haouas Korbi, I. Tapsoba, M. L. Benkhoud, K. Boujlel, *J. Electroanal. Chem.*, 571 (2004) 241-246.
- [106] I. Tapsoba, H. Medini, M. L. Ben Khoud, K. Boujlel, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 89-93.
- [107] a- L. Nadjo, J. M. Savéant, *Electroanal. Chem. And Interfacial Electrochem.*, 44 (1973) 327.
b- C. Amatore, A. Jutand, F. Pflüger, C. Jallabert, H. Strezelecka and M. Weber, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 1383- 1386.
c- I. Tapsoba, N. Adhoum, M. L. Ben Khoud, R. Kossai and K. Boujlel, *Synthetic Commun.*, 33 (2003) 1675–1682.
- [108] M. Simalty, J. Carretto et S. Sib, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11 (1970) 3926-3930.
- [109] a- P. H. Given, M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* (1960) 385.
b- J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1970) 1533.
- [110] F. D. Saeva, G. R. Olin *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 299–303.

ANNEXES

Annexe 1: Calculs théoriques pour déterminer les paramètres spectraux dans un système AB

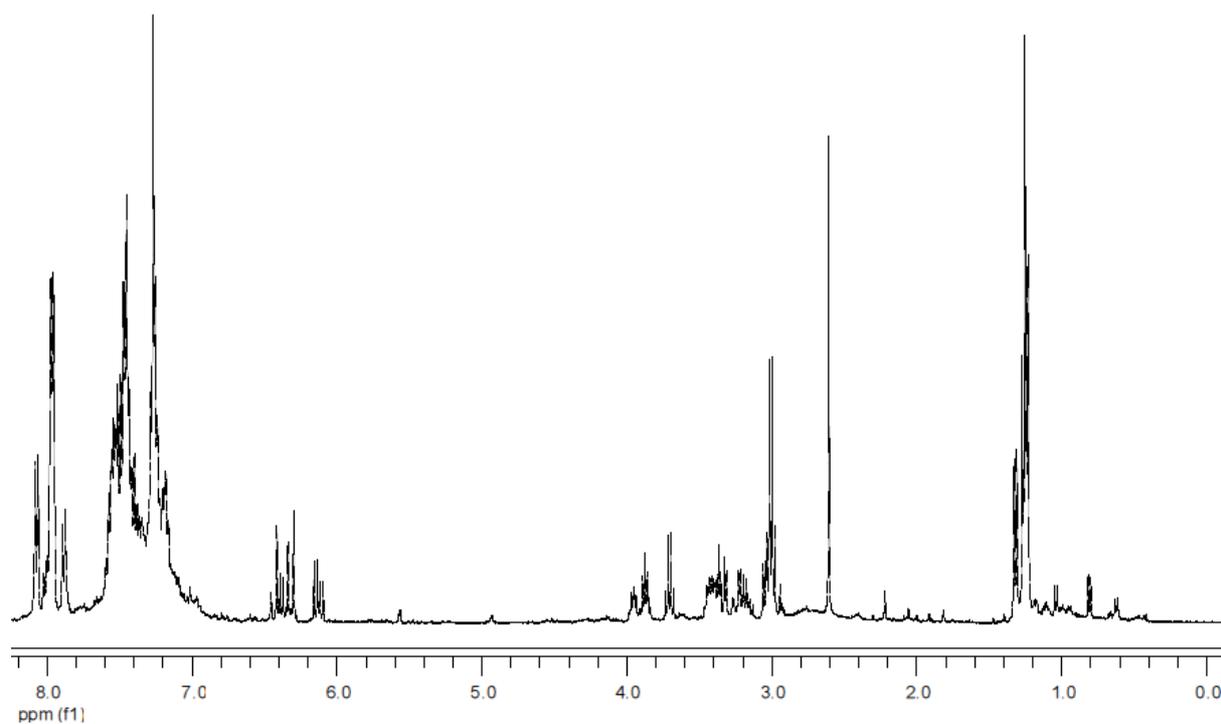


$$\delta_A = \delta + 1/2 (mn)^{1/2} = 6,45 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = \delta - 1/2 (mn)^{1/2} = 6,33 \text{ ppm}$$

$$J = (D^2 - \Delta\delta^2)^{1/2} = 16,63 \text{ Hz}$$

Annexe 2 : Spectre RMN ^1H du mélange brut contenant la δ -dicétone **3b** dans le mélange $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$



