



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Par :

M^{me} YEBDRI SIHAM épouse TAHAR

Sur le thème

**Synthèse, caractérisation et étude des capacités catalytiques de
nouveaux ligands amides avec des métaux de transition :
Application à l'oxydation du 3,5-dithertiobutylcatéchol.**

Soutenue publiquement le 29/02/ 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr TABTI Boufeldja	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} DJAAFRI Fatiha	Professeur	Université d'Oran	Examinateur
M ^{me} ZIZI Zahia	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes	Examinateur
M ^r ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
M ^{me} LOUHIBI Samira	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

DÉDICACES

A la mémoire de mon beau-père

A mes parents

A mon époux

A mes filles Bouchra et Amira

A mes sœurs Sabrina et Lamia

A ma belle-mère, mes beaux frères et mes belles sœurs

A mes neveux et mes nièces

***"La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information."
Albert Einstein***

REMERCIEMENTS :

Je tiens avant toute chose, à remercier *DIEU* et à lui rendre grâce, pour la force et le courage qu'il m'a donné et qui m'ont permis de surmonter toutes les embûches rencontrées durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

La réalisation d'un tel travail n'aurait jamais été possible sans le soutien moral et affectif de mes chers parents. Etre leur fille est ma plus grande chance. Je ne saurai les remercier pour leur appui et leur dévotion et je leur dédie ce travail, en témoignage de mon amour et ma reconnaissance.

Les travaux réalisés dans cette thèse ont été effectués au *Laboratoire de Chimie inorganique et environnement (LCIE)*, à l'université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction du Professeur *LOUHIBI Samira*.

S'il m'est donné de présenter ce mémoire, c'est à elle que je suis redevable. Ses précieux conseils et la rigueur scientifique dont elle fait preuve m'ont guidé, durant ces années d'apprentissage à la recherche. Je la remercie également pour la formation qu'elle m'a transmise, pour son investissement et ses conseils éclairés tout au long de la rédaction de ce mémoire. Veuillez trouver ici, Mme. *LOUHIBI*, le témoignage de ma profonde et sincère reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements et ma gratitude à :

- Pr. TABTI Boufeldja
- Pr. DJAAFRI Fatiha
- Pr. ZIZI Zahia
- Pr. ABDERRAHIM Omar

Pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de juger, et pour avoir honoré de leur présence le jury de cette thèse. Leurs remarques et leurs fructueux commentaires sur ce travail seront autant de pistes à exploiter dans l'avenir.

Je tiens à remercier M^r.NEHAR Kheireddine Oussama pour toute l'aide qu'il m'a apporté.

Je remercie également M^r.BOUZIANI Mohammed pour la réalisation des spectres infrarouge.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble de mes collègues, des plus anciens aux plus actuels ainsi que toutes les personnes que j'ai côtoyées au laboratoire, pour leur aide, leur soutien, leur bonne humeur et leur gentillesse.

Mes derniers remerciements – et non les moindres – vont enfin à mon époux **TAHAR Abdelillah**, " *mon autre moitié* " ! Sans lui, la vie n'aurait jamais eu pour moi autant de saveur ni d'agréments, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de l'université. Je lui dois énormément et lui suis reconnaissante pour son soutien, sa compréhension et sa présence à mes cotés, pendant les périodes les plus difficiles qui ont émaillé la réalisation de ce modeste travail. Un grand Merci à toi pour ton soutien inconditionnel ; que ferai-je sans toi mon cher !

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abs	Absorbance
Bu	Butyl
°C	Degré Celsius
CO	Catéchol Oxydase
Cu(AcO) ₂	Acétate de cuivre(II)
DTBC	Ditertiobutylcatéchol
DTBQ	Diteriobutylquinone
d	doublet
équiv	équivalent
E	enzyme
EN	ethylènediamine
Et	ethyle
IR	Infrarouge
K _M	Constante de Michaelis
K _{cat}	Constante de dissociation
K _i	Constante d'inhibition
L	Ligand
M	Métal
Me	Méthyle
MeOH	Méthanol
O	Ortho
q	Quadruplet
Rdt	Rendement
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RMN ^{1H}	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ^{13C}	Résonance magnétique nucléaire du carbone13
RX	Rayons X
TA	Triéthylamine
tBu	Tertiobutyl
TYR	Tyrosinase
S	Substrat
s	Singulet
UV	Ultra-violet
Vis	Visible
V ₀	Vitesse initiale
V _{max}	Vitesse maximale
δ	Déplacement chimique d'un atome

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES AMIDES ET LEURS COMPLEXES	
Figure 1	Structure de peptides
Figure 2	Structure d'amide
Figure 3	Sous classe des amides
Figure 4	Préparation des amides
Figure 5	Les sites de protonation des amides
Figure 6	Basicité de l'atome d'azote
Figure 7	Tautomérie iminol amide
Figure 8	Liaisons hydrogènes dans le cas des fibres
Figure 9	Structure des ligands
Figure 10	(1) tétradenté (2) pentadenté (3) hexadenté
Figure 11	Forme tautomère d'acrylamide
Figure 12	(a) 2,2',2'',2'''-(éthane-1,2-diylbis(azanetriyl))tétraacétamide, (b) 2,2',2'''-nitrilotriacétamide
Figure 13	Structure des ligands types 1 et 2
Figure 14	Structure du ligand ADPH
Figure 15	Synthèse du complexe d'oxovanadium (IV)
Figure 16	Structure du ligand N,N'-(3,3'-(méthylazanediyl)bis(propane-3,1-diyl)bis(2-hydroxy-3-méthoxybenzamide))
Figure 17	Structure du ligand N, N'-di (5-isophtalyl) biphényle-4 4'-dicarboxamide
Figure 18	Synthèses des complexes $L^{tBu}Fe^{II}(NHR)$, $L^{Me}Fe^{II}(NHAr)$
Figure 19	Catécholase
Figure 20	Exemple du site actif type 3
Figure 21	Mécanisme proposé de l'oxydation du catéchol
Figure 22	Mécanisme radical de l'oxydation du catéchol
Figure 23	Structure des ligands L_1-L_3
Figure 24	Structure des ligands pyrazoliques

Figure 25	Structure de N,N-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl)amines (type 1) et N,N-bis(1,5-diméthylpyrazol-3-ylméthyl)amines (type 2)
Figure 26	Structure du ligand L_x
Figure 27	Structure des ligands pyrazoliques symétriques
Figure 28	Structure des ligands L_1-L_7
Figure 29	Structure des ligands L_1-L_4
Figure 30	Structure des ligands L_1-L_6
Figure 31	Représentation de V_o en fonction des concentrations en substrat [S]
Figure 32	Représentation de Lineweaver-Burk

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS

Figure 1	Structure de L_1
Figure 2	Structure de L_2
Figure 3	Structure de L_3
Figure 4	Structure de L_4
Figure 5	Structure de L_5

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure 1	Voie de réaction proposée pour l'obtention de cristaux d'imidazole zwitterionique
Figure 2	Spectre d'absorption dans le Nujol et dans le Méthanol (a) : L_1 , (b) : L_2 , (c) : L_3 , (d) : L_4 , (e) : L_5
Figure 3	Représentation ORTEP de l'unité cristalline L_1
Figure 4	Diagramme d'empilement cristallin : liaisons hydrogènes intramoléculaires (N-H...O) en pointillés bleus avec formation d'anneaux et intermoléculaires (N-H...O et Ar-O-H...O) en pointillés bleus et (H-N...O) en pointillés rouges
Figure 5	Structure moléculaires des cristaux L_2 . Seul le contenu des unités asymétriques sont numérotées
Figure 6	Couches alternées en zigzag parallèles au plan (100) de L_2 vues par l'axe c montrant les liaisons hydrogène [O-H...O et N-H...O] sous forme de pointillés.
Figure 7	Représentation ORTEP du monocristal L_5
Figure 8	Projection de la maille cristalline. Diagramme d'empilement cristallin : liaisons hydrogènes intramoléculaires (O-H...O) et intermoléculaires (N-H...O et Ar-O-

	H...O)
Figure 9	Représentation ORTEP du cristal Q avec une probabilité à 50%
Figure 10	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 10^{-2}M$
Figure 11	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 2.10^{-2}M$
Figure 12	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 3.10^{-2}M$
Figure 13	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 4.10^{-2}M$
Figure 14	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 5.10^{-2}M$
Figure 15	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 6.10^{-2}M$
Figure 16	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 7.10^{-2}M$
Figure 17	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 10^{-2}M$
Figure 18	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 2.10^{-2}M$
Figure 19	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 3.10^{-2}M$
Figure 20	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 4.10^{-2}M$
Figure 21	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 5.10^{-2}M$
Figure 22	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 6.10^{-2}M$
Figure 23	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 7.10^{-2}M$
Figure 24	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[DTBC] = 10^{-2}M$
Figure 25	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[DTBC] = 2.10^{-2}M$

Figure 26	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[\text{DTBC}] = 3.10^{-2}\text{M}$
Figure 27	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[\text{DTBC}] = 4.10^{-2}\text{M}$
Figure 28	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[\text{DTBC}] = 5.10^{-2}\text{M}$
Figure 29	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[\text{DTBC}] = 6.10^{-2}\text{M}$
Figure 30	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[\text{DTBC}] = 7.10^{-2}\text{M}$
Figure 31	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[\text{DTBC}] = 10^{-2}\text{M}$
Figure 32	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[\text{DTBC}] = 2.10^{-2}\text{M}$
Figure 33	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[\text{DTBC}] = 3.10^{-2}\text{M}$
Figure 34	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[\text{DTBC}] = 4.10^{-2}\text{M}$
Figure 35	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[\text{DTBC}] = 5.10^{-2}\text{M}$
Figure 36	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[\text{DTBC}] = 6.10^{-2}\text{M}$
Figure 37	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[\text{DTBC}] = 7.10^{-2}\text{M}$
Figure 38	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 10^{-2}\text{M}$
Figure 39	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 2.10^{-2}\text{M}$
Figure 40	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 3.10^{-2}\text{M}$
Figure 41	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 4.10^{-2}\text{M}$
Figure 42	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 5.10^{-2}\text{M}$
Figure 43	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 6.10^{-2}\text{M}$

Figure 44	Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[DTBC] = 7.10^{-2}M$
Figure 45	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_1 avec l'acétate de cuivre (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 46	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_2 avec l'acétate de cuivre (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 47	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_3 avec l'acétate de cuivre (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 48	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_4 avec l'acétate de cuivre (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 49	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_5 avec l'acétate de cuivre (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 50	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_1 avec l'acétate de cobalt (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 51	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_2 avec l'acétate de cobalt (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 52	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_3 avec l'acétate de cobalt (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 53	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_4 avec l'acétate de cobalt (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 54	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_5 avec l'acétate de cobalt (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 55	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_1 avec l'acétate de manganèse (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 56	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_2 avec l'acétate de manganèse (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 57	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_3 avec l'acétate de manganèse (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 58	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_4 avec l'acétate de manganèse (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 59	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_5 avec l'acétate de manganèse (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 60	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_1 avec l'acétate de nickel (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 61	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_2 avec

	l'acétate de nickel (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 62	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_3 avec l'acétate de nickel (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 63	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_4 avec l'acétate de nickel (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 64	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_5 avec l'acétate de nickel (II) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 65	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_1 avec l'acétate de gadolinium (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 66	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_2 avec l'acétate de gadolinium (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 67	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_3 avec l'acétate de gadolinium (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 68	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_4 avec l'acétate de gadolinium (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 69	Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> de L_5 avec l'acétate de gadolinium (III) au cours du temps. a)(300-500), b)(500-750)
Figure 70	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 dans MeOH
Figure 71	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 dans MeOH/H ₂ O (2 :1)
Figure 72	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 dans l'acétonitrile
Figure 73	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 dans MeOH
Figure 74	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 dans MeOH/H ₂ O (2 :1)
Figure 75	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 dans l'acétonitrile
Figure 76	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 dans MeOH
Figure 77	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 dans MeOH/H ₂ O (2 :1)
Figure 78	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 dans l'acétonitrile
Figure 79	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 dans MeOH
Figure 80	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 dans MeOH/H ₂ O (2 :1)
Figure 81	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 dans l'acétonitrile
Figure 82	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 dans MeOH
Figure 83	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 dans MeOH/H ₂ O (2 :1)

Figure 84	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 dans l'acétonitrile
Figure 85	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 et l'acétate de cuivre (II)
Figure 86	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 et l'acétate de cuivre (II)
Figure 87	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 et l'acétate de cuivre (II)
Figure 88	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 et l'acétate de cuivre (II)
Figure 89	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 et l'acétate de cuivre (II)
Figure 90	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 et l'acétate de gadolinium (III)
Figure 91	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 et l'acétate de gadolinium (III)
Figure 92	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 et l'acétate de gadolinium (III)
Figure 93	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 et l'acétate de gadolinium (III)
Figure 94	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 et l'acétate de gadolinium (III)
Figure 95	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 et l'acétate de nickel (II)
Figure 96	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 et l'acétate de nickel (II)
Figure 97	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 et l'acétate de nickel (II)
Figure 98	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 et l'acétate de nickel (II)
Figure 99	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 et l'acétate de nickel (II)
Figure 100	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 et l'acétate de cobalt (III)
Figure 101	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 et l'acétate de cobalt (III)
Figure 102	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 et l'acétate de cobalt (III)
Figure 103	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 et l'acétate de cobalt (III)
Figure 104	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 et l'acétate de cobalt (III)
Figure 105	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 et l'acétate de manganèse (III)

Figure 106	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 et l'acétate de manganèse (III)
Figure 107	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 et l'acétate de manganèse (III)
Figure 108	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 et l'acétate de manganèse (III)
Figure 109	Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 et l'acétate de manganèse (III)
Figure 110	Etude comparative de l'oxydation de 3,5-DTBC par L_1 et le complexe <i>in situ</i> de cuivre (II)
Figure 111	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_1 et les sels métalliques
Figure 112	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_2 et les sels métalliques
Figure 113	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_3 et les sels métalliques
Figure 114	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_4 et les sels métalliques
Figure 115	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_5 et les sels métalliques
Figure 116	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_1 et les acétates de métaux
Figure 117	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_2 et les acétates de métaux
Figure 118	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_3 et les acétates de métaux
Figure 119	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_4 et les acétates de métaux
Figure 120	Cinétique de M-M pour les complexes <i>in situ</i> de L_5 et les acétates de métaux

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS

Tableau 1	Caractéristiques physico-chimiques des ligands
------------------	--

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 1	Paramètres d'affinement et données cristallographique de L_1
Tableau 2	Liaisons hydrogènes de L_1
Tableau 3	Paramètres d'affinement et données cristallographiques de L_2
Tableau 4	Liaisons hydrogènes de L_2
Tableau 5	Paramètres d'affinement et données cristallographiques de L_5
Tableau 6	Liaisons hydrogènes de L_5
Tableau 7	Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) avec les complexes de cuivre (II) avec L_1 .
Tableau 8	Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) avec les complexes de cuivre (II) avec L_2 .
Tableau 9	Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) avec les complexes de cuivre (II) avec L_3 .
Tableau 10	Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) avec les complexes de cuivre (II) avec L_4 .
Tableau 11	Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) avec les complexes de cuivre (II) avec L_5 .
Tableau 12	Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_1).
Tableau 13	Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_2).
Tableau 14	Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_3).
Tableau 15	Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_4).

Tableau 16	Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_4)
Tableau 17	Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) pour les acétates de cuivre (II)
Tableau 18	Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) pour les acétates de gadolinium (III)
Tableau 19	Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) pour les acétates de nickel (II)
Tableau 20	Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) pour les acétates de cobalt (III)
Tableau 21	Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) pour les acétates de manganèse (III)
Tableau 22	Taux d'oxydation ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) de 3,5-DTBC avec L_1 et le complexe <i>in situ</i> CuL_1
Tableau 23	Paramètres cinétiques de l'oxydation de 3,5-DTBC avec les complexes <i>in situ</i> de cuivre (II) dans le méthanol.
Tableau 24	Paramètres cinétiques de l'oxydation de 3,5-DTBC avec les complexes <i>in situ</i> des ligands et les acétates de Cuivre (II), Gadolinium(III), Nickel(II), Cobalt(III) et Manganèse(II)

TABLE DES MATIERES :

INTRODUCTION GENERALE	1
 CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DES AMIDES ET LEURS COMPLEXES 	
I. LIGANDS AMIDES.....	4
I.1. Introduction	4
I.2. Structure moléculaire.....	4
I.3. Préparation des amides.....	6
I.4. Propriétés acido-basique des amides.....	6
I.5. La forme tautomère iminol-amide.....	8
I.6. La liaison hydrogène.....	8
I.7. Importance des composés amides.....	9
I.8. Propriétés complexantes des amides.....	9
II. COMPLEXES DES AMIDES ET LEURS APPLICATIONS.....	10
II.1. Complexes des lanthanides Gd (III).....	14
III. ACTIVITE CATALYTIQUE.....	15
IV. TYROSINASE ET CATECHOL OXYDASE.....	16
IV.1. Rôle de catéchol oxydase.....	17
IV.2. Mécanisme catalytique.....	18
V. ETUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DU 3,5- DITERTIOBUTYL CATECHOL (DTBC) EN 3,5-DITERTIOBUTYLQUINONE (DTBQ).....	25
V.1. Vitesse de réaction.....	25
V.2. Concentration d'activité catalytique (b).....	26
V.3. Activité catalytique spécifique (a).....	26
VI. CINÉTIQUE ENZYMATIQUE MICKAELIENNE.....	26
VI.1. Vitesse initiale d'une réaction (V_0).....	27
VI.2. Détermination de V_{max} et k_M	27
REFERENCES	30
 CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION 	
I. INTRODUCTION.....	37
II. MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	37
II.1. Solvants et réactifs utilisés.....	37
II.2. Techniques et appareils utilisés.....	37
III. MODE OPÉRATOIRE.....	38

III.1. Synthèse des ligands.....	38
III.1.1. Synthèse de 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)phénolate (L_1).....	40
III.1.2. Synthèse de N,N' -(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (L_2).....	40
III.1.3.Synthèse de N,N' -(éthane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-3-méthoxybenzamide) (L_3) et N,N' -(éthane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-5-ethoxybenzamide) (L_4).....	40
III.1.4. Synthèse de N,N' -(éthane-1,2-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (L_5).....	41
IV. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE METAUX EN SOLUTION	42
V. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE (L_1), (L_2) ET (L_5)	42
VI. MESURE D'ACTIVITE CATECHOLASE.....	43
REFERENCES	44
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
I.SYNTHÈSE DES LIGANDS.....	46
II.CARACTERISATION DES LIGANDS.....	47
II.1.Résonance magnétique nucléaire du proton.....	47
II.2.Spectroscopie infrarouge.....	49
II.3.Spectroscopie de masse.....	49
II.4. Spectroscopie UV-visible des ligands.....	50
II.5. Etude cristallographique.....	52
II.5.1. L_1	52
II.5.1. L_2	55
II.5.1. L_5	57
III. ÉTUDE CATALYTIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DU 3,5-DI-TERT-BUTYL CATECHOL EN PRESENCE DES COMPLEXES FORMES <i>IN SITU</i> A BASE DE LIGANDS AMIDES ET DES METAUX DE TRANSITION.....	60
III.1.Effet du sel métallique sur l'oxydation du DTBC à différentes concentration.....	61
III.1.1.Avec les complexes in situ de cuivre(II) dérivés du ligand L_1	61
III.1.2.Avec les complexes in situ de cuivre(II) dérivés du ligand L_2	64
III.1.3.Avec les complexes in situ de cuivre(II) dérivés du ligand L_3	67
III.1.4.Avec les complexes in situ de cuivre(II) dérivés du ligand L_4	70
III.1.5.Avec les complexes in situ de cuivre(II) dérivés du ligand L_5	73
III.1.6.Conclusion.....	76
III.2.Etude de la structure des complexes in situ issue de la réaction d'oxydation du DTBC.....	77
III.2.1.Avec l'acétate de cuivre (II).....	77
III.2.2.Avec l'acétate de cobalt (III).....	80

III.2.3.Avec l'acétate de manganèse (III).....	83
III.2.4.Avec l'acétate de nickel (II)	85
III.2.5.Avec l'acétate de gadolinium (III).....	88
III.3.Effet du solvant sur l'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes <i>in situ</i> du cuivre (II) dérivés des ligands (L_1 - L_5) et du sel métallique $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ à différentes concentrations du 3,5-DTBC.....	91
III.3.1.Avec le ligand L_1	92
III.3.2.Avec le ligand L_2	93
III.3.3.Avec le ligand L_3	95
III.3.4.Avec le ligand L_4	97
III.3.5.Avec le ligand L_5	98
III.4.Effet des métaux sur l'oxydation de 3,5-DTBC à différentes concentrations et les ligands (L_1 - L_5).....	100
III.4.1.Avec l'acétate de cuivre (II).....	100
III.4.2.Avec l'acétate de gadolinium (III).....	103
III.4.3.Avec l'acétate de nickel (II).....	105
III.4.4.Avec l'acétate de cobalt (III).....	107
III.4.5.Avec l'acétate de manganèse (III).....	109
IV.RELATION STRUCTURE-ACTIVITE	112
V.CATALYSE ENZYMATIQUE	113
V.1 . Cinétique de Michaelis-Menten	113
V.2.Représentation des courbes d'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes <i>in situ</i> dérivés des ligands (L_1 - L_5) et des sels métalliques en utilisant le modèle de Mickaelis-Menten.....	114
V.2.1.Avec le cuivre (II)	114
V.2.2.Avec les sels d'acétates de métaux : de cobalt (III), de nickel (II), de manganèse (III) et de gadolinium (III).....	117
REFERENCES.....	121
CONCLUSION GENERALE	123
ANNEXES	
Annexe 1 : RMN¹H et RMN¹³C des cinq ligands élaborés	
Annexe 2 : Spectre IR des cinq ligands élaborés	
Annexe 3 : Spectre SM des cinq ligands élaborés	
PUBLICATIONS	
RESUME	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les amides représentent une classe de molécules importantes pour plusieurs disciplines chimiques. Elles constituent non seulement un groupe fonctionnel majeur en chimie organique tels que la synthèse de produits pharmaceutiques, des peptides bioactifs, d'additifs alimentaires et d'arômes, mais aussi elles forment des liaisons clés dans les protéines et les polypeptides et dans les macromolécules synthétiques telles que les nylons.

Les molécules contenant la fonctionnalité amide sont potentiellement utiles dans diverses applications, y compris leur utilisation comme agents complexants pour l'extraction sélective de métaux, comme ligands utilisés en imagerie par résonance magnétique (IRM) ainsi que comme ligands pour stabiliser divers centres métalliques.

La chimie des métaux a connu un essor important grâce au nombre d'applications de ses complexes. Dans les dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est accrue dans diverses directions comme la synthèse organique, la catalyse, les médicaments ou les matériaux. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à une application des complexes métalliques dans un domaine en plein essor : la catalyse.

L'objectif de notre travail est de synthétiser de nouveaux ligands amides, puis de tester leurs activités possibles comme catalyseurs, type catecholase.

Le contenu de cette thèse est divisé en trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre consiste à une étude bibliographique sur les ligands amides et leurs complexes.
- Le deuxième chapitre décrit :

La synthèse des ligands amides et leurs caractérisations par différentes méthodes spectroscopiques tels que l'IR, RMN¹H et la masse.

La préparation *in situ* des complexes de cuivre(II), de cobalt(III), de nickel(II), de manganèse(III) et de gadolinium(III) et leurs caractérisations spectroscopiques UV-visible.

- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'activité catalytique des complexes préparés *in situ* puis une discussion des résultats obtenus.

