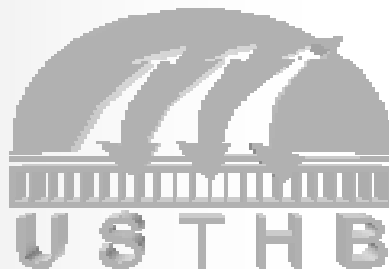


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN:CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

par : Ahmed Mohammed Ali ALKAWKABANI

**SYNTHÈSE ET ÉTUDE PHYSICOCHEMIE
D'UNE NOUVELLE SÉRIE DE COMPOSÉS
HÉTÉROCYCLIQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE
DÉHYDROACÉTIQUE DHA**

Soutenu le : 01 / 07 / 2009, devant le jury composé de :

H. MEGHEZZI	Professeur ,USTHB	Président
M. HAMDI	Professeur ,USTHB	Directeur de thèse
B. BOUTEMEUR	Professeur ,USTHB	Examinatrice
F. TAZEROUTI	Professeur ,USTHB	Examinatrice
N. AIT-BAZIZ	Maitre de recherche, CRAPC	Invitée

*Ce n'est pas parce que c'est difficile que nous
n'osons pas mais parce que nous n'osons pas
que c'est difficile*

« Sénèque »

DEDICACES

JE DEDIE MON MEMOIRE

A mes très chers parents

A mes frères et sœurs

A ma chère femme

A mes enfants :

Ghadir, Mohammed,

Fatima et Abdulmalek

A tous ceux qui me sont chers

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique Appliqué (groupe hétérocycles) de la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B. d'Alger, dirigé par Monsieur le Professeur **Maamar HAMDI**.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en dirigeant ce travail et de m'avoir accueilli au sein de son équipe de chercheurs ainsi que ma reconnaissance pour son aide précieuse, ses conseils éclairés et ses encouragements, qu'il m'a sans cesse prodigués tout au long de ce travail de recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement Dr. M^{lle} **AÏT-BAZIZ Nabila** maître de recherche au C.R.A.P.C et à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B pour son aide précieuse, son enthousiasme sans limite pour ce qui a trait à la recherche scientifique en général et à ce mémoire en particulier, et pour ses précieux conseils dont j'ai pu si généreusement bénéficier, et pour l'intérêt qu'elle a manifesté à ce travail de recherche.

Je remercie vivement Monsieur **H.MEGHEZZI**, professeur à la faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B d'Alger, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être le président de ce présent jury. Il m'honore de sa compétente présence.

Je remercie vivement Madame **F.TAZEROUTI**, professeur à la faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B d'Alger, pour l'honneur qu'elle me fait d'accepter d'être membre de ce jury et de valoriser ce modeste travail par ses critique.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements Madame **B.**

BOUTEMEUR, professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B et en même temps membre de notre laboratoire, qui, en acceptant de juger mon travail, ne peut trouver en ces lignes que mes sincères et chaleureux remerciements.

Je remercie très sincèrement, Monsieur **Y. RACHEDI** Professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B et également membre de notre laboratoire pour ses encouragements.

Je remercie vivement Monsieur **A. DAHMANI** professeur à la faculté de chimie de l'USTHB pour ses conseils et ses encouragements.

Que tous mes collègues du laboratoire de l'équipe hétérocycles - Que je ne peux citer nommément en ce court exposé - trouvent ici l'expression de ma gratitude, mes plus amicaux et mes plus ardents remerciements pour l'ambiance sympathique et chaleureuse qu'ils ont su créer et pour leur collaboration fructueuse.

Je tiens à remercier tous mes collègues de la Faculté de chimie, en particulier Messieurs **AMERAOUI Rachid** et **BELAZZOUGUI Rafik** pour leur disponibilité leur cordialité et leur sympathie.

Je remercie vivement tous ceux qui ont assisté ma famille pendant mon absence en particulier ; mon beau père **Abdo Said OQUAICH** et à Mes beaux frères **Mohammed Hamoud DORIB** et **Okba Abdalrrahmane AI-HADRAMI**.

Ahmed Mohammed Ali AL KAWKABANI

Sommaire

Introduction	1
---------------------	---

Chapitre I **APERÇU GENERAL SUR L'ACIDE** **DEHYDROACETIQUE**

I-1- Aperçu général sur l'acide déhydroacétique	2
I-1- Methods de preparations	2
I-2- Les réactions les plus intéressantes du DHA :	4
I-2-1- Transformation en milieu acide	4
I-2-2- Action des amines mono nucléophiles sur le DHA	5
I-2-3- Action des amines binucléophiles sur le DHA	6
I-3- Condensation du DHA avec les aldéhydes	7
I-4-Conclusion	10

Chapitre II

SYNTHESE ET ETUDE DE LA REACTIVITE DES 4-HYDROXY-6-METHYL-3-[(2E)-3-ARYLPROP-2-ENOYL]-2H-PYRAN-2-ONES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRE SOUS IRRADIATIONS AUX MICRO-ONDES

II-1- Introduction	11
II.2- Du four à micro-ondes Domestique au Four Dédie	12
II.2.1- Les micro-ondes	12
II.2.2 Mode de fonctionnement du magnétron	13
II.2.3- Les micro-ondes et la matière	13
II.2.4- Comparaison chauffage par micro-ondes et chauffage thermique	14
II.2.5- Choix du four à micro-ondes	15
II.3-synthèse des composés 4-hydroxy-6-methyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-ones	17
II.4- Synthèse des composés 6-methyl-2-[(E)-2-arylvinyl]-4H-pyran-4-ones	18
II.5- Partie Expérimentale	21
II.5.1-Synthèse des 4-hydroxy-6-methyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-ones	21
II.5.2- Synthèse des 2-methyl-6-[(E)-2-phenylvinyl]-4H-pyran-4-ones	21

Chapitre III

ACTION DU BROME SUR LES 2-METHYL-6-[(E)-2-ARYLETHENYL]-4H-PYRAN-4-ONES..32

III.1 – Introduction	23
III.2- Action du brome sur les composés 6-methyl-2-[(E)-2-arylvinyl]-4H-pyran-4-ones	23
III.2.1- Etude spectroscopique des composés isolés	24
III.2.1.a-Étude en spectrométrie de masse électrospray en mode positif (MS-ES ⁺)	24
III.2.1.b- Étude en Infrarouge IR	27
III.2.1.c-étude spectroscopique en résonance magnétique du proton RMN ¹ H	29
III.3-Mécanisme réactionnel	32
III.4- Effet de la lumière du jour sur les composés -[(E)-2-bromo-2-arylethenyl]-6-methyl-4H-pyran-4- one	36
III.4.1 - Etude spectroscopique des composés 23 isolés	36
III.4.1.a-Étude en spectrométrie de masse électrospray en mode positif (MS-ES ⁺)	38
III.4.1.b- Étude en Infrarouge IR	38
III.4.1.c-étude spectroscopique en résonance magnétique du proton RMN ¹ H	39
III.5- Conclusion	42
III.6- Partie Expérimentale	43
III.6.1- Synthèse des 2-[(E)-2-bromo-2-arylethenyl]-6-methyl-4H-pyran-4-one	43
III.6.2- Synthèse des 6-bromo-3-methyl-1H-benzo[<i>f</i>]chromen-1-one	44

Chapitre IV

RECHERCHE DE CORRELATION ENTRE LA FREQUENCE DE L'ABSORPTION DE 4-HYDROXY-6-METHYL-3-[(2E)-3-ARYLPROP-2-ENOYL]-2H-PYRAN-2-ONES ET DE 6-METHYL-2-[(E)-2-ARYLVINYL]-4H-PYRAN-4-ONES EN UV ET EN IR ET LA SUBSTITUTION

IV. 1- Introduction	45
IV.2- Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV des composés 16 et 18 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles	46

IV.2-1. Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV des composés 16 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles	47
VI-2.2. Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV des composés 18 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles	
IV.3- Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en IR des fonctions carbonyles des composés 16 et 18 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles	55 60
IV.4- CONCLUSION	
V- CONCLUSION GENERALE	63
Bibliographie	65 67

ABBREVIATIONS

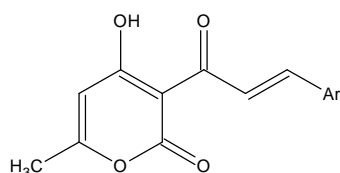
DHA	Acide déhydroacétique
TAL	Triacétique lactone
CCM	chromatographie sur couche mince
Pf	Point de fusion
Rd	Rendement
A	Absorbance
tR	Temps de rétention
HPLC	High Performance liquide chromatography
MS-ES⁺	spectrométrie de masse électrospray en mode positif
UV	Ultraviolet
IR	Infrarouge
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
δ	Déplacement chimique
R	Constante de corrélation

INTRODUCTION

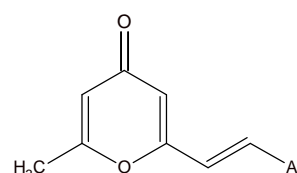
La 3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone connue sous le nom d'acide déhydroacétique DHA **1** présente un potentiel synthétique important. Elle constitue la matière première principale de notre travail de synthèse réalisé surtout sous irradiations aux micro-ondes, technique de plus en plus utilisée dans le domaine de la synthèse organique. Elle est simple à mettre en oeuvre, elle permet de réaliser les synthèses dans des conditions beaucoup plus douces, dans des solvants moins toxiques ou sans solvant quand cela est possible. Elle est rapide et parfois sélective. Cette technique a été utilisée pour la synthèse de deux séries de composés dérivés de l'acide déhydroacétique DHA **1** qui ont servi de matières premières pour la suite du travail.

Notre travail comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur l'acide déhydroacétique DHA.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons donné un aperçu général sur la synthèse sous irradiations aux micro-ondes. La synthèse de deux séries de composés, 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2*E*)-3-arylprop-2-enoyl]-2*H*-pyran-2-ones **16** et 6-méthyl-2-[(*E*)-2-arylviny]-4*H*-pyran-4-ones **18** dérivés du DHA en utilisant cette technique de micro-ondes.



16



18

- Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'action du brome sur les composés 6-méthyl-2-[(*E*)-2-arylviny]-4*H*-pyran-4-ones **18**, deux

nouvelles séries de composés hétérocycliques obtenues ont été caractérisées par une étude spectroscopique détaillée.

Le dernier chapitre porte sur la recherche des corrélations linéaires entre la substitution représentée par les constantes d'Hammett (σ_p , σ_m) et (σ_p^+ , σ_m^+) et les fréquences d'absorption en UV de deux séries de composés pyroniques : 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-énoyl]-2H-pyran-2-ones **16** et 6-méthyl-2-[(E)-2-arylviny]l-4H-pyran-4-ones **18** dans plusieurs solvants.

- Conclusion générale
- Bibliographie

CHAPITRE I
APERCU GENERAL SUR L'ACIDE DEHYDROACETIQUE
(DHA)

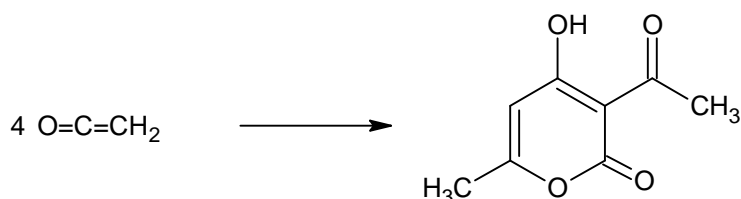
I-1- Aperçu général sur l'acide déhydroacétique :

La 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone **DHA 1** connue sous le nom de l'acide déhydroacétique (DHA) est un hétérocycle monocyclique à six chaînons renferme un atome d'oxygène, sa formule brute est $C_8H_8O_4$. Ses dérivés constituent aujourd'hui un important groupe de produits organiques, qui sont utilisés comme additifs alimentaires [1,4], hypotensifs [5], antimicrobiens [6], anticoagulants [7], insecticides [6-9] et produits cosmétiques [10-12].

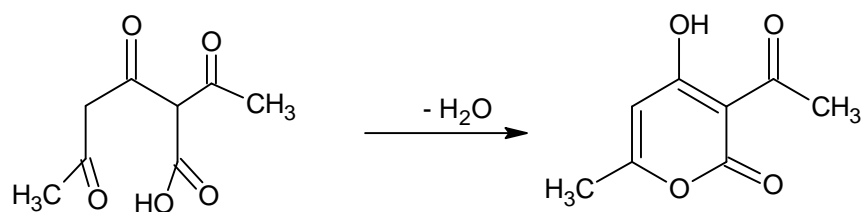
I-1- Méthodes de préparations :

Trois modes de préparations sont proposés (a, b, c) [13].

a- Polymérisation de quatre molécules de cétène :

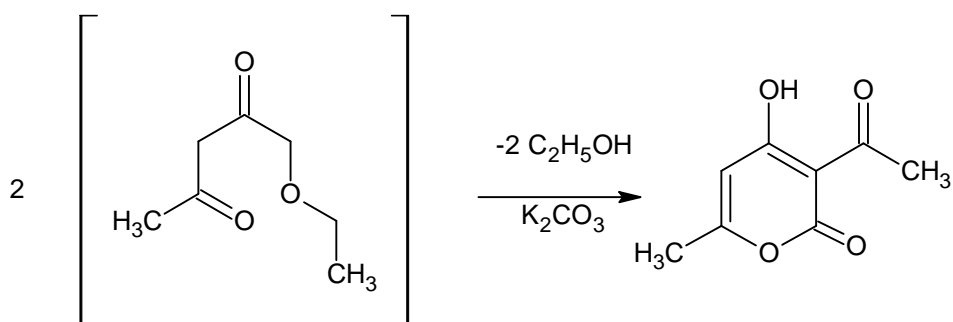


b- Déshydratation de l'acide acétyl acétique α , β diacétyl :



c- Condensation- cyclisation de deux molécules d'acéto-acétate d'éthyle en milieu basique :

Cette méthode sert actuellement à sa production.



La structure de l'acide déhydroacétique (**DHA**) suggérée depuis longtemps par **FEIST** [13-15] répond au nom : acétyl-3, methyl-6, dione-2,4-dihydropyranne **1a**.

Nous n'observons que la position particulière de l'hydrogène situé en **C₃** et en **α** de trois groupements carbonyles. Il en résulte donc quatre énolisations possibles **1** ; **1b** ; **1c** ; **1d** (Fig. I.1). Les protons des hydroxydes peuvent s'ioniser, ce qui confère à ce composé un caractère acide [9], d'où son nom courant d'acide.

Les données spectroscopiques détaillées de la littérature [13-14] confirment que l'acide déhydroacétique est sous la structure **1**, il s'agit donc de la **3-acétyl-4-hydroxy-6- methyl-2H-pyran-2one**.

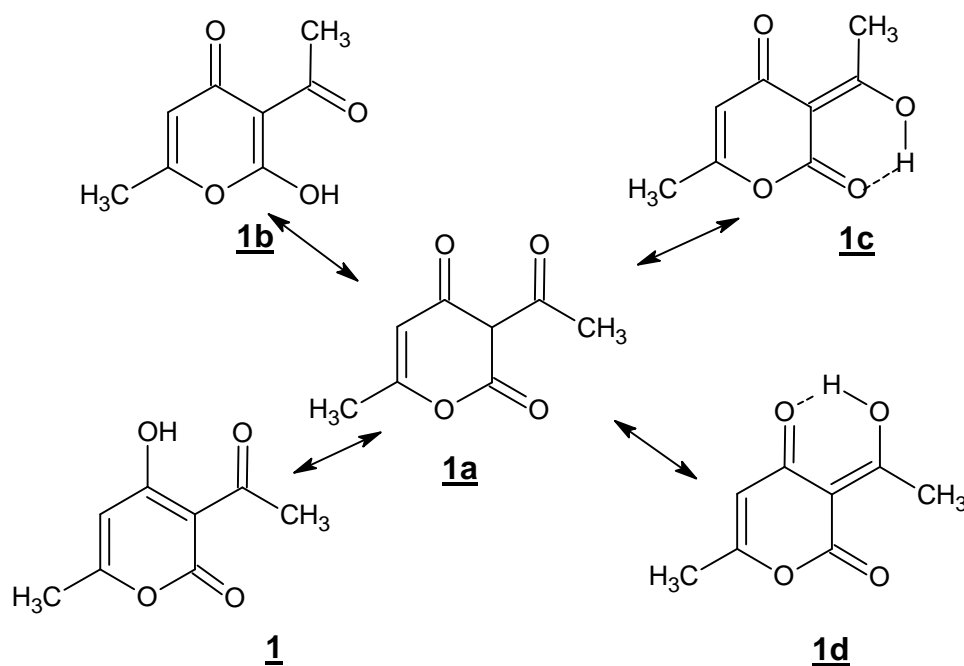


Fig. I.1 : Formes tautomères du DHA

Le problème de la structure de ce composé est resté posé pendant longtemps. Mais actuellement la structure **1** (pyrone-2) est celle qui est admise dans la littérature [14]. Nous donnons dans le tableau suivant ses caractéristiques en résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H .

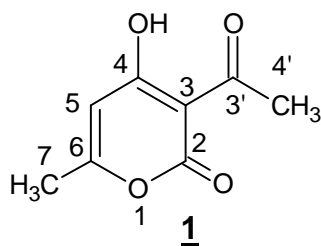


Tableau I.1 : Données spectroscopiques en RMN ^1H du DHA 1

Solvant	δ (ppm)	Attribution
CDCl_3	2.26	CH_3 (7)
	2.68	CH_3 (4')
	5.95	CH (5)
	16.7	OH (4)

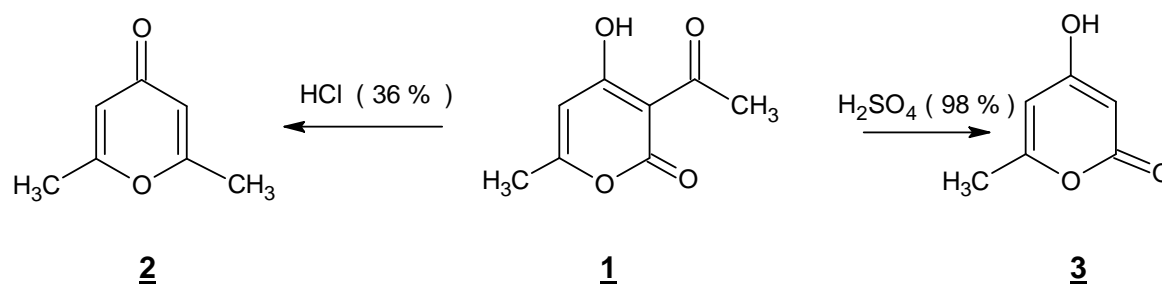
I-2-Différents réactions du DHA :

Parmi les réactions de l'acide déhydroacétique trois sont particulièrement intéressantes :

I-2-1- Sa transformation en milieu acide :

En présence d'acide sulfurique 98 %, l'acide déhydroacétique **1** conduit à la formation de la **6-méthyl-4-hydroxy-2-pyrone (TAL) 2** [13-18] et au reflux de l'acide chlorhydrique 36 %, il conduit à la formation de la **2,6-diméthyl-4-pyrone (DMP) 3** [13-18].

La structure de la **DMP** est amplement confirmée dans la littérature [13] et l'étude de la **TAL** a été réalisée au sein de notre laboratoire [13-14].

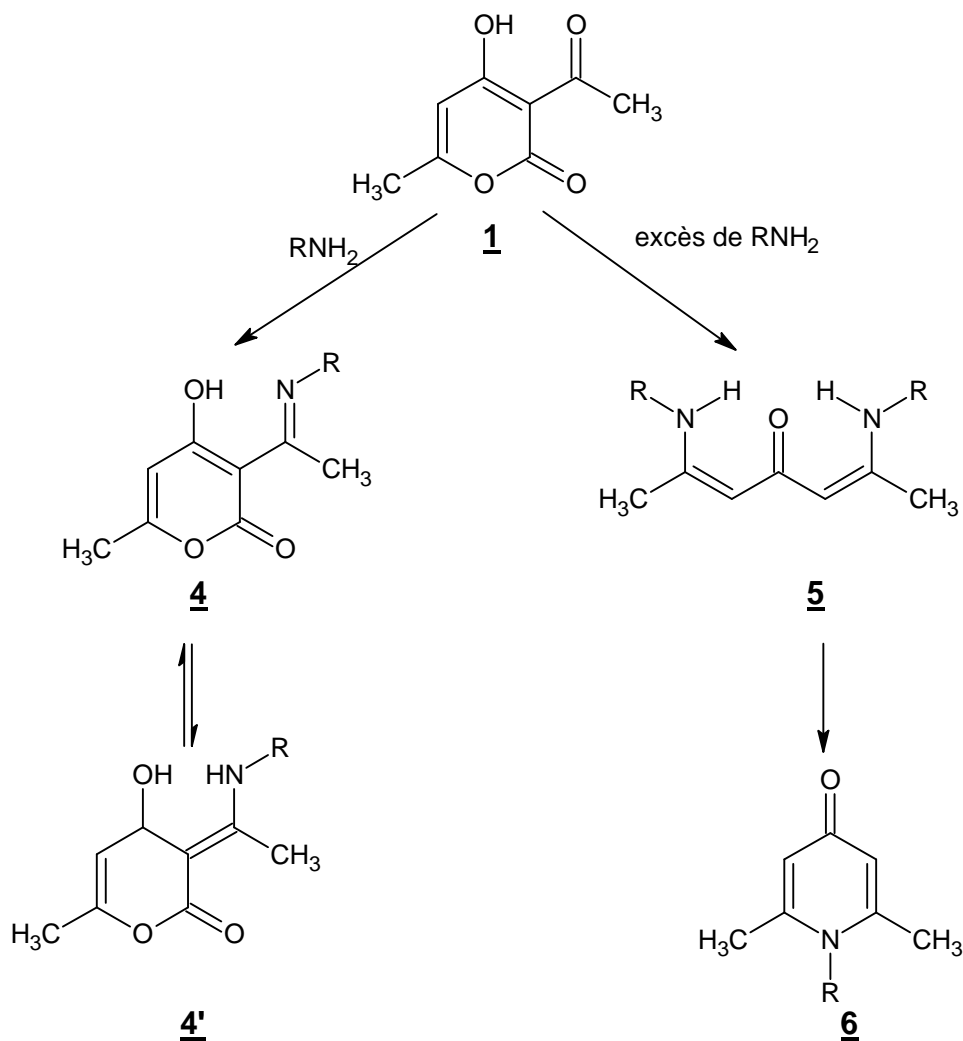


I-2-2- Action des amines mono nucléophiles sur le DHA :

a- Action des amines primaires aliphatiques sur le DHA :

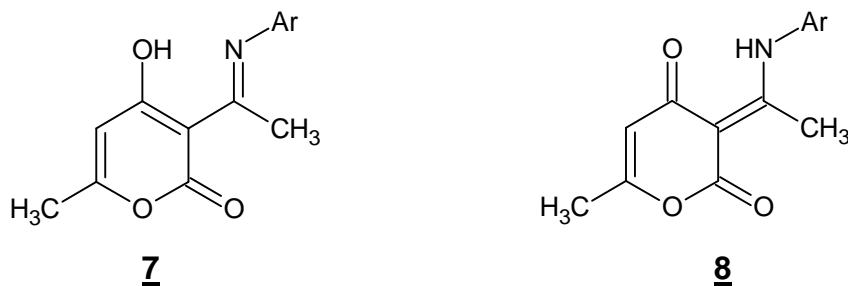
La réaction des amines primaires avec le DHA **1** en quantité équimolaire conduit à la formation des imines **4**.

