

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement



Mémoire

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

Thème

Évaluation catalytique des complexes de cuivre(II)
pour l'oxydation de la catéchol

Présenté par : Mr NEHAR Oussama Kheir eddine

Soutenu le 16/06/2015 devant le jury composé de :

Présidente	Melle MOKHTARI Malika	Professeur U.A. B. B. Tlemcen
Examineur	Mme BOUKLI-HACENE Leila	Professeur U.A. B. B. Tlemcen
Rapporteur	Mme LOUHIBI Samira	Maître de Conférences U.A.B.B. Tlemcen

ANNEE UNIVERSITERE 2014-2015

Licence

Ce travail est distribué sous la licence Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>



Vous êtes autorisé à :

- **Partager** — copier, distribuer et communiquer le matériel par tous moyens et sous tous formats
- **Adapter** — remixer, transformer et créer à partir du matériel pour toute utilisation, y compris commerciale.

L'Offrant ne peut retirer les autorisations concédées par la licence tant que vous appliquez les termes de cette licence.

Remerciements

*Ce travail de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement LCIE à l'université Aboubekr belkaid Tlemcen sous la direction de Madame **LOUHIBI Samira**, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen.*

Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude pour les conseils et les encouragements qu'elle m'a toujours prodigué et son aide précieux pour la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Melle MOKHTARI Malika, Professeur à l'Université AboubekrBelkaid de Tlemcen et directrice du laboratoire LCIE pour ses encouragements, sa sympathie et pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de mon thème.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Madame BOUKLI-HASSANE Leila, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de participer dans le jury de mon thème.

Je remercie également tous les collègues et les amis du Laboratoire de chimie inorganique et environnement pour leurs sympathies qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

J'exprime mes remerciements à Dr. Richard Stallman, Président de "The Free Software Foundation", pour son support et son amitié.

Je remercie également Jeanne Rasata, l'assistante de Dr. Stallman, pour l'aide qu'elle m'a apportée dans l'invitation de Dr. Stallman en Algérie.

J'exprime mes remerciements à tous les Projets Libres qui m'ont aidé à réaliser ce travail tel que : Fedora project, LibreOffice, Inkscape.



Dedication

This work is dedicated to :

My parents for their sacrifices and their support during all my studies.

My Brothers and Sisters.

My whole Family.

Friends and colleagues.

Also To : Science, Free Software & Freedom of knowledge

Sommaire

Liste d'abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction.....	2
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....	5
1Dithiooxamides.....	5
1.1Introduction.....	5
1.2Dérivés de Dithiooxamide.....	5
1.2.1Dithiooxamides N-(monosubstitués).....	5
1.2.2Dithiooxamides N, N'- (disubstitués).....	6
1.3Les complexes dérivés des dithiooxamides.....	6
2Oxydation de catéchol.....	13
2.1Introduction.....	13
2.2Intérêt et description de l'étude.....	14
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes.....	16
1Réactives.....	16
2Synthèse du ligand HMET.....	16
3Synthèse du Complexe de Cuivre (II) dérivé du Ligand HMET.....	17
4Synthèse du Complexe du dithiooxamide.....	17
5Méthodes de caractérisation.....	18
5.1Analyses spectrales.....	18
5.1.1Spectroscopie Infra-Rouge.....	18
5.1.2Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN.....	19
5.1.3La spectroscopie UV-Visible.....	19
Domaine spectral.....	19
Principe.....	19
Loi d'absorption de la lumière - loi de Beer-Lambert.....	20
Validité de la loi de Beer-Lambert.....	21
Suivi de la cinétique d'une réaction chimique.....	21
5.1.4Spectroscopie de masse par (ESI-MS).....	21
5.2Analyse élémentaire.....	22
6Etude catalytique.....	23
6.1Rappels et définitions.....	23
6.1.1Activité catalytique.....	23
6.1.2Vitesse de formation du produit.....	23
6.1.3Concentration d'activité catalytique.....	24
6.1.4Activité catalytique spécifique.....	24
6.2Techniques d'étude catalytique.....	25
6.3Protocole expérimental.....	25
6.3.1L'oxydation in situ.....	25
6.3.2L'oxydation avec les complexes isolés.....	25
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....	27
1Introduction.....	27
2Caractérisation.....	27
2.1Le ligand (HMET).....	27

2.1.1	Isolation et caractérisation du ligand.....	27
2.1.2	Résultats de l'analyse élémentaire du ligand HMET.....	28
2.1.3	Résultats des études spectrales du ligand HMET.....	28
	Analyse du spectre RMN ¹ H.....	28
	Analyse du spectre IR.....	31
2.2	Le Complexe dérivé de HMET.....	33
2.2.1	Isolation et caractérisation du complexe.....	33
2.2.2	Résultats de l'analyse élémentaire du complexe dérivé du ligand HMET.....	33
2.2.3	Résultats des études spectrales du complexe dérivé du ligand HMET.....	34
	Analyse du spectre IR.....	34
3	Étude Cinétique.....	37
3.1	La Catéchol Oxydase.....	37
3.2	Oxydation de Catéchol.....	37
3.2.1	Effet de sels métalliques sur l'oxydation de Catéchol.....	37
3.2.2	Etude de l'oxydation du catéchol par les complexes formés in situ.....	38
3.2.3	Effet de l'oxydation du catéchol avec les complexes isolés du DTO et du ligand HMET.....	40
3.3	Oxydation du DTBC.....	41
3.3.1	Effet de sels métalliques sur l'oxydation de DTBC.....	41
3.3.2	Etude de l'oxydation du DTBC in situ.....	42
3.3.3	Effet de l'oxydation du DTBC avec les complexes isolés du DTO et ligand HMET.....	44
	Conclusion.....	47
	Références Bibliographiques	

Liste abrégations

HMET :	N,N-bis((E)-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)dithiooxamide
IR :	Infrarouge
UV:	Ultra-violet
RMN ¹ H :	Résonance magnétique nucléaire du proton
MeOH :	Méthanol
DMSO :	Diméthylsulfoxyde
DTO:	Dithiooxamide
DTBC:	3,5 dithertiobutylcatechol
DTBQ :	3,5 dithertiobutylquinone
O-quinone :	Ortho-quinone
ABS :	Absorbance
Min :	Minutes
Exp :	Expérimentale
s :	Singulet
d :	Doublet
t :	Triplet
q :	Quadruplet
ppm :	Partie par million.
Calc:	Calculé
Exp:	Expérimentale
Cu(OAc) ₂ :	Acétate de cuivre(II)

Liste des tableaux

Tableau 1: Les propriétés physiques de ligand HMET.....	27
Tableau 2: Les résultats d'analyse élémentaire du ligand HMET.....	28
Tableau 3: Données du spectre RMN ¹ H pour le ligand HMET.....	29
Tableau 4: Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du ligand HMET.....	31
Tableau 5: Les propriétés physiques du complexe dérivé du ligand HMET.....	33
Tableau 6: Les résultats d'analyse élémentaire du complexe dérivé du ligand HMET.....	33
Tableau 7: Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe dérivé du ligand HMET.....	34
Tableau 8 : Vitesses d'oxydation du catéchol in situ (μmol. L ⁻¹ . min ⁻¹).....	39
Tableau 9 : Vitesses d'oxydation du catéchol avec les complexes isolé (μmol. L ⁻¹ . min ⁻¹).....	40
Tableau 10 : Vitesses d'oxydation du DTBC in situ (μmol. L ⁻¹ . min ⁻¹).....	43
Tableau 11 : Vitesses d'oxydation du catéchol avec les complexes isolés (μmol. L ⁻¹ . min ⁻¹).....	44

Liste des figures

Figure 1: Structure du dithiooxamide.....	5
Figure 2: Structure du Dithiooxamide N-(monosubstitué).....	5
Figure 3: Structure du dithiooxamide N-(disubstitués).....	6
Figure 4: Complexes monomères, dimères et polymères du dithiooxamides.....	7
Figure 5: Structure du complexe avec le Cobalt(II).....	8
Figure 6: Structures des ligands: GLYDTO, ALADTO, VALDTO,LEUDTO.....	8
Figure 7: structure de la DTOA résine.....	8
Figure 8: Structure bi-dimensionnelle de le polymère de coordination.....	9
Figure 9: Structures des ligands: GLYDTO, ALADTO, VALDTO,LEUDTO.....	10
Figure 10: Structure du complexe dinucléaire de nickel [Ni ₂ (ALADTO)(H ₂ O) ₆].....	10
Figure 11: synthèse du résine de copolymère p-APDF.....	11
Figure 12: La situation suggéré au cours du processus de complexation.....	11
Figure 13: Structures des matériaux d'absorption synthétisé.....	12
Figure 14: Les réactions d'oxydation : Catéchol en O-quinone (1), DTBC en DTBQ (2).....	14
Figure 15: Structure du ligand N,N-bis((E)-2-hydroxy-3 methoxybenzylidene)dithiooxamide.....	16
Figure 16: structure du complexe dérivé du Ligand HMET.....	17
Figure 17: Structure du complexe dérivé de dithiooxamide.....	17
Figure 18: domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	18
Figure 19: Schéma du principe de spectrophotomètre UV-visible.....	20
Figure 20: Structure du ligand N,N-bis((E)-2-hydroxy-3 methoxybenzylidene)dithiooxamide (HMET)	28
Figure 21: Spectre RMN du HMET.....	30
Figure 22: Spectre IR du HMET.....	32
Figure 23: Spectre IR du complexe de HMET.....	36
Figure 24: Effet de sels métalliques sur l'oxydation du Catéchol.....	37
Figure 25: Étude de l'oxydation du catéchol in situ: cas du DTO.....	38
Figure 26: Étude de l'oxydation du catéchol in situ: cas de HMET.....	38
Figure 27: l'effet de l'oxydation de Catéchol avec les complexes isolés de DTO et Ligand.....	40
Figure 28: Effet de sels métalliques sur l'oxydation du DTBC.....	41

Figure 29: Étude de l'oxydation du DTBC in situ: cas de DTO.....	42
Figure 30: Étude de l'oxydation du DTBC in situ :cas de Ligand HMET.....	42
Figure 31: Effet de l'oxydation du Catéchol avec les complexes isolés du DTO et HMET.....	44



Introduction

Introduction

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique : les molécules organiques (comme ligands) et un ion inorganique comme élément central. Elle a connu un développement tant dans le domaine de la chimie structurale et analytique que dans celui des applications biologiques.

Un des objectifs de la chimie de coordination, est la synthèse de composés dont les propriétés reproduisent celles des molécules catalytiquement actives.[1]

Dans les processus biologiques, les réactions conduisent exclusivement à la formation d'un seul produit nécessaire et ceci avec une grande vitesse et dans des conditions douces de température, de pH, etc. Cette efficacité et cette spécificité sont assurées par l'intervention de catalyseurs biologiques dont on connaît plus ou moins bien le fonctionnement à présent : les enzymes.[1]

Les enzymes sont des protéines de taille considérable possédant une activité catalytique hautement spécifique. Elles doivent leurs propriétés à l'existence dans leur structure tridimensionnelle complexe d'une région restreinte appelée site actif. Les métaux de transition constituent l'un des principaux éléments des enzymes qui sont responsables des transformations d'une série de molécules organiques. Dans le cas des métalloenzymes, un métal représente le site actif mais son activité catalytique dépend en grande partie de son environnement coordonné proche. Les interactions entre le récepteur et le ou les métaux sont à la base de toute action catalytique d'une métalloenzyme.[1]

L'objectif de notre travail est de synthétiser un ligand original dérivés de Dithiooxamide, étudié sa propriétés complexantes avec le Cuivre (II) et utilise les complexes formés comme des catalyseurs pour l'oxydation de la catéchol.

Le présent manuscrit est composé de trois parties :

La première partie consiste en une synthèse bibliographique sur les ligands dithiooxamides, leurs complexes et leurs applications.

La deuxième partie est consacrée à la synthèse d'un nouveau ligand dérivé du dithiooxamide et son complexe de cuivre(II), à sa caractérisation par différentes méthodes d'analyse ainsi que l'utilisation de ses complexes, isolé et formé in situ, comme catalyseurs de l'oxydation du catéchol et le 3,5 ditherthiobutylcatechol (DTBC).