Annexe 3: Principe de la fluorescence et de la phosphorescence

La spectrophotométrie de fluorescence consiste à mesurer le rayonnement de fluorescence, c'est-à-dire la photoluminescence émise par une substance lorsqu'elle est soumise à un rayonnement ultraviolet, visible ou à un autre rayonnement électromagnétique. Pour bien comprendre le phénomène, il est utile d'étudier le diagramme de Jablonski. C'est un diagramme énergétique comparant les phénomènes de retour à l'équilibre par fluorescence et phosphorescence.

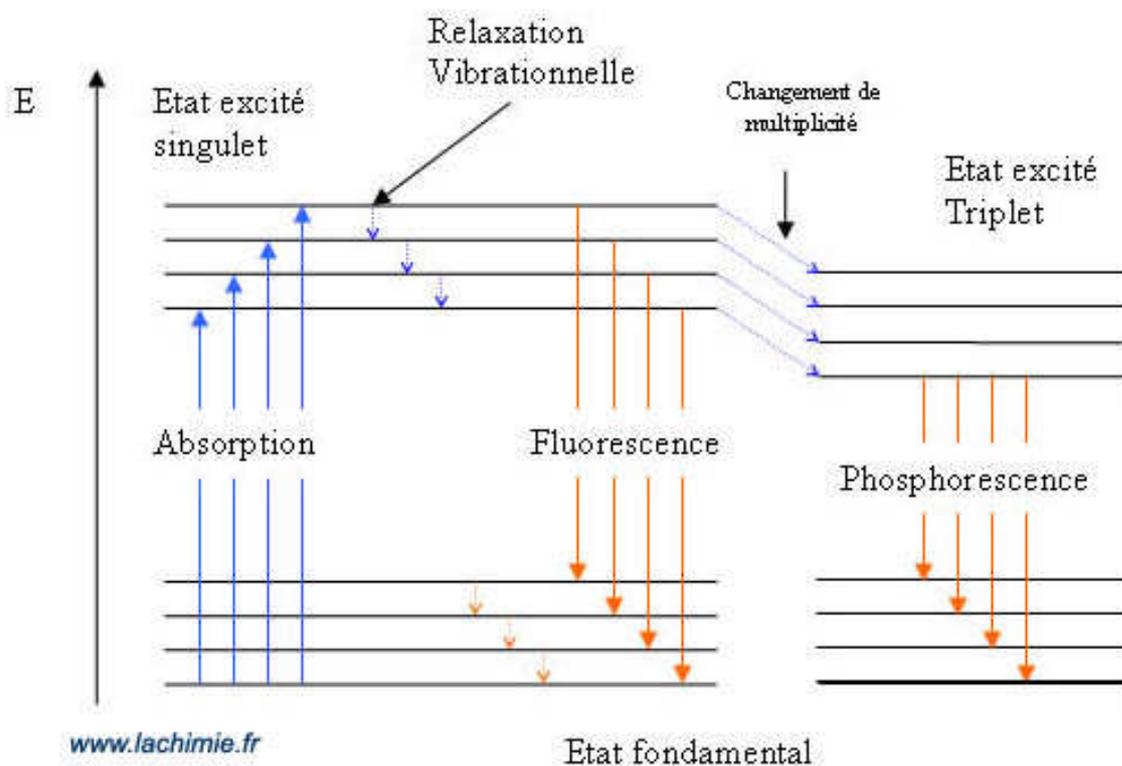
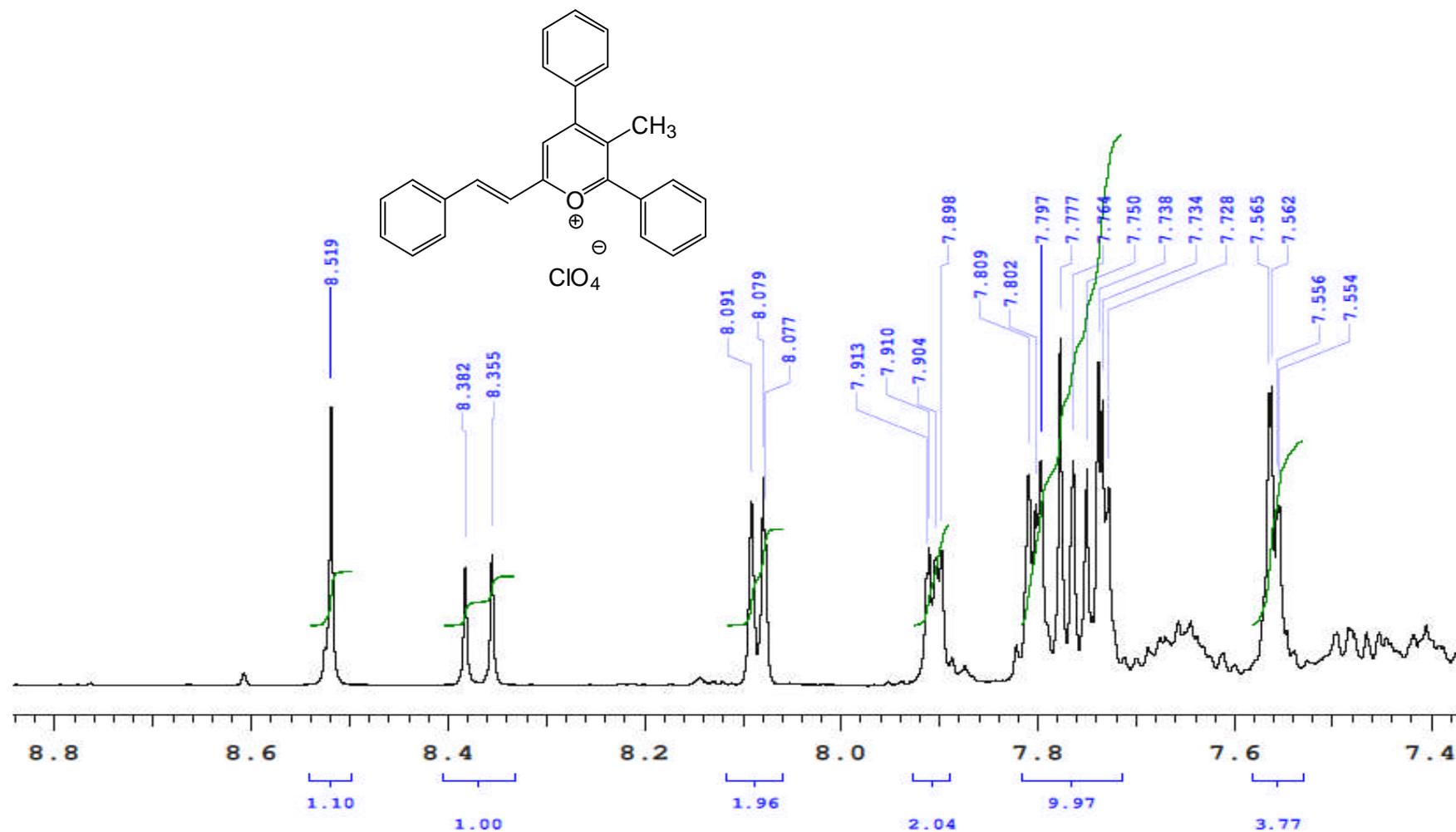
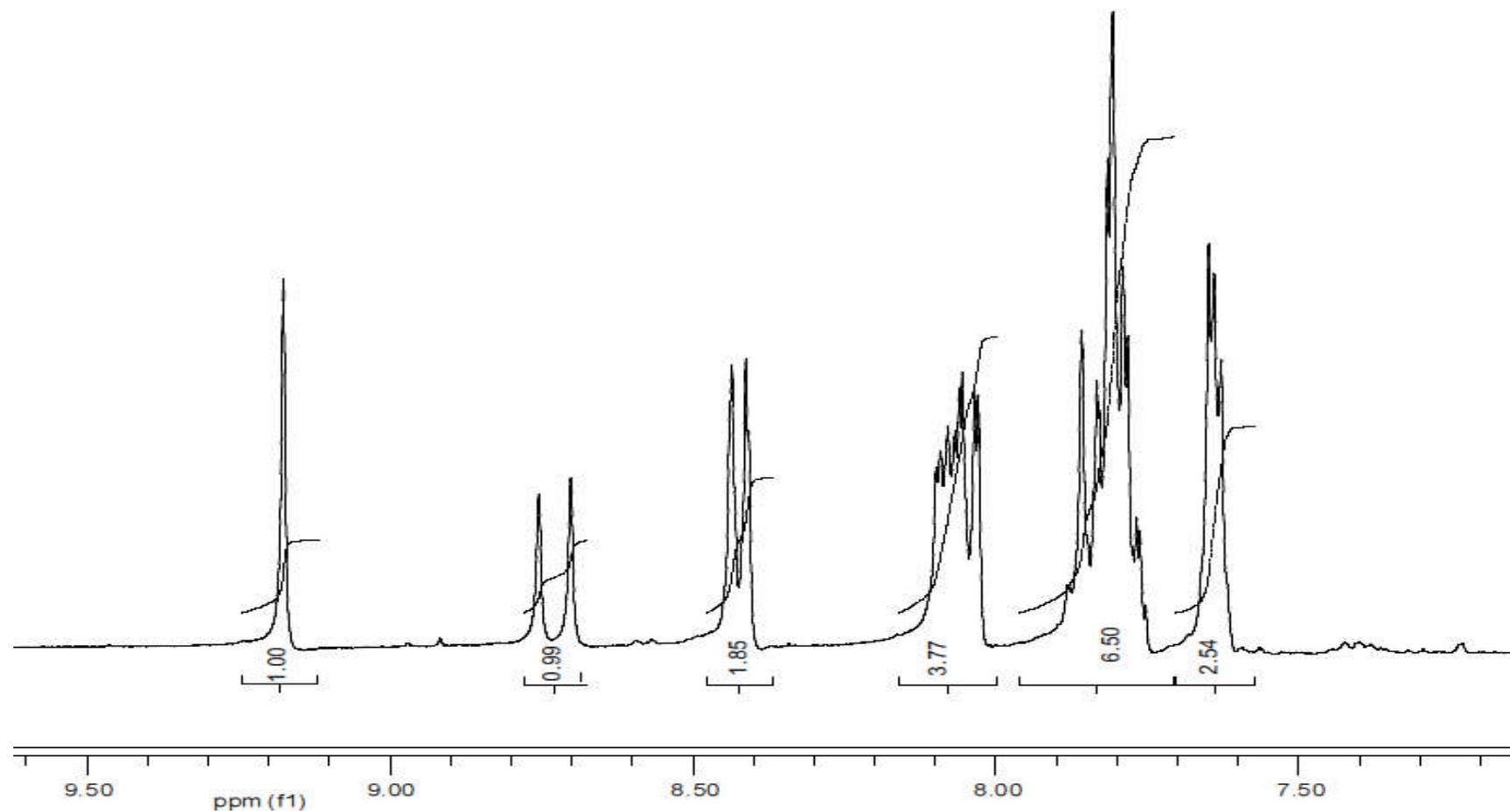


