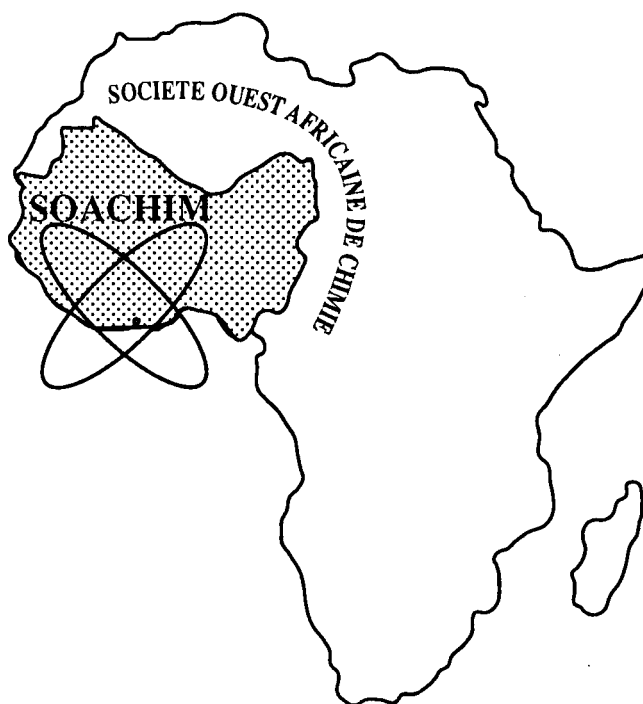


# *3-benzoyl-4-hydroxy-coumarine :* *Synthèses et caractérisation d'une série de* *nouveaux composés*

**Youssoufou Bakouan; Bintou Sessouma; Lassané Tarpaga;  
Jules Yoda; Abdoulaye Djandé;  
Karifa Bayo**

*Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*  
*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2021), 050 : 23 - 29*  
26<sup>ème</sup> Année, 2021



**ISSN 0796-6687**

**Code Chemical Abstracts : JSOCF2**

**Cote INIST (CNRS France) : <27680>**

**Site Web: <http://www.soachim.org>**

## **3-benzoyl-4-hydroxy-coumarine : Synthèses et caractérisation d'une série de nouveaux composés**

**Yousoufou Bakouan<sup>1</sup>; Bintou Sessouma<sup>1\*</sup>; Lassané Tarpaga<sup>1</sup>; Jules Yoda<sup>2</sup>;  
Abdoulaye Djandé<sup>1</sup>; Karifa Bayo<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Matériaux, Unité de Formation et de Recherche en Sciences Exactes et Appliquées, Université Joseph KI-ZERBO, 03 B.P 7021 Ouaga 03, Burkina Faso ;

<sup>2</sup>Département de Médecine Traditionnelle Pharmacopée et Pharmacie (MEPHATRA-Ph), Institut de Recherche en Sciences de la Santé (IRSS), 03 B.P 7192 Ouaga 03, Burkina Faso.

**(Reçu le 06/04/2021 – Accepté après corrections le 11/07/ 2021)**

**Résumé :** Nous avons synthétisé une série de 3-acyl-4-hydroxycoumarines par O-acylation de la 4-hydroxycoumarine suivie d'un réarrangement en C-acylation : 3-(4-méthylbenzoyl)-4-hydroxycoumarine (**a**), 3-(4-tertiobutylbenzoyl)-4-hydroxycoumarine (**b**), 3-(4-chlorobenzoyl)-4-hydroxycoumarine (**c**) et 3-(4-nitrobenzoyl)-4-hydroxycoumarine (**d**). Les composés ont été caractérisés par des méthodes spectrométriques : la spectroscopie infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (<sup>1</sup>H) et du carbone 13 (<sup>13</sup>C). L'apparition de nouvelles bandes de vibrations en IR, attribuables aux nouvelles liaisons formées, atteste que les réactions attendues se sont réalisées. La bonne corrélation entre les résultats de la RMN du proton (<sup>1</sup>H) et ceux du carbone 13 (<sup>13</sup>C) confirme cette conclusion.

Mots clés : 3-acyl-4-hydroxycoumarines, IR, RMN du proton (<sup>1</sup>H), RMN du carbone 13 (<sup>13</sup>C).

## **3-benzoyl-4-hydroxy-coumarin: Synthesis and characterization of a series of new compounds**

**Abstract:** We synthesized a series of 3-acyl-4-hydroxycoumarins by O-acylation of 4-hydroxycoumarin followed by a rearrangement in C-acylation: 3-(4-methylbenzoyl)-4-hydroxycoumarin (**a**), 3-(4-tertiobutylbenzoyl)-4-hydroxycoumarin (**b**), 3-(4-chlorobenzoyl)-4-hydroxycoumarin (**c**) and 3-(4-nitrobenzoyl)-4-hydroxycoumarin (**d**). The compounds were characterized by spectrometric methods: infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) of proton (<sup>1</sup>H) and carbon 13 (<sup>13</sup>C). The appearance of new bands of vibrations in IR, attributable to the new bonds formed, attests that the expected reactions have taken place. The good correlation between the results of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of the proton (<sup>1</sup>H) and those of carbon 13 (<sup>13</sup>C) confirms this conclusion.