La troisième partie est réservée à l'interprétation des différents résultats obtenus de L'étude catalytique, suivie d'une conclusion générale.



Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1 Dithiooxamides

1.1 Introduction

Les dithiooxamides sont des matériaux bien connus et largement étudiés de puis les années 30's [2] , ils sont des composés censés d'avoir des activités antibactériennes utiles contre les espèces bactériennes de *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae*, *Escherichia coli*, des bacilles et tuberculosis, les activités antibactériennes de ces composés augmentent sensiblement avec la complexation de ces ligands avec des métaux de transition notamment le Cobalt (II) et le Nickel (II). [3]

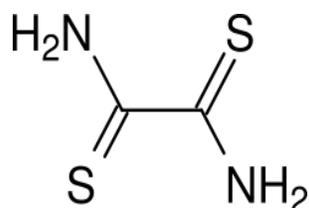


Figure 1: Structure du dithiooxamide

1.2 Dérivés de Dithiooxamide

Au cours des dernières années, il ya eu un intérêt considérable représenté dans les composés contenant du soufre. Les dithiooxamide ont attiré l'attention en raison de leurs larges propriétés échangeuses d'ions [4], et comme des d'agents chélatants.

1.2.1 Dithiooxamides N-(monosubstitués)

Les dithiooxamides N-(monosubstitués) sont représentés selon la formule générale suivante:

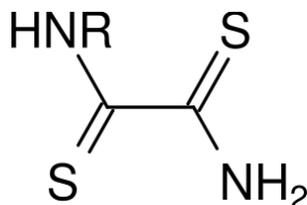


Figure 2: Structure du Dithiooxamide N-(monosubstitué)

dans laquelle R^1 représentent divers groupes alkyle ou aryle et/ou contenant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote ou le soufre.[5]

1.2.2 Dithioamides N, N' - (disubstitués)

N, N' -(disubstitué)Dithioamides sont représentés selon la formule générale suivante:



Figure 3: Structure du dithioamide N -(disubstitués)

dans laquelle R^1 et R^2 représentent divers groupes alkyle ou aryle et/ou contenant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote ou le soufre.[5]

1.3 Les complexes dérivés des dithioamides

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs entités indépendantes (soient ions ou molécules). Il s'agit souvent d'un cation métallique entouré de plusieurs ligands qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation.

Le Dithioamide et ces dérivés sont également des ligands bien connus pour la complexation ou la coordination avec les cations des métaux de transition. En particulier, ils sont connus d'assurer la coordination avec les cations tels que : Ni(II), Zn(II), Pd(II), Pt(II), Fe(II), Cu^{30} (II) et Co(II)[5]

Les composés dithioamides N, N' -(di-substitués) donnent avec les métaux de transition des complexes monomères, dimères et polymères (**Figure 4**)

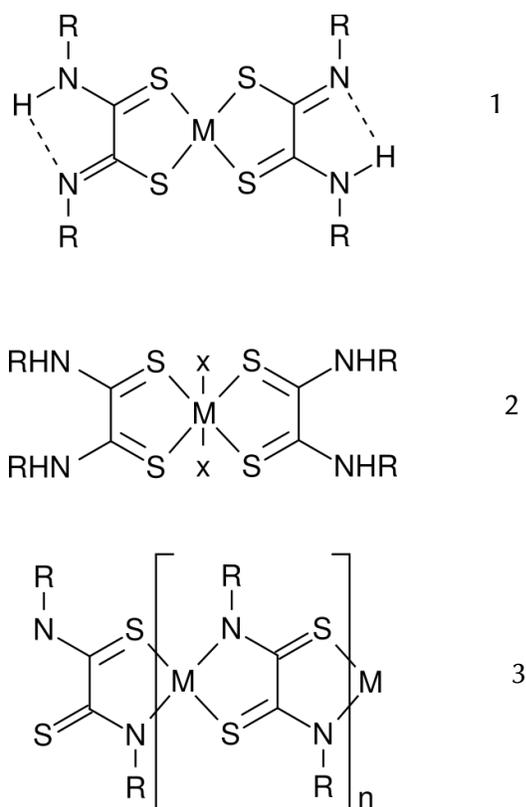


Figure 4: Complexes monomères, dimères et polymères du dithiooxamides

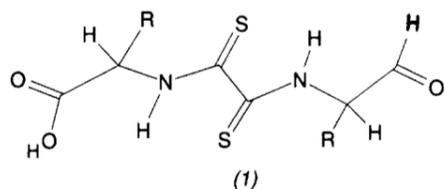
Le complexe monomère peut être généralement représenté par la formule $M(HL)_2$ dans laquelle, M est un cation d'ion métallique de transition ayant un état d'oxydation de (+2) et HL, un ligand dithiooxamide (**figure 4:1**).[5]

Le complexe cationique est représenté par la formule générale $M(H_2L)_2X_2$ dans laquelle M est un métal de transition ayant un état d'oxydation (+2) et H_2L un ligand dithiooxamide (**figure 4:2**). [5]

Le complexe polymère, comprend une chaîne de coordination $(ML)_n$ (**figure 4 :3**).[5]

Peu de travaux ont été réalisés sur la synthèse des complexes dérivés de nos ligands.

Alfonso Castifieira et all [6], ont préparé et caractérisé des ligands dérivés du dithiooxamide par la condensation de Dithiooxamide avec les alpha-aminoacides : la glycine, l'alanine, et la leucine et étudié les propriétés magnétiques de leurs complexes avec le Cobalt (II).



R = H, GLYDTO; Me, ALADTO; Pr-i, VALDTO; sec-Bu, LEUDTO

Figure 6: Structures des ligands: GLYDTO, ALADTO, VALDTO, LEUDTO

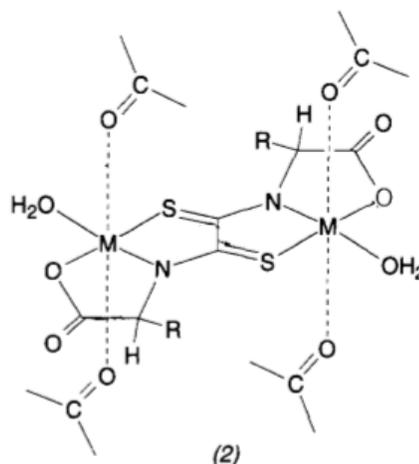


Figure 5: Structure du complexe avec le Cobalt(II)

Dutta, et Das[7], ont synthétisé une nouvelle résine chélatante avec de Dithiooxamide. Ils ont trouvé que la résine est assez stable dans les deux milieux acide et basique. L'analyse thermogravimétrique a montré que la résine est stable jusqu'à 210°C.

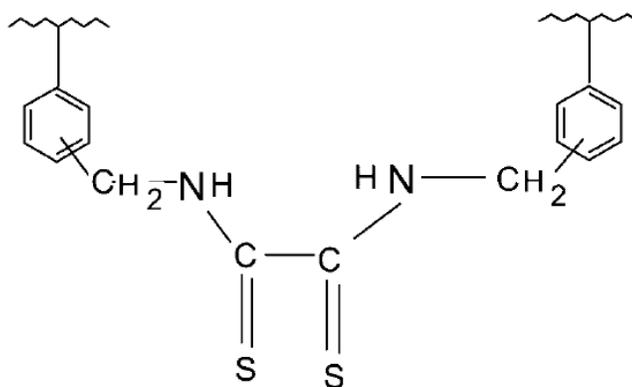


Figure 7: structure de la DTOA résine.

Les capacités de sorption de la résine ont été comparés avec ceux de certains autres résines précédemment rapportés. Cette résine propose des meilleurs capacités d'échange pour Cu(II) par rapport à d'autres résines. Les résultats montrent que la résine est très sélective pour le Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II) qui peut être due à la présence de Soufre (S) et Azote (N).[7]

Fujishima et all [8], ont réalisé une étude de l'effet de substituants sur les propriétés magnétiques des polymères de coordination du dithiooxamide et N,N-bis(hydroxyethyl)dithiooxamide avec le Cuivre. (R = H, C₂H₄OH).

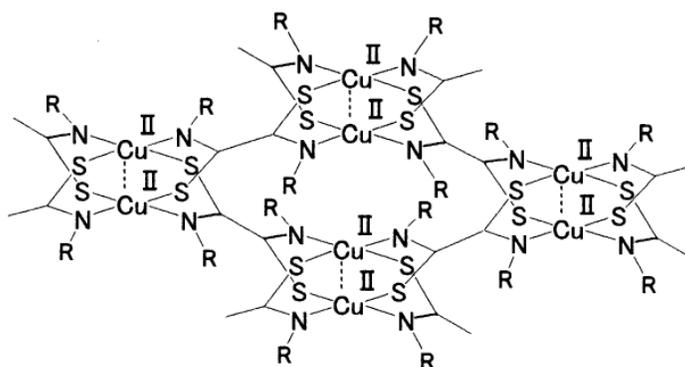


Figure 8: Structure bi-dimensionnelle de le polymère de coordination

Les résultats montrent que la contribution des orbitales moléculaires des ligands dans l'interaction super-échange semble dépendre de groupes substituants.

A. Castinãeiras et all [9], ont mis en évidence la structure moléculaire et la Comportement magnétique d'un complexe dinucléaire de Nickel(II) avec de N,N'-(disubstitué) dithiooxamide dérivé de α -amino acides.

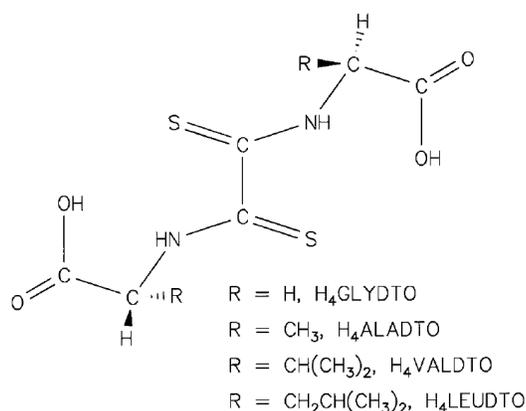


Figure 9: Structures des ligands: GLYDTO, ALADTO, VALDTO, LEUDTO

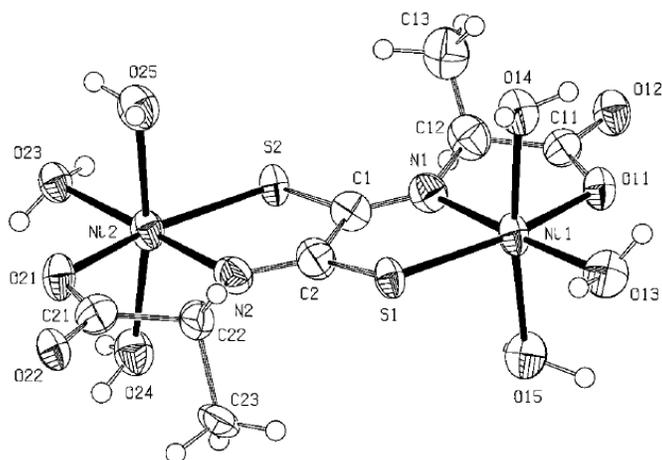


Figure 10: Structure du complexe dinucléaire de nickel
 $[Ni_2(ALADTO)(H_2O)_6]$

Gurnule et Katkamwar [10], ont synthétisé et étudié les propriétés analytiques d'une nouvelle résine de copolymère dérivée de p-aminophénol, dithiooxamide et formaldéhyde.

