

UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU

N° d'ordre

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

Spécialité : Chimie organique

Option : structure et réactivité

par

TAPSOBA Edouard

RECHERCHES DANS LA SERIE DES SELS DE PERYLIUM
Etude de la formation et de la structure (propriétés spectrales)
des perchlorates de benzocycloalca[1,2-b]pyrylium

Soutenu le 1993

devant la commission d'examen

Président : Pr. Thomas Y. N'GUESSAN Université nationale de Côte d'Ivoire

Examineurs : Pr. Jean Pierre AYCARD Université de Provence (Marseille)

Pr. Ali BAHSOUN Université de Ouagadougou

Pr. Faustin Sié SIB Université de Ouagadougou

Ce travail a été réalisé dans le "Laboratoire de Chimie Organique Structure et Réactivité" sous la direction de Monsieur le professeur Faustin Sié SIB à qui j'exprime ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et guidé pour mener à bien ce travail.

Que Monsieur le J.P. AYCARD de l'Université de Provence Aix-Marseille, qui a bien voulu accepter de juger ce travail et pour les conseils et suggestions reçus au cours de la rédaction de ce mémoire, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le professeur Yao Thomas N'GUESSAN pour les conseils et suggestions reçus pour les calculs théoriques réalisés au cours de ce travail et pour avoir accepté présider le jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Ali BAHSOUN (Maître de Conférences) qui a bien voulu me faire l'honneur de participer à ce jury et pour les recommandations reçues lors de la finition de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Adama SABA (Maître-assistant) pour les conseils et recommandations reçues lors de la finition de ce travail.

Que Monsieur Amadé OUEDRAOGO, (Technicien) pour ses contributions diverses à la réalisation de ce travail trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Tous mes sincères remerciements au professeur H. BODOT, responsable du "Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires" de l'Université de Marseille (Centre de St Jérôme) qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire pour un stage de deux mois en 1991 ; au cours de ce stage, nous avons pu synthétiser et identifier un certain nombre de composés de base.

Je remercie également toute son équipe pour ses contributions diverses à la réalisation de cet ouvrage.

Tous mes sincères remerciements à l'équipe du Laboratoire d'Analyse Centésimale de la Faculté de St Jérôme qui par une étroite collaboration avec le Laboratoire du professeur H.BODOT a permis de réaliser l'analyse centésimale de la plupart de mes composés de base.

Je remercie Madame Hortense ZIDA et tout le personnel administratif et technique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'UNIVERSITE de OUAGADOUGOU pour leur contribution à la réalisation matérielle de cet ouvrage.

Que la Convention UNIVERSITE de PROVENCE -UNIVERSITE de OUAGADOUGOU qui a financé en grande partie ce thème de recherche, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes vifs remerciements s'adressent également aux chercheurs et techniciens de l'I.R.S.N. qui par leur disponibilité ont contribué à l'enregistrement des spectres U.V/ visible de mes composés.

Que mes tous mes camarades de laboratoire soient remerciés pour les aides diverses qu'ils m'ont apportées ; je les assure de ma profonde sympathie.

SOMMAIRE

	Page
Introduction	7
I chapitre I : Formation de sels de pyrylium à structure partiellement bloquée.....	18
I-1) - Formation de perchlorates de benzocycloalca [1, 2-b]-pyrylium par action du perchlorate de trityle sur les cinnamylidènes cétones bicycliques.....	19
I-1.1) La réaction mise en jeu	20
I-1.2) Discussions sur les résultats expérimentaux	23
I-1.3) Mécanisme de la réaction	25
I-2) - Formation de sels de benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium à partir de mélange de chalcone et cétone aromatique	30
I-2.1) Réactions mises en jeu	
* Action du perchlorate de trityle sur le mélange de benzylidène cétone bicyclique et d'acétophénone	
I-2.2) Les résultats expérimentaux	34

-Discussion sur les rendements

Selon la réaction 1

* Action du perchlorate de trityle sur le mélange de benzalacétophenone et cétone bicyclique

Discussion sur les rendements obtenus selon la réaction 2 et comparaison avec ceux de la réaction 1

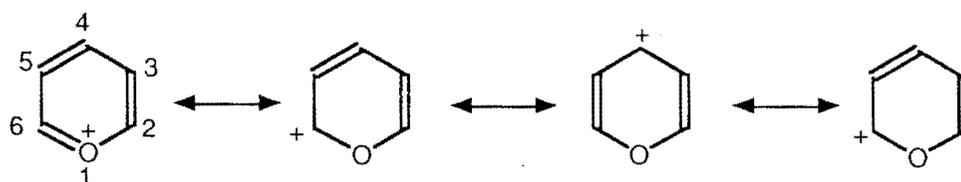
* Conclusion

II Deuxième chapitre: Etude des propriétés spectrales des sels de benzocycloalca [1,2-b] pyrylium	43
II-1) - Etude de l'absorption U.V./visible de sels de benzocycloalca[1,2-b]pyrylium.	
II-1.1 Rappels bibliographiques	44
II-1.2 Absorption u.v./visible de cations α,γ diaryl-benzocycloalca[1,2-b] pyrylium.	54
II-1.3 Absorption u.v./visible de cations α phenyl-benzocycloalca[1,2-b] pyrylium	71
II-1.4 Effet de solvant sur l'absorption u.v./visible de sels benzocycloalca[1,2-b] pyrylium .	74
II-2) - Etude de R.M.N. du carbone-13 de sels de benzocycloalca[1,2-b] pyrylium	75
II-2.1 Rappels bibliographiques.	73
II-2.2 Etude de R.M.N du carbone-13 de sels de α,γ diaryl-benzocycloalca[1,2-b]pyrylium.	76
II-2.3 Conclusion.	85

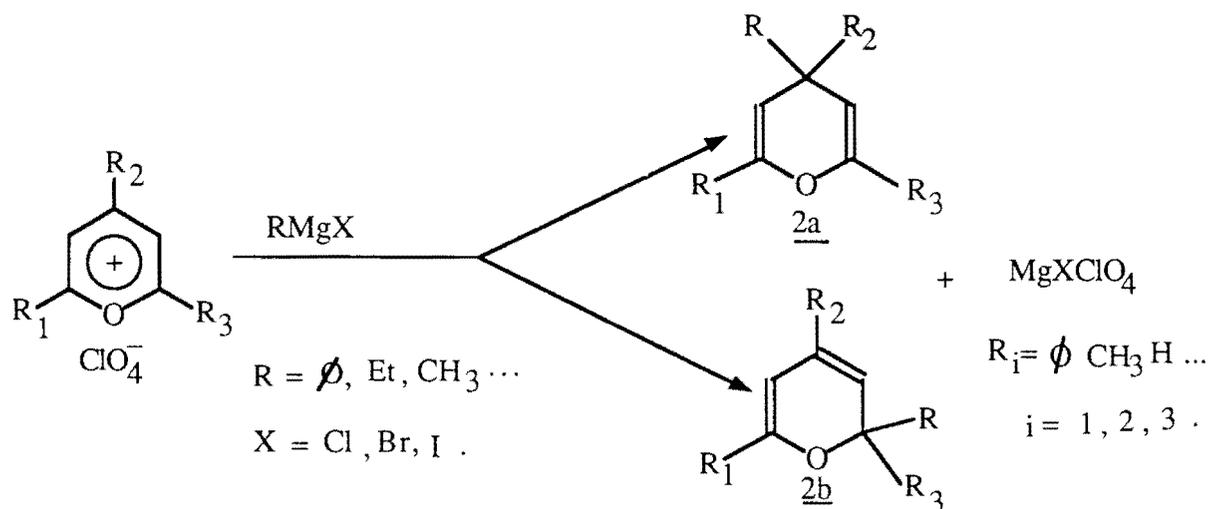
III - Partie expérimentale	88
IV)-Conclusion générale	135
V)-annexes	138
VI)-bibliographie	147

INTRODUCTION

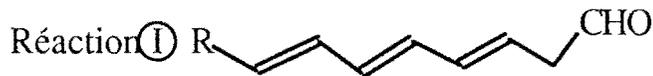
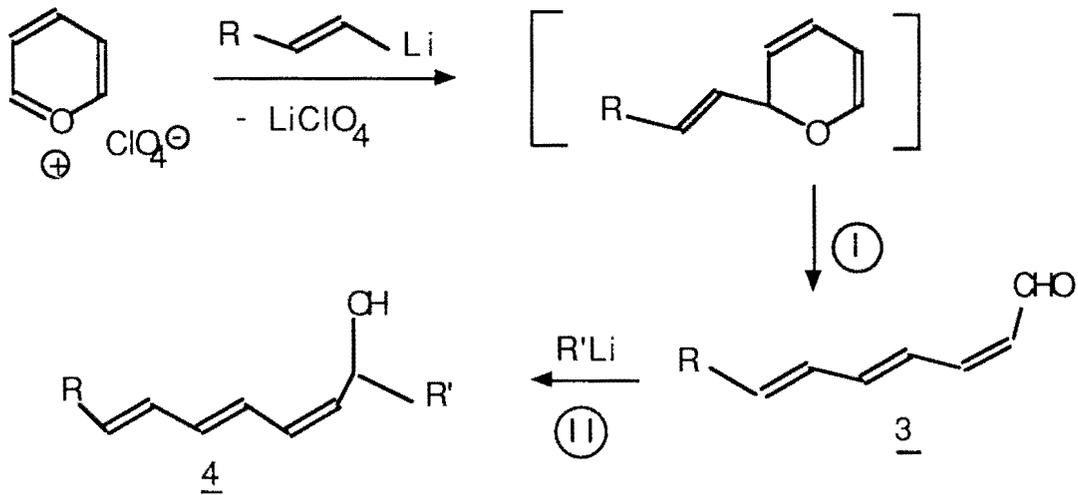
Les sels de pyrylium ont fait l'objet de nombreux travaux ces quatre dernières décennies ; en attestent les nombreuses publications parues sur ces composés (1). Cette importante activité de recherche sur les sels de pyrylium résulte de leur structure particulière et de leurs propriétés spectrales et physico-chimiques. En effet, du point de vue structure, le cation pyrylium est considéré comme un hybride de résonance entre une forme oxonium et trois formes carbonium (2).



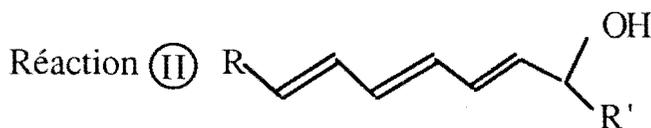
Cette structure particulière confère aux cations pyrylium des propriétés de carbonyle potentiel. En effet, les travaux consacrés aux sels de pyrylium ont montré tant du point de vue théorique, qu'expérimental que la densité de charge positive est plus élevée sur les carbones 2 et 6 que sur le carbone 4 (3). Ainsi le cation pyrylium est susceptible d'addition nucléophile en position 2 (ou 6) et en position 4 conduisant aux dérivés 2H et/ou 4H pyranes du type 2a, 2b. . C'est le cas de l'addition des organométalliques (1,3) sur les sels de pyrylium ci-dessous.



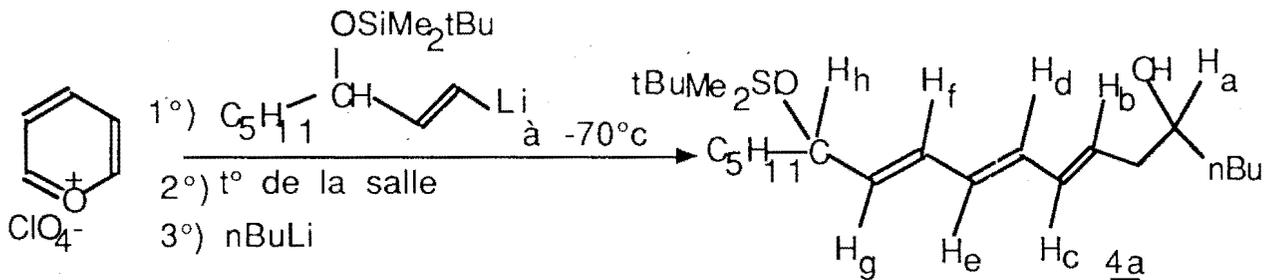
Plus récemment, M. FURBER et R.J.K. TAYLOR(4) ont montré que l'action d'organolithiens vinyliques sur le noyau pyrylium non substitué conduisait aux dérivés 2H pyranne, lequel s'ouvre spontanément pour donner un aldéhyde insaturé 3. La réaction est stéréospécifique et de surcroît une voie d'accès aux leucotriènes 4.



R = Me, secBu, nBu, nBuC≡C-,
et $\phi\text{C}\equiv\text{C}-$.

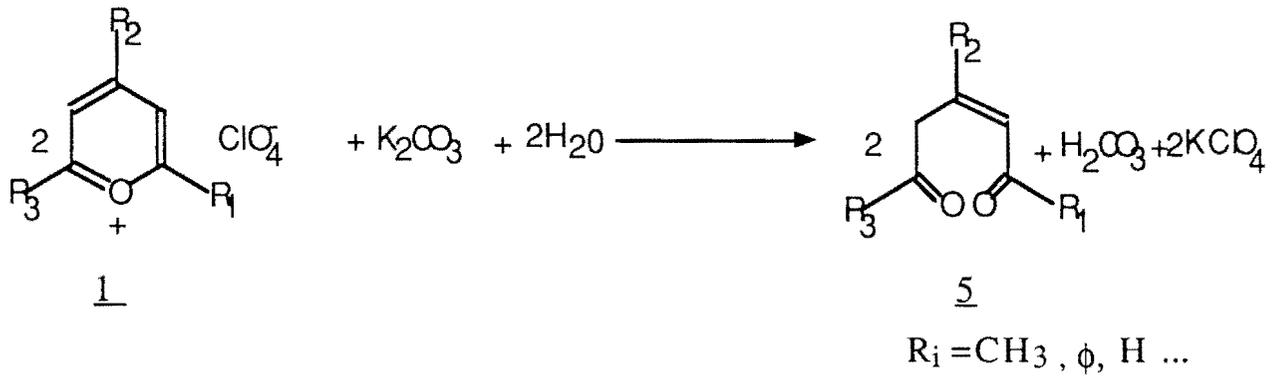


R' = Me, nBu, SecBu.

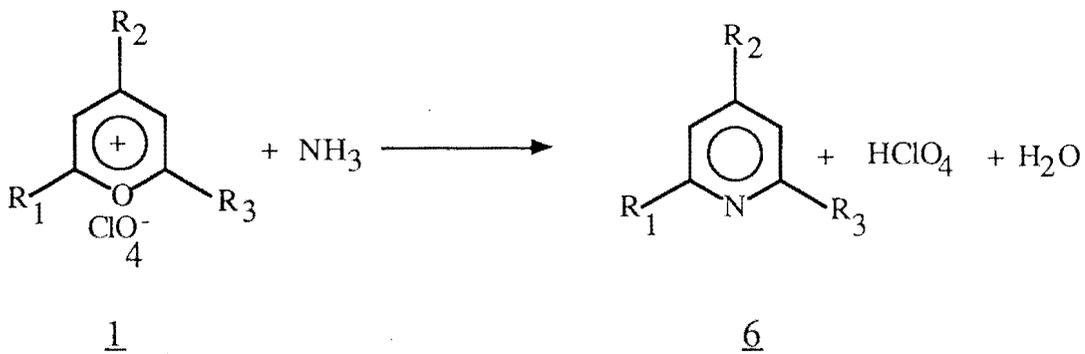


51%

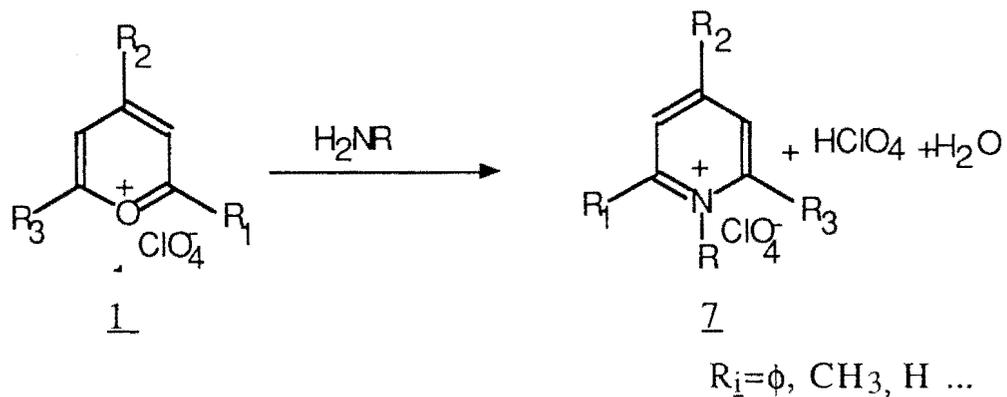
D'une manière générale les 2H pyrranes s'ouvrent pour conduire aux 2-pentène-2,5-diones du type 5 ; ce cas est observé quand on fait par exemple agir les bases hydroxylées sur les sels de pyrylium (5).



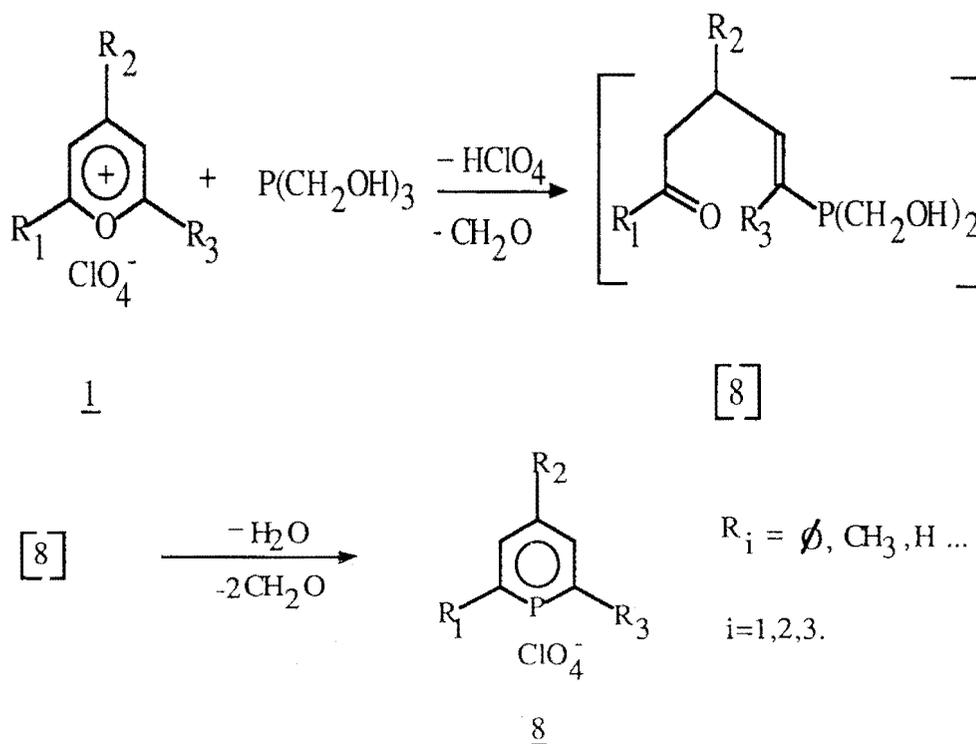
L'action de l'ammoniac sur les sels de pyrylium conduit aux dérivés de la pyridine 6 (1).



De façon analogue l'action des amines primaires sur les cations pyrylium conduit aux cations pyridinium 7 (1,4).

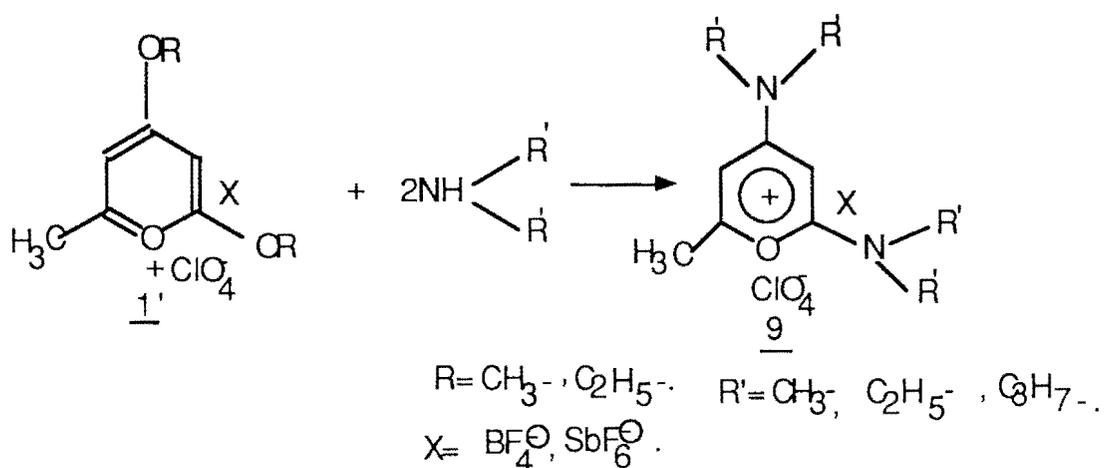


On peut remplacer aussi l'oxygène par le phosphore ; en effet l'action des dérivés phosphines en position 2 du cation pyrylium conduit au phosphabenzène 8 (1) ou à ses dérivés.



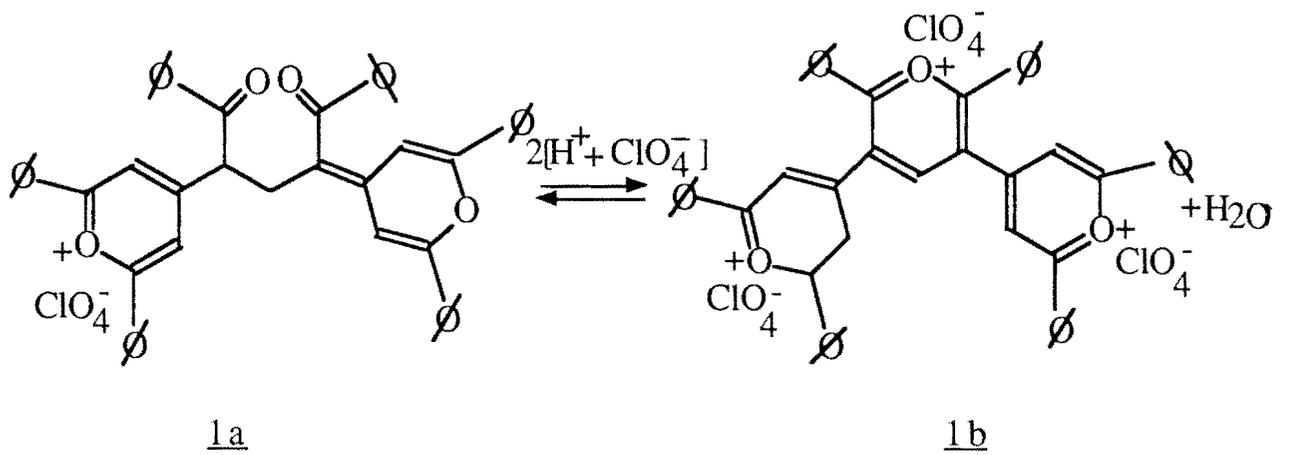
Le noyau pyrylium, comparable au noyau benzénique est un système aromatique à six électrons Π ; cependant contrairement au noyau benzénique, il ne peut donner des réactions de FRIEDEL et CRAFT du fait de la structure cationique du cycle(1). Mais comme dans le cas du benzène activé par les substituants électroattracteurs, les cations pyrylium sont susceptibles de donner des réactions de substitutions nucléophiles. Ainsi KING et OSOG (5) ont montré que les sels d'alkoxy-4 pyrylium pouvaient subir les réactions de substitutions nucléophiles. C'est ainsi le cas des amines secondaires entre autres.

S. SIB (6) a généralisé cette réaction en comparant l'action des amines sur les sels de dialkoxy-2, 4-pyrylium.



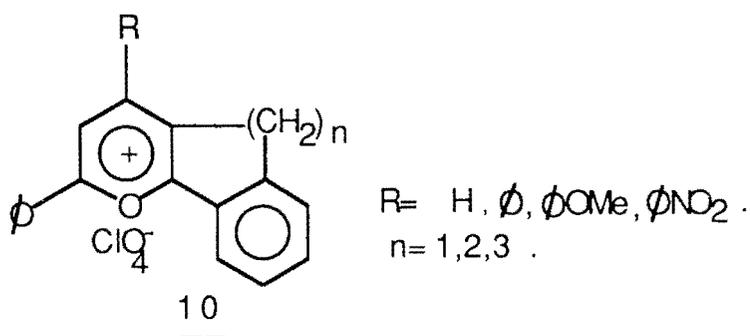
Les sels de pyrylium présentent également un intérêt pratique qui se développe de jour en jour. Ainsi ils sont utilisés comme stabilisateurs des émulsions photographiques et comme sensibilisateurs dans les procédés de reprographie (1b). Ils sont également utilisés comme inhibiteurs de corrosion des métaux (1b) et comme initiateurs de polymérisations cationiques (1b).

Certains types de pyryloxyanines comme celle de structure ci-dessous indiquée sont employées comme indicateurs fluorescents de titrage d'acide faible en milieu non-aqueux en présence d'acide perchlorique (1b).



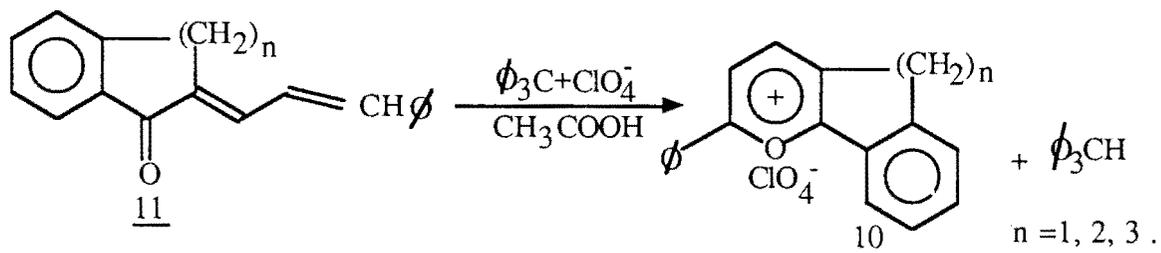
La fluorescence des sels de pyrylium trouve son application comme luminophore dans les plastiques et dans les peintures luminescentes (1b) et aussi en hydrologie pour la détermination du tracé des cours d'eau (1b). Du point de vue thérapeutique, par suite de leurs réactions rapides avec les acides aminés et les peptides quelques sels pyrylium possèdent des propriétés bactéricides et fongicides (1b). Quelques styrylpyrylium sont utilisés en agriculture pour stimuler le développement rapide des plantes (1b).

Ces multiples propriétés physico-chimiques et applications ci-dessus décrites nous ont conduit pour notre part à l'étude de la formation et des propriétés spectrales de sels de benzocycloalca[1, 2-b]-pyrylium 10 de formule générale :



Le premier objectif de notre travail est de déterminer du point de vue structural, l'influence de la partie "cycloalcadiénoïque" sur la stéréochimie de ces composés et sur leurs propriétés spectrales ultra-violet-visible, résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13. Ces composés peuvent s'obtenir par diverses méthodes nous en avons retenues deux :

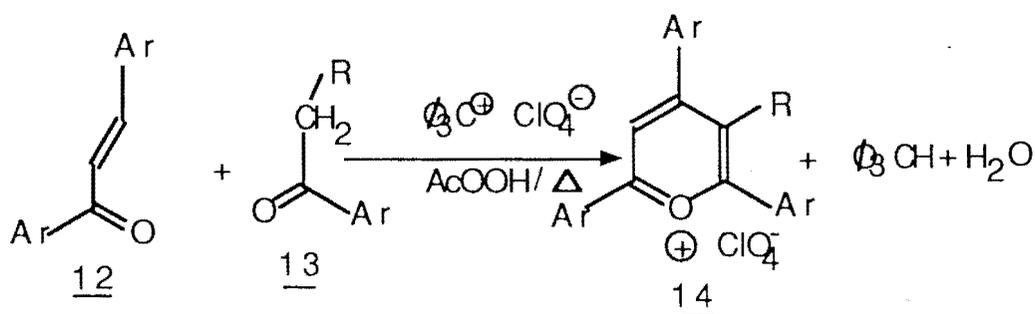
- Action du perchlorate de trityle dans l'acide acétique sur une cinnamylidène-cétone bicyclique 11 (8).



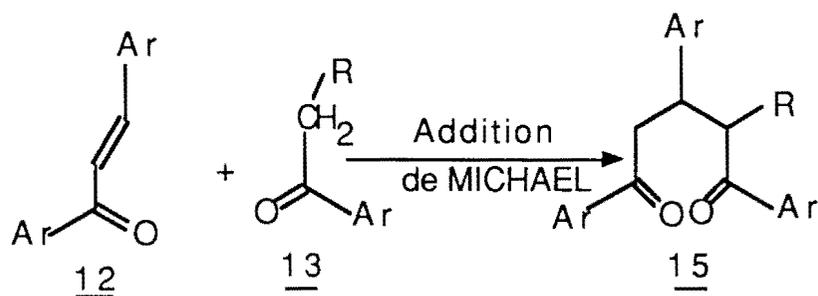
Par cette méthode nous avons obtenu une série de sels de pyrylium de type 10.

- La deuxième méthode de synthèse de ces sels consiste à faire réagir le perchlorate de trityle sur un mélange de chalcone et de méthyle ou de méthylène cétone.

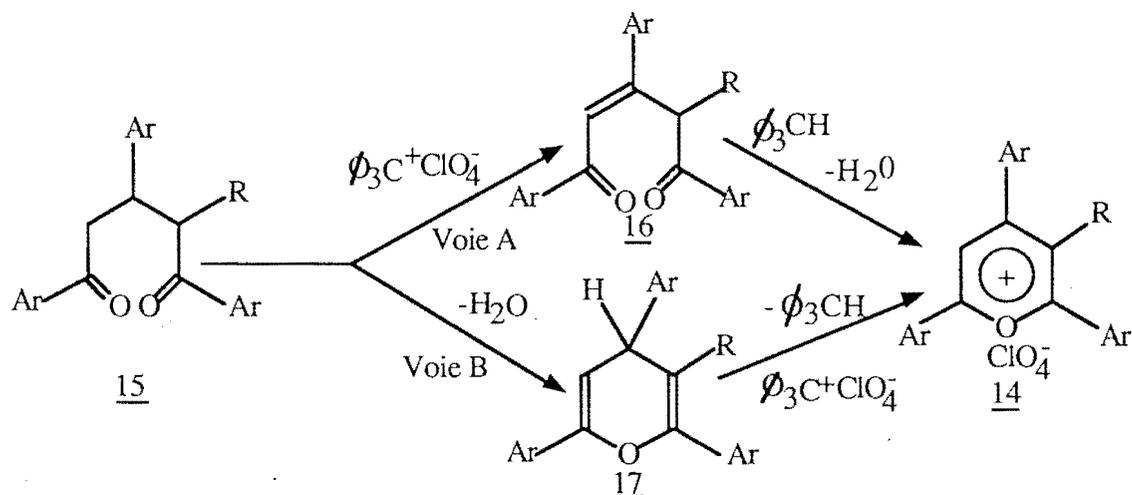
Cette réaction schématisée ci-dessous a été mise en point par M. SIMALTY et collaborateurs (9).



Le mécanisme proposé et démontré en partie par ces auteurs comporte deux étapes essentielles : la première étape est une réaction d'addition de MICHAEL de la méthyle ou méthylène-cétone 13 sur la chalcone 12 pour donner le penta-1,5 dione 15.



Dans une deuxième étape la δ dicétone 15 conduirait selon l'un et / ou l'autre des deux voies ci-dessous au sel de pyrylium 14.



La voie A consisterait en une déshydrogénation de 15 sous l'action du perchlorate de trityle pour donner la δ dicétone 16 qui se cycliserait en présence d'acide perchlorique avec élimination d'eau et formation du sel de pyrylium 14. La voie B donnerait lieu à une cyclisation de la δ dicétone 11 conduisant au pyranne 16 qui sous l'action de perchlorate de trityle s'aromatiserait avec une perte d'ion hydrure et conduirait au sel de pyrylium 14.

Comme évoqué plus haut, le mécanisme de la réaction a été démontré en partie ; des δ dicétones du type 15 ont été isolées et/ou mises en évidence lors de la synthèse de sels de pyrylium par la méthode décrite. L'action du perchlorate de trityle sur les δ dicétones 15 conduit aux sels de pyrylium 14. Dans ce cas, les rendements en sels de pyrylium sont quasi-quantitatifs (de l'ordre de 90 % (9c,10). Par contre les rendements maxima obtenus à partir du mélange de méthyl ou méthylène cétone et de chalcone ne dépassent guère 56-60 % (9a). Ceci nous a conduit à formuler l'hypothèse selon laquelle le rendement en sels de pyrylium serait déterminé par la réaction d'addition de MICHAEL de la méthyl ou de la méthylène cétone sur la chalcone. L'un des objectifs de notre travail est de vérifier cette hypothèse en déterminant les facteurs favorables ou défavorables à la réaction de MICHAEL. Il sont essentiellement de deux ordres, les effets électroniques et les effets stériques des substituants. Enfin comme indiqué ci-dessus la deuxième partie de notre travail a trait à l'étude des propriétés spectrales (spectre électronique, RMN du proton et du carbone-13) de sels de benzo-cycloalca [1, 2-b] - pyrylium).

I- CHAPITRE I : FORMATION DE SELS DE PYRYLIUM A
STRUCTURE PARTIELLEMENT BLOQUEE

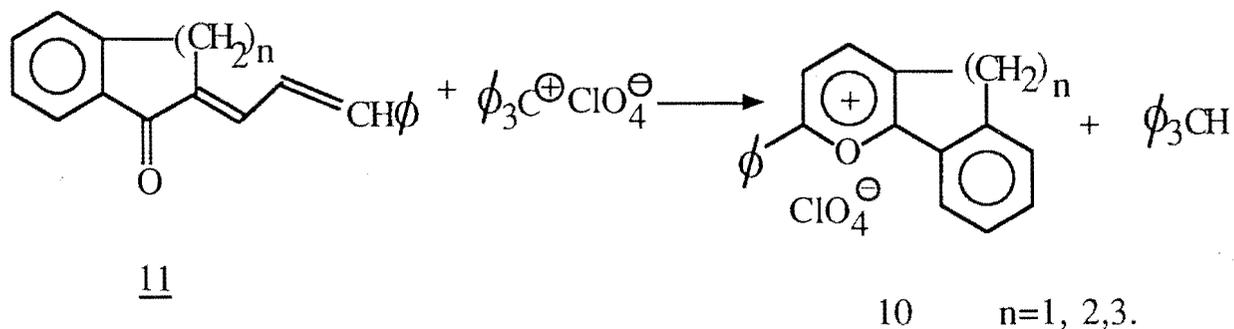
I.1 - Formation de perchlorates de benzocycloalca [1, 2-b] -pyrylium par action du perchlorate de trityle sur les cinnamylidènes cétones bicycliques

I-1.1 La réaction mise en jeu.

- Action du perchlorate de trityle sur les cinnamylidènes cétones bicycliques 11

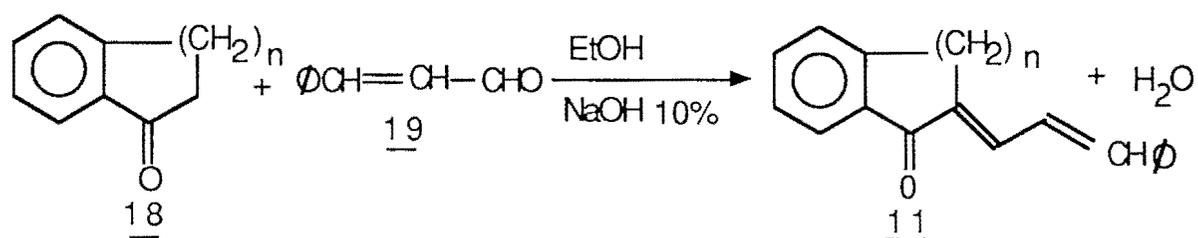
Comme l'indique le schéma ci-dessous, l'action du perchlorate de trityle sur une cinnamylidène cétone bicyclique 11 dans l'acide acétique à ébullition conduit au sel de benzocycloalca[1, 2-b] pyrylium 10. Il s'agit d'une réaction semblable à celle du perchlorate de trityle sur la cinnamylidène acétophénone (8) (cf schéma I).

Schéma I



Les cinnamylidènes cétones bicycliques 11 ont été obtenues par condensation aldolique entre le trans cinnamaldehyde et différentes cétones bicycliques en milieu basique (11). La réaction mise en jeu est la suivante : (cf schéma II)

Schéma II



L'étude de la structure des cinnamylidènes cétones bicycliques obtenues a été réalisée par les méthodes d'analyse habituelles : analyse centésimale, RMN du proton et du carbone-13, I.R, U.V/ visible ; les résultats sont rapportés dans la partie expérimentale de ce mémoire. Les résultats de synthèse des sels de benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium sont rapportés dans le Tableau I ci-dessous. Les sels de pyrylium de type 10 sont des solides fluorescents tant à l'état solide que dissous.

I-1.2) - Discussion sur les résultats expérimentaux

La synthèse des sels de benzocycloalca[1, 2-b]-pyrylium conduit généralement à de faibles rendements de l'ordre de 25 à 30 %. Le reste du mélange réactionnel étant constitué de polymères dont nous n'avons pu déterminer la structure. Des rendements aussi faibles obtenus avec d'autres diénones du même type ont déjà été rapportés dans notre laboratoire par N. BARRY (12).

Selon cet auteur, la formation du cation pyrylium par action du perchlorate de trityle sur les diénones du type 11 résulterait d'une action sous contrôle orbitalaire entre les deux réactifs¹.

Au vu des résultats expérimentaux un mécanisme a été proposé puis confirmé par des calculs théoriques. Les diénones de type A réagiraient avec la cation trityle sous contrôle orbitalaire.

¹ En effet, selon la théorie de perturbation on peut traiter de la réactivité entre deux entités chimiques en termes d'interactions entre orbitales frontières. L'équation ci-dessous connue sous le nom d'équation de KLOPMAN(13) rend compte à première approximation de la variation d'énergie au cours du processus réactionnel entre un substrat nucléophile et un réactif électrophile.

$$\Delta E = \frac{Q_s \text{ nu} Q_r \text{ élec}}{\epsilon R} + \frac{2(C_r \text{ nu} C_{\text{sel}} \beta)^2}{E_{\text{Homo/nu}} - E_{\text{Lumo/élec}}}$$

Terme Coulombien Terme Orbitalaire.

$Q_r \text{ nu}$ et $Q_s \text{ el}$: charges totales sur les atomes r et s

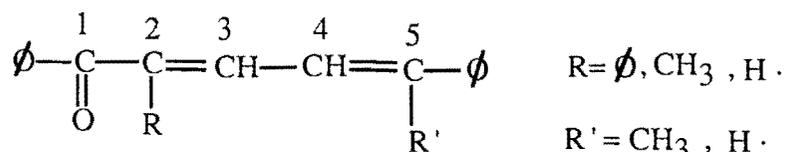
ϵ : constante diélectrique locale de solvant $C_r \text{ nu}$ et $C_s \text{ el}$: coefficients de développements des orbitales atomiques.

β : intégrales d'échanges à l'état de transition

E_{HOMO} : Energie de l'orbitale moléculaire occupée (HOMO)

E_{LUMO} : Energie de l'orbitale moléculaire vacante(LUMO)

Quand le premier terme de l'équation ci dessus est prépondérant on dit que la réaction est sous contrôle de charge . L'une des conséquences dans ce cas est le fait que la réaction est peu tributaire des effets stériques. Lorsque le deuxième terme de l'équation ci-dessus est prépondérant, on dit que la réaction est sous contrôle orbitalaire. Dans ce cas les facteurs géométriques influent fortement sur le bilan stéréochimique de la réaction.



A

L'attaque électrophile de O_3C^+ s'effectuerait avec une légère préférence pour le site 2 surtout quand la cétone éthylénique comporte un substituant sur le carbone en position -3. Le cation trityle a été choisi ici afin d'éviter au mieux la complexation des doublets de l'oxygène (site "dur"² de la diénone) avec l'électrophile (O_3C^+). L'addition électrophile du cation trityle (O_3C^+) si elle a lieu en position 2 sur la diénone 11, conduit au cation pyrylium selon le mécanisme générale ci-dessous qui comporte les trois étapes suivantes :

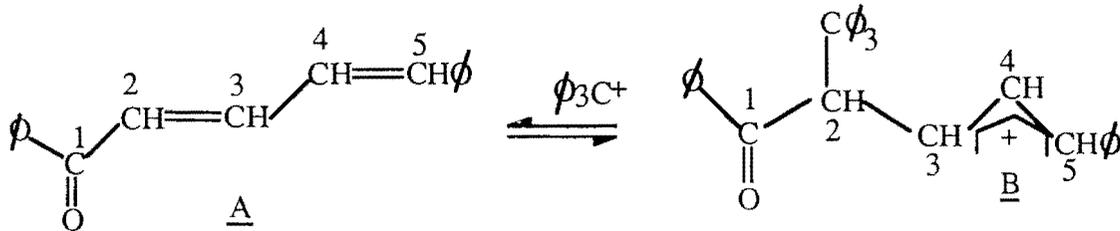
² Le concepte des acides et bases "dures" ou "mous" a été énoncé par PEARSON(*14) pour les composés inorganiques en 1963 et étendu par la suite aux composés organiques. Il établit que les acides et les bases de lewis (en incluant H^+ et OH^-) peuvent être classés et appartenir plus ou moins à l'un des deux groupes. Sur la base de multiples observations, il donna un classement des espèces "dures" ou "molles". De ces observations il ressort entre autre qu'un acide "dur" et une base "dure" réagissent rapidement entre eux et conduisent à la formation d'une liaison forte ; il en est de même entre un acide "mou" et une base "molle".