Key words: 3-acyl-4-hydroxycoumarins, IR, proton (<sup>1</sup>H) NMR, carbon 13 (<sup>13</sup>C) NMR.

---

\* Auteur de correspondance : Bintou SESSOUMA ; email : [bintouessouma@gmail.com](mailto:bintouessouma@gmail.com)

## 1. Introduction

Les coumarines constituent une grande classe d'hétérocycle et présentent toutes une structure composée d'un cycle benzène et d'un noyau lactone (benzo- $\alpha$ -pyrone) formant alors un noyau coumarine simple. Ce noyau est la structure centrale de plusieurs produits naturels ou synthétiques rencontrés dans un certain nombre d'agents médicaux tels que : les antibactériens <sup>[1]</sup>, les anticancéreux <sup>[2]</sup>, les anticoagulants <sup>[3]</sup>, les antioxydants <sup>[4]</sup>, les anti-VIH <sup>[5]</sup>, les antimicrobiens, les antifongiques <sup>[6]</sup> etc. C'est la présence du noyau de la coumarine qui confère à ces composés un intérêt pharmacologique et thérapeutique <sup>[3]</sup>. À ce noyau, peuvent s'ajouter différents groupements chimiques à l'origine des différentes coumarines telles que des acylations, des hydroxylations, etc. <sup>[7]</sup>. La possibilité de faire des substitutions sur le noyau de la coumarine peut permettre de modifier ses propriétés <sup>[8]</sup>.

Dans le présent travail nous nous proposons de synthétiser de nouvelles molécules de coumarines en faisant varier les substituants sur le noyau de base et d'accroître ainsi cette famille de composés. Plusieurs stratégies de synthèse ont été développées dont les acylations qui constituent une des thématiques de recherche de notre laboratoire <sup>[9-14]</sup>. Notre étude porte sur la synthèse et l'analyse structurale de 3-acyl-4-hydroxycoumarines, qui peuvent être obtenus par acylation de la 4-hydroxycoumarine. Les composés ont été synthétisés en utilisant la méthode de J. Schnekenburger, améliorée par A. Saba, <sup>[15-16]</sup> suivie de celle de Fries <sup>[6,17]</sup>, avec des rendements satisfaisants, à partir de la 4-hydroxycoumarine et du chlorure d'acyle. Les composés obtenus ont été caractérisés par Infra Rouge (IR) et par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton (<sup>1</sup>H) et du carbone 13 (<sup>13</sup>C). Nos résultats pourront

constituer une contribution à l'agrandissement de la famille de ces molécules biologiquement actives.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Synthèse

Les 3-acyl-4-hydroxycoumarines ont été synthétisées à partir de la 4-hydroxycoumarine en deux étapes.

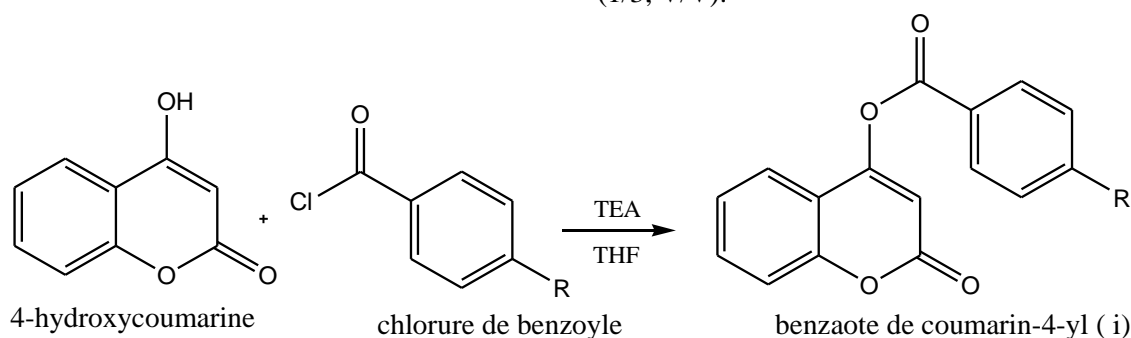
#### • Première étape : O-acylation de la 4-hydroxycoumarine

##### Schéma réactionnel :

La 4-hydroxycoumarine réagit avec des chlorures de benzoyle para substitués (R : para-méthyl (p-CH<sub>3</sub>), para-tertiobuthyl (p-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), para-chloro (p-Cl) et para-nitro (p-NO<sub>2</sub>)) dans du tétrahydrofurane (THF) en présence de triéthylamine pour former les composés O-acylés comme indiqué ci-dessous.