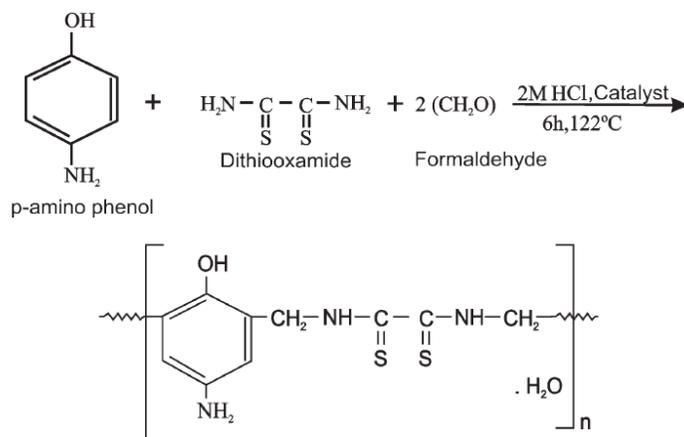


Figure 11: synthèse du résine de copolymère p-APDF

La résine est une résine d'échange d'ions sélectives de chélation pour certains métaux, elle possède une sélectivité plus élevée pour :Fe(III), Cu(II), et des ions de Ni(II) que pour Co(II), Zn(II), Cd(II), et des ions Pb(II). Les capacités d'absorption des ions métalliques de la résine sont dépendants du pH, l'électrolyte de support, le taux d'absorption et de distribution des d'ions métalliques à l'équilibre.[10]

Werkman et all [11], ont préparé un film de Langmuir-Blodgett a partir d'un composé de coordination polymérisable a base de N,N'-(disubstitué)dithiooxamide.

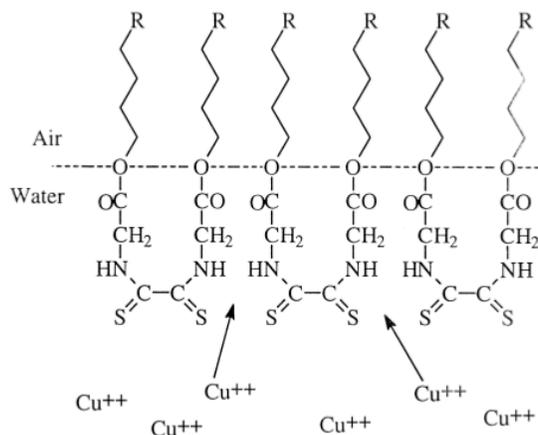


Figure 12: La situation suggéré au cours du processus de complexation.

Les résultats montrent que : des multicouches du polymère de coordination peuvent être facilement construits. l'exposition du film à la lumière UV Résultent la destruction partielle du réseau polymérique du coordination.[11]

Puzyrev et all [12], ont synthétisé et caractérisé par IR, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse élémentaire des matériaux (n, a, m, c) d'absorption basé sur le dithiooxamide et aminopropyl-Polysiloxane

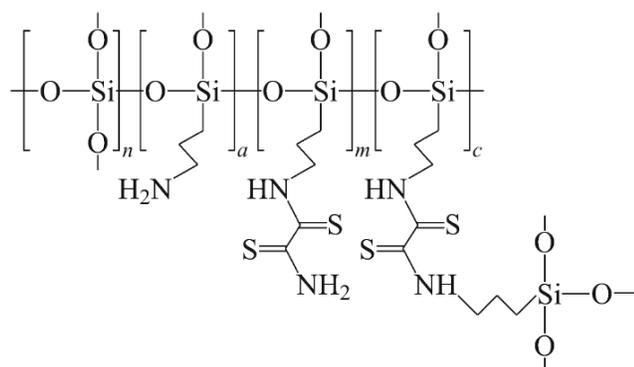


Figure 13: Structures des matériaux d'absorption synthétisé

l'analyse élémentaire suggère que la principale contribution est faite par des groupes de Dithiooxamide mono-substitués (Schéma unité m).

les caractéristiques d'absorption étaient évalués en la présence simultanée des ions de Pd(II), Pt(II) et Ni(II), les résultats montrent que les matériaux obtenus possèdent une plus grande capacité d'absorption pour les ions Pd (II).[12]

2 Oxydation de catéchol

2.1 Introduction

D'une manière générale, les complexes de cuivre peuvent être utilisés en tant que catalyseurs dans de nombreuses réactions d'oxydation (oxydation d'amines primaires, d'alcools, d'alcane, d'aminophénols...). Le cuivre, ainsi que d'autres éléments de la première série de transition tels que le fer et le zinc, participent à de nombreux processus biochimiques. Ces métaux sont présents dans les métalloenzymes qui impliquent la coordination d'un ion métallique comme site actif et dans lequel le métal joue alors le rôle de catalyseur.[13]

Les métalloenzymes sont une sous-classe des métalloprotéines nécessaires au système respiratoire afin d'assurer le transport de l'oxygène : on peut citer l'hémoglobine, la myoglobine mais aussi les cytochromes et les ferredoxines.

Dans le cas du cuivre, les classes de biomolécules contenant ce cation métallique sont nombreuses et nous pouvons citer entre autres :

- l'hémocyanine qui joue un rôle dans le transport d'oxygène chez les mollusques et les arthropodes,
- la 'tyrosinase' ou phénol o -monooxygénase, responsable de la pigmentation (mélanine), qui catalyse l'oxydation de phénols en o -quinones en présence d'oxygène,
- la 'superoxyde dismutase' (SOD), présente dans les cellules sanguines animales, qui intervient dans la détoxification en catalysant la dismutation de l'ion superoxyde $O_2^{\cdot-}$.

Les métalloenzymes possédant une activité 'oxygénase' sont principalement la tyrosinase et la catéchol oxydase et font partie de la classe d'enzymes à cuivre de 'type 3'. Leur mécanisme catalytique très complexe a fait l'objet de nombreuses études et n'est pas totalement élucidé. [13]

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la catéchol oxydase, enzyme de "type 3" trouvée dans les plantes, les bactéries et les champignons, dont le rôle est de catalyser l'oxydation de catéchols en quinones en présence d'oxygène. Cette enzyme contient un centre dinucléaire de cuivre et la réaction d'oxydation est d'un grand intérêt dans le domaine biomédical notamment pour la détermination de l'activité hormonale de catécholamines telles que l'adrénaline, la noradrénaline.[13]

2.2 Intérêt et description de l'étude

Des approches biomimétiques afin d'obtenir des informations sur le rôle des catéchols oxydase ou 'catécholases' et du transfert électronique entre les centres métalliques et le substrat.

Ces approches consistent, dans un premier temps, à synthétiser des complexes dinucléaires de cuivre avec des ligands comportant des groupements similaires à ceux des molécules naturelles. Celle-ci s'évalue généralement en référence à la capacité de ces complexes à catalyser la réaction l'oxydation du catéchol en O-quinone, et la réaction d'oxydation du « 3,5-di- tert -butylcatéchol » (DTBC) en « 3,5-di- tert -butylquinone » (DTBQ), en présence d'oxygène.

Un schéma de cette réaction d'oxydation est représenté sur la (**figure 14**)

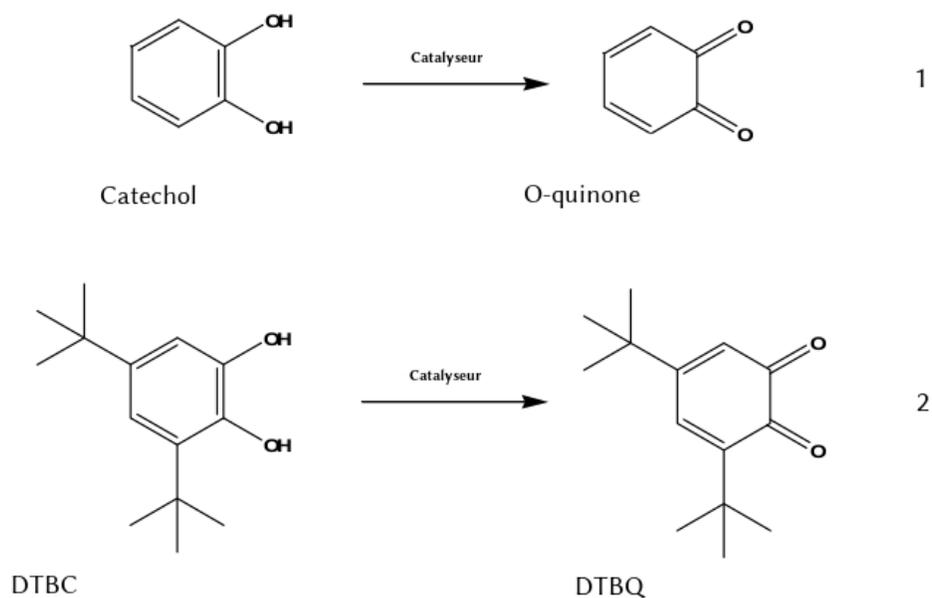


Figure 14: Les réactions d'oxydation : Catéchol en O-quinone (1), DTBC en DTBQ (2)



1

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

1 Réactifs

Le dithiooxamide, l'ortho-vanilline, l'hydroxyde de sodium, le sulfate de cuivre(II), le nitrate de cuivre(II), le chlorure de cuivre(II) et l'acétate de cuivre(II), produits commerciaux, sont utilisés comme produits de départ dans la synthèse du ligand, complexe et dans l'étude cinétique

2 Synthèse du ligand HMET

N,N-bis((E)-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)dithiooxamide (HMET)

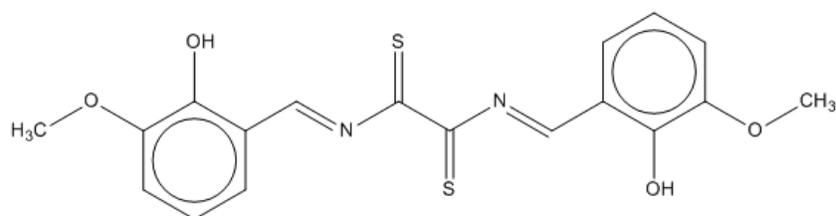


Figure 15: Structure du ligand *N,N*-bis((*E*)-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)dithiooxamide

Le Ligand *N,N*-bis((*E*)-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)dithiooxamide (HMET) est synthétisé à partir d'un mélange avec un rapport molaire 1 :2 de dithiooxamide (10^{-3} M) et ortho-vanilline ($2 \cdot 10^{-3}$) dans une solution aqueuse de NaOH (0.1 M, 30ml), le mélange est porté à reflux pendant deux heures, et laissé s'évaporer. Une poudre marron est formée.[14]

3 Synthèse du Complexe de Cuivre (II) dérivé du Ligand HMET

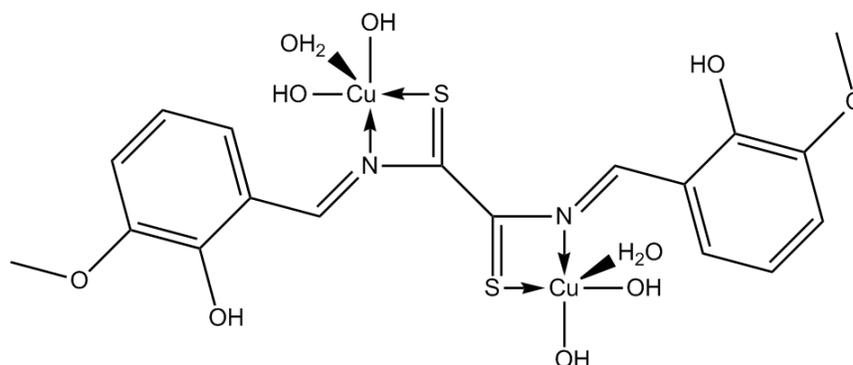


Figure 16: structure du complexe dérivé du Ligand HMET

Le complexe est synthétisée à partir un rapport molaire 1 :2 de Ligand HMET (10^{-4}) et l'acétate de cuivre mono-hydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ($2 \cdot 10^{-4}$) dans une solution aqueuse.

Sous agitation, une solution S_1 chaude du Ligand HMET était versé dans une solution S_2 contient le sel métallique. Le mélange est porté à reflux pendant deux heures et laissé s'évaporer. Une poudre marron est formée. [3]

4 Synthèse du Complexe du dithiooxamide

Le complexe est synthétisée à partir d'un rapport molaire 1 :1 de Dithiooxamide ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{N}_2$) (10^{-4} mol) et l'acétate de cuivre hydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (10^{-4} mol) dans l'eau en présence de quelques gouttes de l'acide acétique glacial. Un précipité apparaît immédiatement.[15]

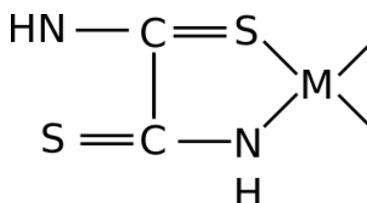


Figure 17: Structure du complexe dérivé de dithiooxamide[15]

5 Méthodes de caractérisation

Les méthodes de caractérisations utilisées dans notre présent travail sont: La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), la spectroscopie Infra- Rouge, la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie de masse.