Mais sous l'excès d'amine et à la température ambiante le DHA **1** donne des composés linéaires bi azoté (héptadiénones) **5**. Sous l'effet de la chaleur, ces derniers peuvent conduire à la formation des pyridones **6** [13-15, 19-24].



b- Action des amines primaires aromatiques sur le DHA :

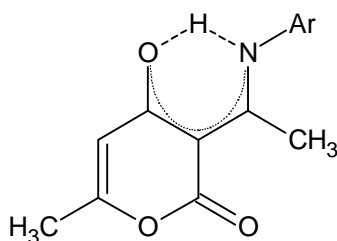
Le **DHA 1** réagit avec les amines primaires aromatiques et donne selon .S.Iguchi [25] une imine hétérocyclique **7**, mais selon Edward [26] le dérivé obtenu est plutôt une énamino-cétone **8**.



Le premier [25] confirme la structure proposée par l'apparition d'une bande **IR** à **[1660-1630] cm⁻¹** caractérisant le groupement **C=N**.

Le second [26] a utilisé aussi les résultats **IR** pour confirmer la structure admise mais ne donne pas plus de détail.

La formule qui rend compte des deux structures proposées serait :



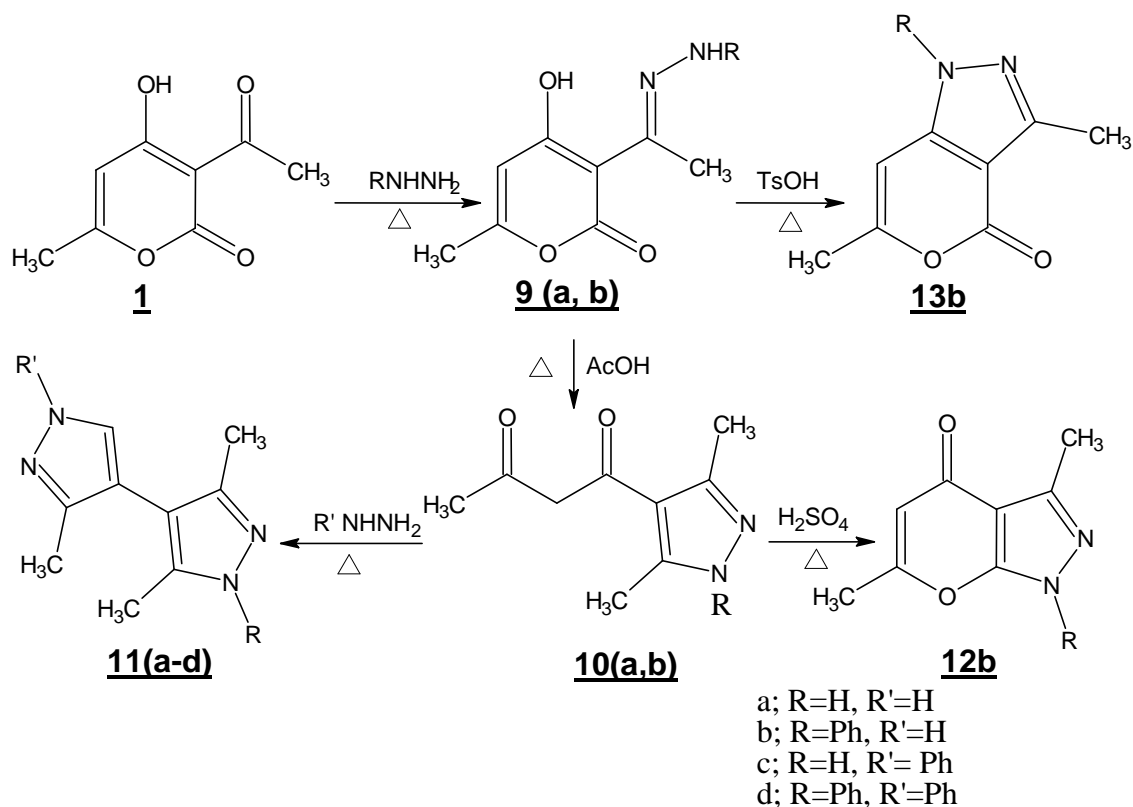
I-2-3- Action des amines binucléophiles sur le DHA :

a- Action de phénylhydrazine sur le DHA 1 :

La synthèse des pyrazoles à partir de l'acide déhydroacétique **1** et les hydrazines qui sont des amines binucléophiles, a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature [27-32].

Au reflux de l'éthanol, nous obtenons des hydrazones **9** comme intermédiaires isolables, le chauffage de ces dernières dans l'acide acétique conduit à la formation des composés pyrazoliques **10**. L'addition d'une deuxième molécule d'hydrazine où de phénylhydrazine à ces composés **10**, conduit à la formation des dérivés bipyrazoliques **11**. Alors que le chauffage du composé **10b** dans le milieu acide sulfurique conduit à la formation d'un composé pyrano-pyrazolique **12b**.

La littérature [29] révèle la transformation du composé **9b** en composé **13b** au reflux du toluène et en présence de l'acide paratoluène sulfonique TsOH en quantité catalytique.

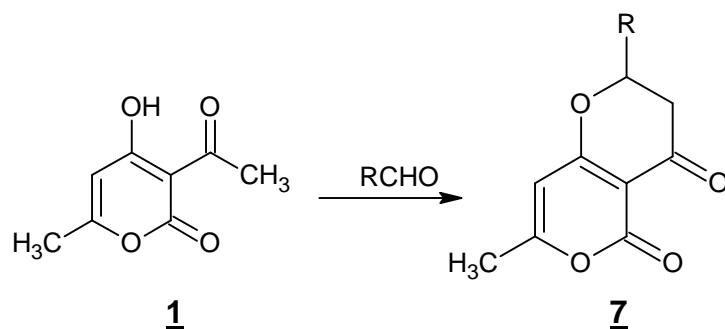


I-3- Condensation du DHA avec les aldéhydes :

La réaction de condensation de l'acide déhydroacétique (**DHA**) **1** avec les aldéhydes a fait l'objet de nombreux travaux. Nous en donnons comme exemples les synthèses suivantes :[33],[34]

a- Aldéhydes aliphatiques :

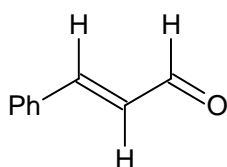
Avec les aldéhydes aliphatiques, la littérature révèle la formation des composés cycliques **14** selon la réaction de Michael.



b- Aldéhydes α - β insaturés

Dans notre laboratoire cette réaction a été étudiée et c'est le cinamaldéhyde qui a été utilisé.

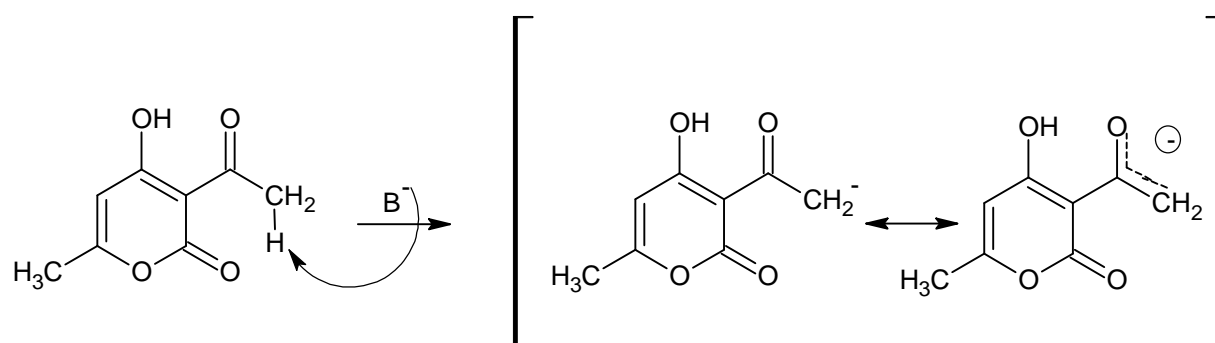
Le cinamaldéhyde est le (2E)-3-phenylacrylaldehyde ou le trans phenyl-3-propenal-2.



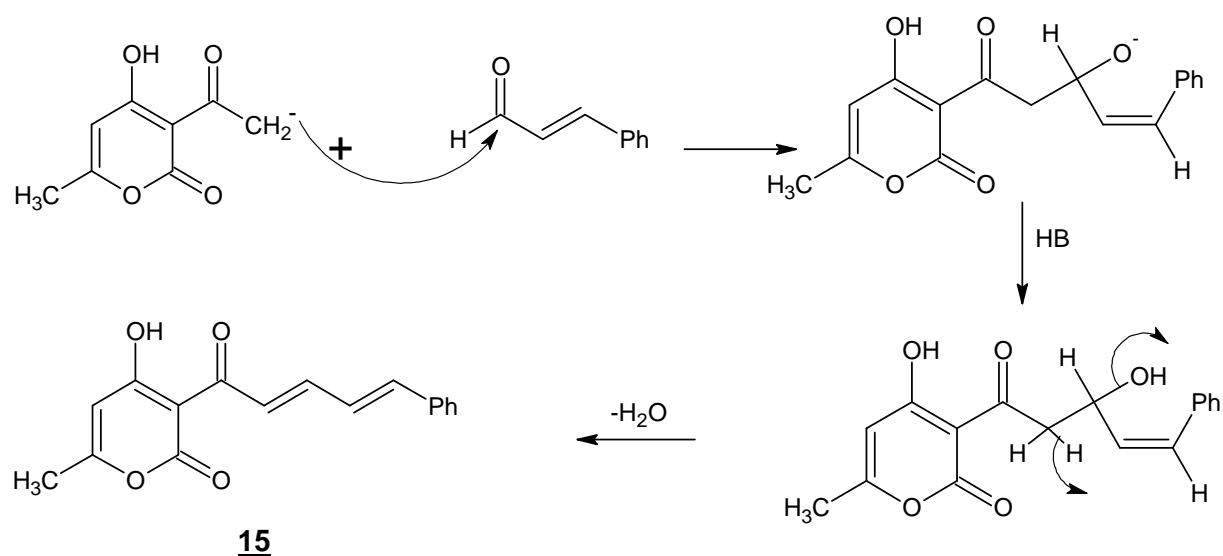
Cinamaldéhyde

La littérature [15-16,35-36] indique que la condensation du cinamaldéhyde avec le **DHA 1** en quantité équimolaire en présence du chloroforme comme solvant et d'un mélange de deux bases faibles ; pipéridine et pyridine V/V comme catalyseur au reflux thermique ou sous irradiations micro-ondes, conduit à la formation de la 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E, 3E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl]-2H-pyran-2-one **15**.

En présence du mélange catalytique choisi ; la littérature [15-16,35-36] confirme le départ d'un proton en α du carbonyle de groupement acétyle de **DHA 1**

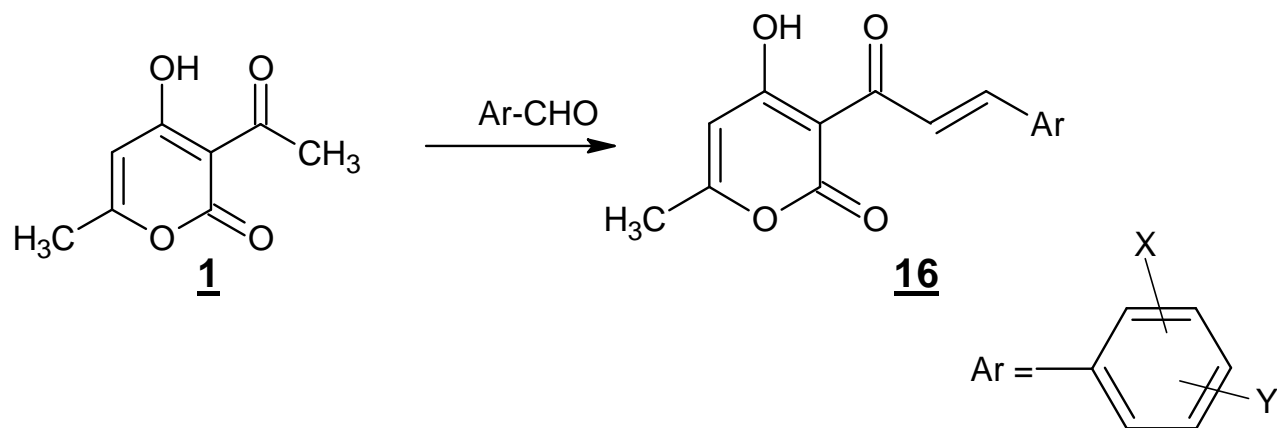


Le carbanion formé s'additionne sur le carbone électrophile du groupement carbonyle pour conduire à la formation du composé **15** avec perte d'une molécule d'eau au cours de la réaction.



c- Aldéhydes aromatiques :

La condensation de l'acide déhydroacétique avec les aldéhydes en quantité équimolaire conduit à la formation de la **3-[(2E)-pro-2-enoyl]-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one 16** [14-18, 36,39].



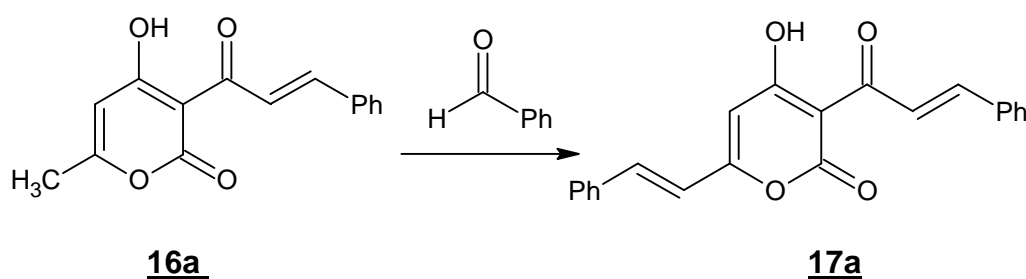
De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ces composés dont les rendements dépendants essentiellement du choix des conditions opératoires.

N.J.Hale [24] a utilisé NaOH et KOH comme catalyseur ; mais il est connu que les bases fortes décomposent le **DHA 1** en acétone et en dioxyde de carbone. Le rendement de la réaction était donc faible [25].

D'autres auteurs ont utilisé la pyridine comme solvant de réaction ; non seulement le rendement reste toujours faible mais en plus la toxicité et l'odeur désagréable de la pyridine ne sont pas en faveur de l'utilisation de cette méthode qui demande aussi un temps de reflux assez long.

La littérature a montré aussi que l'utilisation de la pipéridine comme catalyseur et le chloroforme comme solvant en présence de Dean Stark pour la séparation azéotropique conduit à un rendement généralement voisin de **50%** et le temps de reflux est diminué de moitié [36].

N.Takeuchi et al. [21] ont proposé l'utilisation du toluène comme solvant et la N-benzyl-diène-cyclohexylamine comme catalyseur. Ces auteurs ont synthétisé pour la première fois ; un nouveau composé **17a**, en traitant le produit obtenu **16a** par le benzaldéhyde.



La formation du composé **17a** s'explique par la mobilité du proton du groupement méthyle en 6 (en alpha d'un hétéroatome) ; en présence d'une base.

La synthèse de ces produits a été reprise dans notre laboratoire [14-17, 36, 39] avec de nouvelles conditions qui ont donné de bons résultats du point de vue rendement, pureté du produit et durée de reflux.

I-4-Conclusion :

Dans cet aperçu que nous avons voulu très bref, la grande réactivité du **DHA 1** se trouve confirmée. Depuis 1891, ce produit n'a pas cessé d'intéresser un grand nombre de chercheurs de part le monde. Pour nous, il reste une véritable curiosité et une matière première excellente pour la synthèse en chimie hétérocyclique. Nous verrons dans ce qui suit comment est menée une valorisation des produits dérivés du DHA.

CHAPITRE II

Synthèse et étude de la réactivité des 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-ones dans l'acide chlorhydrique concentré sous irradiations aux micro-ondes

II.1- Introduction :

Les composés 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-ones **16** constituent une des matières premières utilisées dans notre laboratoire [14 - 18, 36-39]. Pour cette raison nous avons donc entrepris leur synthèse en utilisant la méthode la plus efficace du point de vue rendement, pureté et temps de réaction.

Comme nous l'avons déjà signalé plusieurs procédures ont été utilisées pour la synthèse de ces composés, mais celles utilisées au sein de notre laboratoire, se sont révélées intéressantes, elles utilisent un mélange catalytique de pyridine et de pipéridine en quantité égale dans le chloroforme au reflux thermique pendant 6 à 9 heures [14-18, 36-39] ou le reflux sous irradiations aux micro-ondes à 200W pendant 6 à 12 minutes [16,36]. Cette dernière méthode de synthèse a été adoptée pour la synthèse des composés **16** pour des raisons évidentes : Gain de temps, économie d'énergie, Une petite contribution à la protection de l'environnement et nous donne l'occasion d'étudier le comportement des composé 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-ones **16** sous irradiations aux micro-ondes dans un milieu acide.

Avant de donner les résultats des synthèses nous nous permettons d'exposer le résumé de ce que nous avons retenu de la partie théorique de l'usage des micro-ondes en chimie et particulièrement la « chimie verte ».

II.2- Du four à micro-ondes Domestique au Four Dédié :

L'usage des micro-ondes dans l'industrie a débuté en 1965 [40-41] par contre dans les laboratoires de recherche, c'est en 1975 [42], que le four à micro-ondes a été utilisé pour sécher la verrerie ou réaliser des réactions de minéralisation. En 1986 [43-44] son usage a été généralisé pour réaliser des synthèses organiques pour remplacer parfois le reflux thermique qui prend le nom de chauffage conventionnel.

II.2.1- Les micro-ondes:

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques intermédiaires entre IR et les ondes radio diffusion à haute fréquence qui se trouvent dans la même bande de fréquence que les ondes radar Fig. II.1. Elles se situent dans le spectre électromagnétique entre les longueurs d'onde λ de **10 à 30cm** [45-47].

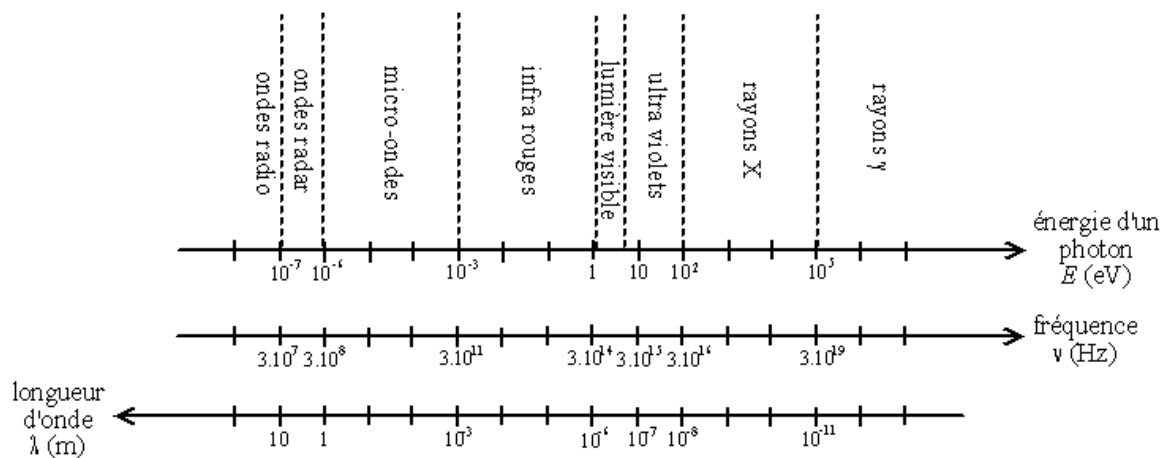


Fig. II.1 : Spectre électromagnétique

Dans le cadre des applications industrielles et scientifiques, seules quatre fréquences de micro-onde sont autorisées, la fréquence de **2.45GHZ** étant la plus utilisées [48].

II.2-2 - Mode de fonctionnement du magnétron [48]:

Ce sont les magnétrons qui sont employés pour produire les micro-ondes. Un magnétron est un tube à vide en métal composé d'une cathode et entouré d'une culasse nue permanente.

Le fait de mettre une tige chauffante (cathode) sous haute tension permet d'envoyer des électrons ceux-ci sont maintenus sur une trajectoire circulaire par le champ magnétique.

Les électrons viennent frapper la paroi extérieure de tube (anode) qui est dotée de cavités résonnantes (résonateur) réparties radialement et à intervalle régulier à l'intérieur de ces cavités résonnantes. Le champ électrique change de polarisation en fonction de la fréquence, générant ainsi des micro-ondes qui sont envoyés au moyen d'une antenne (vers la chambre micro-ondes).