En chimie organique on s'intéresse en générale aux réactions entre électrophiles et nucléophiles; aussi le principe des bases et acides "durs" ou "mous" a été appliqué aux réactions entre électrophiles et nucléophiles.(13) Ainsi selon la théorie des orbitales moléculaires, le caractère "dur" ou "mou" d'une espèce a pu être apprécié par le niveau d'énergie des orbitales frontières. Ainsi un nucléophile "dur" est une espèce comportant une HOMO d'énergie basse et habituellement une charge négative tandis qu'un nucléophile "mou" a une HOMO d'énergie élevée mais ne comportant pas nécessairement une charge négative. Un électrophile "mou" est une espèce comportant une LUMO d'énergie basse mais pas nécessairement une charge positive tandis qu'un électrophile "dur" a une LUMO d'énergie élevée et comporte habituellement une charge positive. Un site "dur" est un centre réactionnel susceptible d'attaque par une espèce "dure".

Un site "mou" est un centre réactionnel susceptible d'attaque par une espèce "molle".

I-1.3 Mécanisme de la réaction

Etape 1 : Addition électrophile du cation ϕ_3C^{\pm}

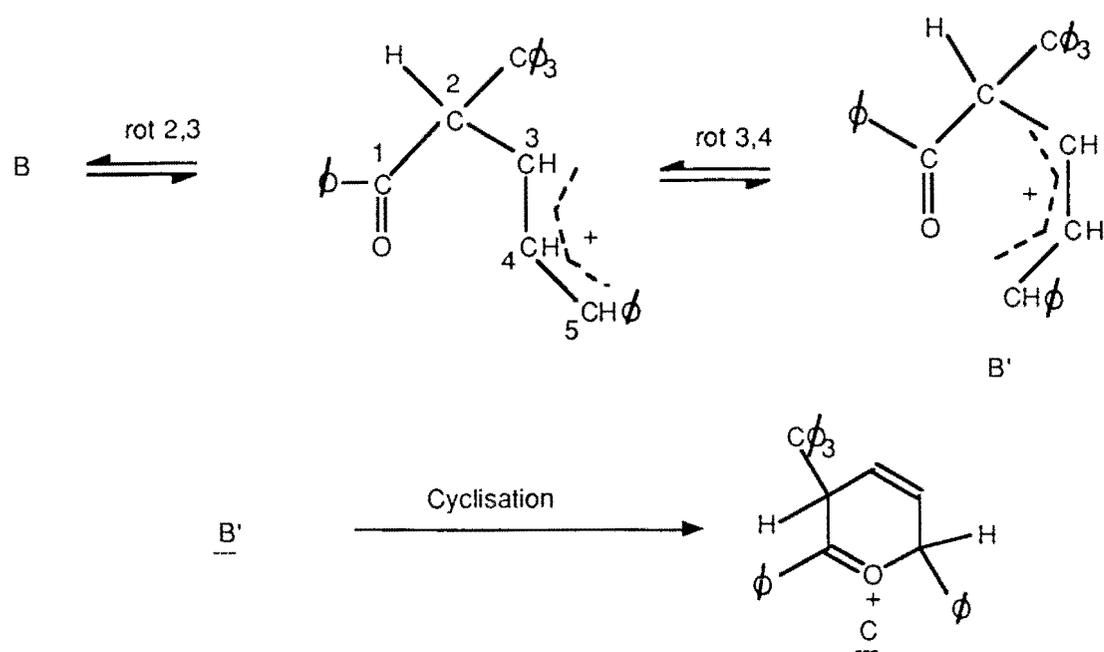


L'addition électrophile sous contrôle, orbitalaire du cation trityle (ϕ_3C^+) particulièrement mou ⁽²⁾³, doit concerner essentiellement le carbone 2 de la diénone. Elle donne naissance au cation allylique B.

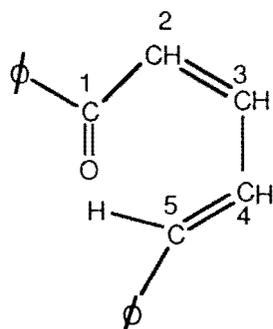
Etape 2 : Cyclisation du cation allylique B

La cyclisation s'effectue par attaque nucléophile des doublets de l'oxygène sur le carbone 5 du cation allylique B.⁽³⁾ Pour amener les atomes dans une conformation favorable à la cyclisation, il est nécessaire d'envisager deux rotations successives autour des liaisons $C_2 - C_3$ puis $C_3 - C_4$.

³ L'attaque nucléophile du doublet de l'oxygène sur le carbone-5 est favorisé par suite de la stabilisation par résonance de la charge positive sur ce carbone par le groupement phényle en position 5. Le carbone en 4 ne comportant pas de substituant phényle, la charge positive du carbocation B est mieux stabilisé en position 5 qu'en position 4. En outre l'attaque nucléophile de l'oxygène en position 5 conduit à un intermédiaire cyclique à six chaînons plus favorisé par rapport à un intermédiaire à cinq chaînons obtenu dans le cas d'une attaque nucléophile du doublet de l'oxygène en position 4.



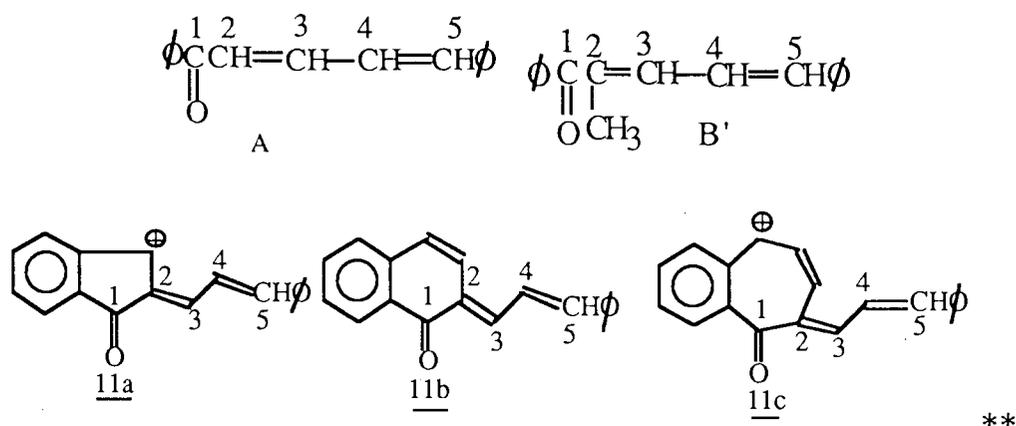
Une telle cyclisation doit être relativement aisée à partir d'une diénone trans-trans. Elle doit encore être plus facile dans le cas de diénones cis-trans dans la mesure où l'addition de (ϕ_3C^+) conduit au cation allylique B' .



diénone cis-trans

Les résultats obtenus par cette méthode de calcul sont consignés dans le Tableau II.

Tableau II : Indices de FUKUI pour une attaque électrophile déterminés par la méthode H.M.O.simple .

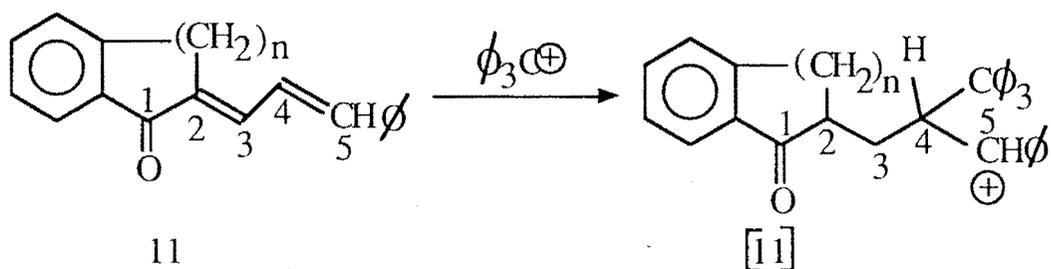


Atome considéré →	0 *	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
N°Composé ↓						
11 a	1,0725	0,3540	0,9112	0,5102	0,9444	0,5989
11 b	1,60145	0,5505	0,976	0,6459	0,9729	0,765
11 c	1,3983	0,4054	0,8039	0,5229	0,9024	0,5229
A	1,4144	0,4259	1,2260	0,6305	1,0392	0,8463
B'	1,26	0,3607	0,887	0,4965	0,9299	0,5695

*L'oxygène possède l'indice de FUKUI pour une attaque électrophile le plus élevé. Cependant , Il constitue un site "dur" et ne peut interagir efficacement avec le cation trityle(Φ_3C^+ électrophile "mou").(13)

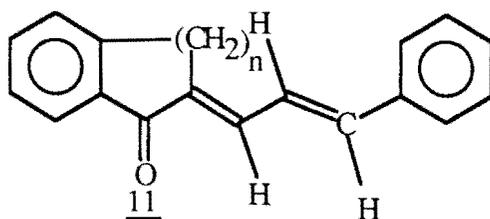
** Les structures insaturées des cinnamylidènes cétones bicycliques ont été considérées car la méthode de HUCKEL Simple ne s'applique qu'aux molécules totalement conjuguées(15).

Dans le cas des cinnamylidènes cétones bicyclique 11 de structure générale ci-dessous, les sites d'attaque électrophile préférentielle sont les carbones 2 et 4 avec une légère préférence pour le carbone 4 en ce qui concerne les composés 11a , 11b et . Nous avons rapporté dans le même tableau II les calculs effectués pour deux cinnamylidènes acétophénonnes à titre de comparaison. Pour ces deux composés les sites d'attaque préférentielles sont également les carbones 2 et 4 avec une préférence pour le site 4 dans le cas du composé B. L'attaque électrophile du perchlorate de trityle sur le site 4 conduit au cation [11] ci-dessous :

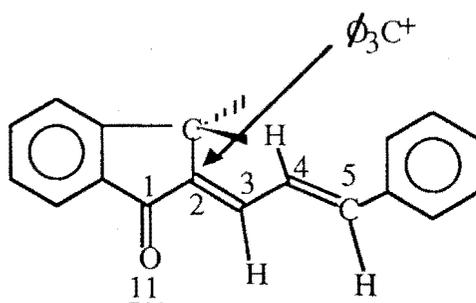


Ce cation [11] ne peut conduire au cation pyrylium 10 du fait de la rotation empêchée autour de la double liaison $C_2 = C_3$ (12).

Il le pourrait dans le cas des diénones cis-cis ; la nature trans-trans (voir structure ci-dessous et page 97) de nos diénones établies à l'aide des constantes de couplage 3J entre les protons éthyléniques en RMN du proton à haute résolution, expliquerait en partie les faibles rendements observés dans l'obtention des sels de α phenyl benzocycloalca[1, 2-b] pyrylium 10.



En outre le cation [11] peut être à l'origine d'une réaction de polymérisation cationique ce qui expliquerait la formation des composés résineux obtenus lors de la synthèse des sels de pyrylium 10. La formation du sel de pyrylium 10 implique une attaque électrophile sur le carbone-2 de la cinnamylidène cétone bicyclique. Dans notre cas, un effet stérique du ou des méthylènes des noyaux "cycloalcadiénoïques" est très probable et contribuerait à réduire sensiblement la probabilité d'attaque en ce site.



Effet stérique prévisible entre le cation ϕ_3C^+ et les Hydrogènes du groupement méthylène pour une attaque électrophile en position 2 (cas de la cinnamylidène indanone-1)

Conclusion :

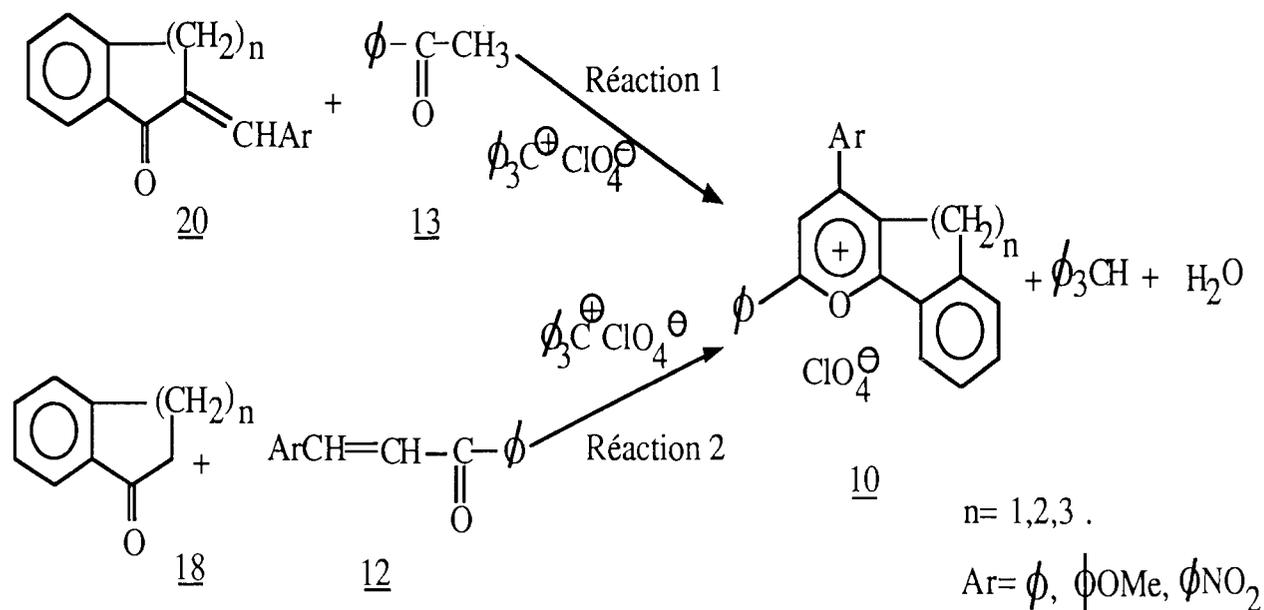
Ce travail vient confirmer ceux obtenus par N.BARRY . En outre nous montrons que la méthode de HUCKEL SIMPLE nous paraît suffisamment valable pour expliquer nos résultats. Mais les rendements en sels de pyrylium 10 étant en générale faibles pour les raisons évoquées plus haut, une autre méthode d'obtention du même type de ces sels pyrylium a été entreprise.

I.2 - Formation de perchlorates de benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium à partir du mélange de chalcones et de cétones aromatiques.

I-2.1) Les réactions mises en jeu

Dans cette méthode de synthèse nous avons adopté deux voies d'accès au cation pyrylium 10 dont les schémas réactionnels sont les suivants : (cf schéma III)

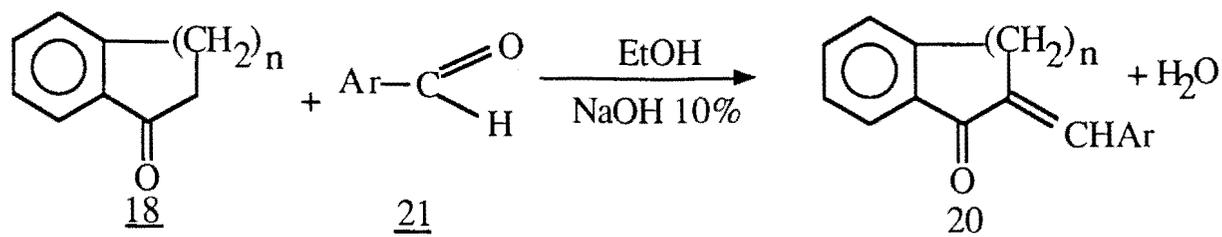
Schéma III



* Action du perchlorate de trityle sur le mélange acétophénone et de benzylidène cétone bicyclique

La synthèse de sels de type 10 consiste à mettre à reflux dans l'acide acétique un mélange de cétones α, β éthyléniques et de cétones aromatiques en présence de perchlorate de trityle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+\text{ClO}_4^-$). Les cétones α, β éthyléniques ont été obtenus par condensation aldolique entre l'aldéhyde benzoïque ou ses dérivés et les cétones aromatiques de type 18 et (13) les schémas réactionnels sont les suivants :

Schémas IV

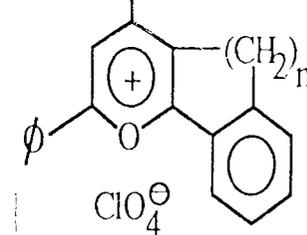


Par suite de la faible solubilité des dérivés substitués de l'aldéhyde benzoïque dans l'éthanol, la condensation entre la p-nitro benzaldehyde et des cétones aromatiques s'est effectuée en milieu acide sulfurique concentré (16) .

Les rendements obtenus dans la formation de ces cétones α, β éthyléniques généralement bons sont comprises entre 80 et 90 % pour les benzylidènes cétones bicycliques et 50 et 70 % pour les benzylidènes acétophénones. Les résultats de ces condensations ainsi que les caractéristiques physiques et spectrales des composés obtenus sont rapportés sous forme de tableau dans la partie expérimentale. Quant aux résultats de synthèse des sels de benzocycloalca [1, 2-b]-pyrylium. Ils sont consignés dans le tableau III ci-dessous. Ce tableau comporte les caractéristiques physiques (point de fusion, rendements, la RMN de proton, l'absorption I.R et l'u.v./visible de ces composés 10.

Tout comme dans la première méthode les composés obtenus sont fortement colorés et fluorescent tant à l'état solide qu'à l'état dissous.

I-2.2) Résultats expérimentaux (voir tableaux ci-dessous)

Tableau III : Perchlorates de α,γ diaryl-benzocycloalca[1,2-b] pyrylium

n	Ar	Rdt réaction 1 benzylidène + Acéto- phénone	Rdt réaction 2 chalcone + cétone bicyclique	PF	fluorescence à l'état solide et à l'état dissout	Absorption U.V./visible CH ₂ Cl ₂	Absorption I.R	RMN. du proton
1	∅	31 %	62 %	265° c	Jaune/verte	$\lambda_{max}=431\text{nm}$	$\nu_{C=C\text{py}}=1607\text{cm}^{-1}(\text{m})$	$\delta_{CH_2}=4,4\text{ ppm (S) 2H}$ $\delta_{H}=7,7\text{ ppm (9H) m}$ $\delta_{CH}=8\text{ ppm 2H m}$ $\delta_{H}=8,3\text{ ppm 4H}$
1	∅	34 %	42 %	272° c	Jaune- orangée/jaune	$\lambda_{max}=432\text{nm}$	$\nu_{C=C\text{py}}=1621\text{cm}^{-1}(\text{m})$	$\delta_{CH_3-O}=4,0\text{ ppm 3H (s)}$ $\delta_{CH_2}=4,3\text{ ppm 2H (s)}$ $\delta_{CH}=7,3\text{ ppm, 7,8 ppm}$ $7,2\text{ ppm (9H) m}$
1	∅NO ₂	41 %	24 %	303° c	Grise/verte	$\lambda_{max}=442\text{nm}$	$\nu_{C=C\text{py}}=1929\text{cm}^{-1}(\text{m})$	$\delta_{CH_2}=4,2\text{ppm 2H (s)}$ $\delta_{CH}=7,2\text{ppm}$ $)14\text{H (m)}$ $\delta_{CH}=8,2\text{ppm}$
2	∅	41 %	57 %	305° c	Jaune/bleuâtre	$\lambda_{max}=440\text{nm}$	$\nu_{C=C\text{py}}=1602\text{cm}^{-1}(\text{tF})$	$\delta_{CH_2}=3,6\text{ ppm 4H (m)}$ $\delta_{CH}=7,6\text{ppm}$ $) 14\text{H(m)}$ $\delta_{CH}=8,2\text{ppm}$
2	∅OMe	39	43 %	295° c	Orangé/jaune	$\lambda_{max}=446\text{nm}$	$\nu_{C=C\text{py}}=1619\text{cm}^{-1}(\text{m})$	$\delta_{CH_3-O}=3,8\text{ ppm (s) 3H}$ $\delta_{CH_2}=3,1\text{ ppm (m) 2H}$ $\delta_{CH_2}=3,3\text{ ppm m (2H)}$ $\delta=7,2\text{ ppm 2H (m)}$ $\delta=7,7\text{ ppm 8,2 ppm 6H (m)}$

Tableau III : suite Perchlorates de α,γ diaryl-benzocycloalca[1,2-b] pyrylium

n	Ar	Rdt réaction 1 benzylidène + Acéto- phénone	Rdt réaction 2 chalcone + cétone bicyclique	PF	Fluorescence à l'état solide et à l'état dissout	Absorption U.V/visible	Absorption I.R (KBr)	RMN du proton
2	ØNO_2	20 %	25 %	309° C	Grise/verte	$\lambda_{\text{max}}=438\text{nm}$	$\nu_{\text{C=Cpy}} = 1620\text{cm}^{-1}(\text{m})$	$\delta_{\text{CH}_2} = 3,1 \text{ ppm } 2\text{H} (\text{m})$ $\delta_{\text{CH}_2} = 3,3 \text{ ppm } 2\text{H} (\text{m})$ $\delta_{\text{CH}} = 7,2 \text{ ppm}$ ou $7,7 \text{ ppm} (\text{m}) (13 \text{ H})$
3	Ø	45 %	56 %	325°	Jaune/blêrâtre	$\lambda_{\text{max}}=430\text{nm}$	$\nu_{\text{C=Cpy}}=1599\text{cm}^{-1}(\text{tF})$	$\delta_{\text{CH}_3} = 2,7 \text{ ppm } \text{m} (6\text{H})$ $\delta = 7,5 \text{ ppm}(\text{m}) (9\text{H})$ $\delta = 8 \text{ ppm}, (\text{m}) = (5\text{H})$
3	ØOMe	55	29 %	222° C	Orangée/jaune	$\lambda_{\text{max}}=426\text{nm}$	$\nu_{\text{C=Cpy}} 1928\text{cm}^{-1} (\text{m})$	$\delta = 2,8 \text{ ppm} (\text{m}) 2\text{H}$ $\delta = 3,05 \text{ ppm}(\text{m}) 4\text{H}$ $\delta = 4,00 \text{ ppm} (\text{s}) 3\text{H}$ $\delta = 6,1 \text{ ppm}$ $\delta = 7,6 \text{ ppm} (\text{m}) (15 \text{ H})$ $\delta = 8,2 \text{ ppm}$
3	ØNO_2	26 %	47 %	273°c	Grise/verte	$\lambda_{\text{max}}=440\text{nm}$	$\nu_{\text{C=Cpy}}=1619\text{cm}^{-1}(\text{m})$	$\delta=3,3\text{p.p.m} (6\text{H}) \text{ m}$ $\delta=7,6\text{ppm}$ $(14\text{H}) \text{ m}$ $\delta=8,4\text{ppm}$

- Discussion sur les rendements

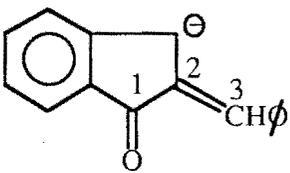
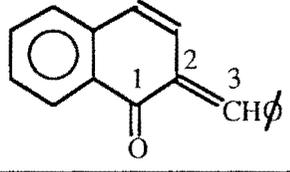
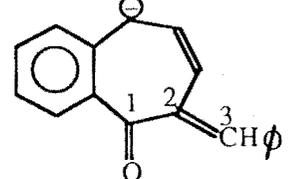
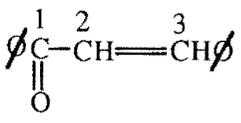
Outre la formation des cations benzocycloalca [1, 2-b] pyryliums. Ce travail vise à vérifier une hypothèse selon laquelle le rendement en sel de pyrylium 10 serait déterminé par l'addition de MICHAEL de la méthyl ou de la méthylène cétone sur la chalcone (voir mécanisme introduction p.15). Pour ce faire les deux réactions parallèles ci-dessus indiquées ont conduit à l'analyse suivante :

Selon la réaction 1

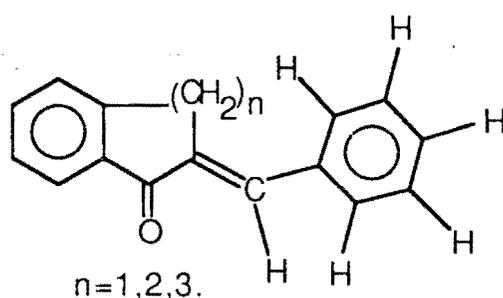
Les rendements obtenus dans la réaction 1 varient de 30 - 45 %, les meilleurs rendements étant observés avec les benzylidènes cétones bicycliques non substitués ; le reste du mélange réactionnel est constitué de composés polymères.

Afin de suivre l'évolution des rendements dans cette série, nous avons évalué la probabilité d'attaque nucléophile sur les -CH exocycliques de ces cétones éthyléniques 20. Pour cela, nous avons, par la méthode de HUCKEL SIMPLE en collaboration avec le Pr Th. Y. N'GUESSAN, calculé les indices d'attaque nucléophiles des homologues insaturés de quelques benzylidènes cétones bicycliques. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV ci-dessous.

Tableau IV : Indices de FUKUI pour une attaque nucléophile déterminés par la méthode H.M.O.simple .

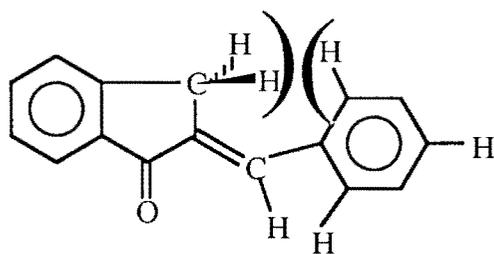
Atome considéré →	0	C ₁	C ₂	C ₃
Structure du composé ↓				
	0,943	2,104	0,419	2,77
	1,5068	2,486	0,878	5,16
	1,905	2,761	0,897	16,94
	0,573	1,468	0,619	1,476

Les résultats obtenus par ces calculs sont en accord avec ceux de la littérature (13). En effet quand on considère l'indice d'attaque nucléophile il est plus élevé sur le CH exocyclique que sur le carbone de la fonction cétone. En outre l'augmentation de l'indice d'attaque nucléophile va de pair avec celle du rendement . Ainsi par exemple c'est avec la benzylidène indanone-1 que le rendement en sels de pyrylium est le plus faible ; On observe dans ce cas l'indice d'attaque nucléophile sur le CH exocyclique le plus petit ($I = 2,77$ Rdt = 31 %). Tandis que le rendement le plus important est obtenu avec la benzylidène-benzosubérone-1 dont l'indice est de loin le plus grand dans la série ($I = 16,14$ Rdt = 45 %). Cependant les calculs de HUCKEL étant approchés (15), ils ne permettent qu'une analyse qualitative des résultats obtenus. En particulier ils ne prennent pas en compte la géométrie de la molécule (15). Ceci nous a conduit à une étude de la stéréochimie de ces benzylidènes cétones bicycliques par R.M.N. du proton. Notre analyse s'est portée essentiellement sur le déplacement chimique du CH exocyclique. En effet , il est de 7,67 ppm pour la benzylidène indanone-1, 7,8 ppm et 7,84 ppm respectivement pour la benzylidène tétralone-1 et la benzylidène benzosubérone-1. Le fort déblindage du CH exocyclique serait lié à la structure s.cis cis des deux doubles liaisons du système conjugué de la cétone α,β éthylénique (17), soit la structure générale ci-dessous.



Cet important déplacement vers les champs faibles du proton considéré pourrait être amplifié par l'effet d'anisotropie cumulée du groupement phényle du groupe acrylophenone et dans une moindre mesure du groupement benzo (17).

Si on considère maintenant le déplacement chimique relatifs du proton du CH exocyclique des benzylidènes cétones bicycliques celui de la benzylidène indanone-1 est le moins déblindé. Ceci serait dû à la structure plane du noyau cyclopentadiène (18) : en effet les hydrogènes du groupement méthylène situés dans le plan de la molécule, présenteraient un effet stérique avec ceux du groupement phényle (voir structure ci-dessous). La conséquence de ceci est que le groupement phényle subit une rotation par rapport au plan de la molécule entraînant un effet de blindage sur le proton du CH exocyclique. Par contre la benzylidène tétralone-1 avec un noyau cyclohexadiénoïque et la benzylidène benzosubérone-1 avec un noyau cycloheptadiénoïque tous deux de symétrie C_2 (18a, 18b, 18d) ont leurs méthylènes situés hors du plan de la molécule, d'où les effets stériques moins importants par rapport à ceux observés avec la benzylidène indanone-1.



Benzylidène indanone-1: effet stérique entre les hydrogènes du groupement méthylène et ceux du groupement phényle.

Ces différentes considérations nous permettent de comprendre l'évolution des rendements dans la réaction 1. En effet, on relève une augmentation de rendement quand on passe de la benzylidène indanone-1 à la benzylidène benzosubérone-1. L'addition de MICHAEL de l'acétophénone sur les benzylidènes cétones bicycliques s'effectue donc plus aisément sur un site moins encombré (cas de benzylidène benzosubérone-1) que sur un site présentant un encombrement stérique important (cas de benzylidène indanone-1). La réaction semble bien s'effectuer sous contrôle orbitalaire.

Afin de suivre l'influence des substituants électrodonneurs et électroattracteurs sur les rendements en sels de pyrylium 10, nous avons fait réagir l'acétophénone avec une série de p.méthoxy-benzylidènes cétones bicycliques soit avec une série de p-nitro benzylidènes cétones bicycliques. Les résultats attendus étaient une augmentation de rendement dans le cas du substituant électrodonneur (MeO-) (9c) et une diminution dans le cas du substituant électroattracteur (-NO₂) (9c). Pour les deux séries de composés obtenus nous avons relevé en général une baisse de rendement à une exception près. Les rendements seraient déterminés ici essentiellement par les effets stériques évoqués ci-dessus ce qui confirme encore le contrôle orbitalaire de la réaction. En outre, la plus ou moins grande facilité des benzylidènes cétones substitués à conduire à des composés polymériques que nous rencontrons en grandes quantités lors de la synthèse des cations pyrylium 10 expliquerait en partie les faibles rendements obtenus.

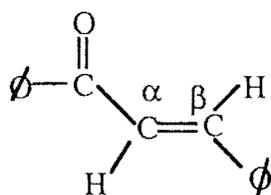
Afin d'améliorer les rendements obtenus par la réaction 1, une autre voie parallèle a été envisagée dont les résultats sont rapportés dans le paragraphe suivant :

*) Action du perchlorate de trityle sur le mélange de benzalacétophenone et cétone bicyclique

Discussion sur les rendements obtenus selon la réaction 2 et comparaison avec ceux de la réaction 1

La voie parallèle d'obtention du même cation benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium a été effectuée à partir d'un mélange de chalcone et de benzocétone, elle a conduit à des rendements situés autour de 60 % dans le cas des chalcones non substituées.

Ces rendements meilleurs que ceux obtenus lors de la réaction précédente (réaction 1) s'expliqueraient en partie par la facilité d'attaque nucléophile de l'énol des benzocétones sur la trans-benzalacétophénone du fait de la quasi absence de gêne stérique autour du carbone situé en β de la fonction cétone soit la structure ci-dessous.



L'augmentation progressive du rendement quand on passe de la benzosubérone-1 à l'indanone-1 serait liée à l'acidité relative des hydrogènes en α de la fonction cétone. En effet cette acidité décroît quand on passe d'un cycle à cinq chaînons à un cycle à 6 ou 7 chaînons (19). Notre démarche s'appuie sur les travaux antérieurs de l'équipe SIMALTY-SIEMIATYCKY (9a) qui ont établi un lien entre le rendement de sels de pyrylium obtenus à

partir de chalcones et de cétones aromatiques et l'acidité relative des hydrogènes en α des fonctions cétones aromatiques. Quand on considère maintenant les rendements en sels 10 obtenus entre les benzocétones et les chalcones substituées, ils sont en général plus faibles que ceux de la série des chalcones non substituées (40-45 %). Cependant ils sont à quelques exception près meilleurs que ceux obtenus avec la réaction 1 dans la série des benzylidènes cétones bicycliques substituées.

Des deux voies de synthèse la réaction 2 semble la mieux indiquée car conduisant à de meilleurs rendements et ce, dans un temps relativement plus court.

*Conclusion

A la lumière des résultats obtenus dans la synthèse de sels de benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium, notre hypothèse selon laquelle l'addition de MICHAEL de l'énol de la méthylène ou méthyl cétone sur la chalcone serait déterminant dans la formation des cations pyrylium 14 semble se confirmer. En effet dans la réaction 1, les meilleurs rendements en sels de pyrylium sont obtenus avec les benzylidènes-cétones bicycliques comportant une plus grande probabilité d'attaque nucléophile sur le CH exocyclique. En outre, les meilleurs rendements observés avec la réaction 2 par rapport à la réaction 1 résulteraient de la plus grande facilité d'attaque nucléophile de l'énol de la méthyle ou méthylène cétone sur les benzylidènes acétophenones.

Cette réaction de MICHAEL résulte d'une interaction entre un nucléophile mou (énol) et un électrophile mou (chalcone) ; elle serait essentiellement sous contrôle orbitalaire (13). Dans notre cas les effets

stériques étant déterminants, les calculs de HUCKEL ne peuvent rendre compte de ce type d'interaction de façon précise, aussi faudrait-il recourir à des méthodes de calcul plus sophistiquées comme par exemple les calculs Ab Initio avec interaction de configuration. Ceci permettra de confirmer l'hypothèse de travail et expliquer au mieux les rendements observés.

II- CHAPITRE II - ETUDE DES PROPRIETES SPECTRALES DE
SELS BENZOCYCLOALCA[1,2b]PYRYLIUM

II.1 - Etude de l'absorption U.V. de sels de benzocyclo- alca[1,2-b] pyrylium

II.1.1 Rappels bibliographiques

L'absorption U.V / Visible de sels de pyrylium a fait l'objet de nombreux travaux (20) par un certain nombre d'auteurs dont A.T. BALABAN (20a) et collaborateurs. SIMALTY et collaborateurs (20e, 20g), A.T. BALABAN (20a) et son équipe ont montré qu'en règle générale, que le spectre d'absorption d'un sel de pyrylium se compose de quatre bandes nommées à partir des longueurs d'ondes d'absorption les plus élevées vers les plus courtes (x, y, x', y'). Ces quatre bandes sont dûes à des transitions $\pi - \pi^*$ (9c). Une étude théorique de ces transitions a été réalisée par GHEORGHIU et A. T. BALABAN (20a). Ainsi le calcul des niveaux électroniques du cation pyrylium a été effectué soit par la méthode de HUCKEL soit par l'interaction de configuration et de répulsion intermoléculaire.

Selon ces auteurs, la configuration de l'état fondamental est $(b_2)(b_2)^2$ et celle des états excités $(b_2)(a_2)(b_2)^4$.

⁴ Selon l'hypothèse de la théorie des orbitales moléculaires l'état des électrons d'une molécule est défini par une configuration électronique qui indique le nombre d'électrons occupant les divers niveaux d'énergies*.

Le benzène selon la théorie des groupes appartient au groupe de symétrie D_{6h} ($C_6, 6C_2, C_6, \sigma_h$).

Sa configuration électronique selon la notation de MULLIKEN** est la suivante $(a_{2u})^2 (e_{1g})^4 (e_{2u})(b_{2g})$.

a_{1g} et b_{1g} : orbitales monodégénérées.

e_{1g} et e_{2g} : orbitales doublement dégenérées.

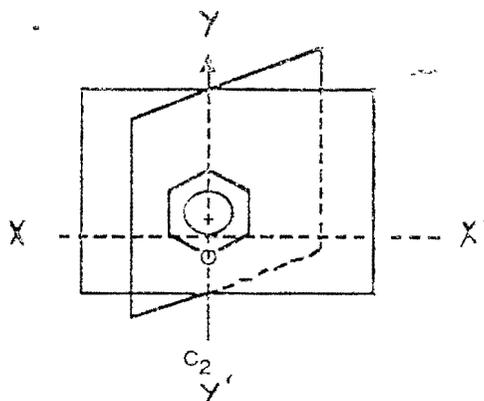
a_{2u} et e_{1g} : orbitales liantes.

e_{2u} et b_{2g} : orbitales antiliantes.

Le noyau pyrylium dérivé du benzène dans lequel un groupement méthylène est remplacé par un groupement oxonium $-^+O=$ appartient au groupe de symétrie C_{2v} (C_2, σ_v, σ_h). Il est iso- π électronique du benzène. Cette baisse de symétrie par rapport au benzène conduit dans le cas du noyau pyrylium à une levée de dégénérescence des orbitales doublement dégenérées du benzène (e_{1g}, e_{2g}). Le noyau pyrylium comporte ainsi six orbitales moléculaires distinctes. La configuration électronique selon la notation de MULLIKEN est la suivante: $(b_2)^2 (b_2)^2 (a_2)^2 (b_2)(a_2)(b_2)$.

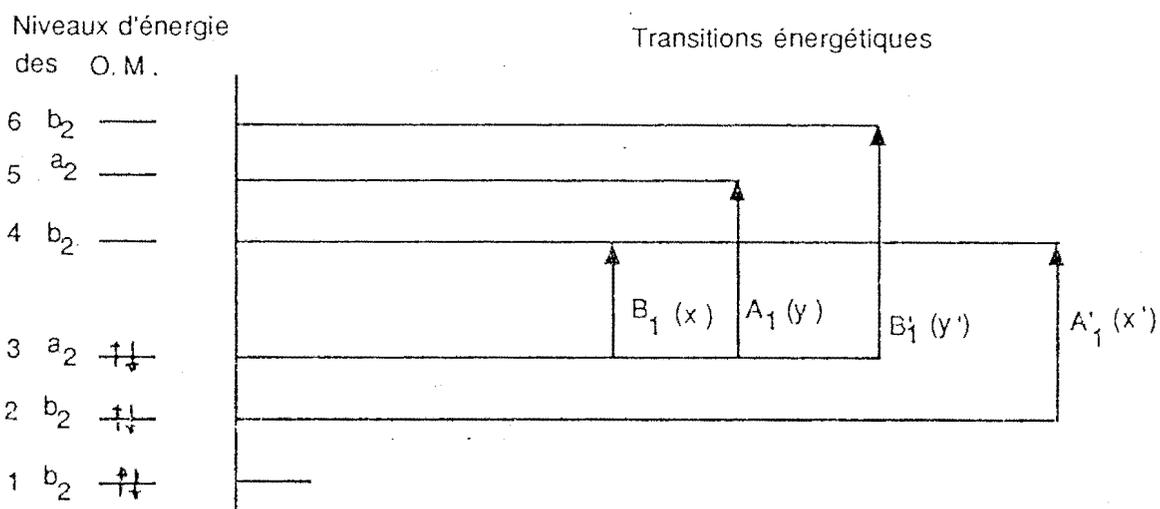
*- Communication Orale Pr G. V. OUEDRAOGO UNIVERSITE de OUAGADOUGOU

De ce qui précède les transitions énergétiques seraient les suivantes



Noyau pyrylium groupe de symétrie $C_{2v}(C_2, \sigma_v, \sigma_h)$

(note 4)



La transition correspondant à la plus grande longueur d'onde $B_1 (\pi - \pi^*)$ correspondrait à une polarisation selon l'axe XX' de la molécule : c'est la bande x . La seconde transition $A_1 (\pi - \pi^*)$ correspondrait à une polarisation selon l'axe YY' et correspond à la bande y .

- D. S. SCHONLAND "La symétrie moléculaire" GAUTHIER-VILLARS EDITEUR (1971).

** F.A COTTON Applications de la théorie des groupes à la chimie" DUNOD PARIS (1968).

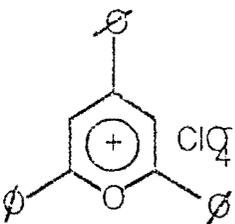
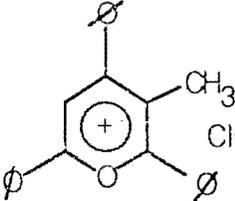
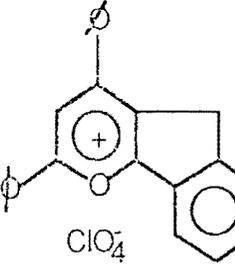
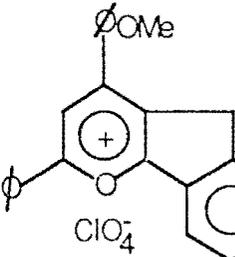
Les transitions de $a \rightarrow b$ et $b \rightarrow b$ d'énergie plus élevées polarisées respectivement selon l'axe YY' et XX' donne les états respectifs B'_1 et A'_1 correspondant respectivement à la bande x' et y' . La transition $n \rightarrow \pi^*$ n'a jamais été observée dans les sels de pyrylium, parcequ 'interdite par la règle de sélection. Entre outre deux électrons non liants de l'oxygène participant à l'aromaticité de la molécule, la transition $n \rightarrow \pi^*$ pourrait nécessiter une énergie assez grande de ce fait être masquée par les bandes de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (9b).