##### Mode opératoire :

Ajouter dans un ballon à fond rond contenant 30 ml de THF, 6.17 mmol de la solution de chlorure de benzoyle, puis 3.2 ml (3.6 équivalents molaires) de TEA et 6.17 mmol (1 équivalent molaire) de la 4-hydroxycoumarine par petite portion pendant 30 minutes, sous agitation. Le mélange réactionnel est porté au reflux du solvant pendant 4 h. La solution obtenue est versée dans une ampoule à décanter contenant 40 ml de chloroforme puis acidifiée avec de l'acide chlorhydrique dilué à 10%. La phase organique est extraite puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à un pH neutre ; elle est ensuite séchée avec du MgSO<sub>4</sub>. Après filtration, le solvant est éliminé sous vide. Le produit obtenu, benzoate de coumarin-4-yl (i) est lavé à l'hexane et recristallisé dans un mélange de solvants chloroforme – hexane (1/3, V/V).



TEA : triéthylamine; THF : tétrahydrofurane

R= -CH<sub>3</sub>; R= -C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; R= -Cl; R= -NO<sub>2</sub>

**Figure 1** : obtention du benzoate de coumarin-4-yl (i = composé O-acylé intermédiaire réactionnel non isolé)

• **La deuxième étape : réarrangement du produit O-acylé en C-acylé**

**Schéma réactionnel :**

Les composés O-acylés obtenus après la première étape, subissent un réarrangement dans le DMF en présence d'un acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ) pour donner après une hydrolyse, les composés C-acylés. (**Figure 2**).

**Mode opératoire :**

Ajouter dans un ballon à fond rond contenant 30 ml de DMF, 2.24 mmol du carboxylate de coumarin-3-yl synthétisé dans la première étape ; sous faible agitation, ajouter 0.45 g (1.5 équivalents molaires) du chlorure d'aluminium. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 h. La solution obtenue est versée dans une ampoule à décanter contenant 40 ml de chloroforme puis lavée à l'eau distillée trois fois. La phase organique est extraite et séchée avec du  $\text{MgSO}_4$ . Après filtration, le solvant est éliminé sous vide. Le produit brut obtenu est lavé avec de l'hexane et recristallisé dans un mélange de solvants chloroforme-hexane (1/3, V/V).

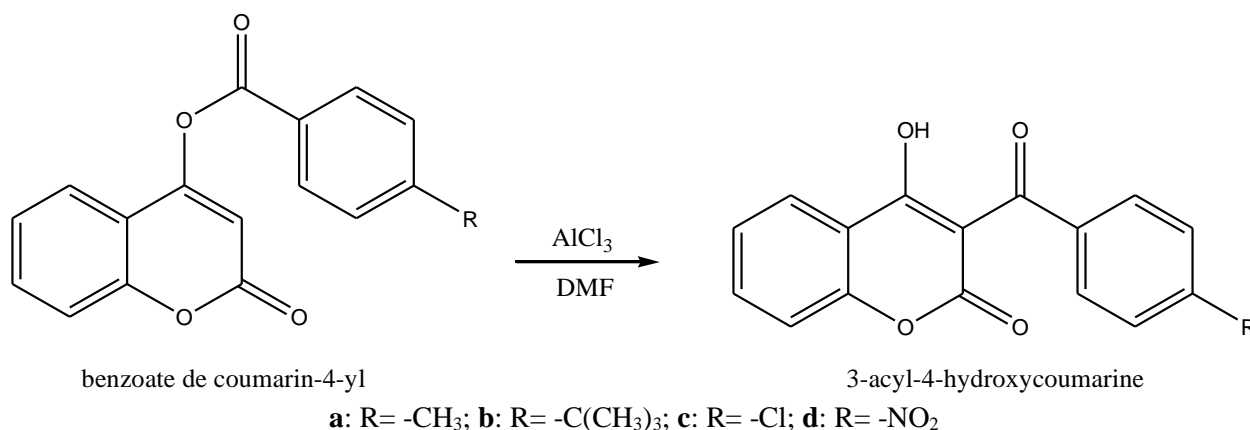
**2.2. Matériaux et mesures**

Les points de fusion ont été déterminés dans des tubes capillaires sur un Appareil Stuart SMP 11. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophomètre Bruker IFS 66/S (FT-IR) (les nombres d'onde sont en  $\text{cm}^{-1}$ ). Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (+ DEPT 135) ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AMX à 400 MHz, (déplacements chimiques  $\delta$  en ppm, couplage J en Hz).

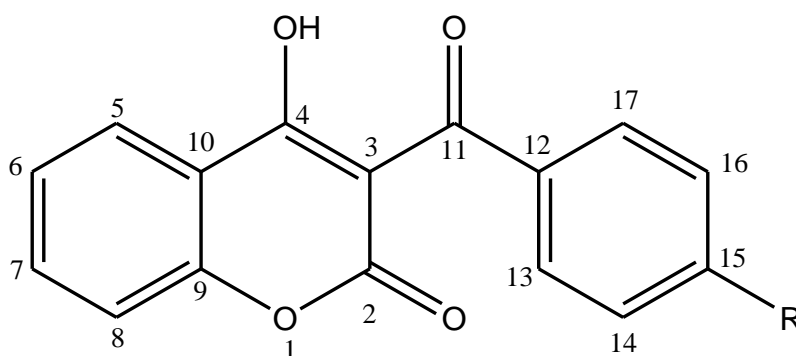
**3. Résultats et discussion**

**3.1. Résultats**

Les composés **a**, **b**, **c** et **d** ont été préparés, avec de bon rendement compris entre 72% et 83%, par une réaction de O-acylation de la 4-hydroxycoumarine avec le chlorure de benzoyle correspondant (Figure 1), suivi d'un réarrangement pour aboutir aux produits C-acylés (Figure 2).