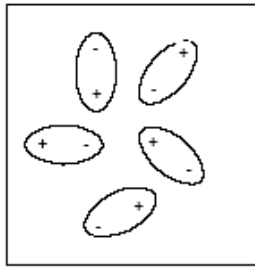
II.2.3- Les micro-ondes et la matière [46, 49] :

Les micro-ondes se propagent dans l'air, dans les atmosphères d'azote, d'argon, sous pression ou sous vide. Elles traversent le verre, la porcelaine, la céramique, le téflon et certaines matières plastiques, mais elles sont réfléchies par les plaques métalliques. Les molécules polaires (l'eau, acide chlorhydrique,...) absorbent ces ondes et l'interaction provoque un dégagement de chaleur.

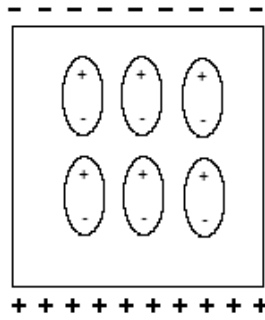
Quand un champ électrique s'applique sur une entité diélectrique (molécule d'eau par exemple), cette entité a la propriété de s'orienter.

En l'absence de tout champ électrique, l'orientation de ces dipôles est aléatoire. Sous l'action d'un champ électrique les dipôles s'orientent dans le sens du champ.

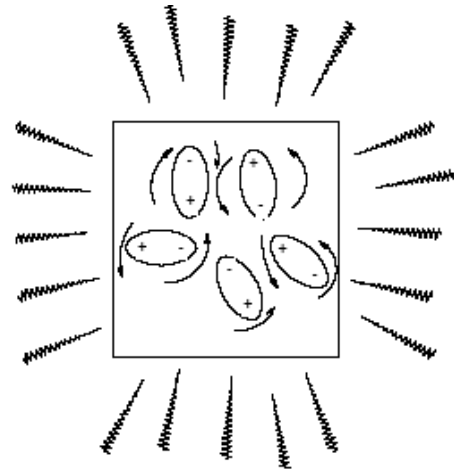
Dans un champ électrique alternatif, l'orientation de chaque dipôle change à chaque alternance du sens du champ électrique. Ils sont de ce fait, soumis à des rotations (rotation dipolaire). Dans un champ micro-ondes, à fréquence élevée ($\nu = 2450 \text{ MHz}$ l'orientation des dipôles changes 2.4510^9 fois par seconde). Les « frictions » entre les dipôles vont se traduire par un échauffement du matériau. De même, ce dégagement de la chaleur dans la matière est quasiment instantané.



Sans contrainte
(Δ)



Avec un courant électrique
continu



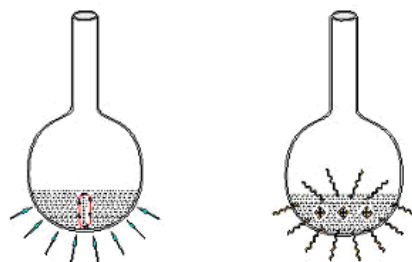
Avec un courant électrique
alternatif

Fig.II.2 : Comportement des dipôles

II.2.4- Comparaison chauffage par micro-ondes et chauffage thermique [50-51] :

Nous avons signalé le pouvoir pénétrant des micro-ondes dans la matière il s'en suit un chauffage en profondeur et non superficielle.

La rapidité du chauffage par micro-ondes n'est pas à démontrer puisqu'elle est estimée à environ 10°C/s ; une valeur qui n'est pas aisée à obtenir par le chauffage thermique (conventionnel) au laboratoire.



Chauffage conventionnel Chauffage sous micro-ondes

Fig. II.3 : Comparaison excitation conventionnelle/excitation micro-ondes

II.2.5- Choix du four à micro-ondes : [46,48]

Les deux types principaux de réacteurs micro-ondes, sont:

a- Réacteurs à guides d'ondes monomodes :

Ce type d'applicateur ne permet qu'un seul mode de propagation des ondes (elles sont focalisées), conçus spécialement pour des opérations de préparation d'échantillons ou pour la synthèse.

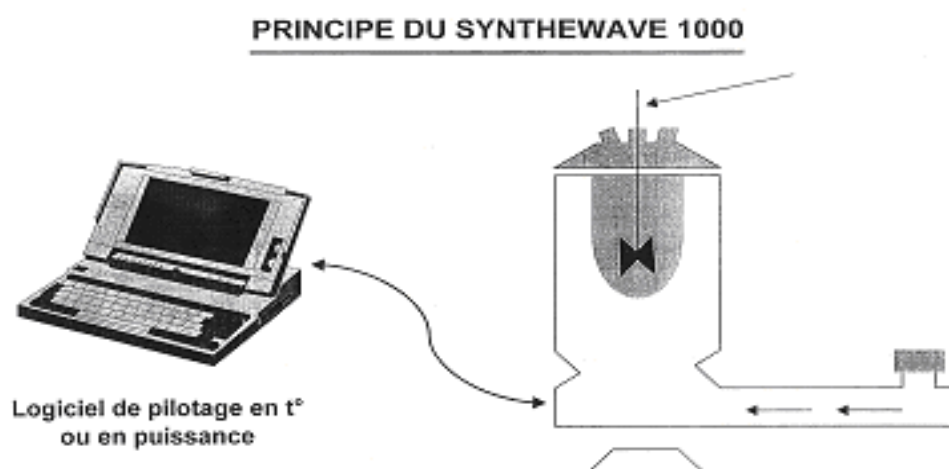


Fig. II.4 : réacteur à guides d'ondes monomodes

b- Les réacteurs à cavité multi mode :

Les fours à micro – ondes domestiques sont des applicateurs multi modes. Certains de ces fours conviennent aux modifications scientifiquement acceptables (sécurité et efficacité). Il faut cependant choisir ceux qui ont la cavité interne toute en acier inoxydable pour pouvoir procéder aux modifications. Il faut s'assurer qu'il n'y a pas de fuite d'ondes par la cheminée adaptée souvent sur la face supérieure et qui permettra de réaliser toute sorte de montage classique de chimie de synthèse.

Dans tout ce qui suit, nous avons utilisés le four à micro – ondes domestique modifié de type (**SAMSUNG M1719N de puissance 800W Fig. II.5**) avec un thermomètre à contact **IR** (TESTO 826-T4) pour la mesure de la température en fin de réaction.



Fig. II.5 : micro – ondes domestique modifié de type (SAMSUNG M1719N de puissance 800W)

En conclusion les interactions des micro-ondes avec la matière se traduisent par un échauffement selon un processus original présentant les caractéristiques suivantes :

- Chauffage sélectif (seules les molécules polaires sont chauffées).
- Chauffage rapide (quasi-instantané, jusqu'à 10°C/seconde).
- Chauffage en profondeur.
- Chauffage homogène.
- La possibilité de réaliser des réactions sans solvant.

II.3- Synthèse des composés 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-ones 16:

Comme nous avons déjà signalé que la littérature [16 ,36] mentionne la synthèse des composés **16** en utilisant un mélange de pyridine et de pipéridine en quantité catalytique dans le chloroforme au reflux sous irradiations aux micro-ondes domestique modifié à 200W pendant 6 à 12 minutes.

Nous avons repris cette même réaction pour la synthèse d'une série de composés **16**. L'identification a été faite par la comparaison avec les produits de la littérature [16] par les points de fusion et la chromatographie liquide à haute performance HPLC (tableau II.1).

La HPLC a été effectuée sur une colonne C₁₈ en mode inverse, en utilisant comme phase mobile acétonitrile / eau (70/30) à $\lambda=273\text{nm}$, avec un débit de 1ml/min. Les produits ont été solubilisés dans l'acétonitrile.

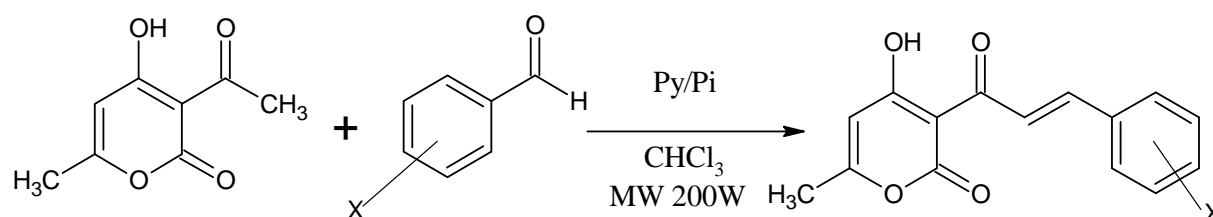


Tableau II.1 : Conditions opératoires et données physico-chimiques des composés **16.**

Composé	Temps de la Réaction (min)	Rd %	T _{fin} de réaction (C°)	Pf(C°)		t _R (min) en HPLC	
				Littérature [16]	trouvé	Littérature [16]	trouvé
a ; X=H	8	71	65	130	130	2.22	2.21
b ; X=4OCH ₃	8	75	68	208	206	2.62	2.62
c ; X=4Cl	12	70	81	160	160	2.38	3.38
d ; X=4Br	10	70	80	244	243	3.14	3.12
e ; X=4F	12	75	81	147	146	4.20	4.20
f ; X=4NO ₂	12	74	81	244	243	5.51	5.52
g ; X=3OCH ₃	8	67	69	148	146	2.12	2.12
h ; X=3Br	10	65	77	164	163	3.82	3.80
j ; X=2OCH ₃	12	83	77	165	165	2.89	2.90
k ; X=2Br	10	60	76	160	160	3.50	3.50
l ; X= 2NO ₂	10	61	76	130	130	2.29	2.31

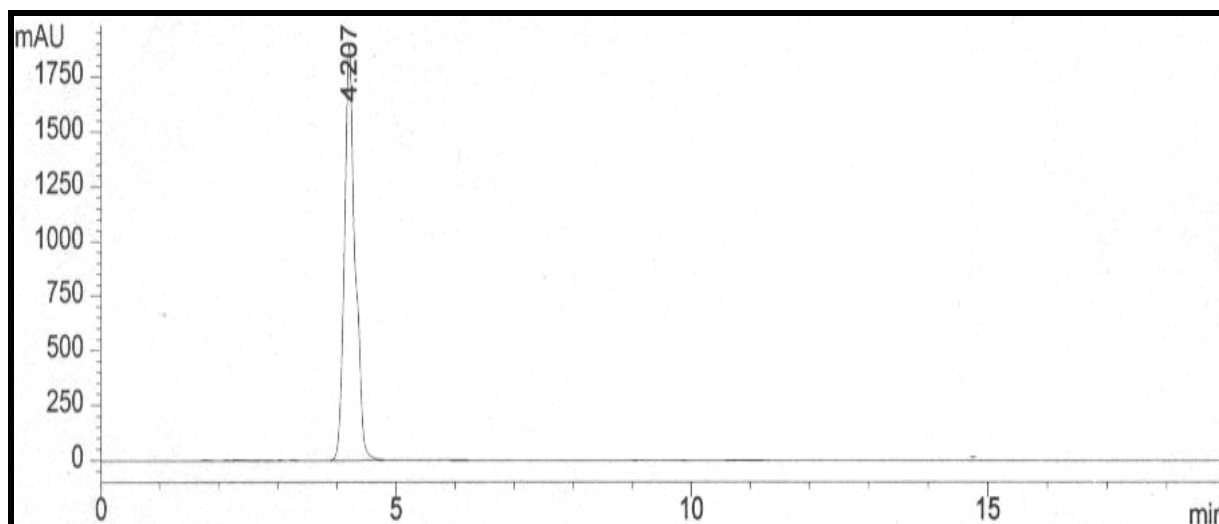
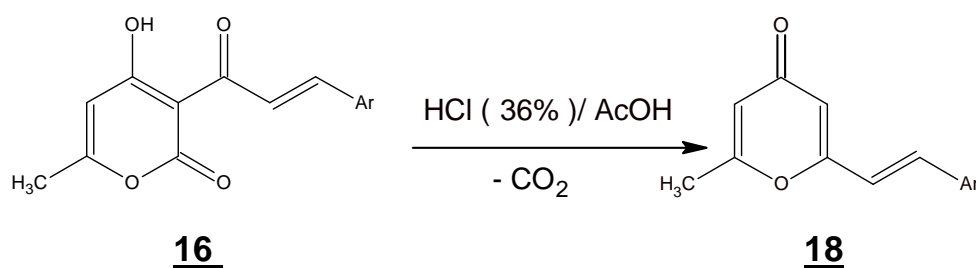


Fig II.6 : Chromatogramme HPLC du composé 16f ($t_{R\text{trouvé}} = 4.20\text{min}$)

II.4- Synthèse des composés 6-méthyl-2-[(E)-2-arylvinyl]-4H-pyran-4-ones 18 :

La littérature révèle qu'au reflux thermique pendant 4 à 6 heures [15-16, 52-55] ou sous irradiations aux micro-ondes pendant 20 minutes à 800W [16] dans l'acide chlorhydrique concentré à 36% et l'acide acétique V/V les 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-énoyl]-2H-pyran-2-ones 16 se transforment en 6-méthyl-2-[(E)-2-arylvinyl]-4H-pyran-4-ones 18 avec dégagement de CO₂ au cours de la réaction.



Nous avons repris ces deux procédures de synthèse mentionnées dans la littérature afin de synthétiser une série de composés 18, aussi bien par reflux thermique que par l'usage des micro-ondes. Nous avons comparé nos résultats avec ceux de la littérature [16, 36] par le point de fusion et la HPLC tableau II.2.

La HPLC a été effectuée sur une colonne C₁₈ en mode inverse, en utilisant comme phase mobile acétonitrile / eau (70/30) à $\lambda=273\text{nm}$, avec un débit de 1ml/min. Les produits ont été solubilisés dans l'acétonitrile.

Tableau II.2 : Conditions opératoires et données physico-chimiques des composés 18

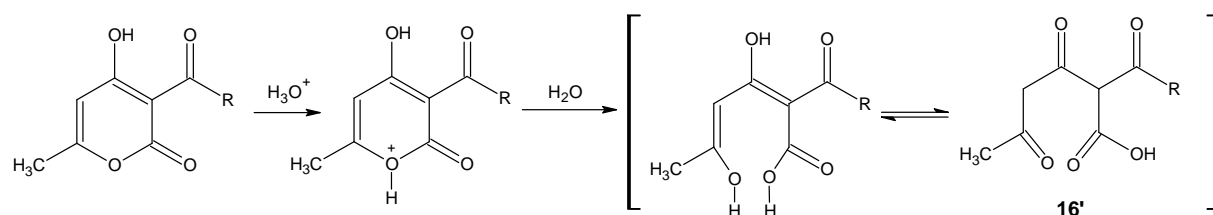
Composé	Procédure	Temps de la Réaction (min)	Rd(%)	Pf(C°)		t _R (min) en HPLC	
			Trouvé	Littérature	Trouvé	Littérature [16]	trouvé
a, X=H	A ^a	360	81	121	120	6.12	6.12
	B ^b	20	90	121	120	6.12	6.12
b, X=4OCH ₃	A ^a	360	90	127	128	6.24	6.22
	B ^b	20	94	127	128	6.22	6.22
c, X=4Cl	A ^a	360	75	94	95	7.03	7.02
	B ^b	20	80	94	95	7.01	7.02
d, X=4Br	A ^a	360	50	108	106	8.10	8.10
	B ^b	20	60	108	105	8.08	8.10
f, X=4NO ₂	A ^a	360	79	208	208	7.41	7.40
	B ^b	20	82	208	208	7.41	7.41
h, X=3Br	A ^a	360	82	139	140	7.50	7.50
	B ^b	20	84	139	140	7.54	7.50
j, X=2OCH ₃	A ^a	360	93	90	89	6.31	6.30
	B ^b	20	91	90	88	6.28	6.30
l, X= 2NO ₂	A ^a	360	93	89	90	6.12	6.10
	B ^b	20	95	89	90	6.10	6.10
k, X=2Br	A ^a	360	65	90	88	8.11	8.12
	B ^b	20	70	90	88	8.11	8.10

A^a : mélange réactionnel porté au reflux thermique, solvant : acide acétique/ acide chlorhydrique (V/V) .

B^b : mélange réactionnel porté au reflux sous irradiations aux micro ondes à une puissance de 800w, solvant : acide acétique/ acide chlorhydrique (36%) : (V/V).

Pour la formation des composés 18 au reflux d'acide chlorhydrique (HCl : 36%), nous avons admis le même mécanisme que celui qui a été proposé dans la littérature pour la formation de la DMP 7 à partir du DHA 1 [43] . Nous donnons ci-dessous le schéma du mécanisme retenu pour la formation des composés 18 [15-18].

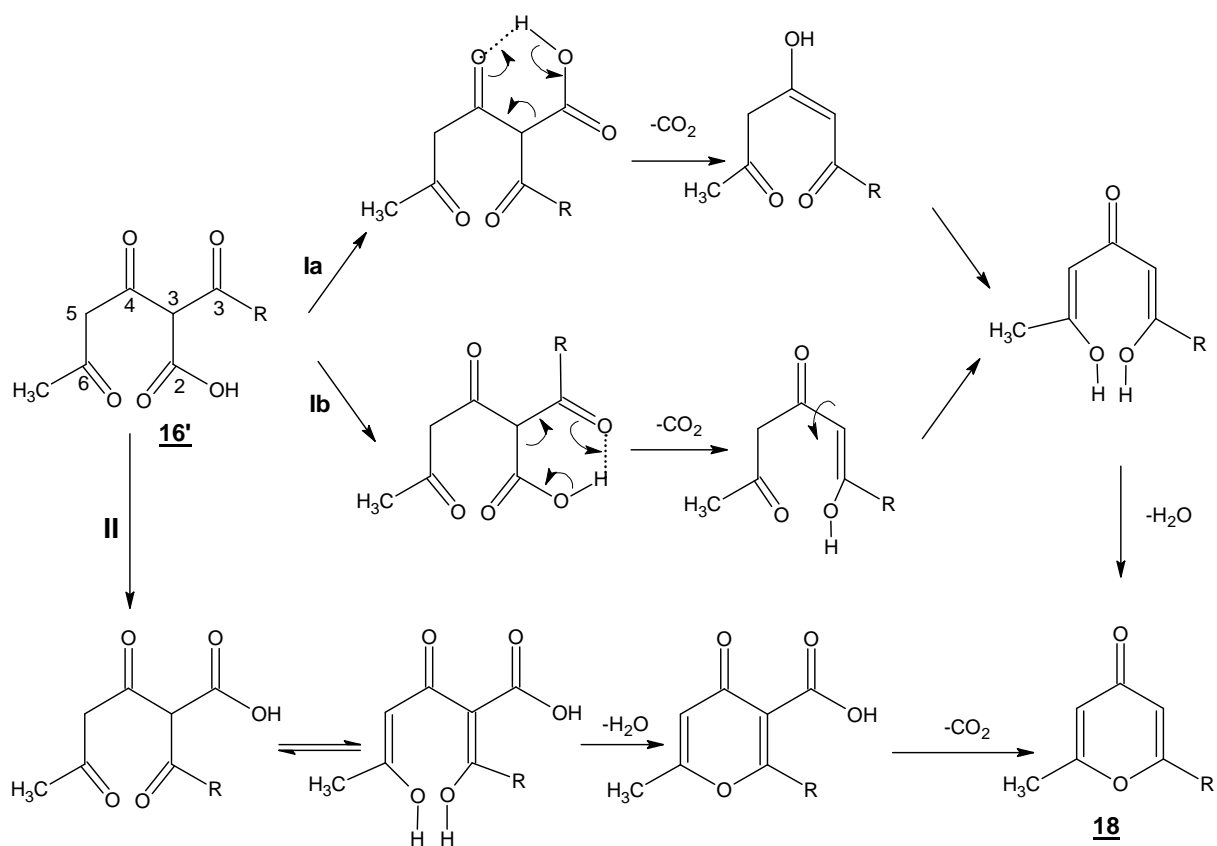
L'étape initiale proposée pour cette réaction est l'hydrolyse de la fonction δ -lactone, qui provoque par la suite l'ouverture du cycle pyronique et la formation respectivement de l'intermédiaires 16' à partir d'un équilibre céto-énolique.



A partir de cette étape, nous pouvons envisager deux cas possibles I et II de décarboxylation, respectivement avant et après cyclisation.

Pour la voie I la liaison hydrogène joue un rôle important, elle peut se faire de deux façons. Un pivotement d'abord de C2 et C3', pour former la liaison hydrogène entre C2 et C4, ensuite la décarboxylation (Ia) ou bien, un pivotement de C3' autour de C3 puis la décarboxylation se fait sur C2 (Ib)

La voie II se fait aussi par un pivotement de la liaison C2 et C3' ensuite la cyclisation avec perte de H₂O suivie par la décarboxylation.



II.5- Partie Expérimentale:

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil Stuart Scientific SPM3. Les chromatogrammes HPLC ont été enregistrés sur un appareil HP 1100.

II.5.1- Synthèse des 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-énoyl]-2H-pyran-2-ones 3(a-l).

Un mélange de 5mmol (0.84g) de DHA et 5mmol d'aldéhyde dans 20mL de chloroforme en présence de 0.05mL de pyridine et 0.05mL de pipéridine est porté au reflux dans un four à micro-ondes domestique à 200W, suivi par une évaporation à sec et une recristallisation dans l'éthanol. Les points de fusion, les temps et les rendements pour chaque produit sont mentionnés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Les conditions opératoires et les données physico-chimiques des composés 16 :

Composé	Temps de la réaction (min)	Rd (%)	Pf (°C)
a, X=H	8	71	130
b, X=4OCH₃	8	55	206
c, X=4Cl	12	50	160
d, X=4Br	10	50	243
e, X=4F	12	75	146
f, X=4NO₂	12	74	243
g, X=3OCH₃	8	62	146
h, X=3Br	10	56	163
i, X=3NO₂	17	51	152
j, X=2OCH₃	12	83	165
k, X=2Br	10	60	160
l, X= 2NO₂	10	61	130

II.5.2- Synthèse des 2-méthyl-6-[(E)-2-phenylvinyl]-4H-pyran-4-ones 18 :

Procédure A :

Un mélange de 5mmol de composé **16** ou **5a** dans 10ml d'acide chlorhydrique (36%) et 10ml d'acide acétique est porté au reflux thermique, suivi par une extraction par le chloroforme, évaporation à sec et lavage par l'éther éthylique. Le temps du reflux et les rendements pour chaque composé sont mentionnés dans le tableau II.3.