Une conclusion clôturera le travail du manuscrit par une présentation des perspectives qui pourront être développées dans la suite.

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES AMIDES ET LEURS COMPLEXES

I. LIGANDS AMIDES

I.1. Introduction

La fonction amide joue un rôle primordial aussi bien en biochimie [1] qu'en chimie [2] puisqu'elle contribue pour une large part aux propriétés remarquables des peptides, des protéines, des antibiotiques mais aussi de nombreux polymères. La planéité de la fonction amide et sa tendance naturelle à former des liaisons hydrogène amena Linus Pauling à découvrir en 1951 la conformation α -hélicoïdale des chaînes polypeptidiques des protéines [3].

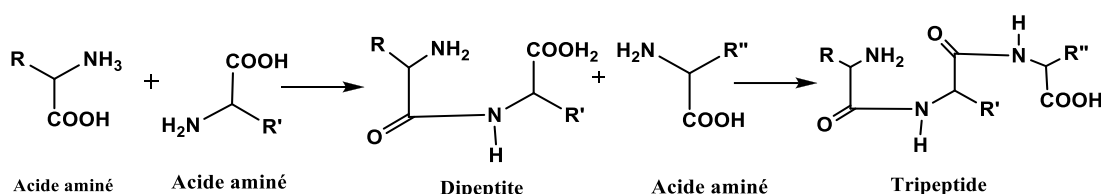


Figure 1 : Structure de peptides

Présente dans des macromolécules telles que le Nylon ou le Kevlar, la fonction amide est un motif structural rencontré dans certains ligands macrocycliques ayant des applications prometteuses dans divers domaines tels que l'extraction sélective de métaux lourds [4,5] et l'imagerie par résonance magnétique IRM [6,7].

I.2. Structure moléculaire

Un composé amide est un dérivé de l'acide carboxylique. Il est obtenu par substitution de la fonction alcool par une fonction amine.

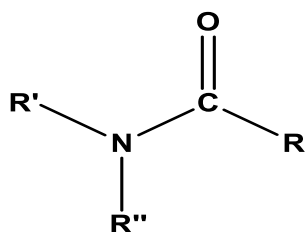
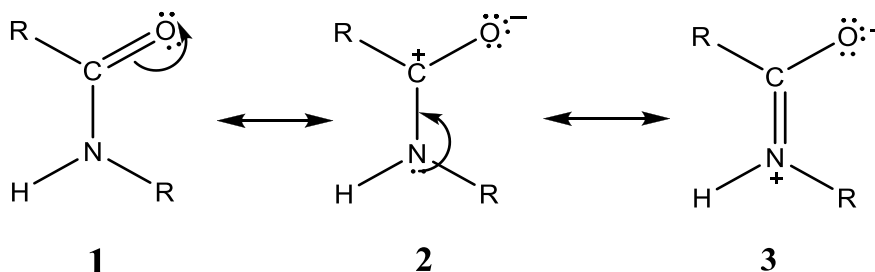


Figure 2 : Structure d'amide

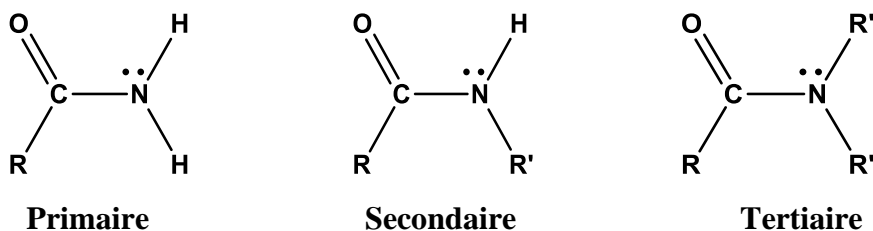
Un composé amide est caractérisé par deux types de liaisons : C=O et C-N, de longueur, à l'état cristallin, 1,23-1,24 Å et 1,32-1,34 Å respectivement [8]. Cependant les

mêmes liaisons des composés aliphatiques mesurent 1,21-1,23 Å [9] et 1,45 et 1,47 Å [10]. Les différences entre le doublet non partagé de l'atome d'azote et l'orbitale π du groupe carbonyle, selon le schéma suivant :



Le transfert de charge de l'atome d'azote vers l'atome d'oxygène conduit à un allongement de la liaison C=O et un raccourcissement concomitant de la liaison C-N. Or, les études expérimentales [9] et les calculs théoriques [11] indiquent que les liaisons C-N et C=O se comportent différemment.

Trois classes d'amides sont distingués selon leurs nombre de groupe acyle porté par l'atome d'azote comme est illustré sur le tableau suivant :



Les amides peuvent également être sous-classés en aliphatiques, aromatiques (anilides ou benzamides) ou cycliques (lactames), en fonction de la nature des substituants azotés et de la structure générale. Les amides aliphatiques ont des substituants hydrocarbonés simples (groupes alkyle) tandis que les amides aromatiques ont au moins le substituant du cycle comme indiqué dans l'exemple ci-dessous. Les lactames contiennent un groupe amide faisant partie d'une structure cyclique [12].

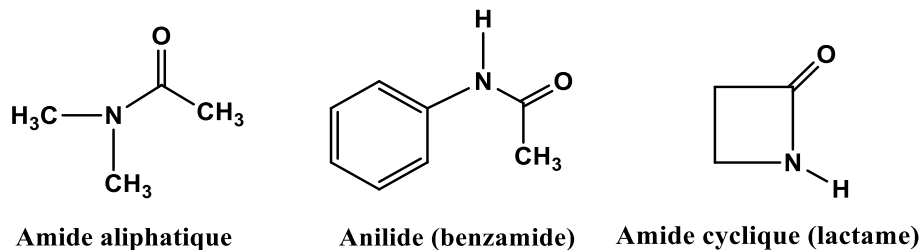


Figure 3 : Sous-classe des amides

I.3. Préparation des amides

Plusieurs méthodes de préparation des amides ont été établies, selon indiquées sur la figure 4.

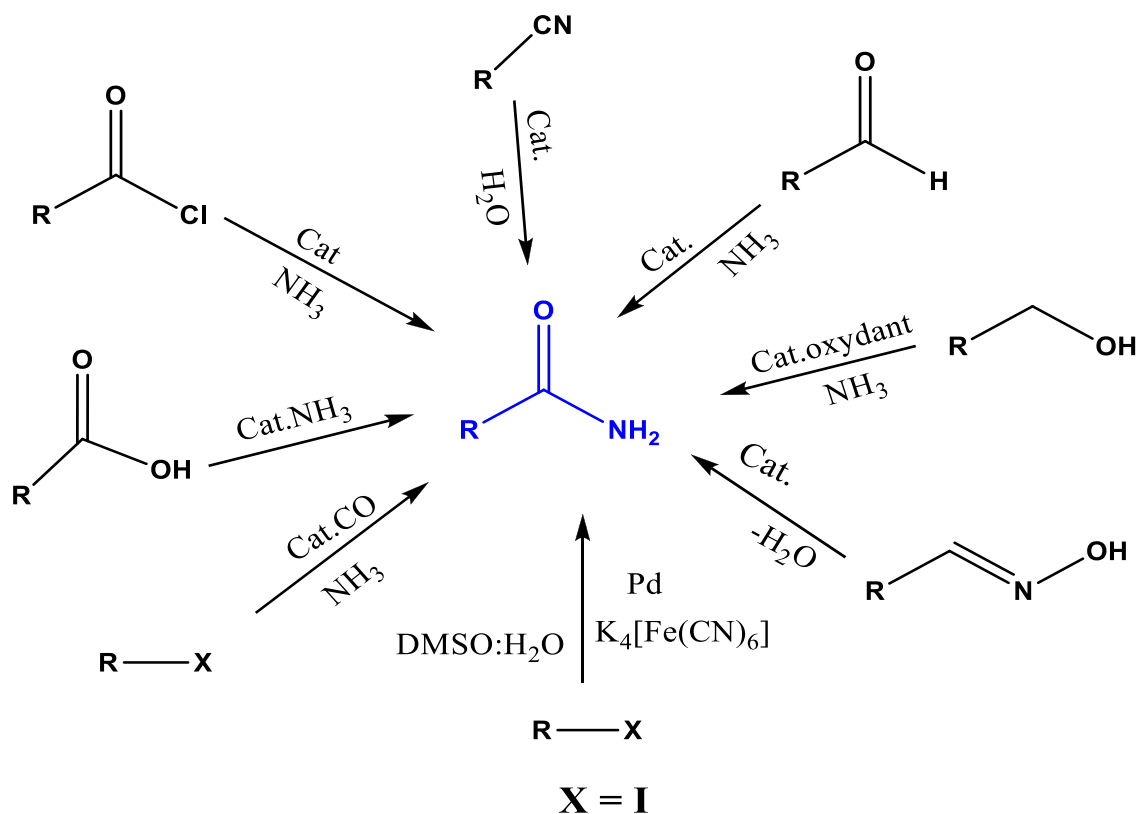


Figure 4 : Préparation des amides

I.4. Propriétés acido-basique des amides

Les composés amides possèdent deux sites potentiels de protonation (**Figure 5**). Néanmoins, ce sont des bases très faibles en raison de la délocalisation du doublet électronique porté par l'atome d'azote [13].

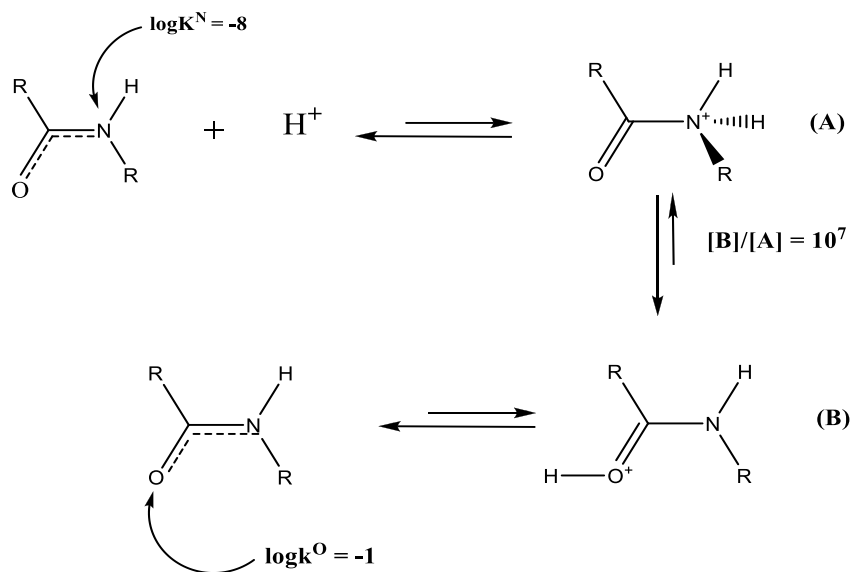


Figure 5 : Les sites de protonation des amides

Sachant bien que l'atome d'azote soit nettement plus basique que l'atome d'oxygène, la forme protonée B est majoritaire en solution (espèce *O*-protonée). En effet, la charge positive est dans ce cas délocalisée sur trois atomes (O, C et N) comme indiqué sur la **Figure 6**. Ainsi, les trois formes canoniques (B, C et D) contribuent à la stabilisation de l'hybride de résonance correspondant à l'espèce *O*-protonée.

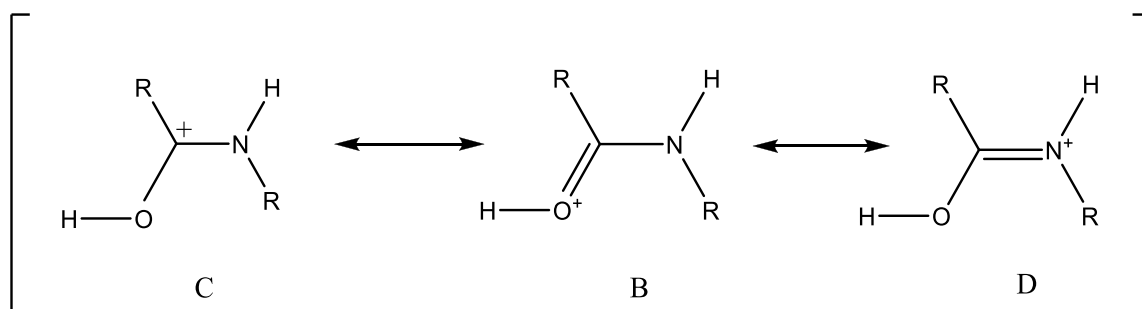
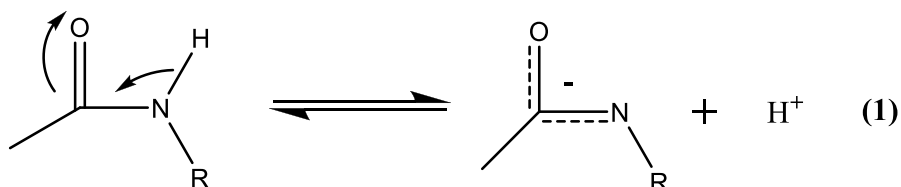


Figure 6 : Basicité de l'atome d'azote

Plusieurs études par résonance magnétique nucléaire ont établi que l'atome d'oxygène du groupe amide est le site de protonation le plus basique en solution aqueuse [14,15]. La protonation de l'atome d'oxygène est en accord avec la présence d'une charge électrique négative partielle sur celui-ci, comme indiqué dans la figure 6 et confirme les résultats des calculs d'orbitales moléculaires [16].

En milieu acide, les valeurs approximatives des constantes d'équilibre de protonation sont $\log KN = -8$ pour l'atome d'azote et $\log KO = -1$ pour l'atome d'oxygène (**Figure 6**) [13].

Les amides se comportent également comme des acides par perte d'un proton au niveau du groupe NH_2 ou NH en milieu fortement basique (équation 1).



Cependant, leur très faible acidité complique l'étude quantitative.

I.5. La forme tautomère iminol-amide

Chez les amides qui possèdent au moins un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote (figure 7), la mobilité protonique se manifeste par la tautomérie amide-iminol. L'équilibre est en faveur de l'amide, thermodynamiquement plus stable que l'iminol du fait de la grande énergie de liaison du carbonyle et de la conjugaison entre le doublet non liant de l'azote et le carbonyle dans l'amide formé.

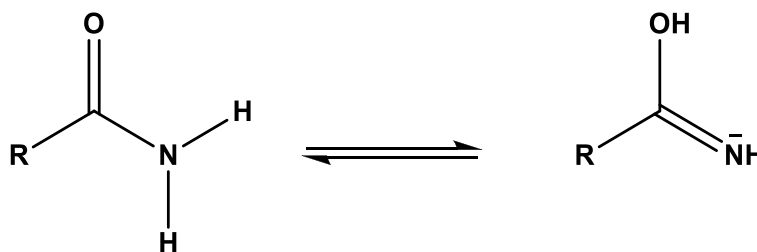
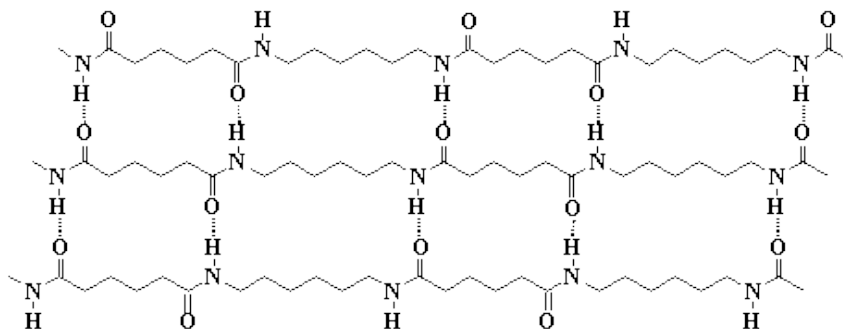


Figure 7 : Tautomérie iminol amide

I.6. La liaison hydrogène

Une autre conséquence très importante de la structure de l'amide est l'association moléculaire d'amides par liaison hydrogène [17] (**Figure 8**):



Dans le nylon 6,6, les oxygènes carbonyles et les hydrogènes des amides forment des liaisons hydrogène. Cela permet aux chaînes de s'aligner de façon régulière, et par conséquent de former des fibres.

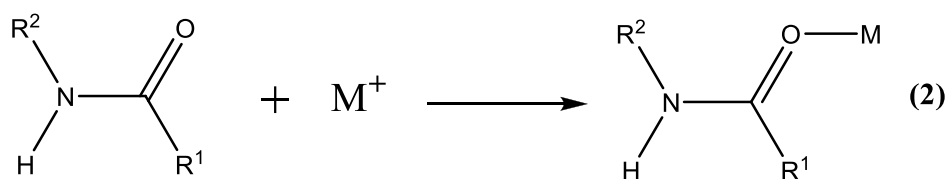
Figure 8 : Liaisons hydrogènes dans le cas des fibres

I.7. Importance des composés amide

La fonction amide représente une classe importante de composés à atomes donneurs azote / oxygène, en particulier pour les ions de métaux de transition [18], appelée, la chimie de coordination. Ces derniers, possèdent un rôle important dans les systèmes biologiques, →environnemental, dans le domaine de la médecine et la catalyse [18].

I.8. Propriétés complexantes

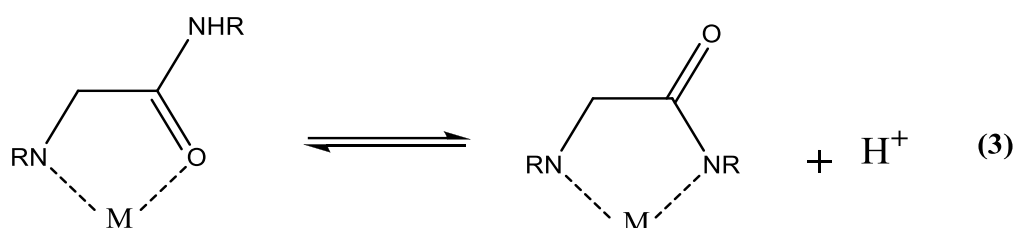
Les amides peuvent coordiner les cations métalliques via l'atome d'oxygène comme indiqué au schéma ci-dessus. La complexation s'accompagne généralement d'un allongement de la liaison C=O et d'un raccourcissement de la liaison C-N par rapport à l'amide libre.



Dans la majorité des cas, l'ion métallique coordonné à l'atome d'oxygène se trouve dans le plan de l'amide et en position *trans* par rapport à l'atome d'azote. Cet arrangement a notamment été observé pour les complexes associant un métal de transition et le *N,N*-diméthylformamide (DMF) [19]. Par ailleurs, les angles des liaisons M-O-C dépendent de la nature de l'ion métallique : quelle que soit la structure de l'amide, les ions divalents de

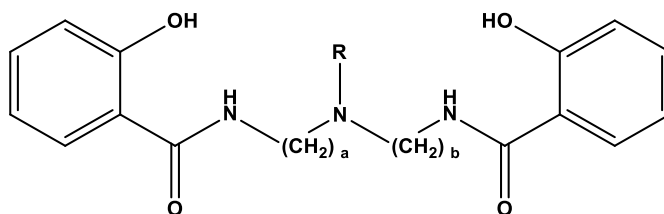
métaux de transition ont tendance à former des angles M-O-C plus aigües que les ions alcalins, alcalino-terreux ou les ions de métaux de transition trivalents et tétravalents.

A cause de la faible basicité de l'atome d'oxygène ($pK_a O = -1$), l'interaction entre ce dernier et l'ion métallique est faible. Celui-ci s'hydrolyse alors facilement en milieu basique et précipite sous la forme de son hydroxyde. Ainsi, la coordination d'un métal à un groupe amide primaire ou secondaire en milieu aqueux nécessite la présence d'un site donneur supplémentaire dont le rôle sera d'inhiber l'hydrolyse de l'ion métallique en le stabilisant dans un cycle chélate (**équation 3**).



II.COMPLEXES DES AMIDES ET LEURS APPLICATIONS

Plusieurs complexes dérivés des amides ont fait objet d'énormes travaux. Des complexes de fer(III) dérivés des ligands 1,5-bis(2-hydroxybenzamido)-4-azapentane(L_1), 1,6-bis(2-hydroxybenzamido)-4-azahexane(L_2), 1,7-bis(2- hydroxybenzamido)-4-azaheptane(L_3) ont été synthétisé par Bhargava et al [20], ces complexes présentent des propriétés thérapeutiques.



$a = b = 2, R = H : L_1$ $a = b = 3, R = H : L_2$
 $a = 2, b = 3, R = H : L_3$

Figure 9 : Structure des ligands

Helmut et al ont synthétisé des complexes à partir de plusieurs ions métalliques (Cuivre(II), Nickel(II), Plomb(II), Cobalt(II), Cobalt(III) et Zinc(II)) avec des ligands

apparentés et des peptides. La stabilité et les propriétés de coordination de la liaison amide ont été bien discutées [21].

Kumar et Debashis ont synthétisé des complexes de Cuivre(II) à partir de ligand amide 1,8-bis(2- hydroxybenzamido)- 3,6-diazaoctane), ce dernier conduit à une complexation tétradenté, pentadenté et hexadenté de **1**, **2** et **3** avec des géométries plan carré, pyramidale à base carré et octaédrique respectivement comme représentés dans la figure suivante[22].

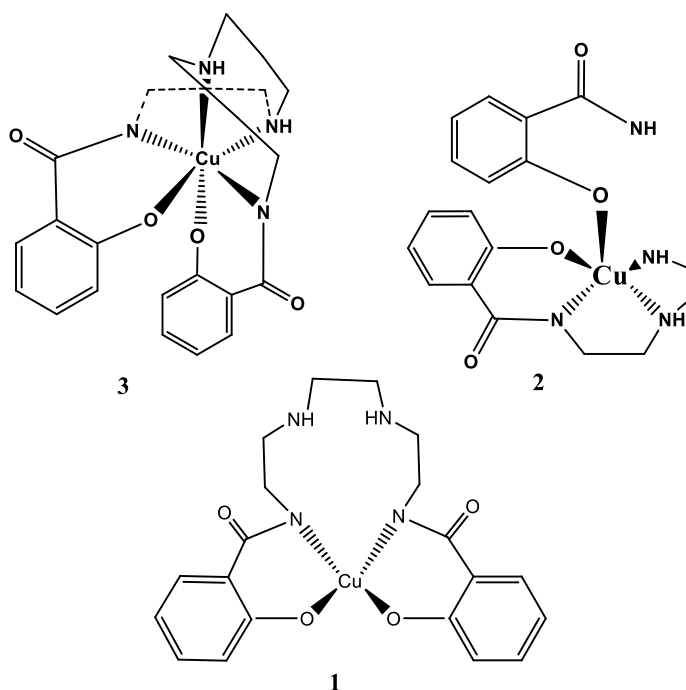


Figure 10: (1) tétradenté (2) pentadenté (3) hexadenté

Girma et al ont synthétisé des complexes monodentés de plusieurs ions métalliques Chrome(III), Cobalt(II) et Cobalt(III), Cuivre(II), Fer(II), Ruthenium(III) et Rhobidium(III) à partir d'acrylamide qui ont un intérêt biologique sur les peptides et les protéines [23,24] et dans le contexte de préoccupations récentes à la nourriture et ses effets sur la santé [25].

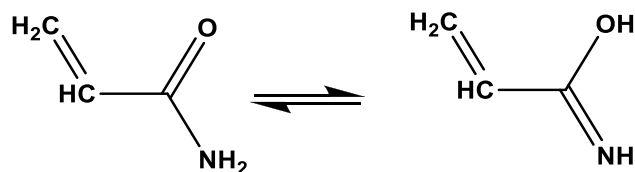


Figure 11: Forme tautomère d'acrylamide

Chynthia a synthétisé des complexes mononucléaires de métaux de transition à partir de ligands bidentates tels que (a) et (b) : 2,2',2'',2'''-(éthane-1,2-diylbis(azanetriyl))tétraacétamide, 2,2',2''-nitrilotriacétamide [26].