**Figure 2 :** Obtention de la 3-benzoyl-4-hydroxycoumarine



**a:** R= -CH<sub>3</sub>; **b:** R= -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **c:** R= -Cl; **d:** R= -NO<sub>2</sub>

**Figure 3 :** structure des composés synthétisés

**3.1.1. 3-(4-méthylbenzoyl)-4-hydroxycoumarine (a)**

Solide jaune, rendement : 83%, **IR** (cm<sup>-1</sup>) : 3373 (O-H alcool) 1154 ; (C-O alcool) ; 1681 (C=O lactone); 1115 (C-O lactone) ; 1652 (C=O cétone) ; 1601 (C=C aromatique) 3035 (C-H aromatique) ; 2901 (C-H aliphatique). **<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 27.51 (C-18) 99.59 (C-3) ; 110.6 (C-10) ; 114.30 (C-6) ; 116.72 (C-8) ; 125.28 (C-5) ; 121.02 (C-7) ; 126.51 (C-14 et C-16) ; 128.63 (C-13 et C-17) ; 137.24 (C-12) ; 145.15 (C-15) ; 153.69 (C-9) ; 158.93 (C-2) ; 169.96 (C-4) ; 189.16 (C-11). **DEPT 135°** : 27.51 (C-18) ; 114.30 (C-6) ; 116.72 (C-8) ; 125.28 (C-5) ; 121.02 (C-7) ; 126.51 (C-14 et C-16) ; 128.63 (C-13 et C-17). **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.65 (d, 1H, J = 6.4 Hz, H-5) ; 7.46 (m, 2H, H-6 et H-8) ; 7.58 (t, 1H, J = 6.4 Hz, H-7) ; 7.79 (d, 2H, J = 9.6 Hz H-13 et H-17) ; 7.71 (d, 2H, J = 9.6 Hz, H-14 et H-16) ; 2.36 (s, 1H, H-18) ; 14.02 (s, 1H, H). **m.p.** 191-194°C.

**3.1.2. 3-(4-tertiobutylbenzoyl)-4-hydroxycoumarine (b)**

Solide jaune, rendement : 74%, **IR** (cm<sup>-1</sup>) : 3372 (O-H alcool) 1154 ; (C-O alcool); 1683 (C=O lactone); 1116 (C-O lactone); 1650 (C=O cétone); 1601 (C=C aromatique) 3035 (C-H aromatique); 2901 (C-H aliphatique). **<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 30.25 (CH<sub>3</sub>); 39.68 (C-18) 99.59 (C-3) ; 109.99 (C-10) ; 114.36 (C-6) ; 116.50 (C-8) ; 125.26 (C-5) ; 125.25 (C-7) ; 128.63 (C-14 et C-16) ; 131.75 (C-13 et C-17) ; 134.49 (C-12) ; 155.56 (C-15); 150.94 (C-9) ; 159.82 (C-2) ; 173.87 (C-4); 191.28 (C-11). **DEPT 135°** : 30.25 (CH<sub>3</sub>) ; 114.36 (C-6) ; 116.50 (C-8) ; 125.26 (C-5) ; 125.25 (C-7) ; 128.63 (C-14 et C-16) ; 131.75 (C-13 et C-17). **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.69 (d, 1H, J = 3.2 Hz, H-5) ; 7.20 (t, 1H, J = 3.2 Hz, H-6) ; 7.54 (m, 1H, H-7) ; 7.23 (d, 1H, J = 6.8 Hz, H-8) ; 7.82 (d, 2H, J = 9.2 Hz H-13 et H-17) ; 7.77 (d, 2H, J = 9.2 Hz, H-14 et H-16) ; 1.21 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>) ; 13.89 (s, 1H, H). **m.p.** 178-180°C.

**3.1.3. 3-(4-chlorobenzoyl)-4-hydroxycoumarine (c)**

Solide jaune pâle, rendement : 72%, **IR** (cm<sup>-1</sup>) : 3371 (O-H alcool) 1155 ; (C-O alcool) ; 1684 (C=O lactone) ; 1116 (C-O lactone) ; 1652 (C=O cétone) ; 1602 (C=C aromatique) 3032 (C-H aromatique); 716 (C-Cl). **<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 98.40 (C-3) ; 109.10 (C-10) ; 114.35 (C-6) ; 116.72 (C-8) ; 125.27 (C-7) ; 126.53 (C-5) ; 128.63 (C-14 et C-16); 131.74 (C-13 et C-17); 136.89 (C-12); 139.38 (C-15); 149.43 (C-9); 159.20 (C-2) ; 171.48 (C-4); 190.11 (C-11). **DEPT 135°** : 114.35 (C-6) ; 116.72 (C-8) ; 125.27 (C-7) ; 126.53 (C-5) ; 128.63 (C-14 et C-16) ; 131.74 (C-13 et C-17). **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.82 (d, 1H, J = 4 Hz, H-5) ; 7.35 (m, 2H, H-6 et H-8) ; 7.64 (t, J = 4Hz, 1H, H-7) ; 8.09 (d, 2H, J = 8 Hz H-13 et H-17) ; 7.94 (d, 2H, J = 10 Hz, H-14 et H-16) ; 14.51 (s, 1H, H). **m.p.** 235-238°C.