Procédure B :

Un mélange de 5mmol de composé **16** dans 10ml d'acide chlorhydrique (36%) et 10ml d'acide acétique est soumis à l'irradiation micro-ondes à 800W, suivi par une extraction par le chloroforme, évaporation à sec et lavage par l'éther éthylique. Le temps du reflux et les rendements pour chaque composé sont mentionnés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Les conditions opératoires et les données physico-chimiques des composés 18 Procédure A :

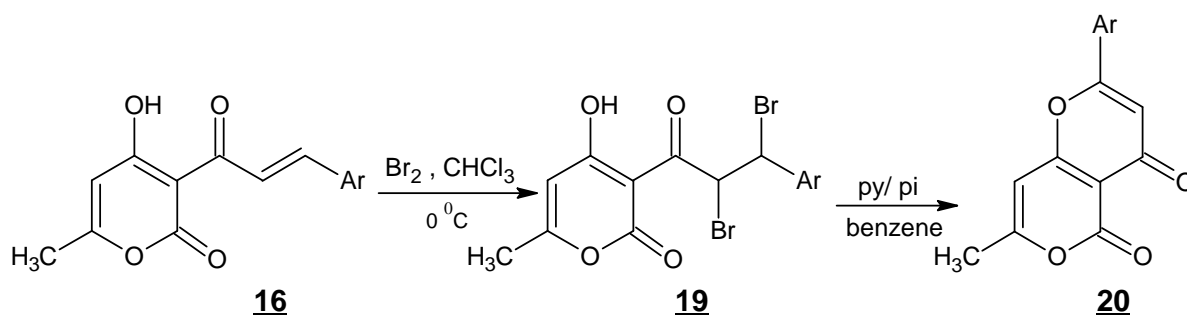
Composé	Temps de la réaction (min)	Rd (%)	Pf (°C)
a, X=H	360	90	120
b, X=4OCH₃	360	94	128
c, X=4Cl	360	74.5	95
d, X=4Br	360	49	106
e, X=4F	360	94	112
f, X=4NO₂	360	79	208
g, X=3OCH₃	360	92	100
h, X=3Br	360	82	140
i, X=3NO₂	360	89.7	99
j, X=2OCH₃	360	93	88
k, X=2Br	360	65	88
l, X= 2NO₂	360	97	90

CHAPITRE III

ACTION DU BROME SUR LES 2-METHYL-6-[(E)-2-ARYLETHENYL]-4H-PYRAN-4-ONES

III.1 - Introduction :

La littérature indique que les composés **16** en présence du brome (bromine) Br₂ dans le chloroforme à 0°C conduisent à la formation des 3-(2,3-dibromo-3-arylpropanoyl)-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one **19**. Au reflux du benzène et en présence du mélange catalytique : pyridine/ pipéridine, ces derniers dérivés subissent une cyclisation intramoléculaire pour donner des dérivés bicycliques qui sont les 7-méthyl-2-aryl-4H,5H-pyrano[4,3-*b*]pyran-4,5-diones **20**[56].



Dans ce chapitre, il nous a paru intéressant de tester l'action du brome sur les composés 6-méthyl-2-[(E)-2-phényléthényl]-4H-pyran-4-ones **18** dans les mêmes conditions de la synthèse des composés **19**.

III.2- Action du brome sur les composés 6-méthyl-2-[(E)-2-arylvinyll]-4H-pyran-4-ones 18 :

Nous avons fait réagir les composés 6-méthyl-2-[(E)-2-phényléthényl]-4H-pyran-4-ones **18** avec le brome dans le chloroforme à 0°C et à 25°C exposés à la lumière du jour, au bout de 30 minutes un précipité entre le rouge et le rouge brique se forme. Après la filtration et la recristallisation dans l'éthanol, les composés isolés avec un bon rendement (70-88%) ont été soumis à une étude spectroscopique détaillée.

La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie sur couche mince CCM.

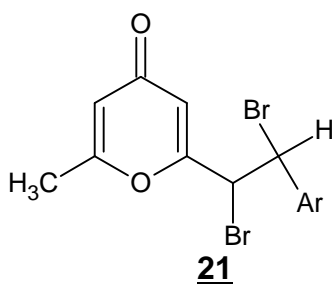
Tableau III.1 : Données physico-chimiques des composés isolés.

composé	Rd (%)	Pf (C°)
a, X=H	79	145
b, X=4OCH₃	70	89.2
c, X=4Cl	73	129
d, X=4Br	76	67.4
e, X=4F	88	121.2
f, X=4NO₂	74	182.8
g, X=3OCH₃	83	70
h, X=3Br	72	177.8
i, X=3NO₂	70	84.8
j, X=2OCH₃	73	173.2
k, 21X=2Br	70	143.2
l, X= 2NO₂	77	133

III.2.1- Etude spectroscopique des composés isolés :

III.2.1.a-Étude en spectrométrie de masse électrospray en mode positif (MS-ES⁺) :

D'après le protocole utilisé et les dérivés isolés à partir des composés **18**, la structure attendue pour les produits est la suivante : 2-[-1,2-dibromo-2-phenylethenyl]-6-méthyl-4*H*-pyran-4-one **21**



Les analyses en spectrométrie de masse électrospray en mode positif (MS-ES⁺) des dérivés obtenus ont confirmé la fixation d'un seul atome de brome avec le départ d'un atome d'hydrogène. Les produits isolés ne répondent pas à la structure **21**, les composés **22** ont été détectés sous deux formes cationiques [M+H]⁺ et [M+Na]⁺ (tableau III.2).

Tableau III.2 : Données de la spectrométrie de masse électrospray en mode positif (MS-ES+) des dérivés isolés

Composé	isotope	Ion	Masse	Formule brute
22a, X=H	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	291(100%)	C₁₄H₁₁O₂Br
		[M+Na] ⁺	313(20%)	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	293(99%)	
		[M+Na] ⁺	315(19%)	
22b, X=4OCH₃	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	321(100%)	C₁₄H₁₃O₃Br
		[M+Na] ⁺	343(10%)	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	323(99%)	
		[M+Na] ⁺	345(5%)	
22c, X=4Cl	Br ⁷⁹ (Cl ³⁵)	[M+H] ⁺	325(75%)	C₁₄H₁₀O₂BrCl
		[M+Na] ⁺	347(5%)	
	Br ⁷⁹ (Cl ³⁷)	[M+H] ⁺	327(100%)	
		[M+Na] ⁺	349(20%)	
	Br ⁸¹ (Cl ³⁵)	[M+H] ⁺	327(100%)	
		[M+Na] ⁺	349(20%)	
	Br ⁸¹ (Cl ³⁷)	[M+H] ⁺	328(25%)	
		[M+Na] ⁺	351(5%)	
22d, X=4Br	Br ⁷⁹ (Br ⁷⁹)	[M+H] ⁺	369(56%)	C₁₄H₁₀O₂Br₂
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁷⁹ (Br ⁸¹)	[M+H] ⁺	371(100%)	
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁸¹ (Br ⁷⁹)	[M+H] ⁺	371(100%)	
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁸¹ (Br ⁸¹)	[M+H] ⁺	373(55%)	
		[M+Na] ⁺	-	
22e, X=4F	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	309(100%)	C₁₄H₁₀O₂BrF
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	311(98%)	
		[M+Na] ⁺	-	
22f, X=4NO₂	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	336(100%)	C₁₄H₁₀O₄BrN
		[M+Na] ⁺	358(23%)	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	338(99%)	
		[M+Na] ⁺	359(20%)	
22h, X=3Br	Br ⁷⁹ (Br ⁷⁹)	[M+H] ⁺	369(57%)	C₁₄H₁₀O₂Br₂
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁷⁹ (Br ⁸¹)	[M+H] ⁺	371(100%)	
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁸¹ (Br ⁷⁹)	[M+H] ⁺	371(100%)	
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁸¹ (Br ⁸¹)	[M+H] ⁺	373(55%)	
		[M+Na] ⁺	-	
22i, X=3NO₂	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	336(100%)	C₁₄H₁₀O₄BrN
		[M+Na] ⁺	358(18%)	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	338(98%)	
		[M+Na] ⁺	360(16%)	
22j, X=2OCH₃	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	321(100%)	C₁₄H₁₃O₃Br
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	323(98%)	
		[M+Na] ⁺	-	
22k, X=2Br	Br ⁷⁹ (Br ⁷⁹)	[M+H] ⁺	369(52%)	C₁₄H₁₀O₂Br₂
		[M+Na] ⁺	391(43%)	
	Br ⁷⁹ (Br ⁸¹)	[M+H] ⁺	371(100%)	
		[M+Na] ⁺	393(72%)	
	Br ⁸¹ (Br ⁷⁹)	[M+H] ⁺	371(100%)	
		[M+Na] ⁺	393(72%)	
	Br ⁸¹ (Br ⁸¹)	[M+H] ⁺	373(50%)	
		[M+Na] ⁺	395(40%)	
22l, X=2NO₂	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	336(100%)	C₁₄H₁₀O₄BrN
		[M+Na] ⁺	358(31%)	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	338(99%)	
		[M+Na] ⁺	360(29%)	

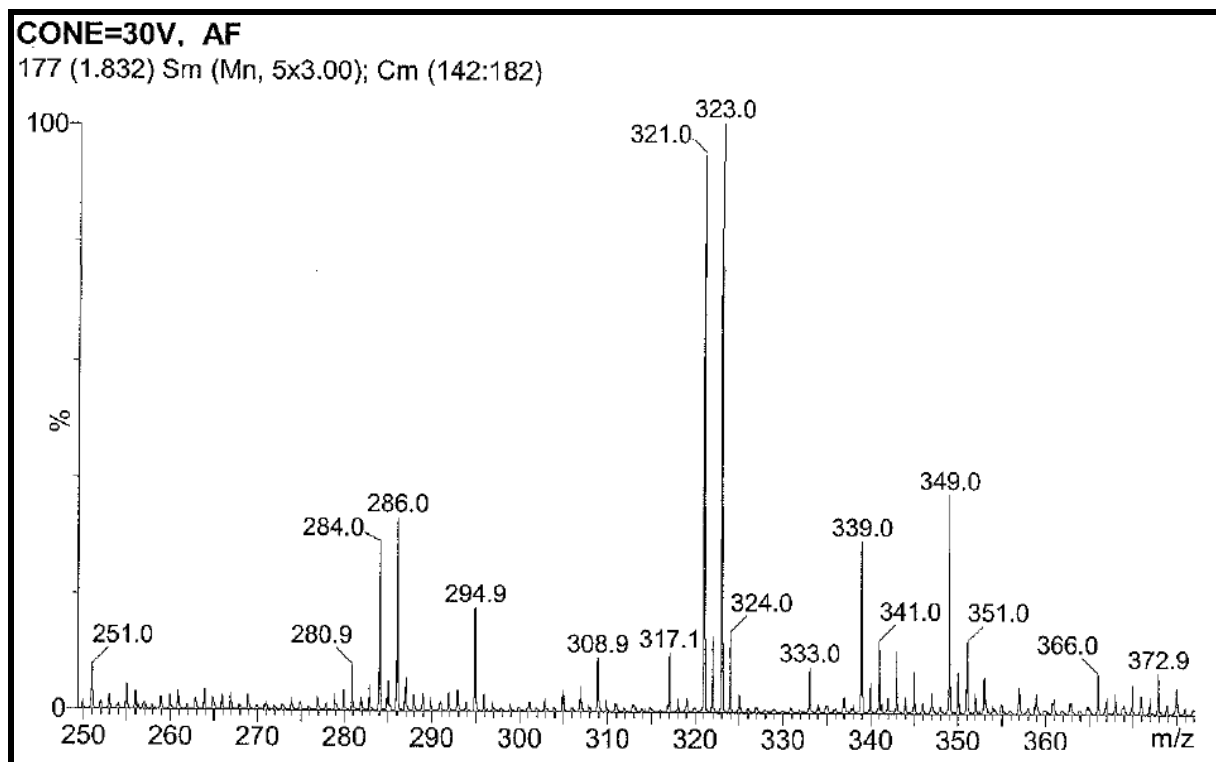
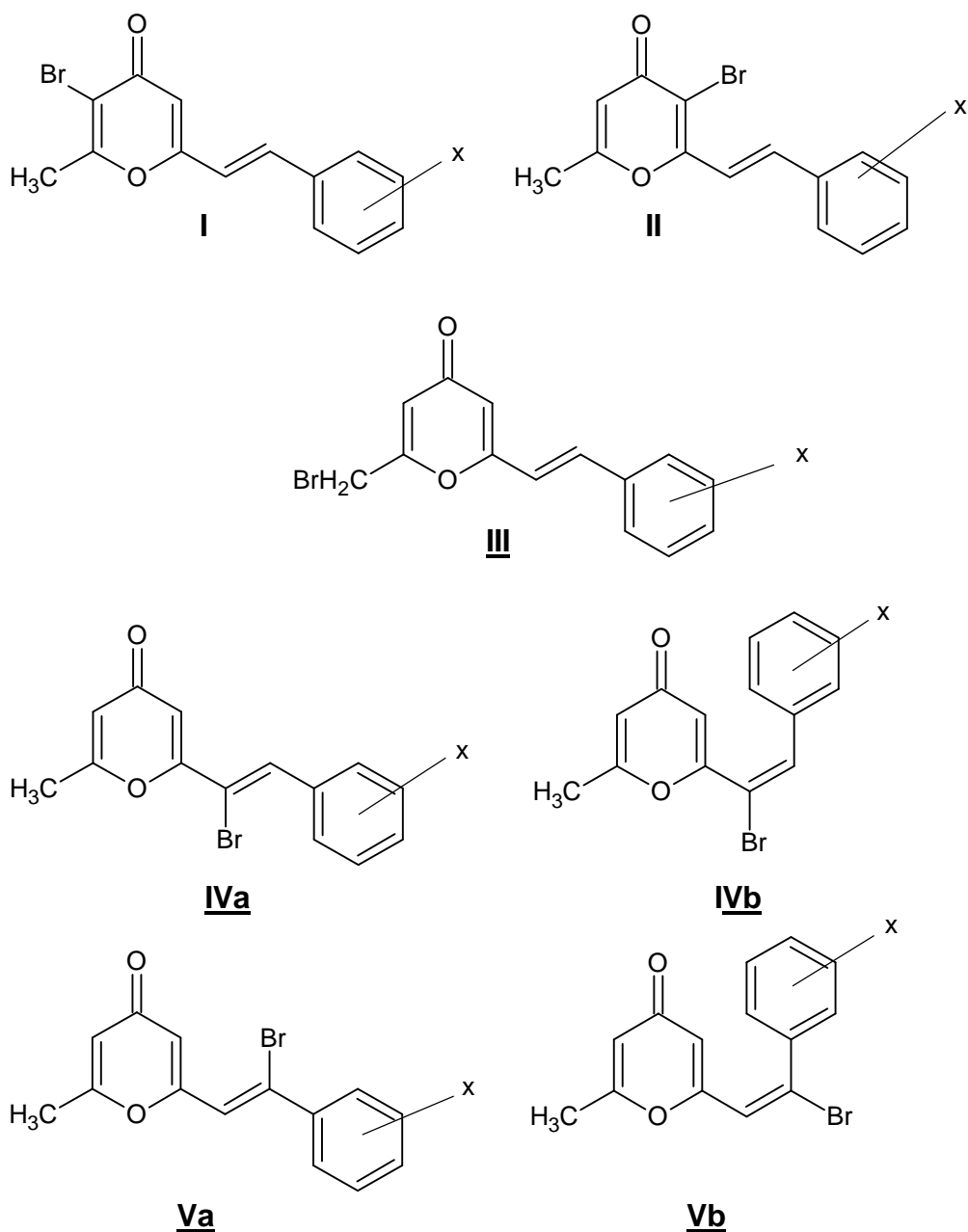


Fig.III.1-Spectre de masse MS-ES+ du composé 22b

A partir des données de la spectrométrie de masse électrospray en mode positif (MS-ES⁺), les produits obtenus ne peuvent pas être sous la structure 21, donc nous pouvons envisager d'autres structures parmi lesquelles nous citons les plus plausibles:



III.2.1.b- Étude en Infrarouge IR :

Les spectres IR réalisés dans le KBr ont confirmé la conservation de la pyrone-4 par l'apparition des bandes dans le domaine qui la caractérise $[1680-1630] \text{ cm}^{-1}$. Les spectres ont montré aussi une bande dans le domaine du groupement C-Br à $900-600 \text{ cm}^{-1}$.

Nous reportons les données de cette méthode d'analyse dans le tableau suivant.

Tableau III.3: Donnée de la spectroscopie IR des composés 22 isolés

Composé	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)			
	C=O str Pyrone-4	C-O-C str pyronique	C=C str	C-Br
a; X=H	1657	1207	1584	695
b; X=4OCH ₃	1653	1260	1598	690
c; X=4Cl	1663	1203	1593	625
d; X=4Br	1663	1234	1560	645
e; X=4F	1663	1272	1602	627
f; X=4NO ₃	1668	1220	1593	692
g; X=3OCH ₃	1661	1243	1612	615
h; X=3Br	1668	1212	1617	664
i; X=3NO ₂	1653	1224	1578	684
j; X=2OCH ₃	1674	1255	1616	617
k; X=2Br	1662	1279	1616	646
l; X=2NO ₂	1661	1254	1622	645

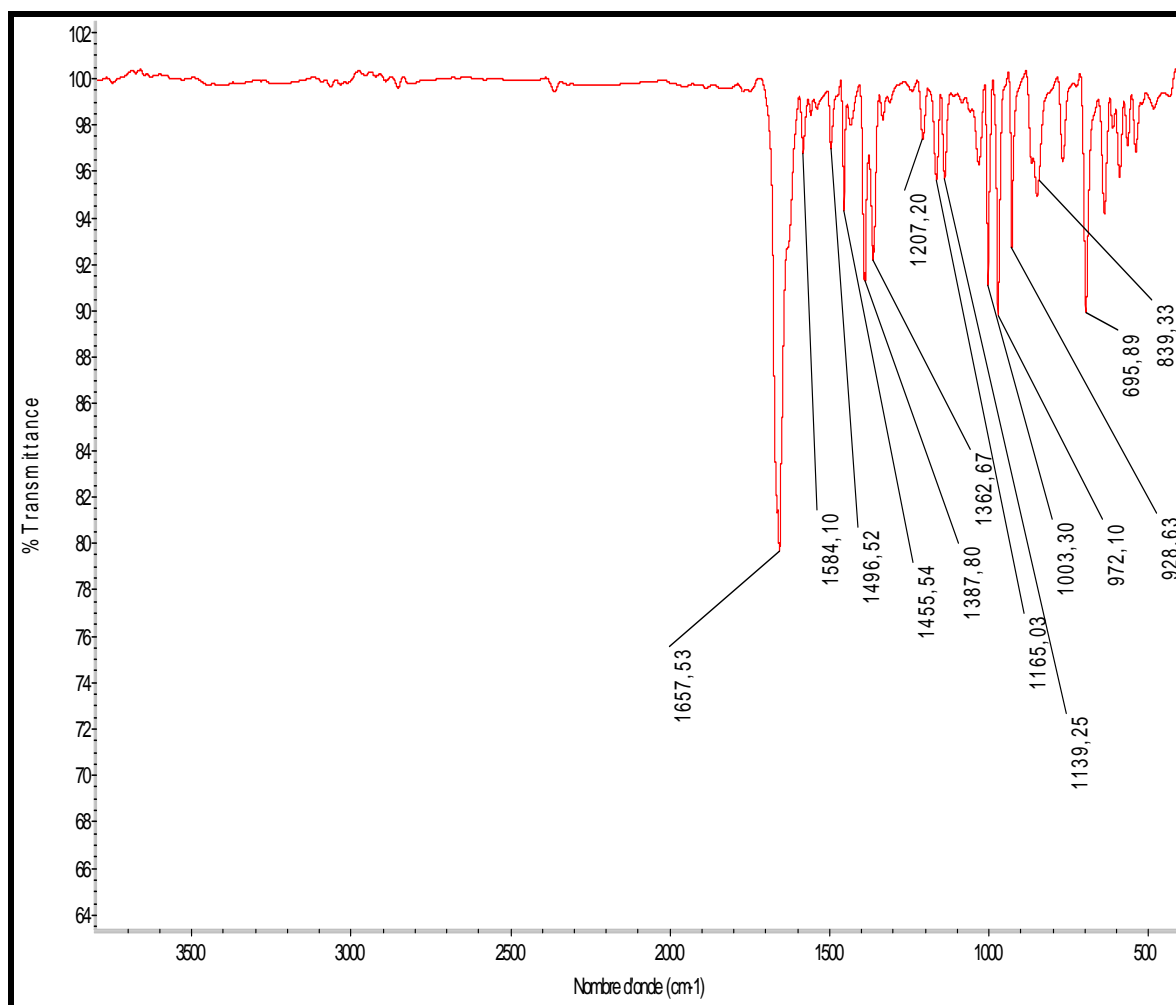


Fig.III.2 : Spectre IR du composé 22a (dans le KBr)

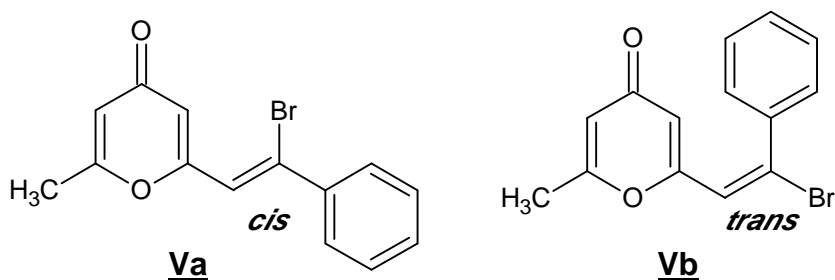
Les données de l'infrarouge confirment bien l'intégrité du cycle pyronique mais elles ne permettent pas de trancher entre les différentes structures proposées.

