

II.1. Etude systématique des conditions réactionnelles:

Dans ce chapitre, nous rapportons l'utilisation de l'argile « **BENTONITE** » dans la cyclocondensation de Biginelli de trois composants qui s'est révélé un catalyseur utile et très efficace pour accéder aux produits de Biginelli. Cependant, le présent protocole comprend de nouvelles caractéristiques est plus particulièrement selon un point de vue préparatoire, la procédure expérimentale évite les problèmes associés avec l'utilisation des solvants organiques nocifs y compris leur manipulation, la sécurité, la pollution et autres considérations monétaires.

Les dérivés 3,4-dihydropyridiminones ont été préparées suivant la réaction de condensation à composants multiples de Biginelli, entre un aldéhyde **1**, un β -dicarbone **2** et l'urée **3'**, en présence d'une quantité catalytique de *catalyseur* à **80 °C** et sous des conditions exemptes de solvants.

Cette réaction a mené à la formation des dérivés DHPMs avec des rendements allant de 50 à 81 % avec des temps de réaction acceptables.

La séquence réactionnelle est représentée dans le **schéma 17**:

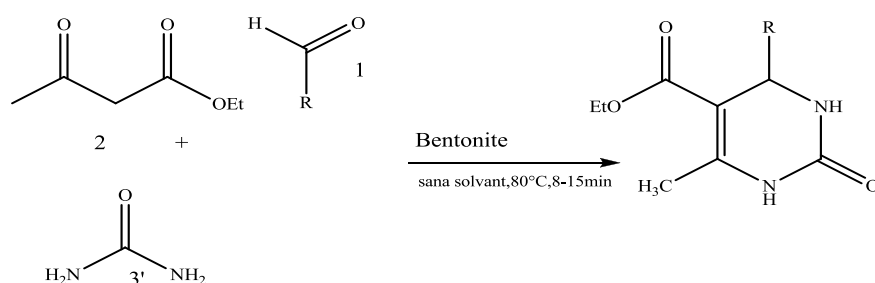


Schéma17

II.2.Mécanisme réactionnel :

Le mécanisme réactionnel proposé est détaillé dans le **Schéma 17** :

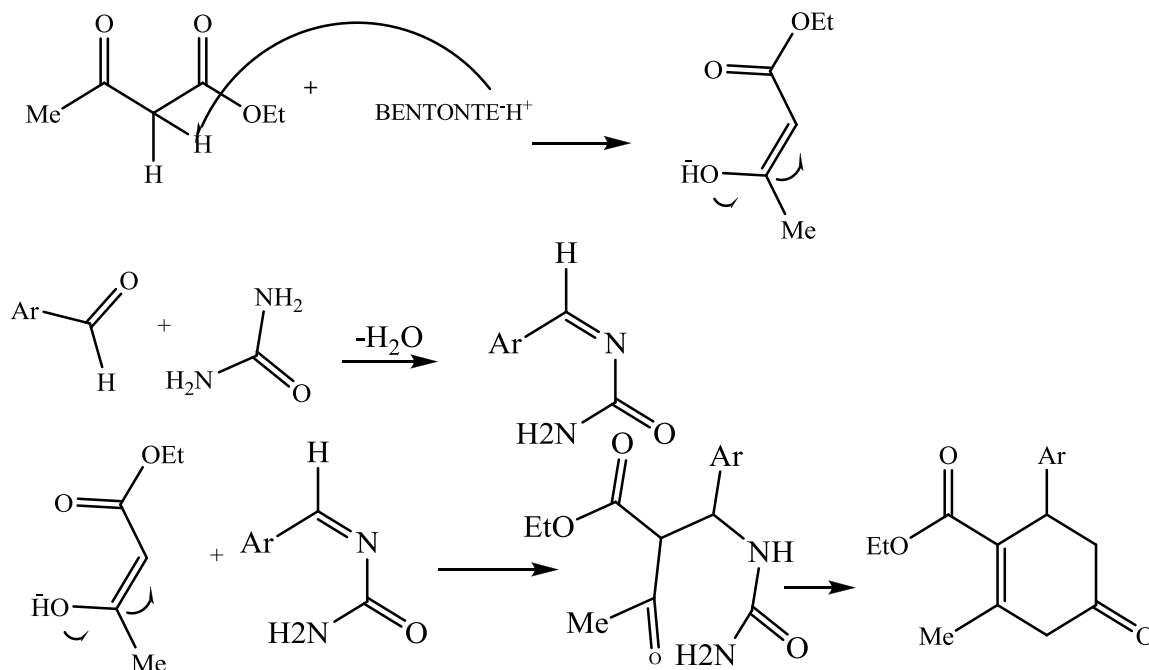


Schéma18

Ces résultats suggèrent un mécanisme dans lequel l'acylimine intermédiaire, généré *in situ* à partir de l'aldéhyde et l'urée, est activé par coordination avec le bentonite.