**3.1.4. 3-(4-nitrobenzoyl)-4-hydroxycoumarine (d)**

Solide jaune, rendement : 80%, **IR** (cm<sup>-1</sup>) : 3372 (O-H alcool) 1155 ; (C-O alcool) ; 1684 (C=O lactone) ; 1115 (C-O lactone) ; 1652 (C=O cétone) ; 1601 (C=C aromatique) 3035 (C-H aromatique) ; 1349 (C-NO<sub>2</sub>) ; 1524 (N-O). **<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 99.31(C-3) ; 110.33 (C-10) ; 114.31 (C-6) ; 116.73 (C-8) ; 123.75 (C-7) ; 125.28 (C-5) ; 126.84 (C-14 et C-16) ; 128.98 (C-13 et C-17) ; 137.80 (C-12) ; 151.28 (-15) ; 146.05 (C-9) ; 156.19 (C-2) ; 169.95 (C-4) ; 191.02 (C-11). **DEPT 135°** : 114.31 (C-6) ; 116.73 (C-8) ; 123.75 (C-7) ; 125.28 (C-5) ; 126.84 (C-14 et C-16) ; 128.98 (C-13 et C-17). **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.91 (d, 1H, J = 6.4 Hz, H-5) ; 7.40 (m, 1H, H-6 et H-8) ; 7.70 (t, 1H, J = 6.4 Hz, H-7) ; 8.42 (d, 2H, J = 6.4 Hz H-13 et H-17) ; 8.29 (d, 2H, J = 6.4 Hz, H-14 et H-16) ; 14.62 (s, 1H, H). **m.p.** 263-265°C.

**3.2. Discussion**

Les points de fusion (Tf) des composés **a**, **b**, **c** et **d** ont été comparés avec ceux du réactif de départ (4-hydroxycoumarine) et ceux des produits intermédiaires O-acylés dont la plupart est connu [18].

**Tableau I :** point de fusion et couleur des composés

Réactif (4-hydroxycoumarine)	R		Intermédiaires (O-acylés)		Produits (C-acylés)	
	T <sub>f</sub> °C	-	T <sub>f</sub> °C	Couleur	T <sub>f</sub> °C	Couleur
210-213	a	CH <sub>3</sub>	120	Blanc	191-194	Jaune
	b	t-Bu	108-110	Blanc	178-180	Jaune
	c	Cl	202-204	Blanc	235-238	Jaune pâle
	d	NO <sub>2</sub>	246-248	Jaune pâle	263-265	Jaune

On observe une grande différence entre les températures de fusion des composés C-acylés obtenus et celles des composés intermédiaires que sont les O-acylés. En effet, le passage des composés O-acylés (liaisons covalentes polaires O-C) aux composés C-acylés (formation des liaisons non polaires C-C et polaire O-H) entraîne une variation du point de fusion<sup>[19]</sup>. Ces résultats indiquent que les réactions envisagées se sont réalisées.

### Infrarouge

Nous observons que dans les spectres IR des composés **a**, **b**, **c** et **d**, la bande de vibration O-H apparaît entre 3371 et 3373 cm<sup>-1</sup>, cette bande est peu intense et moins large que celle d'une O-H liée. En effet, l'existence de conjugaison et de liaisons hydrogènes intramoléculaires rend la liaison O-H libre et diminue ainsi l'intensité de cette bande de vibration<sup>[20-22]</sup>. Toutes les molécules obtenues présenteraient des liaisons hydrogènes intramoléculaires justifiant ainsi l'apparition de bandes d'absorption attribuées aux liaisons O-H. Naceur Hamdi et ses collaborateurs ont observé ce phénomène dans le spectre IR des chromeno [4,3-c] pyrazol-4(1H)-ones<sup>[21]</sup>. Les autres bandes de vibration des composés synthétisés sont caractéristiques du noyau coumarine et sont : entre 1681 et 1689 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ , lactone); 1650 et 1652 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ , cétone), selon la littérature, ces bandes apparaissent entre 1690 et 1600 cm<sup>-1</sup><sup>[23]</sup>; entre 1601 et 1602 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=C}$ , aromatique)<sup>[24]</sup>; 3032 et 3035 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-H}$  aromatique) ; 1615 et 1616 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ , lactone) ; 1154 et 1155 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-O}$ , alcool)<sup>[25]</sup> pour l'ensemble des composés.