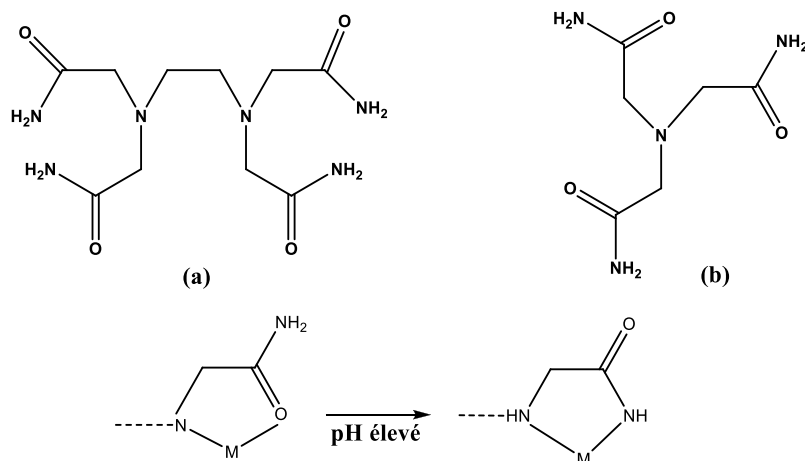


Figure 12: (a) 2,2',2'',2'''-(éthane-1,2-diylbis(azanetriyl))tétraacétamide, (b) 2,2',2''-nitrilotriacétamide

Louhibi a synthétisé des complexes polynucléaires de manganèse(III) à partir de deux des ligands amides type 1 et 2 (**Figure 13**) caractérisés avec des études analytiques et spectroscopiques afin de pouvoir proposer des structures analogues aux métalloprotéines [27].

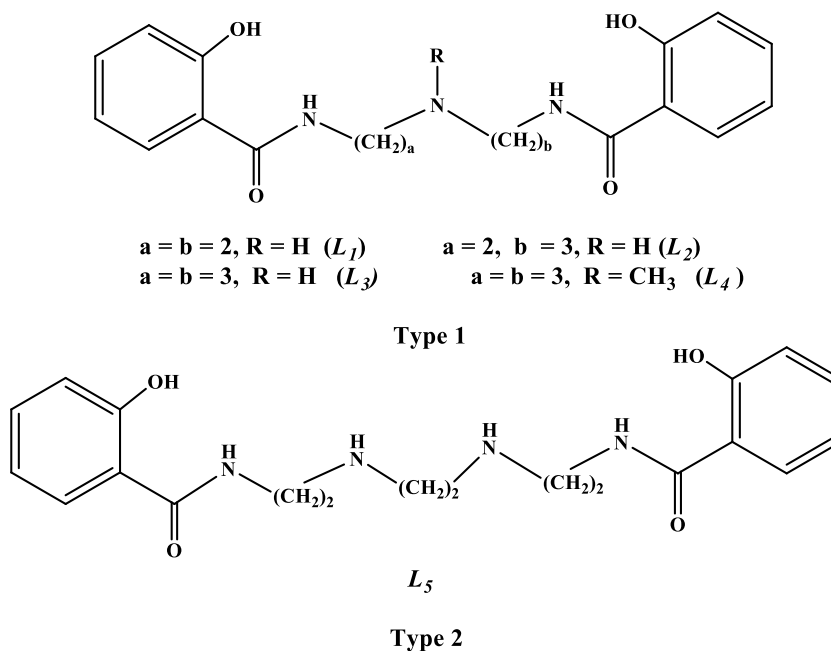


Figure 13 : Structure des ligands types 1 et 2

Abdel-Monem et al., ont synthétisé les complexes dérivés du ligand « 2-(3-amino-4,6-diméthyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin-1-yl)aceto-hydrazide » (ADPH) (Figure 14) avec plusieurs sels métalliques Mn (II), Co (II), Ni (II) et Cu (II) et Cd [28] .

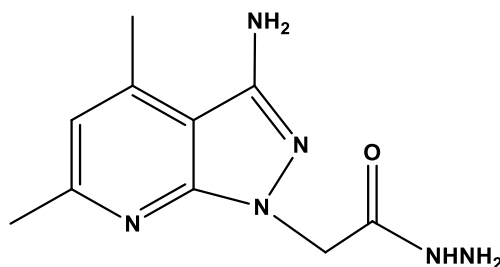


Figure 14 : Structure du ligand ADPH

Bagdadli et al ont caractérisé de nouveaux complexes d'oxovanadium (IV) d'une importance médicale prospective à partir des dérivés des ligands amides [29].

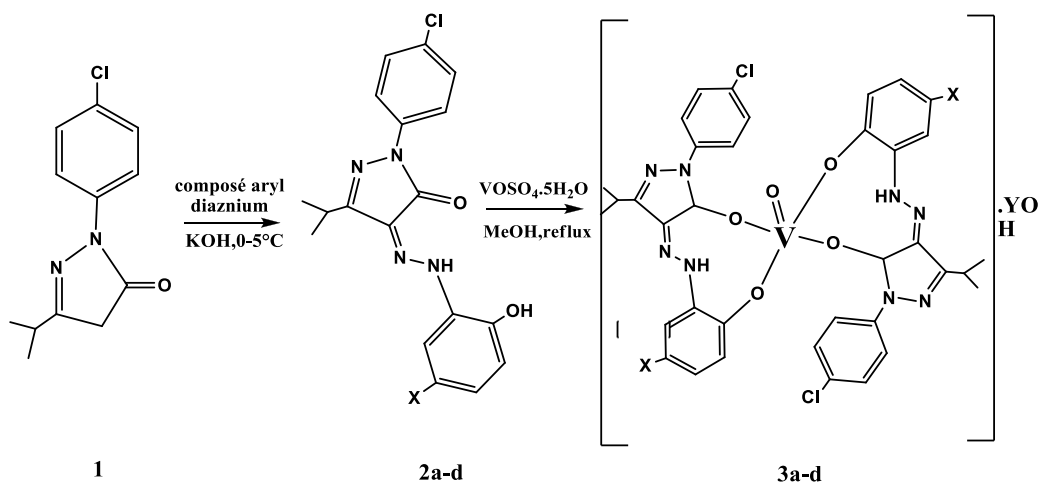


Figure 15 : Synthèse du complexe d'oxovanadium (IV)

Lahffar et Bensabeur ont synthétisé les complexes de Cuivre(II) à partir du ligand amide N, N'-((méthylazanediyl) bis (propane-3,1-diyl) bis (2-hydroxy-3-méthoxybenzamide) qui présentent des propriétés antioxydantes [30].

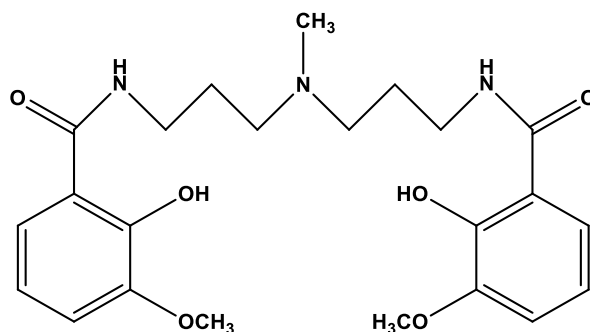


Figure 16: Structure du ligand N,N'-((3,3'-(méthylazanediyl)bis(propane-3,1-diyl)bis(2-hydroxy-3-méthoxybenzamide)

Un nouveau complexe de Manganèse(II) $[Mn_2 (L) (H_2O)_3] \cdot (H_2O)$ a été synthétisé par la réaction hydrothermale de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ avec N, N'-di (5-isophtalyl) biphényle-4 4'-dicarboxamide [31].

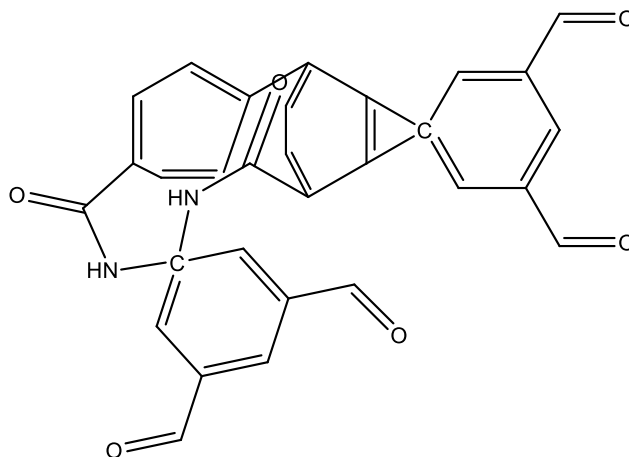
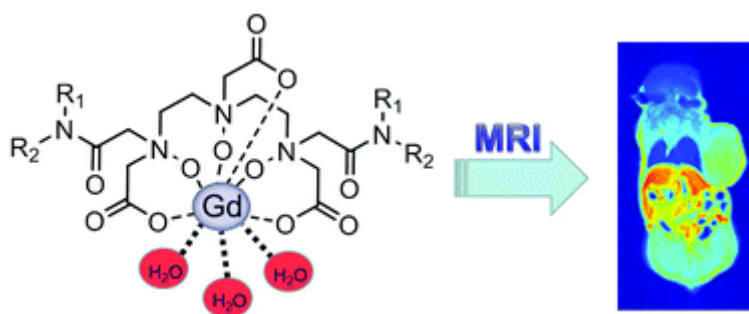


Figure 17: structure du ligand N, N'-di (5-isophtalyl) biphényle-4 4'-dicarboxamide

II.1. Complexes des lanthanides Gd(III)

Les complexes de gadolinium(III) se sont révélés particulièrement efficaces comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

BeiBei Zhang et al ont synthétisé une série de complexes de gadolinium(III) à base d'acide diéthylènetriamine-N-oxyde pentaacétique-bisamide avec 3 molécules d'eau coordonnées dans laquelle les nombres d'hydratation sont vérifiés par des mesures de luminescence [32].



Une série de complexes de Fer(II) de structure planes trigonales ont été synthétisé en utilisant des ligands β -dikétimines à coordinence 3 ou 4 selon la figure suivante [33, 34].

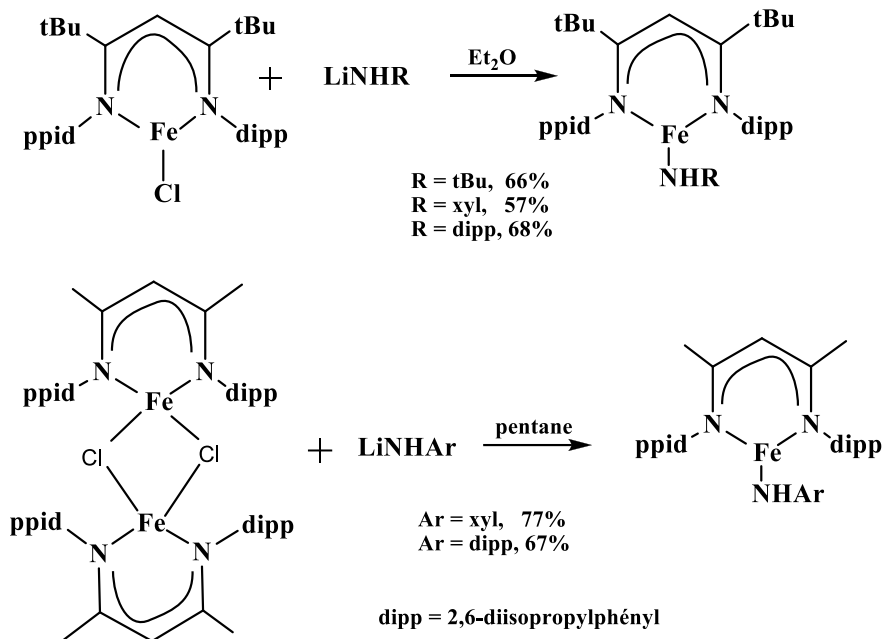


Figure 18 : Synthèse des complexes $\text{L}^{\text{tBu}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NHR})$, $\text{L}^{\text{Me}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NHAr})$

III. ACTIVITE CATALYTIQUE

Les complexes de coordination contenant des ligands organiques ont fait l'objet de très nombreuses études en raison de leurs propriétés moléculaires attractives développées par conception et synthèse de diverses architectures moléculaires donnant lieu à plusieurs applications telles que la catalyse [35], activités biologiques et biomimétiques [36,37].

La conception et la synthèse de complexes métalliques pour la modélisation de sites actifs de métalloenzymes est maintenant un champ très efficace pour mieux comprendre les mécanismes des systèmes naturels [37].

Des complexes de cuivre(II) [38] en tant que modèle fonctionnel de la catéchol oxydase ont été développés pour comprendre la relation structure-fonction de l'enzyme au cours des deux dernières décennies. De plus, certains complexes monométalliques de Cuivre(II) [39] et d'autres ions métalliques comme le Manganèse [40], le Fer [41], le Cobalt [42], le Nickel [43] et le Zinc [44] présentent également une activité catécholase.

Les métalloenzymes sont des protéines enzymatiques contenant des ions métalliques (cofacteurs métalliques), qui sont directement liés à la protéine ou à des composants non protéiques liés à une enzyme. Environ un tiers de toutes les enzymes connues à ce jour sont des métalloenzymes (Holm et al, **1996**).

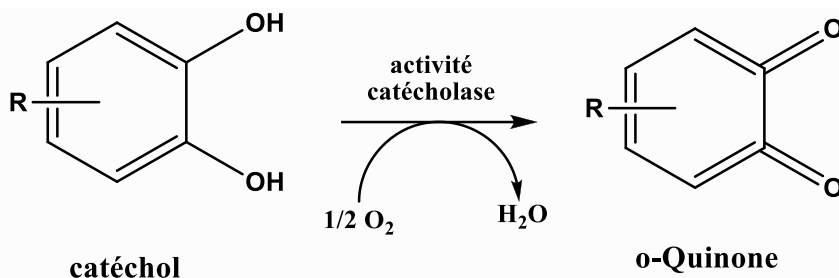
Les enzymes catalysent les réactions biologiques avec une forte sélectivité et sans aucun changement permanent dans leur propre structure [**45, 46, 47, 48**].

Outre les enzymes, d'autres métalloprotéines sont impliquées dans les réactions de transfert d'électrons non enzymatiques (cytochromes), peuvent jouer le rôle de protéines de stockage (exemple la ferritine pour le fer) ou de protéines de transport (exemple la transferrine pour le fer) [**49**]. Les métalloenzymes jouent un rôle crucial dans les processus biologiques, qui comptent parmi les plus complexes et les plus importants de la nature [**50**].

L'activité catalytique des métalloenzymes est souvent assurée par les métaux de transition qui sont les centres métalliques dans les systèmes d'oxydation biologique et jouent un rôle important dans la catalyse [**51**]. Elle 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 [**52**].

IV.TYROSINASE ET CATECHOL OXYDASE

Les enzymes contenant des sites actifs de cuivre jouent un rôle majeur dans de nombreux processus biologiques. La catéchol oxydase [**53**] et la tyrosinase [**54**] sont ce type d'enzymes qui contiennent des ions métalliques dinucléaires Cuivre(II) au niveau de leurs sites actifs. Catéchol oxydase catalyse la réaction de transfert à deux électrons lors de l'oxydation d'une large gamme d'o-diphénols aux dérivés d'o-quinones correspondants dans les tissus végétaux (activité catécholase) comme indiqué sur la **Figure 19**.



Catéchol oxydase

Figure 19 : Catécholase

Les substrats aromatiques qui sont impliqués par les réactions catalytiques sont parmi les plus importants dans la nature. La catalyse de la tyrosine en *o*-quinone est l'une de ces réactions [55].

IV.1. Rôle de la catéchol oxydase

Catéchol oxydase, une enzyme de cuivre de type 3, catalyse exclusivement l'oxydation d'une large gamme d'*o*-diphénols en *o*-quinones correspondantes associées à la réduction du dioxygène en eau dans un processus connu sous le nom d'activité catécholase. Les quinones hautement réactives obtenues s'auto-polymérisent pour former des mélanines catécholiques polyphénoliques brunes, un processus qui protège les tissus endommagés d'agents pathogènes ou d'insectes [56]. L'oxydation de la catécholase est également largement appliquée dans le domaine médical, diagnostic pour la détermination des catécholanines hormonale-ment actives, l'adrénaline, noradrénaline et dopa [57].

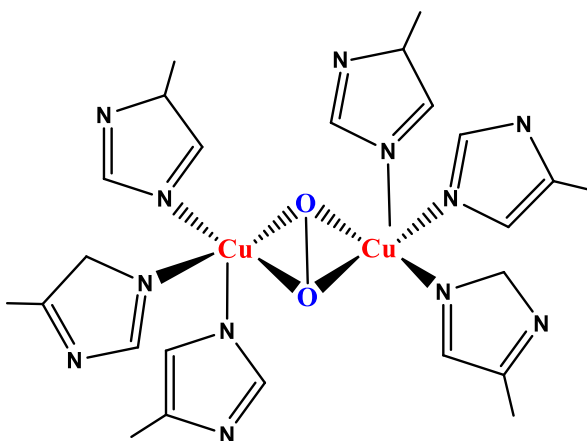


Figure 20 : Exemple du site actif type 3

La structure cristalline de l'enzyme, rapportée par B. Krebs (1998), a révélé que le site actif consiste en un centre de dicopper à pont hydroxo (II) dans lequel chaque centre de Cuivre(II) est coordonné à trois azotes d'histidine et adopte une géométrie pyramidale trigonale [58]. La détermination de la structure aux rayons X de la catéchol oxydase a encouragé une enquête approfondie sur le composé modèle pour comprendre la propriété structure-relation. Comme la structure contient un fragment dicuivre(II), plusieurs complexes dinucléaires de cuivre(II), dérivés de différents ligands organiques ont été rapportés [57a, 59, 60]. Bien que, certains complexes monométalliques de cuivre(II) [61] et d'autres ions métalliques comme le Manganèse(II / III / IV) [61e, 62], le Fer(III) [63], le Cobalt(III) [64], le Nickel(II) [65], et le Zinc(II) [66] se trouvent également à montrer l'activité de la catécholase.

Le but dans notre travail consiste à obtenir de nouveaux systèmes ayant des propriétés analogues aux enzymes oxydo-réductases mais possédant une faible masse moléculaire. Pour cela, on a choisit de reproduire certains modèles de métalloenzyme, nécessitant le choix du métal et du récepteur qui dépend l'un de l'autre. Le choix du métal est lié à ses propriétés chimiques, structurales et redox, et celui du récepteur est lié au nombre de coordination, géométrie de coordination, le potentiel redox,.....

IV.2. Mécanisme catalytique

Dans le mécanisme catalytique, le modèle de coordination des complexes dérivés de différents ligands organiques nécessite une structure géométrique similaire à celle du site actif des enzymes afin de pouvoir coordonné le substrat à catalyser [67]. .

Krebs et al [68] et Salomon et al [69] ont proposé un mécanisme en deux étapes du cycle catalytique de la catécholase. La première étape de la réaction est une coordination asymétrique monodentate du catéchol à un centre du cuivre, alors que la deuxième c'est la coordination symétrique bidentate du catéchol au deux centres de cuivre [52] selon le mécanisme suivant [70, 71] :

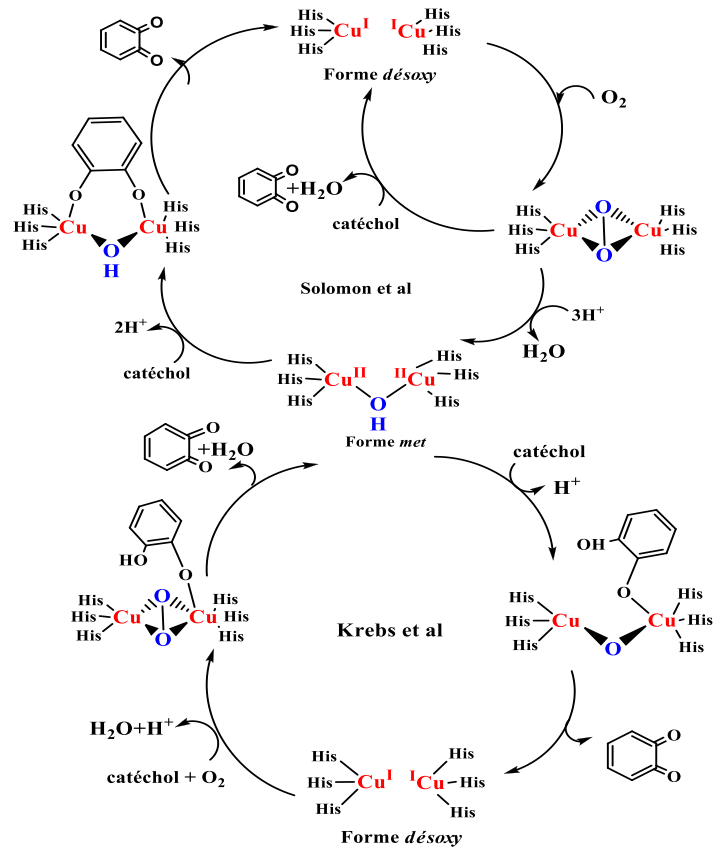


Figure 21 : Mécanisme proposé de l'oxydation du catéchol

Un mécanisme radicalaire de la catécholase considéré le premier proposé par Siegbahn [72], ce dernier étudie le mécanisme de l'oxydation par la théorie de la densité fonctionnelle hybride [73]. Mais aucune preuve expérimentale ne confirme cette idée, elle reste plausible et une question posée aux perspectives.