Par la suite, il est suivi par l'addition sur l'énolate, dérivé du composé 1,3-dicarbonylé. La cyclisation de l'intermédiaire résultant donne lieu aux DHPMs à travers une déshydratation (schéma18).

II.3. Etude cinétique de catalyseur :

Le tableau suivant rassemble les caractéristiques physiques, les rendements et les temps de réaction des produits obtenus:

Tableau 2: Synthèse du 3,4-dihydropyrimidinone (DJ01) catalysée par BENTONITE sous différentes conditions.

Entrée	DHPMs	Catalyseur	Catalyseur (mol(%))	Température (C°)	Temps(min)	Rdt (%)
1	DJ01	Bentonite	5	75	09	23
2	DJ01	Bentonite	10	75	08	56
3	DJ01	Bentonite	15	75	10	20
4	DJ01	Bentonite	20	75	14	25

Tableau3 :L'influence d'échange les valeur de temperature .

Entrée	DHPMs	Catalyseur	Catalyseur (mol(%))	Température (C°)	Temps(min)	Rdt (%)
2	DJ01	Bentonite	10	40	105	88
5	DJ01	Bentonite	10	75	08	56
6	DJ01	Bentonite	10	90	05	96

le nombre d'équivalents du catalyseur semble être aussi très important Le meilleur résultat fait intervenir 10 mol% de bentonite à Température 90 C°.

II.4. Synthèse des 3,4-dihydropyrimidinones (DJ01-DJ08) :

Tableau 3 : Synthèse des 3,4-dihydropyrimidinones (DJ01-DJ08) catalysée par Bentonite à T=80°C.

Entrée	DHPM	R	Temps	Rdt(%)	T.fus.°C	
					mesurée	rapportée
01	DJ01	C ₆ H ₅	08	46	206	206-207
02	DJ02	4-(CH ₃ O)-C ₆ H ₄	12	93	198	202-203
03	DJ03	4-(NO ₂)-C ₆ H ₄	08	54	226	227-228
04	DJ04	4-(Br)-C ₆ H ₄	08	51	212	207-208
05	DJ05	4-(OH)-C ₆ H ₄	08	74	-	203-204
06	DJ06	4-(Cl)-C ₆ H ₄	09	46	210	213-214
07	DJ07	4-(CH ₃ O)-4(OH)-C ₆ H ₄	08	41	212	-
08	DJ08	2-furyl	15	88	-	210-212

Cette série de réactions met en évidence un certain nombre de points :

- Dans la majorité des cas décrits dans le tableau 2, les réactions sont relativement propres et les produits ont pu être isolés avec d'excellents rendements.

- Il est d'autant plus important de noter que quelque soit le substituant sur le cycle aromatique (Ar), les DHPMs sont obtenues avec des rendements généralement comparables.

On note tout de même, que les meilleurs rendements sont obtenus avec le *P*-anisaldéhyde alors que le *vanilline* et ne donne que 41%.

En examinant les résultats obtenus, on peut noter que :

- On note tout de même que les meilleurs rendements sont obtenus avec le p- anisaldéhyde (93%, entrée 2) et furfural (88%, entrée 8) alors que le benzaldéhyde ne donne que 46% (entrée 1). D'autre côté, le p-nitrobenzaldéhyde donne un rendement de 54% (entrée 3) et le vaniline fournit un rendement de 41% (entrée 7), et le chlorobenzaldéhyde mène un rendement de 46%(entrée 6),et hydroxybenzaldehyde (74%,entrée 5), bromobezaldehyde (51%,entrée4).
- Enfin dans cette étude, nous avons voulu comparer l'activité catalytique de ce nouveau catalyseur .