De façon générale le spectre électronique des sels de pyrylium est influencé par la nature des substituants sur l'hétérocycle..En effet les substituants en position 2 et 6 influent particulièrement sur la position des bandes x et x' . Un substituant en 4 influent à la fois sur les bandes y et y' celles-ci étant polarisées selon l'axe YY' . Les substituants en position 3 et 5 influent à la fois sur les bandes x , x' , y et y' (9b).

Nous avons enregistré les spectres UV/visible de nos composés en solution dans l'acide acétique et dans le chlorure de méthylène avec un spectrographe Perkin ELMER 550S. Les solvants utilisés chlorure de méthylène et acétique sont transparents jusqu'à 222 nm et 240 nm respectivement. Ceci nous a permis d'observer la bande y' des perchlorates 10 dans certains cas. La très faible solubilité de nos composés dans les solvants sus-cités (les plus disponibles sur place) ne nous a pas permis de déterminer les coefficients d'extension molaire ϵ de ces composés. Ainsi notre étude se portera essentiellement sur l'évolution relative des bandes x et y (bande de plus forte intensité d'absorption) en fonction des divers substituants sur le noyau pyrylium et en fonction du solvant utilisé. Quant à la bande x' apparaissant pour certains composés sous forme d'épaulement et dont la longueur d'onde

d'absorption est difficile à situer avec précision ; elle fera l'objet d'une étude ultérieure avec un spectrographe comportant une fonction dérivée seconde afin d'en préciser la position exacte . Les résultats de cette étude sont consignés dans les trois tableaux ci-dessous. Le tableau V_a rapporte les longueurs d'onde d'absorption U.V / Visible de sels α , γ diaryl benzocycloalca [1, 2 -b] pyrylium et celle du perchlorate de méthyl-3 triphényl 2, 4, 6 pyrylium. Les longueurs d'ondes d'absorption U.V / visible des perchlorates de benzocycloalca -[1, 2 - b] du tableau V_b ont été rapportées afin d'étayer l'étude de l'absorption U.V / visible des sels de pyrylium 10 du tableau V_a. Quant au tableau V_c, il regroupe les longueurs d'ondes des bandes d'absorption de perchlorates α phenyl benzocycloalca [1, 2 - b] pyrylium ; dans le même tableau est rapporté celles du perchlorate de diphényl 2,6-pyrylium et du perchlorate de méthyl-3 diphényl 2,6-pyrylium à titre de comparaison.

Tableau Va : Absorption UV / visible de perchlorates de α,γ diaryl-benzocycloalaca [1,2-b] pyrylium

N°	Structure du composé	Solvants	Bandes d'absorption U.V / visible				
			x	y	x'	y'	
14A (20e)		AcOH CH ₂ Cl ₂	408 nm 422 nm	360 nm 372 nm	274 nm 284 nm	-- 236 nm	
14 B (20g)		AcOH CH ₂ Cl ₂	390 nm 398 nm	350 nm 362 nm	270 nm 280 nm	-- 240 nm	
10 a		AcOH CH ₂ Cl ₂	422 nm 431 nm	360 nm 366 nm	300 nm 310 nm	282 nm 256 nm	
			x	+	y	x'	y'
10 b		AcOH CH ₂ Cl ₂		420 nm 432 nm	272 nm 307 nm	-- 240nm	

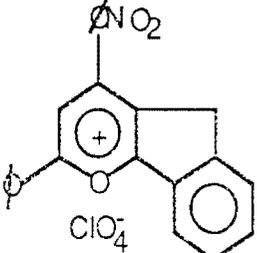
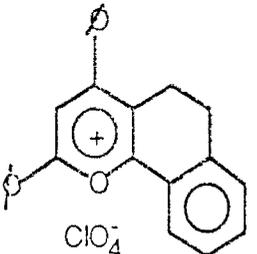
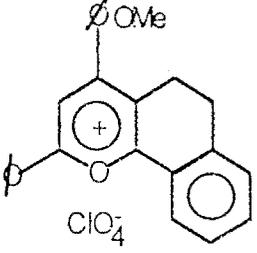
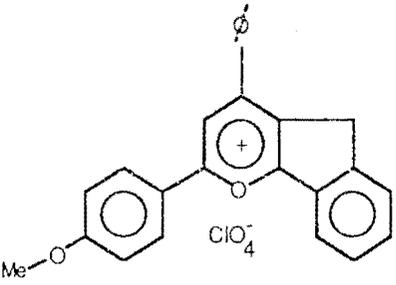
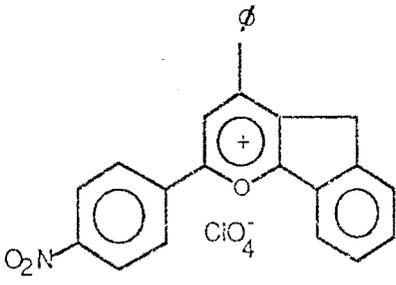
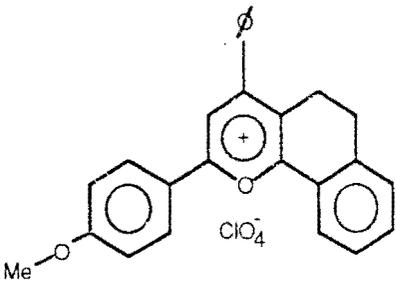
10c		AcOH CH ₂ Cl ₂	422 nm 442 nm	342 nm 330 nm	334 nm 304 nm	259 nm 256 nm
10d		AcOH CH ₂ Cl ₂	428 nm 440 nm	359 nm 362 nm	306 nm 338 nm	
			x	+ y	x'	y'
10e		AcOH CH ₂ Cl ₂	424 nm 446 nm		324 nm 330 nm	252 nm 298 nm

Tableau Va (suite)

N°	Structure du composé	Solvants	Bandes d'absorption U.V / visible			
			x	y	x'	y'
10 f		AcOH CH ₂ Cl ₂	438 nm 452 nm	316 nm 326 nm	292 nm 304 nm	266 nm 256 nm
10 g		AcOH CH ₂ Cl ₂	418 nm 430 nm	340 nm 360 nm	276 nm 302 nm	- 244 nm
			x + y		x'	y'
10 h		AcOH CH ₂ Cl ₂	416 nm 424 nm		264 nm 300 nm	- 250 nm
			x	y	x'	y'
10 i		AcOH CH ₂ Cl ₂	428 nm 440 nm	320 nm 324 nm	-- 304 nm	-- 250 nm

Tableau Vb

N°	Structure du composé	Solvants	Bandes d'absorption UV/visible			
			x	y	x'	y'
10j		CH ₂ Cl ₂	458 nm	350 nm	300 nm	280 nm
10k		CH ₂ Cl ₂	424nm	360 nm	310 nm	282 nm
10l		CH ₂ Cl ₂	478 nm	368 nm	316 nm	256 nm

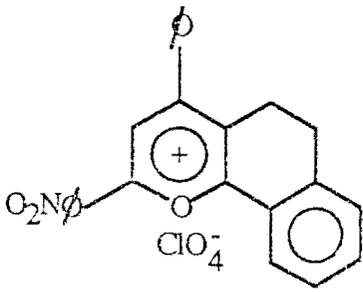
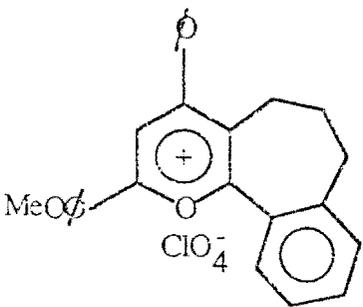
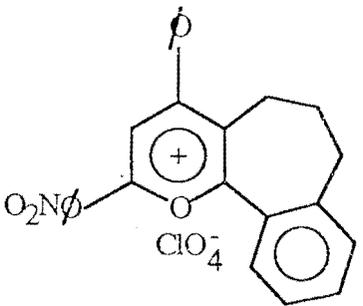
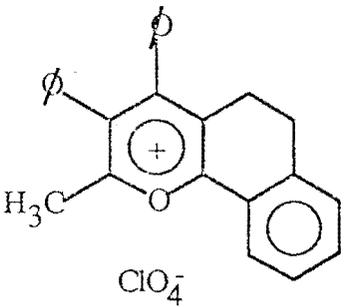
<u>10m</u>		CH ₂ Cl ₂	424 nm	360 nm	310 nm	282 nm
<u>10n</u>		CH ₂ Cl ₂	436 nm	358 nm	318 nm	286 nm
<u>10o</u>		CH ₂ Cl ₂	408 nm	326 nm	277 nm	248 nm
<u>10p</u>		CH ₂ Cl ₂	428 nm	375 nm	295 nm	256 nm

Tableau Vc

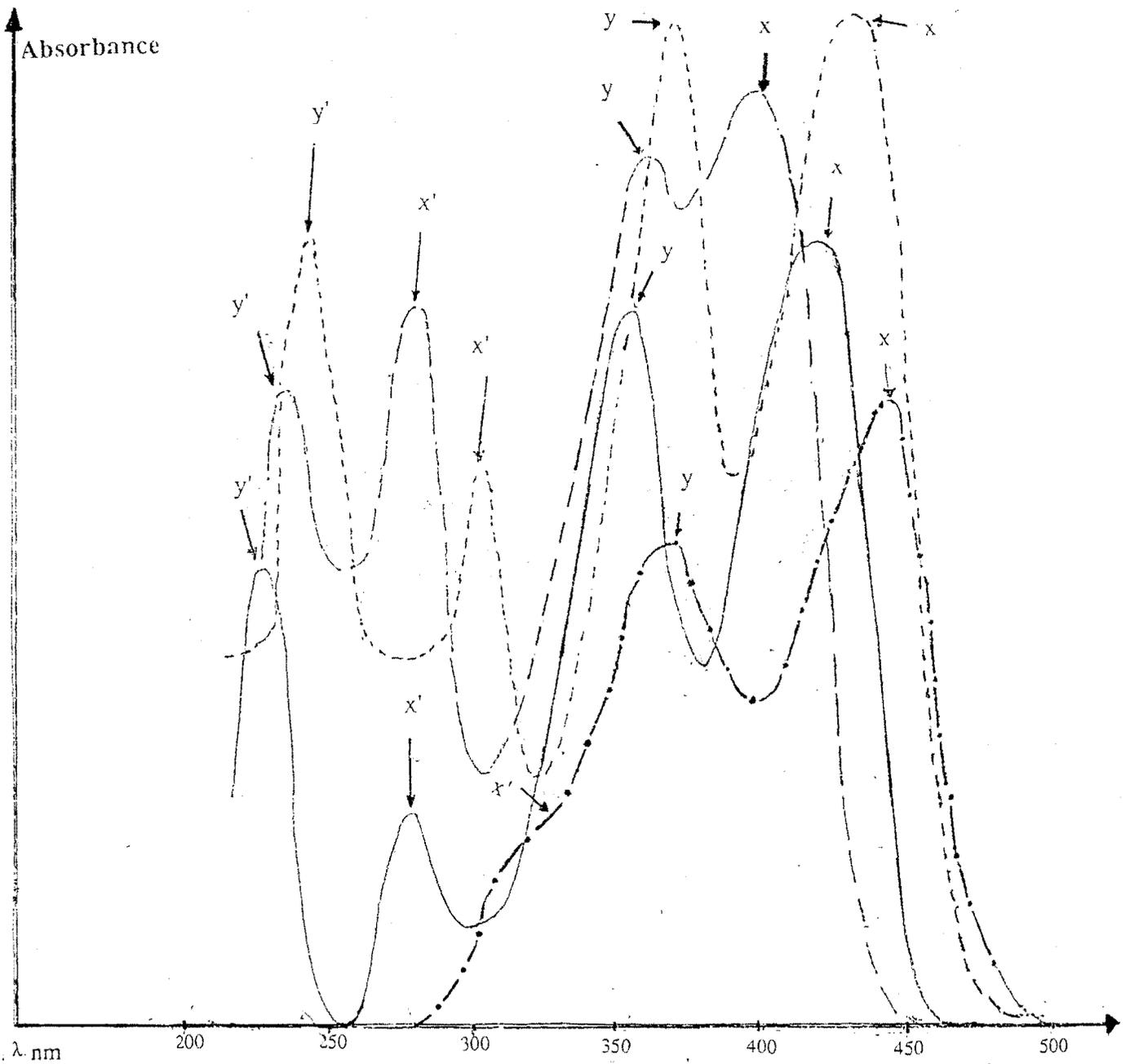
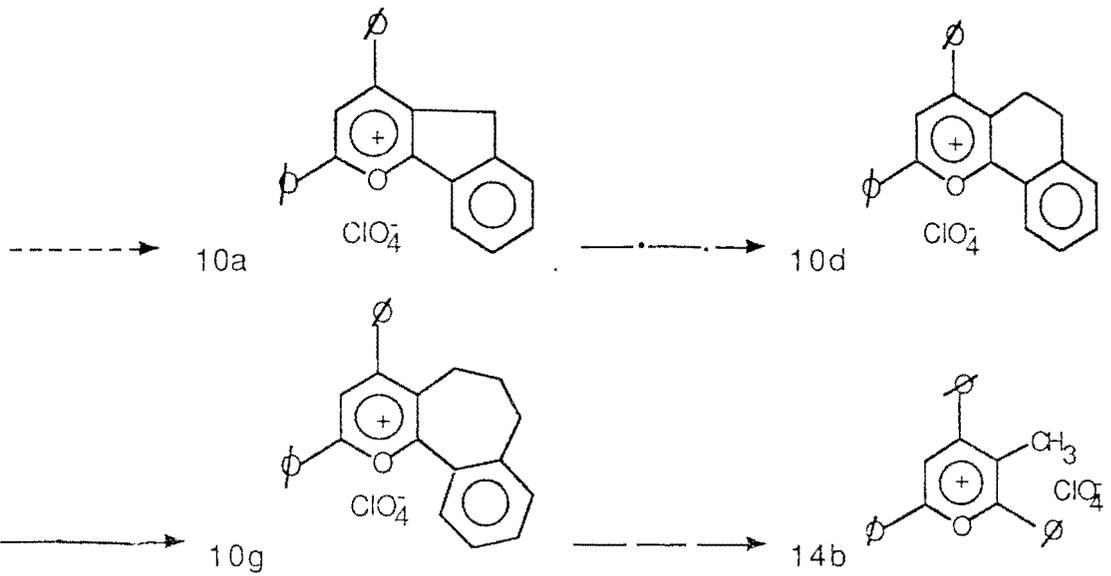
N°	Structure du composé	Solvants	Bandes d'absorption UV/visible			
			x	y	x'	y'
1A'		AcOH CH ₂ Cl ₂	412 nm 438 nm	324 nm 322 nm	276 nm 266 nm	- 252 nm
1B'		AcOH CH ₂ Cl ₂	427 nm 440 nm	316 nm 320 nm	288 nm 294 nm	250 nm 270 nm
10α		AcOH CH ₂ Cl ₂	403 nm 412 nm	358 nm 366 nm	280 nm 272 nm	- 240 nm
10β		AcOH CH ₂ Cl ₂	428 nm 444 nm	312 nm 408 nm	276 nm 296 nm	- 274 nm
10γ		AcOH CH ₂ Cl ₂	398 nm 422 nm	300 nm 320 nm	280 nm 292 nm	254 nm 262 nm

II-1 2.) - Absorption U.V/ visible de perchlorates α, γ diaryl-benzocycloalca [1, 2 -b] pyrylium .

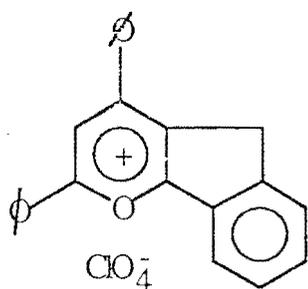
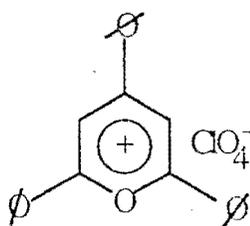
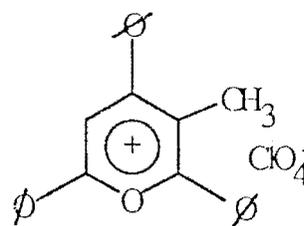
D'une façon générale quand on considère l'absorption des perchlorates α, γ diphenyl benzocycloalca [1, 2 -b] pyrylium, on a un spectre semblable à celui du perchlorate de méthyl-3 triphényl 2,4,6 pyrylium 14B quelle que soit la taille du noyau "cycloalcadiénoïque" (voir figure I ci-dessous p. 55). Les bandes x et y se recouvrent partiellement quels que soit le sel de pyrylium considéré.

Similitude des spectres UV/visible de perchlorates α, γ diaryl benzocycloalca [1,2-b]-pyrylium avec celui du perchlorate de méthyl-3 triphényl 2,4,6-pyrylium

Figure I



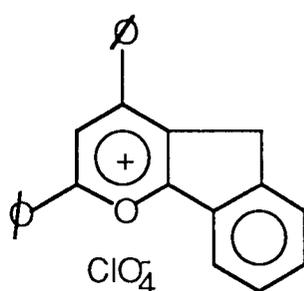
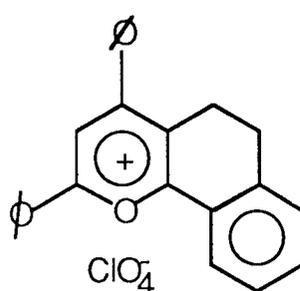
Selon une étude réalisée par SHADHANA TRIPATI (20h) sur l'absorption électronique des sels de pyrylium de type 10, l'effet de blocage du cycle pyrylium par les noyaux "cycloalcaladiénoïques" conduit à un déplacement bathochrome de la bande λ_x par rapport aux composés où les groupements phényles peuvent tourner librement autour du noyau pyrylium. Dans notre cas, l'examen de la position de la bande λ_x de 10 par rapport au composé 14B ou 14A conduit à la même conclusion. Ainsi par exemple les écarts de longueur d'onde entre la bande λ_x de 14B et celui de α, γ diphényl indeno [1, 2-b] pyrylium 10a

10aCH₂Cl₂: $\lambda_x = 431\text{nm}$ $\lambda_y = 366\text{nm}$ 14A $\lambda_x = 422\text{nm}$ $\lambda_y = 372\text{nm}$ 14B $\lambda_x = 398\text{nm}$ $\lambda_y = 362\text{nm}$

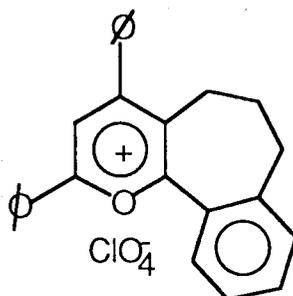
sont dans le chlorure de méthylène de 33 nm et de 32 nm dans l'acide acétique. Dans le chlorure de méthylène l'écart $\Delta\lambda_x$ entre 10a et 14A est de 11nm alors qu'il est de 20 nm dans l'acide acétique.

Quand on considère maintenant la position de la bande λ_y des perchlorates 10 par rapport au même composé de référence 14B on relève un léger déplacement bathochrome de cette bande. Ainsi l'écart de longueur d'onde entre les bandes λ_y de 14B et 10a est de 10 nm dans l'acide acétique et seulement de 4 nm dans le chlorure de méthylène.

Par ailleurs, à l'examen de la position relative des bandes x et y des perchlorates de α,γ diphenyl benzocycloalca[1, 2-b] pyrylium on relève dans le cas de la bande x, un effet bathochrome quand on passe du perchlorate α,γ diphenyl indeno [1, 2-b]-pyrylium au perchlorate α,γ diphenyl chromenylium 10d.

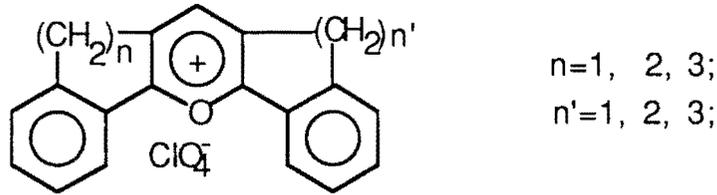
10a10d

L'écart dans le cas du chlorure de méthylène est de 15 nm et 6 nm dans l'acide acétique. Par contre quand on passe du composé 10 d au perchlorate de α,γ diphenyl benzocyclohepta [1, 2 - b] pyrylium 10g de structure ci-dessous,

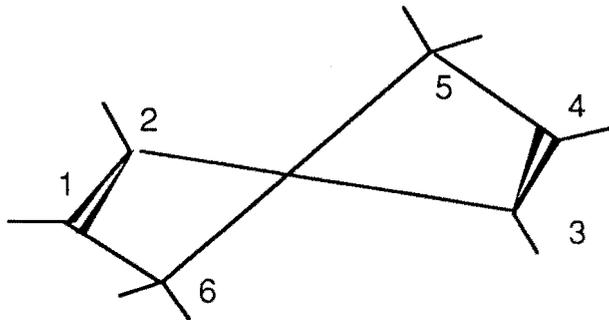
10g

c'est plutôt un déplacement hypsochrome de la bande x qu'on observe. L'écart $\Delta\lambda_x$ dans ce cas est de 15 nm dans le chlorure de méthylène. Cette disparité de l'absorption des sels de benzocycloalca [1,2- b]pyrylium 10 g a été soulignée

par SHADHANA TRIPHATI (20h) dans une étude de l'absorption électronique de perchlorates de pyrylium à structure totalement bloquée de formule générale ci-dessous.

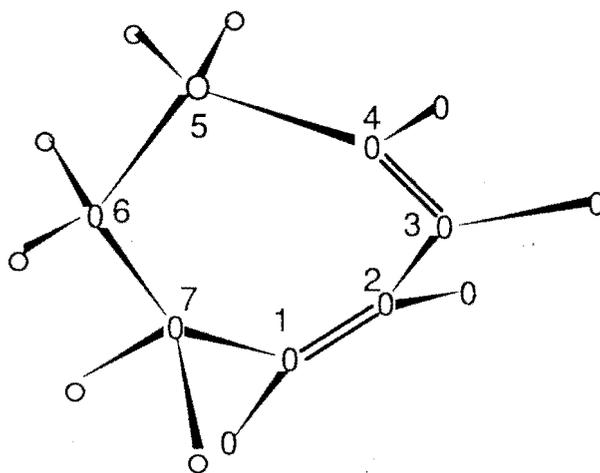


Selon cet auteur, le déplacement hypsochrome de la bande du composé 10g par rapport à celle du composé 10d serait lié à la géométrie non coplanaire du noyau cycloheptadiène des perchlorates du type 10g. Nous abondons dans le même sens tout en proposant une symétrie pour ces noyaux cycloalcadiénoïques sur la base des études effectuées par plusieurs auteurs sur la structure des noyaux cycloalcadiènes-1,3. En effet, pour ces auteurs, le noyau cyclohexadiène-1,3 a une conformation de symétrie C_2 , (18a, 18b) les deux doubles liaisons formant un angle dièdre de 18° entre elles ; d'autres proposent un angle dièdre plus faible de 10° (18a) .

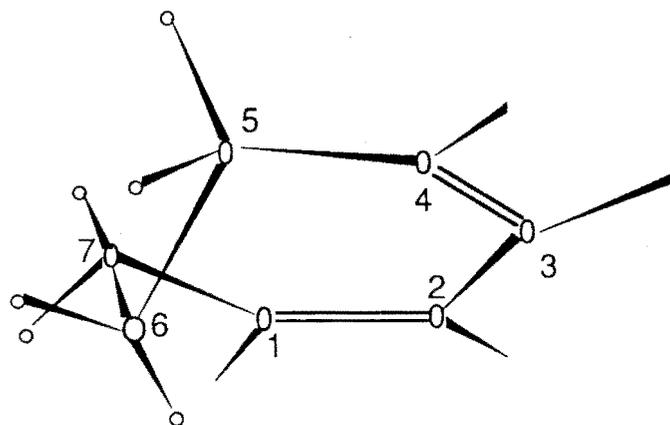


Noyau cyclohexadiène-1,3 de symétrie C_2 Angle dièdre entre $C_1 = C_2$ et $C_3 = C_4$: 18° (18a, 18b 18d)

Pour le noyau cycloheptadiène deux types de conformation semblent se dégager : un conformère de symétrie C_s dans lequel tous les atomes de carbones sont situés dans le même plan excepté un seul (carbone 6 voir schéma ci-dessous) qui forment un angle de 72° avec le plan des 6 autres atomes (18b 18c) . Un autre conformère de symétrie C_2 où les deux doubles liaisons du noyau cycloheptadiène forment un angle dièdre de 40° entre elles , est suggéré par d'autres auteurs (18a) .



Conformère C_s du noyau cycloheptadiène-1, 3 : angle dièdre entre les deux doubles liaisons $C_1 = C_2$ et $C_3 = C_4$: 0° (18b,18c)



conformère C_2 du noyau cycloheptadiène-1,3 : angles dièdres entre les deux doubles liaisons Π $C_1 = C_2$ et $C_3 = C_4$: 40° (18a,18b 18d)

C'est cette dernière structure qui nous paraît la mieux indiquée pour expliquer le déplacement hypsochrome de la bande λ du perchlorate benzocyclohepta[1, 2 - b] -pyrylium 10 g, par rapport à celle du perchlorate de chromenylium 10 d. En effet, l'interaction de conjugaison entre les deux doubles liaisons d'une molécule est maximale quand elles sont situées dans le même plan (20a). Cette interaction de conjugaison a pour conséquence une diminution de l'énergie d'excitation de la molécule entraînant un déplacement bathochrome de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi dans le cas du perchlorate de benzocyclohepta [1, 2 -b] pyrylium 10g, l'angle dièdre étant plus élevé que celui du composé 10d expliquerait le déplacement bathochrome de la bande λ du composé 10 d par rapport à celle du composé 10g.

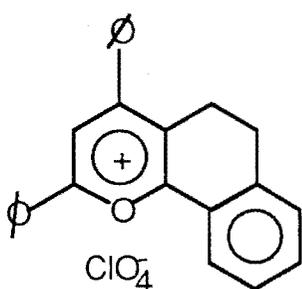
Cependant cette approche semble défailante quand on considère la position de la bande λ de 10a par rapport à celle de 10d. En effet, le noyau "cyclopentadiénoïque" de structure plane (18) contenu dans celle du composé 10a, devrait en principe induire un déplacement bathochrome plus important de la bande λ de 10a par rapport à celle du composé 10d : les deux doubles liaisons du noyau "cyclopentadiénoïque" étant coplanaires alors que celles du noyau "cyclohexadiénoïque" contenues dans le composé 10d forment entre elles un angle dièdre de 18° (18a,18b).

Ceci met en évidence l'insuffisance de ne prendre en compte que la coplanéité des deux doubles liaisons dans l'explication de l'absorption U.V / visible des perchlorates de benzocycloalca [1, 2 - b] pyrylium. Cette variation de la position relative de la bande λ des perchlorates 10 est cependant en parfait accord avec celle relevée par certains auteurs dans l'étude structurale

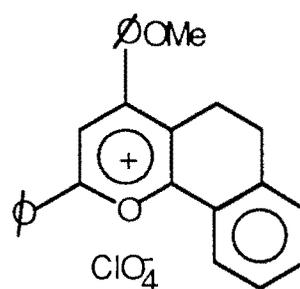
des noyaux cycloalcadiènes. Ainsi dans le cyclohexane, les longueurs d'onde maximales de la bande de transition π - π^* du cyclopentadiène, cyclohexadiène et cycloheptadiène se situent respectivement à 239 nm, 252 nm et 236nm (18b) . Ces auteurs ont suggéré sans l'étudier l'influence possible des angles internes des noyaux cycloalcadiènes dans U.V / visible de ces composés. Une telle étude, si elle était réalisée pourrait permettre de rendre compte de la position relative de la bande x des perchlorates 10 ; la bande y quant à elle est très peu influencée quand on passe d'un sel de α , γ diphenyl benzocycloalca [1, 2 -b] pyrylium contenant un noyau cyclopentadiène à un sel de benzocyclohepta [1, 2 -b]pyrylium. Ce n'est plus le cas pour cette bande quand on substitue l'hydrogène en para sur le phényle en position γ par un groupement électrodonneur (MeO -) ou par un groupement électroattracteur (-NO₂).

- Cas d'un substituant électrodonneur (MeO-)

Quand on passe du perchlorate de α , γ diphenyl- chromenylium 10d (voir structure ci dessous) au perchlorate α phenyl, γ p.anisyl- chromenylium 10e

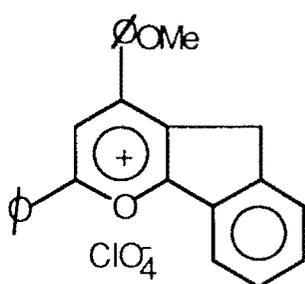
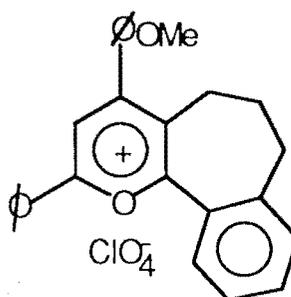


10d



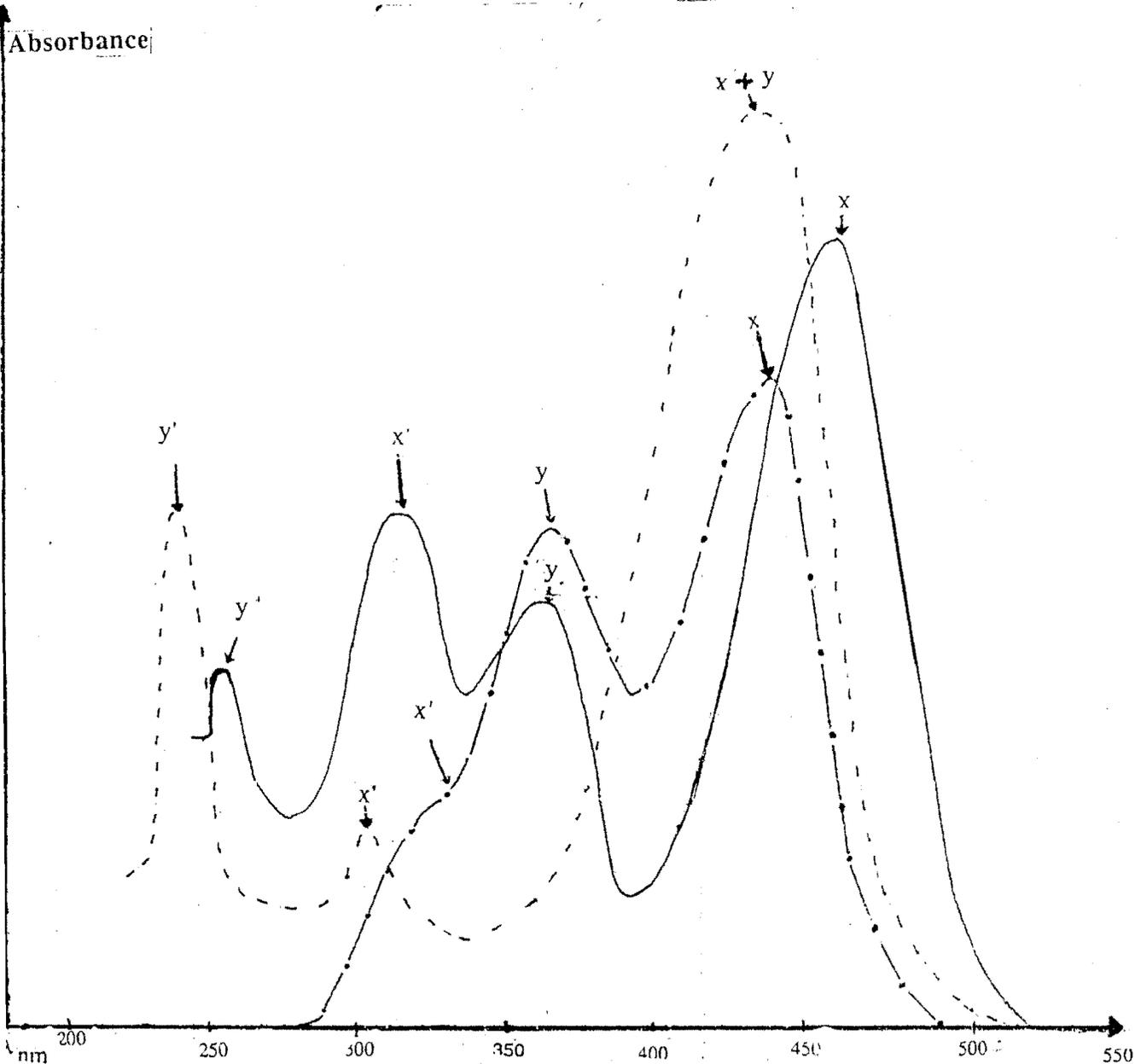
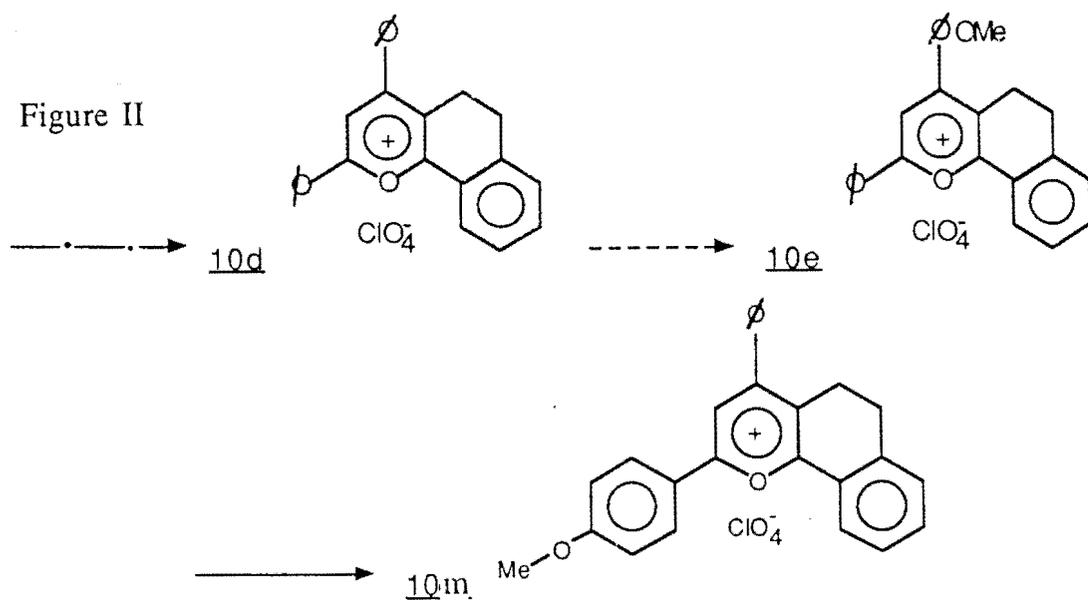
10e

nous observons trois maxima d'absorption dans le chlorure de méthylène. Le maximum situé à 440 nm correspondrait à la bande (x + y) , la bande y ayant subi un effet bathochrome tel que les deux bandes x et y se recouvrent totalement d'où l'effet hyperchrome de cette bande (voir figure II ci-dessous p.63) . Ainsi l'écart de longueur d'onde entre la bande y de 10d et celle de 10e est de 80 nm . Ce déplacement bathochrome de la bande y s'observe aussi dans le cas des composés 10b et 10h qui comportent en position γ sur le noyau pyrylium un groupement p.anisyle.

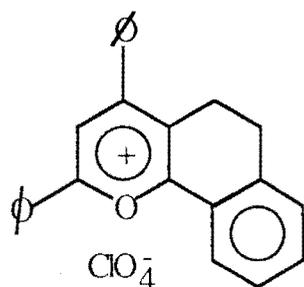
10b10h

Effet bathochrome du groupement méthoxy sur les bandes x et y de perchlorates de α,γ diaryl benzocycloalca[1,2-b]pyrylium

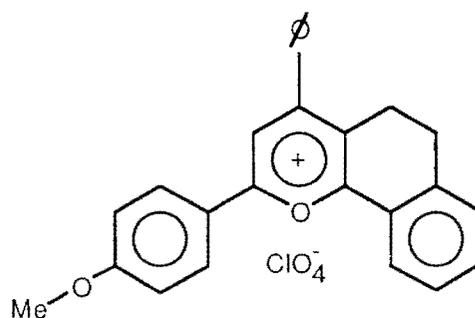
Figure II



L'influence du substituant électrodonneur MeO- en γ sur la position de la bande y est corroborée par le déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la bande x quand la substitution par le groupement p-anisyle a lieu en position α (figure II p 63). En effet dans ce cas précis, quatre maxima d'absorption distincts sont présents dans le spectres des perchlorates benzocycloalca [1, 2 -b] pyrylium 10. Ainsi par exemple dans le chlorure pour le composé 10o

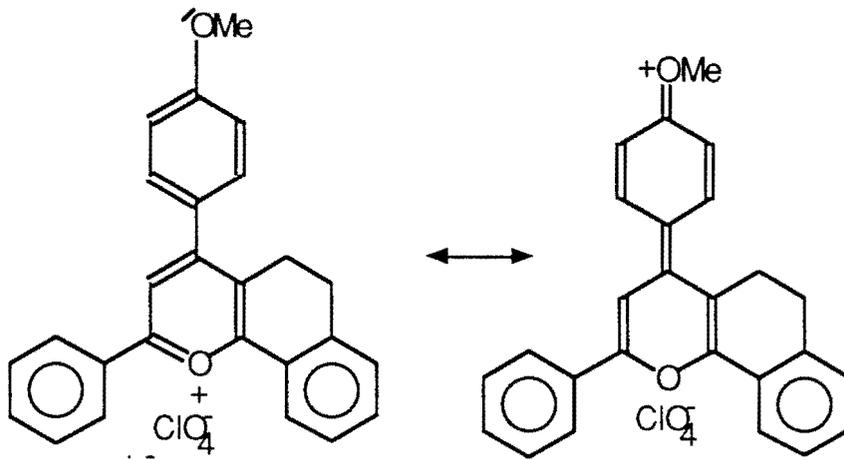
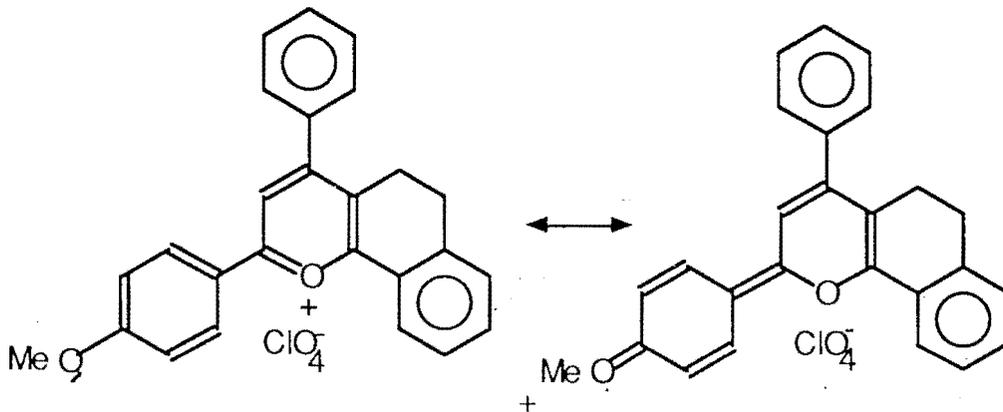
10d

CH₂Cl₂: $\lambda_x=440\text{nm}$

10e

$\lambda_x=478\text{nm}$

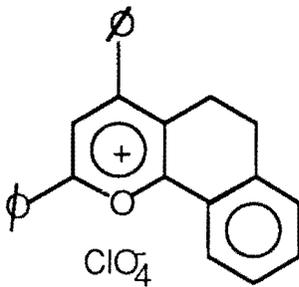
la bande à plus grande longueur d'onde (bande x) se situe à 478 nm soit un écart $\Delta\lambda$ avec la bande x du composé 10 d de 38 nm (voir figure II p. 63). Ainsi l'effet bathochrome induit par le substituant MeO est plus important sur la bande y que sur la bande x. Ce phénomène s'expliquerait par une meilleure délocalisation en position γ qu'en position α des perchlorates benzocycloalca [1, 2 - b] pyrylium (9c). Cette délocalisation peut s'expliquer dans les cas des composés 10l et 10e par l'existence des structures mésomères ci-dessous.