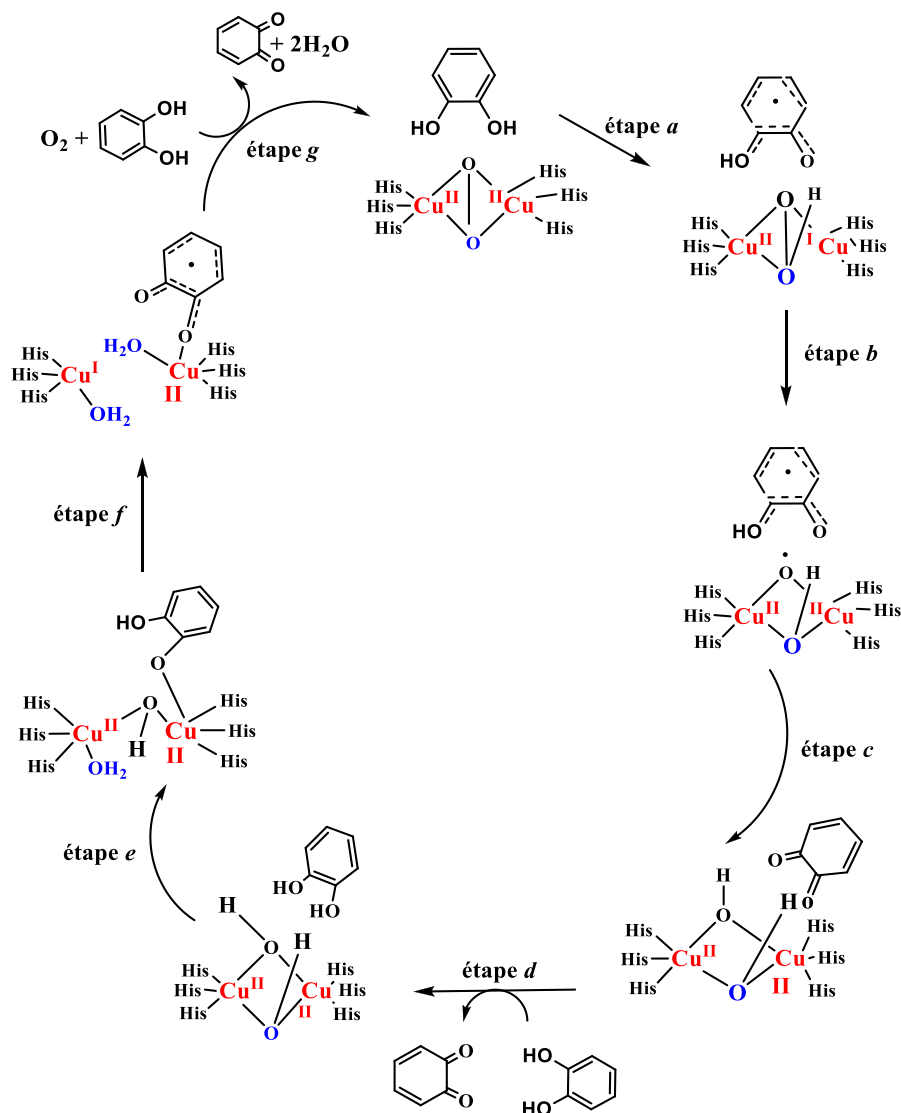


Figure 22 : Mécanisme radical de l'oxydation du catéchol

Plusieurs complexes de cuivre ont été utilisés dans l'étude de l'oxydation du catéchol ou du 3,5-di-tertbutylcatéchol. A titre d'exemples :

Des complexes mononucléaires pentacoordiné avec le cuivre(II), formé à partir (bplmae) le 2(bis[3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthyl]amino)éthan-1-ol, les complexes montrent des vitesses de réaction différentes dépendante de la nature de l'anion utilisé (azido >Aquo >Bromo >Nitrate >Chloro) [74].

Deux complexes mononucléaire de cuivre(II) formé à partir de N,N-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl)benzylamine, et binucléaire formé à partir du (bpmdx) le N,N,N,N-tetrakis(3,5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl)- α,α -diamino-m-xylène [75]. L'activité

catalytique a été observé plus importante avec le ligand qui a une capacité de former les complexes binucléaires.

La préparation des ligands macrocycles de type cyclam contenant chacun quatre bras latéraux portants chacun un pyrazole et quatre atomes d'azote ainsi que leurs complexes avec le cuivre(II) a été décrite par Malachowski et al [76]. Ils ont montré que l'activité catalytique dépend beaucoup de la longueur des bras portant les pyrazoles.

Malachowski et al, ont étudié la réactivité des complexes de cuivre(II) préparés à partir d'un ligand octadentaté de type cyclam portant des pyridines [77].

Neves et al., ont décrit la structure de trois nouveaux complexes de cuivre (II) préparés avec des ligands L_1 - L_3 (Figure 23) [78], ces auteurs ont montré que ces complexes présentent des activités catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de 3,5-di-tert-butylcatéchol en *o*-quinone correspondant.

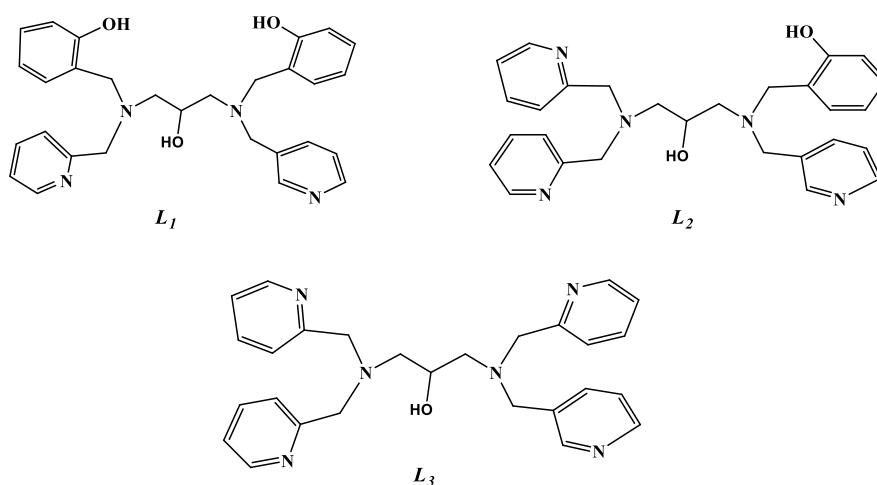


Figure 23 : Structure des ligands L_1 - L_3

L'étude de l'activité catécholase des complexes préparés *in situ* avec des ligands pyrazoliques et une série de sels de cuivre(II) a été étudié par El Kodadi et al (Figure 24) [79]. Ils ont montré que ces complexes sont de bons catalyseurs pour l'oxydation du catéchol en *o*-quinone, et que l'activité catalytique dépend de la longueur de la chaîne latérale et la nature du contre anion [80].

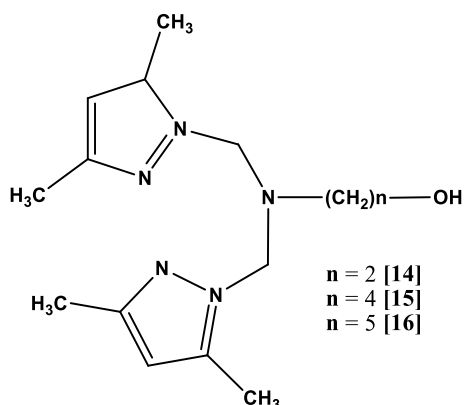


Figure 24 : Structure des ligands pyrazoliques

L'oxydation de 3,5-di-tert-butylcatéchol en 3,5-di-tert-butylquinone a été étudié par Bouabdellah et al sur les complexes *in situ* de cuivre(II) avec deux types de ligands tripodes [81] : N.N-bis(3.5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl)amines (type 1) et N.N-bis(1.5-diméthylpyrazol-3-ylméthyl)amines (type 2) (Figure 25).

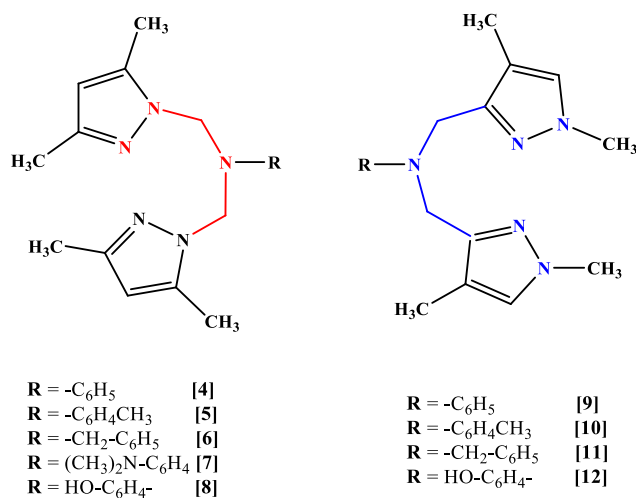
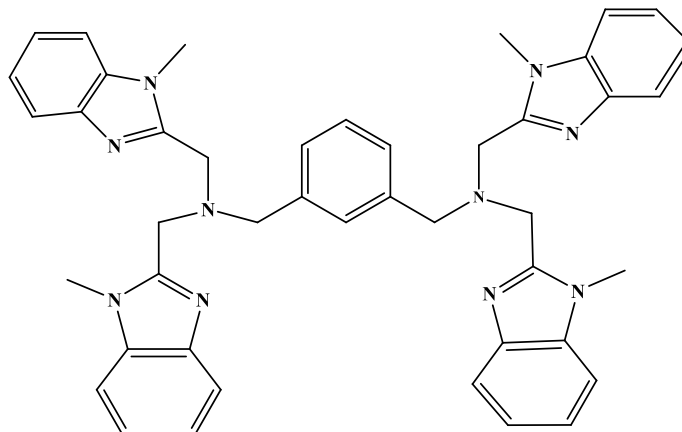


Figure 25 : Structure de N.N-bis(3.5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl)amines (type 1) et N.N-bis(1.5-diméthylpyrazol-3-ylméthyl)amines (type 2)

L'oxydation catalytique biomimétique de 3,5-di-tert-butyle par le complexe de Cuivre(II) préparé avec le ligand *Lx* présenté sur la Figure 26 a été suivie par Granata et al [82]. Cette oxydation est effectuée en présence de dioxygène en fonction de température et pH afin de montrer leurs effets sur l'activité catécholase.



N,N'-(1,3-phenylenebis(methylene))bis(1-(1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)-*N*-((1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)methyl)methanamine) (*Lx*)

Figure 26: Structure du ligand *Lx*

Ensuite, l'activité catécholase des complexes préparés *in situ* avec une variété de ligands pyrazoliques et de sels de cuivre(II) (**Figure 27**) a été étudiée par Boussalah et al. Les résultats ont montré que ces complexes sont de bons catalyseurs pour la réaction de l'oxydation du catéchol en o-quinone [83].

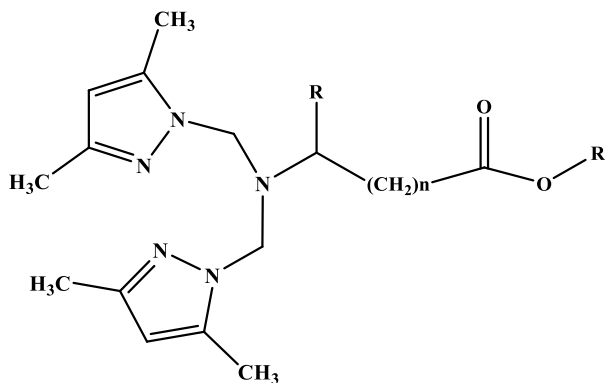


Figure 27 : Structure des ligands pyrazoliques symétriques

Sept complexes de Zinc(II) à base des ligands *L*₁-*L*₇ ont été synthétisés et caractérisés par Guha et al [84], ces auteurs ont montré la fiabilité de la voie radicalaire dans l'activité catécholase pour ces complexes de Zinc(II) [85].

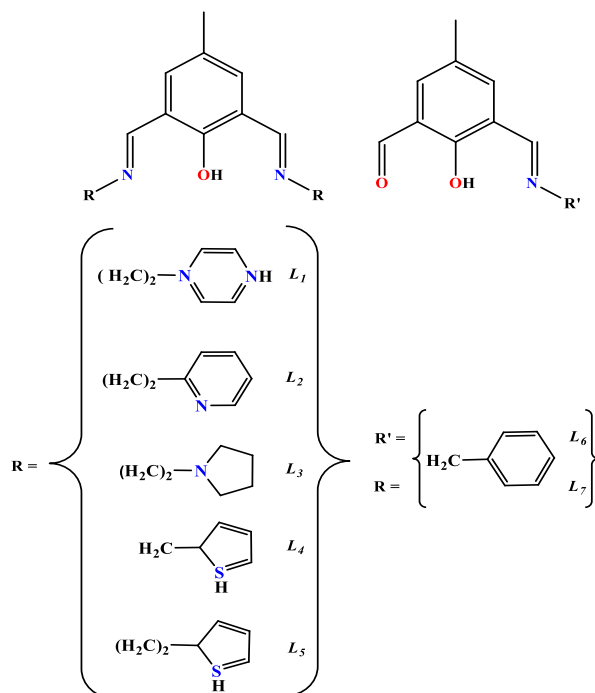


Figure 28 : Structure des ligands L_1-L_7

L'activité catalytique d'une série de ligands hétérocycliques à base de pyridazinone et de thiopyridazinone L_1-L_4 (Figure 30), ont été examinés par R.Saddik et al., ces auteurs ont étudié l'oxydation du catéchol en o-quinone [86]. L'activité catécholase a été examinée pour les complexes formés *in situ* à base des ligands et des ions de Cuivre(II), Zinc(II) et Fer(II). Ces auteurs ont montré que la nature du ligand ainsi que de l'ion ont un effet sur l'activité catalytique de ces complexes.

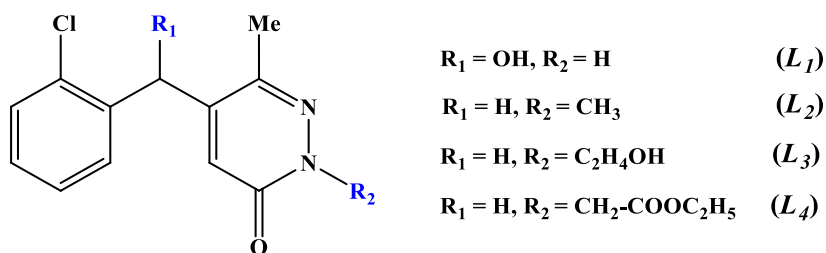


Figure 29 : Structure des ligands L_1-L_4

L'étude catalytique sur la capacité des complexes de cuivre à base des ligands pyrazoliques L_1-L_6 (Figure 30) ont été effectués par Mouadili et al [87].

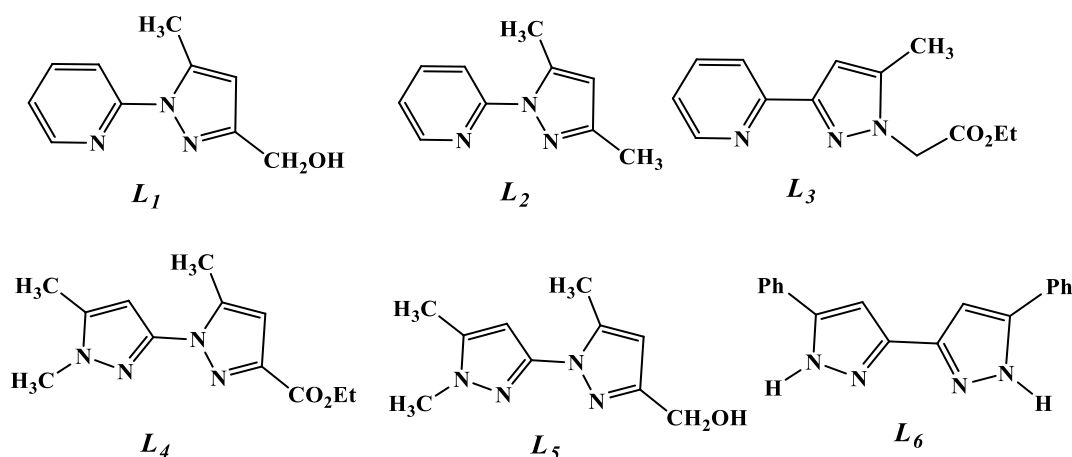


Figure 30 : Structure des ligands L_1 - L_6

V. ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION DE 3,5-DI-TERT-BUTYLCATECHOL EN 3,5-DI-TERT-BUTYLQUINONE

Dans l'étude de l'activité catécholase des complexes *in situ*, nous avons choisi le substrat 3,5-DTBC à cause de la stabilité de la quinone correspondante.

L'activité catalytique correspond à l'efficacité d'un catalyseur dans une réaction donnée. Cette activité peut être exprimée par la vitesse de la réaction (**V**), la concentration d'activité catalytique (**b**), l'activité catalytique spécifique (**a**) ou le nombre de rotations du catalyseur par unité de temps Turnover.

V.1. Vitesse de réaction

Cette vitesse est définie par une variation de la concentration par unité de temps (1):

$$V = \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

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 (2) :

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (2)$$

Avec :

- A : est l'absorbance.

- ϵ : est le coefficient d'extinction molaire, il s'exprime en **L.mol⁻¹.cm⁻¹**.
- **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 le 3,5-di-tert-butylquinone).

La vitesse de la réaction est définie par l'équation (3) et s'exprime en **mol.L⁻¹.S⁻¹**.

$$V = (\Delta A / \Delta t) (1 / \epsilon \cdot L) \quad (3)$$

V.2. Concentration d'activité catalytique (b)

La concentration d'activité catalytique (**b**) est définie par l'expression suivante :

$$V = (\Delta A / \Delta t) (1 / \epsilon \cdot L) (V_{réa} / V_{comp}) 10^6$$

Avec :

- **V_{réa}** = le volume du mélange réactionnel total
- **V_{comp}** = le volume du milieu contenant le complexe

La concentration d'activité catalytique (**b**) s'exprime en **μmol.mL⁻¹.min⁻¹**

V.3. Activité catalytique spécifique (a)

L'activité catalytique spécifique (**a**) est le rapport entre la concentration d'activité catalytique d'un complexe (**b**) et la concentration massique du même complexe, donnée par la relation suivante :

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

Avec

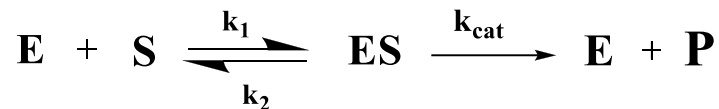
- **m_c** est la concentration massique du complexe : **m_c = M.C**
- **M** = masse molaire du complexe (g.mol⁻¹)
- **C** = concentration molaire du complexe (mol.L⁻¹)

VI. CINETIQUE ENZYMATIQUE MICHAELIENNE

La cinétique enzymatique Michaelienne concerne la vitesse des réactions enzymatiques qui donnent une information indirecte sur le mécanisme d'une réaction et sur la spécificité de l'enzyme [85]. Cette cinétique est illustrée par différents moyens tels que : la vitesse initiale (V_0), les constantes (V_{\max}) et (k_M).

VI.1. Vitesse initiale d'une réaction (V_0)

Quand une enzyme (**E**) est mise en présence de son substrat (**S**), la formation du complexe enzyme-substrat (**ES**) est très rapide suivant le schéma cinétique suivant :



Cette première étape est appelée phase pré-stationnaire qui est généralement de l'ordre de milliseconde. En fin de cette étape commence la phase stationnaire durant laquelle l'enzyme (**E**) est saturée par son substrat (**S**) et le complexe enzyme-substrat (**ES**) est à concentration maximale. La vitesse initiale (V_0) de la formation du produit (**P**) est donnée par :

$$V_0 = \frac{V_{\max}[\text{S}]}{k_M + [\text{S}]}$$

D'où

- ◆ V_{\max} est la vitesse maximale de la réaction qui ne dépend pas de la concentration,
- ◆ k_M est la constante de **Michaelis-Menten** qui est donnée par l'équation suivante :

$$k_M = \frac{k_2 + k_{\text{cat}}}{k_1}$$

Avec k_1 et k_2 représentent les constantes de dissociation du complexe **ES**.

VI.2. Détermination de V_{\max} et k_M

La détermination des constantes k_M et V_{\max} , nécessite une étude cinétique. La première méthode consiste à tracer la courbe qui représente V_0 en fonction de la concentration en substrat utilisé. D'après l'équation de Michaelis-Menten, la détermination donc graphiquement de V_{\max} , d'où k_M comme étant égal à la valeur de $[S]$ pour laquelle $V_0 = \frac{1}{2} V_{\max}$ (**Figure 32**).

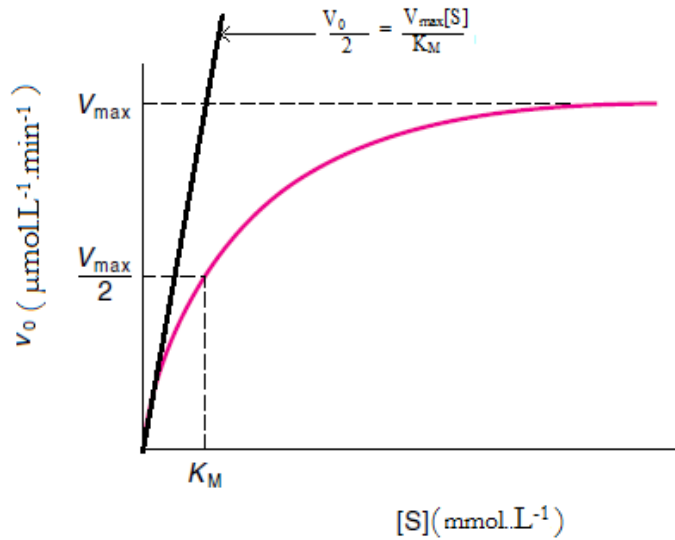


Figure 31 : Représentation de V_0 en fonction des concentrations en substrat $[S]$

La deuxième méthode est la détermination des constantes V_{\max} et k_M par la relation suivante :

$$\frac{1}{V_0} = \left(\frac{k_M}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} \right) + \frac{1}{V_{\max}}$$

Cette relation représente les inverses ($1/V_0$) en fonction de ($1/[S]$) qui est une droite de pente (k_M/V_{\max}) et d'ordonnée à l'origine ($1/V_{\max}$). C'est la représentation de Lineweaver-Burk [85].

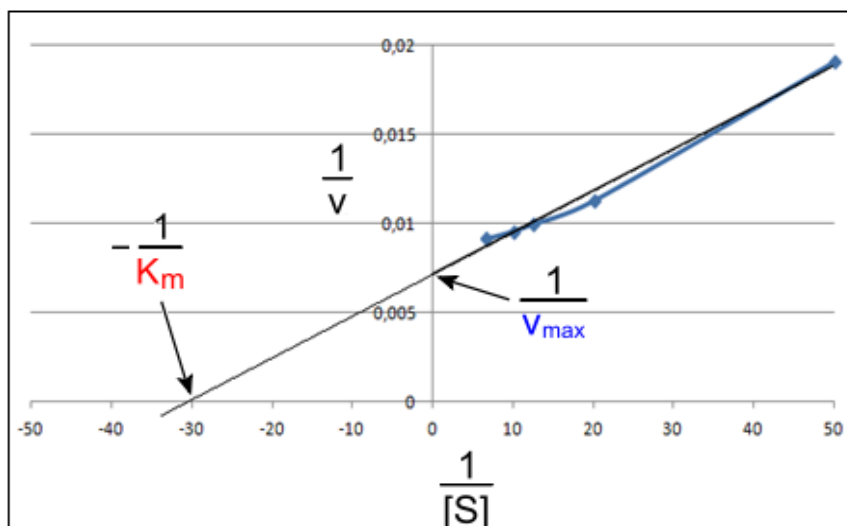


Figure 32 : Représentation de Lineweaver-Burk

k_M signifie la constante de Michaelis qui correspond à la concentration en substrat qui donne la moitié de la vitesse maximale d'une enzyme. C'est la constante de dissociation du complexe **ES** et donc c'est l'inverse de l'affinité de l'enzyme pour son substrat.

- Plus k_M est élevée, plus la concentration de substrat nécessaire à une activité importante de l'enzyme est élevée. Ce qui traduit en général une faible affinité de l'enzyme pour son substrat.
- Plus k_M est petite, plus l'activité enzymatique maximale est atteinte pour un faible niveau de concentration de substrat. Donc l'affinité de l'enzyme pour le substrat est forte[85].