Diagramme de Jablonski

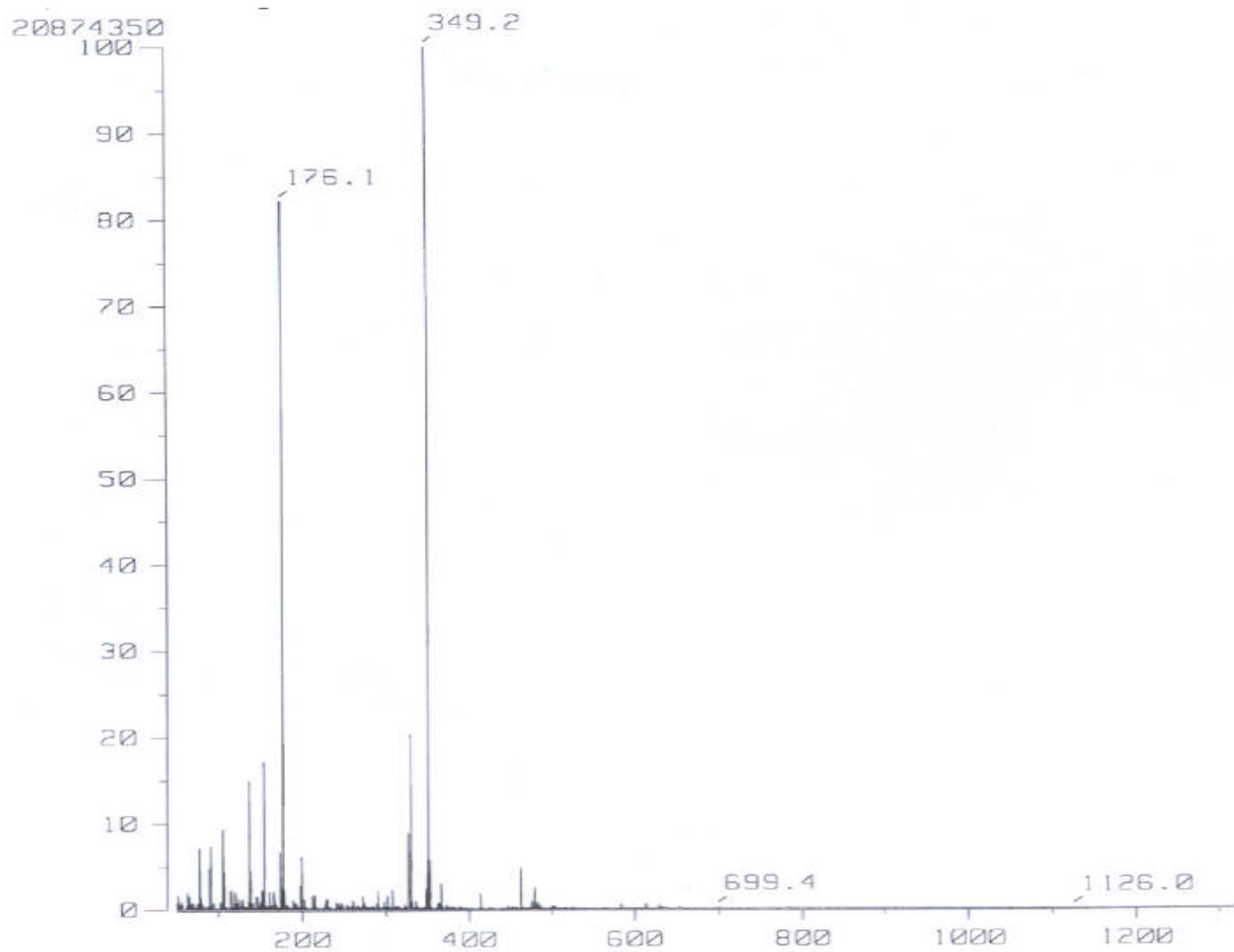
Annexe 4: Spectre partiel de RMN ^1H du perchlorate de 3-méthyl-2,4-diphényl-6-styrylpyrylium **2b** dans le DMSO- d_6