10e10l

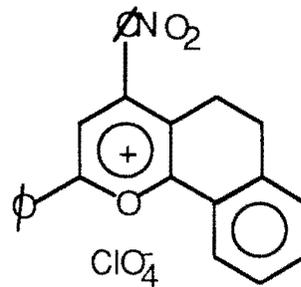
- cas d'un substituant électroattracteur -NO₂

Quand le groupement phényle en position 4 sur le noyau pyrylium des composés 10 est substitué par un groupement p-nitrophényle, on observe quatre maxima d'absorption dans le chlorure de méthylène (CH₂Cl₂). La bande x subit un léger déplacement vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la bande x des composés non substitués. Par contre la bande y subit un important déplacement hypsochrome et hypochrome par rapport à celle des perchlorates de α, γ diphényl benzocycloalca [1, 2 -b] pyrylium (voir figure

III p 68.). Ainsi par exemple en passant du perchlorate de α, γ diphényl chromenylium 10d au perchlorate de α phényl γ p-nitrophényl chromenylium 10f,

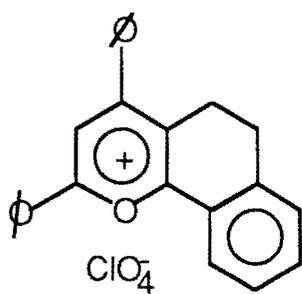
10d

CH_2Cl_2 : $\lambda_x=440\text{nm}$; $\lambda_y=362\text{ nm}$

10f

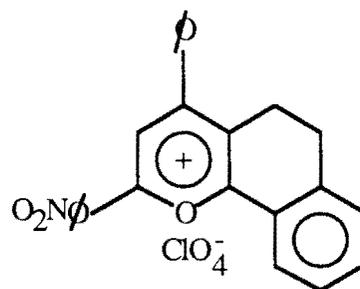
$\lambda_x=452\text{ nm}$; $\lambda_y=326\text{nm}$

(voir figure III ci-dessous p.) le déplacement bathochrome de la bande x dans le Chlorure de méthylène est de 12 nm tandis que l'on observe un déplacement hypsochrome de la bande y de 36nm. Il faut noter aussi un effet hypochrome sur la bande x et y de 10 f, cet effet étant plus important pour la bande y que sur la bande x. Quand le groupement phényle en α des perchlorates de α, γ diphényl benzocycloalca[1,2-b] pyrylium 10 est substitué par un groupement p.nitrophényle, c'est autour de la bande x de subir un effet hypsochrome et hypochrome (voir figure III page 68) par rapport à la bande x des perchlorates de α, γ diphényl benzocycloalca[1, 2-b]-pyrylium. Ainsi par exemple l'écart $\Delta\lambda$ entre la bande x du perchlorate de α, γ diphenyl chromenylium 10d et celle du perchlorate de α p-nitrophényl, γ phényl-chromenylium 10q dans le chlorure de méthylène est de 16nm. L'effet hypsochrome induit par le groupement nitro est donc plus important sur la bande y que sur la bande x.

10d

CH_2Cl_2 : $\lambda_x = 440\text{nm}$

$\lambda_y = 362\text{nm}$

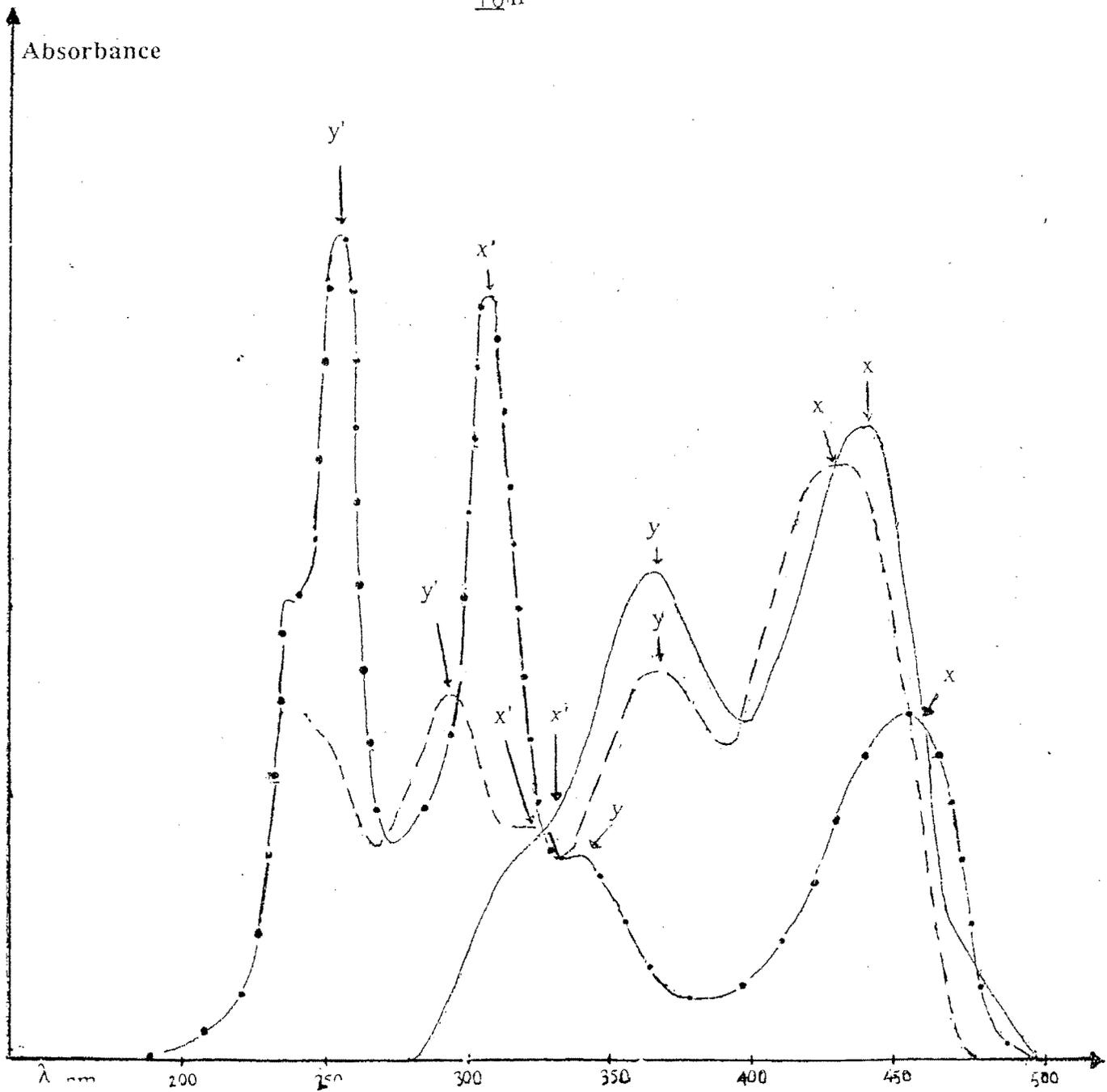
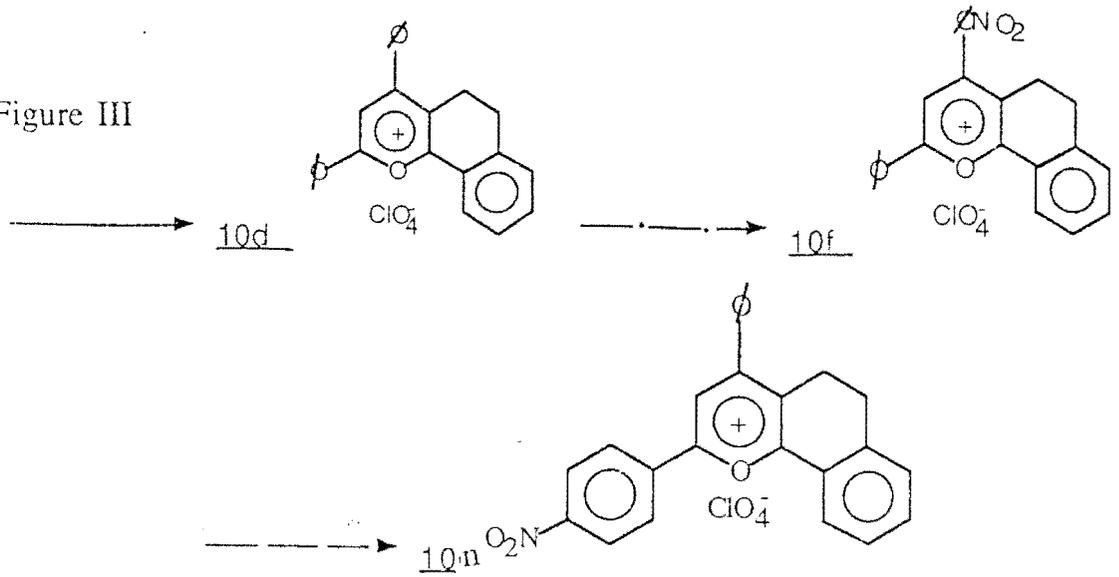
10m

$\lambda_x = 424\text{nm}$

$\lambda_y = 360\text{nm}$

Effet hypsochrome et hypochrome du groupement nitro sur les bandes x et y de perchlorate de α,γ diaryl- benzocycloalca[1,2-b] pyrylium

Figure III

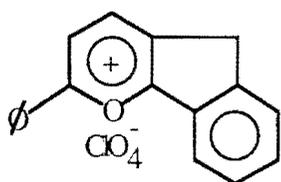


Après l'étude de l'influence des substituants aryles en position α, γ sur les bandes x et y de perchlorates de benzocycloalca[1,2-b] pyrylium, celui induit par l'absence d'un substituant sur le noyau pyrylium en position γ a conduit à l'étude de l'absorption U.V / Visible des sels de α phényl benzocycloalca[1,2-b] pyrylium .

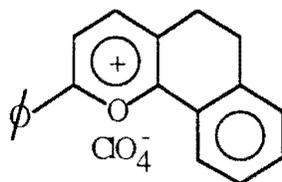
II-1.3. - Absorption électronique de sels de α phényl benzocycloalca[1,2-b] pyrylium

Quand on considère l'absorption des sels de α phényl chromenylium 10 β et α phényl benzocyclohepta[1,2-b]- pyrylium 10 γ , on relève que l'allure du spectre d'absorption U.V/ visible est similaire à celle du sel méthyl-3 diphenyl 2,6 pyrylium .En effet pour ces composés, la bande x a subi un effet hyperchrome important tandis que la bande y par suite de l'absence de substituant aryle en position γ s'est déplacée vers les faibles longueurs d'onde et se situe autour de 312nm soit un écart d'environ 50 nm d'avec la bande y des perchlorates de α, γ diphenyl benzocycloalca[1,2-b]-pyrylium .Cette bande a subi également un effet hypochrome assez important (voir figureIV p. 71). Quant à l'allure du spectre du perchlorate de α phényl indeno[1,2-b] pyrylium elle est similaire à celle des perchlorates de α, γ diphenyl benzocycloalca[1,2-b]-pyrylium : en effet pour ce composé, les bandes x et y se recouvrent partiellement et sont presque d'égale intensité (voir figureIV page 73) . Par ailleurs la position relative de la bande x des perchlorates de α, γ phényl benzocycloalca [1, 2 -b] pyrylium est similaire à celle des perchlorates de α, γ diphenyl benzocycloalca [1, 2- b] pyrylium.

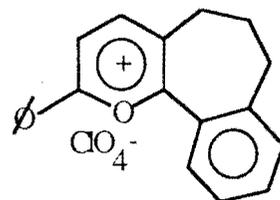
Ainsi on a un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la bande λ quand on passe du composé 10α au composé 10β tandis que c'est un déplacement hypsochrome de cette bande qu'on observe quand on passe de 10β à 10γ .

 10α

CH_2Cl_2 : $\lambda_x = 422\text{nm}$

 10β

$\lambda_x = 444\text{nm}$

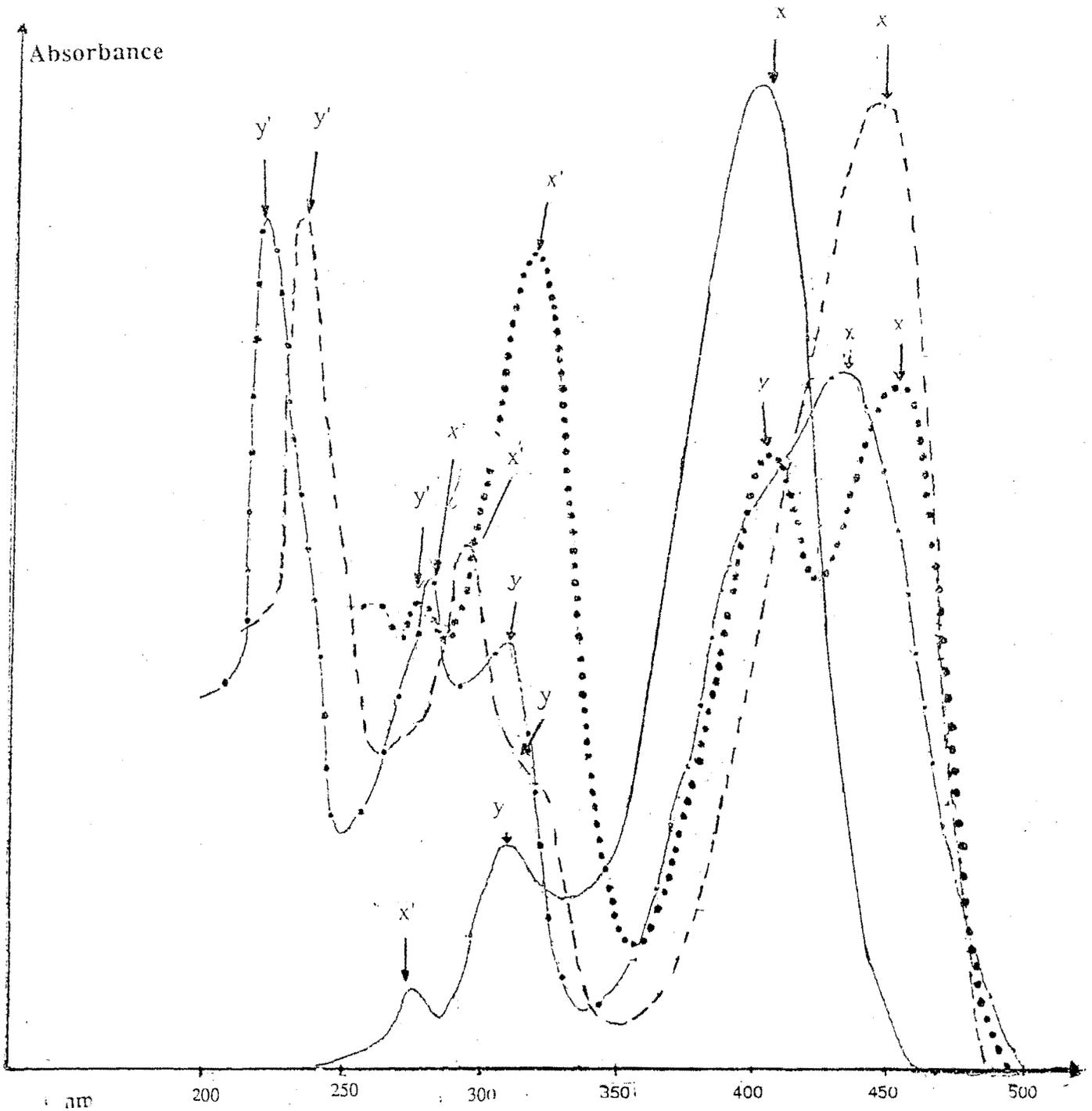
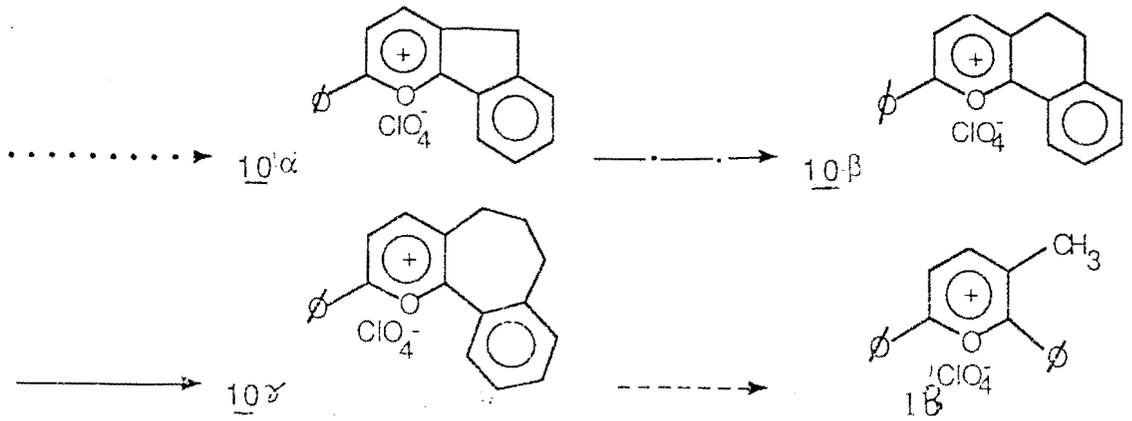
 10γ

$\lambda_x = 412\text{nm}$

Cette disparité de l'absorption de ces sels de pyrylium 10 serait liée à la géométrie des noyaux cycloalcadiènes (18h). Cette géométrie, si elle était déterminée dans le cas précis des perchlorates 10 par toute autre méthode spectroscopique et si elle était prise en compte dans un calcul de transitions électroniques, pourrait permettre de mieux expliquer l'absorption électronique de ces composés. Ceci nous a amené dans un premier temps, à suivre l'influence de la partie cycloalcadiénoïque sur la position des carbones du noyau pyrylium des perchlorates 10 en RMN du carbone-13. Avant d'aborder ce volet, il nous a paru indispensable de souligner l'influence de la nature du solvant sur la position des bandes des sels de pyrylium 10 .

Similitude des spectres U.V.:/ visible de perchlorates de α phényl-benzocycloalca[1,2-b] pyrylium avec celui du perchlorate de méthyl-3-diphényl-2,6 pyrylium.1

Figure IV



II-1.4 - Effet de solvant sur l'absorption des perchlorates de benzocycloalca [1,2-b] pyrylium

L'enregistrement des spectres d'absorption UV/visible des perchlorates 10 dans deux solvants de nature différente (CH_2Cl_2 , CH_3COOH) nous a permis non seulement d'évaluer l'effet du solvant sur la position des bandes x et y de ces composés mais aussi de situer la position de la bande y' dans le cas ou elle est absente dans le spectre d'absorption. Ainsi par exemple dans le cas du composé 10b on relève dans l'acide acétique deux maxima d'absorption : l'un à 420 nm (bande x + y) et l'autre à 272 nm (x'). La bande y' n'apparaît pas dans le spectre . Par contre dans le chlorure de méthylène trois maxima sont présents pour le même composé à 432 nm (x + y) 307 nm (x') et quant à la bande y' elle se situe à 240 nm. Ceci permet de situer la bande y' de 10b en solution dans l'acide acétique dans la zone d'absorption du solvant .En outre, pour tous les perchlorates 10 on relève un déplacement bathochrome des bandes x et y quand on passe de l'acide acétique au chlorure de méthylène : l'écart de longueur d'onde pour la bande x est compris entre 10 et 20 nm , les écarts les plus importants étant observés pour les composés comportant dans leur structure soit un substituant p.anisyle soit un substituant p.nitro-phényle .Pour la bande y cet écart varie entre 6 et 12 nm.

Ce déplacement vers le rouge des bandes x et y des sels de pyrylium 10 serait dû à la nature des solvants utilisés (20h). En effet avec le chlorure de méthylène ,solvant peu polaire et aprotique, le contre ion ClO_4^- et le noyau pyrylium ne sont pas séparés l'un de l'autre (20h).Ceci permettrait une stabilisation de la charge du noyau pyrylium et conduirait de ce fait à une énergie minimale de transition entre les différents niveaux d'énergies des

orbitales moléculaires des perchlorates 10 . Par contre c'est le phénomène inverse qui se produit avec l'acide acétique : par suite de la solvation des perchlorates 10 , le noyau pyrylium se trouve en solution séparé du contre ion ClO_4^- entraînant une élévation de l'énergie de transition entre les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de 10 ; d'où l'effet hypsochrome observé sur les bandes x et y dans ce solvant.

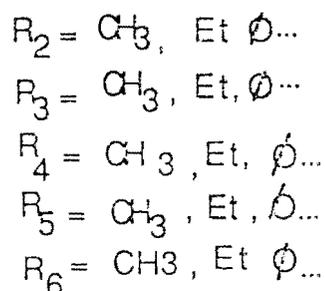
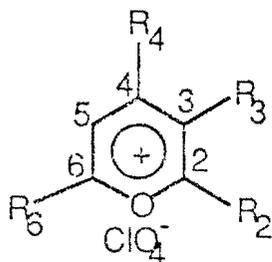
II-2 - Etude de RMN du carbone-13 de sels de pyrylium à structure partiellement bloquée

II-2.1- Rappels bibliographiques

La forte coloration et la fluorescence des sels de benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium ont conduit un certain nombre d'auteurs à une étude de leur absorption dans l'U.V/ visible et de leur émission de fluorescence (21,20h). Par contre peu d'études sur RMN de carbone-13 de ces composés ont été réalisées. Nous initions d'abord ici quelques investigations sur l'influence de la taille du noyau "cycloalcadiénoïque" sur le déplacement chimique des carbones du noyau pyrylium de perchlorates de benzocycloalca[1,2-b] pyrylium . Nous rapportons aussi dans ce travail les déplacements chimiques des carbones des groupements méthylènes de ces composés qui constituent l'une de leur caractéristique essentielle en RMN du carbone-13.

Une étude complète de la molécule est envisagée dans le but de déterminer la géométrie des noyaux " cycloalcadiénoïques". A titre de comparaison nous rapportons dans le même tableau VII les déplacements chimiques des carbones du noyau pyrylium du perchlorate de méthyl-3 triphényl 2, 4, 6 pyrylium. Les attributions des carbones du noyau pyrylium

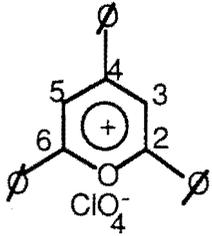
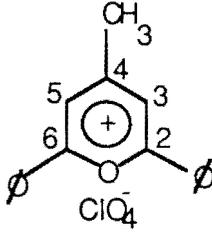
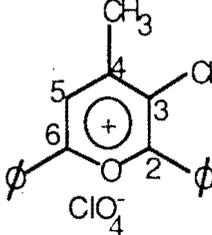
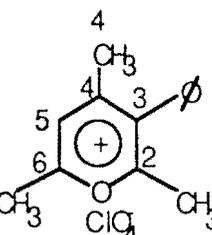
des perchlorates 10 s'appuient sur celles réalisées par C.S. BALABAN (22) dans l'étude de RMN du carbone-13 de sels de pyrylium diversement substitués par des groupements alkyles et/ou aryles de formule générale ci-dessous.



A titre indicatif, nous rapportons dans le tableau VIII les déplacements chimiques des carbones du noyau pyrylium de quatre perchlorates pyrylium dont les spectres RMN ont été réalisés par C. S. BALABAN dans un mélange d'acide trifluoro acétique / chlorure de méthylène (proportions en volumes : 4/1).

La substitution en position α du noyau pyrylium par un groupement alkyle conduit à un déblindage plus important des carbones du cycle pyrylium par rapport à une substitution par un groupement phényle. Par ailleurs, la présence d'un groupement méthyle en position 3 dans le perchlorate de méthyl 3, diphenyl 2, 6 pyrylium conduit à un déblindage du carbone-3 par rapport au carbone-5. En outre, l'effet du substituant méthyle déblindé le carbone 6 par rapport au carbone 2 du noyau pyrylium de ce composé.

Tableau VIII

carbone	C2	C3	C4	C5	C6
	δ ppm 173,41	115,18	169,13	115,18	173,41
	δ ppm 181,17	120,62	171,08	120,08	181,17
	δ ppm 172,36	133,0	476,13	121,38	172,45
	δ ppm 178,66	139,01	175,58	125,58	178,66

II-2.2 - Etude de R.M.N du carbone-13 de sels de benzocycloalca[1,2-b]pyrylium

Pour notre part, la RMN du carbone-13 des sels α , γ diaryl benzocycloalca[1,2-b] pyrylium a été réalisée en solution dans un mélange d'acide trifluoroacétique (CF_3COOH) et de chloroforme deutérié (CDCl_3) (dans les proportions 3/7 en volume). Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau VII ci-dessous. En raison de la très faible solubilité du perchlorate 10i, son spectre RMN du carbone-13 n'a pu être réalisé. De même les spectres RMN des sels α phenyl-benzocycloalca [1, 2 -b] pyrylium n'ont pu être totalement réalisés à cause de leur très faible solubilité dans les solvants usuels disponible sur place ; cependant un seul spectre RMN a pu être enregistré et est rapporté à titre indicatif dans le même tableau VII ci-dessous.

Tableau VII

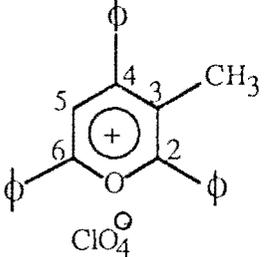
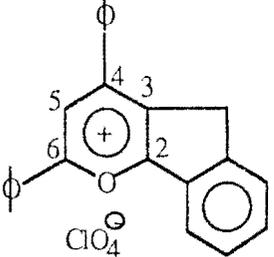
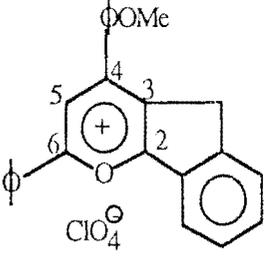
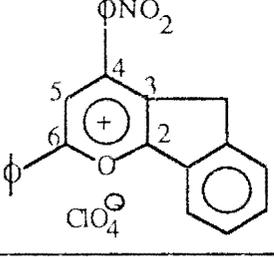
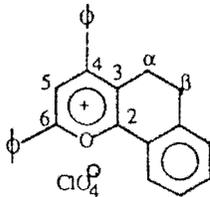
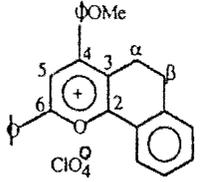
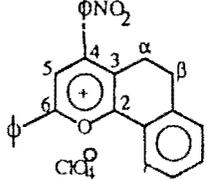
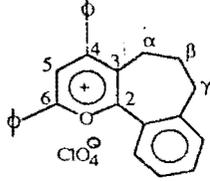
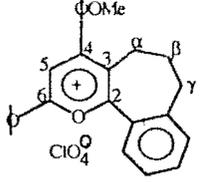
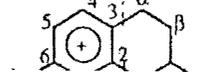
Structure du composé	N°	Déplacement chimique des carbones du noyau pyrylium et des groupements méthyles ou méthylènes (δ en p.p.m.)						
	14B	δ CH ₃ 17,33		δ C ₂ 171,24	δ C ₃ 121,56	δ C ₄ 169,98	δ C ₅ 119,00	δ C ₆ 171,73
	<u>10a</u>	δ CH ₂ 33,55	δ C ₂ 166,71	δ C ₃ 120,52	δ C ₄ 164,02	δ C ₅ 113,55	δ C ₆ 172,83	
	<u>10b</u>	δ CH ₃ O- 56,14	δ CH ₂ 35,66	δ C ₂ 165,24	δ C ₃ 117,8	δ C ₄ 160,90	δ C ₅ 114,55	δ C ₆ 167,29
	<u>10c</u>	δ CH ₂ 30,78	δ C ₂ 169,09	δ C ₃ 122,69	δ C ₄ 165,45	δ C ₅ 120,02	δ C ₆ 175,45	

Tableau VII suite

Structure du composé	N°	Déplacement chimique des carbones du noyau pyrylium et des groupements méthyles ou méthylènes								
			$\delta\text{CH}_2\alpha$	$\delta\text{CH}_2\beta$		δC_2	δC_3	δC_3	δC_5	δC_6
	10d		24,61	26,61		163,61	122,72	160,91	118,00	170,42
	10e	$\delta\text{CH}_3\text{-O}$ 55,26	24,60	25,94		166,21	117,13 1	165,99	114,86	167,00
	10f		24,25	26,00		168,84	121,54	166,20	118,58	169,76
	10g		33,18	38,18	$\delta\text{C}_2\gamma$ 41,41	176,93	134,69	176,68	126,09	180,05
	10h	$\delta\text{CH}_3\text{-O}$ 55,98	26,79	31,66	$\delta\text{CH}_2\gamma$ 34,71	170,21	115,78	169,44	112,58	170,88
	10b		24,74	25,40		165,45	117,61	163,63	114,45	171,93

Analyse des résultats obtenus

L'analyse des résultats obtenus dans le tableau VII ont conduit aux observations suivantes :

Comme le montre si bien les spectres (voir Figure IV, p.80 et Figure V p.81) RMN du carbone-13 des perchlorates de pyrylium 10 ci-dessous, les carbones 2, 4, 6 par suite de leur fort déblindage sont différenciés de ceux des noyaux aromatiques . Ceci permet leur facile identification . Le fort déblindage des carbones du noyau pyrylium en générale, s'expliquerait selon C.S.BALABAN (22) par la présence du groupement oxonium dans la structure du noyau pyrylium : ceci entraînerait une variation de la densité de charge totale sur les carbones du cycle pyrylium . Ainsi le calcul des orbitales moléculaires selon la méthode INDO, réalisé par le même auteur pour le cation pyrylium a conduit au résultat suivant :

Densité de charge nette sur les carbones 2 et 6 : -0,302 (169,32 ppm)

Densité de charge nette sur le carbone 4 : 0,209 (161,20 ppm.)

Densité de charge nette sur les carbones 3 et 5 : -0,026 (127,74 ppm). Ces résultats sont en bon accord avec les calculs obtenus par la méthode de HUCKEL simple pour le cation triphényl 2, 4 6 pyrylium à titre de comparaison. Ils s'établissent comme suit :

densité de charge nette sur les carbones 2 et 6 : 0,184 ($\delta = 173,41$ ppm)

densité de charge nette sur le carbone 4 : 0,112 ($\delta = 169,13$ ppm)

densité de charge nette sur les carbones 3 et 5 : -0,022 ($\delta = 115,18$ ppm)

Des résultats de ces calculs on peut déduire que plus la densité de charge nette sur un atome est élevé plus le déplacement chimique est grand.

Spectre R M N ^{13}C ^1H du perchlorate de méthyl-3 triphényl -2,4,6 pyrylium 14 B

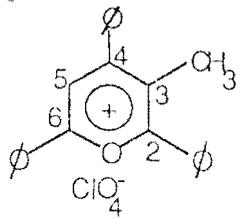
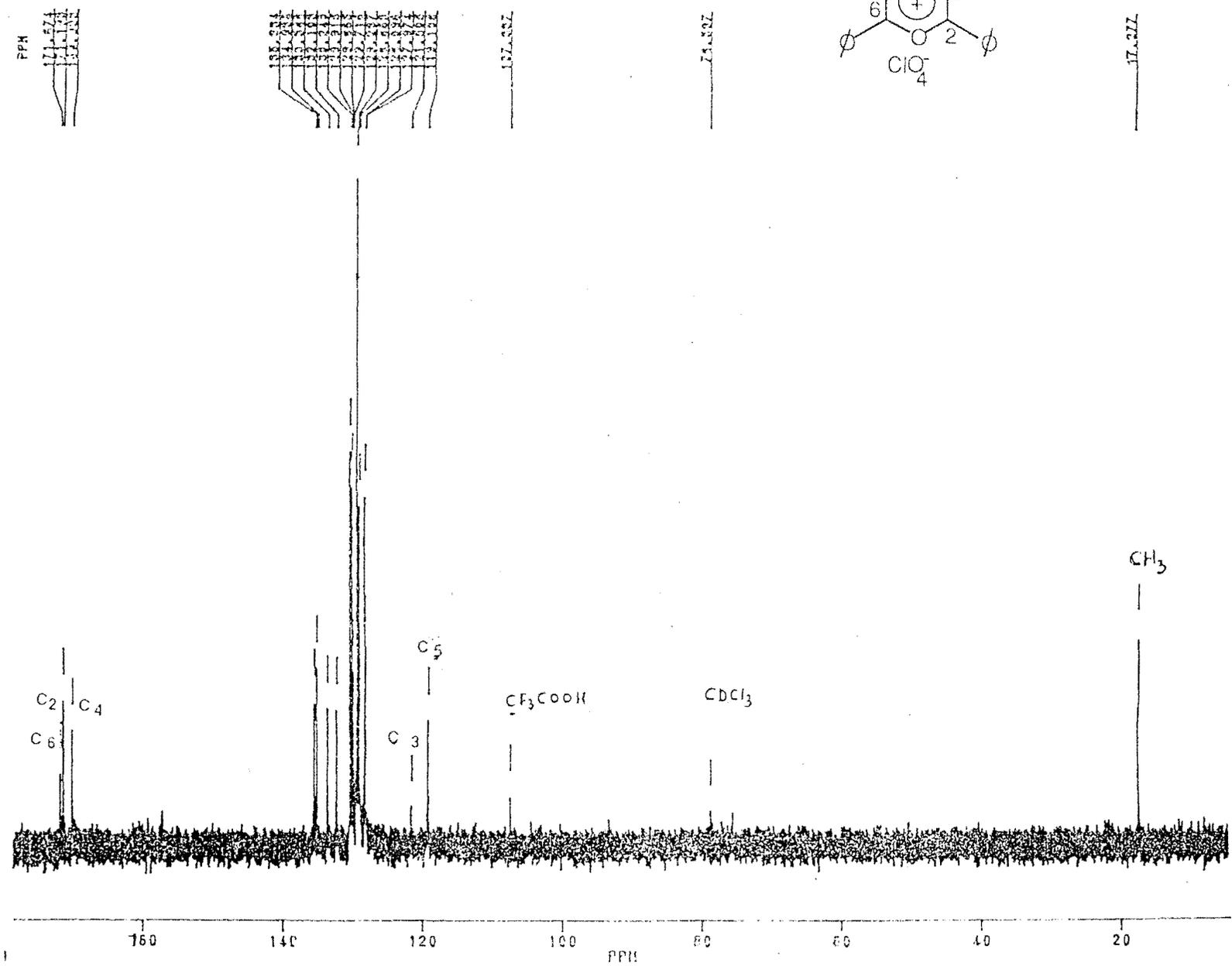
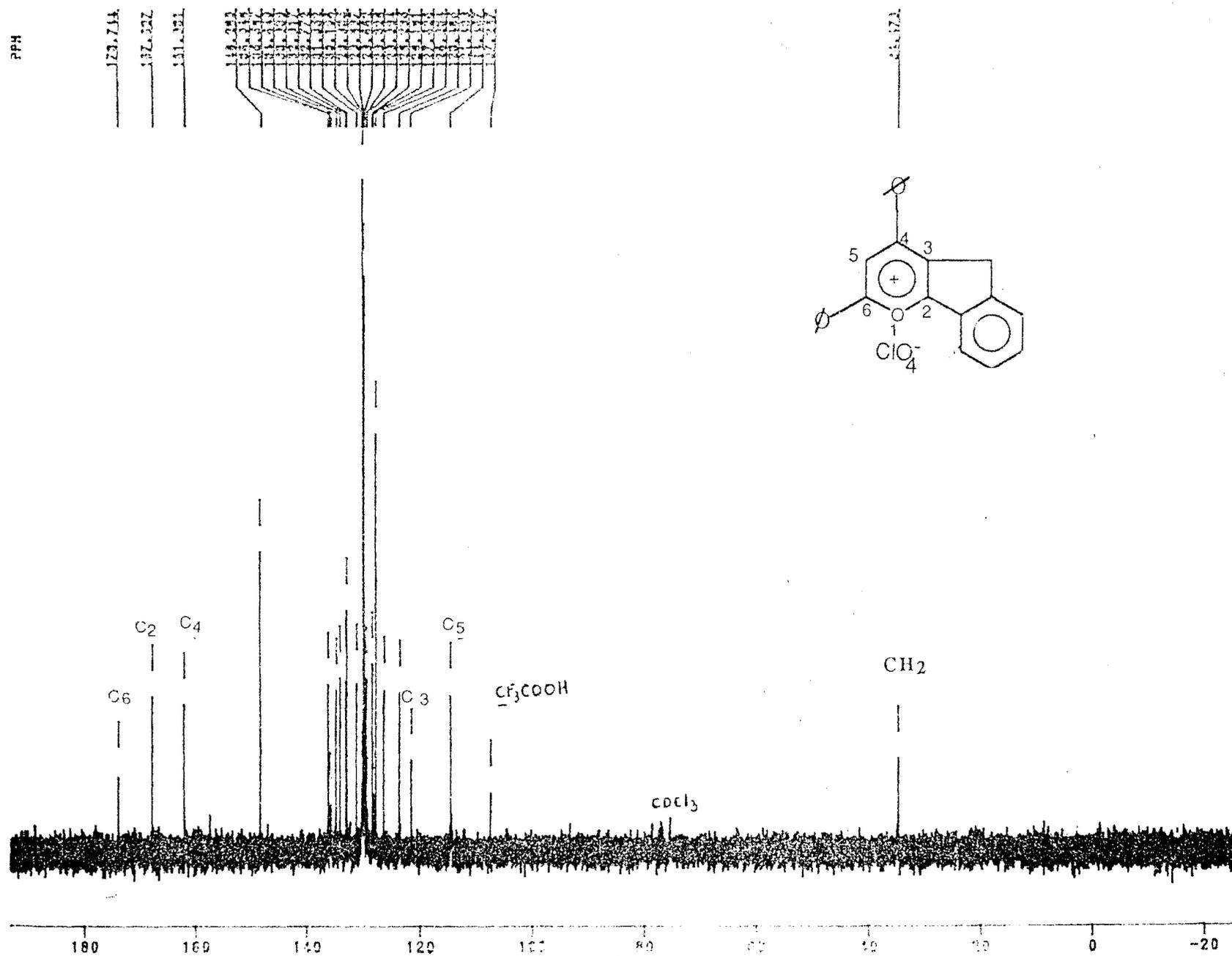


Figure V

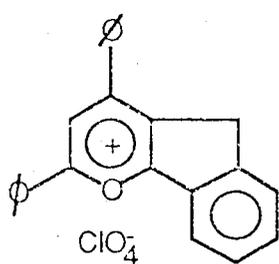
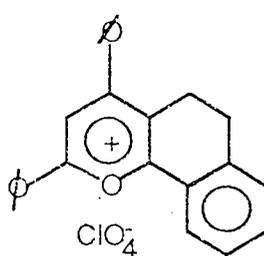
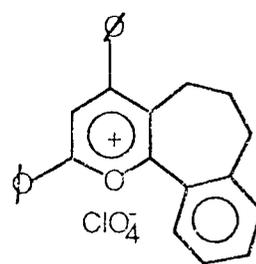


Spectre R M N $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du perchlorate de diphényl- 6, 8 indeno[1,2-b]pyrylium.

Figure VI



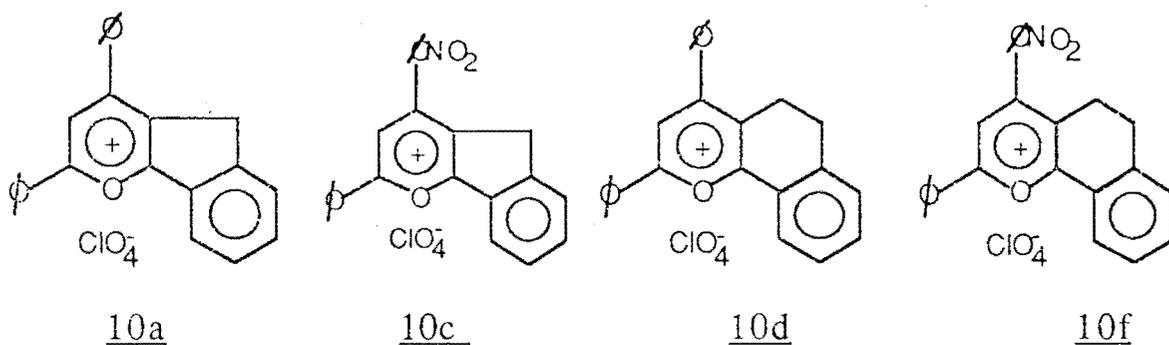
Dans le cas des sels benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium la substitution en position β par un groupement méthylène, nous a permis de différencier aussi bien les carbones en 2 et 6 que ceux situés en position 3 et 5 sur le noyau pyrylium. Cette différenciation des carbones du noyau pyrylium des perchlorates 10 comme ceux du perchlorate de méthyl-3 triphényl 2,4,6 est dû à la dissymétrie de la molécule par rapport au perchlorate de triphényl 2,4,6- pyrylium. Comme dans le cas d'une substitution du carbone en position 3 par un groupement méthyle (voir tableau VIII), la présence du groupement méthylène en β conduit à un déblindage du carbone 3 du noyau pyrylium des perchlorates 10 par rapport au carbone 5 des mêmes composés. Ainsi par exemple pour le composé 10a, $\delta C_5 = 113,53$ ppm et $\delta C_3 = 120$ ppm soit un écart de $\Delta\delta = 7$ ppm.