REFERENCES

- [1] G. Zubay, W. C. Brown, Dubuque, *Biochemistry*, 4e ed. (1996).
- [2] A. Greenberg, C. M. Breneman, J. F. Liebman, , John Wiley & Sons, Inc. , New York, (2000).
- [3] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*(1951), 27, 205.
- [4] P. Beer, M. G. B. Drew, A. Grieve, M. Kan, P. B. Leeson, G. Nicholson, M. I. Ogden, G. William, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996), 1117.
- [5] C. Shen, B. Bao, J. Zhu, Y. Wang, Z. Cao, *J. Radioanal, Nucl. Chem.* (1996), 212, 187.
- [6] M. S. Konings, W. C. Dow, D. B. Love, K. N. Raymond, S. C. Quay, S. M. Rocklage, *Inorg. Chem.* (1990), 29, 1488.
- [7] J. Azéma, C. Galaup, C. Picard, P. Tisnès, P. Ramos, O. Juanes, J. C. Rodriguez-Ubis, E. Brunet, *Tetrahedron* (2000), 56, 2673.
- [8] O. Clement, B. M. Rapko, B. P. Hay, *Coord. Chem. Rev.* (1998), 170, 203.
- [9] N. L. Allinger, K. Chen, A. Rahman, A. Pathiaseril, *J. Am. Chem. Soc.*(1991), 113, 4505.
- [10] L. R. Schmitz, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 8307.
- [11] K. B. Wiberg, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114, 831.
- [12] J. DeRuiter. Amides and Related Fonctionals Groups. *Principle of drugs Spring 1*, (2005).
- [13] H. Sigel, R. B. Martin, *Chem. Rev.* (1982), 82, 385.
- [14] G. Fraenkel, C. Franconi, S. Meiboom, *J. Phys. Chem.* (1961), 65, 700.
- [15] R. B. Martin, W. C. Hutton, *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95, 4752.
- [16] R. A. McClelland, W. F. Reynolds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974), 824.
- [17] H.M Liu, L He, X.L Luo and W.Q Zhang. *Acta Cryst. C62* (2006), o104-o106.
- [18] (a) Best, M. D.; Tobey, S. L.; Anslyn, E. V. *Coord. Chem. ReV.* (2003), 240, 3. (b) McKee, V.; Nelson, J.; Town, R. M. *Chem. Soc. ReV.* (2003), 32, 309. (c) Sessler, J. L.; Camiolo, S.; Gale, P. A. *Coord. Chem. ReV.* (2003), 240, 17. (d) Llinares, J. M.; Powell, D.; Bowman-James, K. *Coord. Chem. ReV.* (2003), 240, 57.
- [19] O. Clement, B. M. Rapko, B. P. Hay, *Coord. Chem. Rev.* (1998), 170, 203.
- [20] Bhargava, K. K; Grady, R. W; Gerami, A, *Journal of Pharmaceutical Sciences*; (1980), 1 (69), 986.
- [21] Helmut,S ;Bruce, M;; *Chem. Rev*; (1982), 82 (4), 385–426.
- [22] K.Nanda and D.Ray. *Journal of Chemical Research*, (2006) , 632–635
- [23] O.Clement, B.M. Rapko, B.P. Hay, *Coord. Chern. Rev.* 170 (1998) 203.

- [24] H. Sigel, R.B. Marthin, *Chem. Rev.* 82 (1982) 385.
- [25] K.B. Girma, V.Lorenz, S.Blaurock, F.T. Edelmann. *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005) 1283-1293.
- [26] A. Benghanima, *Mémoire de master*, Tlemcen (2015).
- [27] Costes, J.P.;Dahan, F ;Donnadien, B; Rodriguez,M.J; Fernandez,M. I;Bousseksou, A;Tuchagues,J.P; *Inorg. Chem* ;(2004), 7(34), 2736.
- [28] Abdel-Monem, Y. K; Abou El-Enein, S. A; El-Sheikh-Amer, M;; *Journal of Molecular Structure*; (2017), 11 (27), 386–396.
- [29] Bagdatlia, E;Altuntasa, E ; *Journal of Molecular Structure*; (2017), 11 (27) 653–661.
- [30] Lahffar O, Bensabeur I. *Mémoire de master*, Tlemcen (2017).
- [31] X.H Zhu, D.Y Jiang, X.C Cheng, D.H Li, W.G Du. (2019), 75, issu 5.
- [32] B. Zhang,^a L. Cheng,^a B. Duan,^b W. Tang,^c Y.Yuan, ^b Y. Ding^a and A. Hu. *Dalton Transaction.* 5, (2019).
- [33] Eckert, N. A.; Smith, J. M.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. *Inorg. Chem.* (2004), 43, 3306-3321.
- [34] Eric Gouré. Etude de réaction de transfert d'amines fonctionnalisées catalysées par des complexes binucléaires de fer non hémérique : Intermédiaires à haut degré d'oxydation. *Thèse doctorat en Chimie. p 66* (2008) .Université Joseph-Fourier – Grenoble (France) I.
- [35] (a) A. Gonzalez-de-castro, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* (2015),137, 8206; (b) X. Yang, *Chem. Commun.* 51 (2015) 13098; (c) M. Dolai, S. Biswas, A. Escuer, M. Ali, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 7030; (d) M. Trivedi, G. Singh, A. Kumar, N. P. Rath, *Dalton Trans.* 44 (2015) 20874; (e) G. Jin, C. G. Werncke, Y. Escudié, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 9563; (f) R. K. Gupta, M. Dubey, P. Z. Li, Q. Xu, D. S. Pandey, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 2500.
- [36] (a) S. Wanninger, V. Lorenz, A. Subhanb, F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4986; (b) K. L. Haas, K. J. Franz, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4921; (c) Z. H. Chohan, S. H. Sumrra, M. H. Youssoufi, T. B. Hadda, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 2739.
- [37] J. -N Reilly, B. Colasson, O. Bistri, D. Over, O. Reinaud, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 467.
- [38] (a) S. Adhikari, A. Banerjee, S. Nandi, M. Fondo, J. Sanmartín-Matalobos, D. Das, *RSC Adv.* 5 (2015) 10987; (b) V. K. Bhardwaj, N. Aliaga-Alcalde, M. Corbella, G. Hundal, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 97; (c) Y. Thio, X. Yang, J. J. Vittal, *Dalton Trans.* 43 (2014) 3545; (d) S. Majumder, S. Sarkar, S. Sasmal, E. C. Sanudo, S. Mohanta, *Inorg. Chem.* 50 (2011)

- 7540; (e) A. Banerjee, S. Sarkar, D. Chopra, E. Colacio, K. K. Rajak, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 4023.
- [39] (a) R. Marion, N. M. Saleh, N. L. Poul, D. Floner, O. Lavastre, F. Geneste. *New. J. Chem.* 36 (2012) 1828; (b) M. Mitra, A. K. Maji, B. K. Ghosh, G. Kaur, A. R. Choudhury, C.-H. Lin, J. Ribas, R. Ghosh, *Polyhedron* 61 (2013) 15.
- [40] (a) A. Jana, N. A. Alcalde, E. Ruiz, S. Mohanta, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 7732; (b) M. Maiti, D. Sadhukhan, S. Thakurta, E. Zangrando, G. Pilet, A. Bauza, A. Frontera, B. Dede, S. Mitra, *Polyhedron* 75 (2014) 40; (c) K. S. Banu, T. Chattopadhyay, A. Banerjee, M. Mukherjee, S. Bhattacharya, G. K. Patra, E. Zangrando, D. Das, *Dalton Trans.* (2009) 8755.
- [41] (a) R. Singh, A. Banerjee, K. K. Rajak, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 3131; (b) Z. May, L. I. Simandi, A. Vertes, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 266 (2007) 239.
- [42] (a) S. K. Dey, A. Mukherjee, *New J. Chem.* 38 (2014) 4985; (b) A. Hazari, L. K. Das, R. M. Kadam, A. Bauza, A. Frontera, A. Ghosh, *Dalton Trans.* 44 (2015) 3862; (c) M. Mitra, P. Raghavaiah, R. Ghosh, *New. J. Chem.* 39 (2015) 200.
- [43] (a) J. Adhikary, P. Chakraborty, S. Das, T. Chattopadhyay, A. Bauza, S. K. Chattopadhyay, B. Ghosh, F. A. Mautner, A. Frontera, D. Das, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 13442; (b) P. K. Basu, M. Mitra, A. Ghosh, L. Thander, C. -H. Lin, R. Ghosh, *J. Chem. Sci.* 126 (2014) 1635; (c) T. Ghosh, J. Adhikary, P. Chakraborty, P. K. Sukul, M. S. Jana, T. K. Mondal, E. Zangrando, D. Das, *Dalton. Trans.* 43 (2014) 841.
- [44] A. Guha, T. Chattopadhyay, N. D. Paul, M. Mukherjee, S. Goswami, T.K. Mondal, E. Zangrando, D. Das, *Inorg. Chem.* 51, 8750. (2012).
- [45] D. Bordo, D. Matak, K. DjinoVIC-Carugo, C. Rosano, A. Pesce, M. Bolognesi, A. Desideri, *J. Mol. Biol.*, (1999), 285, 283–296.
- [46] A. Myari, G. Malandrinos, Y. Deligiannakis, J. C. Plakatouras, N. Hadjiliadis, Z. Nagy, *J. Inorg. Biochem.*, (2001), 85, 253–261.
- [47] J. H. Li, J. T. Wang, Z. W. Mao, L. N. Ji, *Inorg. Chem. Comm.*, (2008), 11, 865–868.
- [48] X. Zhou, Y. Wang, Q. Gu, W. Li, *Aquaculture*, (2009), 291, 78–81.
- [49] M. Hoppert. Metalloenzyme. Encyclopedia of Geobiology. (2011), (Internet) DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9212-1_134].
- [50] [https://www.aquaportail.com/definition-14214 metalloenzyme.html](https://www.aquaportail.com/definition-14214_metalloenzyme.html) (internet)
- [51] S.Kumar Mal^aM.Mitra^a H.R.Yadav^b C.S.Purohit^c A. R.Choudhury^b R.Ghosh.*Polyhedron*.111.(2016).118-122.

- [52] Zohra Bouanane. Synthèse de Nouveaux Dérivés Pyrazoloquinoxaliniques et Etude Catalytique de Leurs Complexes Préparés *in situ* dans l'Oxydation du Catéchol. *Thèse doctorat en science*, (2017).
- [53] (a) S. Adhikari, A. Banerjee, S. Nandi, M. Fondo, J. Sanmartín-Matalobos, D. Das, *RSC Adv.* 5 (2015) 10987; (b) V. K. Bhardwaj, N. Aliaga-Alcalde, M. Corbella, G. Hundal, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 97; (c) Y. Thio, X. Yang, J. J. Vittal, *Dalton Trans.* 43 (2014) 3545; (d) S. Majumder, S. Sarkar, S. Sasmal, E. C. Sanudo, S. Mohanta, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 7540; (e) A. Banerjee, S. Sarkar, D. Chopra, E. Colacio, K. K. Rajak, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 4023.
- [54] (a) S. Mandal, J. Mukherjee, F. Lloret, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 13148; (b) J. N. Hamann, F. Tuczek, *Chem. Commun.* 50 (2014) 2298.
- [55] K. Chia-Horng, W. Ho-Hsiang, L. Yi-Hung, L. Gene-Hsiang, W. Yu, L. Chin-Jhan, *J. Inorg. Biochem.*, (2001), 84, 171-178.
- [56] (a) C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 183; (b) I.A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeçzi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 814; (c) K. Selmeçzi, M. Reglier, M. Giorgi, G. Speier, *Coord. Chem. Rev.* 245 (2003) 191.
- [57] (a) P. Chakraborty, J. Addhikary, B. Ghosh, R. Sanyal, S. K. Chattopadhyay, A. Bauza, A. Frontera, E. Zangrando, D. Das, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 8257, (b) A. L. Abuhijleh, J. Khalaf, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 3811.
- [58] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nat. Struct. Biol.* 5 (1998) 1084.
- [59] (a) M. Merkel, N. Möller, M. Piacenza, S. Grimme, A. Rompel, B. Krebs, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 1201; (b) J. Reim, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 3793; (c) B. Sreenivasulu, F. Zhao, S. Gao, J.J. Vittal, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 2656; (d) C. -T. Yang, M. Vetrichelvan, M. Yang, B. Moubaraki, K.S. Murrey, J.J. Vittal, *Dalton Trans.* (2004) 113.
- [60] (a) P. Comba, B. Martin, A. Muruganatham, J. Straub, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 9214; (b) A. Neves, L.M. Rossi, A.J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, C. Wiezbicki, E. Schwingel, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 1788; (c) S. Torelli, C. Belle, I. Gautier- Luneau, J.L. Pierre, E. Saint-Aman, J.M. Latour, L.L. Pape, D. Luneau, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3526; (d) S. -C. Cheng, H. -H. Wei, *Inorg. Chim. Acta* 340 (2002) 105.
- [61] (a) A.L. Abuhijleh, J. Pollitte, C. Woods, *Inorg. Chim. Acta* 215 (1994) 131; (b) A.L. Abuhijleh, C. Woods, E. Bogas, G.L. Guenniou, *Inorg. Chim. Acta* 195 (1992) 67; (c) M.R. Malachowski, M.G. Davidson, J.N. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta* 157 (1989) 91; (d) M.R. Malachowski, M.G. Davidson, *Inorg. Chim. Acta* 162 (1989) 199; (e) M. Mitra, A.K. Maji, B.K. Ghosh, G. Kaur, A.R. Choudhury, C.-H. Lin, J. Ribas,

R. Ghosh, *Polyhedron* 61 (2013) 15.

[62] (a) M. Maiti, D. Sadhukhan, S. Thakurta, E. Zangrando, G. Pilet, A. Bauza, A. Frontera, B. Dede, S. Mitra, *Polyhedron* 75 (2014) 40; (b) A. Guha, K. S. Banu, A. Banerjee, T. Ghosh, S. Bhattacharya, E. Zangrando, D. Das, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 338 (2011) 51; (c) P. Seth, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 365 (2012) 154; (d) K. S. Banu, T. Chattopadhyay, A. Banerjee, M. Mukherjee, S. Bhattacharya, G. K. Patra, E. Zangrando, D. Das, *Dalton Trans.* (2009) 8755; (e) S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Dalton Trans.* (2004) 3842; (f) P. Chakraborty, S. Majumder, A. Jana, S. Mohanta, *Inorg. Chim. Acta* 410 (2014) 65.

[63] (a) R. Singh, A. Banerjee, K. K. Rajak, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 3131;

(b) M. Mitra, A. K. Maji, B. K. Ghosh, P. Raghavaiah, J. Ribas, R. Ghosh, *Polyhedron* 67 (2014) 19.

[64] (a) M. Mitra, P. Raghavaiah, R. Ghosh, *New J. Chem.* 39 (2015) 200; (b) S. Majumder, S. Mondal, P. Lemonie, S. Mohanta, *Dalton Trans.* 42 (2013) 4561.

[65] (a) A. Guha, K. S. Banu, S. Das, T. Chattopadhyay, R. Sanyal, E. Zangrando, D. Das, *Polyhedron* 52 (2013) 669; (b) J. Adhikary, P. Chakraborty, S. Das, T. Chattopadhyay, A. Bauza, S. K. Chattopadhyay, B. Ghosh, F. A. Mautner, A. Frontera, D. Das, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 13442; (c) P. K. Basu, M. Mitra, A. Ghosh, L. Thander, C. -H. Lin, R. Ghosh, *J. Chem. Sci.* 126 (2014) 1635.

[66] A. Guha, T. Chattopadhyay, N. D. Paul, M. Mukherjee, S. Goswami, T. K. Mondal, E. Zangrando, D. Das, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 8750.

[67] (a) C. Nunez, R. Bastida, A. Macias, L. Valencia, N. I. Neuman, A. C. Rizzi, C. D. Brondino, P. J. Gonzalez, J. L. Capelo, C. Lodeiro, *Dalton Trans.* 39 (2010) 11654; (b) B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* 104 (2004) 385.

[68] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *Current Opinion in Structural Biology*, (1999), 9, 677.

[69] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.*, (1996), 96, 2563.

[70] K. S. Banu, T. Chattopadhyay, A. Banerjee, S. Bhattacharya, E. Suresh, M. Nethaji, E. Zangrando, D. Das, *Inorg. Chem.*, (2008), 47, 7083–7093.

[71] B. Sreenivasulu, F. Zhao, S. Gao, J. J. Vittal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006), 2006, 2656–267.

[72] P.E.M. Siegbahn, *J. Biol. Inorg. Chem.*, (2004), 9, 577.

[73] C. Belle, K. Selmeçzi, S. Torelli, J. L. C.R. Pierre, *Chimie*, (2007), 10, 271.

[74] C. Eicken, F. Zippel, K. Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs. *FEBS Lett.* 436 (1998) 293.

- [75] R. Than, A. A. Feldman, B. Krebs. *Coord, Chem.Rev.* 182 (1999) 211.
- [76] N. Osichi, Y. Nishida, K.I da, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 2847.
- [77] C. Gerdemann, C. Eicken , B. Krebs. *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 183.
- [78] A. Neves, L.M. Rossi, A.J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, C. Wiezbicki, E. Schwingel, W. Haase, S. Ostrovsky, , *Inorganic chemistry*, 41 (2002) 1788-1794.
- [79] M. El Kodadi, F. Malek, R. Touzani, A.Ramdani. *Catalysis Communications* 9 (2008) 966-969.
- [80] Belfilali Imane. 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. *Thèse doctorat en Chimie*, Université de Tlemcen, (2014).
- [81] I. Bouabdellah, R. Touzani, I. Ziane, A. Ramdani. *Catalysis Communications.* 8 (2007) 707.
- [82] A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 9 (2004) 903-913.
- [83] N. Boussalah, R. Touzanib, I. Bouabdallah, S. El Kadirib, S. Ghalem. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 306 (2009) 113–117.
- [84] A. Guha, T. Chattopadhyay, N.D. Paul, M. Mukherjee, S. Goswami, T.K. Mondal, E. Zangrando, D. Das, *Inorganic chemistry*, 51 (2012) 8750-8759.
- [85] Abdelilah TAKFAOUI. Arylations d'hétéroarènes par activation pallado-catalysée de liaison C-H et oxydation du catéchol par des catalyseurs préparés *in-situ*. *Thèse Doctorat en sciences.* (2016).
- [86] R. Saddik, F. Abridach, N. Benchat, S. El Kadiri, B. Hammouti, R. Touzani, *Research on Chemical Intermediates*, 38 (2012) 1987-1998.
- [87] A. Mouadili, A. Attayibat, S. El Kadiri, S. Radi, R. Touzani, *Applied Catalysis A: General*, 454 (2013) 93-99.

Chapitre II
SYNTHESES ET CARACTERISATIONS

I- INTRODUCTION

Ce chapitre est réservé à la partie expérimentale relative aux techniques et appareillages utilisés, nous décrirons les modes opératoires adoptés pour l'élaboration des cinq ligands ainsi que de leur complexes de cuivre (II) en solution, suivie des méthodes de caractérisation utilisées : La spectroscopie infra-rouge, la spectroscopie résonance magnétique nucléaire du proton, la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie de masse.

II- MATERIELS ET METHODES

II. 1. Solvants et réactifs utilisés

- L'éthylènediamine et le 1,3-diaminopropanol-2 99% provenant de *sigma aldrich* ont été utilisés dans leur état d'origine et sans purification ultérieure.
- L'ensemble des réactifs (phénylsalicylate, o-vaniline, salicyaldéhyde, méthyl-1-hydroxy-2-naphtoate, méthyl-3-méthoxysalicylate, méthyl-5-méthylsalicylate) ainsi que Les sels métalliques (l'acétate de cuivre(II), le chlorure de cuivre(II) , le sulfate de cuivre(II), le nitrate de cuivre(II)), produits commerciaux fournis par *prolabo*, ont été utilisé sous leur forme commerciale.
- Les solvants utilisés (le méthanol, l'isopropanol) et la triéthylamine, sont de haute qualité, provenus de *Prochima- Sigma* et utilisés sans purification ultérieure.

II. 2. Techniques et appareils utilisés

- *Point de fusion* : les mesures des points de fusion ont été prises sur un appareil à tube capillaire de type *Buchi*.
- *Spectroscopie Infrarouge* : les spectres infrarouges ont été enregistrés dans le domaine (400-4000) cm^{-1} à l'état solide sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 9800 à Transforme de Fournier (FTIR), au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen.

- *Résonance Magnétique Nucléaire du proton* : Les spectres RMN ^{-1}H ont été enregistrés sur un spectromètre au niveau de l'université d'Oran Es-senia. Les spectres ont été effectués dans le méthanol.
- *Spectroscopie UV-visible* : Le suivi de la réaction a été effectué sur un spectrophotomètre « Mecasys – Optizen POP », au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen, en utilisant des cuves en quartz.
- Les données *des rayons x* ont été collectées sur un diffractomètre APEXII, Bruker-AV III équipé d'un graphite monochromateur Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) au centre d'analyse CNRS, Rennes 1.
- *Spectroscopie de masse* : Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre LC / MSD-TOF G1969A (ESI-MS), au laboratoire de Grup de Sistemes Supra i Nanoestructurats (SuNS) à l'université de Barcelone.

III. MODES OPERATOIRES

III.1. Synthèse des ligands

Les cinq ligands utilisés dans ce travail, à savoir le 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)phenolate (L_1), le N,N'-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (L_2), le N,N'-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-3-methoxybenzamide) (L_3), le N,N'-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-5-methylbenzamide) (L_4), et le N,N'-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (L_5) ont été synthétisés selon la méthode décrite dans la littérature [1]. Leurs structures, sont représentées dans les figures suivantes.