5.1 Analyses spectrales

5.1.1 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une classe de spectroscopie qui est employée pour l'identification de composés . Elle est basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par l'échantillon. Chaque type de liaison (e.g. C=C; C=O; C-O) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite.[16]

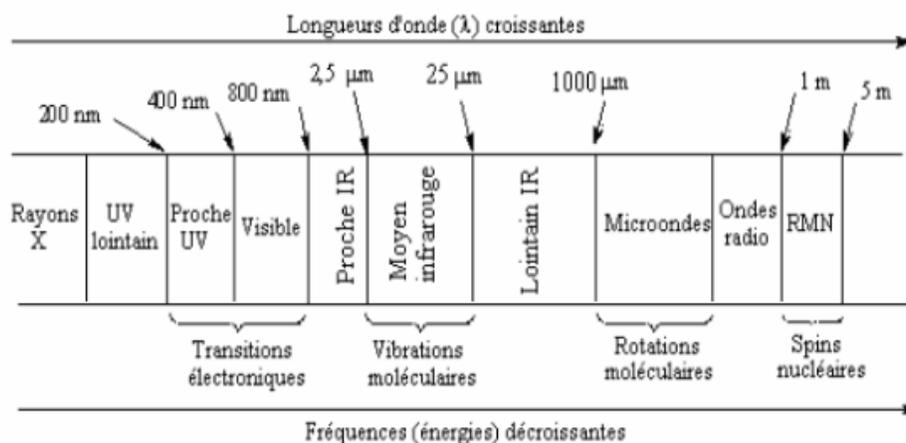


Figure 18: domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique

Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison. Les radiations infrarouges sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 12500 cm^{-1} à 10 cm^{-1} . Le domaine infrarouge est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, le moyen infrarouge $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ et le lointain infrarouge soit $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ (**Figure 18**).[16]

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés dans le domaine ($400 - 4000$) cm^{-1} à l'état solide sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 9800 à Transformé de Fournier (FTIR), au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen.

5.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (onde électromagnétique dont la fréquence est inférieure à 300 GHz) par un noyau atomique placé dans un champ magnétique fort. La spectroscopie RMN consiste à observer les transitions entre 2 niveaux d'énergie très proches d'un noyau soumis à un champ magnétique . Le signal d'un proton est donc caractérisé par son déplacement chimique δ (exprimé en ppm de la valeur du champ magnétique), qui dépend essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent) et des autres substituants portés par ce dernier et les atomes adjacents. La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques.[16]

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) du ligand a été réalisé sur l'appareil Bruker Ac 250FT dans le DMSO au centre d'analyse, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès (Maroc).

5.1.3 La spectroscopie UV-Visible

C'est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété de ces molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Domaine spectral

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- Visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- Proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à $665 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. [17]

Loi d'absorption de la lumière - loi de Beer-Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .

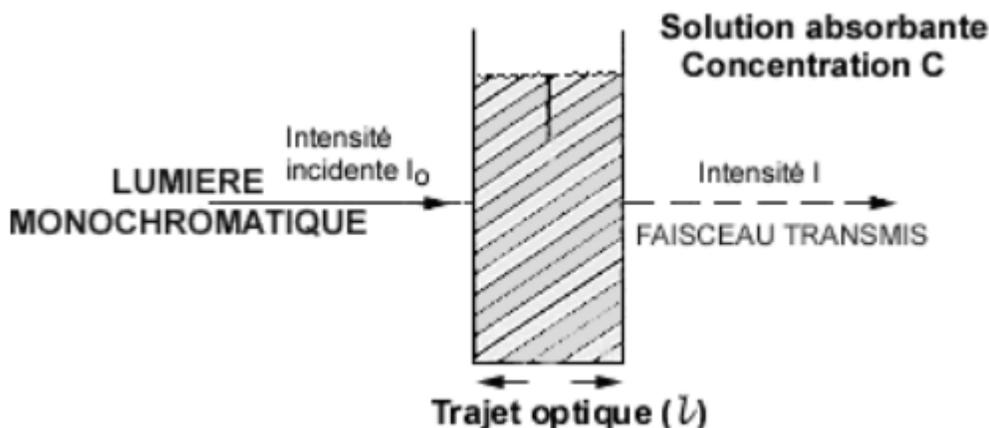


Figure 19: Schéma du principe de spectrophotomètre UV-visible.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle[17] :

$$I = I_0 e^{-klC}$$

- I_0 : est l'intensité de la lumière incidente
- I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- C : est la concentration des espèces absorbantes
- k : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{kl}{2.3} = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

- $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)
- $I/I_0 = T$ est la transmission
- $\% T$ est la transmittance

- ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log(T) = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation...).

Suivi de la cinétique d'une réaction chimique

Lorsqu'au cours d'une réaction chimique dont on veut étudier la cinétique de l'une des substances chimiques en solution, on peut par spectrophotométrie d'absorption suivre la concentration de cette substance (généralement colorée). Si cette substance est un réactif, l'absorbance de la solution diminue au cours du temps. Si au contraire, c'est un produit de la réaction, l'absorbance de la solution augmente au cours du temps.

5.1.4 Spectroscopie de masse par (ESI-MS)

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de déterminer la formule et la stœchiométrie de composés inorganiques ou organiques, solides, liquides ou gazeux. C'est une technique extrêmement sensible, sélective, reproductible, qualitative et quantitative. Elle repose sur la formation d'édifices pseudo-moléculaires chargés et la détermination de leur rapport m/z . L'analyse se déroule en trois étapes : les molécules sont d'abord ionisées, l'ion moléculaire formé se fragmente ensuite, et les ions fragments sont séparés par le système dispersif et recueillis sur le détecteur. Un spectromètre de masse se décompose en trois parties distinctes [16] :

- la source à l'intérieur de laquelle se font l'ionisation des molécules et la fragmentation des ions.
- le système dispersif où les ions sont séparés suivant leur rapport masse/charge,
- le détecteur qui mesure l'abondance relative de chaque ion.

5.2 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est la branche la plus ancienne de la chimie analytique organique. Si le principe de certaines méthodes n'a pas varié depuis plus d'un siècle, deux facteurs ont gouverné l'évolution des techniques :

- l'emploi des techniques micro-analytiques;
- l'automatisation des méthodes.

Les prises d'essai sont à l'échelle micro-analytique (1 à 3 mg). La minéralisation du composé organique est plus rapide et les conditions opératoires (telles que chauffage à température élevée, emploi des réactifs agressifs, explosion, etc.), sont moins dangereuses.

Actuellement, divers types d'appareils peuvent effectuer, sur une même prise d'essai de composé organique, le dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre. Ceci permet un dosage en série dont la durée est souvent inférieure à 15 minutes.

Les principes généraux de minéralisation et de détection pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote peuvent être décrits comme suit :

Dosage du carbone et de l'hydrogène : La substance est brûlée en présence d'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène. Le carbone est transformé en CO_2 et l'hydrogène en eau. Les adjuvants sont MnO_2 , CeO_2 . Les catalyseurs utilisés sont (AgMnO_4 , CrO_3) Les catalyseurs de contact sont en platine ou en palladium. Les produits formés sont dosés par CPG (chromatographie en phase gazeuse)

Le dosage de l'azote peut être effectué par la méthode de Dumas. C'est la méthode de référence applicable à toutes les molécules organiques azotées.

Elle repose sur le principe suivant dans lequel il y a destruction du composé à 800°C en présence de l'oxyde de cuivre avec formation de N_2 (gaz) et quelques molécules de N_xO_y . Les gaz sont entraînés par un courant de CO_2 . Leur passage sur du cuivre chauffé permet de réduire les N_xO_y en N_2 (gaz). La mesure du volume de N_2 après fixation de CO_2 et de H_2O sur absorbants appropriés permet de déterminer le pourcentage massique de l'azote.

Les analyses élémentaires du carbone, hydrogène et azote ont été effectuées sur l'analyseur Perkin Elmer 2400, au centre d'analyse CNRST, Rabat, Maroc.

6 Étude catalytique

6.1 Rappels et définitions

6.1.1 *Activité catalytique*

L'activité catalytique représente l'efficacité d'un catalyseur dans une réaction donnée. Cette activité peut être illustrée par différents moyens tels que la vitesse de formation du produit, la concentration d'activité catalytique, l'activité catalytique spécifique ou le nombre de rotations du catalyseur par unité de temps Turnover.

6.1.2 *Vitesse de formation du produit*

La vitesse d'une réaction chimique (catalysée ou non) est définie comme une variation de concentration par unité de temps[1] :

$$V = \frac{dC}{dt}$$

La variation de l'absorbance est proportionnelle à la concentration en produit formé dans le milieu réactionnel, elle est définie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

- A : est l'absorbance
- ε : est le coefficient d'extinction molaire, il s'exprime en l/mol/cm
- L : est le trajet optique de la cuve, en général égal à 1cm.
- C : est la concentration du produit formé (dans notre cas c'est l'o-quinone). La vitesse de la réaction est définie par l'équation 2 et s'exprime en mol/l/s.

$$V = \frac{\Delta A}{\Delta t} \frac{1}{\varepsilon \cdot L}$$

6.1.3 Concentration d'activité catalytique

La concentration d'activité catalytique (b) est définie par l'équation[1] :

$$b = \frac{\Delta A}{\Delta t} \frac{1}{\varepsilon \cdot L} \frac{V_{réa}}{V_{comp}} \cdot 10^6$$

- $V_{réa}$: est le volume du mélange réactionnel total
- V_{com} : est le volume du milieu contenant le complexe

La concentration d'activité catalytique 'b' s'exprime en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

6.1.4 Activité catalytique spécifique

L'activité catalytique spécifique (a), encore appelée catabilité spécifique, est la concentration d'activité catalytique d'un complexe divisée par la concentration massique du complexe lui-même, elle s'exprime en $\mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ [1] :

$$a = \frac{b}{m_c}$$

Avec m_c est la concentration massique du complexe : $m_c = M \cdot C$

- M : masse molaire du complexe (g/mol)
- C : concentration molaire du complexe (mol/l)

6.2 Techniques d'étude catalytique

La technique d'étude utilisée est la spectrophotométrie UV-visible, car elle permet de suivre la formation de la quinones en fonction du temps. En effet, les bandes caractéristiques de DTBC et o-quinone se situe à 400 nm avec un coefficient d'extinction molaire élevé ($\epsilon = 1900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) [13], et 390 nm avec un coefficient d'extinction ($\epsilon = 1600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)[1], respectivement.

6.3 Protocole expérimental

6.3.1 *L'oxydation in situ*

les manipulations ont été réalisées dans un mélange 90 % méthanol 10 % eau, solvant couramment utilisé du fait de la solubilité du ligand, catéchol et DTBC.

La concentration en DTBC et en catéchol sont de 10^{-1} mol , celle de ligand et les sels métalliques est de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. [1]

6.3.2 *L'oxydation avec des complexes isolés*

les manipulations ont été réalisées dans un mélange 90 % méthanol 10 % eau, solvant couramment utilisé du fait de la solubilité du catéchol. le mode de catalyse était hétérogène, car les complexes sont insolubles.

La concentration en DTBC est de 10^{-1} mol , avec 1 mg de complexe

Le suivi de la réaction s'effectue dans un spectrophotomètre « Mecasys – Optizen POP », au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen, dans des cuves en plastiques non fermé afin de permettre à l'oxygène de l'air de jouer son rôle dans le mécanisme catalytique [13], pendant une heure avec des mesures chaque 10 min.



Chapitre 3 : Résultats et discussions

Chapitre 3 : Résultats et discussion

1 Introduction

Un des objectifs de la chimie de coordination, est la synthèse de composés dont les propriétés reproduisent celles des molécules catalytiquement actives.