Nous observons en plus des bandes d'absorption du noyau coumarine, d'autres bandes que nous attribuons aux différents substituants des nouveaux composés obtenus. Ainsi, les bandes de vibration (C-H) aliphatique spécifiques à la 3-(4-méthylbenzoyl)-4-hydroxycoumarine (**a**) et la 3-(4-tertiobutylbenzoyl)-4-hydroxycoumarine (**b**) sont situées à 2900 cm<sup>-1</sup>. Les protons aliphatiques selon la littérature absorbent faiblement entre 2970 et 2880 cm<sup>-1</sup><sup>[26]</sup>, la bande de vibration ( $\nu_{C-Cl}$ ) dans 3-(4-chlorobenzoyl)-4-hydroxycoumarine (**c**) est à 716 cm<sup>-1</sup>, cette bande est observable dans le domaine allant de 800 à 700 cm<sup>-1</sup><sup>[23]</sup> et les bandes de vibration ( $\nu_{C-NO_2}$ ) et ( $\nu_{N=O}$ ) respectivement, à 1349 et à 1524 cm<sup>-1</sup> sont observables dans le spectre IR de la 3-(4-nitrobenzoyl)-4-hydroxycoumarine (**d**). Selon les auteurs, ces bandes caractéristiques des liaisons C-NO<sub>2</sub> et N=O apparaissent entre 1360 et 1290 cm<sup>-1</sup>

pour la liaison (C-NO<sub>2</sub>) et entre 1555 et 1320 cm<sup>-1</sup> pour la liaison N=O.

### Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN <sup>13</sup>C) nous renseigne sur le nombre et les différents types d'atomes de carbones dans la structure de la molécule. Les attributions des signaux du spectre RMN <sup>13</sup>C des différents composés ont été facilitées par l'exploitation des sous-spectres de la DEPT 135° et des données de la littérature<sup>[27]</sup>. En effet, dans un sous-spectre DEPT 135°, les signaux des carbones primaires et tertiaires (CH<sub>3</sub> et CH) sont en émission normale tandis que ceux des carbones secondaires (CH<sub>2</sub>) sont en émission inversée. Les signaux manquants sont ceux des carbones quaternaires (non couplés à des protons). Par superposition des spectres de carbone 13 et de la DEPT 135° du même composé, nous avons attribué les carbones quaternaires et confirmé ainsi l'inexistence de carbones secondaires. Les carbones primaires sont reconnaissables du fait de leur blindage. Les carbones les plus blindés (carbones aliphatiques) apparaissent en général à des déplacements chimiques compris entre 8.69 et 55.57 ppm<sup>[8]</sup>. Nous les retrouvons dans les spectres des composés **a** et **b** respectivement à **27.51 ppm** correspondant au groupement méthyl et à **30.25 ppm** correspondant au groupement tertio-butyl. Les carbones des fonctions carbonyles sont les plus déblindés<sup>[28]</sup>, ainsi le carbone 11 (carbonyle de la fonction cétone) est le plus déblindé. On s'attendait à ce que le carbone 2 (carbonyle de la fonction lactone) soit plus déblindé que le carbone 4 (carbone porteur de la fonction alcool), les déplacements chimiques observés ne confirment pas cela. Cette observation peut s'expliquer par les effets de mésomérie donneurs de l'atome d'oxygène du groupement lactonique qui augmentent le blindage du carbone 2. Cette remarque est faite dans le spectre RMN du bis(4-hydroxycoumarin) méthane<sup>[29]</sup>. Les carbones C-13 et C-17 d'une part et C-14 et C-16 d'autre part étant isochrones, ils résonnent aux mêmes déplacements chimiques.

De l'analyse des spectres RMN du proton, on peut faire les observations suivantes : les protons aliphatiques apparaissent à des déplacements chimiques compris entre 1,21 et 2,36 ppm. Ce sont les protons les plus blindés. On les retrouve dans les spectres des composés **a** (R = Me) et du composé **b** (R = t-Bu). Le proton le plus déblindé est celui de la fonction alcool, le déplacement chimique est compris entre 13.89 et 14.65 ppm. Ce déplacement chimique

très élevé pourrait s'expliquer par deux phénomènes : l'existence de liaisons hydrogènes intermoléculaires et la forte conjugaison de la molécule [30]. Tous les autres protons sont aromatiques et résonnent entre 7,19 et 9,22 ppm. Les protons H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> et H<sub>8</sub> du noyau coumarine sont moins influencés par le substituant R. Par contre les protons H<sub>13</sub>, H<sub>17</sub> et H<sub>14</sub>, H<sub>16</sub>, assez proches du substituant R sont influencés de façon notable par ce dernier. En effet, dans les composés **c** et **d** (R= Cl et R=NO<sub>2</sub> respectivement), on observe un déblindage plus important que dans les composés **a** et **b** (R = CH<sub>3</sub> et R = t-Bu respectivement). Ce phénomène est dû aux effets électroattracteurs et électro-donneurs respectivement dans les composés **c**, **d** et **a**, **b**.