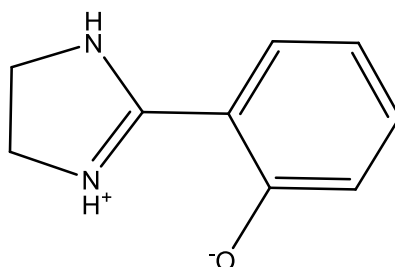


Figure 1: Structure de L_1

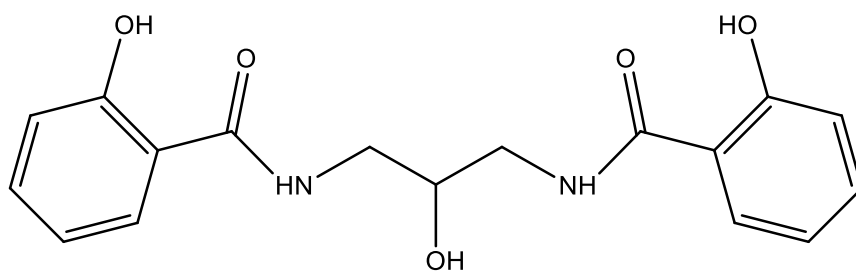


Figure 2: Structure de L_2

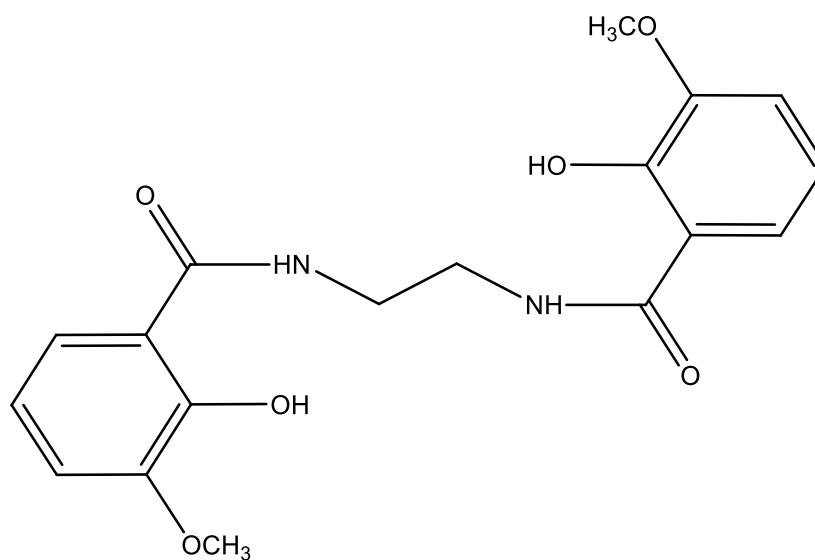


Figure 3: Structure de L_3

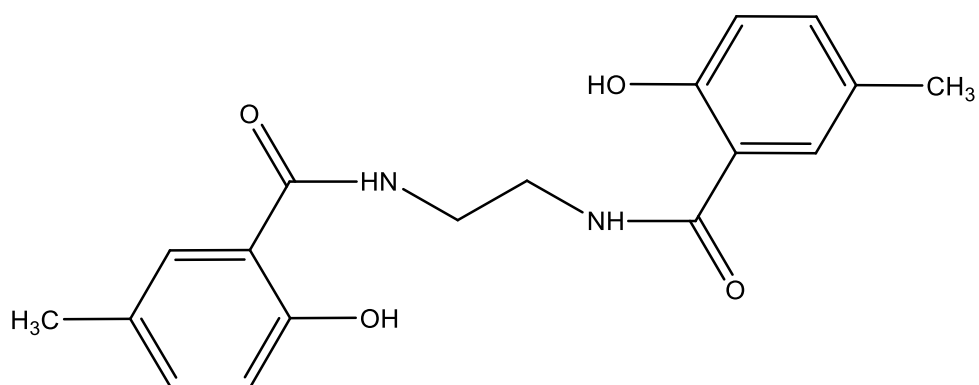


Figure 4: Structure de L_4

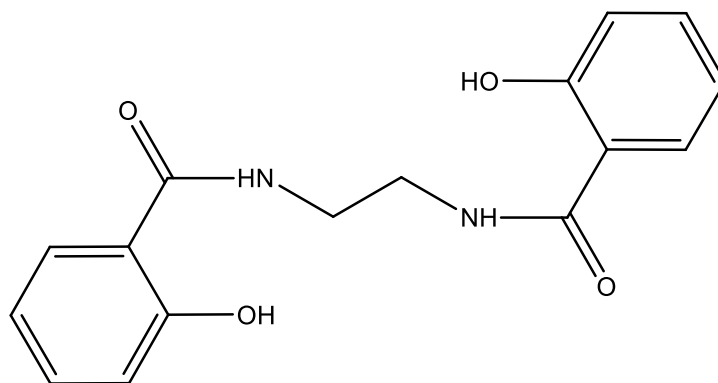


Figure 5: Structure de L_5

III. 1. 1. Synthèse de 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)phenolate(L_1)

Une quantité équimolaire d'éthylènediamine 10^{-2} mol (0,6 g) et de phénylsalicylate 10^{-2} mol (2,14 g) ont été mélangés et agité vigoureusement à 110°C dans un bain d'huile pendant 5 h. Des cristaux marron convenant à l'analyse par diffraction des rayons X, ont été obtenus après une lente évaporation de la solution.

III. 1. 2. Synthèse de N,N'-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (L_2)

Un mélange de 90 mg (1,0 mmol) de 2-hydroxy-1,3-diaminopropane préalablement dissous dans 10 ml d'éthanol absolu et 396 mg (2,0 mmol) de phénylsalicylate dissous dans le même solvant, est mis dans un ballon sous atmosphère d'azote, en agitation et chauffé au reflux pendant trois heures. Des prismes jaunes se sont formés au bout de quelques jours suite à une évaporation lente du solvant.

III. 1. 3. Synthèse de N,N'-(éthane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-3-méthoxybenzamide) (L_3) et N,N'-(éthane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-5-méthylbenzamide) (L_4)

A une mole de la diamine (en) préalablement dissoute dans le minimum de l'isopropanol dans un ballon muni d'un réfrigérant et une agitation magnétique, on ajoute 1g (10^{-4} mol) de la triéthylamine TA. Le mélange est porté à reflux pendant 01 heure, puis

2 moles de l'ester (méthyl-3-méthoxysalicylate pour (L_3) ou méthyl-5-méthylsalicylate (L_4), sont ajoutées et le reflux est poursuivi pendant 3h. Après refroidissement, le mélange est concentré par évaporation du solvant à l'air.

Le ligand final est isolé sous forme d'un produit solide puis purifié par recristallisation dans le méthanol.

III.1. 4. Synthèse de N,N'-(éthane-1,2-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (L_5)

Le ligand L_5 a été obtenu de façon analogue à celle utilisée pour L_3 et L_4 , à partir d'une mole d'en, 1g (10^{-4} mol) de TA et 2 moles de phénylsalicylate.

Après évaporation lente du solvant, des cristaux blancs, convenables pour l'analyse par diffraction des rayons X, ont été obtenus.

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des cinq ligands élaborés sont résumées dans le **tableau 1**. Leurs structures ont été élucidées par différentes méthodes d'analyses dont, les spectroscopies infrarouges, UV-visible et la RMN du proton.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des ligands

Ligands	Rendement (%)	Aspect / couleur	T° de fusion (°C)	Mode de purification
L_1	60.50	Cristaux miels	244	Recris./MeOH
L_2	96.80	Cristaux jaunes	214	Recris. / MeOH
L_3	37.50	Poudre blanche	70	Recris./MeOH
L_4	56.40	Poudre jaunâtre	88	Recris./MeOH
L_5	65.44	Cristaux blancs	176	Recris./MeOH

IV. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE MÉTAUX EN SOLUTION

L'ensemble des complexes ont été synthétisé selon le mode *in situ*. Les différents complexes de métaux ont été préparés à partir d'un mélange équimolaire de ligands (10^{-4} mol.L⁻¹) et les sels de cuivre (II) et d'acétate de métaux : cuivre (II), gadolinium (III), nickel (II), cobalt (III) et manganèse (II), dans le méthanol.

V. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE L_1 , L_2 Et L_5

Les mesures cristallographiques de L_1 , L_2 et L_5 ont été effectuées sur un diffractomètre APEXII Bruker-AXS –équipé d'un cryostat d'oxford à flux ouvert Oxford Cryosystem, utilisant un rayonnement Mo K α monochrome graphite ($\lambda = 0,71073$ Å) à 150 K.

La structure a été résolue par des méthodes directes en utilisant le programme SIR97 [2], puis affinée avec les méthodes des moindres carrés de matrice complète basées sur F2 (SHELXL-97) [3] à l'aide du Programme WINGX [4].

Tous les atomes non hydrogène ont été raffinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope. Les atomes d'hydrogène liés au carbone ont été positionnés géométriquement et raffiné en utilisant un modèle d'équitation, alors que les atomes d'hydrogène liés à l'azote et à l'oxygène introduit dans le modèle structural par l'analyse de cartes de différences de Fourier.

Un affinement final sur F2 avec des intensités uniques de 4659 pour L_1 et 1904 pour L_2 , 5980 pour L_5 , et 295, 124, 1191(respectivement L_1 , L_2 , et L_5) les paramètres convergeant à R (F2) = 0,0992 (R (F) = 0,0383) pour 3904 réflexions observées avec $I > 2\sigma(I)$ pour L_1 et 1195 pour L_2 et 1195 pour L_5 .

Les détails des données des cristaux L_1 , L_2 , et L_5 , et de l'affinement sont répertoriés dans les tableaux 1.3 et 5 dans le chapitre qui suit (partie résultats et discussions).

VI. MESURE D'ACTIVITE CATECHOLASE (CO)

La formation de 3,5-di-tert-butylquinone (3,5-DTBQ, $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$ et $\varepsilon = 1900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a été réalisée par quatre complexes ($\text{Cu}(\text{AcO})_2 / L_x$, $\text{Cu}(\text{SO}_4) / L_x$, CuCl_2 / L_x et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / L_x$) formé *in situ* à 25°C dans du méthanol en présence d'air, à partir d'acétate, de sulfate, de chlorure et de nitrate.

Les manipulations ont été effectuées sur différentes solutions: la concentration du complexe étant égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle du 3,5-DTBC varie de 10^{-2} à $7,10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (soit 100 à 700 équivalents du complexe). Un mélange équimolaire de sel métallique (CuX_2 , $n\text{H}_2\text{O}$: $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^-) et du ligand L_x est réunie avec du 3,5-DTBC pour catalyser son oxydation [5].

En outre, des expériences du taux d'oxydation vis-à-vis de la concentration du substrat en absence de catalyseur ont été réalisées de la même manière des conditions de concentration. Les valeurs obtenues ont été soustraites de celles obtenues dans la présence de catalyseurs.

Les études d'oxydation catalytique ont été réalisées à 25°C dans le méthanol (99,99%) sur un spectrophotomètre UV-Visible UV-1650 PC Shimadzo. les complexes sont formés *in situ*, en mélangeant successivement 1 ml d'une solution (10^{-4} mol/l) de sel métallique (CuX_2 , $n\text{H}_2\text{O}$: $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^-) avec 1 mL d'une solution (10^{-4} mol/L) de ligand, ensuite on ajoute 1 mL d'une solution de concentration 10^{-2} mol/L en 3,5-ditertiobutylcatéchol(1 équivalent de catalyseur avec 100 équivalent de substrat). Après l'addition, on suit l'évolution de l'absorbance à 400 nm en fonction du temps après réglage au zéro.

Différents paramètres ont été étudiés dans cette étude.

L'étude de la réaction a été effectuée sur un spectrophotomètre « Mecasys – Optizen POP », au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen, dans des cuves en quarts dans un système ouvert afin de permettre à l'oxygène de l'air de jouer son rôle dans le mécanisme catalytique [6], pendant une heure avec des mesures chaque 5 min.

REFERENCES

- [1] Kui Cheng, Qing-Zhong Zheng, Yong Qian, Lei Shi, Jing Zhao, Hai-Liang Zhu, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* (2009), 17, 7861–7871
- [2] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97: *J. Appl. Cryst.* (1999), 32, 115-119.
- [3] G. M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Cryst. A* (2008), 64, 112-122.
- [4] L. J. Farrugia, WinGX. *J. Appl. Cryst.*(1999), 32, 837-838.
- [5] I. Belfilali, S. Louhibi, R. Mahboub, R. Touzani, S. El Kadiri, T. Roisnel, *Chem. Intermed.* (2015), 41, 1819-1831.
- [6] Nasser Tounsi; Michel Aplincourt; 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, *Thèse doctorat : Chimie* (2006).

Chapitre III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. SYNTHÈSE DES LIGANDS

La synthèse du ligand L_1 a été rapportée par les auteurs dans la littérature [1,2], cependant pour la première fois, nous avons déterminé sa structure par DRX du monocristal. Dans ce travail, nous avons réalisé cette réaction de condensation entre l'éthylènediamine et le phénylsalicylate par chauffage sous bain d'huile. À haute température, la double condensation sur la diamine ne se produit pas. La formation d'imidazoline est réalisée en trois étapes : Substitution du phénol par l'éthylènediamine, suivi d'une auto cyclisation puis élimination de l'eau. Après évaporation, nous avons obtenu le cristal du ligand L_1 .

L'évaporation progressive des molécules d'eau favorise la cristallisation de L_1 sous sa forme la plus stable, le tautomère, cétone - imidazolidine. Après l'élimination totale de l'eau, la dernière forme est modifiée en transférant le proton du phénol à l'imine et adopte la forme zwitterionique, selon le mécanisme suivant (**Figure 1**)

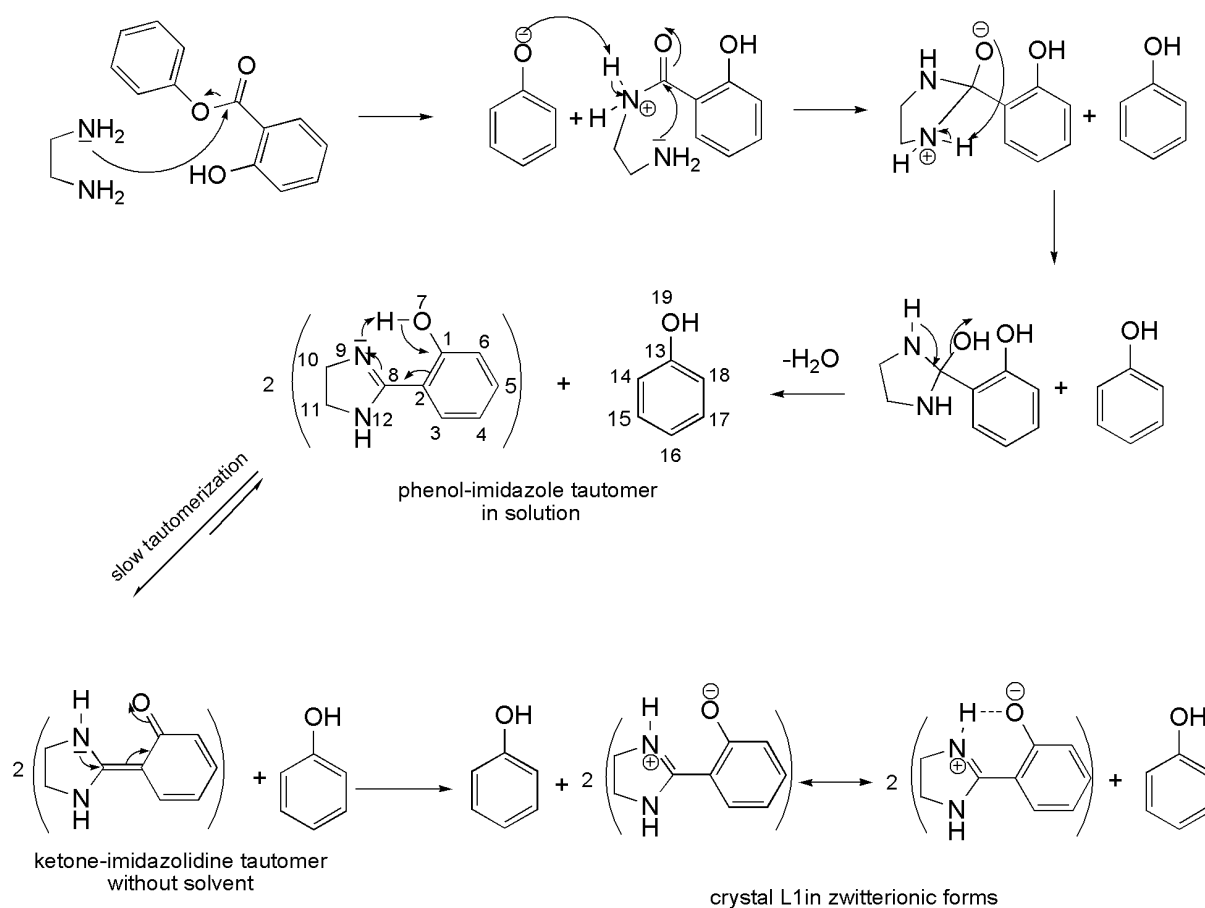


Figure1 : Voie de réaction proposée pour l'obtention de cristaux d'imidazole zwitterioniques.

Les ligands L_2 et L_5 ont été préparé en une seule étape, respectivement sous atmosphère d'azote et à système ouvert, impliquant la formation des dérivés amides.

Les ligands L_3 et L_4 ont été synthétisés en deux étapes : Une condensation d'une première mole des esters salicyliques sur l'éthylènediamine, puis d'une deuxième mole des esters.

Outre le point de fusion, les structures des cinq ligands (L_1 , L_2 , L_3 , L_4 et L_5) ont été élucidés par analyses spectroscopies électronique, RMN¹H et RMN ¹³C, infrarouge, masse ainsi que par DRX du monocristal pour L_1 et L_2 et L_5 . Les résultats analytiques obtenus sont donnés dans ce travail.

II. CARACTERISATION DES LIGANDS

II.1. Résonance magnétique nucléaire du proton

Les spectres RMN ¹H (Figure 1 – 5) et RMN ¹³C (Figure 6 – 10) des cinq ligands ont été enregistrés dans le méthanol deutéré, par utilisation du tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques en *ppm* ainsi que les intégrations des différents protons sont représentés sur les spectres représentés dans la partie *Annexe 1*.

Le spectre RMN H¹ du ligand L_1 (Figure 1) dans le CD₃OD, présente des signaux relatifs à cinq types de protons (Figure 1 ; Annexe 1):

- Un pic à 3,91 ppm, correspondant au proton (N-CH₂-CH₂-N).
- Un pic à 4,93 ppm, correspondant au proton phénolique.
- Des pics à (6,49-7,15) ppm, correspondants aux protons du groupement phényle.
- Deux pics à 7,44 et 7,42 ppm, respectivement aux deux protons NH du groupement imidazole.
- Un pic à 3,90 ppm, correspondant aux protons CH du groupement imidazole.

Les spectres RMN H¹ des ligands L_2 - L_5 (Figures 2 – 5), présentent des signaux relatifs protons (Figure S2 – Figure S5 ; *Annexe 1*):

- Un pic à (7,44 – 7,84) ppm, correspondant au proton du groupement amide OCNH.
- Des pics à (6,46 - 6,96) ppm, correspondants aux protons du groupement phényle.
- Un pic à 4,94 ppm, correspondants au proton phénolique.

- Un pic à 3,8 ppm correspondant au proton du groupement CH₃O-Ar (*L*₃)
- Un pic à 3,52 ppm correspondant au proton du groupement OCNHCH₂.
- Un pic à 2,1-2,2 ppm correspondant au proton du groupement CH₃-Ar (*L*₄).

L'ensemble des déplacements chimiques obtenus ainsi que les intégrations correspondantes confirment la structure des cinq ligands synthétisés.

Le spectre RMN ¹³C du ligand *L*₁ (Figure 6) dans le CD₃OD, présente des signaux relatifs aux atomes de carbone (Figure 6, Annexe 1) :

- Un pic à 172.18 ppm, correspondant au carbone C₁ (cétone imidazolidine).
- Un pic à 166.80 ppm, correspondants au carbone C₆H₅-C₈ imidazole.
- Des pics à (107 – 157) ppm sont attribués aux atomes de carbone du noyau aromatique.
- Deux pics à 43. 54 ppm, correspondant aux atomes de carbone C₁₀ et C₁₁ de l'imidazole.
- Un pic à 166. 80 ppm, correspondant au carbone imine C₈ de l'imidazole.

Les spectres RMN ¹³C des ligands *L*₂ - *L*₅ (Figures 7 – 10) dans le CD₃OD, présentent des signaux relatifs protons (Figure S7 –10 ; *Annexe I*) :

- Un pic à (169.68 ; 170.67 ; 170.39 ; 170.12) ppm, correspondant au carbone C₁ (cétone amide), respectivement des ligands *L*₂, *L*₃, *L*₄ et *L*₅.
- Un pic à (159.53 ; 151.50 ; 158.17 et 159.90) ppm, correspondant au carbone C-OH du noyau aromatique, respectivement des ligands, *L*₂, *L*₃, *L*₄ et *L*₅.
- Des pics des atomes de carbone du noyau aromatique, à (115.81 – 133) ppm, (116.86 – 148.41) ppm, 115.26 – 134.19) ppm, 115.47 – 133.40) ppm, respectivement des ligands, *L*₂, *L*₃, *L*₄ et *L*₅.
- Un pic à (47.60 ; 51.54 ; 38.94 et 38.84) ppm, correspondant respectivement, au carbone NH – CH₂ des ligands (*L*₂ – *L*₅).
- Un pic à 68.76 ppm, correspondant au carbone C – OH du ligand *L*₂.
- Un pic à 55.31 ppm, correspondant au carbone O –CH₃ du ligand *L*₃.
- Un pic à 19.14 ppm, correspondant au carbone CH₃ du ligand *L*₄.

II.2. Spectroscopie infrarouge

Par enregistrement des spectres et parmi les bandes caractéristiques des différents ligands, celles correspondant aux groupements hydroxyles phénoliques et amides (partie annexe).

- Les spectres *IR* obtenus présentent des bandes intenses à 3390, 3404 et 3408 cm^{-1} , respectivement pour les ligands L_2 , L_3 , L_4 et L_5 et qui correspondent aux groupements hydroxyle phénolique. Tandis que pour L_1 , la bande d'absorption à 3051 cm^{-1} est caractérisée par une bande large.
- Les vibrations de valence des fonctions amides sont caractérisées par des bandes aiguës intenses, situées entre 1595 à 1650 cm^{-1} pour les ligands $L_2 - L_5$.
- Outre ces deux absorptions, les vibrations dans le plan, correspondant aux groupements $C=C$ aromatiques, sont caractérisées par des bandes relativement intenses et aiguës entre 1440 et 1580 cm^{-1} .
- On observe par ailleurs la présence des vibrations des groupements C-H dans les noyaux aromatiques quant à elles, sont reflétés par des bandes moyennes situées entre 740 et 840 cm^{-1} .

II.3. Spectroscopie de masse

L'interprétation des spectres de masse des ligands synthétisés se fait à partir des résultats obtenus qui montrent que les pics moléculaires bien définis pour chaque ligand.

En effet, le pic de masse $m/z = 163.08$ pour L_1 en mode négatif dont la masse moléculaire est de 164g/mol.

Par contre, le spectre de masse de L_2 montre un pic intense à $m/z = 176.04$ en mode positif, car la structure moléculaire de L_2 est représentée par une unité asymétrique illustrée en moitié de la structure de la molécule, l'autre moitié est générée par un plan miroir cristallographique. Et d'après le pic ça correspond bien à cette structure. Les autres intensités sont représentées par les fragmentations suivantes ; $m/z = 123.04$ en mode positif de structure $C_7H_5O_2$, $m/z = 134.02$ en mode négatif de structure $C_7H_6O_2N$ et en dernier $m/z = 151.05$ en mode positif pour le fragment $C_8H_8O_2N$.

Le spectre de L_3 montre bien le pic intense à $m/z = 361.13$ en mode positif, d'autres intensités qui représentent les fragmentations qui correspondent aux pics suivants $m/z = 116.14$ représente le fragment $C_4H_6O_2N_2$, $m/z = 151.03$ représente le fragment phénolique de $C_8H_7O_3$, $m/z = 168.06$ en mode positif qui correspond à deux protons en plus de $C_8H_8O_3N$, $m/z = 194.08$ de $C_{10}H_{12}O_3N$ et $m/z = 211.1$ en mode positif qui indique le fragment $C_{10}H_{13}O_3N_2$.

L_4 de masse moléculaire 328 de structure $C_{18}H_{20}O_4N_2$ montre le pic intense à $m/z = 329.15$ en mode positif. Les fragmentations possibles apparues dans les spectres sont à $m/z = 116.14$ de $C_4H_8O_2N_2$, $m/z = 135.04$ pour $C_8H_7O_2$, $m/z = 178.08$ pour $C_{10}H_{12}O_2N$, $m/z = 195.11$ pour $C_{10}H_{13}O_2N_2$ et $m/z = 235.14$ pour le dimère formé à partir de $C_4H_8O_2N_2$.

Le spectre qui représente le ligand L_5 de masse moléculaire 300 a un pic intense à 301 en mode positif, les fragmentations possibles sont à $m/z = 121.028$, 164.07, 181.09 pour $C_7H_5O_2$, $C_9H_{10}O_2N$ et $C_9H_{12}O_2N_2$ respectivement.

II.4. Spectrophotométrie UV-visible des ligands

La figure 2 représente le spectre d'absorption des différents ligands synthétisés dans le nujol et dans le méthanol. Elle montre l'apparition de deux bandes d'absorption.