III.2.1.c-Etude spectroscopique en résonance magnétique du proton RMN ¹H :

La RMN ¹H a confirmé la présence du groupement méthyle par l'apparition d'un signal entre 2.22-2.37ppm.

La RMN ¹H a aussi montré deux signaux, le premier entre 6.01 à 6.10 ppm et le deuxième entre 2.20- à 2.30 ppm attribués respectivement aux protons H-C3 et H-C5 porté par le cycle pyronique, le premier sous forme de doublet dédoublé dû au couplage du H-C3 avec H-C5 et H-C2' porté par le groupement vinyle extra cyclique et le deuxième quadruplet dédoublé dû au couplage du H-C5 avec H-C7 du groupement méthyle. Le H-C2' apparaît entre 2.22 à 2.37 ppm. L'intégral du signal attribué aux groupements aryles confirme que ces derniers n'ont pas été touchés.

Ces données confirment que l'atome de brome n'est pas porté par le C2' de la double liaison extracyclique, ni par le méthyle ou par les deux carbones C3 ou C5 du cycle pyronique. Cependant, l'absence d'un signal qui caractérise le H-C3' sur les spectres confirme que l'atome de brome est porté par le carbone vinylique extra cyclique C3'. Seules les structures **Va** et **Vb** peuvent être retenues.



Les données spectroscopiques ci-dessous confirment cette dernière conclusion.

Tableau III.4 : Donnée de la RMN ^1H des composés 22 isolés.

Composés	C ₃ -H	C ₅ -H	C ₇ -H	C ₂ '-H	Ar -H	OCH ₃
a; X=H	6.06 (dd, 1H)	6.30 (qd, 1H)	2.34 (d, 3H)	6.60 (d, 1H)	7.39-7.69 (m, 4H)	-
b ; X=4-OCH₃	6.10 (dd, 1H)	6.28 (qd, 1H)	2.24 (d, 3H)	6.60 (d, 1H)	7.40-7.70 (m, 4H)	3.84 (s, 3H)
c ; X=4Cl	6.02 (dd, 1H)	6.29 (qd, 1H)	2.22 (d, 3H)	6.45 (d, 1H)	7.52-7.55 (m, 4H)	-
d; X=4Br	6.02 (dd, 1H)	6.28 (qd, 1H)	2,23 (d, 3H)	6.45 (d, 1H)	7.58-7.70 (m, 5H)	-
g ; X=3- OCH₃	6.01 (dd, 1H)	6.34 (qd, 1H)	2.37 (d, 3H)	6.56 (d, 1H)	7.20-7.62 (m, 4H)	3.82 (s, 3H)
i ; X=3NO₃	6.06 (dd, 1H)	6.20 (qd, 1H)	2.23 (d, 3H)	6.46 (d, 1H)	7.76-8.69 (m, 4H)	-
l; X=2 NO₃	6.04 (dd, 1H)	6.26 (qd, 1H)	2.35 (d, 3H)	6.61 (d, 1H)	7.70-8.12 (m, 4H)	-

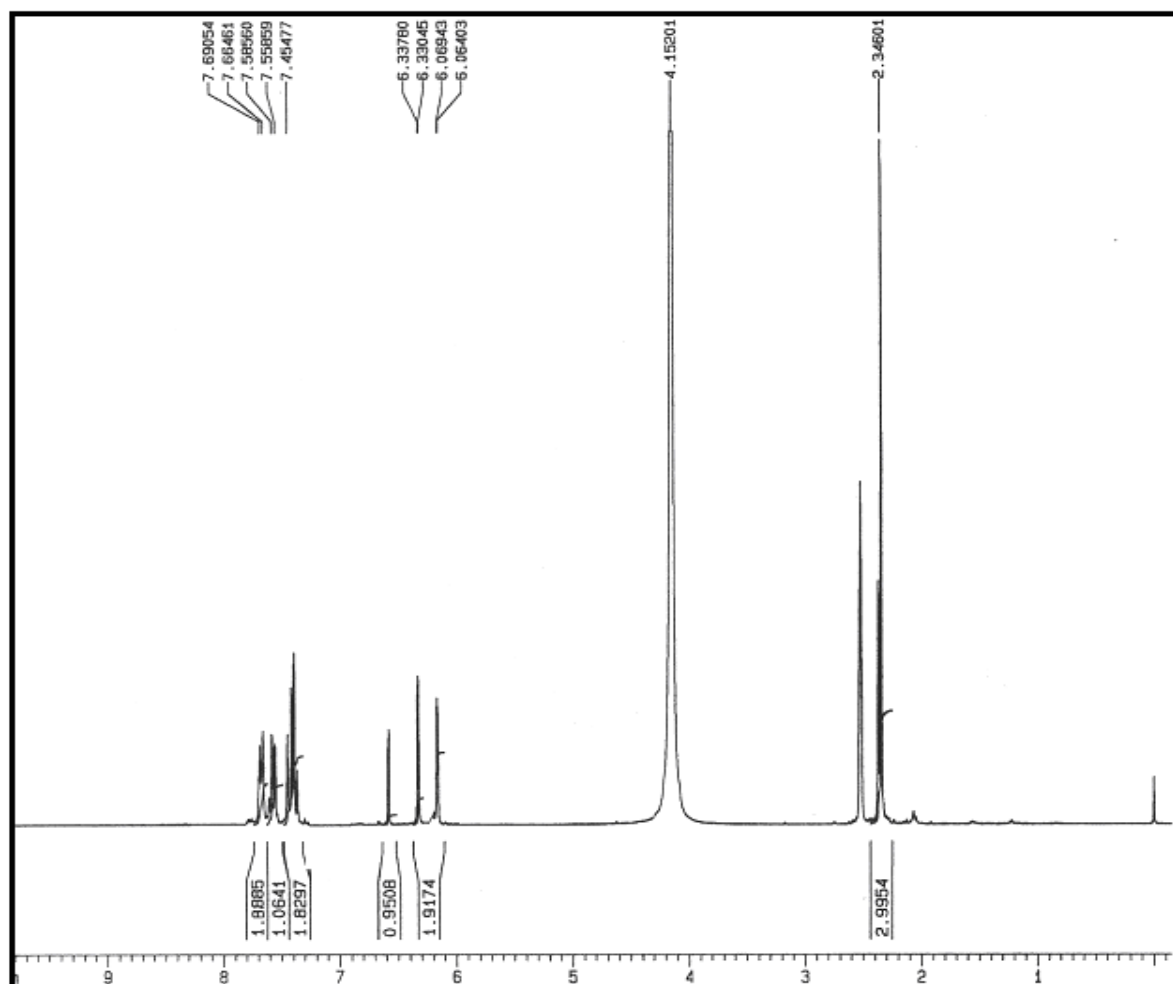


Fig.III.3 : Spectre RMN ^1H du composé **22a (à 300.13MHz dans le DMSO)**

Pour trancher nous avons utilisé les données de la méthode à deux dimensions NOESY du composé non substitué **22a**.

Cette technique d'analyse a confirmé la configuration de la double liaison C2'=C3' extracyclique par l'apparition de la corrélation de H-C3 porté par le cycle pyronique et le H-C9' porté par le phényle (voir schéma III.1 ci-dessous).

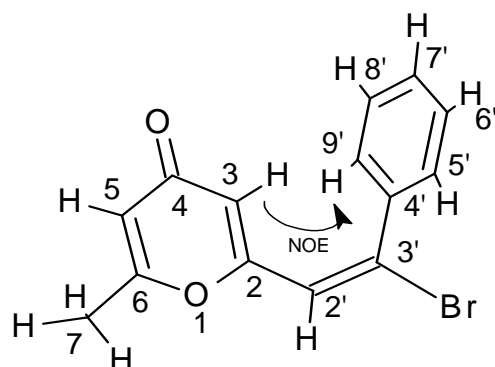


Schéma III.1: Couplage de H-C3 avec H-C9' par effet NOE du composé **22a**

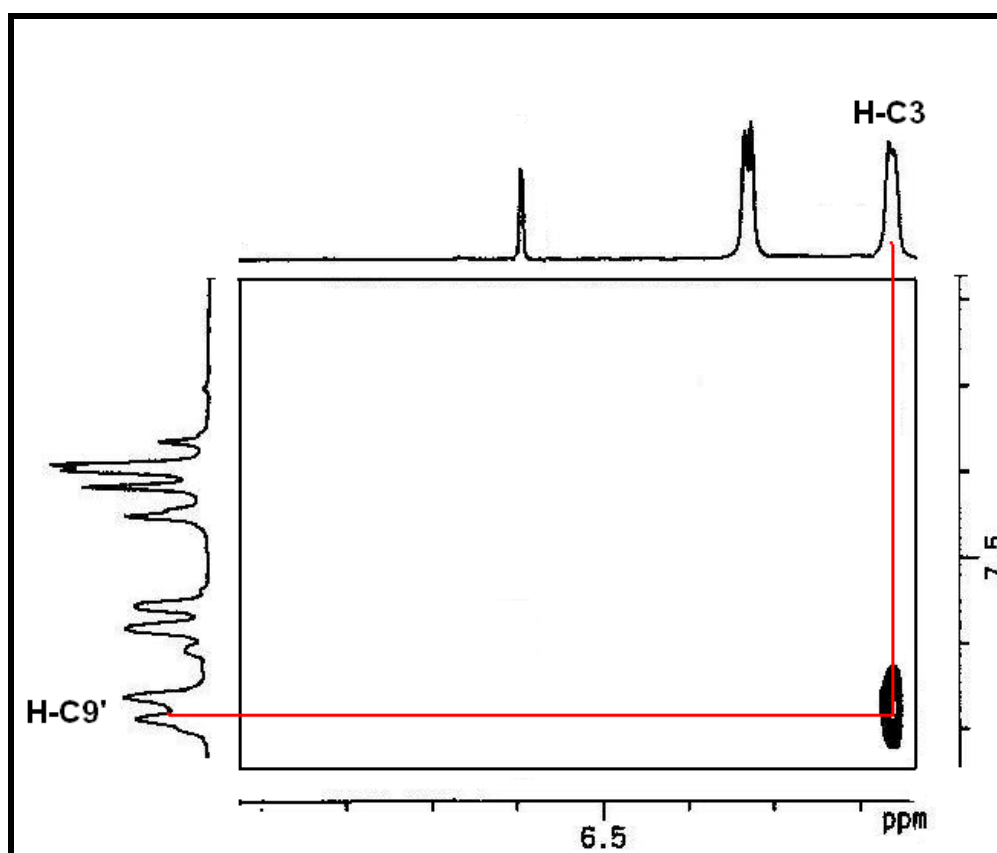


Fig III.4 : Spectre NOESY du composé **22a**.

III.3-Mécanisme réactionnel :

Ce résultat original et inattendu nous a conduit à élaborer un protocole expérimental pour proposer un mécanisme à la formation des composés 22 ou du moins émettre des hypothèses raisonnablement acceptables quant aux étapes réactionnelles mises en jeu.

Dans la première partie (chapitre I) nous avons mentionné la DMP qui est une pyrone-4 elle a fait l'objet d'une étude très ancienne dans le laboratoire [57]. Son caractère aromatique a été bien établi et l'action du brome ne donne aucun composé d'addition sur les deux doubles liaisons C=C du noyau. Par ailleurs le test à l'eau du brome est négatif avec la DMP à la température ordinaire, ce dernier test appliqué à la série des composés 18 est positif ce qui laisse supposer en premier lieu une addition du brome sur la double liaison extra cyclique.

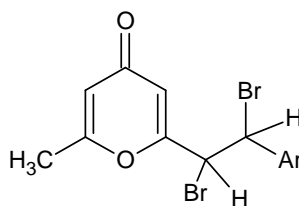
La double liaison extra cyclique est le siège d'une addition de brome pouvant être envisagée soit par un mécanisme ionique classique soit par un mécanisme radicalaire

En menant la réaction à la lumière du jour à RT ou à l'obscurité nous avons obtenu les mêmes résultats lors du suivi de la réaction en CCM et la même quantité des produits 22 a été isolée.

Dans les deux cas la réaction suit les mêmes voies et la réaction d'addition ionique de brome envisageable est :



La formation de l'ion bromonium ponté est réputée rapide et son ouverture par action du nucléophile Br^- conduit à un composé vic-dibromé 21.



2-[-1,2-dibromo-2-phenylethenyl]-6-méthyl-4H-pyran-4-one

Toutes les tentatives de séparation de **21** ont échoué. En effet nous avons par exemple mené la réaction dans le CCl₄ à basse température (bain de glace).

La conservation du mélange réactionnel dans un réfrigérateur et à l'abri de la lumière n'a donné aucun précipité. L'étude en CCM n'a pas permis de mettre en évidence le nombre de produits présents dans le mélange réactionnel, elle s'est avérée non reproductible donc non fiable. La flash chromatographie sur une colonne de silice avec divers éluants a révélé dans les fractions du cœur la présence des produits monobromés **22**.

La chromatographie liquide a été envisagée mais abandonnée car la déhydrobromation et la faible stabilité de l'intermédiaire **21** supposées ne sont pas sans « risque » pour les colonnes usuelles.

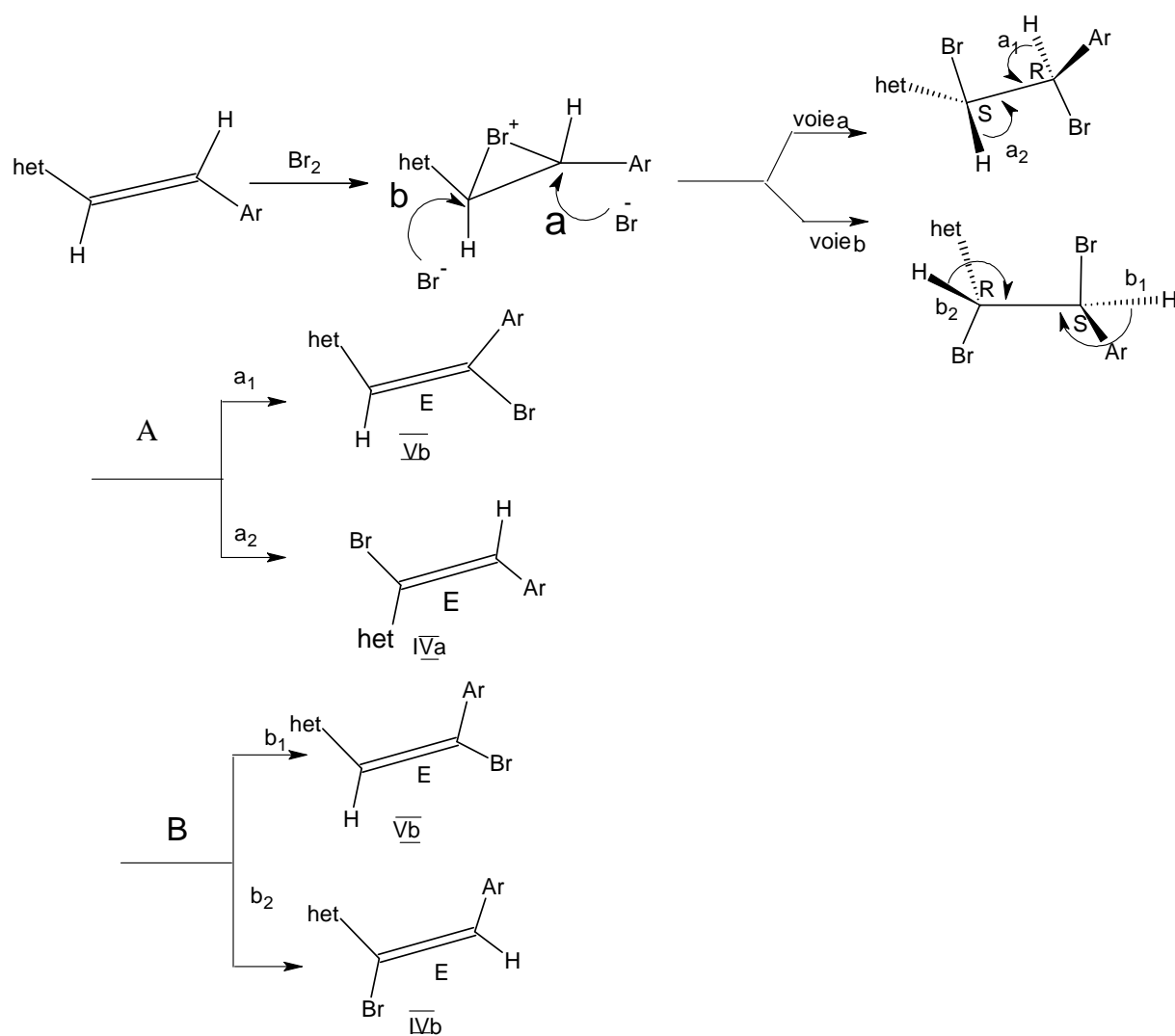
Seule une étude en RMN à température variable pourrait renseigner sur la formation de **21** et ses différentes conformations au sein même du mélange réactionnel.

Au stade actuel de nos investigations nous retenons comme hypothèse le passage par l'intermédiaire **21** avant la formation des composés **22**. En effet nous n'avons pas relevé dans la littérature une substitution par un halogène sur une double liaison C=C ni dans un mécanisme ionique ni dans un mécanisme radicalaire.

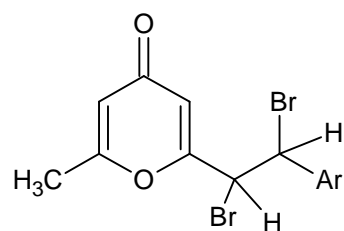
« Comment se fait donc le passage de **21 à **22** ? »**

La réaction de déhydrobromation et particulièrement la déhydrobromation des composés vic-dibromés est connue pour donner par anti élimination un composé éthylénique monobromé en *trans* [58].

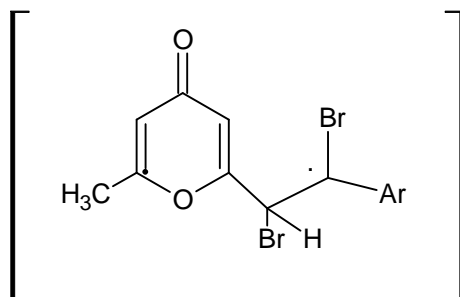
Avec le composé **21** réagissant par un mécanisme E2 en présence d'une base, plusieurs produits sont envisageables.



L'ensemble des données spectroscopiques ont confirmé la formation des composés **22** sous la structure **Vb**. Les autres différents produits n'ont pas été détectés.

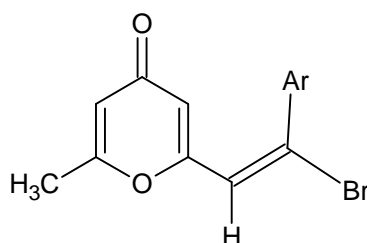


Les produits **22** sont obtenus par élimination de HBr sous l'effet de la lumière. Une hypothèse peut donc être faite, elle consiste à supposer la formation d'un radical par perte de H^\cdot .



L'extension de la conjugaison par formation de la double liaison extra cyclique par expulsion de Br[•] est en faveur de la formation de la série des composés **22**.

Ces derniers composés se sont montrés sensibles à la lumière du jour. En effet après 48 h d'exposition un nouveau produit a été identifié.



Vb

III.4- Effet de la lumière du jour sur les composés 22 :

L'exposition des composés **22** à la lumière du jour dans le chloroforme pendant 48 heures donne des nouveaux composés **23** avec un très bon rendement. Ces composés **23** ont fait l'objet d'une étude spectroscopique détaillée afin de déterminer leur structure.

III.4.1- Etude spectroscopique des composés 23 isolés :

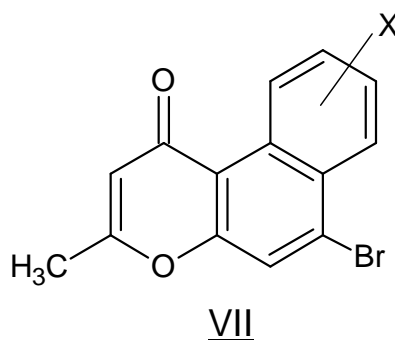
III.4.1.a-Étude en spectrométrie de masse électrospray en mode positif (MS-ES⁺) :

Les analyses en spectrométrie de masse électrospray en mode positif (MS-ES⁺) des dérivés obtenus ont montré le dégagement d'une molécule de gaz d'hydrogène au cours de la réaction. Ce qui nous a permis de proposer la formation des dérivés isolés sous la structure suivante :

Tableau III.5 : Données de la spectrométrie de masse électrospray en mode positif (MS-ES⁺) des dérivés 23.

composé	Isotope	Ion	Masse	Formule brute
23a, X=H	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	289(100%)	C₁₄H₁₁O₂Br
		[M+Na] ⁺	311(18%)	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	291(98%)	
		[M+Na] ⁺	315(17%)	
23b, X=4OCH₃	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	319(100%)	C₁₄H₁₃O₃Br
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	321(98%)	
		[M+Na] ⁺	-	
23d, X=4Br	Br ⁷⁹ (Br ⁷⁹)	[M+H] ⁺	367(60%)	C₁₄H₁₀O₂Br₂
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁷⁹ (Br ⁸¹)	[M+H] ⁺	369(100%)	
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁸¹ (Br ⁷⁹)	[M+H] ⁺	369(100%)	
		[M+Na] ⁺	-	
	Br ⁸¹ (Br ⁸¹)	[M+H] ⁺	371(55%)	
		[M+Na] ⁺	-	
[M+Na] ⁺		-		
23i, X=3NO₂	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	336(100%)	C₁₄H₁₀O₄BrN
		[M+Na] ⁺	358(18%)	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	338(98%)	
		[M+Na] ⁺	360(16%)	
	Br ⁸¹ (Br ⁷⁹)	[M+H] ⁺	371(100%)	
		[M+Na] ⁺	393(72%)	
	Br ⁸¹ (Br ⁸¹)	[M+H] ⁺	373(50%)	
		[M+Na] ⁺	395(40%)	
23g, X=3OCH₃	Br ⁷⁹	[M+H] ⁺	319(100%)	C₁₄H₁₃O₃Br
		[M+Na] ⁺	341(20%)	
	Br ⁸¹	[M+H] ⁺	321(99%)	
		[M+Na] ⁺	343(18%)	

Les produits ont été détectés sous deux formes cationiques [M+H]⁺ et [M+Na]⁺ (tableau III.5).