10a10d10g

Dans le cas du composé 10g $\Delta\delta C_3-C_5$ est égale 8,6ppm. Lorsqu'on examine la position relative des carbones en position 2,4, 6 des sels pyrylium 10 quelques observations s'imposent : en effet quand on passe d'un sel de pyrylium 10 contenant un noyau cyclopentadiène (5 chaînons) (10a, 10b, 10c) à un autre contenant un noyau cyclohexadiène-1,3 (10d, 10e, 10f) les déplacements chimiques des carbones en α et en γ du noyau pyrylium restent

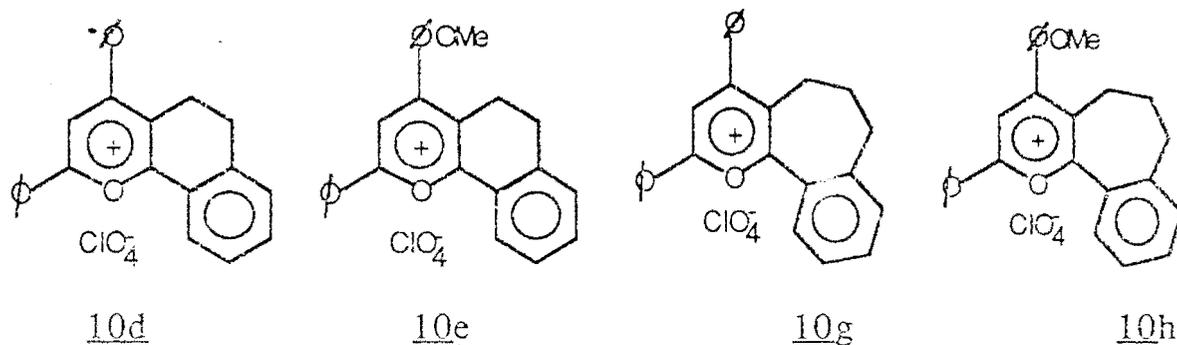
pratiquement constants. Ainsi par exemple $\Delta\delta_{C4}(\underline{10a}-\underline{10d}) = 1$ ppm
 $\Delta\delta_{C2}(\underline{10a}-\underline{10d}) = 2$ ppm. L'effet d'extension de cycle semble n'avoir aucune
 influence sur la position des carbones du noyau pyrylium des sels de pyrylium
10. Par contre on observe un fort déblindage des carbones du noyau pyrylium
 quand on passe d'un sel de pyrylium 10 contenant un noyau cyclo-
 hexadiène-1,3 (10 d 10e 10 f) à un sel de benzocyclohepta [1, 2-b] pyrylium
 (10 g, 10 h). Ainsi par exemple, les différences de déplacement chimique des
 carbones 2, 4 et 6 du sel de pyrylium 10 d et ceux de 10 g sont les suivantes :
 $\Delta\delta_{C2}(\underline{10g}-\underline{10d}) = 9,6$ ppm ; $\Delta\delta_{C4}(\underline{10g}-\underline{10d}) = 16$ ppm ;
 $\Delta\delta_{C6}(\underline{10g}-\underline{10d}) = 10,4$ ppm .

Entre outre, la substitution du phényle en position γ sur le noyau
 pyrylium par un groupement p-nitrophényle des perchlorates de α,γ benzo-
 cycloalca[1,2-b] pyrylium 10 (10f, 10c) introduit un déblindage du carbone-4
 du noyau pyrylium de 10. Ainsi par exemple l'écart $\Delta\delta_{C4}$ entre les composés
10a et 10c est égale à 5 ppm. Il est de 6,5 ppm entre 10d et 10 f.

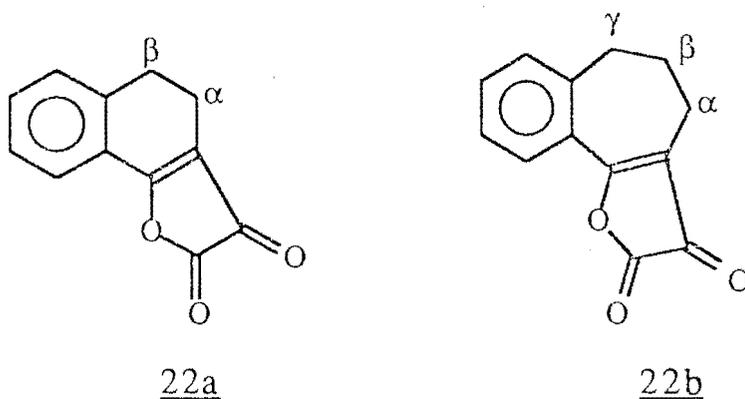


Par contre quand cette substitution est effectuée avec un
 groupement électrodonneur méthoxy, on observe en général un léger blindage
 du carbone-4 ; ainsi $\Delta\delta_{C4}$ entre 10h et 10g est égale à 5 ppm. Cependant dans

le cas du sel de pyrylium 10e on observe plutôt un déblindage du carbone-4 de ce dernier par rapport à celui de α,γ diphényl-chromenylium 10d. $\Delta\delta C_4$ 10f-10d = 5 ppm.

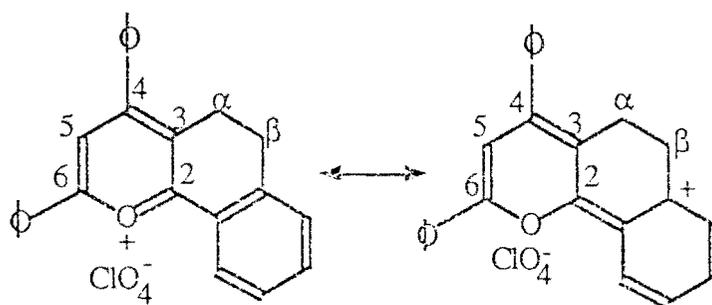


Quant aux attributions des déplacements chimiques des carbones des groupements méthylènes, elles s'inspirent de celles réalisées sur des furane-2,3 diones comportant dans leur structure des noyaux "cycloalcadiénoïques". Les formules de deux d'entre elles sont les suivantes :



L'auteur dans une étude par RMN du carbone-13 avec couplage du proton (3J) a pu établir un ordre de déplacement chimique des carbones des groupements méthylènes. Ainsi pour le composé 22a on a : $\delta_{C\alpha} < \delta_{C\beta}$ et pour 22b : $\delta_{C\alpha} < \delta_{C\beta} < \delta_{C\gamma}$. C'est cet ordre que nous avons adopté pour

l'attribution des carbones des groupements méthylènes des noyaux benzocycloalca[1, 2-b] pyrylium. Ce d'autant plus que si l'on considère la délocalisation de la charge du noyau pyrylium dans le cas par exemple du perchlorate de α, γ diphényl chromenylium 10d on a les structures mésomères ci-dessous :

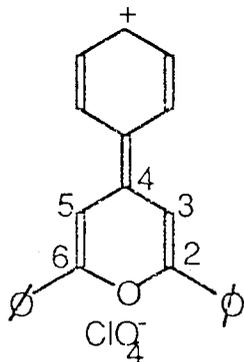


Le carbone du groupement méthylène en β du noyau pyrylium est lié à un carbone comportant une charge positive alors que celui en position α est lié au noyau pyrylium en position-3. Cette dernière position selon les études effectuées par un certain nombre d'auteurs (2) est chargée négativement. Cette approche permet en partie d'expliquer le déblindage du carbone du groupement méthylène en β par rapport à celui situé en α ; elle s'applique aussi au perchlorates de pyrylium 10 comportant trois groupements méthylènes dans leur structure (10g, 10h).

II-2.3 Conclusion :

Cette première étude par RMN du carbone-13 des perchlorates de benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium nous a permis d'identifier les différents carbones du noyau pyrylium et de suivre l'influence du noyau "cycloalcadiénoïque" sur les déplacements chimiques des carbones du noyau

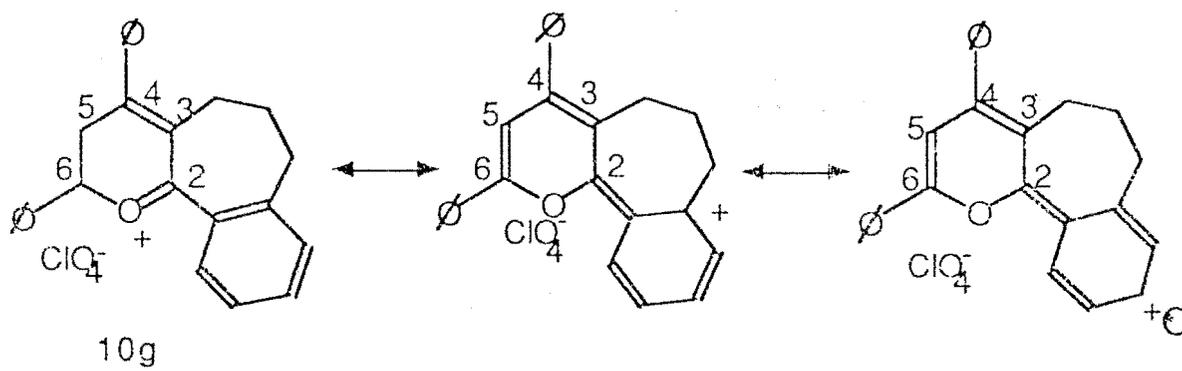
pyrylium .Cependant , elle ne permet pas de déterminer la structure de ces noyaux cycloalcadiènes. Il aurait fallu pour ce faire déterminer sans équivoque les déplacements chimiques des carbones en para des groupements aryles situés en position 2, 4, 6 sur le noyau pyrylium : En effet , C.S BALABAN (22) a établi dans une étude, que les déplacements chimiques des carbones en para de ces groupements phényles sont directement liés à la délocalisation de la charge positive du noyau pyrylium en position 2, 4 et 6. Cette délocalisation conduit à un déblindage des carbones des groupements phényles par rapport à ceux du biphenyle, exception faite du carbone directement lié au noyau pyrylium. De tous les carbones d'un noyau phényle , celui en para est le plus déblindé et se situe autour de 138 ppm. Cette délocalisation de la charge du cation s'il a lieu en position 4 conduit à l'hybride de résonance ci-dessous.



Elle n'est plus possible dès lors que les positions 3 et/ou 5 sont occupées par les groupements alkyles ou aryles par suite de la baisse de la coplanéité du système (22). Cette baisse est consécutive aux effets stériques entre le groupements alkyles en β et les groupements phényles en position α et γ (22). Ceci entraîne un blindage des carbones en para des groupements phényles qui résonneraient dès lors autour de 132 ppm. Cette approche pourrait

nous permettre par exemple de déterminer la conformation du noyau cycloheptadiène dans le cas des perchlorates 10 g et 10 h rapportés dans le tableau VII ci-dessus.

En effet pour le noyau cycloheptadiène, selon les études réalisées par plusieurs auteurs deux conformations ont été retenues: la conformation C_2 dans laquelle les deux doubles liaisons forment un angle de 40° entre elles (18a ,18e) (18b)(18d) et le conformère de symétrie C_s (18c ,18d) où elles sont coplanaires. Dans ce dernier cas de figure on aurait une délocalisation de la charge positive du noyau pyrylium d'où les structures mésomères ci-dessous.



Cette délocalisation de la charge conduirait à un déblindage du carbone en para du groupement benzo qui se situerait alors autour de 138 ppm. Celle-ci est difficilement envisageable dans le cas du conformère C_2 où les deux doubles liaisons sont non coplanaires. On s'attend dès lors à un blindage du carbone considéré par rapport au carbone en para des groupements phényles en position 4 et 6 du noyau pyrylium.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

Les températures de fusion de nos composés ont été déterminées sur un appareil de point de fusion électrothermale .Les microanalyses ont été effectuées au laboratoire de microanalyse de l'UNIVERSITE de MARSEILLE au centre de ST JEROME.

Les spectres I.R ont été enregistrés en pastilles dans KBr sur un spectrophotomètre I.R.à haute résolution de marque PERKIN ELMER modèle 840. Quelques échantillons ont pu être enregistrés avec un appareil I.R./TF mode S IF 66 à l'UNIVERSITE NATIONALE de COTE D'IVOIRE.(ABIDJAN).

Les spectres R.M.N. du proton et du carbone-13 de nos composés ont été enregistrés pour la plupart , sur un appareil R.M.N/T.F de marque BRUCKER AC 80. Quelques spectres R.M.N du proton et du carbone-13 ont pu être réalisés respectivement avec un appareil R.M.N/T.F de marque BRUCKER AC 400 et un appareil R.M.N/TF de marque BRUCKER AC 100 à l'UNIVERSITE de MARSEILLE.

Les calculs théoriques des cétones éthyléniques ou diéthyléniques ont été effectués avec un programme de HUCKEL SIMPLE installé sur un MACINTOSH classique par le Pr N'GUESSAN Yao Thomas de l'UNIVERSITE NATIONALE de COTE D'IVOIRE . Les paramètres utilisés sont ceux de STREITWEISER (23).

Synthèse de cinnamylidènes
cétones bicycliques 11

Nous avons employé une méthode de synthèse identique à celle citée dans la littérature(11). 0.025 mole de cétone bicyclique et de 0.025 mole d'aldéhyde cinnamique sont dissous dans 20ml d'éthanol à 90%; on ajoute goutte à goutte sous forte agitation 10 ml de soude à 10% dans l'eau. L'agitation est maintenue 20 à 30 minutes .Le produit obtenu. est lavé à l'eau froide pour chasser la soude et recristallisé à chaud dans l'éthanol à 90% .Les rendements, points de fusion , données spectrographiques sont rassemblés dans le tableau IX ci-dessous.

Synthèse de benzylidènes cétones bicycliques
11 mode opératoire. (16)

Un mélange de 0.025 mole de cétone bicyclique et 0.025 mole de benzaldéhyde fraîchement distillée ou la p-méthoxy benzaldéhyde sont dissout dans 15ml d'éthanol ordinaire(90°) .On ajoute goutte à goutte sous forte agitation ,10 ml de soude à 4% dans l'eau .L'agitation est maintenue pendant une demi-heure.Le précipité obtenu est essoré et lavé à l'eau froide puis recristallisé dans un minimum d'éthanol à 90% .Les rendements obtenus avec l'indanone-1, la tétralone-1 et la benzosubérone-1 de même que quelques caractéristiques physiques et spectrales sont rassemblées dans les tableaux X et XI ci-dessous.

Synthèse de p-nitro benzyldènes cétones bicycliques 20
mode opératoire (16)

Dans un erlen de 100ml on dissout 0,05 mole p-nitro benzaldéhyde dans 20ml d'acide sulfurique à 80% . On ajoute goutte à goutte sous forte agitation 0,05 mole de la cétone bicyclique ; l'agitation est maintenue pendant une demi-heure ; un précipité est obtenu. après addition de quelques millilitres d'eau distillée au mélange réactionnel .Ce précipité est essoré , lavé à l'eau distillée puis recristallisé dans un minimum d'acide acétique. Les rendements des p-nitro benzyldènes cétones bicycliques obtenus de même que quelques caractéristiques physiques et spectrales sont rassemblés dans le tableau XII ci-dessous.

Synthèse de la benzalacétophénone 12

Mode opératoire:(11)

Dans un erlen de 100ml dissoudre 0.1 mole l'aldéhyde benzoïque ou son dérivé p-méthoxy substitué et 0.1 mole d'acétophenone dans 20 ml d'éthanol 90° ; maintenir sous forte agitation pendant 2 à 3 heures après addition d'un équivalent de soude à 10% dans l'eau. Le produit obtenu est mise au réfrigérateur pendant une nuit. De cristaux jaunes se forment; ils sont essorés et recristallisés à chaud dans un minimum d'éthanol à 90°. Les rendements obtenus de même quelques propriétés physiques et spectrales sont rassemblés dans le tableau XIII ci-dessous. Dans le même tableau se trouvent les rendements et les caractéristiques physiques et spectrales de dérivés p-nitro substitués de la benzalacétophénone. La synthèse de ces dérivés ont été obtenus suivant le mode opératoire décrit plus haut (voir mode opératoire : synthèse de p-nitro benzyldènes cétones bicycliques ci-dessus).

Tableau IX

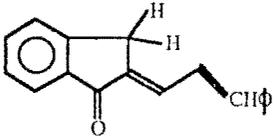
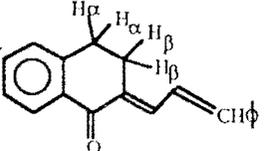
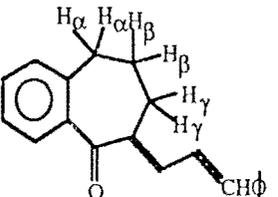
structure de la cinnamylidène cétone	Rdt % P.f.	Analyse centésimale	Absorption I.R. (Kbr)	Absorption électronique solvant CH ₂ Cl ₂	RMN ¹ H et ¹³ C Solvant CDCl ₃												
	60 % 120°c	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>C</th> <th>H</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>trouvé</td> <td>87,39</td> <td>5,73</td> <td>6,38</td> </tr> <tr> <td>calculé</td> <td>87,7</td> <td>5,72</td> <td>6,58</td> </tr> </tbody> </table>		C	H	O	trouvé	87,39	5,73	6,38	calculé	87,7	5,72	6,58	$\nu_{C=O} = 1693 \text{ cm}^{-1}$ (tF) $\nu_{C=C} = 1625 \text{ cm}^{-1}$ (tF) $\nu_{C=C} = 1582 \text{ cm}^{-1}$ (F) $\delta_{C-H} = 978 \text{ cm}^{-1}$ (m)	$\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$ (4,44) (log ϵ)	$\delta = 3,7 \text{ p.p.m. } 2 \text{ H (s)}$ $\delta = 7,14 \text{ p.p.m. } 12 \text{ H (m)}$ $\delta = 193,70 \text{ p.p.m. } \underline{C=O}$ $\delta = 30,49 \text{ p.p.m. } \underline{CH_2}$
	C	H	O														
trouvé	87,39	5,73	6,38														
calculé	87,7	5,72	6,58														
	73 % 129°c	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>C</th> <th>H</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>trouvé</td> <td>87,67</td> <td>6,21</td> <td>6,12</td> </tr> <tr> <td>calculé</td> <td>87,66</td> <td>6,19</td> <td>6,15</td> </tr> </tbody> </table>		C	H	O	trouvé	87,67	6,21	6,12	calculé	87,66	6,19	6,15	$\nu_{C=O} = 1990 \text{ cm}^{-1}$ (tF) $\nu_{C=C} = 1594 \text{ cm}^{-1}$ (F) $\nu_{C=C} = 1578 \text{ cm}^{-1}$ (tF) $\delta_{C-H} = 960 \text{ cm}^{-1}$ (F)	$\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ nm}$ (4,51) (log ϵ)	$\delta = 2,9 \text{ p.p.m. } 2 \text{ H (s)}$ $\delta = 3,1 \text{ p.p.m. } 2 \text{ H (s)}$ $\delta = 7,5 \text{ p.p.m. } 8 \text{ H (m)}$ $\delta = 187,31 \text{ p.p.m. } \underline{C=O}$ $\delta = 26,06 \text{ p.p.m. } \underline{CH_2\beta}$ $\delta = 28,81 \text{ p.p.m. } \underline{CH_2}$
	C	H	O														
trouvé	87,67	6,21	6,12														
calculé	87,66	6,19	6,15														
	76 % 133°c	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>C</th> <th>H</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>trouvé</td> <td>87,57</td> <td>6,67</td> <td>5,76</td> </tr> <tr> <td>calculé</td> <td>87,55</td> <td>6,66</td> <td>5,79</td> </tr> </tbody> </table>		C	H	O	trouvé	87,57	6,67	5,76	calculé	87,55	6,66	5,79	$\nu_{C=O} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (tF) $\nu_{C=C} = 1599 \text{ cm}^{-1}$ (tF) $\nu_{C=C} = 1571 \text{ cm}^{-1}$ (F) $\delta_{C-H} = 971 \text{ cm}^{-1}$ (tF)	$\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}$ (4,6) (log ϵ)	$\delta = 2,9 \text{ p.p.m. } 2 \text{ H (s)}$ $\delta = 3,1 \text{ p.p.m. } 2 \text{ H (s)}$ $\delta = 7,5 \text{ p.p.m. } 8 \text{ H (m)}$ $\delta = 188 \text{ p.p.m. } \underline{C=O}$ $\delta = 31,31 \text{ p.p.m. } \underline{CH_2\alpha}$ $\delta = 26,74 \text{ p.p.m. } \underline{CH_2\beta}$ $\delta = 24,65 \text{ p.p.m. } \underline{CH_2\gamma}$
	C	H	O														
trouvé	87,57	6,67	5,76														
calculé	87,55	6,66	5,79														

Tableau X

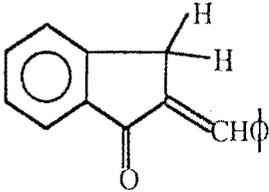
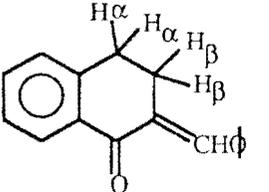
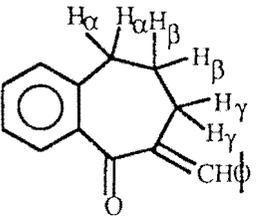
structure du composé	Rendement et point de fusion	Analyse centésimale calculé % trouvé%	R.M.N du ^1H et du ^{13}C Solvant CDCl_3	Absorption U.V./visible Solvant: CH_2Cl_2	Absorption I.R (KBr)
	88% 106°C	C 87,24 87,23 H 5,5 5,31 O 7,26 7,46	$\delta=4,033\text{p.p.m}$ 2H (s) 7,37p.p.m $\delta = \{$ 7,90p.p.m. 10H (m)	$\lambda_{\text{max}}=319\text{nm}$	$\nu \text{ C=O} = 1650 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$ $\nu \text{ C=C} = 1580 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$
	90% 109°C	C 87,15 87,13 H 6,40 6,30 O 6,45 6,57	$\delta_{\text{H}\beta}=2,93\text{p.p.m}$ 2H (t) $\delta_{\text{H}\alpha}=3,12\text{p.p.m.}$ 2H (t) 7,23 $\delta = \{$ 10H (m) 8,13 p.p.m	$\lambda_{\text{max}}=368\text{nm}$	$\nu \text{ C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$ $\nu \text{ C=C} = 1590 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$
	92% 111°C	C 87,06 87,05 H 6,49 6,44 O 6,48 6,51	$\delta_{\text{H}\beta}=2,07\text{p.p.m.}$ 2H (quin.) $\delta_{\gamma}=2,6\text{p.p.m}$ 2H (t) $\delta_{\alpha}=2,89\text{p.p.m}$ 2H (t) 7,8 $\delta = \{$ 10H (m) 7,18p.p.m	$\lambda_{\text{max}}=358\text{nm}$	$\nu \text{ C=O} = 1655 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$ $\nu \text{ C=C} = 1580 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$

TABLEAU XI

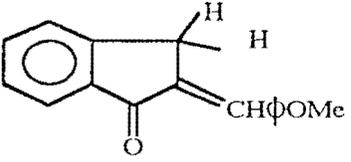
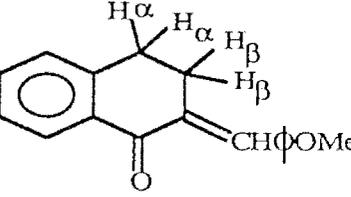
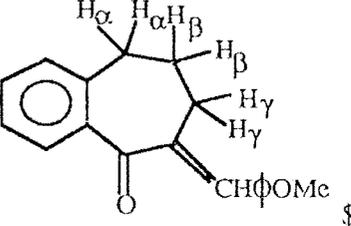
Structure du composé	Rdt/P.F	R.M.N de proton. Solvant CDCl ₃	Absorption U.V/visible (CH ₂ Cl ₂)	I.R (KBr)
	67% 153°C	$\delta = 3,77$ ppm 3H(CH ₃ O)(s) $\delta = 3,86$ ppm 2H(CH ₂)(s) $\delta = \{ \begin{array}{l} 6,66 \text{ ppm} \\ 7,56 \text{ ppm} \end{array} \}$ 9H(m)	$\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1693 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$ $\nu_{\text{C=C}} = 1625 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$
	85% 123°C	$\delta = 3,00$ ppm 4H (CH ₂)(m) $\delta = 3,80$ ppm 3H (CH ₃ O)(s) 6,90 ppm 7,30 ppm $\delta_{\text{CHAr}} = \{ \begin{array}{l} 7,80 \text{ ppm} \\ 8,00 \text{ ppm} \end{array} \}$ 9H (m)	$\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1666 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$ $\nu_{\text{C=C}} = 1600 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$
	74% 112°C	$\delta_{\text{H}\beta} = 2,1$ ppm 2H (q) $\delta_{\text{H}\alpha} = 2,70$ ppm 2H (t) $\delta_{\text{H}\gamma} = 2,96$ ppm 2H (t) $\delta_{\text{CH}_3\text{O}} = 2,96$ ppm 3H (s) 6,9 p.p.m. $\delta_{\text{CHAr}} = \{ \begin{array}{l} 7,5 \text{ ppm} \\ 7,9 \text{ ppm} \end{array} \}$ 9H(m)	$\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1666 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$ $\nu_{\text{C=C}} = 1597 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$

Tableau XII

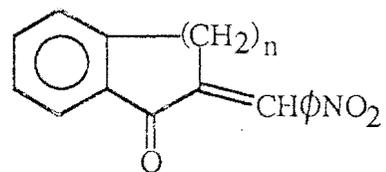
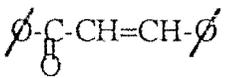
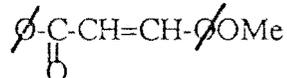
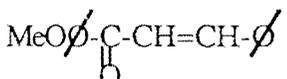
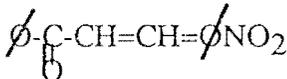
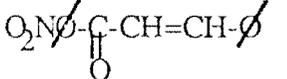


Tableau XII

Structure du composé	Rdt	P.F	R.M.N de proton. Solvant C ₅ D ₅ N	Absorption U.V/visible (CH ₂ Cl ₂)	I.R (KBr)
	89%	170°	$\delta\text{CH}_2 = 3,8 \text{ p.p.m } 2\text{H (s)}$ $7,2 \text{ ppm}$ $\delta\text{CHAr} = 7,5 \text{ ppm } 9\text{H(m)}$ $7,6 \text{ ppm}$ $8,6 \text{ ppm}$	$\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1693 \text{ cm}^{-1}(\text{tF})$ $\nu_{\text{C=C}} = 1597 \text{ cm}^{-1}(\text{tF})$
	91%	211°	$\delta(\text{CH}_2)_2 = 4,3 \text{ ppm } (4\text{H})\text{m}$ $8,6 \text{ ppm}$ $\delta\text{CHAr} = 9,4 \text{ ppm } (9 \text{ H})\text{(m)}$ $9,6 \text{ ppm}$	$\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1666 \text{ cm}^{-1}(\text{tF})$ $\nu_{\text{C=C}} = 1610 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$
	93%	186°	$\delta\text{H}\beta = 3 \text{ ppm } 2 \text{ H (q)}$ $\delta\text{H}\gamma = 3,5 \text{ ppm } 2\text{H (t)}$ $\delta\text{H}\alpha = 3,9 \text{ ppm } 2\text{H (t)}$ $8,3 \text{ ppm}$ $\delta\text{CHAr} = \{ 9,0 \text{ ppm } 9\text{H(m)}$ $9,3 \text{ ppm}$	$\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1663 \text{ cm}^{-1}(\text{tF})$ $\nu_{\text{C=C}} = 1611 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$

TABLEAU XIII

Structure	Rendement	P.F.	Longueur d'onde d'absorption UV/visible (CH ₂ Cl ₂)	I.R (KBr)
	68%	54°C	$\lambda_{\max}=310\text{nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1664 \text{ cm}^{-1}\text{F}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1604 \text{ cm}^{-1}\text{F}$
	52%	78°C	$\lambda_{\max}=333\text{nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1658 \text{ cm}^{-1}\text{F}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1599 \text{ cm}^{-1}\text{F}$
	88%	96°C	$\lambda_{\max}=320\text{nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1654 \text{ cm}^{-1}\text{F}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1599 \text{ cm}^{-1}\text{F}$
	86%	183°C	$\lambda_{\max}=272\text{nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1657 \text{ cm}^{-1}\text{F}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1607 \text{ cm}^{-1}\text{F}$
	50%	138°C	$\lambda_{\max}=318\text{nm}$	$\nu_{\text{C=O}} = 1629 \text{ cm}^{-1}\text{F}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1603 \text{ cm}^{-1}\text{F}$

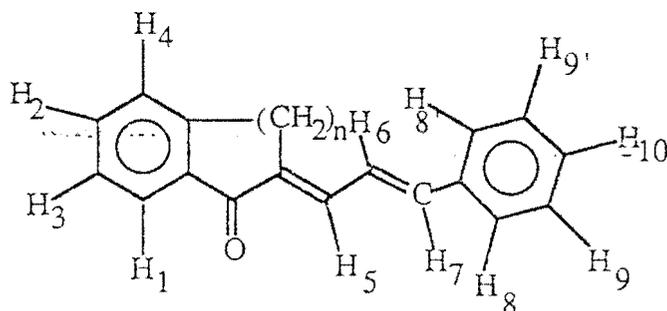
Synthèse de sels de benzocycloalca[1,2-b]-pyrylium 10 à partir de benzylidènes cétones bicycliques et d'acétophénones

Nous avons employé une méthode identique à celle proposé par M.SIMALTY et collaborateurs (9a) (9c). 0.01mole de benzylidène cétone bicyclique 21 et 0.02mole d'acétophénone 13 en présence de perchlorate de trityle sont mis à ébullition dans 15ml d'acide acétique pendant trois quart d'heure. Laisser refroidir le mélange réactionnel et amorcer la précipitation du sel de pyrylium en frottant le produit obtenu contre les parois du ballon à l'aide d'un bâton de verre. Le produit obtenu est essoré et recristallisé dans un minimum d'acide acétique. Le produit recristallisé est lavé une fois avec l'acide acétique et plusieurs fois à l'éther anhydre puis séché à l'étuve à 80° .

Synthèse de sels de benzocycloalca[1,2-b]-pyrylium 10 à partir de benzalacétophénones 12 et de cétones bicycliques 21.

Dans un ballon de 100 ml ,on introduit 0.01mole de benzalacétophénone 12 et 0.01 de cétone bicyclique 18 en présence perchlorate de trityle(0.01mole +10%). On porte à ébullition dans 15 ml d'acide acétique pendant une demi-heure. un précipité se forme. Après refroidissement il est essoré et recristalisé à chaud dans un minimum d'acide acétique. Il est lavé ensuite une fois avec de l'acide acétique et plusieurs fois à l'éther anhydre puis séché à 80° à l'étuve.

Stéréochimie des cinnamylidènes cétones bicycliques

11

La structure des cinnamylidènes cétones bicycliques a pu être déterminée grâce à l'analyse des spectres I.R. et de R.M.N. du proton à haute résolution.

En effet, si on considère les bandes de vibration $\nu_{C=O}$ de ces diénones elles sont situées respectivement à 1693 cm^{-1} pour la cinnamylidène indanone-1 et 1690 et 1655 cm^{-1} respectivement pour la cinnamylidène tétralone-1 et la cinnamylidène benzosubérone-1.

Comme dans le cas de toute diène conjuguée, on relève pour ces diénones 11 deux bandes de vibration $\nu_{C=C}$ situées à 1685 et 1582 cm^{-1} pour la cinnamylidène indanone-1, 1578 et 1565 cm^{-1} pour la cinnamylidène tétralone-1, 1581 et 1571 cm^{-1} pour la cinnamylidène benzosubérone-1. La bande d'élongation hors du plan δ_{C-H} de ces diénones située autour 980 cm^{-1} est caractéristique de la présence d'au moins une double liaison trans dans les diénones 11 de structure ci-dessus indiquée.

Une stéréochimie trans-trans des doubles liaisons éthyléniques de 11 est confirmée quand on considère le spectre R.M.N. du proton à haute résolution de ces cétones diéthyléniques : en effet le proton H_6 couplé à la fois aux protons H_5 et H_7 conduit à un doublet de doublet (voir figure VII' VIII' et IX' ci-dessous).

La valeur des constantes de couplage $J_{H_5-H_6}$ d'une part et $J_{H_6-H_7}$ d'autre part dont les valeurs sont de l'ordre 15,5Hz confirme la position trans du proton H_6 par rapport au protons H_5 et H_7 . Ceci permet de conclure à une structure s.trans-trans des doubles liaisons éthyléniques des diénones 11.

R. M.N du proton (400MHz) d'une benzylidène cétone bicyclique et de cinnamylidènes cétones bicycliques .

R M N du proton de la benzylidène benzosubérone-1 (400MHz)

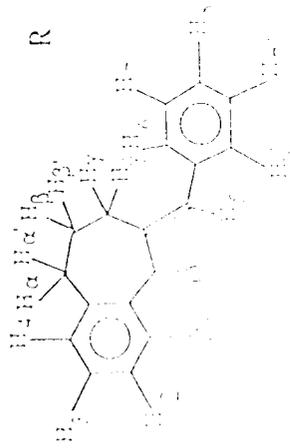
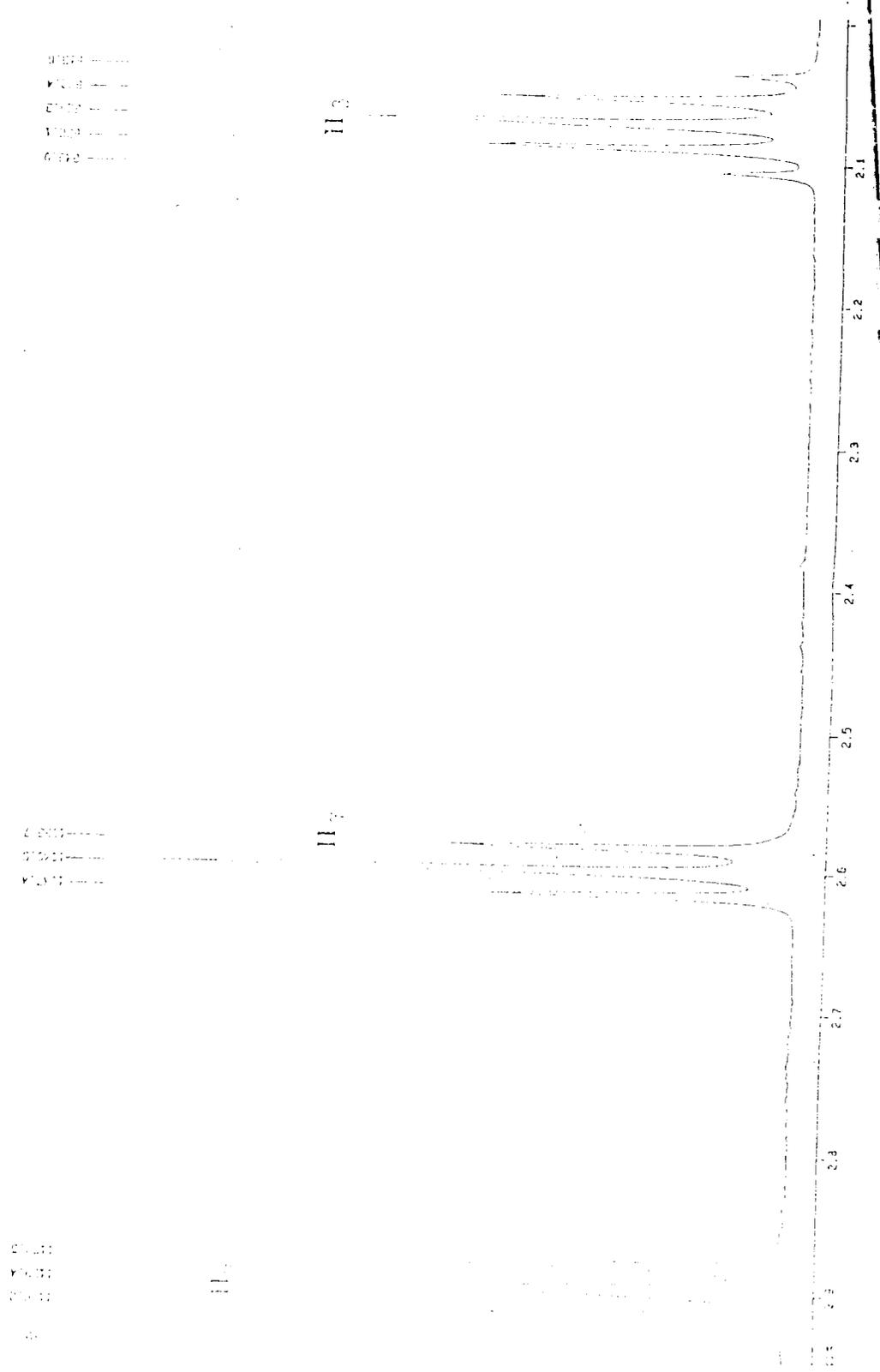


FIGURE VI



R M N du proton de la benzylidène benzosubérone-1 (400MHz)

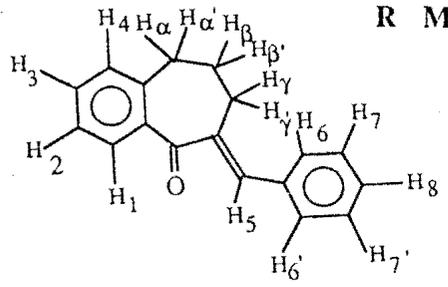
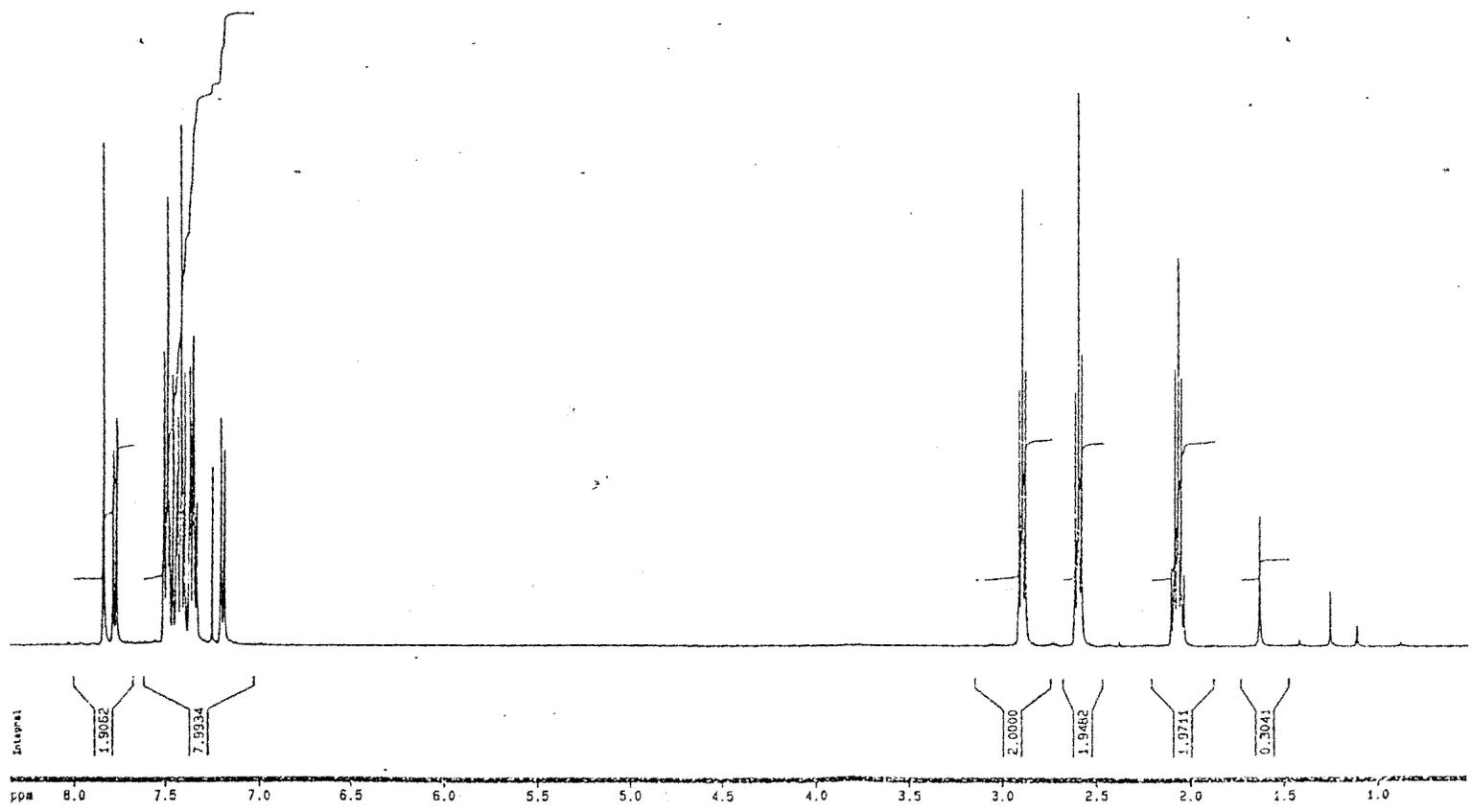


FIGURE VI

12	3130.4
	3110.4
	3115.1
	3109.8
	3107.4
	3096.8
	3094.8
	3087.0
	3083.7
	3082.2
	3086.2
	3094.8
	3078.8
	3077.3
	3073.8
	3073.0
	3074.7
	3067.7
	3060.1
	3060.0
	3059.0
	3050.7
	3049.4
	3047.8
	3046.5
	3045.1
	3042.0
	3041.0
	3038.1
	3035.3
	3034.8
	3031.6
	3028.4
	3020.0
	3015.3

	1407.2
	1407.4
	1402.5
	1047.4
	1042.5
	1035.7
	843.0
	830.1
	829.3
	822.4
	815.0
	633.7
	002.1



Les figures VII et VII' sont les spectres R.M.N. du proton de la cinnamylidène indanone-1. Les protons vinyliques résonnent entre 7,04 et 7,41ppm. Le proton H₇ se présente sous forme d'un doublet. Sa constante de couplage

$J_{H_7-H_6} = 15,4\text{Hz}$. Le Proton H₆ se présentent sous forme d'un doublet de doublet. $J_{H_6-H_7} = 15,5$ $J_{H_6-H_5} = 16,3$ d'où la structure s trans-trans proposée ci-dessus.