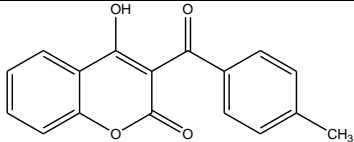
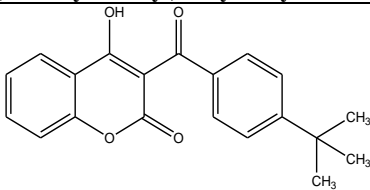
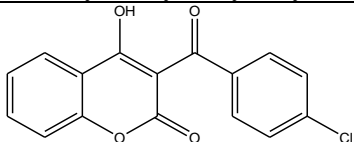
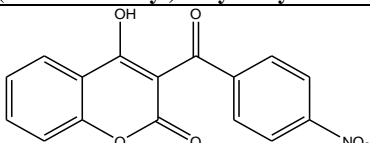
Les résultats de la RMN du Carbone 13, de la DEPT 135° et ceux du proton ont été corrélés. Nous observons dans tous nos composés que le proton est d'autant plus déblindé que le carbone auquel il est lié l'est. Ainsi dans le composé **b** les carbones C<sub>13-17</sub>; C<sub>14-16</sub>; C<sub>5</sub>; C<sub>7</sub>; C<sub>8</sub> et C<sub>6</sub> de déplacements chimiques respectifs (en ppm) 131.75; 128.63; 125.26; 125.25; 116.50 et 114.36 sont respectivement liés aux protons H<sub>13-17</sub>; H<sub>14-16</sub>; H<sub>5</sub>; H<sub>7</sub>; H<sub>8</sub> et H<sub>6</sub> dont les déplacements chimiques respectifs (en ppm) sont 7.82; 7.77; 7.69; 7.54; 7.23 et 7.20. Cette observation est notée sur l'ensemble des composés synthétisés.

L'examen des informations obtenues des spectres RMN nous a permis d'assigner les déplacements chimiques des différents protons et carbones de tous les nouveaux composés et d'en déduire leur structure du fait de la bonne corrélation entre la RMN du carbone 13 et celle du proton. Ces résultats confirment que les composés synthétisés ont été obtenus.

#### 4. Conclusion

Nous avons synthétisé et isolé, pour la première fois et sous forme solide, les composés **a**, **b**, **c** et **d**. La qualité des résultats spectrométrique atteste que les produits obtenus sont suffisamment purs. En IR, nous avons pu mettre en évidence l'existence de liaisons hydrogènes dans tous les composés et identifié les nouvelles bandes de vibration attribuables aux substituants. L'exploitation des résultats des spectrométries de RMN du Carbone 13, de la DEPT 135° et ceux du proton nous a permis d'assigner les déplacements chimiques des carbones et des protons de tous les produits ; ces résultats sont soutenus par une bonne corrélation entre les valeurs obtenues aussi bien en Infrarouge qu'en RMN ; ce qui nous a permis de faire des propositions de structure. Ce travail a donc permis de synthétiser quatre nouvelles molécules de dérivés coumarines.

**Tableau II : Structure des composés synthétisés**

<b>a</b>	 <p><b>3-(4-méthylbenzoyl)-4-hydroxycoumarine</b></p>
<b>b</b>	 <p><b>3-(4-tertiobutylbenzoyl)-4-hydroxycoumarine</b></p>
<b>c</b>	 <p><b>3-(4-chlorobenzoyl)-4-hydroxycoumarine</b></p>
<b>d</b>	 <p><b>3-(4-nitobenzoyl)-4-hydroxycoumarine</b></p>