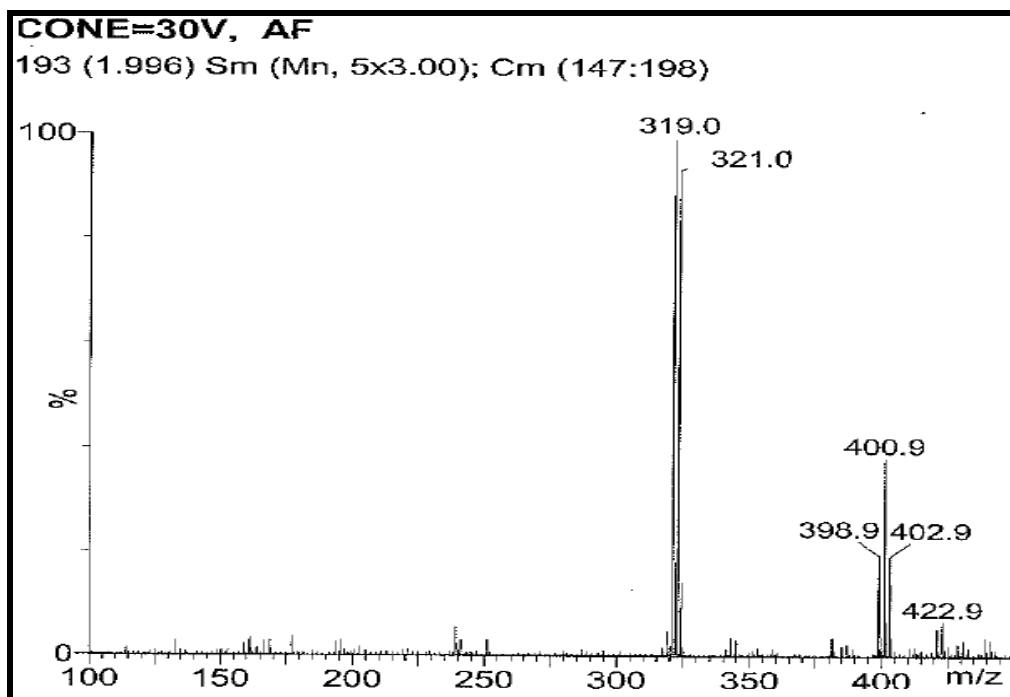


Fig.III.5 : Spectre de masse MS-ES+ du composé 23b

III.4.1.b- Étude en Infrarouge IR :

Les spectres IR réalisés dans le KBr ont confirmé la conservation de la pyrone-4 par l'apparition des bandes dans le domaine qui la caractérise $[1680-1630] \text{ cm}^{-1}$. Les spectres montrent une bande dans le domaine de la fonction C-Br à $[900-600] \text{ cm}^{-1}$.

Nous reportons les données de l'IR dans le tableau suivant :

Tableau .III.6: Donnée de la spectroscopie IR des composés 23 isolés

Composé	Bandes d'absorption (cm^{-1})				
	C=O str Pyrone-4	C-O-C str pyronique	H-C aromatique	C=C str	C-Br
a; X=H	1652	1395	3153	1616	690
b; X=4OCH ₃	1649	1401	3150	1593	664
d; X=4Br	1662	1401	3051	1610	687
g; X=3OCH ₃	1669	1361	3124	1612	615
i; X=3NO ₂	1672	1396	3120	1616	680

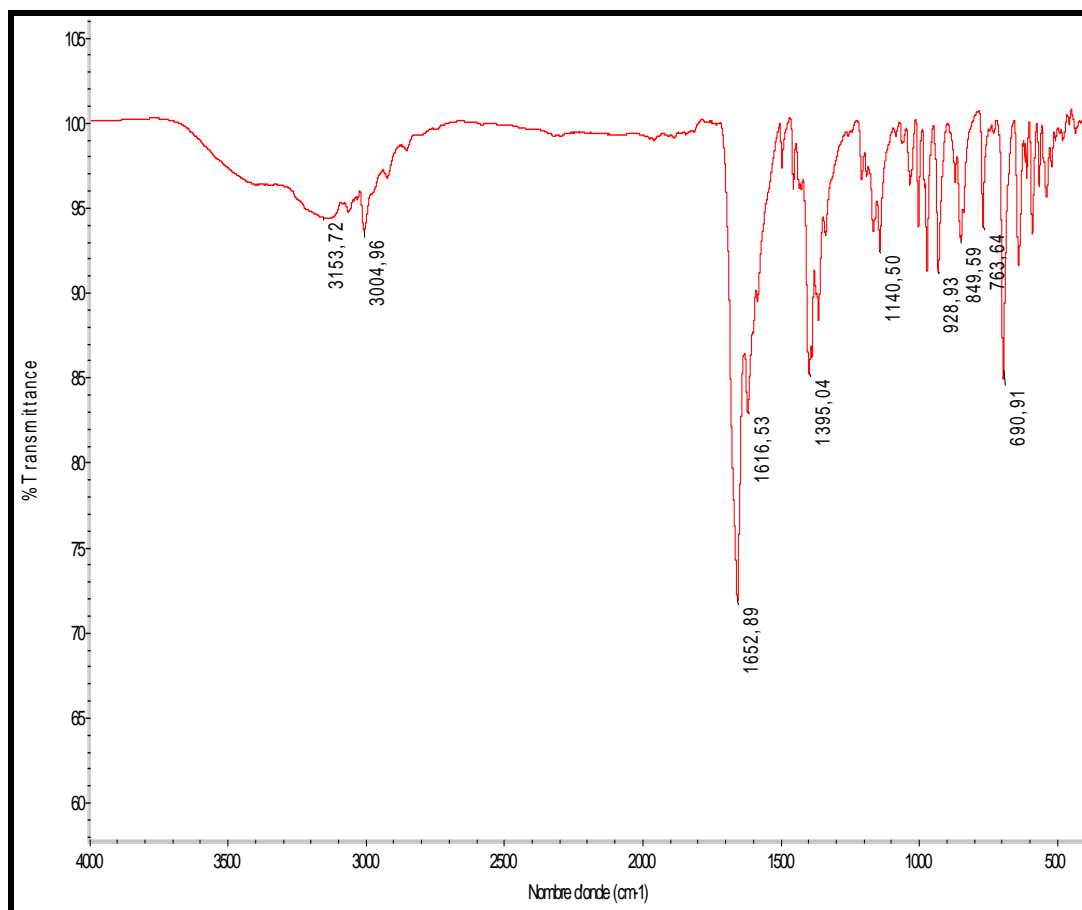
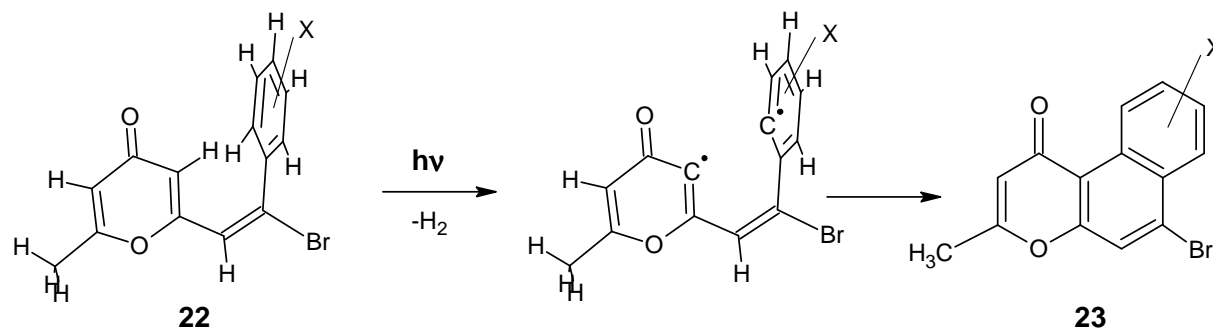


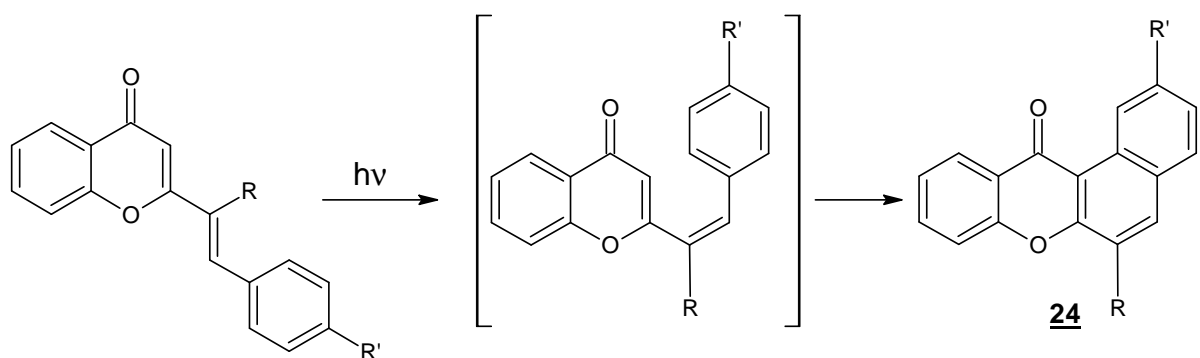
Fig.III.6 : Spectre IR du composé 23a (dans le KBr)

III.4.1.c- Etude spectroscopique en résonance magnétique du proton **RMN ¹H :**

L'absence d'un signal qui caractérise le proton porté par le C₃ du cycle pyronique d'une part et l'intégrale des signaux des protons du cycle pyronique d'une autre part confirment que les composés **22** ont subi une cyclisation radicalaire intramoléculaire pour conduire aux produits sous la structure chromones **23**.

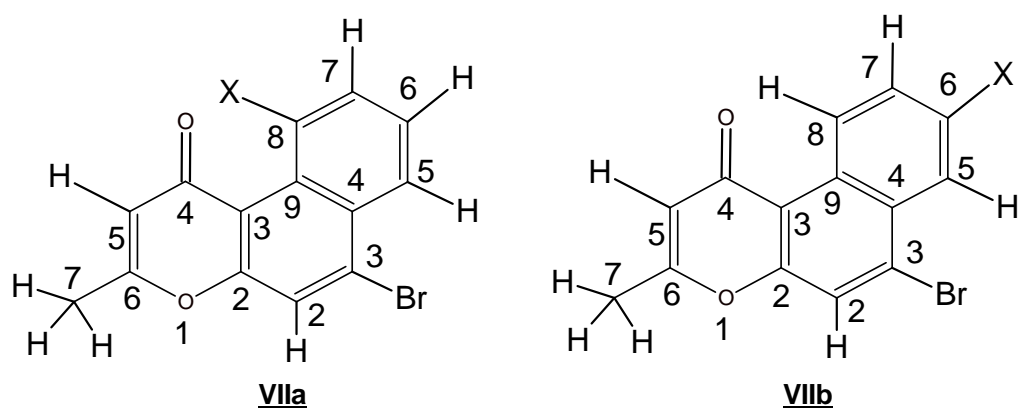


Ce mécanisme est comparable à celui décrit dans la littérature [59-60] pour les dérivés benzoxantène-12-ones **24**.



Le signal du proton H-C₅ du cycle pyronique des composés **23** apparaît sous forme d'un quadruplet dédoublé entre [5.75-6.09] ppm. Alors que celui du groupement méthyle apparaît sous forme de doublet à \approx 2.24 ppm.

Les composés **23** substitués en position 3 soit par -NO₂ ou -OCH₃ peuvent conduire à des produit sous la structure **VIIa** et **VIIb**.



Pour trancher entre ces deux dernières structures **VIIa** et **VIIb**, nous avons fait recours aux données de la méthode à deux dimension HMBC, pour les deux produits **23i** et **23g**. Cette analyse a montré le couplage $^3J_{H-C}$ du proton en position 8' avec le carbone C₃. Ce qui est en parfait accord avec la structure **23**.

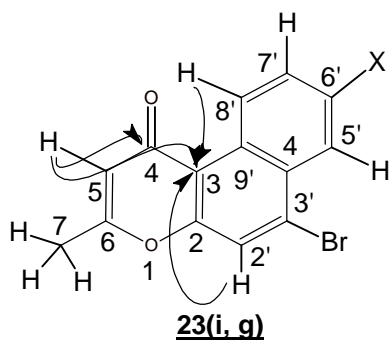


Schéma 2 : Couplages principaux montrés par les spectres HMBC des composés **23i et **23g****

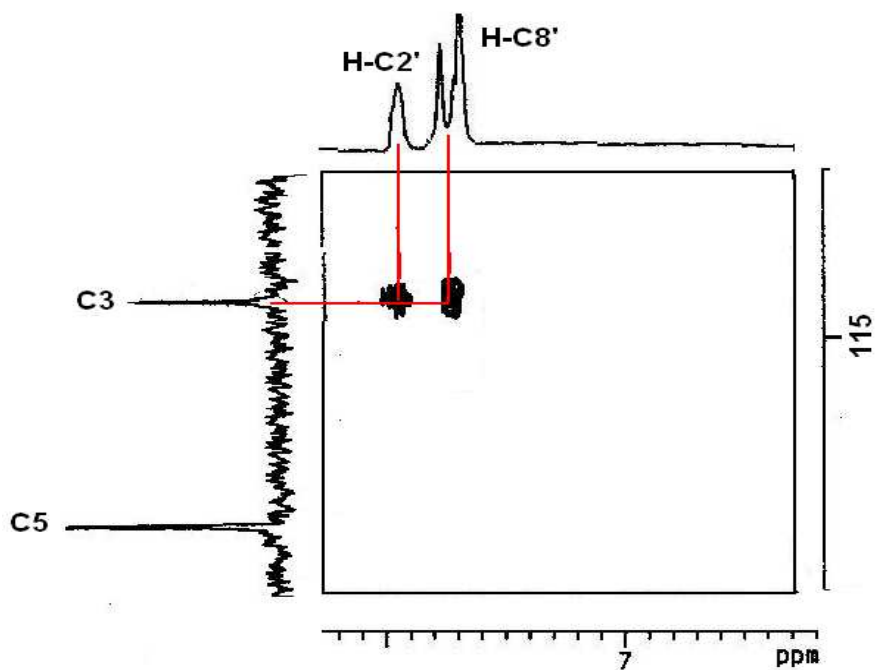


Fig III.7 : Spectre HMBC du composé 23g.

Nous reportons les données de la RMN ^1H dans le tableau suivant :

Tableau III.7: Donnée de la RMN ^1H dans le DMSO des composés 23 isolés

Composés	C ₅ -H	C ₇ -H	C ₂ '-H	C ₅ '-H	C ₆ '-H	C ₇ '-H	C ₈ '-H	-OCH ₃
23a, X=H	5.85 (qd, 1H)	2.24 (d, 3H)	7.38-7.47 (m, 5H)					-
23b;4-OCH₃	6.09 (qd, 1H)	2.24 (d, 3H)	7.40-7.70 (m, 3H)			-	8.01	3.89 (s, 3H)
23d;4-Br	6.08 (qd, 1H)	2.24 (d, 3H)	7.68 (s, 1H)	8.28 (q.d,1H)	8.02 (q.d,1H)	-	8.13 (m, 1H)	-
23g;3-OCH₃	5.84 (qd, 1H)	2.24 (d, 3H)	7.96 (s, 1H)	7.48 (q.d,1H)	-	7.31	7.60 (m, 4H)	3.82 (s, 3H)
23i;3-NO₂	5.76 (qd, 1H)	2.24 (d, 3H)	7.93 (s, 1H)	8.89 (q.d,1H)	-	8.62	7.69 (m, 1H)	-

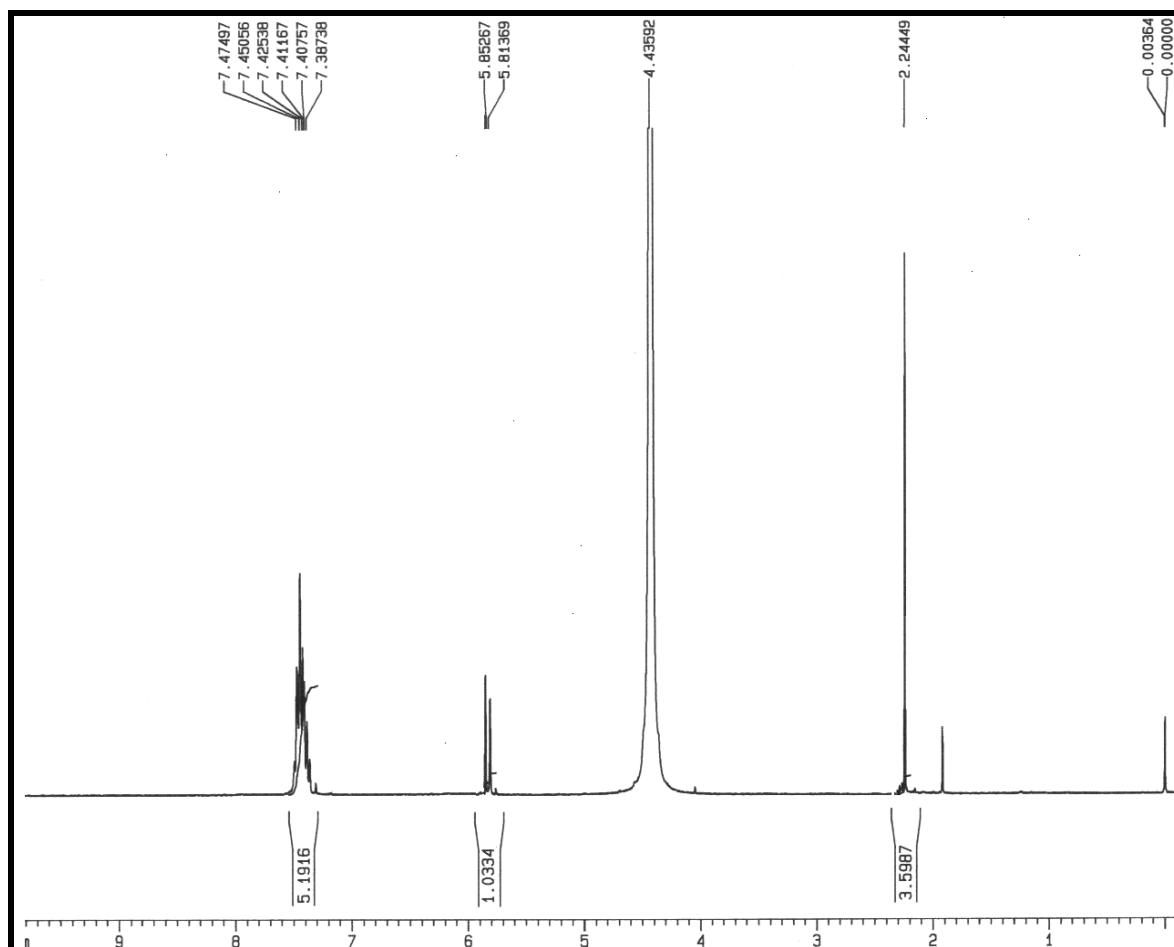


Fig.III.8 : Spectre RMN ^1H du composé 23a (à 300.13MHz dans le DMSO)

III.5- Conclusion :

L'étude de l'action du brome sur les composés 18 dans le chloroforme à la lumière du jour, nous a permis d'accéder à deux nouvelles séries de composés hétérocycliques 22 et 23 avec de bons rendements. Ces deux séries constituent une matière première intéressante pour la suite des travaux de recherche dans les domaines de la fluorescence.

III.6- Partie Expérimentale:

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil Stuart Scientific SPM3. Les spectres RMN ^1H à 300.13 MHz sur Bruker DRX 300. Les spectres de masse électrospray en mode positif ont été enregistrés sur un appareil DQUA en utilisant le NaI comme étalon interne. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Magna-IR 550 série II Nicolet dans le KBr.

III.6.1- Synthèse des 2-[(E)-2-bromo-2-arylethenyl]-6-méthyl-4H-pyran-4-one 22:

Un mélange de 5mmole de composés **18** et de 5ml de brome Br_2 dans 20ml de chloroforme est soumis à une agitation à température ambiante pendant 6 heures, suivi par une filtration. Les points de fusion et les rendements pour chaque produit sont mentionnés dans le tableau III.7

Tableau III.7 : Les données physico-chimiques des composés 22 :

composé	Rd (%)	Pf (C°)
22a, X=H	79	145
22b, X=4OCH₃	70	89.2
22c, X=4Cl	73	129
22d, X=4Br	76	67.4
22e, X=4F	88	121.2
22f, X=4NO₂	74	182.8
22g, X=3OCH₃	83	70
22h, X=3Br	72	177.8
22i, X=3NO₂	70	84.8
22j, X=2OCH₃	73	173.2
22k, 21X=2Br	70	143.2
22l, X= 2NO₂	77	133

III.6.2- Synthèse des 6-bromo-3-méthyl-1*H*-benzo[*f*]chromen-1-one 23 :

Un mélange de 1 g de composés **22** dans le chloroforme est soumis à une agitation à température ambiante pendant 48 heures à la lumière du jour, suivi par une filtration. Les points de fusion et les rendements pour chaque produit sont mentionnés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Les données physico-chimiques des composés 23 :

composé	Rd (%)	Pf (C°)
23a, X=H	82	150.2
23b;4-OCH₃	76	84
23d;4-Br	70	149.9
23g;3-OCH₃	87	149.7
23i;3-NO₂	65	88.5

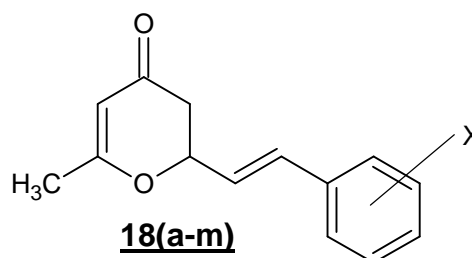
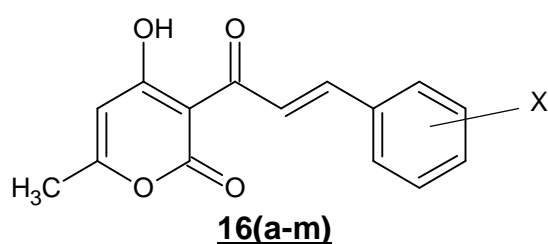
Chapitre IV

RECHERCHE DE CORRELATION ENTRE LA FREQUENCE DE L'ABSORPTION DE 4-HYDROXY-6-METHYL-3-[(2E)-3-ARYLPROP-2-ENOYL]-2H-PYRAN-2-ONES ET DE 6-METHYL-2-[(E)-2-ARYLVINYL]-4H-PYRAN-4-ONES EN UV ET EN IR ET LA SUBSTITUTION

IV. 1- Introduction :

L'effet de la substitution sur les déplacements chimiques en résonance magnétique nucléaire RMN [61-16], sur la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV ou en infrarouge IR [69] est souvent étudié par l'intermédiaire des paramètres des substituants d'Hammett (σ_p , σ_m) et les constantes des substituants électrophiles (σ_p^+ , σ_m^+). Les corrélations trouvées sont linières.