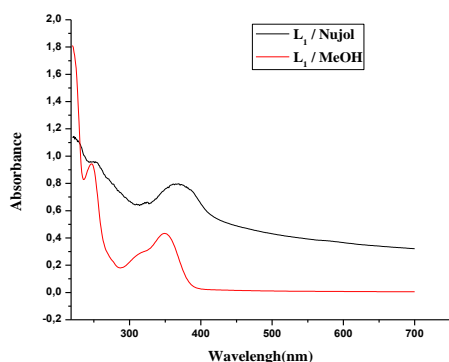
Pour L_1 la première et la deuxième bande d'absorption dans le nujol sont plus hautes que dans le méthanol. Par conséquent, la première bande est due à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique. La deuxième bande correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ impliquant les électrons n des groupes imidazole et phénol.

D'après la figure 2(a), nous notons que la troisième bande d'absorption à 330-400 nm dans le nujol est plus intense que celle à 330-370 nm dans le méthanol. Cela révèle la présence de la cétone imidazolidine et phénol-imidazole respectivement. Le troisième groupe de nujol diminue en indiquant lentement la prédominance de la forme cétone-imidazolidine correspondante.

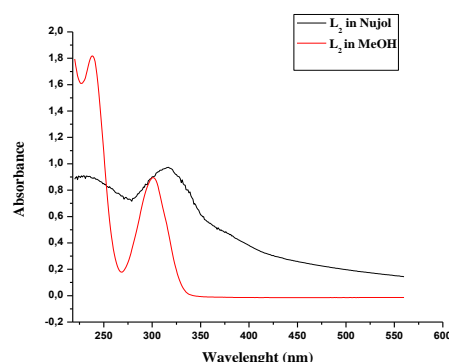
Les deux courbes atteignent un maximum à 250 nm, ce qui confirme l'existence de deux formes tautomères distinctes dans le spectre UV / Vis de L_1 . Ces résultats indiquent que la tautomérisation se produit rapidement dans la région de haute énergie (de 330 à 400 nm). Ainsi, nous attribuons cela à la forme tautomère cétone imidazolidine stabilisé par liaison

hydrogène intramoléculaire (due à la forme cétone imidazolidine) et des liaisons hydrogènes intermoléculaires (entre le phénol et la forme cétoneimidazolidine et aux tautomères phénol-imidazole / cétone-imidazolidine) de L_1 (figure 1).

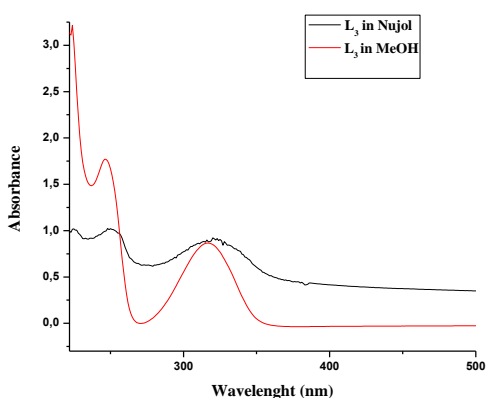
Contrairement aux ligands L_2 , L_3 et L_4 , la première bande d'absorption dans le méthanol est plus haute que dans le nujol. Par conséquent, elle correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique. La deuxième bande d'absorption correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$. En ce qui concerne L_5 , la première bande dans le nujol est plus haute que dans le méthanol qui correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique. La deuxième bande d'absorption du méthanol est plus haute que dans le nujol. Cela est expliqué par la transition $n \rightarrow \pi^*$.



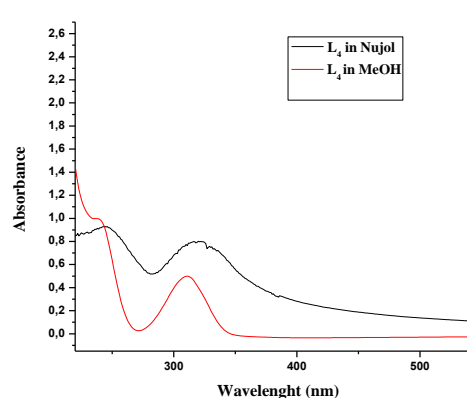
(a)



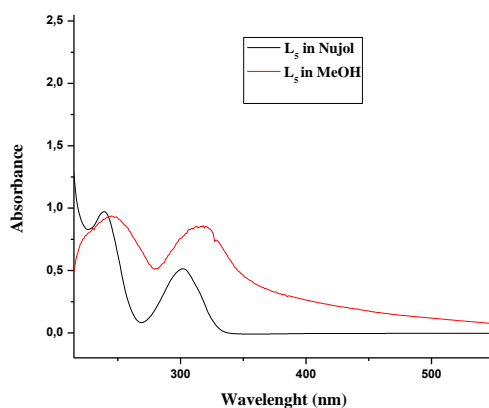
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 2 : Spectre d'absorption dans le Nujol et dans le Méthanol (a) : L_1 , (b) : L_2 , (c) : L_3 , (d) : L_4 , (e) : L_5

II.5. Etude cristallographique

II.5. 1. L_1

Les principaux paramètres cristallins du ligand L_1 sont reportés dans le **tableau 1**. La structure illustrée sur la **figure 3** montre que L_1 cristallise dans un groupe d'espace triclinique P-1 et avec une unité par cellule ($Z = 2$). La structure de L_1 est construite par deux unités asymétriques contenant une molécule de phénol et deux molécules de phénol-imidazole. Les atomes de carbone (C_{31} et C_{10}) dans les cycles d'imidazole sont presque coplanaires, les déviations les plus importantes par rapport au plan médian étant 0,0942 (13) Å pour C_{31} et 0,0807 (13) Å pour C_{10} (**Figure 3**).

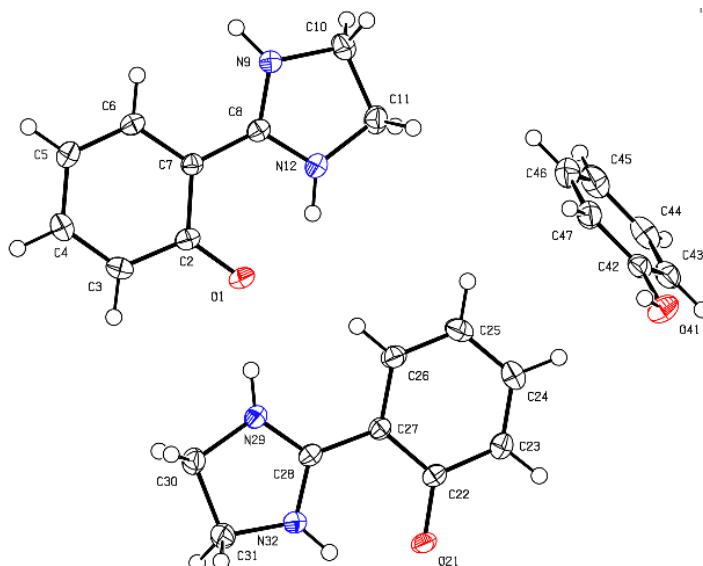


Figure 3 : Représentation ORTEP de l'unité cristalline L_1

La molécule phénol-imidazole est relativement plane. Par conséquent, pour les liaisons C₂₇-C₂₈ et C₇-C₂, les paires d'atomes (N₃₂ / C₂₂, C₂₈ / C₂₇) et (O₁ / C₈, C₂ / C₇) sont toutes en cis, indiquées par les valeurs d'angle de torsion de 1,27 (16) ° pour C₂₂-C₂₇-C₂₈-N₃₂ et de 2,84 (14) ° pour O₁-C₂-C₇-C₈, 3,50 (16) °. En conséquence, cette entité adopte la configuration Z (**Figure 3**).

Tableau 1: Paramètres d'affinement et données cristallographique de L_1

Formule empirique	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₃
Extended formula	2(C ₉ H ₁₀ N ₂ O), C ₆ H ₆ O
Formula weight	418.49
Crystal system, space group	triclinic, $P - 1$
Temperature (K)	150(2) K
a, b, c (Å)	8.517(6), 11.666(7), 11.872(8)
α , β , γ (°)	103.961(2), 109.139(3), 101.178(3)
V (Å ³)	1032.59(12)
Z	2
Radiation type	Mo-K α
M (mm ⁻¹)	0.091
Crystal size (mm)	0.58 x 0.53 x 0.34
Data collection	
Diffractometer	APEXII, Bruker-AXS
Absorption correction	Multi-scan (SADABS Bruker; Sheldrick, (2002)
Tmin, Tmax	0.926, 0.970
No. of measured, independent and observed	14886, 4659, 3904
[I >	
2_(I)] reflections	
Rint	0.027

$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (\AA^{-1})	0.985
Refinement	
$R[F2 > 2\sigma(F2)], wR(F2), S$	0.038, 0.099, 1.03
No. of reflections	4659
No. of parameters	295
No. of restraints	0
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained
Refinement	
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e\cdot\text{\AA}^{-3}$)	0.237, -0.257

La structure cristalline du ligand L_I est déterminée par les différentes interactions inter et intra moléculaires (**tableau 2**). Ces dernières sont considérées comme une compétition entre des interactions intermoléculaires de type N – H... O (O-H... O) et H – N... O (H-O... O).

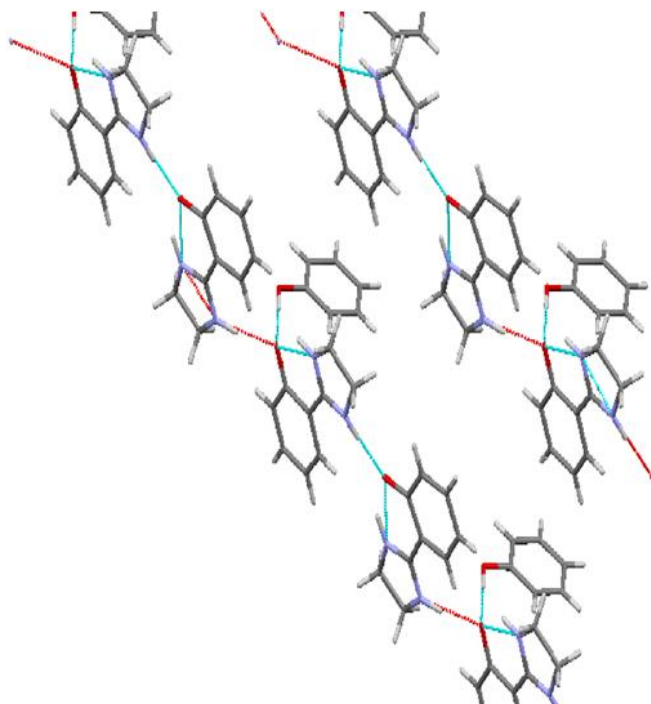


Figure 4 : Diagramme d'empilement cristallin : Liaisons hydrogènes intramoléculaires (N-H...O) en pointillés bleus avec formation d'anneaux et intermoléculaires (N-H...O et Ar-O-H...O) en pointillés bleus et (H-N...O) en pointillés rouges

La **figure (4)** montre que les trois molécules de L_1 (un phénol et deux phénolimidazole) sont combinés pour former un arrangement d'escalier empilé π . Ainsi, la structure de L_1 est stabilisé par cinq liaisons hydrogène (**tableau 2**):

Les interactions H-N... O (H-N₉... O₂₁ = 2,795 Å, H-N₁₂... O₁ = 2,585 Å, H-N₂₉... O₁ = 2,730 Å, H-N₃₂... O₂₁ = 2,621 Å) avec interaction H-O... O (H-O₄₁... O₂₁ = 2,672 Å) confirment la force de l'architecture cristalline de L_1 (**Figure 4**).

Le déplacement des protons de l'oxygène phénolique vers l'atome d'azote de l'imidazole génère la forme phénolate zwitterionique (schéma 1) et prouve sa présence dans le cristal L_1 . La cohésion du cristal L_1 est réalisée par la présence des liaisons hydrogènes intermoléculaires NH... Ophénolate.

Tableau 2: Liaisons hydrogènes de L_1

Hydrogen bonds		Distances (Å)		Angles lengths (°)	
Entry	D -H...A	d(D -H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA>
1	N ₉ - H ₉ ...O ₂₁ ⁱ	0.933 (17)	1.875 (17)	2.795 (12)	168.6 (15)
2	N ₁₂ -H ₁₂ ...O ₁	0.918 (17)	1.843 (17)	2.585 (13)	136.3 (14)
3	N ₂₉ - H ₂₉ ...O ₁	0.909 (17)	1.826 (18)	2.730 (12)	173.315
4	N ₃₂ - H ₃₂ ...O ₂₁	0.904 (17)	1.903 (17)	2.621 (12)	134.9 (14)
5	O ₄₁ - H ₄₁ ...O ₂₁ ⁱⁱ	0.929 (17)	1.744 (17)	2.672 (11)	177.3 (15)

Symmetry codes: i) (1+x), y, (1+z); (ii) (1+x, y, z)

II.5. 2. L_2

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement du ligand L_2 sont reportées sur le **tableau 3**.

La structure moléculaire et la numérotation atomique utilisée sont illustrées sur la Figure 5. L'unité asymétrique de L_2 , consiste en une moitié de la molécule, l'autre moitié étant générée par un plan de miroir cristallographique.

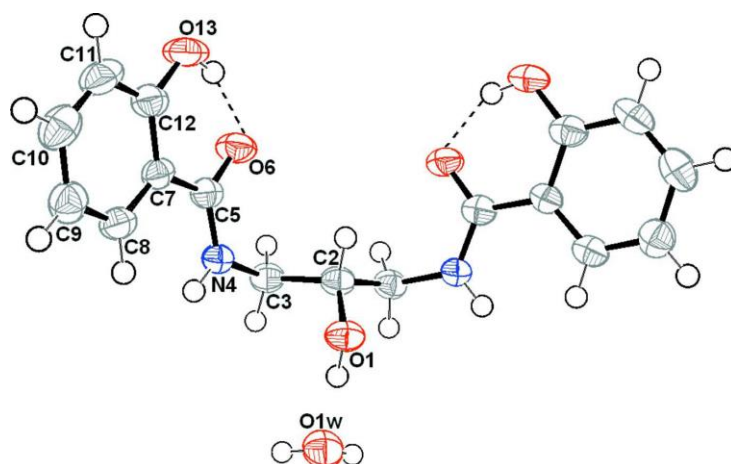


Figure 5 : Structure moléculaire des cristaux L_2 . Seul le contenu des unités asymétriques sont numérotés.

Le schéma illustré sur la figure 5, montre le quart de la structure moléculaire du ligand L_2 avec la numérotation utilisée. Le reste de la structure étant générée par un plan miroir cristallographique.

Tableau 3 : Paramètres d'affinement et données cristallographiques de L_2

Formule empirique	$C_{17}H_{18}N_2O_5 \cdot H_2O$
Extended formula	$C_{17}H_{18}N_2O_5 \cdot H_2O$
Formula weight	348.35
Crystal system, space group	orthorombique, $Pnma$
Temperature (K)	150
a, b, c (Å)	12.8969(10), 28.001(2), 4.5330(4)
μ (mm^{-1})	0.11
V (Å ³)	1637.0(2)
Z	4
Radiation type	Mo-K α
Crystal size (mm)	0.38 x 0.12 x 0.04
Data collection	
Diffractometer	APEXII, Bruker-AXS
Absorption correction	Multi-scan (SADABS Bruker; Sheldrick, (2011))
Tmin, Tmax	0.877, 0.996
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	7880, 1904, 1195
Rint	0.062
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.048, 0.123, 1.04
No. of reflections	1904
No. of parameters	124
No. of restraints	0
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement	
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ ($e, \text{Å}^{-3}$)	0.21, -0.23

Le tassement cristallin peut être décrit en alternant les couches en zigzag parallèles aux plans (100) (**Figure 5**) et la molécule d'eau est prise en sandwich entre ces couches.

Dans le cristal, les composants sont liés en feuilles (010) par des liaisons hydrogènes **O-H...O** et **N-H...O**, avec deux liaisons hydrogènes **O-H...O** symétriques S(6). Une interaction intramoléculaire O—H...O est également observée. Ces interactions relient les molécules au sein des couches et relient les couches entre elles, renforçant ainsi la cohésion de la structure (**figure 6, tableau 4**).

Tableau 4 : Liaisons hydrogènes de L_2

Entry	Hydrogen bonds	Distances (Å)		Angles lengths (°)	
		D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)
1	O ₁ —H ₁ ...O ₁ W ⁱ	0.96 (3)	1.82 (3)	2.778 (3)	179 (3)
2	O ₁ W—H ₁ W...O ₆ ii	0.92 (2)	1.92 (2)	2.827 (2)	174 (2)
3	O ₁₃ —H ₁₃ ...O ₆	0.84	1.75	2.500 (2)	147
4	N ₄ —H ₄ ...O ₁₃ ⁱⁱⁱ	0.88	2.07	2.915 (2)	160

Symmetry codes : (i) $(x + \frac{1}{2}; -y + \frac{1}{2}; -z + \frac{1}{2})$; (ii) $(x; y; z + 1)$; (iii) $(x + \frac{1}{2}; y; -z + \frac{1}{2})$.

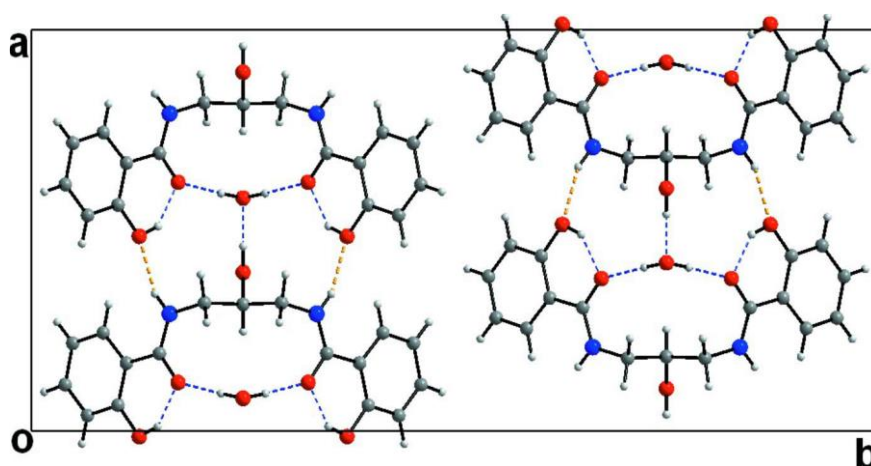


Figure 6 : Couches alternées en zigzag parallèles au plan (100) de L_2 vues par l'axe c montrant les liaisons hydrogènes [O-H...O et N-H...O] sous forme de pointillée.

II.5. 3. L_5

Les principaux paramètres cristallins du ligand L_5 sont reportés dans le **tableau 5**. La structure illustrée sur la **figure 7**, montre que le ligand cristallise dans un groupe d'espace triclinique P-1 et avec une unité par cellule ($Z = 1$). La structure de L_5 est symétrique avec la numérotation utilisée.

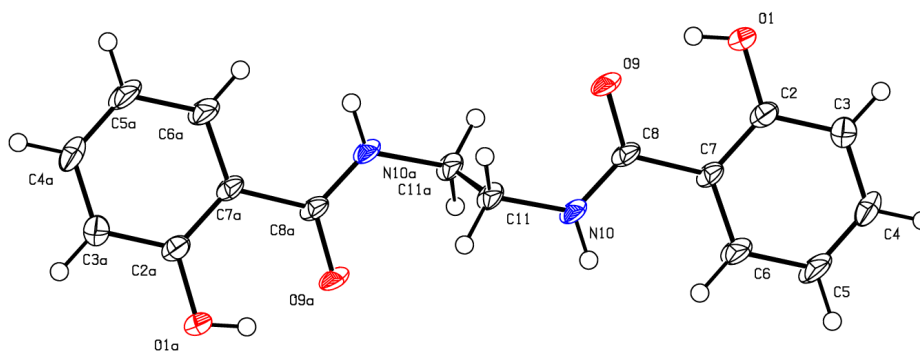


Figure 7 : Une représentation ORTEP du monocristal L_5

Tableau 5 : Paramètres d'affinement et données cristallographiques de L_5

Formule empirique	$C_{16}H_{16}N_2O_4$
Formula weight	300.31 g/mol
Temperature	150 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, $P-1$
Unit cell dimensions	$a = 4.5575(9)$ Å $b = 4.9997(9)$ Å $c = 15.253(3)$ Å $\alpha = 89.625(8)^\circ$ $\beta = 83.594(8)^\circ$ $\gamma = 86.478(8)^\circ$
Volume	$344.73(11)$ Å ³
Z, Calculated density	1, 1.447 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	0.105 mm ⁻¹
$F(000)$	158
Crystal size	0.270 x 0.060 x 0.050 mm
Crystal color	colourless
Theta range for data collection	2.688 to 27.570 °
h_{\min}, h_{\max}	-5, 5
k_{\min}, k_{\max}	-6, 5
l_{\min}, l_{\max}	-19, 19
Reflections collected / unique	5980 / 1536 [$R(\text{int})^a = 0.0576$]
Reflections [$I > 2\sigma$]	1191
Completeness to θ_{\max}	0.967
Absorption correction type	multi-scan
Max. and min. transmission	0.995, 0.684
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1536 / 0 / 100
χ^2 (Goodness-of-fit)	1.020
Final R indices [$I > 2\sigma$]	$R1^c = 0.0672$, $wR2^d = 0.1793$
R indices (all data)	$R1^c = 0.0842$, $wR2^d = 0.1957$
Largest diff. peak and hole	0.262 and -0.412 e ⁻ .Å ⁻³

$${}^a R_{int} = \sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \sum [F_o^2]$$

$${}^b S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \}^{1/2}$$

$${}^c R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$${}^d wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

$$w = 1 / [\sigma(F_o^2) + aP^2 + bP] \text{ where } P = [2F_c^2 + \text{MAX}(F_o^2, 0)] / 3$$

Dans le cristal, les composants sont liés en feuilles (100) par des liaisons hydrogènes **O-H...O**, **N-H...O**, et **C-H...O** symétriques. Ces interactions renforcent la cohésion de la structure (**figure 8**, **tableau 6**).

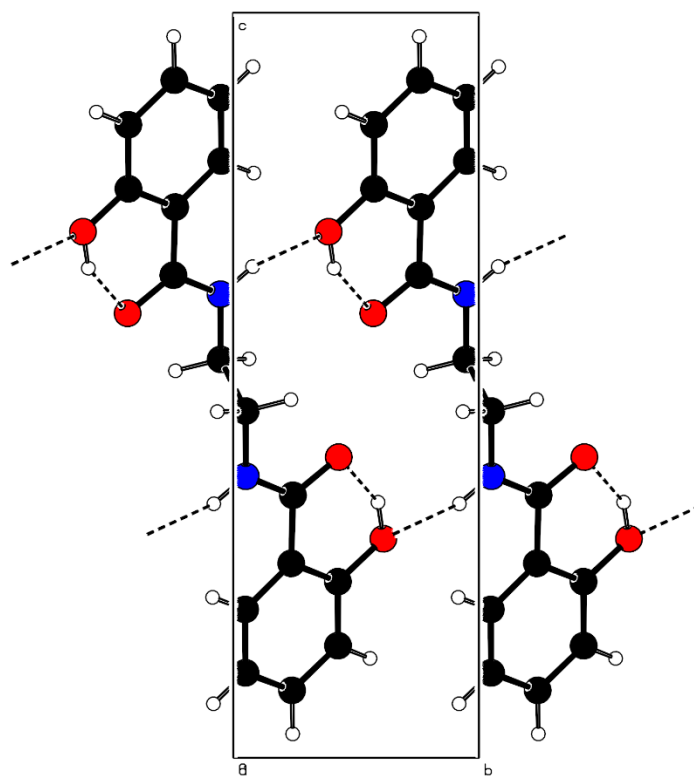


Figure 8 : Projection de la maille cristalline Diagramme d'empilement cristallin : Liaisons hydrogènes intramoléculaires (O-H...O) et intermoléculaires (N-H...O et Ar-O-H...O).