#### Références bibliographiques

- [1] G. Cravotto, S. Tagliapietra, R. Cappello, G. Palmisano, M. Curini, and M. Boccalini, "Long-chain 3-acyl-4-hydroxycoumarins: Structure and antibacterial activity," *Arch. Pharm. (Weinheim)*, vol. 339, no. 3, pp. 129–132, 2006.
- [2] D. Z. Qiang, J. B. Shi, B. A. Song, and X. H. Liu, "Novel 2H-chromen derivatives: Design, synthesis and anticancer activity," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 11, pp. 5607–5617, 2014.
- [3] O. M. Abdelhafez, K. M. Amin, R. Z. Batran, T. J. Maher, S. A. Nada, and S. Sethumadhavan, "Synthesis, anticoagulant and PIVKA-II induced by new 4-hydroxycoumarin derivatives," *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 18, no. 10, pp. 3371–3378, 2010.
- [4] F. Bailly, C. Maurin, E. Teissier, H. Vezin, and P. Cotelle, "Antioxidant properties of 3-hydroxycoumarin derivatives," *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 12, no. 21, pp. 5611–5618, 2004.
- [5] E. Muñoz, J. Alcamí, M. P. Gupta, and A. S. Feliciano, "3-Phenylcoumarins as Inhibitors of HIV-1 Replication," pp. 9245–9257, 2012.
- [6] M. M. Abdou, "3-Acetyl-4-hydroxycoumarin: Synthesis, reactions and applications," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S3664–S3675, 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.04.005.
- [7] F. Bourgaud *et al.*, "Biosynthesis of coumarins in plants: A major pathway still to be unravelled for cytochrome P450 enzymes," *Phytochem. Rev.*, vol. 5, no. 2–3, pp. 293–308, 2006.
- [8] S. SOSSO, "Synthèse, Caractérisation Structurale et Etudes de la Fluorescence et du Pouvoir Reducteur d'une série de Composés D'Acylation de la Chroman-2,3-dione," Université Joseph KI-ZERBO, 2019.
- [9] S. Han *et al.*, "Identification of Coumarin derivatives as a novel class of allosteric MEK1 inhibitors," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 15, pp. 5467–5473, 2005.
- [10] J. Yoda, S. Ouédraogo, and A. Saba, "2-oxo-2H-chromen-3-yl Propionate and 2-oxo-2H-chromen-3-yl Acetate: Short-step Synthesis, Characterization and Fluorescence Properties," *Sci. J. Chem.*, vol. 7, no. 4, p. 77, 2019.
- [11] S. Sukdolak, S. Solujić, N. Manojlović, N. Vuković, and L. Krstić, "Hantzsch reaction of 3-(2-bromoacetyl)-4-hydroxy-chromen-2-one. Synthesis of 3-(thiazol-4-yl)-4-hydroxy coumarines," *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 41, no. 4, pp. 593–596, 2004.
- [12] A. H. Fadia and M. Jomaa, "Studying of Pechmann Condensation Products of Ethyl Acetoacetate with 2, 7-Dihydroxynaphthalene," *Chem. Mater. Res.*, vol. 8, pp. 86–92, 2016.
- [13] F. Nowrouzi, "The synthetic utility of allylic trifluoroborate salts: reactions of Ketones and Indoles using montmorillonite, indium and lewis acid," Université de Toronto, 2011.
- [14] S. S. Bahekar and D. B. Shinde, "Samarium (III) catalyzed one-pot construction of coumarins," *Tetrahedron Lett.*, vol. 45, pp. 7999–8001, 2004.
- [15] A. Saba, "Recherche dans la série de sels de benzopyrylium : Synthèse et étude de la structure des sels de 2-benzopyrylium", Thèse d'Etat ès-Sciences Physiques, Université de Ouagadougou, 1996.
- [16] A. Djandé, "Etude des propriétés physico-chimiques des 4-acylisochroman-1,3-diones," Université de Ouagadougou, 2008.
- [17] H. Brahim, B. Marciem, and B. Hassen, "Thème : Réarrangement de Fries et ses applications dans la synthèse organique," 2016.
- [18] A. Djandé, L. Cissé, J. Yoda, L. Kaboré, and F. Duvernay, "Synthesis and fluorescence study of a series of 4-hydroxycoumarin O-acylation derivatives.," *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 116–130, 2019.
- [19] D. Weigel, "Corrélation entre la liaison chimique et la structure des états vitreux et leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 12, no. 5, pp. 637–645, 1977.
- [20] D. Yarkony, "Molecular Structure," *Springer Handbooks*, vol. 348, no. I 995, pp. 467–489, 2006.
- [21] N. Hamdi, C. Fischmeister, M. C. Puerta, and P. Valerga, "A rapid access to new coumarinyl chalcone and substituted chromeno[4,3-c]pyrazol-4(1H)-ones and their antibacterial and DPPH radical scavenging activities," *Med. Chem. Res.*, vol. 20, no. 4, pp. 522–530, 2011.
- [22] G. Ohanessian, "INSTITUT GALILEE par Spectroscopie infrarouge couplée à la spectrométrie de masse pour la caractérisation en phase gazeuse de petits systèmes moléculaires neutres ou protonés," Université Paris XIII, 2004.
- [23] J. Coates, "Encyclopedia of Analytical Chemistry - Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach," *Encycl. Anal. Chem.*, pp. 1–23, 2004, [Online]. Available: <http://www3.uma.pt/jrodrigues/disciplinas/QINO-II/Teorica/IR.pdf>.
- [24] J. Maillols, L. Bardet, and L. Maury, "Analyse vibrationnelle et structurale en série aliphatique insaturée," *J. Mol. Struct.*, vol. 30, no. 1, pp. 57–68, 1976.
- [25] L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies, Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman&Ha. 1980.
- [26] J. P. Coates, "The interpretation of infrared spectra: Published reference sources," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 31, no. 1–2, pp. 179–192, 1996.
- [27] J. Roberts, *Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 7, no. 11. California, 1959.
- [28] J. D. Roberts and H. W. Salzberg, *An Introduction to Spin-Spin Splitting in High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, W. A. Benj., vol. 109, no. 4. California, 1962.
- [29] M. Kidwai *et al.*, "Molecular iodine: A versatile catalyst for the synthesis of bis(4-hydroxycoumarin) methanes in water," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 268, no. 1–2, pp. 76–81, 2007.
- [30] R. Lopes, J. M. S. Cardoso, L. Postigo, and B. Royo, "Reduction of ketones with silanes catalysed by a cyclopentadienyl- functionalised N-heterocyclic iron complex," *Catal. Letters*, vol. 143, no. 10, pp. 1061–1066, 2013.