R M N du proton de la cinnamylidène- indanone-1 (400MHz)

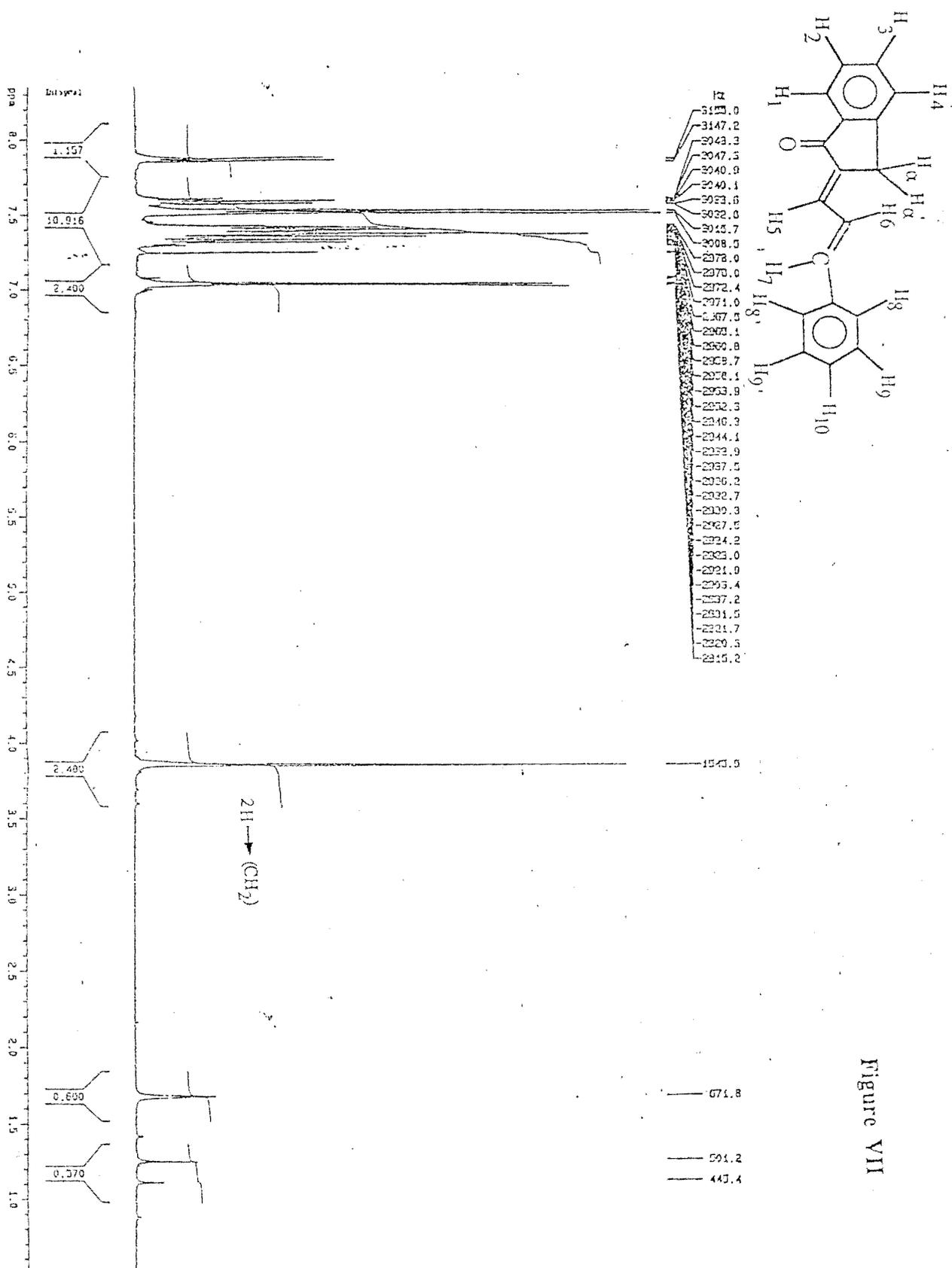
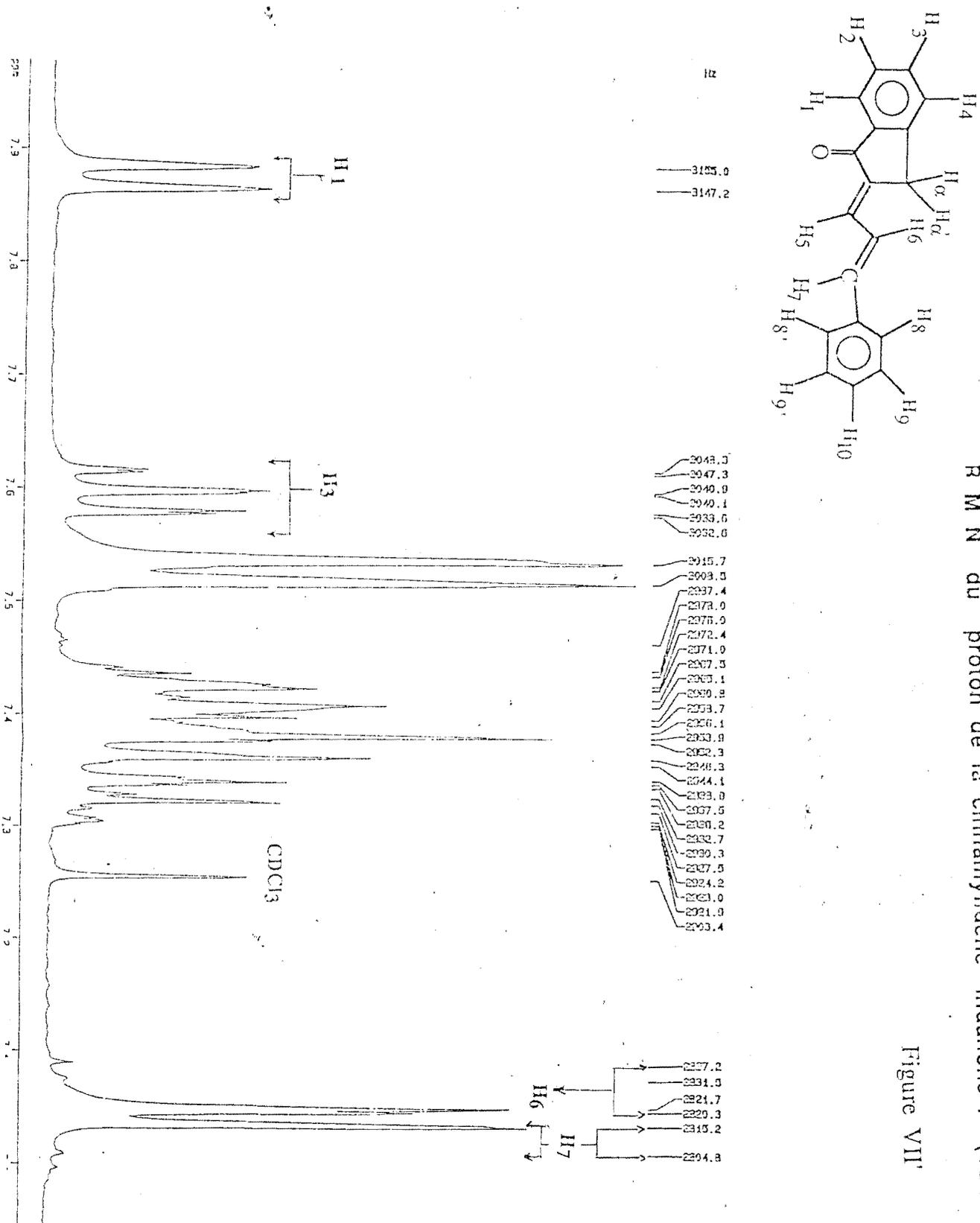


Figure VII

R M N du proton de la cinnamylidène- indanone-1 (400MHz)

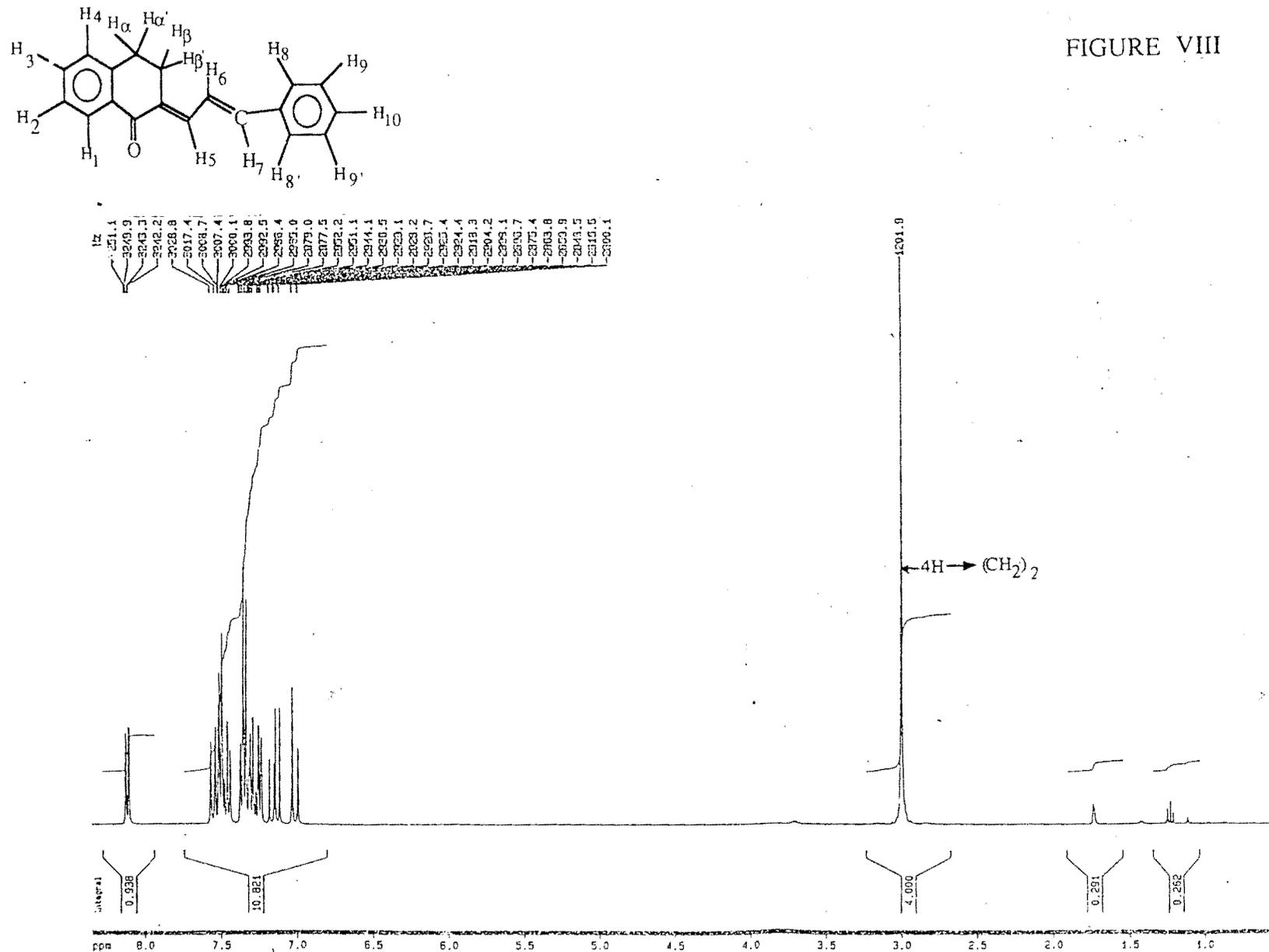
Figure VII



Les figures VIII et VIII' VIII" sont les spectres R.M.N. du proton de la cinnamylidène tétralone-1. Les protons vinyliques résonnent entre 7 et 7,34ppm. Le proton H₇ se présente sous forme d'un doublet .Sa constante de couplage $J_{H_7-H_6} = 15,4\text{Hz}$.Le Proton H₆ se présentent sous la forme d'un doublet de doublet. $J_{H_6-H_7} = 15,7$ $J_{H_6-H_5} = 15,5$ Hz.

R M N du proton de cinnamylidène tétralone-1 (400MHz)

FIGURE VIII



R M N du proton de cinnamylidène tétralone-1 (400MHz)

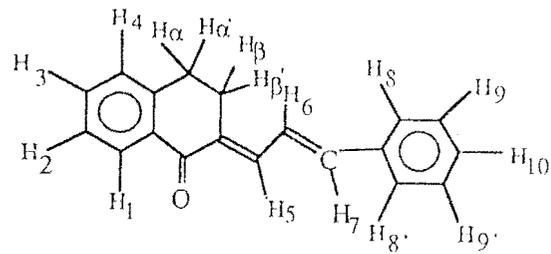
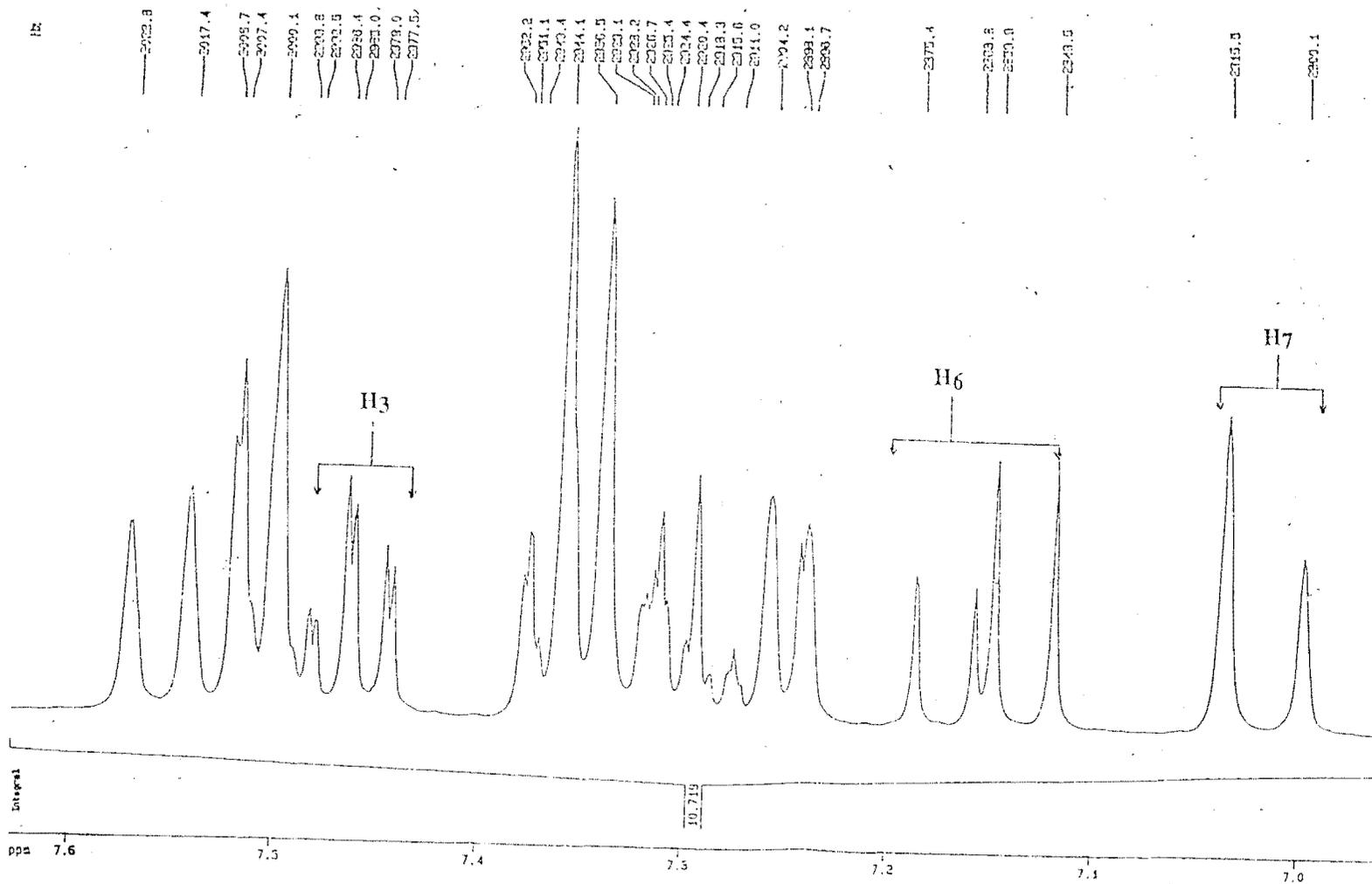
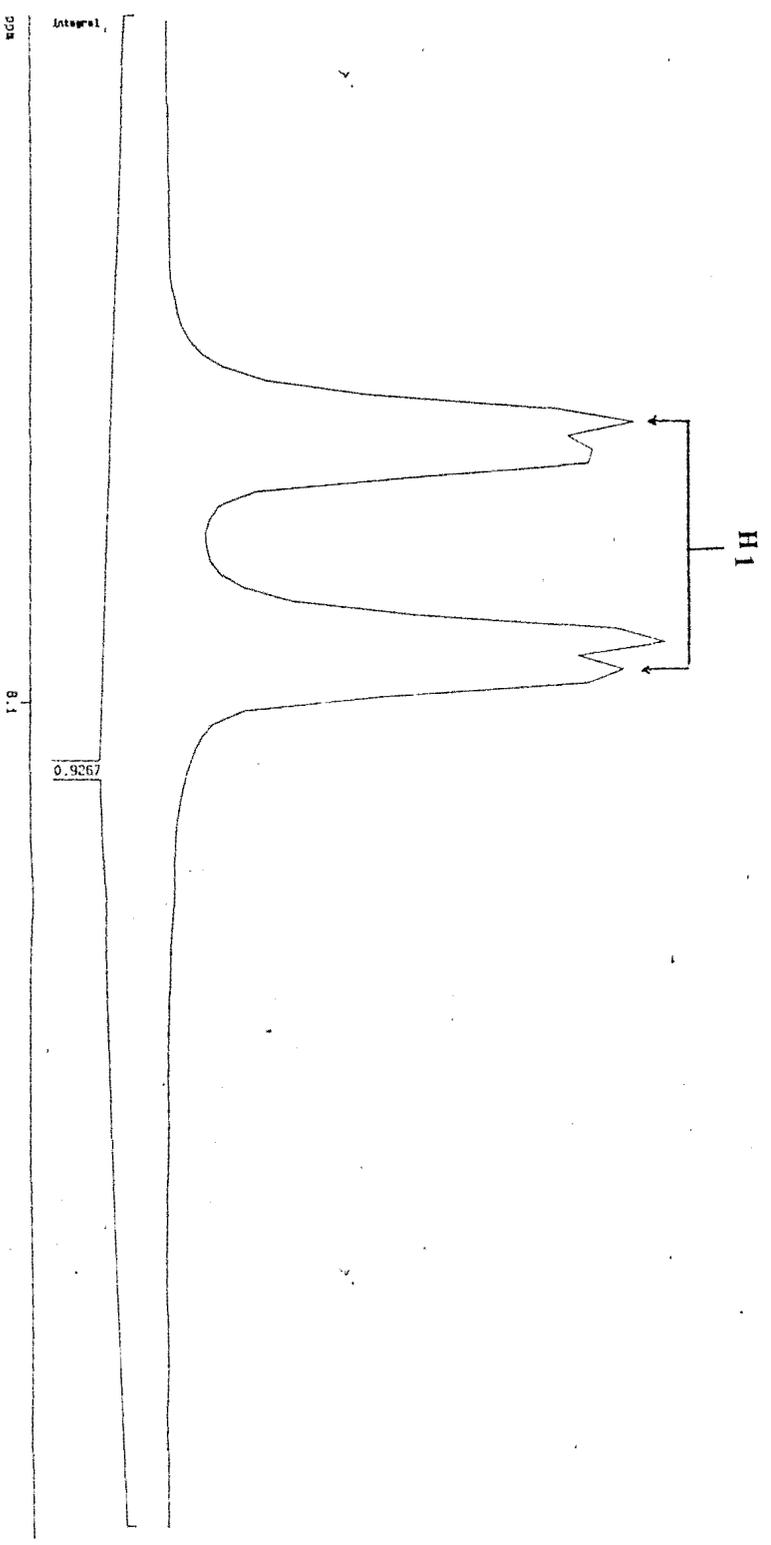
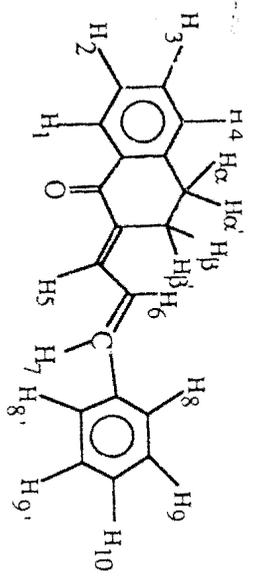


FIGURE VIII'



R M N du proton de cinnamylidène tétralone-1 (400MHz)

FIGURE VIII"

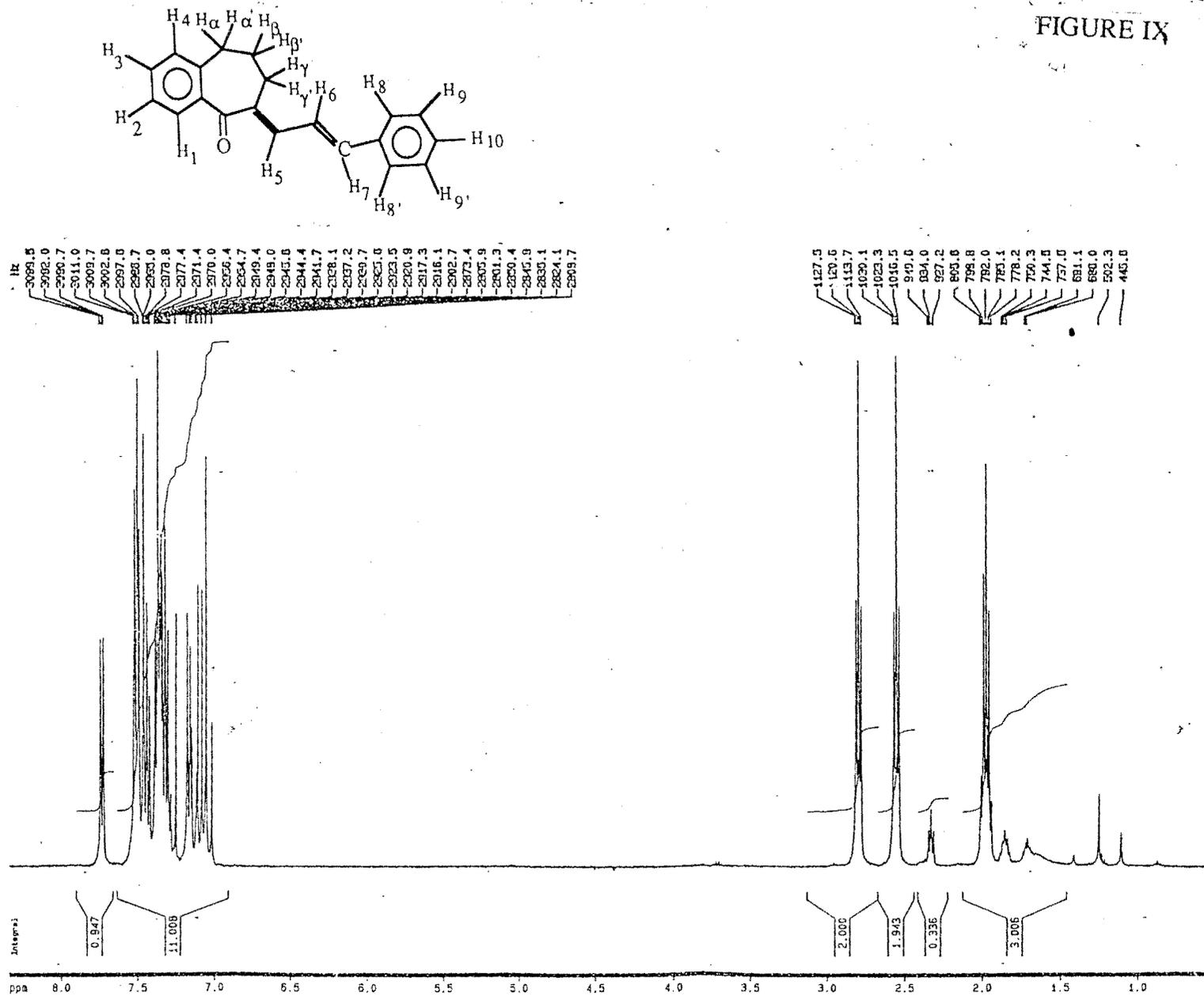


Les figures IX IX' IX" sont les spectres R.M.N. du proton de la cinnamylidène benzosubérone-1. Les protons vinyliques résonnent entre 7,02 et 7,32ppm. Le proton H₇ se présente sous forme d'un doublet .Sa constante de couplage

$J_{H_7-H_6} = 15,4 \text{ Hz}$.Le Proton H₆ se présentent sous forme d'un doublet de doublet. $J_{H_6-H_7} = 15,4 \text{ Hz}$ $J_{H_6-H_5} = 15,3 \text{ Hz}$.

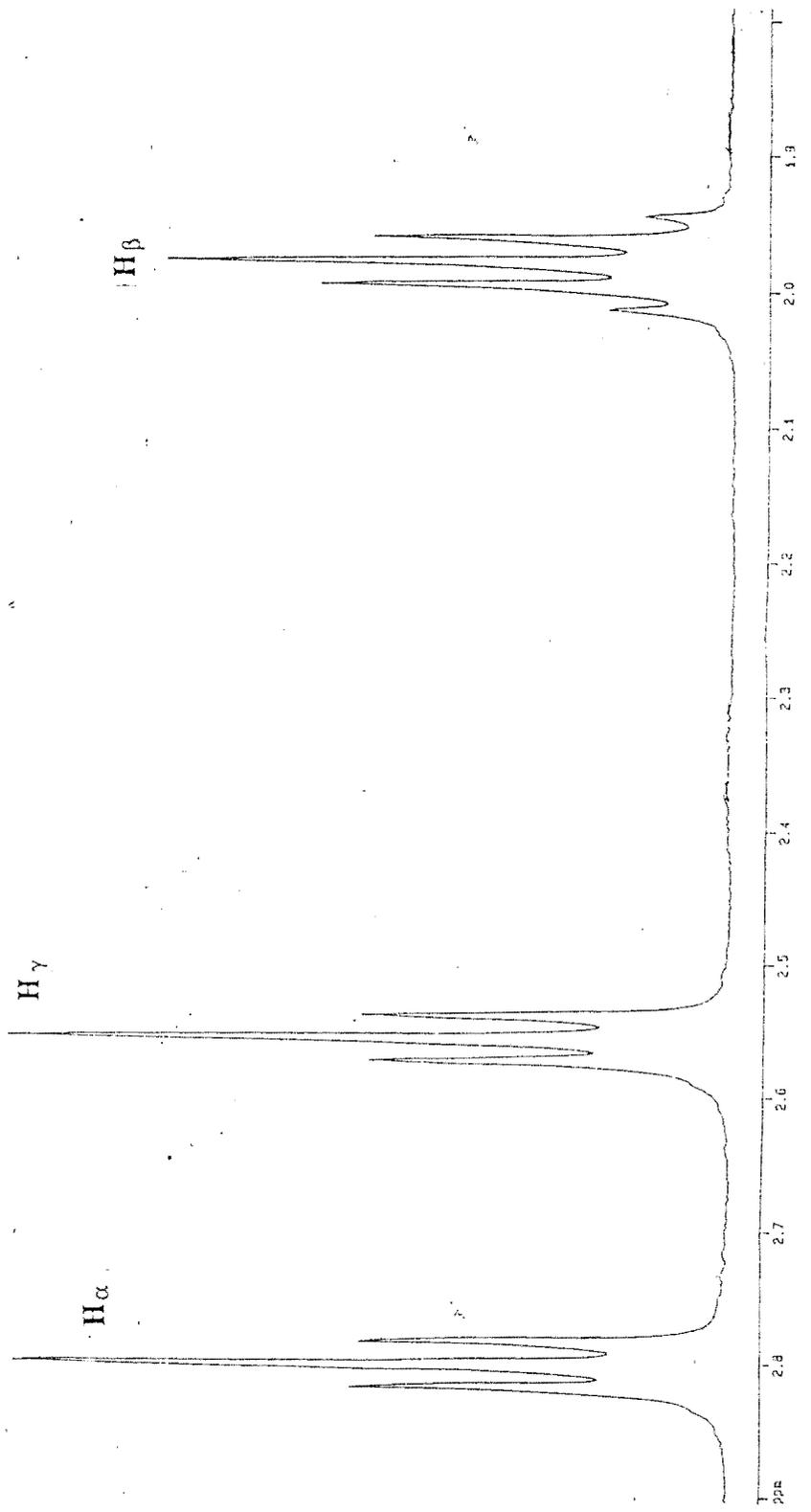
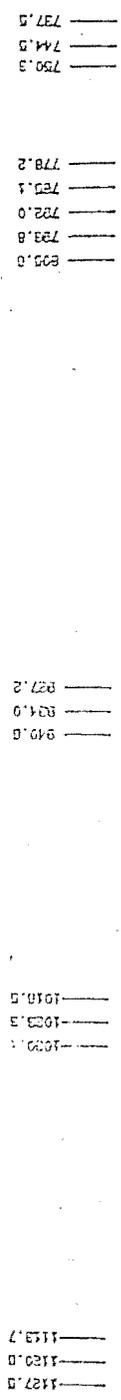
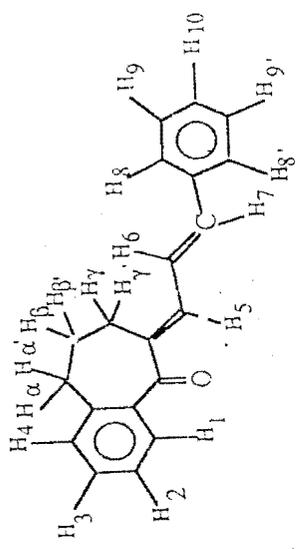
R M N du proton de la cinnamylidène benzosubérone-1 (400MHz)

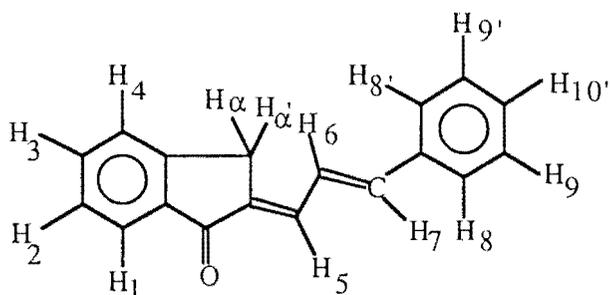
FIGURE IX



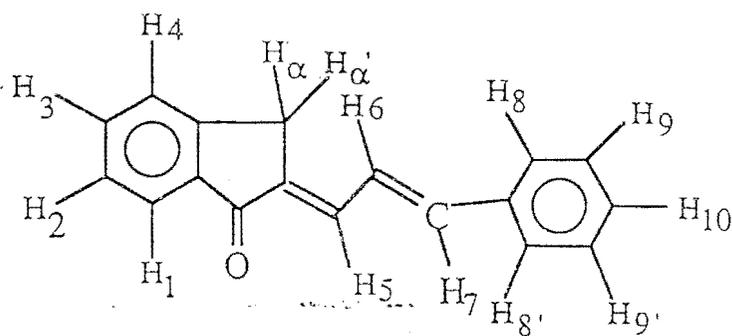
R M N du proton de la cinnamylidène benzosubérone-1 (400MHz)

FIGURE IX



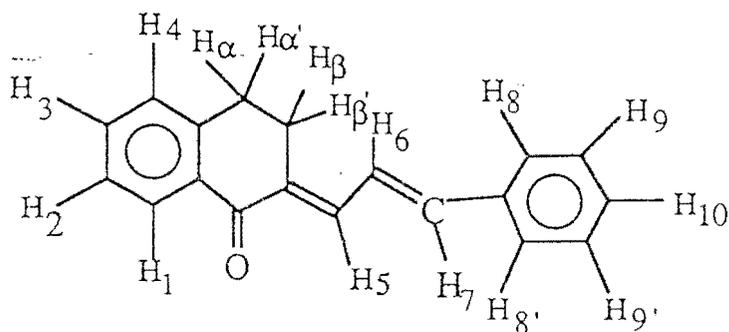


Proton attribué	Déplacement chimique en Hz	Constante de Couplage(Hz) et multiplicité des raies
H ₁	3155 3147,2	$J_{H_1-H_2}=7,8$ d
H ₃	3048,3 3047,3 3040,9 3040,1 3037,6 3033,6 3032,6	$J_{H_3-H_\alpha}=1$ $J_{H_3-(H_2+H_4)}=7,3$ t.d. $J_{H_3-H_\alpha}=0,8$ $J_{H_3-(H_2+H_4)}=7,3$ $J_{H_3-H_\alpha}=1$
H ₈	3015,7 3008,5	$J_{H_8-H_9}=7,2$ d.
H ₂	2978 2976 2972,4	$J_{H_2-H_3}=7$ $J_{H_2-H_1}=7$ d.d.
H ₄	2971 2969	$J_{H_4-H_3}=7,3$ d.
H ₅	2967,5 2965,1 2960,8 2958,7 2956,1	$J_{H_5-H_6}=15,2$ d. $J_{H_9-H_9'}=2,1$ $J_{H_9-(H_8+H_{10})}=6,9$ t.d. $J_{H_9-H_9'}=2,2$
H ₉	2953,9 2952,3 2946,3 2944,1	$J_{H_9-(H_8+H_{10})}=8,2$ $J_{H_9-H_9'}=2,2$

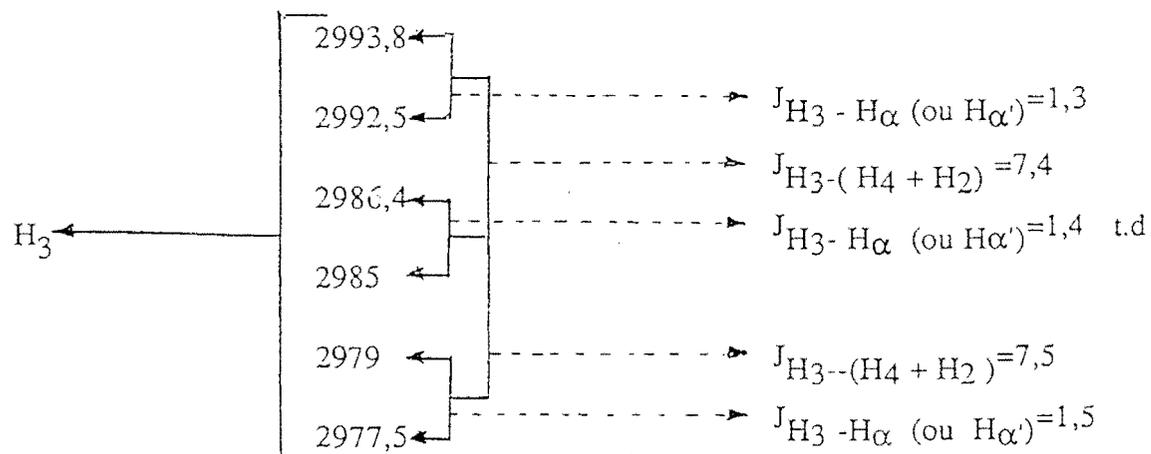
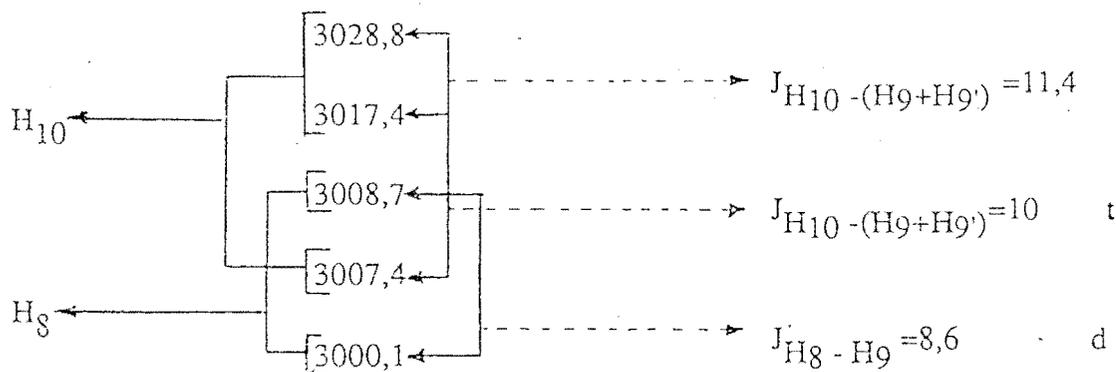
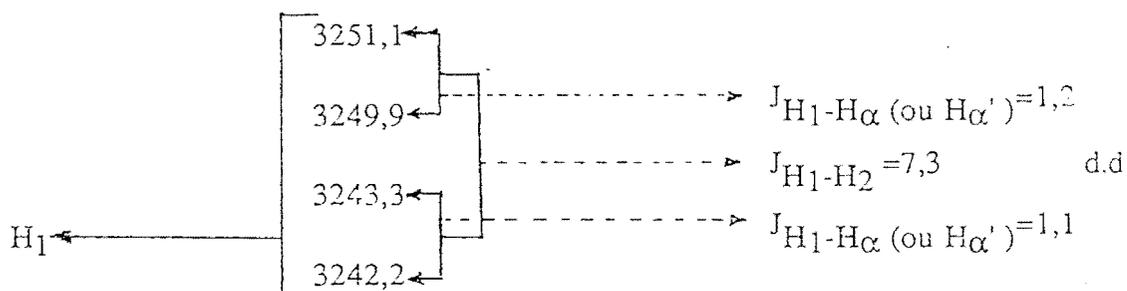


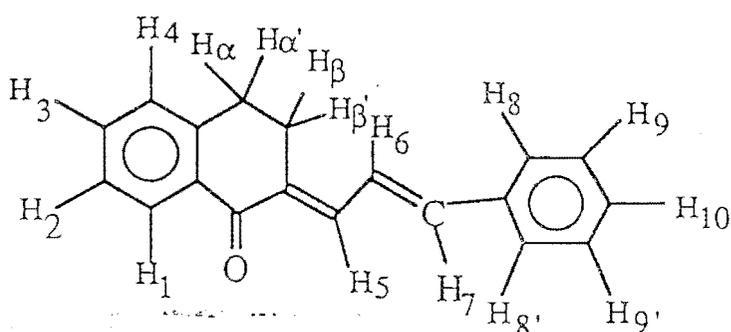
Proton attribué	Déplacement chimique en Hz	Constante de couplage(Hz) et multiplicité des raies
-----------------	----------------------------	---

H ₁₀	2938,9	$J_{H_{10}-H_8} = 1,4$	t.t.
	2937,5	$J_{H_{10}-H_8} = 1,3$	
	2936,2	$J_{H_{10}-(H_9+H_9')} = 7,2$	
	2932,7	$J_{H_{10}-H_8} = 2,4$	
	2930,3	$J_{H_{10}-H_8} = 2,8$	
	2927,5	$J_{H_{10}-(H_9+H_9')} = 7,3$	
	2924,2	$J_{H_{10}-H_8} = 1,2$	
	2923	$J_{H_{10}-H_8} = 1,1$	
	2921,9		
H ₆	28837,2	$J_{H_6-(H_5+H_7)} = 15,5$	d.d.
	2831,5		
	2921,7	$J_{H_6-(H_5+H_7)} = 16,3$	
H ₇	2820,3	$J_{H_7-H_6} = 15,5$	d
	2815,2		
	2804,8		
H _{α, H_α'}	1545,5		s