C'est à l'interface chimie-biologie que se place le travail que nous avons réalisé dans cette partie du mémoire. En effet le but poursuivi a été d'élaborer des supermolécules aptes à mimer l'action catalytique de certains métalloenzymes telle que la Catéchol Oxydase.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à la Caractérisation et l'étude de l'activité catalytique des ligands Dithiooxamide et de son dérivé HMET et leurs complexes du cuivre(II) synthétisés vis-à-vis du catéchol et du DTBC.

2 Caractérisation

2.1 Le ligand (HMET)

2.1.1 Isolation et caractérisation du ligand

La dithiooxamide, O-Vanilline, produits commerciaux, sont utilisés comme produits de départ dans la synthèse du ligand.

Le ligand HMET préparé dans notre présent travail a été isolé à l'état de solide. Il est stable à l'air, de point de fusion supérieur à 268 °C, sa caractérisation a été faite à partir d'analyse élémentaire et d'études spectrales.

Les propriétés physiques de ce ligand, sont rassemblées dans le tableau (1) suivant :

Tableau 1: Les propriétés physiques de ligand HMET

Ligand	formule	couleur	F°C	Solubilité					
				H ₂ O	MeOH	DMF	CHCl ₃	Acétone	DMSO
HMET	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	Marron	>268	S	INS	INS	INS	INS	INS

2.1.2 Résultats de l'analyse élémentaire du ligand HMET

Les résultats d'analyse élémentaire le Tableau suivant montrent que le ligand est pur.

Tableau 2: Les résultats d'analyse élémentaire du ligand HMET

Ligand HMET	% calculé, (% (Exp))		
	C	H	N
	55,6	4,1	7,2
	(55,0)	(3,9)	(7,5)

2.1.3 Résultats des études spectrales du ligand HMET

Analyse du spectre RMN ¹H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand HMET (**tableau 3**).

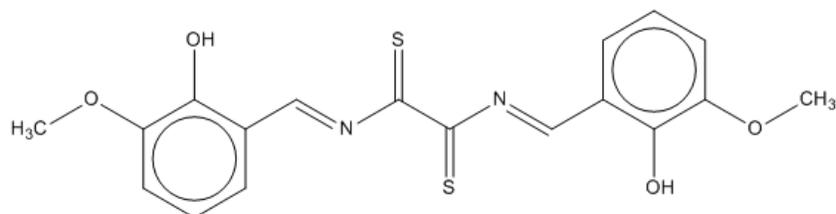


Figure 20: Structure du ligand *N,N*-bis((*E*)-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)dithioamide (HMET)

Tableau 3: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand HMET

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta\text{H}_{\text{CH}_3\text{-O}} = 3,81 \text{ ppm}$	$\delta\text{H}_{\text{Ar-OH}} = 4,7 \text{ ppm}$
$\delta\text{H}_{\text{N=CH}} = 8,38 \text{ ppm [3]}$	$\delta\text{H}_{\text{Ar-H}} = 6,9 \text{ ppm [3]}$

Le spectre RMN ^1H du ligand HMET, confirme cette structure par le signal du proton N=CH à 8,38 ppm [3], qui il est absent pour la DTO.

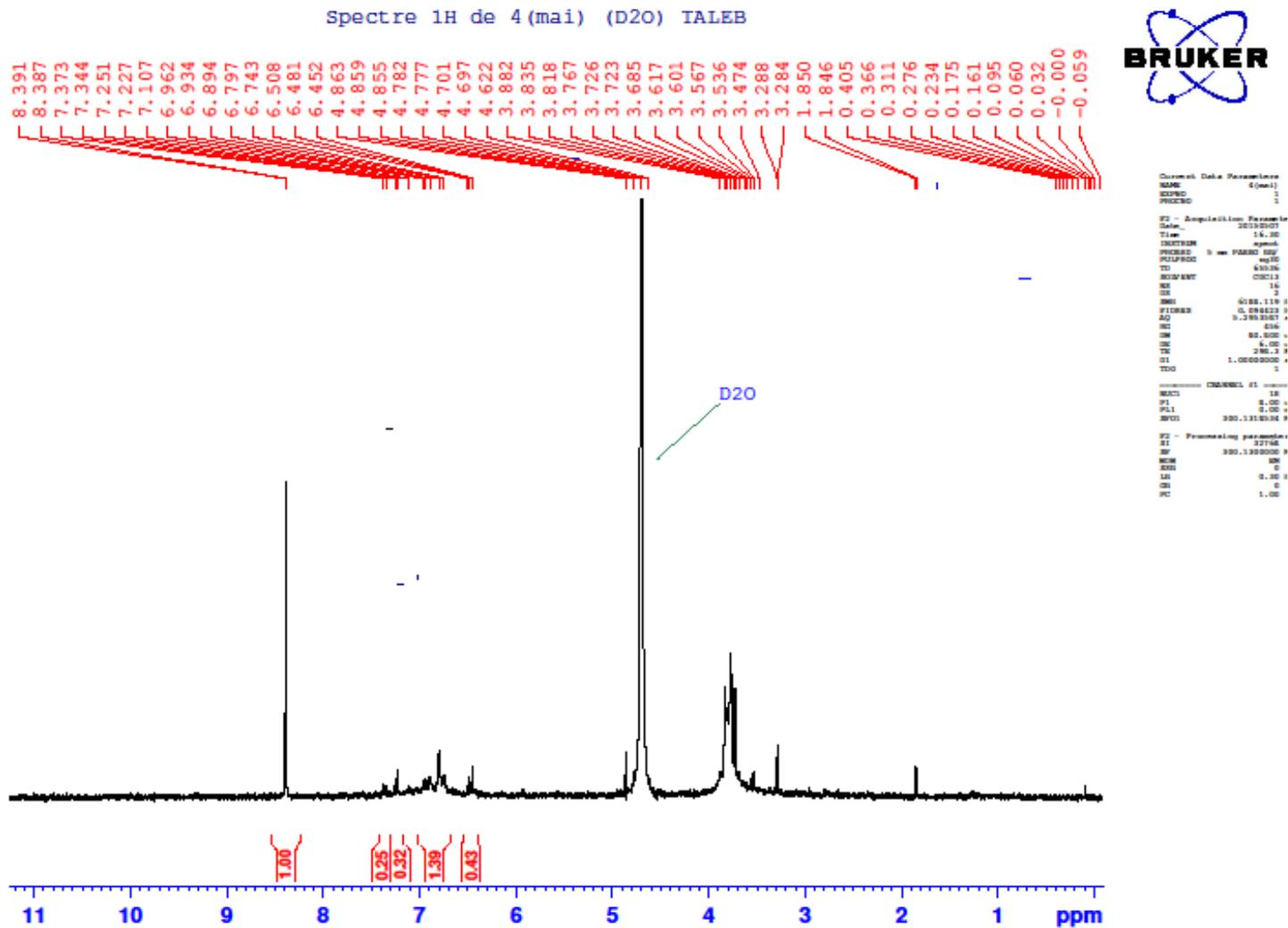


Figure 21: Spectre RMN du HMET

Analyse du spectre IR

Le spectre infrarouge du ligand HMET, à l'état solide, dans le KBr (**figure 22**) présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (4)

Tableau 4: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand HMET

Spectre infrarouge		
$\nu(\text{OH})$	3413	[18]
$\nu\text{C}=\text{N}$	1638	[18]
$\text{N}-\text{C}-\text{S}$	1217	[18]
	1110	
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1399	[3]
$\nu(\text{CH})_{\text{aromatique}}$	623	

La formation des fonctions (C=N) est mise en évidence par l'apparition de la bande d'absorption caractéristique de cette fonction respectivement à $1638.\text{cm}^{-1}$ qui est absente dans le spectre de la DTO[18].

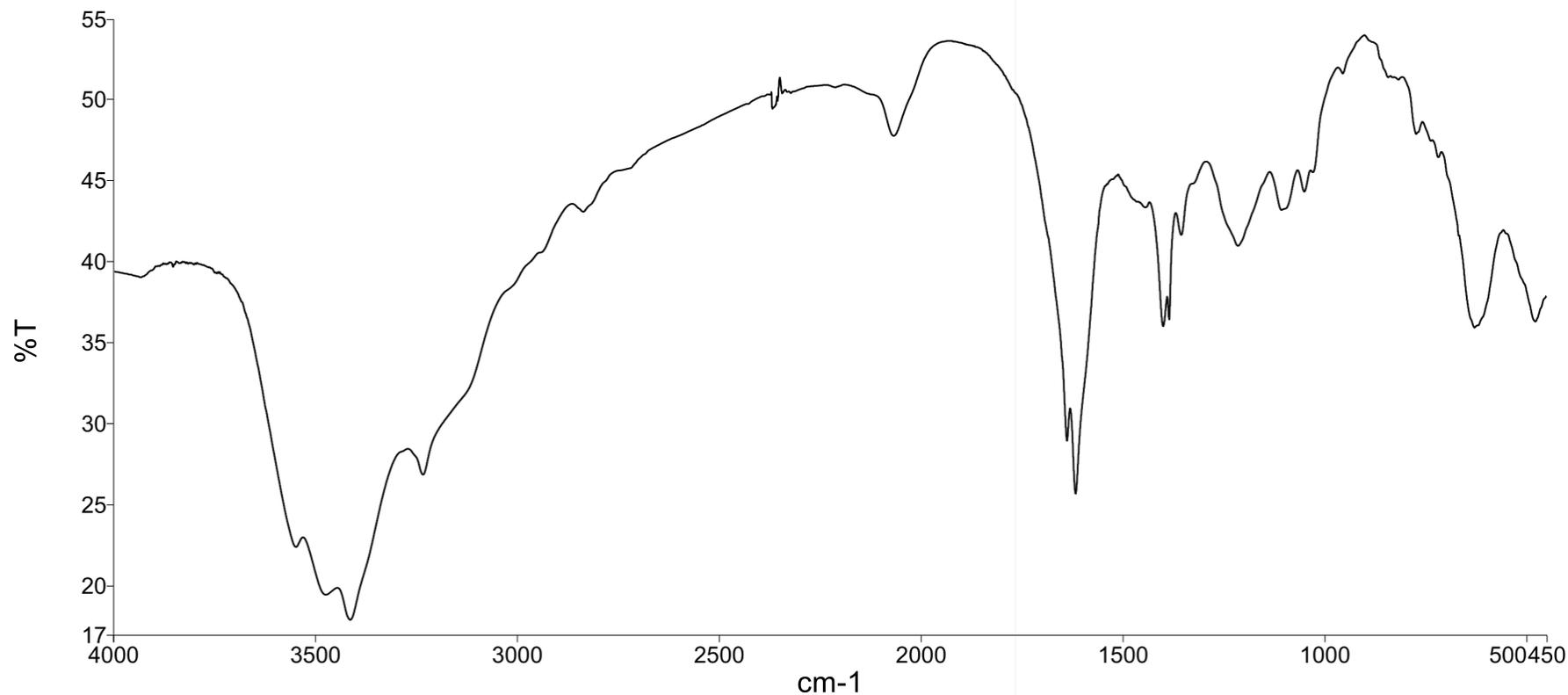
Le spectre IR de HMET présente une bande d'absorption large à 3413 cm^{-1} . elle est attribuée à $\nu(\text{OH})$ [18].

L'identification de la fonction dithiooxamide est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques 1217 et 1110 cm^{-1} attribuée à (N—C—S)[18] et une autre bande 1399 cm^{-1} attribuée à $\nu(\text{C}=\text{S})$ [3].

Les absorptions correspondant aux vibrations des liaisons C—H du cycle benzénique sont situées à 623 cm^{-1} .

Analyste
Date

Administrator
lundi 20 avril 2015 11:54



Administrator 74 Échantillon 074 Par Administrator Date lundi, avril 20 2015

Figure 22: Spectre IR du HMET

2.2 Le Complexe dérivé de HMET

2.2.1 Isolation et caractérisation du complexe

Le ligand HMET et l'acétate de cuivre(II) sont utilisés comme produits de départ dans la synthèse.