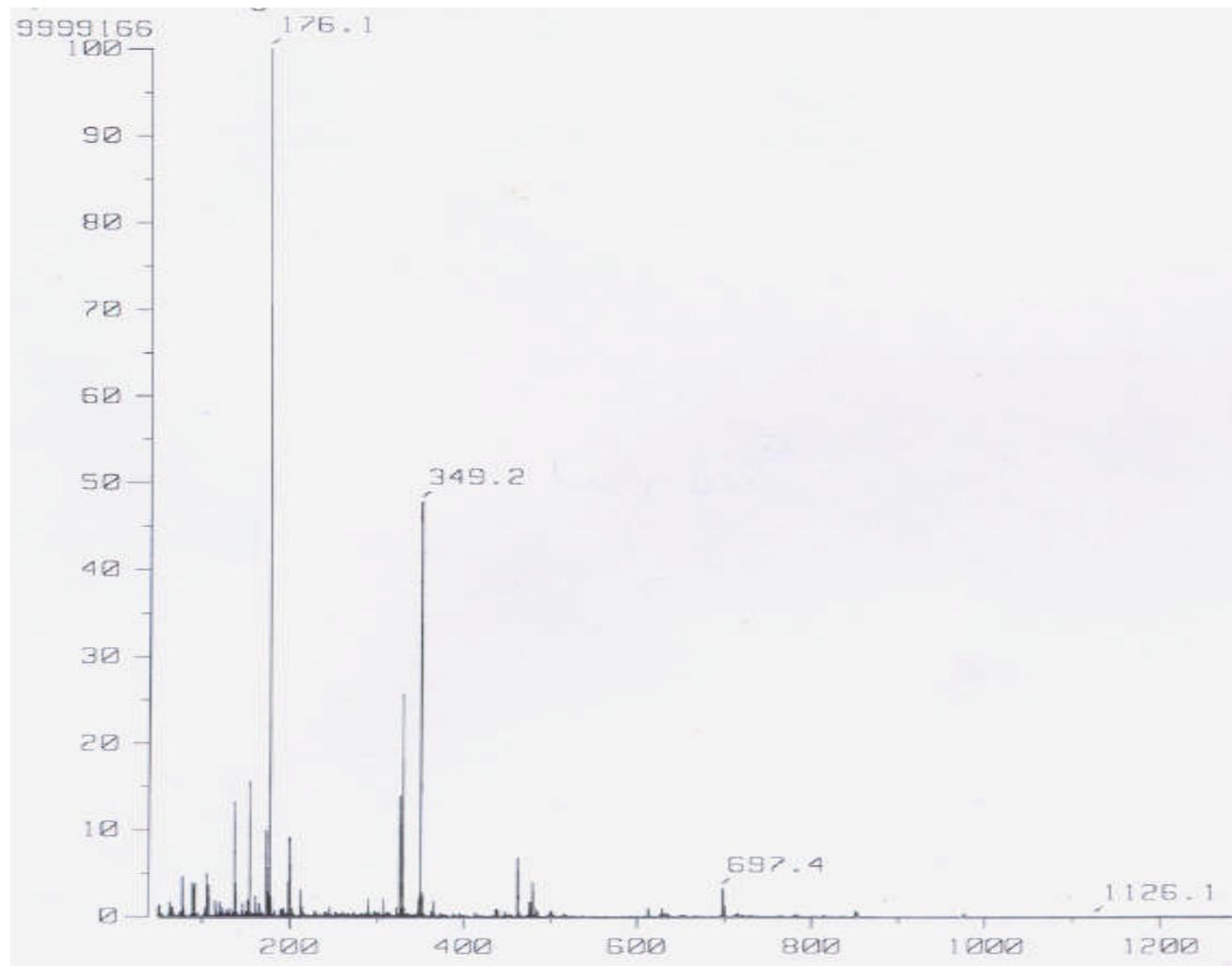
Annexe 5: Spectre partiel de RMN ^1H du perchlorate de 3-méthyl-2,6-diphényl-4-styrylpyrylium **1b** dans le $\text{DMSO-}d_6$



Annexe 6 : Spectre FAB du composé 1b



Annexe 7 : Spectre FAB du composé 2b



RESUME

L'étude a porté sur la préparation, les propriétés spectrales et électrochimiques de quatre perchlorates de styrylpyrylium.