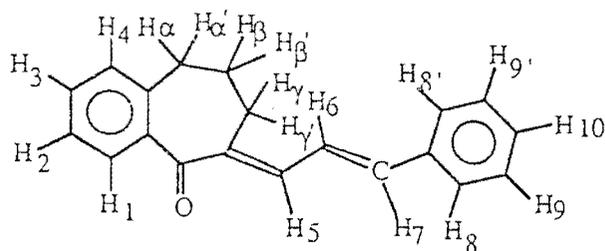
Proton attribué	Déplacement chimique en Hz	Constante de couplage et multiplicité des raies
-----------------	-------------------------------	--





Proton attribué Déplacement Chimique en Hz Constante de couplage (Hz) et multiplicité des raies

H ₉	2952,2 2951,1 2949,4 2944,1	$J_{H_9-H_8'} = 1,1$ $J_{H_9-H_9'} = 1,7$ $J_{H_9-H_8} = 7,1$	d.d.t
H ₅	2936,5 2929,1 2928,2 2926,7	$J_{H_9-H_8} = 7,6$ $J_{H_9-H_8'} = 0,9$ $J_{H_9-H_9'} = 1,5$	
H ₂	2925,4 2924,4 2920,4 2918,3 2915,6 2911	$J_{H_5-H_6} = 16,1$ $J_{H_2-H_{\alpha}} = 1,1$ $J_{H_2-(H_1+H_3)} = 7,9$ $J_{H_2-H_{\alpha}} = 2,7$ $J_{H_2-(H_1+H_3)} = 7,3$	d t.d
H ₄	2904,2 2896,7	$J_{H_4-H_3} = 7,5$	d
H ₆	2875,4 2863,8 28854,9 2848,5	$J_{H_6-(H_5+H_7)} = 15,5$ $J_{H_6-(H_5+H_7)} = 15,7$	d.d
H ₇	2815,5 2800,1	$J_{H_7-H_6} = 15,4$	d.
H _{α, Hα', Hβ, Hβ'}	1201,1		s

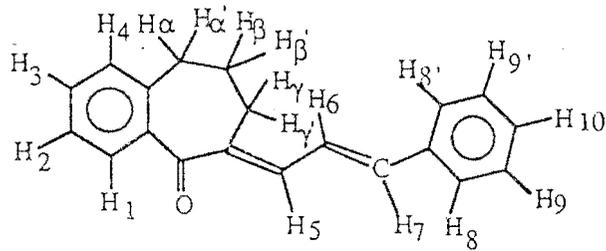


Proton attribué Déplacement Chimique en Hz Constante de couplage et multiplicité des raies

H ₁ ←	3099,5* 3092,6 3090,7	-----> J _{H₁-H₂} = 7,5	d.d.
		-----> J _{H₁-H₃} = 1,3	

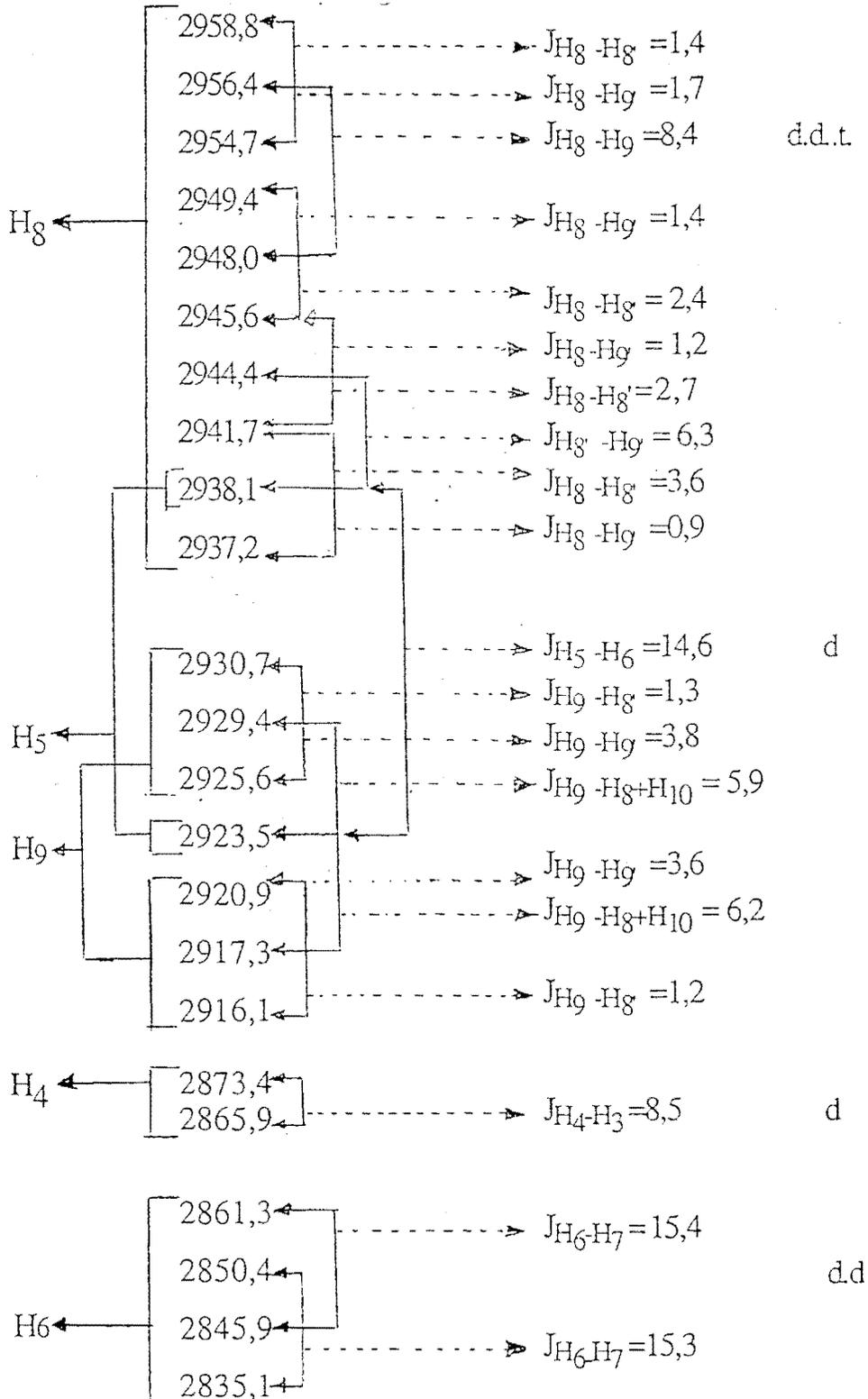
H ₂ ←	3011 3009,7	-----> J _{H₁₀-(H₈+H₉)} = 8,4	t.
		-----> J _{H₂-(H₃+H₁)} = 7,7	t.
H ₁₀ ←	3002,6* 2997,6*	-----> J _{H₁₀-(H₈+H₉)} = 5,0	
		-----> J _{H₂-(H₃+H₁)} = 5,0	

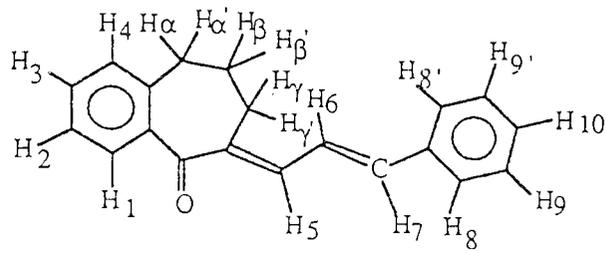
H ₃ ←	2986,7 2985,6 2978,8 2977,4 2971,4 2970,0	-----> J _{H₃-H₁} = 1,7	t.d.
		-----> J _{H₃-(H₂+H₄)} = 7,8	
		-----> J _{H₃-H₁} = 1,4	
		-----> J _{H₃-(H₂+H₄)} = 7,4	
		-----> J _{H₃-H₁} = 1,4	
		-----> J _{H₃-H₁} = 1,4	



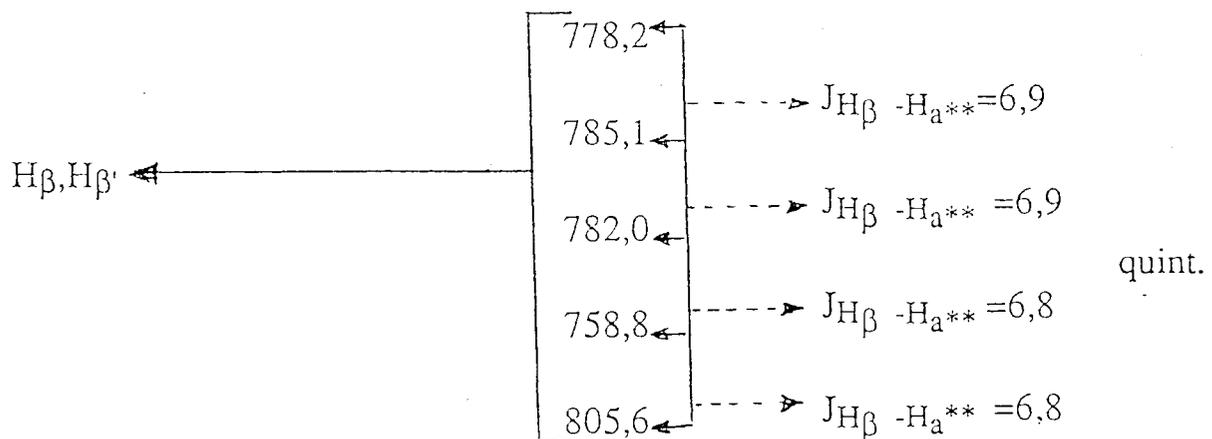
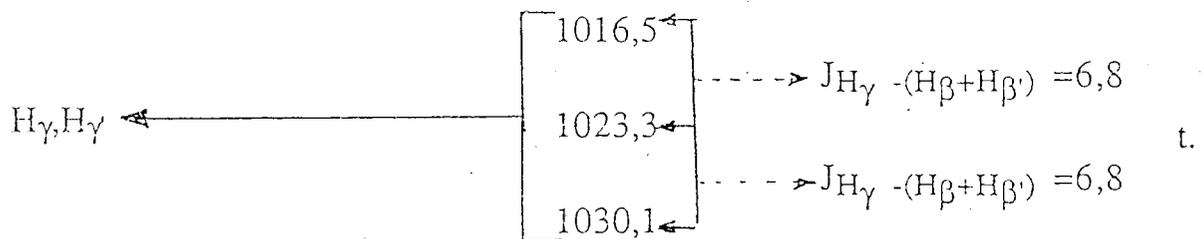
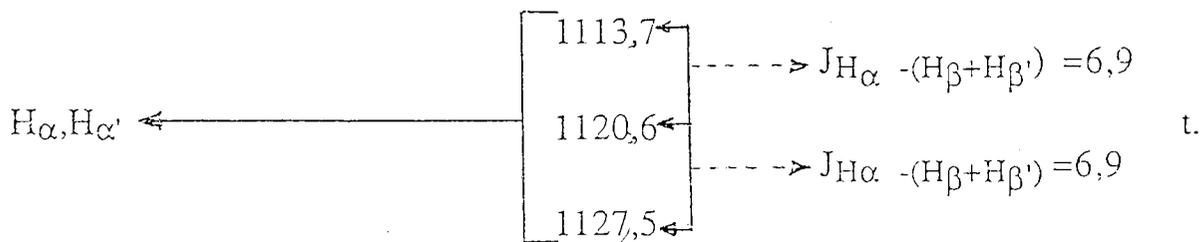
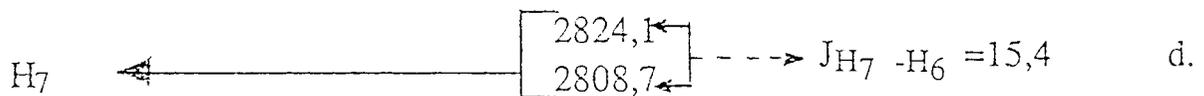
Proton attribué Déplacement Chimique
en Hz

Constante de couplage et
multiplicité des raies



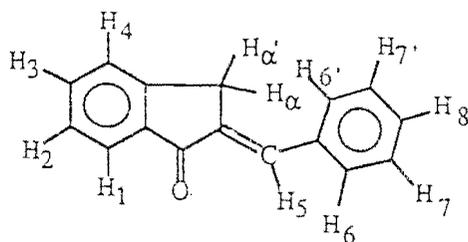


Proton attribué

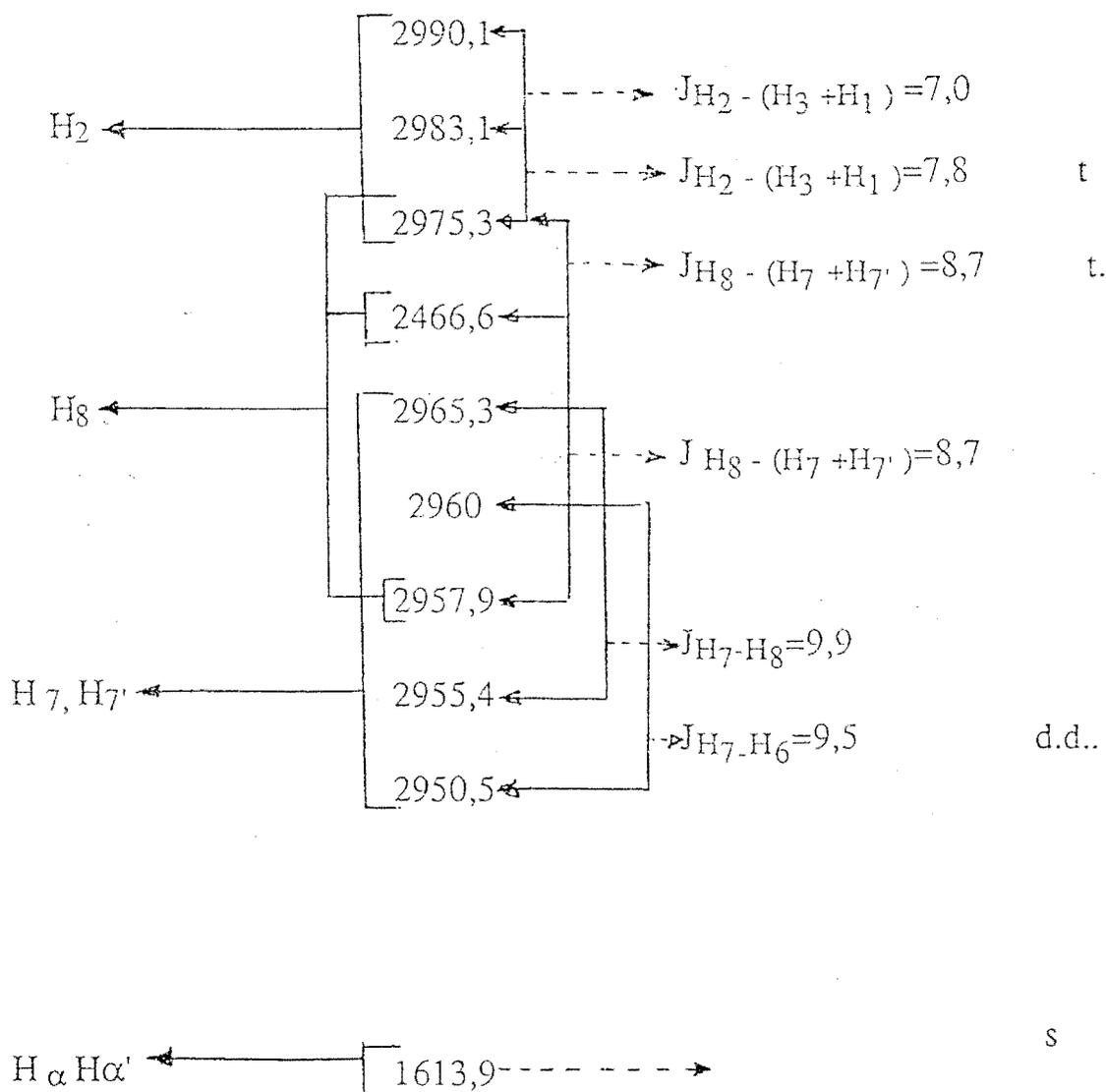
Déplacement Chimique
en HzConstante de couplage et
multiplicité des raies

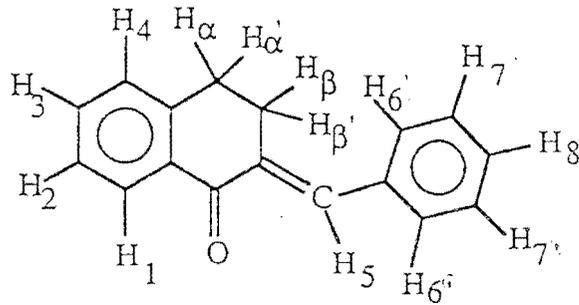
* Massif

H_{a**} = H_α, H_{α'} + H_β, H_{β'}

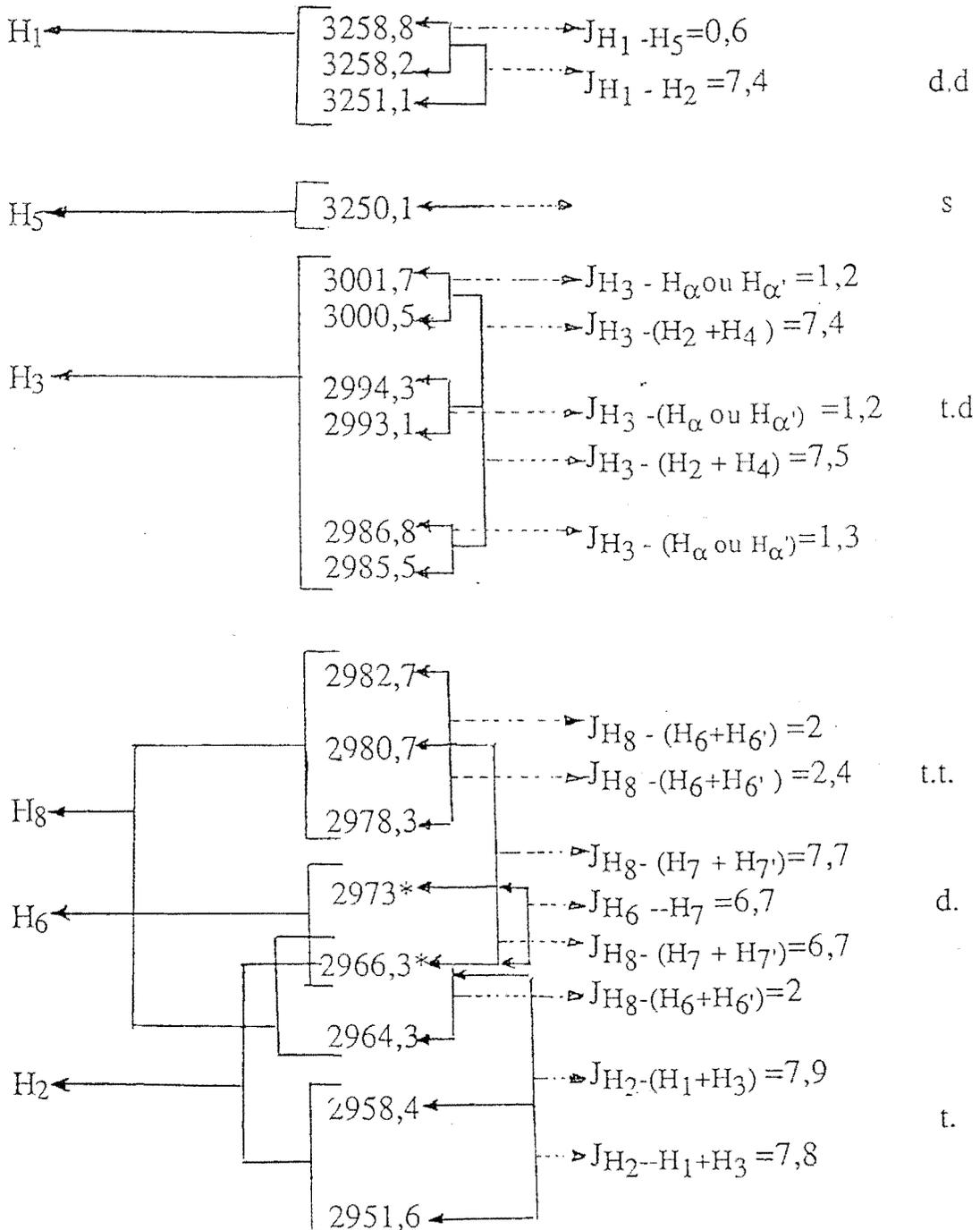


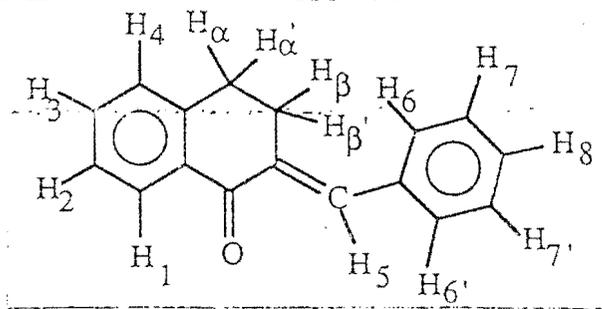
Proton attribué	Déplacement Chimique en Hz	Constante de couplage et multiplicité des raies
-----------------	-------------------------------	--





Proton attribué

déplacement chimique
en HzConstante de couplage(Hz)
et multiplicité des raies



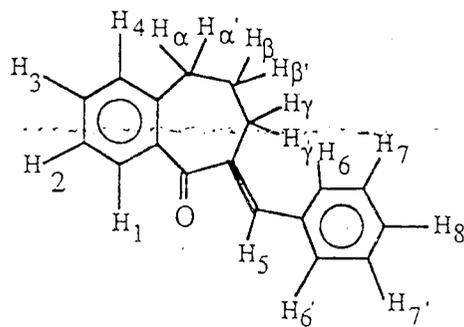
Proton attribué Déplacement chimique en Hz constante de couplage et multiplicité des raies

Proton attribué	Déplacement chimique en Hz	constante de couplage et multiplicité des raies	
H ₇ H _{7'}	2947	$J_{H_7-H_7'} = 2,3$	t.d
	2944,7		
	2940,4	$J_{H_7-H_8+H_6} = 6,5$	
	2938,3	$J_{H_7-H_7'} = 1,9$	
	2931,9	$J_{H_7-(H_6+H_8)} = 7,9$	
	2929,9	$J_{H_7-H_7'} = 2$	

H ₄	2901,6 2894,2	$J_{H_4-H_3} = 7,4$	d
----------------	------------------	---------------------	---

H _α , H _{α'}	1258,3	$J_{H_αH_α'-H_3} = 1,6$	t.d.
	1256,7		
	1252,1	$J_{H_αH_α'-(H_β+H_β')} = 6,2$	
	1250,6	$J_{H_αH_α'-H_3} = 1,5$	
	1245,4	$J_{H_αH_α'-(H_β+H_β')} = 6,8$	
	1243,8	$J_{H_αH_α'-H_3} = 1,6$	

H _β , H _{β'}	1182,6	$J_{H_βH_β'-(H_α+H_α')} = 6,8$	t.
	1175,8		
	1169,7	$J_{H_βH_β'-(H_α+H_α')} = 6,1$	



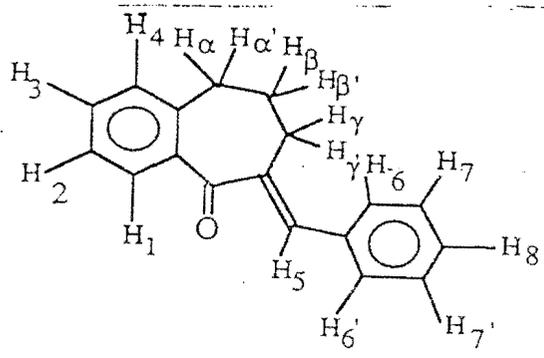
Proton attribué	Déplacement Chimique en Hz	Constante de couplage (en Hz) et multiplicité des raies
-----------------	----------------------------	---

H ₅ ←	3136,4	(s)
------------------	--------	-----

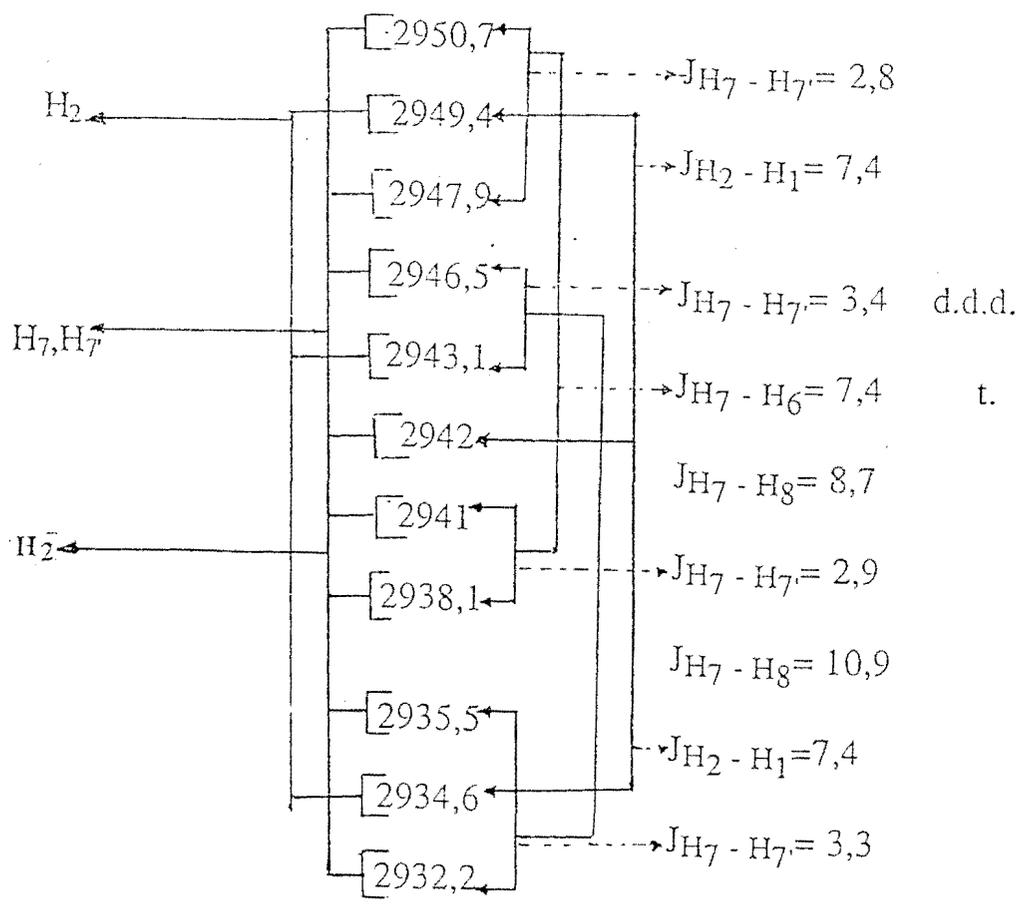
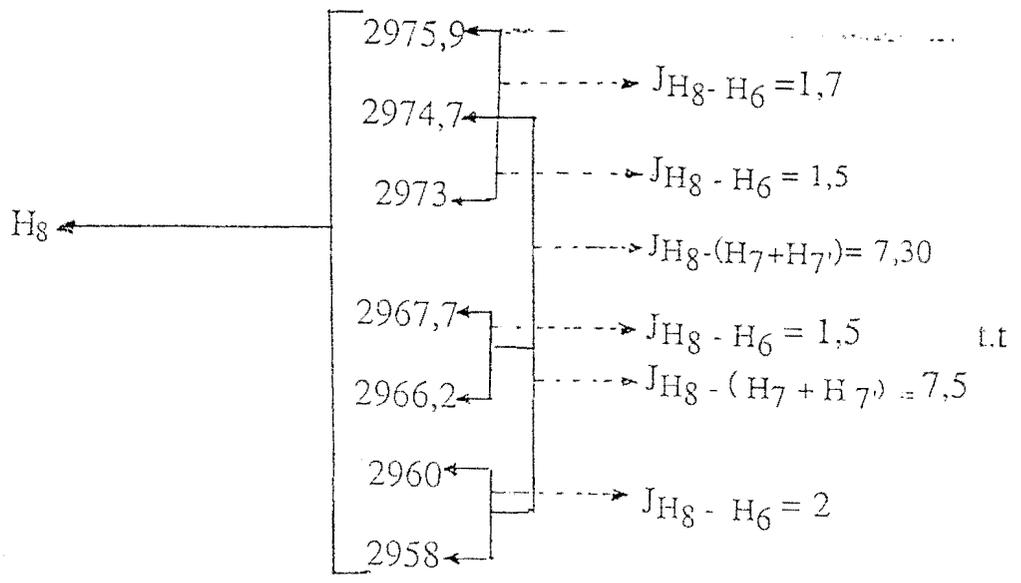
H ₁ ←	3116,4	J _{H₁-H₃} = 1,3 J _{H₁-H₂} = 7,6 J _{H₁-H₃} = 1,4 d.d
	3155,1	
	3108,8	
	3107,4	

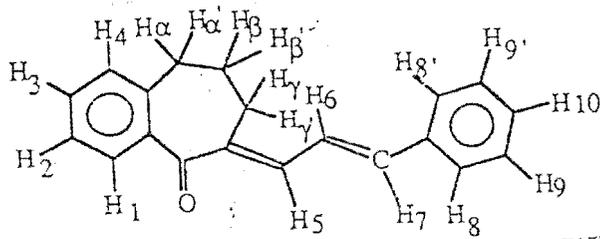
H ₆ ←	3006,3	J _{H₆-H₈} = 1,5 J _{H₆-H₇} = 7,2 d.d
	3004,8	
	2997,6	

H ₃ →	2993,7	J _{H₃-H₁} = 1,5 J _{H₃-(H₂+H₄)} = 7,5 J _{H₃-H₁} = 1,4 J _{H₃-H₄+H₂} = 7,5 J _{H₃-H₁} = 1,5 t.d.
	2992,2	
	2986,2	
	2984,8	
	2978,8	
	2977,3	



Proton attribué Déplacement Chimique en Hz Constante de couplage et multiplicité des raies





Proton attribué Déplacement Chimique en Hz Constante de couplage et multiplicité des raies

H₇ ← [2824,1 ←
2808,7 ←] → J_{H₇ - H₆} = 15,4 d.

H_α, H_{α'} ← [1113,7 ←
1120,6 ←
1127,5 ←] → J_{H_α - (H_β+H_{β'})} = 6,9 t.
→ J_{H_α - (H_β+H_{β'})} = 6,9

H_γ, H_{γ'} ← [1016,5 ←
1023,3 ←
1030,1 ←] → J_{H_γ - (H_β+H_{β'})} = 6,8 t.
→ J_{H_γ - (H_β+H_{β'})} = 6,8

H_β, H_{β'} ← [778,2 ←
785,1 ←
782,0 ←
758,8 ←
805,6 ←] → J_{H_β - H_a**} = 6,9
→ J_{H_β - H_a**} = 6,9 quint.
→ J_{H_β - H_a**} = 6,8
→ J_{H_β - H_a**} = 6,8

H_a** = H_α, H_{α'} + H_γ, H_{γ'}

* Max

Abréviation

s : Singulet ; d:Doublet ; t : Triplet ; .quint.: Quintuplet. ; d.d : Doublet
dédoublé;

d.d d :Doublet de doublet dédoublé ; t.d : Triplet dédoublé ;. d d t: Doublet de
doublet triplé.

R.M.N. du carbone-13 de cétones éthyléniques.

Le déplacement chimique des groupements méthylènes a été attribué en comparaison avec des groupements méthylènes de composés à structures similaires.(18).L'attribution de certains carbones aromatiques et vinyliques a pu être réalisée grâce au microprogramme DEPT 135 qui permet l'identification des carbones quaternaires et en comparaison avec des déplacements chimiques de carbones d'une série de chalcones para ou méta substituées. (24)

R M N du $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la benzylidène benzosubérone-1 (100MHz)

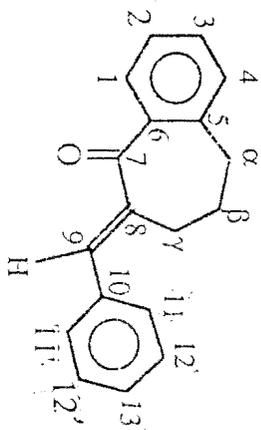
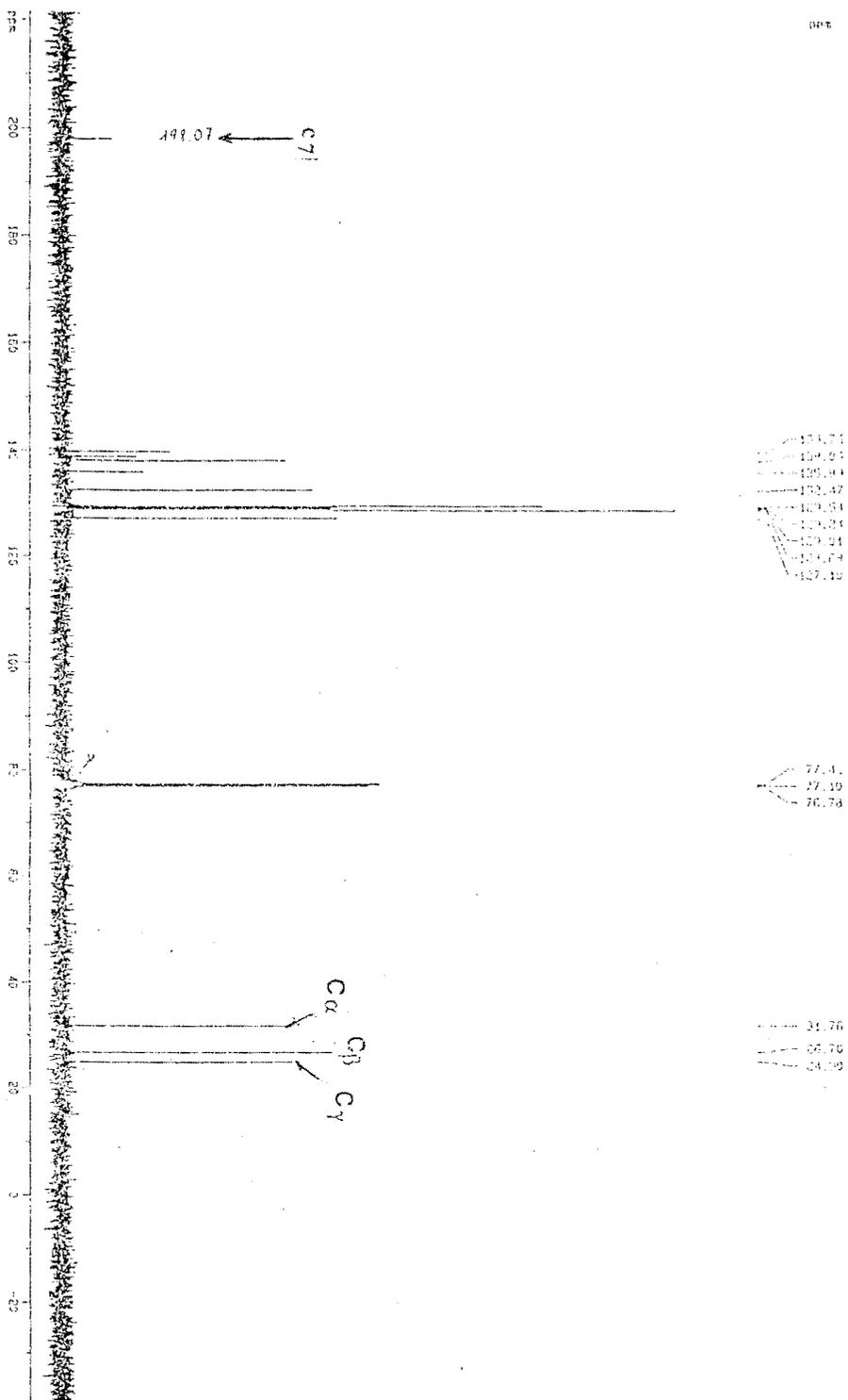
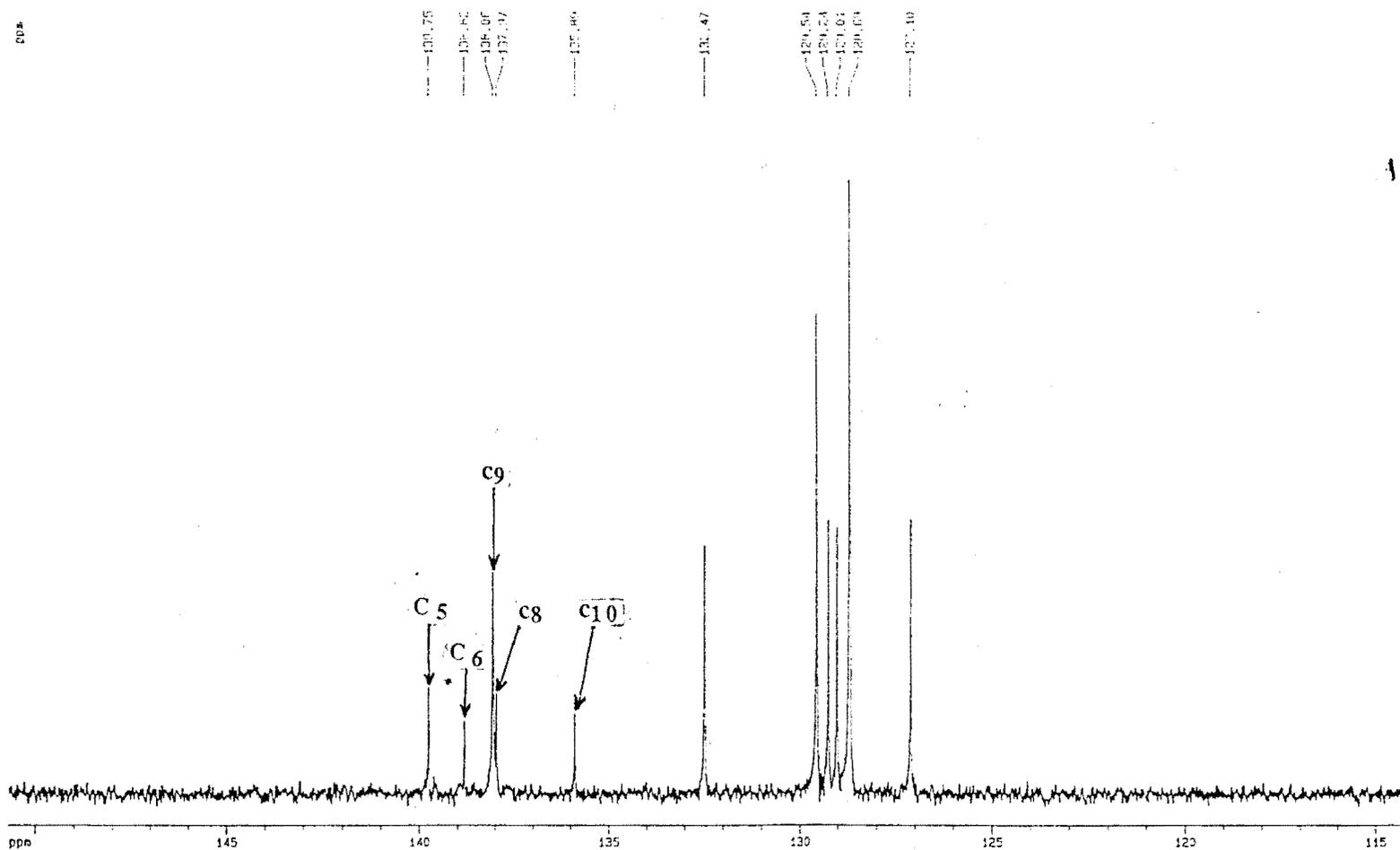
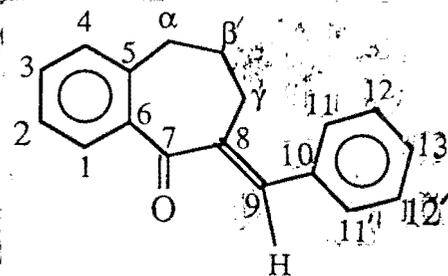


FIGURE X



R M N du $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la benzylidène benzosubérone-1 (100MHz)

FIGURE X'



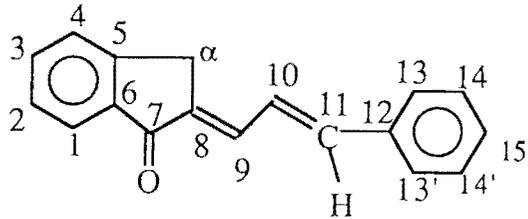
R M N du $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la cinnamylidène indanone-1 (100MHz)