Le complexe du ligand HMET préparé dans notre présent travail a été isolé à l'état de solide. Il est stable à l'air, de point de fusion supérieur à 268 °C, sa caractérisation a été faite à partir de l'analyse élémentaire et de la spectroscopie infrarouge

L'insolubilité du complexe dans tous les solvants, ne nous a pas permis de faire d'autres analyses tels que la détermination du pourcentage du métal et la conductivité du complexe.

Les propriétés physiques de ce complexe, sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 5: Les propriétés physiques du complexe dérivé du ligand HMET

Complexe	formule	couleur	F °C	Solubilité					
				H ₂ O	MeOH	DMF	CHCl ₃	Acétone	DMSO
Complexe de HMET	$C_{18}H_{24}Cu_2N_2O_{10}S_2$	Marron[19]	>268	INS	INS	INS	INS	INS	INS

2.2.2 Résultats de l'analyse élémentaire du complexe dérivé du ligand HMET

Les résultats d'analyse élémentaire le Tableau suivant montrent que le ligand est pur.

Tableau 6: Les résultats d'analyse élémentaire du complexe dérivé du ligand HMET

Complexe de HMET $C_{18}H_{24}Cu_2N_2O_{10}S_2$	% calculé, % (Exp)		
	C	H	N
	34,89 (34,66)	3,90 (4,08)	4,52 (4,60)

2.2.3 Résultats des études spectrales du complexe dérivé du ligand HMET

Analyse du spectre IR

L'enregistrement du spectre IR, nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand HMET (**tableau 7**).

Le spectre infrarouge du complexe dérivé du ligand HMET, à l'état solide, dans le KBr (**figure 23**) présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (7)

Tableau 7: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe dérivé du ligand HMET

Spectre infrarouge		
$\nu(\text{OH})$	3413	[18]
$\nu\text{C}=\text{N}$	1638	[18]
$\text{N}-\text{C}-\text{S}$	1217	[18]
	1110	
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1399	[3]
$\nu(\text{CH})_{\text{aromatique}}$	623	
$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	520	[18]
$\nu(\text{Cu}-\text{S})$	479	[18]

La formation des fonctions (C=N) est mise en évidence par l'apparition de la bande d'absorption caractéristique de cette fonction respectivement à 1638 cm^{-1} qui étaient absentes dans la DTO[18].

Le spectre IR (**figure 23**) présente une bande d'absorption à 3413 cm^{-1} . étant large, elle est attribuée à $\nu(\text{OH})$ [18].

On note aussi la présence d'une bande de faible fréquence à 3650 cm^{-1} sur le spectre caractérisant la présence des ions hydroxy OH^- [20]

L'identification de la fonction dithiooxamide est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques 1217 et 1110 cm^{-1} attribuée à (N-C-S)[18] et une autre bande 1399 cm^{-1} attribuée à $\nu(\text{C}=\text{S})$ [3].

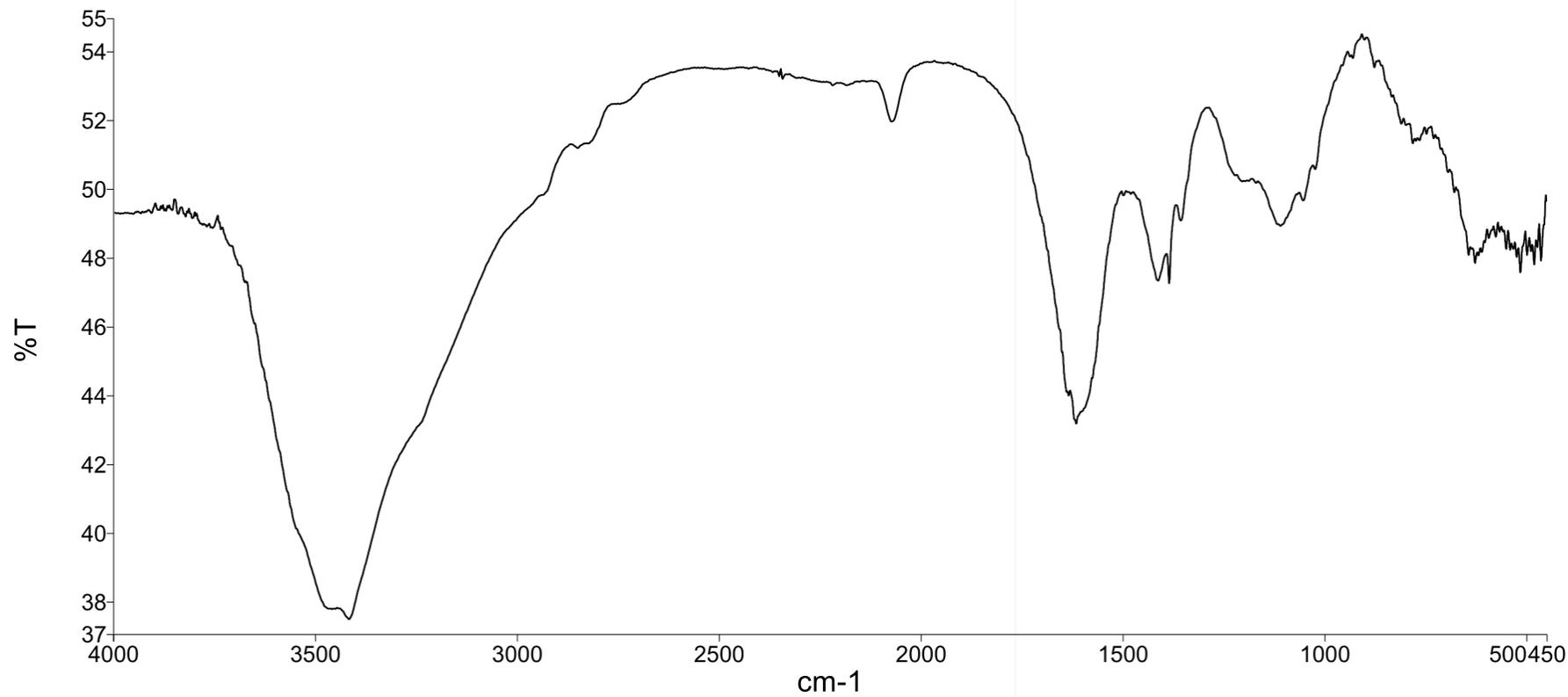
Les absorptions correspondant aux vibrations des liaisons C-H du cycle benzénique sont situées à 623 cm^{-1} .

La formation de complexe est mise en évidence par l'apparition des deux bandes d'absorption à 520 cm^{-1} . Celle-ci est attribuée à $\nu(\text{Cu-N})$, et 479 cm^{-1} attribuée à $\nu(\text{Cu-S})$ [18].

Le complexe contient une molécule de H_2O coordonnée au cuivre. La bande d'absorption associée aux vibrations d'élongation des groupements OH de ces molécules est observée à 3418 cm^{-1} [21][22].

Analyste
Date

Administrator
lundi 20 avril 2015 12:17



Administrator 76 Échantillon 076 Par Administrator Date lundi, avril 20 2015

Figure 23: Spectre IR du complexe de HMET

3 Étude Cinétique

3.1 La Catéchol Oxydase

les catéchols oxydases, qui sont omniprésents dans le règne végétal, ne catalysent que l'oxydation des catéchols en O-quinones correspondantes par l'oxygène moléculaire, sans présenter d'activité sur les monos phénols [1].

Lors de la réaction d'oxydation, le transfert des électrons du catéchol vers le cuivre (II) ne peut commencer qu'après formation d'un intermédiaire catéchololate entre le catéchol et le cuivre. La vitesse de la réaction dépend du potentiel redox ainsi que d'un ajustement stérique entre le substrat et le complexe. La vitesse est fortement diminuée lorsque des facteurs stériques ou électroniques ne sont pas compatibles [1].

3.2 Oxydation de Catéchol

3.2.1 Effet de sels métalliques sur l'oxydation de Catéchol

La figure (24) montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les 60 premières minutes de la réaction des sels métalliques de cuivre (II).

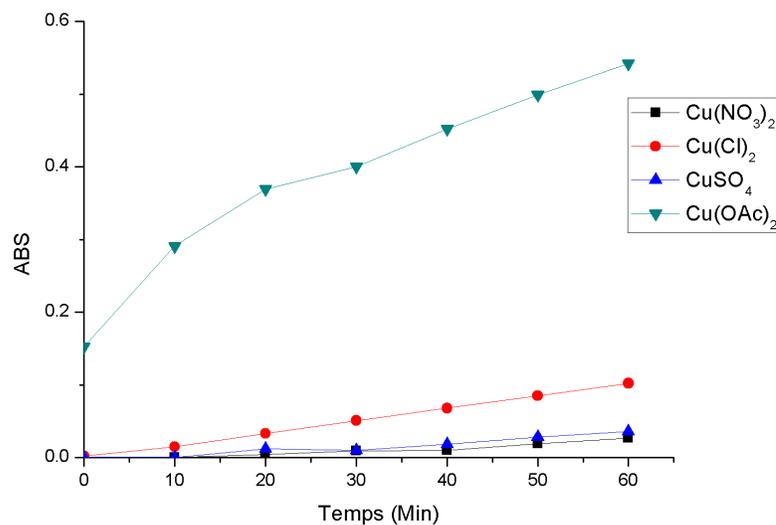


Figure 24: Effet de sels métalliques sur l'oxydation du Catéchol

Un examen des résultats d'évolution des absorbances des différents sels métalliques (**Figure 24**), montre que les acétates de cuivre donne les meilleurs résultats.

3.2.2 Etude de l'oxydation du catéchol par les complexes formés *in situ*

Les figures (25,26), représentent l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les 60 premières minutes de l'oxydation du catéchol *in situ* par les complexes du DTO et du HMET avec les sels métalliques de cuivre (II), le tableau ci-dessous montre les valeurs d'activités catalytiques.

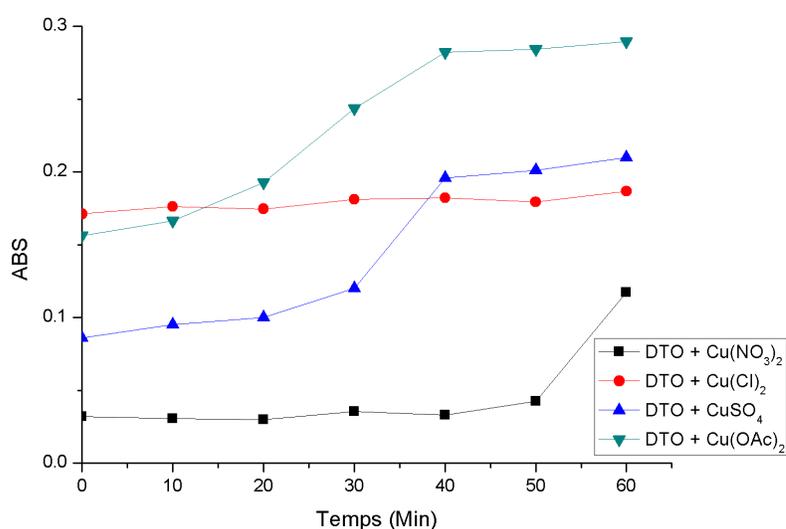


Figure 25: Étude de l'oxydation du catéchol *in situ*: cas du DTO

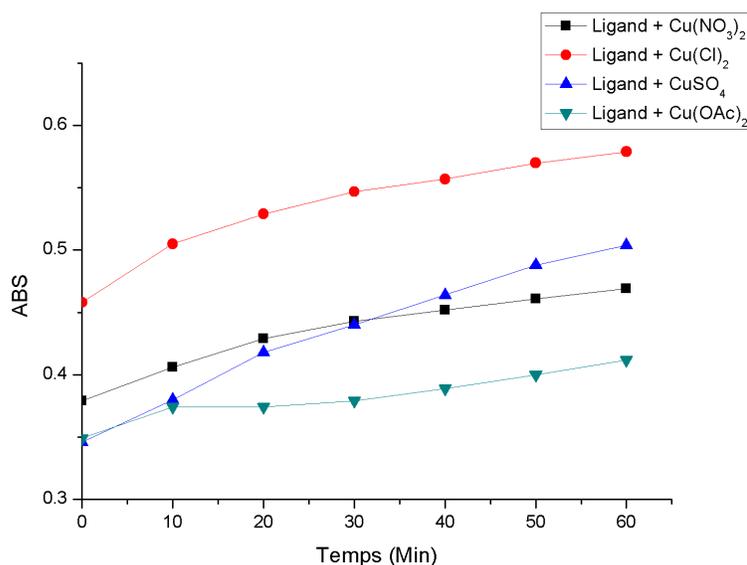


Figure 26: Étude de l'oxydation du catéchol *in situ*: cas de HMET

Tableau 8 : Vitesses d'oxydation du catéchol *in situ* ($\mu\text{mol. L}^{-1}. \text{min}^{-1}$).