L'étude des corrélations linéaires des déplacements chimiques en RMN ^{13}C des carbones des groupements aromatiques substitués, des carbones $\text{C}\alpha$ et $\text{C}\beta$ des groupements carbonyles α,β -insaturés des composés 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E)-3-arylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-ones **16** et les groupements styryles des composés 6-méthyl-2-[(E)-2-arylviny]-4H-pyran-4-ones **18** avec les paramètres d'Hammett (σ_p , σ_m) et avec les constantes des substituants électrophiles (σ_p^+ , σ_m^+) a fait l'objet d'un travail de recherche récemment effectué au sein de notre laboratoire.



a ; x=H
b ; x=4-OCH₃
c ; x=4-Cl
d ; x=4-Br
e ; x=4-F
f ; x=4-NO₂
g ; x=3-OCH₃

h;x=3Br
i;x= 3-NO₂
j;x=2-OCH₃
k;x=2Br
l;x=2-NO₂
m; x= 4-N(CH₃)₃

Encourager par cette étude qui a manifesté de bons résultats, il nous a paru intéressant de la compléter par l'étude de l'influence des substituants via les paramètres d'Hammett (σ_p , σ_m) et les constantes des substituants électrophiles (σ_p^+ , σ_m^+) sur la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV et en infrarouge IR des deux séries de composés **16** et **18**.

Tableau IV.1: Constantes des substituants d'Hammett et constantes des substituants électrophiles.[70]

Substituant	σ_m	σ_m^+	σ_p	σ_p^+
H	0	0	0	0
CH ₃	-0.069	-0.066	-0.170	-0.311
OCH ₃	0.115	0.047	-0.268	-0.778
F	0.337	0.352	0.062	-0.073
Cl	0.373	0.399	0.227	0.114
Br	0.391	0.405	0.232	0.150
NO ₂	0.710	0.674	0.778	0.790

IV.2- Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV des composés 16 et 18 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles :

Nous avons effectué les analyse en UV pour les composés **16** et **18** dans plusieurs solvants afin d'examiner l'influence de solvant sur l'absorption en UV pour ces types de composés.

Les solvants ont été choisis initialement selon la solubilité de ces produits. Les composés **16** sont solubles dans les solvants aprotiques polaires et les solvants aprotique faiblement polaire alors que les composés **18** sont solubles dans les deux premiers types de solvants ainsi que dans les solvants protiques polaires.

Pour les composés **16**; les solvants choisis sont au nombre de quatre : le diméthylesulfoxyde DMSO, le diméthylformamide DMF, l'acétonitrile CH₃CN comme solvants aprotiques polaires et le chloroforme CHCl₃ qui est un solvant aprotique faiblement polaire,

Les solvants choisis pour les composés **18** sont au nombre de quatre : le diméthylformamide DMF l'acétonitrile CH_3CN , le chloroforme CHCl_3 et le méthanol qui est un solvant protique polaire.

IV.2-1. Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV des composés 16 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles :

a/ Les données de l'analyse Ultraviolet UV des composés 16 dans les différents solvants choisis :

Les analyses ont été effectuées en plusieurs concentrations mais la meilleure qui a répondu à la loi de Beer et Lambert est de 10^{-4} mol/l,

Loi de Beer et Lambert [71] :

$$A = \epsilon l C$$

A : absorbance ou la densité optique de la solution.

C : en (mol/l) concentration de l'espèce absorbant.

l : en (cm) longueur de trajet optique.

ϵ : en ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante.

Deux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ ont été observées pour la série des composés **16**.

La solubilité du produit dans le solvant se traduit par le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante **ϵ** . Nous avons remarqué que quelque soit la nature (donneur ou attracteur par effet mésomère) ou la position du substituant, les produits **16** montrent une bonne solubilité dans l'acétonitrile, le DMF et le DMSO. Alors que dans le chloroforme, les produits substitués par un groupement donneur montrent une bonne solubilité

Tableau IV.2 : Données de l'analyse en UV des composés 16 dans le DMSO.

Position de substituant	Substituant	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
		$\nu \times 10^4$ cm^{-1}	$\lambda \times 10^{-5}$ cm	$\epsilon \times 10^{-1}$	$\nu \times 10^4$ cm^{-1}	$\lambda \times 10^{-5}$ cm	$\epsilon \times 10^{-1}$
	H	3.03	3.30	1100	2.10	4.75	2048
2	OCH ₃	2.98	3.35	2234	2.59	3.85	3594
	Br	3.17	3.15	2394	-	3.65	3624
	NO ₂	3.45	2.90	1000	-	4.51	2047
3	OCH ₃	3.03	3.30	263.9	-	3.66	3715
	Br	2.98	3.35	310.2	2.74	3.65	1214
	NO ₂	3.17	3.15	1590	2.78	3.60	2008
4	OCH ₃	3.12	3.20	2180	2.59	3.85	3520
	N(CH ₃) ₂	3.17	3.15	1298	2.06	4.85	2048
	Cl	3.12	3.2	3982	2.74	3.65	3630
	Br	3.11	3.21	261.9	2.78	3.6	2200
	F	3.17	3.15	269.0	2.74	3.65	3517
	NO ₂	2.78	3.60	3486	2.70	3.70	3710

Tableau IV.3 : Données de l'analyse en UV des composés 16 dans l'acétonitrile

CH₃CN.

Position de substituant	substituant	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
		$\nu \times 10^4$ cm^{-1}	$\lambda \times 10^{-5}$ cm	$\epsilon \times 10^{-1}$	$\nu \times 10^4$ cm^{-1}	$\lambda \times 10^{-5}$ cm	$\epsilon \times 10^{-1}$
	H	3.08	3.25	272	2.74	3.65	2100
2	OCH ₃	2.99	3.35	2147	2.63	3.8	3504
	Br	3.23	3.10	2810	2.82	3.55	3768
	NO ₂	3.45	2.90	1517	2.82	3.55	2767
3	OCH ₃	2.99	3.35	316	2.70	3.70	1000 0
	Br	2.99	3.35	1100	2.78	3.60	3100
	NO ₂	3.23	3.05	1219	2.78	3.60	2504
4	OCH ₃	3.12	3.20	1675	2.63	3.80	2915
	N(CH ₃) ₂	3.18	3.15	1710	2.06	4.85	3100
	Cl	3.03	3.23	2720	2.74	3.65	3102
	Br	3.03	3.30	2726	2.7	3.70	3000
	F	3.18	3.15	2570	2.82	3.59	3737
	NO ₂	2.90	3.45	3210	2.78	3.60	1000 0

Tableau IV.4 : Données de l'analyse en UV des composés 16 dans le chloroforme**CHCl₃.**

Position de substituant	substituant	n → π*			π → π*		
		$\nu \times 10^4$ cm ⁻¹	$\lambda \times 10^{-5}$ cm	$\epsilon \times 10^{-1}$	$\nu \times 10^4$ cm ⁻¹	$\lambda \times 10^{-5}$ cm	$\epsilon \times 10^{-1}$
	H	3.03	3.30	2187	2.82	3.55	3759
2	OCH ₃	3.02	3.31	1435	2.59	3.85	2627
	Br	3.17	3.15	1700	2.74	3.65	3803
	NO ₂	3.17	3.15	315	2.86	3.5	1200
3	OCH ₃	2.98	3.35	2057	2.71	3.69	3876
	Br	2.80	3.56	1000	2.7	3.71	1455
	NO ₂	3.64	2.75	1485	2.82	3.55	1179
4	OCH ₃	3.09	3.23	1437	2.5	4.00	3548
	N(CH ₃) ₂	3.16	3.16	1880	2.25	4.44	3963
	Cl	3.17	3.15	1792	2.78	3.6	3730
	Br	2.98	3.36	2173	2.71	3.69	4501
	F	3.01	3.31	1913	2.7	3.72	4070
	NO ₂	-	-	-	2.74	3.65	1082

Tableau IV.5- Données de l'analyse en UV des composés 16 dans le DMF :

Position de substituant	substituant	n → π*			π → π*		
		$\nu \times 10^4$ cm ⁻¹	$\lambda \times 10^{-5}$ cm	$\epsilon \times 10^{-1}$	$\nu \times 10^4$ cm ⁻¹	$\lambda \times 10^{-5}$ cm	$\epsilon \times 10^{-1}$
	H	2.82	3.55	3000	2.74	3.65	3566
2	Br	2.89	3.45	1157	2.76	3.66	1534
	NO ₂	2.82	3.55	825	2.78	3.63	1634
3	Br	2.82	3.55	1122	2.74	3.65	3205
	NO ₂	2.92	3.55	1563	2.74	3.65	3512
4	OCH ₃	3.17	3.15	1228	2.63	3.80	1536
	N(CH ₃) ₃	3.30	3.05	1957	2.74	3.65	3103
	Cl	2.82	3.55	1056	2.08	4.80	1537
	Br	3.17	3.15	1340	2.78	3.60	1867
	F	3.17	3.15	1271	2.78	3.60	2242
	NO ₂	2.82	3.55	1563	2.78	3.60	2851

b/ Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en UV de deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ des composés 16 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles :

Nous avons effectué une recherche de corrélations linéaires entre les fréquences de l'absorption en ultraviolet UV des deux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ des composés **16** et les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles, selon l'équation suivante :

$$v = \rho\sigma + v_0$$

$\sigma = \sigma_p, \sigma_m, \sigma_p^+, \sigma_m^+$.

$\rho = \Delta v / \Delta \sigma$; la pente de la droite tracée sur le diagramme.

v_0 - fréquences de l'absorption en ultraviolet UV à $\sigma=0$.

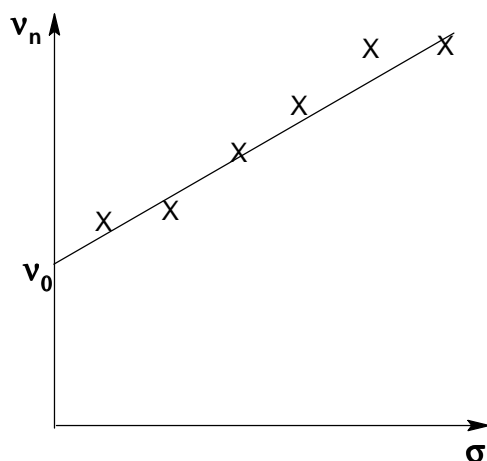


Figure IV.1 : Diagramme de la relation linéaire $v = \rho\sigma + v_0$

Pour une bonne corrélation, le coefficient de corrélation r doit être entre 0.9 et 1 en valeur absolue.

Les données de cette étude sont reportées dans les tableaux suivants :

$\rho > 0$ corrélation positive

$\rho < 0$ corrélation négative

$\rho = 0$ pas de corrélation

Tableau IV.6.a- Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $n \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le DMSO:

Position des substituants	σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	2,93	- 0.0114	-0.019	0.232
	σ_{m+}	2.93	.0062	0.01	0.232
	σ_p	2.95	-0.122	-0.286	0.222
	σ_{p+}	2.93	-.0967	-0.329	0.219
3	σ_m	2.75	0.557	0.995	0.033
	σ_{m+}	2.762	0.95	0.995	0.005
	σ_p	2.85	0.409	0.969	0.062
	σ_{p+}	2.92	0.255	0.969	0.115
4	σ_m	3,07	-0,202	-0,341	0,202
	σ_{m+}	3,02	-0837	-0,117	0,223
	σ_p	3,06	-0,302	-0,059	0,173
	σ_{p+}	3,00	-0,211	-0,593	0,185

Tableau IV.6.b- Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le DMSO:

Position des substituants	σ	ν_o	ρ	r	SD
3	σ_m	2.698	0.112	0.998	0.003
	σ_{m+}	2.697	0.117	0.993	0.011
	σ_p	2.707	0.097	0.974	0.013
	σ_{p+}	2.712	0.089	0.941	0.019
4	σ_m	2.461	0.583	0.709	0.213
	σ_{m+}	2.663	0.127	0.505	0.071
	σ_p	2.548	0.369	0.522	0.257
	σ_{p+}	2.697	0.081	0.641	0.063

Tableau IV.6.a : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $n \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le CH₃CN.

Position des substituants	σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	3.01	0.56	0.944	0.081
	σ_{m+}	3.02	0.609	0.963	0.066
	σ_p	3.1	0.307	0.995	0.024
	σ_{p+}	3.18	0.307	0.943	0.086
3	σ_m	3	0.193	0.613	0.096
	σ_{m+}	3.01	0.188	0.601	0.097
	σ_p	3.01	0.214	0.812	0.072
	σ_{p+}	3.06	0.123	0.799	0.073
4	σ_m	3,14	-0,24	- 0,745	0,078
	σ_{m+}	3,139	-0,228	-0,538	0,099
	σ_p	3,13	-0,288	-0,92	0,046
	σ_{p+}	3,105	-0,274	-0,93	0,044

Tableau IV.6.b : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le CH₃CN.

Position des substituants	σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	2.69	0.2	0.705	0.078
	σ_{m+}	2.727	0.064	0.2	0.108
	σ_p	2.749	0.407	0.94	0.037
	σ_{p+}	2.787	0.197	0.903	0.047
3	σ_m	2.722	0.091	0.75	0.031
	σ_{m+}	2.722	0.099	0.082	0.027
	σ_p	2.736	0.074	0.855	0.024
	σ_{p+}	2.747	0.053	0.906	0.019
4	σ_m	2.48	0.629	0.725	0.197
	σ_{m+}	2.69	0.136	0.522	0.063
	σ_p	2.59	0.38	0.502	0.247
	σ_{p+}	2.73	0.084	0.645	0.056

Tableau IV.7.a : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $n \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le CHCl_3 .

Position du substituent	σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	2.970	0.622	0.544	0.372
	σ_{m+}	3.010	0.531	0.467	0.392
	σ_p	3.080	0.441	0.543	0.372
	σ_{p+}	3.150	0.219	0.392	0.407
3	σ_m	2.870	0.775	0.68	0.345
	σ_{m+}	2.942	0.652	0.622	0.345
	σ_p	2.990	0.619	0.764	0.285
	σ_{p+}	3.010	0.374	0.668	0.328
4	σ_m	2.690	0.777	0.288	0.477
	σ_{m+}	2.569	1.199	0.613	0.443
	σ_p	2.890	1.088	0.512	0.428
	σ_{p+}	2.970	1.069	0.96	0.149

Tableau IV.7.b : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le CHCl_3 .

Position du substituent	σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	2.7	0.153	0.428	0.125
	σ_{m+}	2.69	0.175	0.493	0.12
	σ_p	2.71	0.19	0.753	0.09
	σ_{p+}	2.74	0.156	0.894	0.062
3	σ_m	3.18	-0.585	-0.402	0.517
	σ_{m+}	3.21	-0.8	-0.598	0.453
	σ_p	3.13	-0.681	-0.657	0.426
	σ_{p+}	3.03	-0.589	-0.821	0.322
4	σ_m	2.54	0.428	0.649	0.166
	σ_{m+}	2.66	0.162	0.404	0.112
	σ_p	2.6	0.336	0.589	0.177
	σ_{p+}	2.7	0.155	0.714	0.086

Tableau IV.8.a : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $n \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le DMF.

Position du substituant	σ	ν_o	ρ	r	SD
4	σ_m	3.10	-0.327	-0.498	0.209
	σ_{m+}	3.02	-0.164	-0.265	0.209
	σ_p	3.07	-0.325	-0.576	0.197
	σ_{p+}	2.98	-0.186	-0.554	0.18

Tableau IV.8.b : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le DMF.

Position du substituant	σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	2.711	0.247	0.812	0.05
	σ_{m+}	2.724	0.239	0.972	0.02
	σ_p	2.756	0.238	0.973	0.019
	σ_{p+}	2.775	0.1037	0.845	0.46
3	σ_m	2.493	0.624	0.741	0.188
	σ_{m+}	2.69	0.155	0.669	0.048
	σ_p	2.60	0.389	0.531	0.237
	σ_{p+}	2.74	0.095	0.821	0.037

Dans le DMSO : les deux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ des composés **16**, substitués en position 3 (méta) ont montré une bonne corrélation avec les quatre paramètres σ_m , σ_{m+} , σ_p et σ_{p+} , alors que les dérivés substitués en position 2 (ortho) et 4 (para) ont manifesté des corrélations faibles.

Dans le CH₃CN :

La transition $n \rightarrow \pi^*$ des composés substitués en 3 a montré des bonnes corrélations avec les quatre paramètres alors que celle des composés substitués en para a montré des bonnes corrélations avec σ_p et σ_{p+} . Pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, les composés substitués en 2 ont montré des bonnes corrélations avec σ_p et σ_{p+} et les composés substitués en 3 avec σ_{p+} .

Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ des composés 16 substitués en 3 et $\pi \rightarrow \pi^*$ des composés substitués en 4 n'ont montré aucune connexion avec les quatre paramètres.

Dans le CHCl₃ :

Seule la transition $n \rightarrow \pi^*$ des dérivés substitués en 4 qui ont montré une bonne corrélation avec σ_p , cependant le reste n'a manifesté aucune corrélation avec les paramètres σ_m , σ_{m+} , σ_p et σ_{p+} .

Dans le DMF :

La recherche de corrélation entre la transition $n \rightarrow \pi^*$ des composés substitués en positions 2 et 3 n'a pas été effectuée car le nombre de composés qui donnent de transition n'est pas suffisant pour le calcul.

Les deux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ des dérivés 16 substitués en position 4 n'ont montré aucune dépendance avec les quatre paramètres.

La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des composés 16 substitués en position 3 n'a montré aucune corrélation, Alors que celle des composés substitués en position 2 a manifesté des bonnes corrélations avec σ_{m+} et σ_p .

VI-2.2. Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV des composés 18 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles :

a/ Les données de l'analyse Ultraviolet UV des composés 18 dans les différents solvants choisis :

Les analyses ont été effectuées en plusieurs concentrations mais la meilleure qui a répondu à la loi de Beer et Lambert est de 10^{-4} mol/l.

Tableau IV.9 : Données de l'analyse en UV des composés 18 dans le CHCl₃.

Position des substituants	substituent	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		$\nu \times 10^4$	$\lambda \times 10^{-5}$	$\epsilon \times 10^4$
	H	3.13	3.20	3.303
2	OCH ₃	2.94	3.40	2.267
	Br	3.28	3.05	3.152
	NO ₂	3.39	2.95	3.048
3	OCH ₃	3.08	3.25	3.043
	Br	3.13	3.20	4.010
	NO ₂	3.28	3.05	3.566
4	OCH ₃	2.89	3.45	2.723
	Cl	3.08	3.25	2.882
	Br	3.08	3.25	4.124
	F	2.99	3.35	3.413
	NO ₂	3.03	3.30	3.623

Tableau IV.10 : Données de l'analyse en UV des composés 18 dans le DMF.

Position des substituants	substituant	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		$\nu \times 10^4$	$\lambda \times 10^{-5}$	$\epsilon \times 10^4$
	H	3.08	3.25	4.213
2	OCH ₃	2.99	3.35	2.598
	Br	3.13	3.20	3.712
	NO ₂	3.33	3.00	3.229
3	OCH ₃	2,99	3,35	3,255
	Br	3.08	3.25	4.213
	NO ₂	3.17	3.15	3.757
4	OCH ₃	2.89	3.45	3.629
	Cl	3.08	3.25	3.235
	Br	3.08	3.25	4.509
	F	3.23	3.10	3.844
	NO ₂	2.99	3.35	3.948

Tableau IV.11 : Données de l'analyse en UV des composés 18 dans l'acétonitrile CH₃CN.

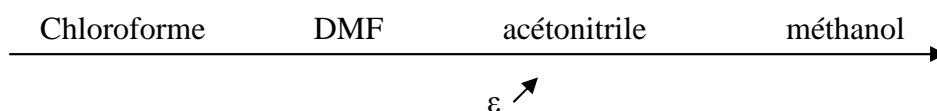
Position des substituants	substituant	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		$\nu \times 10^4$	$\lambda \times 10^{-5}$	$\epsilon \times 10^4$
	H	3,28	3,05	4,82
2	OCH ₃	2,99	3,35	4,85
	Br	3,23	3,1	10
	NO ₂	3,45	2,89	4,75
3	OCH ₃	3,08	3,25	10
	Br	3,23	3,1	10
	NO ₂	3,23	3,1	10
4	OCH ₃	2,82	3,55	10
	Cl	3,08	3,25	10
	Br	3,08	3,25	10
	F	3,13	3,2	10
	NO ₂	2,94	3,4	4,67

Tableau IV.12 : données de l'analyse en UV des composés 18 dans le Méthanol CH₃OH.