FIGURE XI

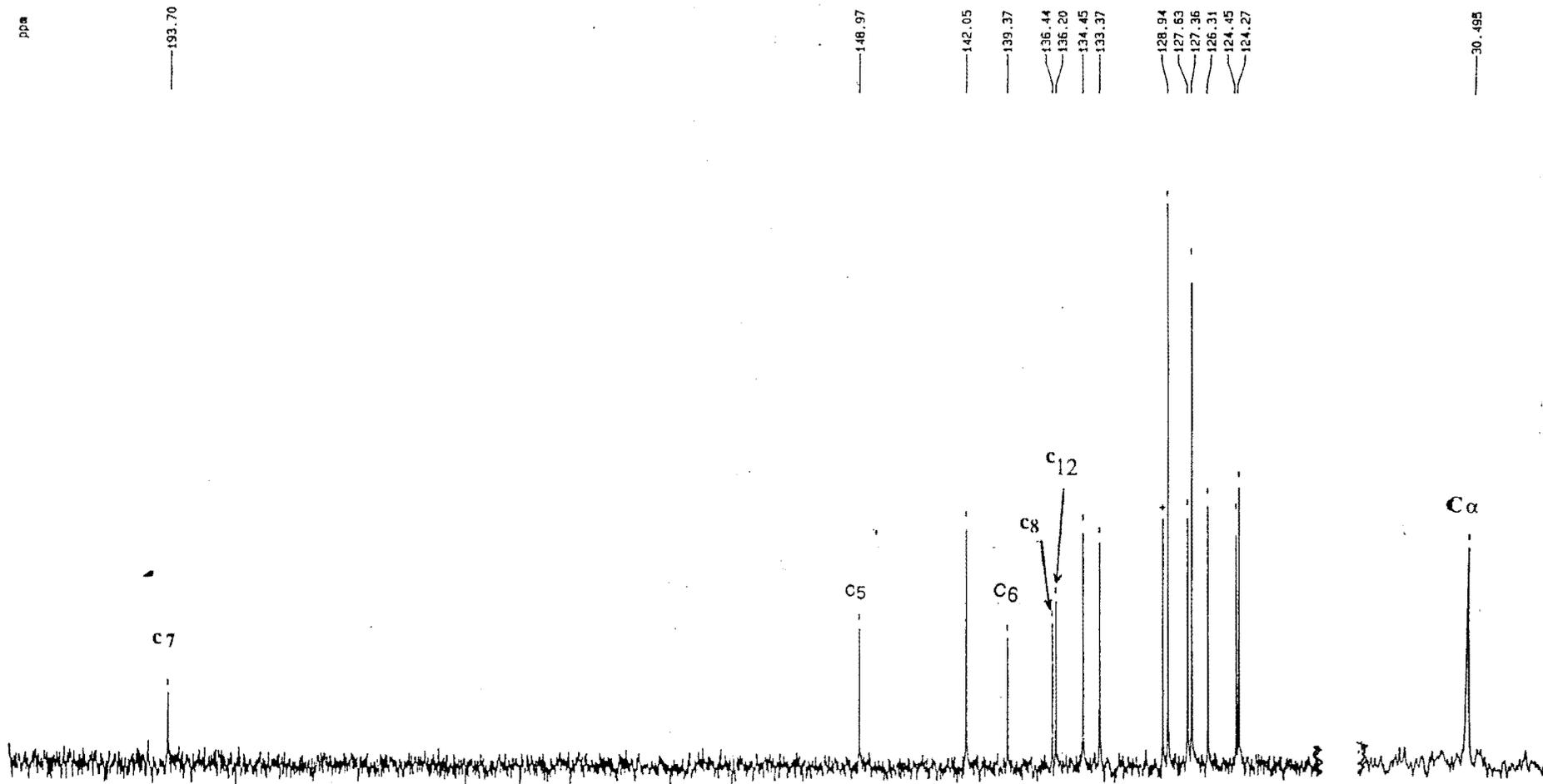
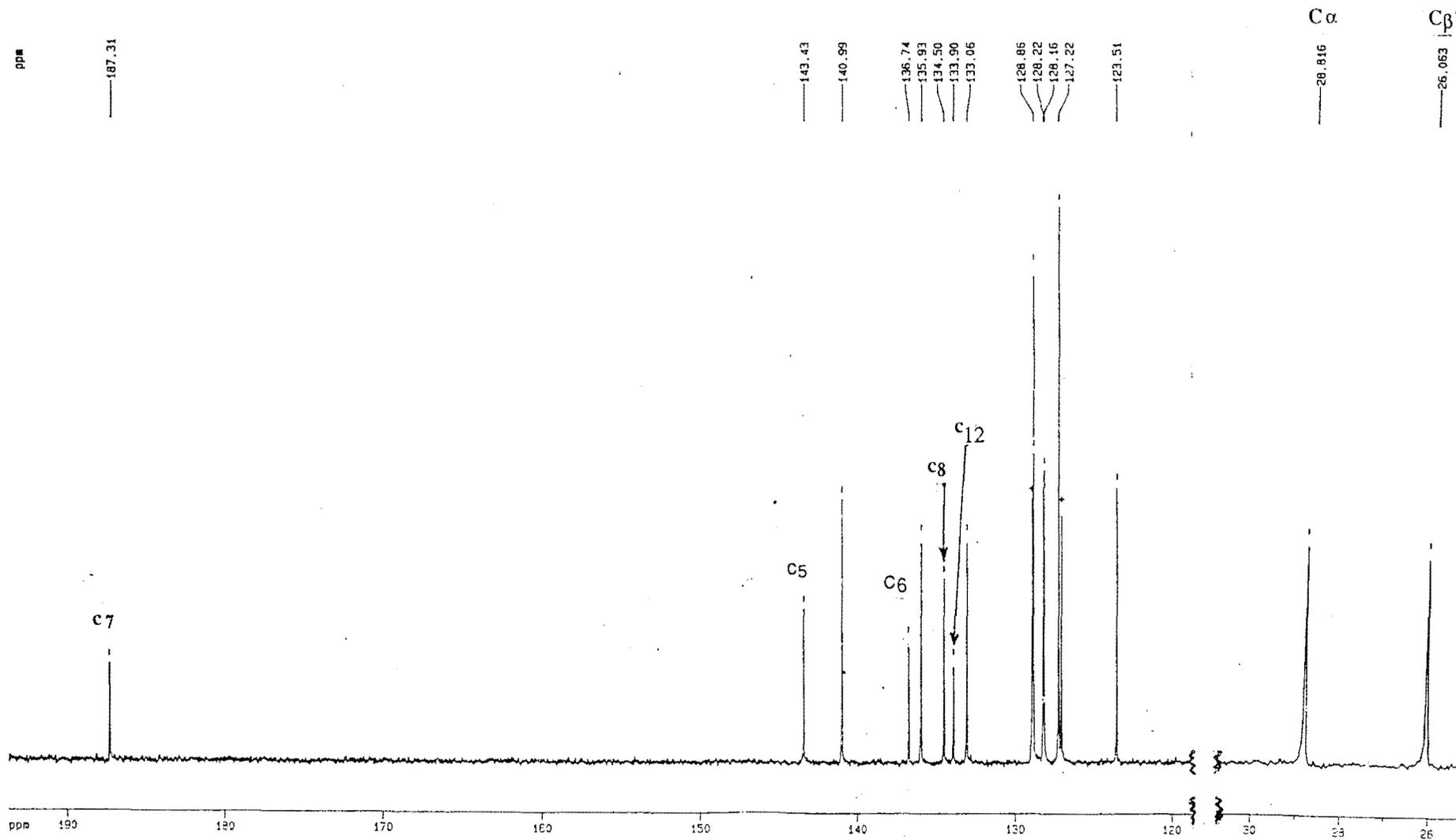
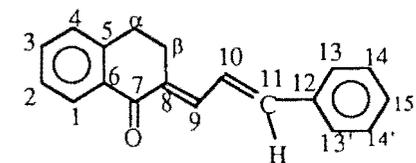


FIGURE XII



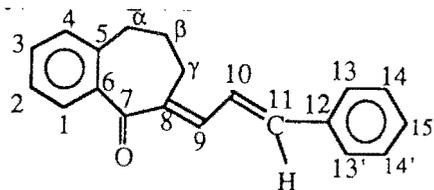
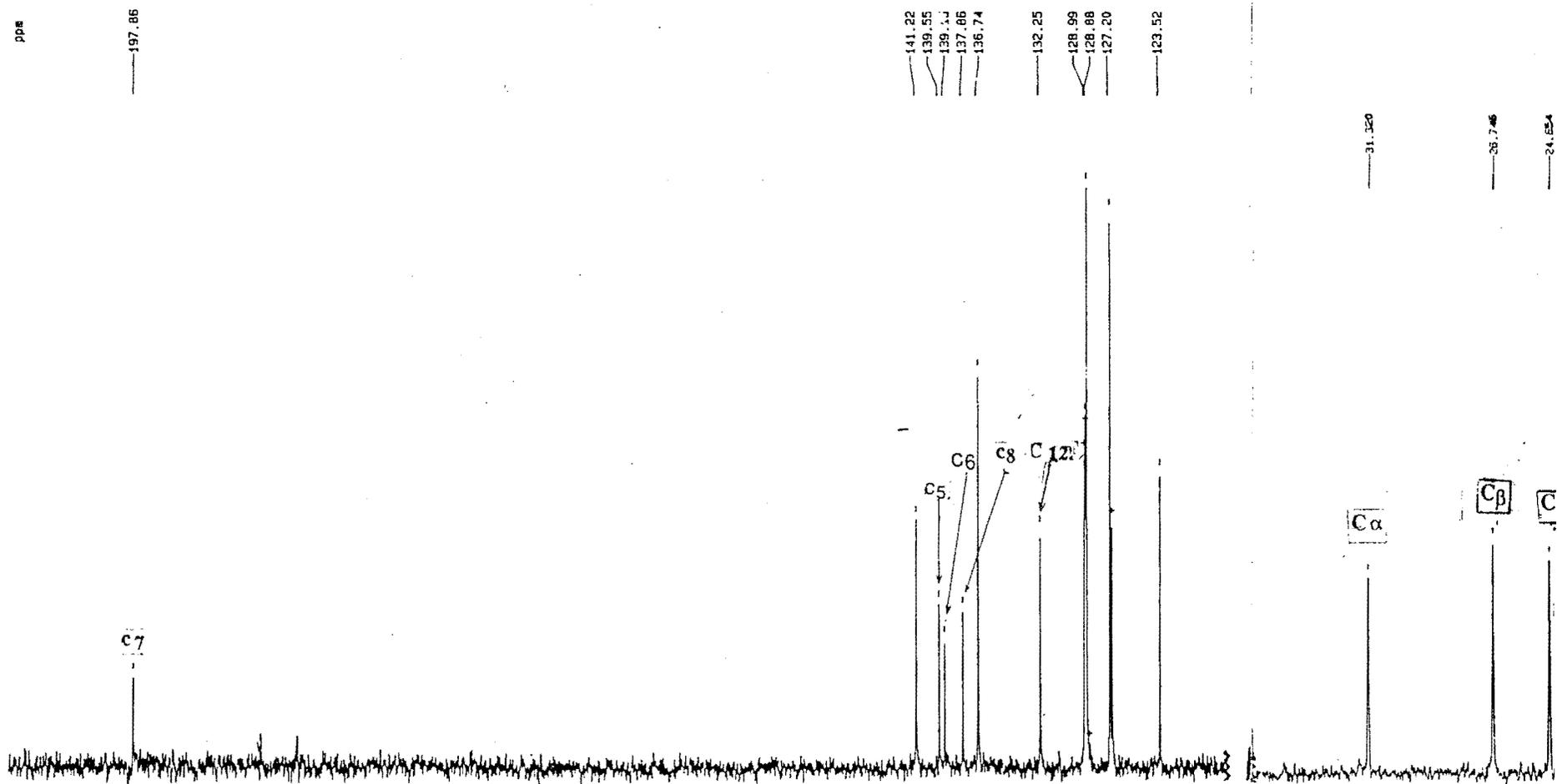
R M N du ^{13}C (^1H) de la cinnamylidène benzosubérone-1 (100MHz)RMN ^{13}C CDCl₃

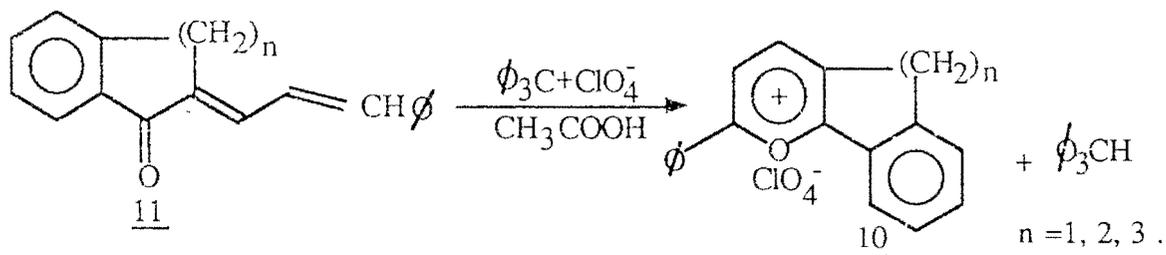
FIGURE XIII



IV - CONCLUSION GENERALE

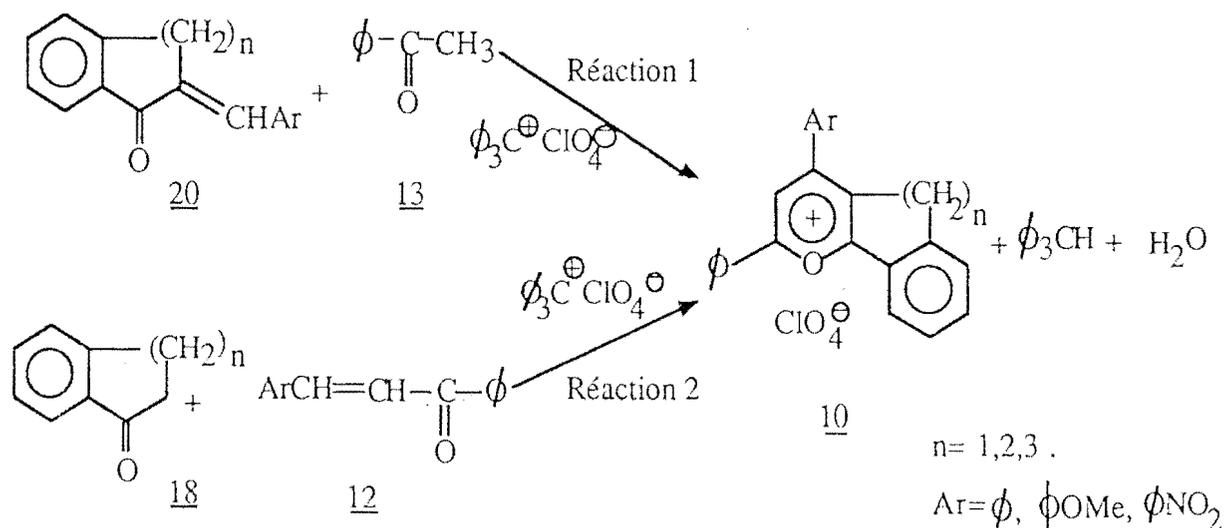
Nous nous sommes proposés dans ce travail de réaliser la synthèse de sels de benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium 10 diversement substitués à travers deux méthodes de synthèse et d'en faire une étude spectrale en vue de déterminer entre autre, la géométrie des noyaux "cycloalcadiénoïques" et partant des sels de pyrylium de type 10. Un autre objectif de ce travail visait à vérifier une hypothèse de travail selon laquelle l'addition de MICHAEL de l'énol de la cétone aromatique sur la cétone α,β éthylénique serait un des facteurs déterminants dans la synthèse des sels de α, γ diaryl benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium .

La première méthode de synthèse qui conduit α phenyl benzocycloalca [1, 2-b] pyrylium s'effectue par déshydrogénation cyclisante de cinnamylidènes cétones bicycliques sous l'action du perchlorate de trityle ($\Phi_3^+\text{ClO}_4^-$) en milieu acide acétique à ébullition.



Les rendements obtenus par cette méthode sont faibles par suite de la nature trans-trans des cinnamylidènes cétones bicycliques et de leur facilité à se polymériser en milieu acide acétique à ébullition. La deuxième méthode de

synthèse des sels de pyrylium 10, consiste à partir d'un mélange de cétones α , β éthyléniques et de cétones aromatiques en milieu acétique à ébullition en présence de perchlorate du trityle. Pour cette méthode deux réactions ont été choisies : ces deux réactions conduisent aux mêmes sels de α , γ diaryl benzocycloalca[1,2-b] pyrylium 10 selon les schémas réactionnels ci-dessous :



Des deux voies d'accès aux sels de pyrylium 10 la réaction 2 conduit généralement à de meilleurs rendements par rapport à la réaction 1. L'une des raisons évoquée serait l'effet stérique du ou des groupements méthylènes des benzylidènes cétones bicycliques 12 au cours de l'addition de MICHAEL de l'énol de la cétone aromatique sur la benzylidène cétone bicyclique. Ces deux réactions nous ont permis de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'addition de MICHAEL serait un des facteurs déterminant dans la synthèse des perchlorates de α , γ diaryl benzocycloalca[1,2-b] pyrylium 10. Ceci a pu être réalisé entre autre à l'aide des indices d'attaque nucléophile sur le CH exocyclique de quelques benzylidènes cétones bicycliques 20, obtenus

par le calcul des orbitales moléculaires avec la méthode de HUCKEL SIMPLE. La deuxième partie du travail, consacrée à l'étude spectrale, s'est portée sur l'absorption UV / visible et sur la RMN du carbone-13 des composés 10.

L'étude de l'absorption électronique des sels de pyrylium 10, nous a permis d'approcher la géométrie des noyaux cycloalcadiènes et partant celles des perchlorates 10. L'effet des substituants électrodonneurs ou électroattracteurs sur la position des bandes des perchlorates pyrylium 10 a été souligné dans cette étude.

L'étude réalisée par RMN du carbone-13 a permis d'identifier les différents carbones du noyau pyrylium et ceux des groupements méthylènes de perchlorates de benzocycloalca[1, 2-b] pyrylium 10 et de suivre l'influence des noyaux "cycloalcadiénoïques" sur le déplacement chimique des carbones du noyau pyrylium. En outre, cette étude nous a permis d'entrevoir la possibilité de déterminer la géométrie de certains noyaux "cycloalcadiénoïques" par suite du caractère cationique du noyau pyrylium 10.

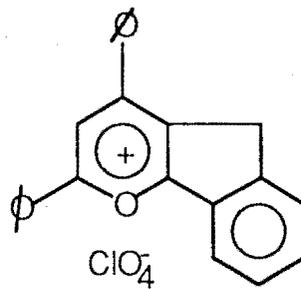
Ce travail nous a permis de synthétiser un certain nombre de sels de pyrylium à structure partiellement bloquée et d'élucider certaines propriétés résultant de ce blocage.

V- Annexes

Nomenclature des sels de benzocycloalca[1,2-b] -pyrylium

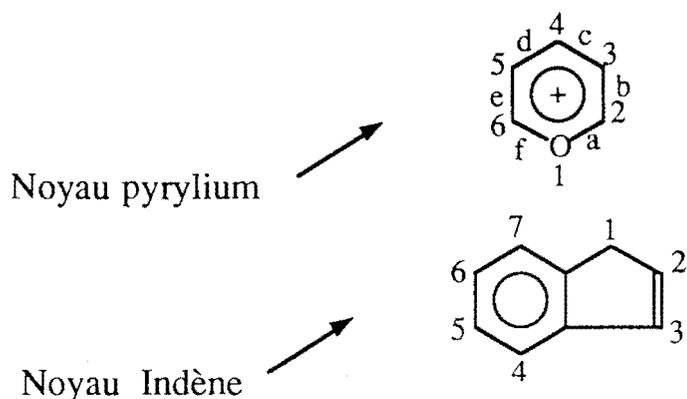
La nomenclature des sels de pyrylium ci- dessous a été établie suivant les règles de l'UICPA(L'Union Internationale de Chimie pure et Appliquée).\$*

Exemple : cas du perchlorate d'indeno[1,2-b]-pyrylium. 10a

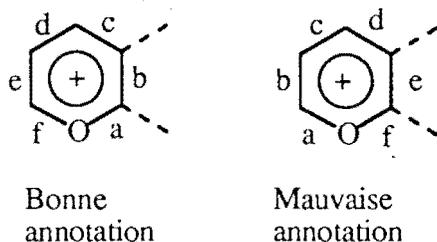


Pour distinguer les différents isomères polycycliques "ortho fused"* on commence par attribuer les lettres de l'alphabet aux liaisons périphériques du composé de base (a,b, c...) en commençant par "a" pour le coté "1,2" , "b" pour le coté "2,3", jusqu'à attribuer à chaque liaison périphérique une lettre de l'alphabet.

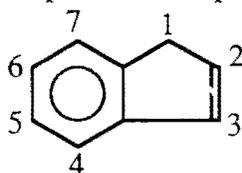
Dans le cas du composé 10a, ci-dessus nous avons à faire à deux types de noyau : un noyau pyrylium accolé à un noyau indène. Le noyau pyrylium est ici le cycle de base. On a donc les annotations suivantes.



Le côté où s'effectue la fusion des deux noyaux doit comporter une lettre de l'alphabet le proche de la lettre a.



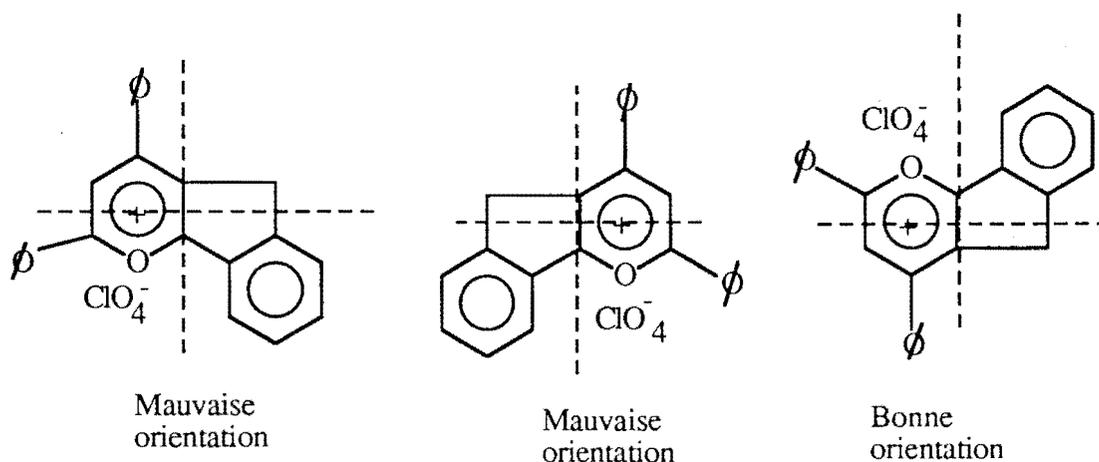
En outre, pour le composant(cycle accolé au cycle de base) il doit être numéroté suivant la règle A 22 (24). La fusion des deux noyaux doit s'effectuer ensuite de telle sorte que la liaison commune aux deux types de noyaux accolés ait un numéro le plus faible possible.



Les numéros et la lettre indiquant les liaisons où s'effectue la fusion sont mis entre crochet et placés immédiatement après la désignation du nom du noyau accolé au noyau de base.

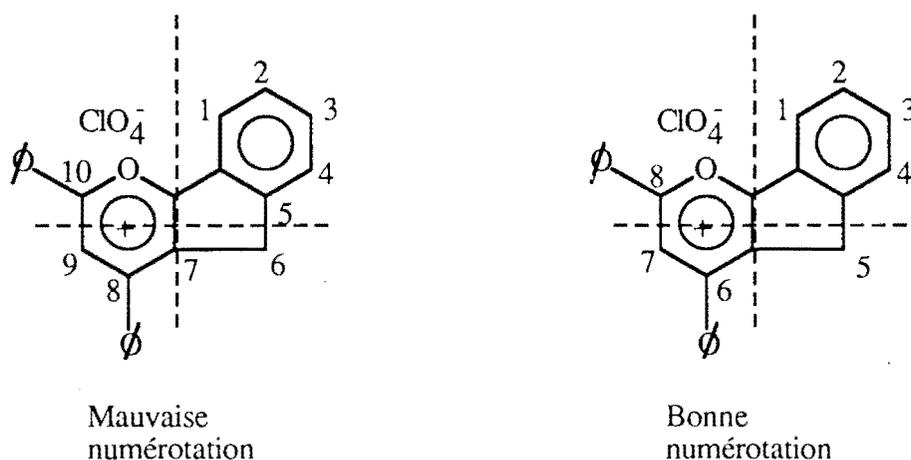
Dans le cas du composé 10a on a l'appellation suivante : ****indeno[1,2-b]**. Le système complet comportant le noyau de base et le cycle accolé est numéroté ensuite suivant la règle A22. La numérotation effectuée auparavant n'est plus prise en compte.

En effet pour une numérotation du système obtenu, il faut auparavant le placer dans un quadrant comme indiqué ci-dessous pour le composé 10a. Le système polycyclique est ensuite orienté de telle sorte que le plus grand nombre de noyaux soit traversé par la ligne horizontale du quadrant.



et qu'il y ait le maximum de noyaux dans la partie supérieure droite du quadrant. Si deux orientations répondent à ces critères, on choisit celle qui comporte le moins de noyaux dans la partie inférieure gauche du quadrant. Le

système ainsi orienté , est numéroté suivant le mouvement des aiguilles d'une montre en commençant par l'atome de carbone situé dans la partie supérieure droite du quadrant. Cette numérotation est effectuée en ignorant les atomes de carbone commun à deux ou plusieurs noyaux. Ainsi dans le cas de notre système , nous avons la numérotation suivante.

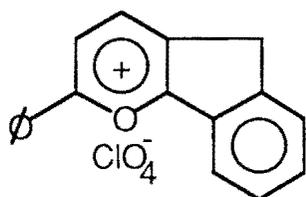


Ainsi le composé 10a se nomme ainsi qu'il suit : Perchlorate de diphényl-6,8 indeno[1,2-b] pyrylium :

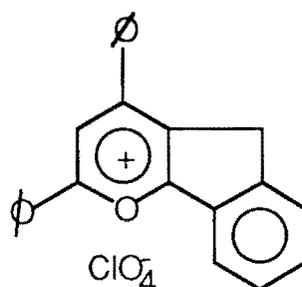
*Un composé polycyclique dans lequel deux noyaux ont deux et seulement deux atomes en communs est dit "ortho fused"

**Les préfixes désignant les composés accolés sont formés en changeant la terminaison "ène" du nom du composé par "eno"(voir règle A21-4 (24)). (indène → indeno)

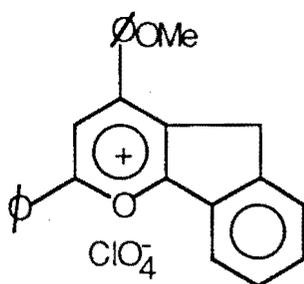
La dénomination des autres composés ont été établie de façon similaire. A l'instar des représentations de quelques uns des sels de pyrylium 10 données par la littérature (20h) , les sels de benzocycloalca[1,2-b] pyrylium étudiés ont été disposés de la manière suivante:



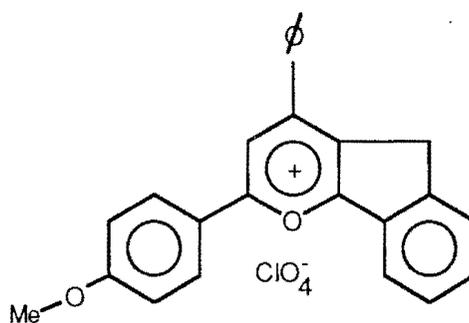
Perchlorate de phényl-8
Indeno[1,2-b] pyrylium. 10α



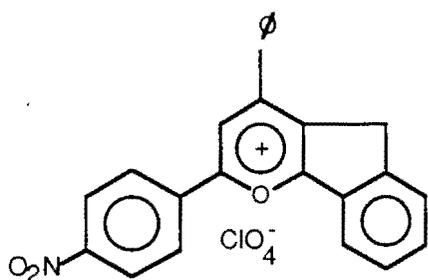
Perchlorate de diphényl-6,8
Indeno[1,2-b] pyrylium. 10a \$



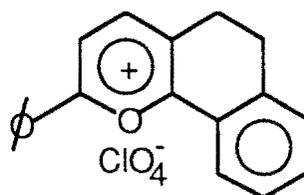
Perchlorate de p-anisyl-6 phényl-8
Indeno[1,2-b] pyrylium 10b \$



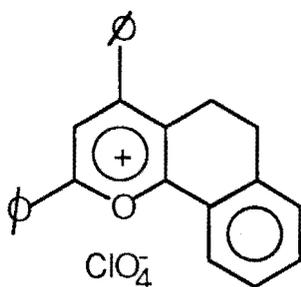
Perchlorate de phényl-6 p-anisyl-8
Indeno[1,2-b] pyrylium. 10j\$



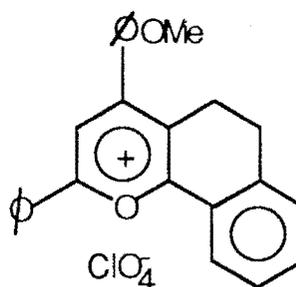
Perchlorate de phényl-6 p-nitrophényl-8
Indeno[1,2-b] pyrylium 10k



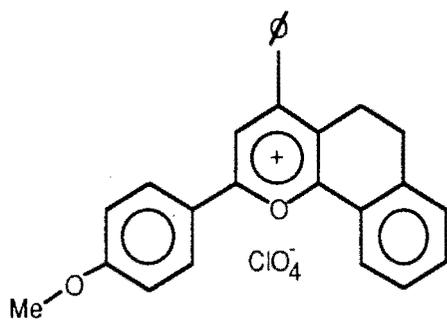
Perchlorate de dihydrogéo-5,6 phényl-9
benzo[h] Chroménylium . 10β



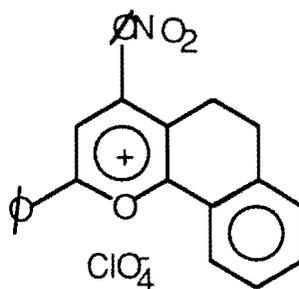
perchlorate de dihydrogéo-5,6 diphényl-7,9
benzo[h] chroménylium 10d



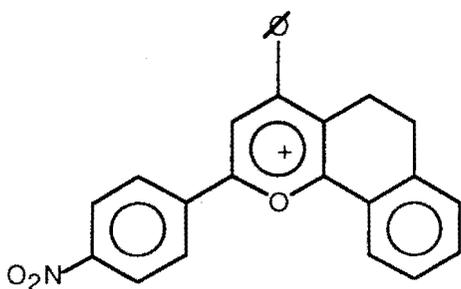
perchlorate de dihydrogéo-5,6 p-anisyl-7
phényl -9 benzo[h]-chroménylium. 10e



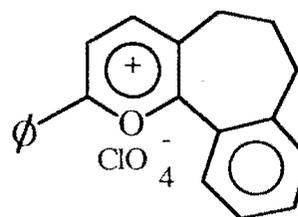
Perchlorate de dihydrogéo-5,6 phényl-7
p-anisyl-9 benzo[h] Chroménylium. 101



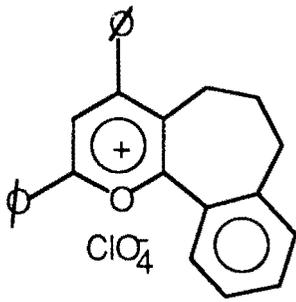
perchlorate de dihydrogéo 5,6
phényl-7 p-nitrophényl-9 benzo[h]
Chroménylium. 10f \$



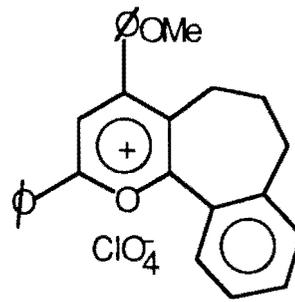
Perchlorate de dihydrogéo-5,6
phényl-7 p-nitrophényl-9 benzo[h]
Chroménylium. 10f \$



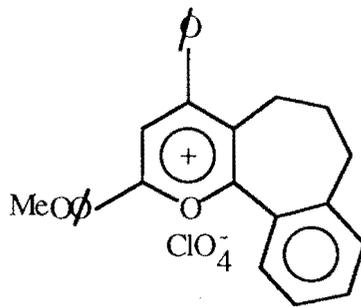
Perchlorate de dihydrogéo-5,6 phényl-10
benzocyclohepta[1,2-b] pyrylium. 10γ \$



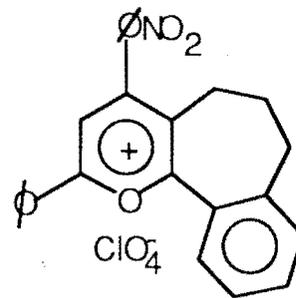
Perchlorate de dihydrogéo-5,6 diphényl 8,10
benzocyclohepta[1,2-b]pyrylium.10g



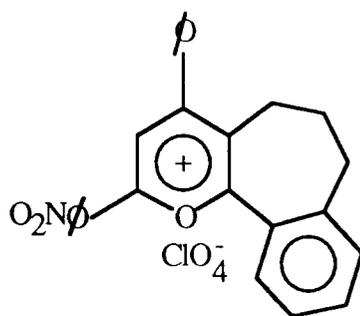
Perchlorate de dihydrogéo- 5,6 p-anisyl-8
phényl-10 benzocyclohepta[1,2-b]
pyrylium.10h



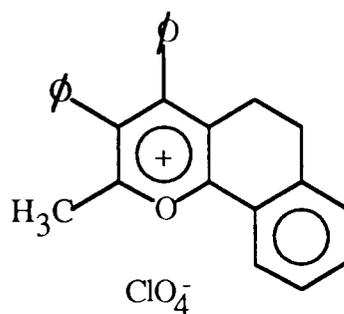
Perchlorate de dihydrogéo-5,6
phényl-8 p-anisyl-10 benzocyclo-
hepta[1,2-b]pyrylium . 10n



perchlorate de dihydrogéo-5,6
p-nitrophényl -8 phényl -10
benzocyclohepta[1,2-b]pyrylium.10i



Perchlorate de dihydrogéo-5,6
phényl-8 p-nitrophényl-10
benzocyclohepta[1,2-b] pyrylium. 10o\$



Perchlorate de dihydrogéo -5,6
diphényl-7,8 méthyl-9 Chroménylium. 10p\$

\$ Composés inédits.

VI - BIBLIOGRAPHIE

- 1 -
 - a) A. T. BALABAN and al Advances in Heterocyclic Chemistry vol. 10 ; (1969).
 - b) A. T. BALABAN and al "Pyrylium Salts - Synthesis, Reactions and Physical Properties Advances in Heterocyclic Chemistry" ; Supplement 2 Academic Press (New-York) ; 1982.
 - c) K. DIMROTH et K. H. WOLF "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry" ; Academic Press ; (New-York) vol. 3 ; 402 ; (1964).
- 2 -
 - a) A. T. BALABAN et C. D. NENITZESCU
Studii si cercerdari Chem. Acad. R. P. R. 9; 251 ; (1961).
 - b) J. KOUTECKY
Collect. Czech. Chem. Comm. 24 ; 1608 ; 1959.
 - c) G. KARLSSON et O. MARTENSSON
Theoret, Chem. Arta. (Berlin) 13 ; 195 ; (1969).
 - d) O. MARTENSSON
Acta. Chem. Scand. 24 (9) ; 3417 ; (1970).
 - e) MICHAEL H. PALMER et al
J. Chem. Soc. Perkin Transaction II 841, (1975).
 - f) Z. YOSHIDA : H. SUGIMOTO et S. YONEDA
Tetrahedron 28 ; 5873 ; (1972).

- 3 - a) A. SAFIEDINE ; J. ROYER et J. DREUX
Bull. Soc. Chim. Fr. 2 ; 703 ; (1972).
- b) M. FURBER , R. J. K. TAYLOR
J. Chem. Soc. Chim. Comm. 12 ;782, (1985).
- 4 - A. R. KATRIZKY , CH. M. MARSON
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 ; 420-425 ; (1984).
- 5 - C. KING ,F. J. OZOG : J. Org. Chem. 20 ; (4) ; 448 ; (1955).
- 6 - a) S. SIB : Thèse d'Etat n° CNRS A. O. 9366 Paris (1974).
b) S. SIB Tetrahedron ; 31 ; 2229-2235 ; (1975).
- 7 - H. STRZELECKA ,M. SIMALTY
Bull. Soc. Chim. Fr. 832 ;(1968).
- 8 - M. SIEMIATYCKI , R. FUGNITTO
Bull. Soc. Chim. Fr. 538 ; (1961).
- 9 - a) M. SIMALTY-SIEMIATYCKI ; R. FUGNITTO
Bull. Soc. Chim. Fr. 1944 ;(1965).
- b) J. CARRETTO, M. SIMALTY ; S. SIB
Bull. Soc. Chim. Fr. 6 ; 2312 ; (1972).
- c) J. CARRETTO
Thèse d'Etat n° CNRS A. O 9916 Paris (1974) .
- 10 - M. SIMALTY , J. CARRETTO
Bull. Soc. Chim. Fr. 9 ; 2959, (1966) .
- 11 - Z. ZAFIRIADIS
Comptes Rendus Acad. Sci. 731 ; (1948) .

- 12 - N. BARRY KONE : J. FOSSEY , A. LOUPY , S. F. SIB ,
M. SIMALTY, J. SORBA
Bull. Soc. Chim. France 130 218-222 (1993) .
- 13 - IAN FLEMING : Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions.
John WILY & SONS ; p. 37 : (1976) .
- 14 - TSE-LOK HO
Chem. Reviews : 75 1 (1975) .
- 15 - N 'GUYEN TRONC ANH et BUI THO THAN
Actualité Chimique 1 ; Janv.-Fev. (1987) .
- 16 - A. HASSNER et N. H. CROMWEL
J. Am. Chem. Soc. 80 893 (1958) .
- 17 - G. J. MARTIN et M. L. MARTIN : Progress in Nuclear Magnetic
Resonance Spectroscopy vol. 8 Part 3 "The Stereochemistry of Double
Bonds" Pergamon Press First Ed. (1972) .
- 18 - a) MOHAMED HNACH Thèse D'Etat UNIVERSITE de MEKNES
1992 (MAROC) .
- b) J. F. CHIANG & S. H. BAUER
J. Am. Chem. Soc. 83 3 420 (1966).
- c) B. SHRADER et A. ANSMANN
Angew. Chem. Internat. Edit. Engl. 14 (5) 364 (1975).
- d) R. B. TURNER, B.J. MALLON , M.T. W. V. E. DOERING W.R.
ROTH, G. SCHRODER
J. Am. Chem. Soc. 95 26 8605 (1973).
- e) B. BONNARD, M. HNACH, J.P. AYCARD , J. LAPASSET
J. Cryst. et Spect. Res. (1992) in press.

- 19 - a) R. D. CAMPBELL H. M. GILOW
J. Am. Chem. Soc. 84 ; 1440 ; (1962).
- b) J. R. KEEFE ; A. J. FRESGE & Y. YIN
J. Am. Chem. Soc. 110 ; 8201-8206 ; (1988).
- 20 - a) M.D. GHEORGHIU A.T. BALABAN
Revue Roumaine de Chimie 21 11- 12 1513 (1976).
- b) G.V. BOYD , N.SINGER
Tetrahedron 21 ; 1263 (1965).
- c) C. DECORET, J. ROYER, TINLAND
Bull. Soc. Chim. Fr. 6 2235 (1972) .
- d) J.R. WILT , G.A REYNOLDS , J.A. VAN ALLAN
Tetrahedron 29 795 (1973).
- e) Y. M. BARNAUD , P. MARONI M. SIMALTY , Y. MADAULE
Bull .Soc .Chim. Fr. 4;1398 (1970).
- f) A.T. V.E SAHINI et E. KEPLINGER
Tetrahedron 9 163 (1960).
- g) M. SIMALTY ; J.CARRETTO F. S. SIB
Bull. Soc. Chim. Fr. 11 3920 (1970).
- h) TRIPATI SHADHANA
Thèse d'Etat Centre d'ORSAY PARIS-SUD (1984)
- i) A.T. BALABAN V.E. SAHINI et E. KEPLINGER
Tetrahedron 9. 163 (1960).
- 21) V.WINTGENS ; J.KOSSANYI; M. SIMALTY
Bull. Soc. Chim. Fr. 3- 4 115 (1982).

- 22) A.T. BALABAN W. RAY
Org. magn. Reson. 21, (1977)

- 23) A.STREITWIESER "MOLECULAR ORBITAL THEORY FOR
ORGANICS CHEMYSTRY" JOHN WILEY et SONS
Inc New York 4^{ème} edition (1967)

- 24) E. SOL'ANIOVA ; S. TOMA; S. GRONOWITZ
Org. Magn. Reson. 8 439, (1976)

- 25) Définitive Rules for Nomenclature of Organic Chemisty
J. Am. Chem. Soc. 21 82 5545 (1960).