Ligand/Sels	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CuCl_2	CuSO_4	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
DTO	0.888	0.162	1.29	1.38
HMET	0.937	1.26	1.64	0.656

Les résultats d'activité catalytique des complexes préparés avec le DTO (**tableau 8**), montrent des vitesses d'oxydation de $1.38 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les acétates, $1.29 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les sulfates, $0.162 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les chlorures et $0.888 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les nitrates. Ces valeurs expliquent l'efficacité de la réaction de catalyse avec du complexe formé avec les ions acétates.

En ce qui concerne l'activité catalytique du complexe formé par le ligand synthétisé HMET (**tableau 8**), les résultats montrent des vitesses d'oxydation de $0.656 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les acétates, $1.64 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les sulfates, $1.26 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les chlorures et $0.937 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les nitrates. Ces valeurs expliquent l'efficacité de la réaction de catalyse avec du complexe formé avec les ions sulfates.

Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet de l'encombrement stérique. En effet, dans le cas de la DTO, la molécule est petite et plane, donc l'acétate volumineux, peut se lier avec l'ion métallique pour former des liaisons faibles, qui peuvent être détruites après l'oxydation de la catéchol, cependant pour HMET, le ligand est volumineux, le groupement sulfate étant plus petit que l'acétate, peut former avec le métal une liaison relativement faible, par conséquent, peut être substitué facilement après oxydation catalytique.

L'activité catalytique dépend énormément du type de l'anion inorganique. En effet, la nature de l'anion affecte la géométrie des complexes de cuivre. Ce facteur contribue à expliquer la différence de la réactivité des différents complexes dans la réaction d'oxydation du catéchol en O-quinone [1].

3.2.3 Effet de l'oxydation du catéchol avec les complexes isolés du DTO et du ligand HMET

Dans cette étude, nous voulons faire une comparaison entre l'activité catalytique des complexes de cuivre (II) formés par le Ligand HMET et le DTO avec le même anion : Dans ce cas Acétate de cuivre (II).

La figure (27), montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les 60 premières minutes des complexes isolés à partir du ligand HMET et du DTO avec l'acétate de cuivre. Les valeurs d'activités catalytiques sont rassemblées dans le tableau (9).

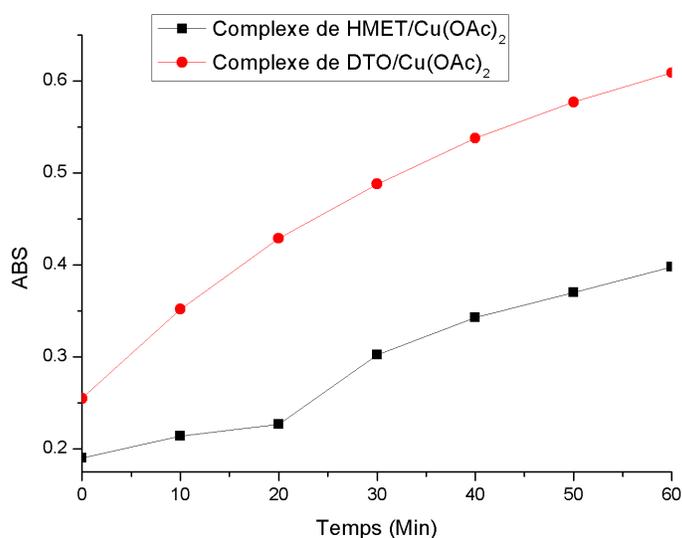


Figure 27: l'effet de l'oxydation de Catéchol avec complexes isolé de DTO et Ligand

Tableau 9 : Vitesses d'oxydation du catéchol avec les complexes isolé ($\mu\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Complexe	Complexe de DTO/Cu(OAc) ₂	Complexe de HMET/Cu(OAc) ₂
Vitesse	3.68	2.16

Les résultats d'activité catalytique du complexe isolé avec DTO (**tableau 9**), montrent une vitesse d'oxydation de $3.68 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, cependant pour le complexe isolé dérivé de HMET une vitesse d'oxydation égale a $2.16 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$.

L'étude cinétique de l'évolution de la vitesse de la réaction de l'oxydation du catéchol en o-quinone en présence des complexes isolés, montre un classement comparable à celui obtenu in situ (**tableau 8**) et une efficacité catalytique multipliée par un facteur de 2.6 pour le complexe dérivé de DTO, et un facteur de 3 pour le complexe dérivé de HMET par rapport à celle avec les complexes formés in situ.

Ce résultat peut être expliqué par l'effet de la quantité du complexe utilisée. En effet, la concentration du complexe préparé est supérieure à celle formée in situ, car le complexe existe au départ, alors que pour le deuxième cas, il se forme au cours du temps. Cependant la différence dans les valeurs est probablement dû à un gêne stérique qui diminue l'accessibilité du catéchol au cuivre lors de la réaction d'oxydation.

3.3 Oxydation du DTBC

3.3.1 Effet de sels métalliques sur l'oxydation de DTBC

La figure (28) montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les 60 premières minutes de la réaction des sels métalliques de cuivre (II).

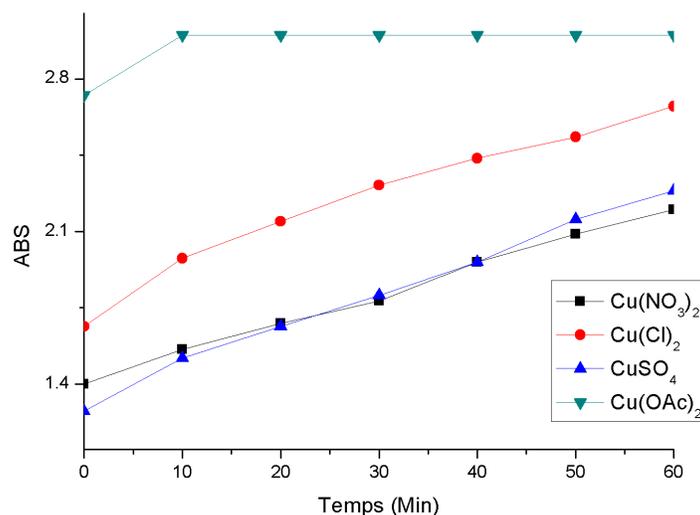


Figure 28: Effet de sels métalliques sur l'oxydation du DTBC

Un examen des résultats d'évolutions des absorbances des différents sels métalliques (**figure 28**), montre que les acétates de cuivre donne les meilleurs résultats.

3.3.2 Etude de l'oxydation du DTBC in situ

Les figures (29,30), représentent l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les 60 premières minutes de l'oxydation du DTBC in situ par les complexes du DTO et du HMET avec les sels métalliques de cuivre (II), le tableau en dessous montre les valeurs d'activités catalytiques.

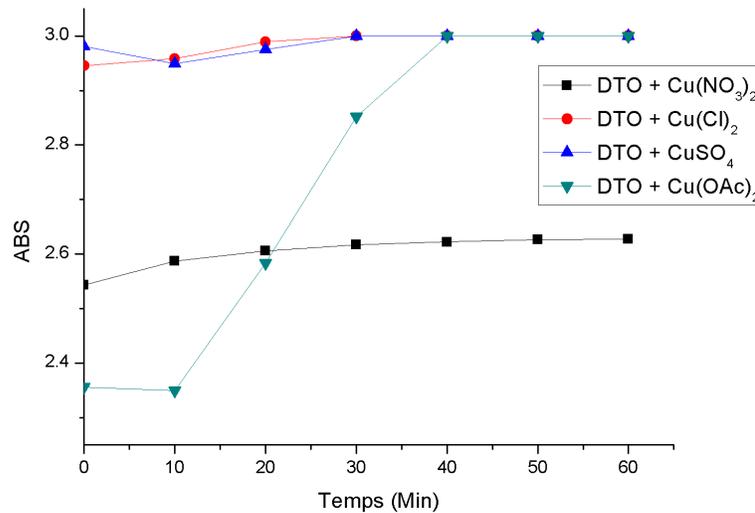


Figure 29: Étude de l'oxydation du DTBC in situ: cas de DTO

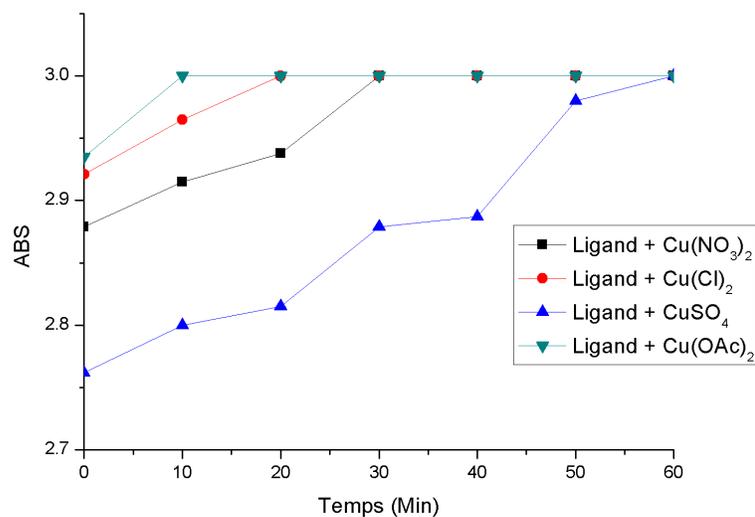


Figure 30: Étude de l'oxydation du DTBC in situ :cas de Ligand HMET

Tableau 10 : Vitesses d'oxydation du DTBC *in situ* ($\mu\text{mol. L}^{-1}. \text{min}^{-1}$).

Ligand/Sels	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CuCl_2	CuSO_4	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
DTO	0.736	0.964	3.33	6.52
HMET	2.12	2.07	2.08	3.42

Les résultats d'activité catalytique de DTO vis-à-vis des différents sels métalliques (**tableau 10**), montrent des vitesses d'oxydation de $6.52 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les acétates, $3.33 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les sulfates, $0.964 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les chlorures et $0.736 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les nitrates. Ces valeurs expliquent l'efficacité de la réaction de catalyse avec le DTO en présence des ions acétates.

Les résultats d'activité catalytique de HMET (**tableau 10**), montrent des vitesses d'oxydation de $3.42 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les acétates, $2.08 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les sulfates, $2.07 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les chlorures et $2.12 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les nitrates. Ces valeurs expliquent l'efficacité de la réaction de catalyse avec Le Ligand en présence des ions chlorures.

Les ions Cl^- et SO_4^{2-} forment des liaisons assez solides avec le cation et posent par conséquent un problème pour la coordination du substrat, ce qui explique la faible activité catalytique de ce type de complexe, cependant les ions CH_3COO^- et NO_3^- forment des liaisons relativement faibles avec l'ion métallique par conséquent, le substrat peut aisément se lier au métal en se substituant à l'anion CH_3COO^- faiblement lié.

L'activité catalytique dépend énormément du type de l'anion inorganique. En effet, la nature de l'anion affecte la géométrie des complexes de cuivre. Ce facteur contribue à expliquer la différence de la réactivité des différents complexes dans la réaction d'oxydation du DTBQ en DTB-O-quinone [1].

3.3.3 Effet de l'oxydation du DTBC avec les complexes isolé du DTO et ligand HMET

Dans cette étude, nous voulons faire une comparaison entre l'activité catalytique des complexes de cuivre (II) formés par le Ligand et le DTO pour le même anion : Dans ce cas Acétate de cuivre

La figure (31), montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les 60 premières minutes pour les complexes isolés dérivés du ligand et du DTO avec l'acétate de cuivre tandis que les valeurs d'activités catalytiques sont rassemblées dans le tableau (11).