Position	substituant	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		$\nu \times 10^4$	$\lambda \times 10^{-5}$	$\epsilon \times 10^4$
	H	2,94	3,4	10
2	OCH ₃	2,94	3,4	10
	Br	3,8	3,25	10
	NO ₂	3,17	3,15	10
3	OCH ₃	2,94	3,4	10
	Br	2,99	3,35	10
	NO ₂	3,13	3,2	10
4	OCH ₃	2,85	3,5	10
	Cl	3,17	3,15	9.2
	Br	2,99	3,35	10
	F	2,94	3,4	10
	NO ₂	2,89	3,45	10

La solubilité du produit dans le solvant augmente selon le coefficient de l'extinction molaire ϵ .

Dans notre étude nous avons constaté que le coefficient ϵ augmente selon le schéma suivant:



2/ Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV des composés 18 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles :

Tableau IV.13.a : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le CHCl_3 .

Position du substituant	Σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	3.028	0.514	0.834	0.132
	σ_{m+}	3.031	0.544	0.887	0.11
	σ_p	3.108	0.417	0.950	0.075
	σ_{p+}	3.173	0.295	0.973	0.055
3	σ_m	3.083	0.234	0.855	0.055
	σ_{m+}	3.089	0.233	0.853	0.055
	σ_p	3.12	0.188	0.965	0.028
	σ_{p+}	3.15	0.123	0.916	0.043
4	σ_m	3.031	0.007	0.021	0.095
	σ_{m+}	3.02	0.042	0.124	0.094
	σ_p	3.018	0.089	0.368	0.088
	σ_{p+}	3.03	0.098	0.582	0.077

Tableau IV.13.b : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le DMF:

Position du substituant	Σ	ν_o	ρ	R	SD
2	σ_m	3,003	0,408	0,899	0,076
	σ_{m+}	3,016	0,413	0,913	0,071
	σ_p	3,079	0,322	0,996	0,014
	σ_{p+}	3,123	0,214	0,958	0,059
3	σ_m	3.205	0.178	0.767	0.057
	σ_{m+}	3.027	0.186	0.804	0.053
	σ_p	3.05	0.158	0.960	0.025
	σ_{p+}	3.07	0.113	0.994	0.01
4	σ_m	3.051	0.021	0.047	0.126
	σ_{m+}	3.034	0.075	0.167	0.125
	σ_p	3.056	0.020	0.0635	0.126
	σ_{p+}	3.06	0.055	0.247	0.122

Tableau IV.13.c : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans l'acétonitrile CH_3CN .

Position du substituent	σ	ν_o	ρ	R	SD
2	σ_m	3,116	0,397	0,662	0,174
	σ_{m+}	3,12	0,424	0,709	0,164
	σ_p	3,166	0,387	0,907	0,097
	σ_{p+}	3,23	0,288	0,978	0,048
3	σ_m	3,167	3,327	0,001	0,126
	σ_{m+}	3,165	0,008	0,026	0,126
	σ_p	3,151	0,087	0,378	0,116
	σ_{p+}	3,164	0,084	0,524	0,108
4	σ_m	3,123	-0,211	-0,328	0,167
	σ_{m+}	3,096	-0,133	0,689	0,173
	σ_p	3,058	-0,017	-0,037	0,177
	σ_{p+}	3,05	0,073	0,233	0,173

Tableau IV.13.d : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en ultraviolet UV de la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles dans le Méthanol CH_3OH .

Position du substituant	Σ	ν_o	ρ	R	SD
2	σ_m	3,04	0,559	0,435	0,448
	σ_{m+}	3,03	0,647	0,506	0,429
	σ_p	3,16	0,297	0,325	0,471
	σ_{p+}	3,2	0,214	0,339	0,468
3	σ_m	2,92	0,271	0,956	0,032
	σ_{m+}	2,93	0,266	0,94	0,037
	σ_p	2,96	0,194	0,959	0,031
	σ_{p+}	2,99	0,118	0,852	0,058
4	σ_m	2,94	0,04	0,104	0,108
	σ_{m+}	2,93	0,085	0,218	0,106
	σ_p	2,95	0,037	0,133	0,108
	σ_{p+}	2,96	0,044	0,229	0,106

Dans le CHCl₃: les composés **18** substitués en position 2 et 3, révèlent une bonne corrélation avec σ_p et σ_{p+} alors ceux qui sont substitués en 4 ne montrent aucune corrélation.

Dans le DMF: les composés **18** substitués en 2 ont montré de bonnes corrélations avec les quatre paramètres, alors que ceux qui sont substitués en position 3 montrent de bonnes corrélations avec σ_p et σ_{p+} . Les composés substitués en 4 ne se corrélaient avec aucun paramètre.

Dans le CH₃CN: seuls les composés **18** substitués en position 2 qui montrent de bonnes corrélations avec σ_p et σ_{p+} .

Dans le CH₃OH: les composés **18** substitués en positions 2 et 4 ne se corrélaient avec aucun paramètre. Cependant, ceux qui sont substitués en 3 présentent de bonnes corrélations avec σ_m , σ_{m+} , σ_p .

IV.3- Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en IR des fonctions carbonyles des composés 16 et 18 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles :

a- Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en IR des fonctions carbonyles des composés 16 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles :

Nous avons étudié la corrélation de la fréquence de l'absorption en IR de deux groupements carbonyles C=O de la pyrone-2 et C=O extra cyclique des composés **16** avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles. Les analyses ont été effectuées en suspension dans le KBr. La résolution a été faite en basant sur les données de la littérature [71-72].

Tableau IV.14.a: Les données de l'analyse en IR de deux groupements fonctionnels C=O de la pyrone-2 et C=O extra cyclique des composés 16.

Positions des substituants	substituant	ν (cm ⁻¹) C=O de la pyrone-2	ν (cm ⁻¹) C=O extra cyclique
	H	1721.89	1623.9
2	OCH ₃	1718.03	1652.45
	Br	1718.18	1652
	NO ₂	1718.88	1652.7
3	OCH ₃	1725.85	1652.45
	Br	1718.40	1653.9
	NO ₂	1747.84	1652.93
4	OCH ₃	1705.79	1652.86
	Cl	1718.7	1652.7
	Br	1719.33	1630.5
	F	1726.7	1653.28
	NO ₂	1722.31	1652.93

Tableau IV.14.b : Données de l' Etude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en IR de C=O de la pyrone-2 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles.

Positions des substituants	Σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	1720	-2.65	0.47	1.89
	σ_{m+}	1719	-2.33	0.42	1.96
	σ_p	1719	-0.33	0.083	2.15
	σ_{p+}	1719.28	0.42	0.153	2.13
3	σ_m	1718.9	31.56	0.75	10.67
	σ_{m+}	1720.3	29.07	0.69	11.62
	σ_p	1724.29	22.61	0.78	10.51
	σ_{p+}	1727.98	12.71	0.62	12.76
4	σ_m	1715.7	10.54	0.36	7.41
	σ_{m+}	1715.1	12.98	0.46	7.06
	σ_p	1717.3	10.63	0.52	6.78
	σ_{p+}	1718,79	9,75	0,69	5,77

Tableau IV.14.c : Données de l'étude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en IR de C=O extra cyclique avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles.

Positions des substituants	σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	1636.69	29.95	0.65	13.62
	σ_{m+}	1637.82	29.03	0.61	14.18
	σ_p	1644	9.52	0.29	17.13
	σ_{p+}	1645.7	1.34	0.06	17.86
3	σ_m	1638.19	26.57	0.56	15.27
	σ_{m+}	1639.64	23.53	0.49	15.97
	σ_p	1645.13	6.08	0.18	18.11
	σ_{p+}	1646.3	-1.77	0.08	18.36
4	σ_m	1636.05	25.37	0.47	13.15
	σ_{m+}	1637.29	22.05	0.42	13.54
	σ_p	1644.23	-1.22	0.05	14.88
	σ_{p+}	1643.14	6.09	0.16	14.7

Les fréquences de l'absorption de deux fonctions carbonyles C=O de la pyrone-2 et C=O extra cyclique ne présentent aucune corrélation avec les quatre paramètres.

b- Etude de corrélation de la fréquence de l'absorption en IR de la fonction carbonyle des composés 18 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles :

Tableau IV.15.a: Les données de l'analyse en IR de deux groupements fonctionnels C=O de la pyrone-4 des composés 18.

Positions des substituants	substituant	ν (cm ⁻¹) C=O de la pyrone-4
2	H	1662.58
	OCH ₃	1662.81
	Br	1669.0
	NO ₂	1662.81
3	OCH ₃	1660.47
	Br	1683.30
	NO ₂	1662.40
4	OCH ₃	1663.20
	Cl	1662.81
	Br	1661.94
	F	1662.81
	NO ₂	1669.77

Tableau IV.15.b : Données de l'étude de la corrélation de la fréquence de l'absorption en IR de C=O de la pyrone-4 avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles.

Positions des substituants	σ	ν_o	ρ	r	SD
2	σ_m	1663.83	2.28	0.20	4.24
	σ_{m+}	1663.65	3.09	0.28	4.22
	σ_p	1664.41	0.63	0.08	4.37
	σ_{p+}	1664.5	0.63	0.11	4.36
3	σ_m	1665.04	7.08	0.21	12.92
	σ_{m+}	1664.4	9.83	0.29	12.64
	σ_p	1666.6	3.06	0.13	13.1
	σ_{p+}	1667.2	-0.21	0.01	13.21
4	σ_m	1661	8.82	0.73	2.27
	σ_{m+}	1661.45	7.72	0.65	2.52
	σ_p	1662.71	6.74	0.79	2.04
	σ_{p+}	1663.74	3.91	0.66	2.49

La fréquence de l'absorption en IR du groupement C=O de la pyrone-4 n'a révélé aucune corrélation avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles.

IV.4- CONCLUSION:

La recherche de corrélation entre les fréquences d'absorption en UV des composés **16** et **18** avec les constantes σ_p , σ_m , σ_p^+ , σ_m^+ montre que la substitution en position 3 influence plus fort que la substitution en position 2. Cependant que pour la position 4 son influence est faible.

Pour la série des composé **16** l'absorbance (Abs) ainsi que le coefficient d'extinction molaire ϵ dépend de la nature du solvant, de la nature du substituant et de sa position, ce qui laisse leur variation diffère d'un solvant à un autre et d'un composé à un autre. Les composés substitués par un électrodonneur montrent une bonne solubilité avec les solvants choisis. Les composés **16** substitués par un $-\text{NO}_2$ présentent une bonne solubilité avec l'acétonitrile, le DMF et le DMSO alors qu'elle est faible avec le chloroforme qui est aprotique et faiblement polaire.

Pour les composés **18** l'absorbance Abs et le coefficient ϵ dépend que de la nature du solvant ou nous avons remarqué que le méthanol qui est protique a montré des coefficients ϵ plus élevés que ceux de l'acétonitrile suivis par ceux du DMF, ce qui est dû probablement à la formation de la liaison hydrogène entre le méthanol et les produits **18**. Nous tenons à signaler que l'acétonitrile et le DMF sont des solvants aprotiques polaires. Les coefficients ϵ des composés **18** dans le chloroforme, sont les plus faibles.

L'étude de la corrélation entre les fréquences d'absorption en IR des fonctions carbonyle de deux séries de composés **16** et **18** avec les paramètres d'Hammett et les constantes des substituants électrophiles révèle que la nature des substituants et leur position sur le cycle aromatique ne montrent aucune influence.

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce mémoire, le premier but que nous nous étions fixé à savoir, la maîtrise des méthodes de synthèse en chimie organique et la détermination structurale en utilisant plusieurs méthodes d'analyse (MS, RMN, IR, UV), a été atteint.

Nous avons pu maîtriser l'approche de la synthèse organique sous irradiations aux micro-ondes dans un four à micro-onde domestique modifié. Cette approche a manifesté aux protocoles simples et moins dangereux s'est révélé efficace et a donné parfois de meilleurs rendements. Les réactions ont été effectuées dans des temps très réduits par rapport aux approches conventionnelles.

Nous avons repris la réaction de condensation du DHA **1** avec une série d'aldéhydes aromatiques sous irradiation aux micro-ondes. Les produits 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2*E*)-3-arylprop-2-enoyl]-2*H*-pyran-2-ones **16** et leurs dérivés 6-méthyl-2-[(*E*)-2-arylviny]-4*H*-pyran-4-ones **18** ont servi de matière première pour ce travail.

La recherche de corrélations entre la substitution représentée par les constantes d'Hammett (σ_p , σ_m) et (σ_p^+ , σ_m^+) et les fréquences d'absorption en UV de deux séries pyroniques **16** et **18** a manifesté des résultats dignes d'intérêt.

L'étude de l'action du brome sur les composés **18** nous a permis d'accéder à deux nouvelles séries de composés hétérocycliques, qui peuvent servir de matière première dans diverses réactions de synthèses.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Chi, Y. ; Zhao, M. D. ; Harbin, A. C. *Peop. Rep. China.Slipin Kesue* (Beijing) 1995, 16(4), 56.
- [2] Durakovic,S.; Susnik, I.; Golem, F.V.; Durakovic, Z. ;
a) *Kemija u Insustriji ,Croatia*, 1994, 43(1), 7.
b) *Arhiv za Higijenu Rada Toksikologiju* 1987, 38(4), 299.
- [3] Gu, Fuchang ; Jiaing, Koufa ; Ma, Xuanhua; *Peop.Rep.China, Gongye Weishangwu* 1986, 16(6), 6.
- [4] Piwowar Theodore, S.; *Food Drug Adm. Chicago, 1L,USA J.Association of official Analytical Chemists* 1973, 56(5), 1270.
- [5] Jp 49075583 A2 19740720 Appl Jp 1972-118475, 1972, 1125.
- [6] Patent Jp 20020207 A2 2002 0123 Appl Jp 2001-136717 2001 03 29
- [7] Klaus, R. ; Schinkel W. ; Siehann, U. ; *Archi pharm. (Wemheum)*, 1980, 313.
- [8] Patent N°:2002 004436/A2/2002 0117 Appl.WO 2001-JP5681-2001-06/29
- [9] Patent JP 2002 363174 A2 2002 12 18 Appl. 2001-173728 2001/06/08
- [10] *Eur.Pat.Appl.* 2002, Ep 1224947 A1 2002 07 24 Appl. EP. 2002-1434, 2002 01 21.
- [11] Gazzaniga, A. Sangolli ; M.E. ; Giordano, F. ; Conte, U. Semenzato, A. ; Bettero, A. *International journal of Cosmetic Science* 1994, 16 (3), 105.
- [12] Konrad, Fuenther. ; (Henkel K. G.a.A.Fed.Ref.Ger) *Ger.offen* 1979 DE 2728243 A1 1979 0111 Appl DE 1977 2728248 1977 16 23.
- [13] Hamdi, M. *Thèse de doctorat es- sciences physiques, université d'Alger* 1975.
- [14] Rachedi, Y. *thèse de doctorat d'état, U.S.T.H.B*, 1995.
- [15] Ait-baziz, N. *thèse de magister, U.S.T.H.B* , 2002.
- [16] Ait-baziz, N. *thèse de doctorat, U.S.T.H.B*, 2008.
- [17] Saidon, A. *thèse de magister, U.S.T.H.B, Alger* , 1996.
- [18] Rachedi, Y. ; Hamdi, M. ; Spezial, V. ; *synthic communication*, 19(20), 3432-3442, 1989.
- [19] Bahbah, D. *thèse de magister, U.S.T.H.B*, 1980.
- [20] Hikem-oukacha, D. *thèse de magister, U.S.T.H.B*, 2002.
- [21] Taceuch, N. ; Nakagawa ET S.Tabinaca : *chem.phar.bull.*28 (10)3002-3600.vol.28, 1980.
- [22] Cook, D.; *E.Benary, ber*, 1910, 43, 1070.
- [23] R.H.Wiley, C.M.Jarboe,H.C.Ellert,J.Amer.Chem, Soc. 1955, 77, 5102.
- [24] N.J.Hale,J.Amer.Chem.Soc. 1911, 33, 1119.

- [25] S.iguchi, Chem.Pharm.Bull, Tokyo 1964, 12, 318.
- [26] J.D.Edwards :J.Chem.Soc. 1964, 10, 5200.
- [27] Akhrem, A. A.; Moiseenkov, A. M.; Lakhvich, F. A.; Smul's, S. P. Bull. Acad. USSR, 1971, 1014.
- [28] Hassan, M. A.; El-Kady M.;Abdel-Mohay, A. Indian. J. Chem. 1982, Vol. 21B.
- [29] Gantos, A.; De March, P.; Moreno-Manas, M.; Pla, A.; Sanchez-Ferrando, F.;Virgili, A.Bull, Chem. Soc. Jpn. 1987, 60, 4425.
- [30] Gellin, S.; Chantegrel B.; Nadi, A.I. J. Org. Chem. 1983, 48, 4078-4082.
- [31] Djerrarie, B.; M Essassi E.; Fifani, F. Bull. Soc. Chim. France, 1991, 128, 521.
- [32] Bendaas, A.; Hamdi M.; Sellier, N. J. Heter. Chem. 1999, 36, 1291.
- [33] Siddiq, M.; Wahead Khan W.; Prail, P.F. J.Chem.Soc.Pak. 1985, 59.
- [34] Michael, A. Chimie organique réaction, N.L.alligner, vol.2.onzième tirage, 1990, 535-536.
- [35] Ait Baziz, N ; Rachdi, y.;Hamdi, M. ; Silva, Arthur, M.S ; Belgroune, F. ;Thierry, R. ;Sellier,N. J.hétérocycle.Chem. 2004, 41,587-591.
- [36] Ait Baziz, N ; Rachdi, y.;Hamdi, M. asian journal of chemistry 2008, 20 (4).
- [37] Chergui, D. thèse de magister , 1984.
- [38] Chergui, D. Hamdi, M. j, heter.chem, 1986, 23,1721-1724.
- [39] Rachedi, Y. thèse de magister, U.S.T.H.B, 1983.
- [40] Lipoma, S.P.; Watkins, H.E. 1968, US Patent no. 3, 365, 301.
- [41] O'Meara, J.P. J. Microwave Power, 1973, 8, 167.
- [42] Cresswell, S.L.; Haswell, S.J. J.Chem. Educ. 2001, 78, 900.
- [43] Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. Tetrahedron Lett. 1986, 26, 279.
- [44] Giguere, R.J.; Bray, T.L.; Duncan, S.M.; Majetich, G.; Tetrahedron Lett. 1986, 27, 4945
- [45] Neas, E. D.; Collins, M. J. Introduction to microwaves sample Preparation , Theory and practice. Microwave Heating, Kingston, H. M. and Jassie L.B. ACS. Professional Reference Book, Washington, DC 1988, Chap. 2.
- [46] Kappe, C. O. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6250.
- [47] Kappe, C. O.; Stadler, A. Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry, Willey-VCh, 2005.
- [48] Anizon, J.Y.; Lemaire, B.; Surbled, M. technique de l'ingénieur, traité agroalimentaire, F 3 060.
- [49] Adam, D. Nature 2003, 421,571.

- [50] Loupy, A. *Specira Analyse* 1993, 175, 33.
- [51] Gutierrez, E.; Loupy, A.; Bram, G.; Ruiz-Hitzky, e.; *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 945.
- [52] Willey, r. H.; Jarboe, C. H.; Ellert, H. G. *J. Amer. Chem. Soc.* 1955, 77, 5102.
- [53] Brich, A. J.; Cameron, D. W.; Richard, R. W. *J. Amer. Chem. Soc.* 1960, 4395.
- [54] Takeuchi, N.; Murase, M.; Ochi, K.; Tobinaga, S. *Chem. Pharm. Bull.* 1980, 28, 3013.
- [55] Takeuchi, N.; Murase, M.; Ochi, K.; Tobinaga, S. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1976, 20, 820.
- [56] Prakash, O.; Kumar, A; Singh, S.P. *Heter.* 2004, 63 (5).
- [57] HAMDI, M. doctorat 3^o cycle. FAC des Sciences d'Alger, 1971.
- [58] *Advanced Organic Chemistry Reactions, mechanisms and Structure Fourth Edition.* Jerry March, Wiley Interscience, New York. 1992, PP. 984.
- [59] Silva A. M. S., Pinto D. C. G. A., Cavaleiro J. A. S., Levai A. and Tamás P. *ARKIVOC* 2004 (vii) 106.
- [60] Silva A. M. S., Pinto D. C. G. A., Tavares H. R., Cavaleiro J. A. S. , Jimeno M. L., and Elguero J. *Eur. J. Org. Chem.* 1998, 2031.
- [61] *Advances in Physical Organic Chemistry*, Ed. V.Gold, Department of Chemistry King College, University of London, Academic Press, London and New York, 1963, 1.
- [62] Nelson, G.L.; Levy, G.C.; Cargioli, J.D. *J.Am.Chem.Soc.*, 1972, 94, 3089.
- [63] Schulman, E.M.; Christensen, K.A.; Grant, D.M.; Walling, C. *J.Org.Chem.*, 1974, 39, 2686.
- [64] Ewing, D.F. *Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances*, Ed. N.B. Chapman, Shorter, J.; Chapt. 8. Plenum, New York, 1978.
- [65] Solcaniova, E.; Toma, S.; Gronowitz, S. *Organic Magnetic Resonance*, 1976, 8, 439.
- [66] Ewing, D.F. *Organic Magnetic Resonance*, 1979, 12, 499.
- [67] Fernandez, I.; Frenking, G. *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 2251.
- [68] Aït-Baziz, N. ; Rachedi, Y. ; Hamdi M. et Artur M. S. Silva, J. *Soc. Alg. Chem.*, 2007, 17(2).
- [69] Slobodanka Jovanović, Dušan Mijin and Milica Mišić-Vuković, *Arkivoc* 2006, 116-128.
- [70] *Strategy of drug design: amolecular guide to bi readcal activity w.p PW cell G.E Bass, J.M Cleyton J.W* 1973 Canada
- [71] Pavia, D.L.; Lampman, G. M.; Kris G. S. *Introduction to spectroscopy*, department of Chemistry Western Washington University, Bellingham, Washington, third edition.
- [72] Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and Sons, New York 1980.