Deux perchlorates de 4-styrylpyrylium ont été obtenus par une voie jusqu'ici inexplorée pour l'obtention des sels de styrylpyrylium, via la préparation préalable de δ -dicétones. Ainsi, l'une des δ -dicétones intermédiaires, la 1,5-diphényl-3-styrylpentane-1,5-dione a été obtenue et caractérisée.

L'analyse spectrale des quatre perchlorates de styrylpyrylium a été réalisée par la RMN ^1H et ^{13}C (1D et 2D), la spectrométrie de masse, l'absorption UV-visible et l'émission de fluorescence. En RMN, les déplacements chimiques (^1H et ^{13}C) ont tous été attribués. En UV-visible et en fluorescence, les valeurs des maxima sont influencées par la présence d'un groupement méthyle ainsi que par la position du groupement styryle sur le noyau pyrylium.

Au moyen de la voltammétrie cyclique, le comportement électrochimique des perchlorates de styrylpyrylium méthylés a été étudié en complément de travaux réalisés sur leurs homologues non méthylés. Ces composés se réduisent irréversiblement sur électrode de platine; les valeurs des potentiels de réduction obtenues montrent l'effet du groupement méthyle (électrodonneur), qui rend les composés moins électroréductibles. Une étude cinétique a permis de confirmer le mécanisme de réduction de ces composés, suggéré dans la littérature : il est du type EC (*transfert de charge suivi d'une réaction chimique*). En milieu acide, les sels de styrylpyrylium se protonnent, et cela est mis en évidence sur les voltammogrammes cycliques par la présence d'un pré-pic de réduction. Les potentiels d'oxydation directe de ces composés ont été déterminés ; ils varient avec la position du groupement styryle, mais sont peu influencés par l'introduction du groupement méthyle.

Mots clefs: Perchlorates de styrylpyrylium; δ -dicétone; addition de Michaël; RMN du proton ; RMN du carbone; fluorescence; spectrométrie de masse; voltammétrie cyclique; réduction; oxydation.

ABSTRACT

The study was devoted to the preparation, the spectral and electrochemical properties of four styrylpyrylium perchlorates.

Two 4-styrylpyrylium perchlorates were obtained through an unexplored way, via the preliminary preparation of δ -diketones. Thus, one of the intermediates δ -diketones, the 1,5-diphenyl-3-styrylpentane-1,5-dione, was obtained and characterized.

The four styrylpyrylium perchlorates spectral analysis was realized by ^1H and ^{13}C -NMR (1D and 2D), mass spectrometry, UV-vis absorption and fluorescence. In NMR, the ^1H and ^{13}C chemical shifts were all attributed. In UV-vis and fluorescence, the maxima are affected by the methyl group presence and the styryl group position in pyrylium ring. Electrochemical behaviour of styrylpyrylium perchlorates with methyl group were studied by cyclic voltammetry, in complement to the study of those without methyl group. These compounds exhibit a single irreversible reduction peak on platinum electrode; the electron-donating methyl group affects the reduction peak potential: it makes the compounds less reducible. A kinetic study of these compounds confirms the reduction mechanism suggested in the literature, which is EC mechanism (*Electron transfert followed by Chemical reaction*). In acidic media, the protonation of styrylpyrylium salts is revealed in the cyclic voltammograms by the appearance of a new reduction peak before the one of the pyrylium salt. Styrylpyrylium perchlorates direct oxidation potential values were determined; they shift with the styryl group position, but this shift is slight by the introduction of the electron-donating methyl group.

Keywords: Styrylpyrylium perchlorates; δ -diketone ; Michael addition; proton NMR ; carbon NMR; fluorescence; mass spectrometry; cyclic voltammetry; reduction; oxydation