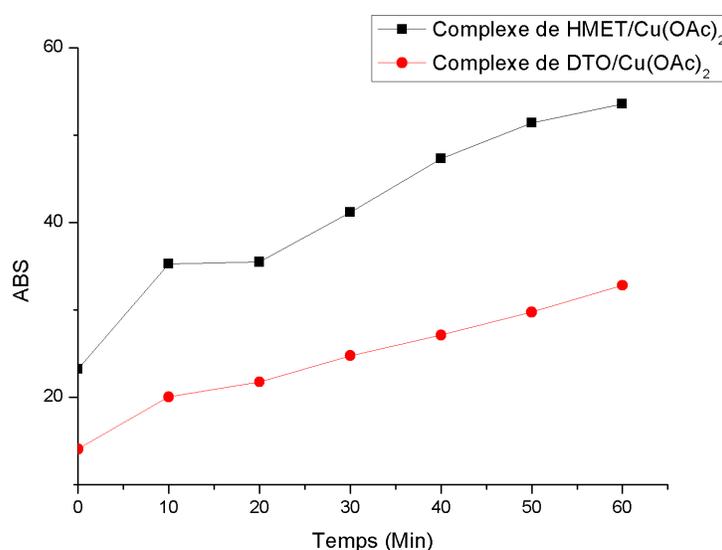


Figure 31: Effet de l'oxydation du Catéchol avec les complexes isolés du DTO et HMET

Tableau 11 : Vitesses d'oxydation du catéchol avec les complexes isolés ($\mu\text{mol. L}^{-1}. \text{min}^{-1}$).

Complexe	Complexe DTO/Cu(OAc) ₂	Complexe HMET/Cu(OAc) ₂
Vitesse	16.4	26.6

Les résultats d'activité catalytique du complexe isolé avec DTO (tableau 11), montre une vitesse d'oxydation de $16.4 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, cependant pour le complexe isolé dérivé de HMET une vitesse d'oxydation égale a $26.6 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$.

L'étude cinétique de l'évolution de la vitesse de la réaction de l'oxydation du DTBC DTBQ en présence des complexes isolés, montre un classement comparable à celui obtenu in situ (**tableau 10**) et une efficacité catalytique multipliée par un facteur de 2.5 pour le complexe dérivé de DTO, et un facteur de 7.8 pour le complexe dérivé de HMET par rapport à celle avec les complexes formés in situ.

pour les mêmes raisons cités au par avant, Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet de la quantité du complexe utilisée. En effet, la concentration du complexe préparé est supérieure à celle formée in situ, car le complexe existe au départ, alors que pour le deuxième cas, il se forme au cours du temps. Cependant la différence dans les valeurs est probablement dû à un gêne stérique qui diminue l'accessibilité du catéchol au cuivre lors de la réaction d'oxydation.



Conclusion

Conclusion

Nous avons conçu et préparé un nouveau catalyseur capable de reproduire la réaction enzymatique, en nous inspirant de métallo-enzymes (catalyse biomimétique et bioinspirée). Notre objectif dans ce mémoire était d'évaluer sa performance catalytique dans l'oxydation du catéchol et du DTBC

Deux méthodes distinctes ont été suivies pour faire cette étude :

- En utilisant des complexes de cuivre(II) formés in situ, ce qui nous a permis de varier plus facilement la nature des ligands et des anions.
- En utilisant des complexes de cuivre(II) isolés.

Les résultats obtenus montrent que nos complexes présentent une activité catalytique dans l'oxydation du catéchol et DTBC dans des conditions très douces à une température de 25°C en utilisant comme oxydant l'oxygène de l'air.

L'activité catalytique de nos complexes dépend de plusieurs facteurs :

- La structure des ligands et complexes qui est un facteur déterminant pour l'approche du catéchol dans l'étape de formation de ponts avec les centres de cuivre. Un environnement encombrant défavorise l'approche du substrat et par suite diminue la vitesse de catalyse.
- La nature du contre-ion joue un rôle très important dans l'activité catalytique des complexes, les anions qui se lient fortement avec le cuivre ne peuvent pas être déplacés facilement par le substrat, ce qui diminue l'activité catalytique.

L'activité catalytique de nos complexes synthétisés est meilleure que celle préparés in situ qui atteint un facteur de $26,60 \mu\text{mol}/\text{l}^1/\text{min}^1$ qui est dû à la concentration et la pureté des complexes. La formation de sous-produits dans le cas des complexes in situ, peut désactiver le catalyseur et impliquer une diminution de la performance catalytique.

L'ensemble des résultats obtenus représentent une contribution à la compréhension du fonctionnement des systèmes cuivriques en catalyse d'oxydation du catéchol et du DTBC. Nous avons étudié la capacité de nos catalyseurs à participer à l'oxydation du catéchol en O-quinone et DTBC en DTBQ pour mettre en évidence la relation structure-activité. La différence d'activité observée au cours de la réaction d'oxydation peut s'expliquer par la structure des complexes qui est un facteur déterminant dans l'accès du substrat et de l'oxygène au site actif, mais elle exige encore des études complémentaires qui ne font pas partie de cette étude.

Nos résultats démontrent la viabilité de notre approche et confirment que les complexes à cuivre ont un avenir prometteur dans le domaine de la catalyse biomimétique.

Références

- [1] Imane, B. (2014). *Synthèse, Caractérisation, Tests Catalytiques et Étude de L'inhibition de la Corrosion d'un Acier Par des Composés Dérivés de L'histamine en Milieu Acide Chlorhydrique*, Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen
- [2] Kanekar, C. R. and CASEY, A. T. (1969). *The paramagnetism of Nickel complexes of Dithiooxamide and its derivatives*, J. inorg, nucl. Chem. 31 : 3105 - 3112.
- [3] Chohan, Z. H. and Rauf, A. (1992). *Studies on Biologically Active Complexes of Cobalt(II) and Nickel(II) With Dithiooxamide-Derived Ligands*, J. Inorg. Biochem. 46 : 41-48.
- [4] S. S. Rahangdale A. B. Zade, W. B. G. (2008). *Terpolymer Resin II: Synthesis, Characterization, and Ion-Exchange Properties of 2,4-Dihydroxyacetophenone– Dithiooxamide–Formaldehyde Terpolymers*, J. Appl. Polym. Sci. 108 : 747–756.
- [5] David B.Oslon Robert J. Lokken, R. A. M. J. M. F. (1991). *Preparation of monosubstituted Dithiooxamide compounds*, .
- [6] Castifieiras, A. and Maria Consuelo F. Vidal, R. C. (1995). *Dinuclear complexes of cobalt(II) with N,N'-substituted dithiooxamides derived from α -aminoacids*, Transition Met. Chem. 20 : 477-480.
- [7] S. Dutta, A. K. D. (2007). *Synthesis, Characterization, and Application of a New Chelating Resin Functionalized with Dithiooxamide*, J. Appl. Polym. Sci. 103 : 2281–2285.
- [8] M. Fujishima Y. Nagao, R. I. S. K. H. K. (2003). *Substituent effect on the magnetic properties of copper coordination polymers with dithiooxamide and N,N 0 -bis-(hydroxyethyl)dithiooxamide*, Synth. Met. 133–134 : 433–435.
- [9] A. Castinãeiras M. C. F. Vidal, J. R. R. S. A. M. J. N. J. M. T. (2001). *Synthesis, Characterization, and Magnetic Behaviour of Dinuclear Nickel(II)Complexes of N,N'-Substituted Dithiooxamides derived from α -Amino Acids*, Z. Anorg. Allg. Chem. 627 : 1553-1559.
- [10] Wasudeo B. Gurnule, S. S. K. (2012). *Analytical Applications of Newly Synthesized Copolymer Resin Derived from p-Aminophenol, Dithiooxamide, and Formaldehyde*, J. Appl. Polym. Sci. 123 : 1421–1427.
- [11] P.J. Werkman A. Schasfoort, R. W. A. S. (1998). *Langmuir–Blodgett films of a polymerisable N, N'-disubstituted dithiooxamide coordination compound*, Thin Solid Films 323 : 243–250.
- [12] I. S. Puzyrev A. S. Kholmogorova, L. K. N. A. V. M. and Pestov, A. V. (2014). *Synthesis of Sorption Materials Based on Dithiooxamidate Aminopropyl Polysiloxane*, Russ. J. Appl. Chem. 87 : 715–719.

- [13] TOUNSI, N. (2006). *Synthèse et étude des propriétés complexantes de ligands dérivés des acides lactique et tartrique. Application a la réaction d'oxydation du catéchol*, Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [14] Zeliyha C ,elik Mustafa Gülfen, A. O. A. (2010). *Synthesis of a novel dithiooxamide-formaldehyde resin and its application to the adsorption and separation of silver ions*, J. Hazard. Mater. 174 : 556–562.
- [15] Luciano Antolini, L. M. G. C. P. (1976). *Apparent formation constants of dithiooxamide and substituted dithiooxamide complexes of cobalt(ii, iii), nickel(h) and copper(ii) in strongly acidic media*, Anal. Chim. Acta 83 : 337-342.
- [16] Benayad, H. (2013). *Synthèse, Caractérisation et Application dans l'Environnement d'un Nouveau Ligand, dérivé de la Thiosemicarbazone*, .
- [17] Abdelhak, H. (2013). *Synthèses et Caractérisations des Ligands, Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux*, .
- [18] Farah M.I. Al-Samraiy Ayad H. Jassim, B. R. J. M. (2007). *Synthesis and Ab Initio Study of some Biologically Important Thioamide Derivatives; Part I: Dithiooxamide, Di(n-propyl)-Dithiooxamide and their Copper(II), Nickel(II) and Pd(II) Complexes*, Eur. J. Sci. Res. 19 : 38-57.
- [19] Alfonso Oliva Aurora Molinari, C. A. and Flores, M. F. (2006). *Copper(ii) complex with the tetradentate ligand 1,5-bis(4-dithiocarboxylate-1-dodecyl-5-hydroxy-3 methylpyrazolyl)pentane. liquid-liquid extraction study*, J. Chil. Chem. Soc. 51 : 865-867.
- [20] Zang, Z. (1994). Thèse de doctorat , Université de Toulouse III.
- [21] L.J. Boucher, S. (1975). *Manganese-Schiff base complexes. VI. Synthesis and spectroscopy of aquo[N,N'-ethylenebis(4-sec-butylsalicylaldiminato)]manganese(III) perchlorate and mu.-dioxo-bis[N,N'-ethylenebis(4-sec-butylsalicylaldiminato)]dimanganese(IV) and related N,N'-trimethylenebis(4-sec-butylsalicylaldimine) complexes*, Inorg. Chem 14 : 1289-1294.
- [22] Nakamoto, K., 1986. , " *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*",. Willey, New York, .

الخلاصة

الهدف من العمل في هذه المذكرة هو إعداد جذور ومعقدات النحاس Cu^{II} من مشتقات الديثيوأوكساميد من أجل دراسة نشاطهم التحفيزي. أظهرت الدراسة الحركية لأكسدة الكاتكول و 3,5 ديتيرسيو بيوتيل كاتيكل، أن المعقدات التي تشكلت في الموقع ، فضلا عن تلك المعزولة هي محفزات تفاعل جيدة.

الكلمات المفتاحية: جذر، معقد، ديثيوأوكساميد، كاتيكل

Résumé

Les travaux réalisés dans cette mémoire a été entrepris dans le but de préparer et de caractériser de nouveaux ligands et complexes de cuivre(II) dérivés de dithiooxamides dans le but d'étudier leur activité catalytique.

L'étude cinétique de l'oxydation du catéchol et 3,5 dithertiobutylcatechol (DTBC), a montré que les complexes formés in situ ainsi que ceux isolés sont de bons catalyseurs.

Mots clés : Ligand, complexe, dithiooxamide, catéchol

Summary

The aim of this study is to prepare and characterize new ligands and copper(II) complexes derivatives of dithiooxamide in order to study their catalytic activities

The kinetic study of the oxidation of catéchol and 3,5 dithertiobutylcatechol showed that the complexes formed in site as well as those isolated are good catalysts.

Key words : Ligand, complex, dithiooxamide, catechol