Tableau 6 : Liaisons hydrogènes de L_5

Hydrogen bonds	Distances (Å)			Angles lengths (°)	
	Entry	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)
1	O ₁ --H ₁ ..O ₉	0.84	1.74	2.489 (2)	148
2	N ₁₀ --H _{11a} ...O ₁ ^I	0.88	2.13	2.935 (3)	152
3	C ₁₁ --H _{11a} ..O ₉ ^{II}	0.99	2.56	3.451 (2)	149

$$I=1+x, -1+y, z, \quad II= 1-x, 1-y, 1-z$$

III. ÉTUDE CATALYTIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DU 3,5-DI-TERT-BUTYLCATECHOL EN PRESENCE DES COMPLEXES *IN SITU* A BASE DE LIGANDS AMIDES ET DES METAUX DE TRANSITION

L'oxydation du 3,5- DTBC a été réalisée par des complexes *in situ* formés à partir d'un mélange équimolaire (10^{-4} moles) des ligands $L_1 - L_5$ et l'acétate de cuivre(II) dans le méthanol, puis suivie par la mesure de l'absorption UV-visible pendant 1 heure.

L'évolution de la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes *in situ* est justifiée par la présence de la bande 3,5-DTBQ (Q) à 400 nm, qui est justifiée par la formation du monocristal Q.

La figure suivante illustre la structure du 3,5-DTBQ. Ce dernier a cristallisé dans un système triclinique d'espace P-1 et avec deux unités par cellule ($Z = 2$). La structure de Q est construite par une unité asymétrique contenant une molécule d'eau et trois molécules de 3,5-di-tert-butylquinone (**Figure 9**).

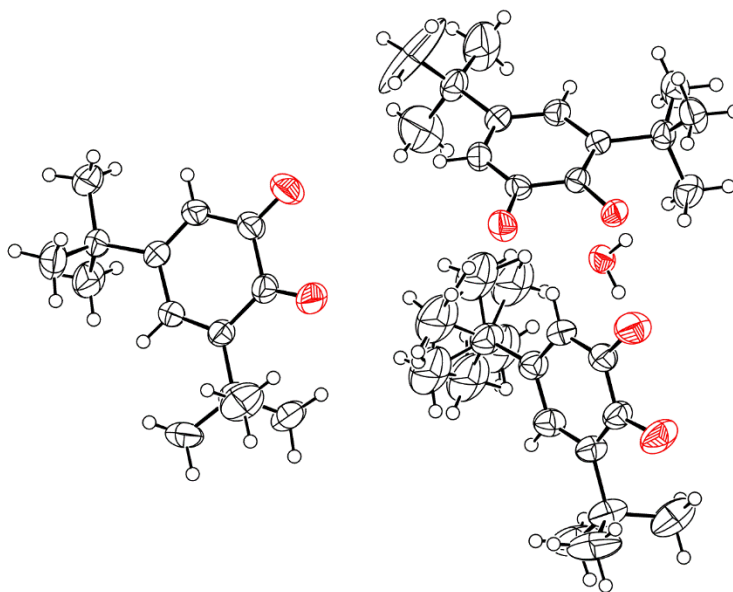


Figure 9 : La représentation ORTEP du cristal Q avec une probabilité à 50%

III.1. Effet du sel métallique sur l'oxydation de DTBC à différentes concentrations

III. 1. 1. Avec les complexes *in situ* de cuivre(II) dérivés du ligand L_1

L'évolution de l'absorbance en fonction du temps de l'oxydation du DTBC à différentes concentrations par les complexes *in situ* de L_1 , avec les sels d'acétate, de chlorure, de sulfate et de nitrate de Cuivre(II), durant 60 minutes, sont représentés ci-dessous figure.

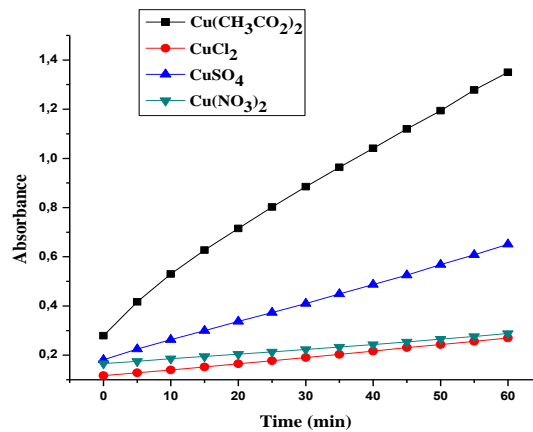


Figure 10 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 10^{-2}M$

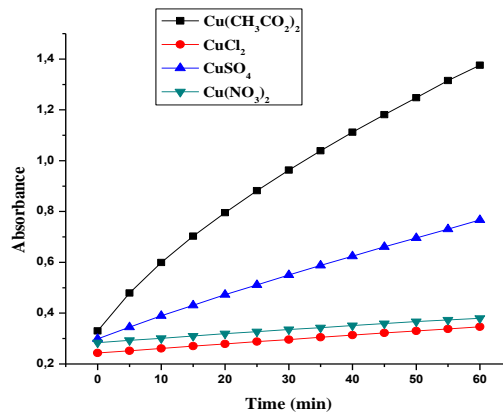


Figure 11 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 2.10^{-2}M$

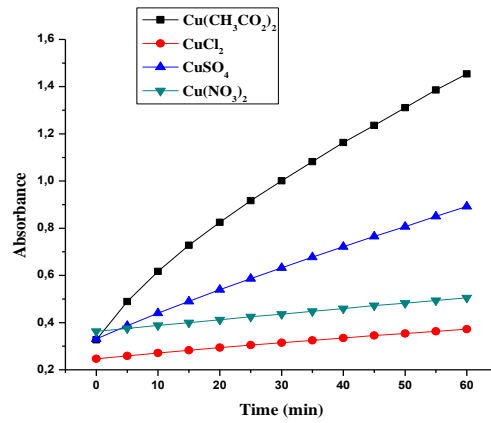


Figure 12 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L pour $[DTBC] = 3.10^{-2}M$

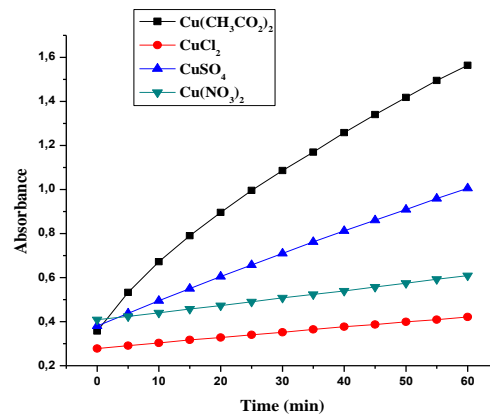


Figure 13 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 4.10^{-2}M$

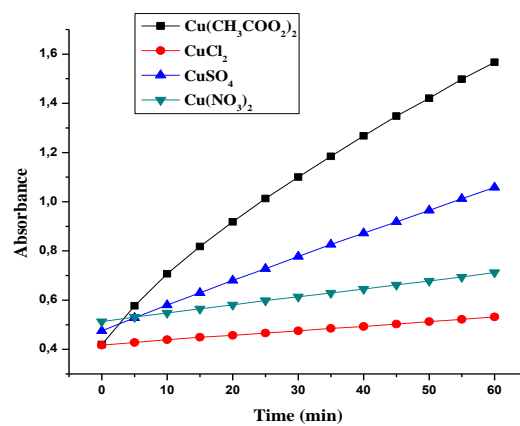


Figure 14 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 5.10^{-2}M$

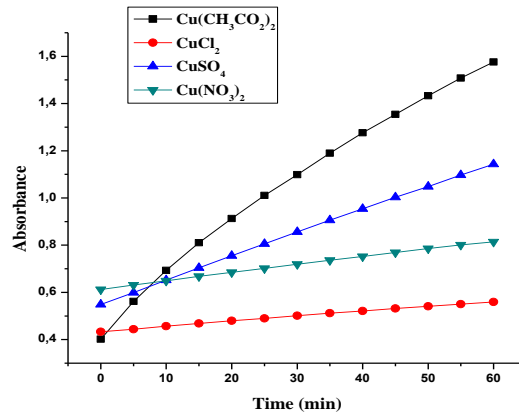


Figure 15 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 6.10^{-2}M$

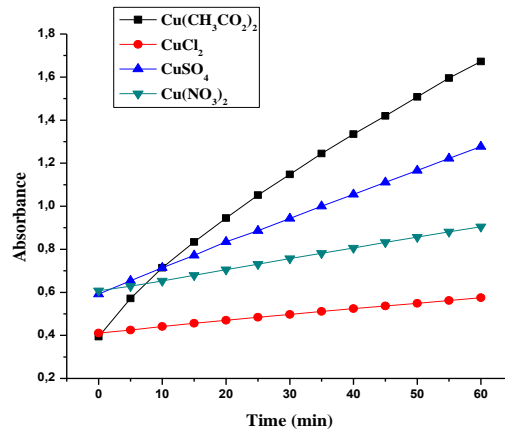


Figure 16 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_1 pour $[DTBC] = 7.10^{-2}M$

Le tableau 7, regroupe les valeurs d'activité catalytique ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) obtenus :

Tableau 7 : Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) avec les complexes de cuivre(II) avec L_1

Complexe métallique Cu / L_1				
[3,5-DTBC] (mol/L)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	CuCl_2	CuSO_4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
10^{-2}	11.15	1.59	4.89	1.27
2.10^{-2}	10.89	1.07	4.87	0.99
3.10^{-2}	11.74	1.30	5.84	1.5
4.10^{-2}	12.57	1.49	6.52	2.08
5.10^{-2}	11.96	1.20	6.07	2.08
6.10^{-2}	12.23	1.31	6.19	2.10
7.10^{-2}	13.31	1.71	7.13	3.10

Les résultats obtenus montrent que les acétates donnent les meilleurs vitesses d'oxydation et avec la concentration $7 \cdot 10^{-2}$ mol/L du 3,5-DTBC, ce qui exprime l'efficacité du catalyseur ($[3,5\text{-DTBC}] = 700$ [complexe]).

III.1. 2. Avec les complexes *in situ* de cuivre(II) dérivés du ligand L_2

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour l'oxydation du 3,5-DTBC en présence du complexe formé par le ligand L_2 avec les quatre sels métalliques, avec sept différentes concentrations en 3,5-DTBC, est schématisée sur les **Figures (17-23)**.

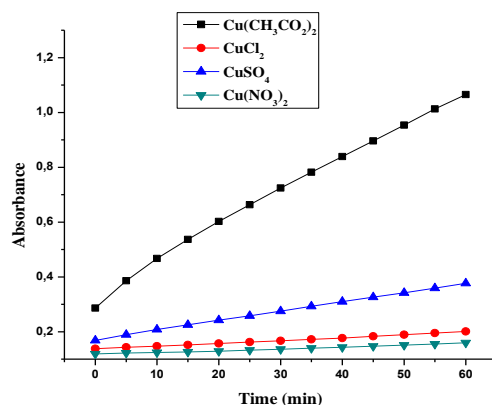


Figure 17 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[\text{DTBC}] = 10^{-2}\text{M}$

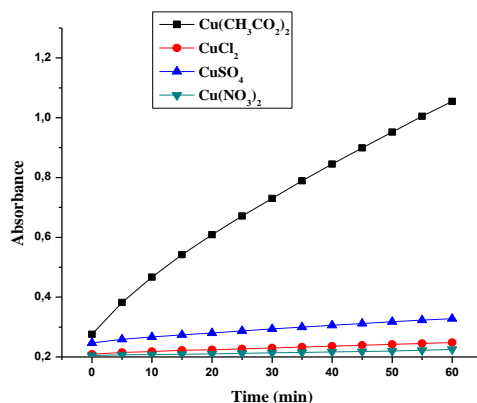


Figure 18 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[\text{DTBC}] = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$

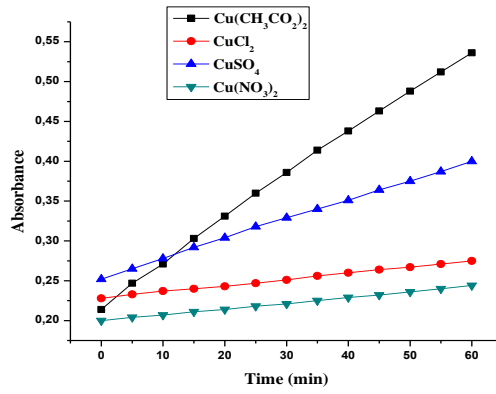


Figure 19 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 3.10^{-2}M$

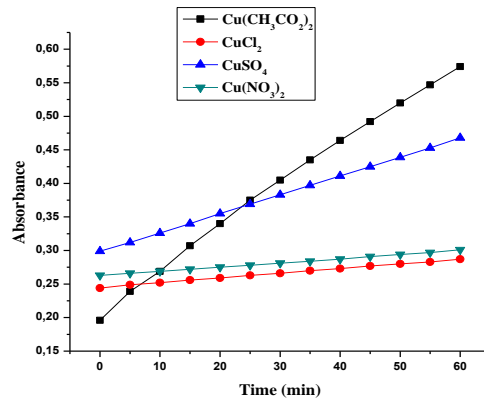


Figure 20 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 4.10^{-2}M$

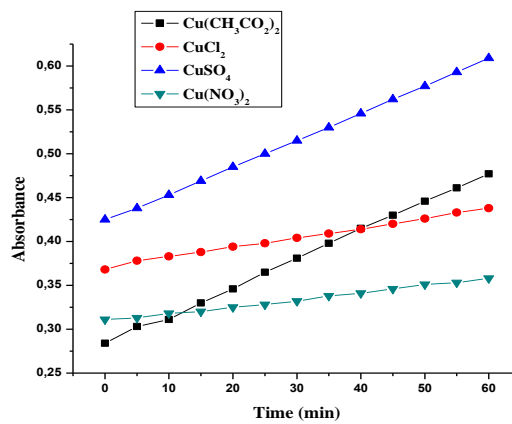


Figure 21 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 5.10^{-2}M$

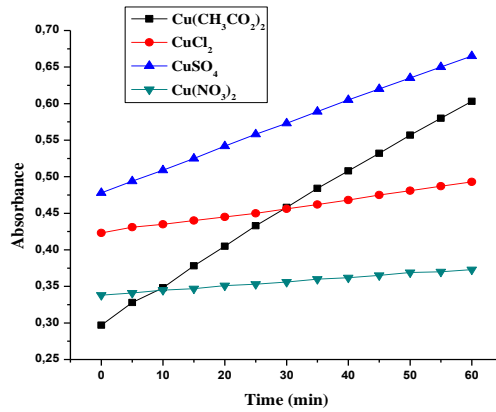


Figure 22 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 6.10^{-2}M$

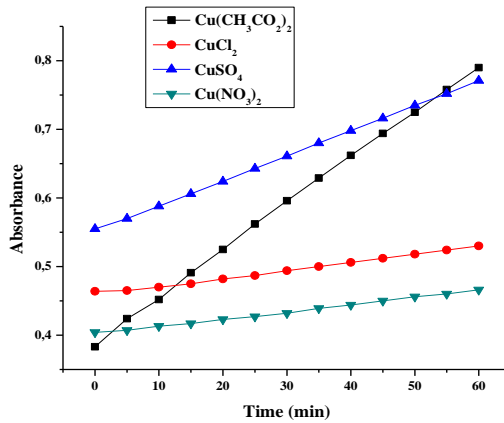


Figure 23 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_2 pour $[DTBC] = 7.10^{-2}M$

Le tableau 8, regroupe les valeurs des vitesses de l'oxydation de DTBC obtenus

Tableau 8: Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) de L_2 .

Complexe métallique Cu / L_2				
[3,5-DTBC] (mol/L)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	CuCl_2	CuSO_4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
10^{-2}	8.11	0.66	2.18	0.43
2.10^{-2}	8.11	0.41	0.83	0.21
3.10^{-2}	8.53	0.47	2.35	0.32
4.10^{-2}	8.83	0.49	2.77	0.43
5.10^{-2}	9.36	0.76	3.01	0.83
6.10^{-2}	9.28	0.47	2.95	0.46
7.10^{-2}	9.48	0.74	3.63	0.81

Les résultats montrent bien que les complexes dérivés de L_2 présentent des activités catalytiques importantes vis-à-vis du sel métallique $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et que la meilleure vitesse est observée pour la concentration 7.10^{-2}M du DTBC.

III.1. 3. Avec les complexes *in situ* de cuivre(II) dérivés du ligand L_3

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour l'oxydation du 3,5-DTBC en présence du complexe formé par le ligand L_3 avec les quatre sels métalliques, avec sept différentes concentrations en DTBC, est schématisée sur les **Figures (24-30)**.

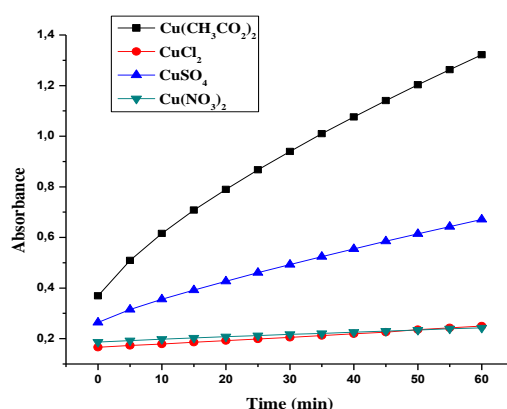


Figure 24 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[\text{DTBC}] = 10^{-2}\text{M}$

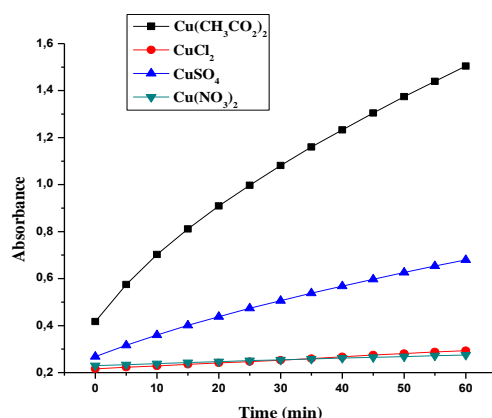


Figure 25 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[\text{DTBC}] = 2.10^{-2}\text{M}$

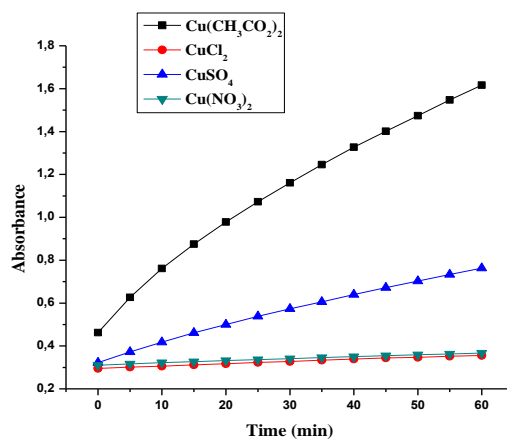


Figure 26 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[DTBC] = 3.10^{-2}M$

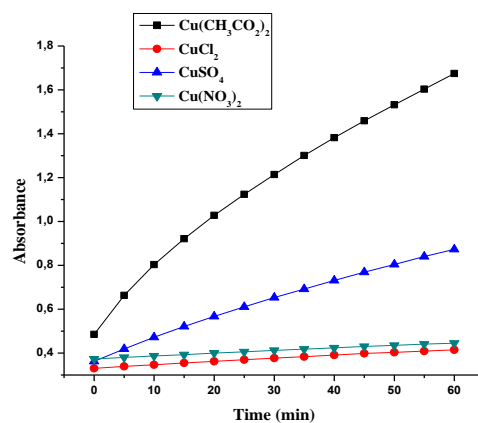


Figure 27 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[DTBC] = 4.10^{-2}M$

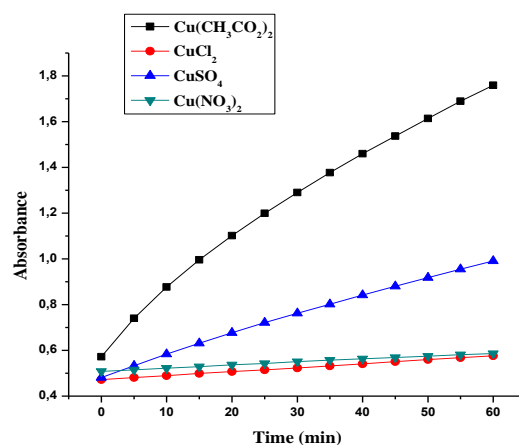


Figure 28 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[DTBC] = 5.10^{-2}M$

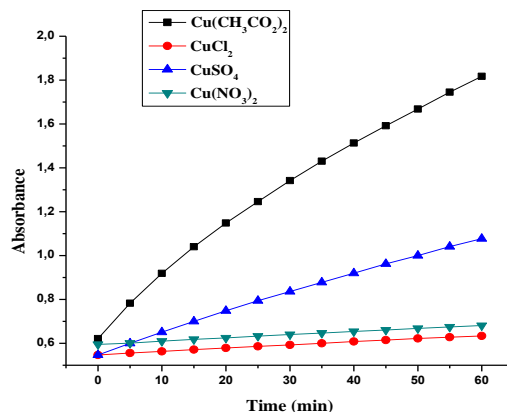


Figure 29 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[\text{DTBC}] = 6.10^{-2}\text{M}$

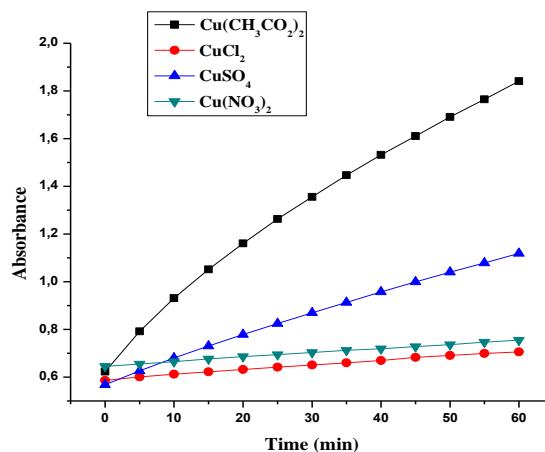


Figure 30 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_3 pour $[\text{DTBC}] = 7.10^{-2}\text{M}$

L'évolution de l'absorbance de l'*o*-quinone (3,5-DTBQ) est importante lorsqu'on utilise comme catalyseur la combinaison du ligand L_3 et les sel métallique $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, pour les différentes concentrations de 3,5-DTBC. En revanche, l'absorbance est faible lorsqu'on utilise comme catalyseur les autres sels métalliques avec le ligand L_3 (**Figures 24-30**).

Le calcul des vitesses de l'oxydation de DTBC en présence des complexes dérivés du ligand sont rassemblés dans le **Tableau 9**.

Les résultats montrent que les complexes de L_3 formés avec l'acétate, ont une bonne activité catalytique pour l'oxydation du DTBC et que la meilleure valeur est observée à la concentration de **7.10^{-2}M** .

Tableau 9 : Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) de L_3

Complexe métallique Cu / L_3				
[3,5-DTBC] (mol/L)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	CuCl_2	CuSO_4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
10^{-2}	9.93	0.87	4.24	0.58
2.10^{-2}	11.32	0.80	4.24	0.59
3.10^{-2}	12.02	0.63	4.29	0.59
4.10^{-2}	12.32	0.88	5.32	0.75
5.10^{-2}	12.36	1.08	5.31	0.81
6.10^{-2}	12.46	0.91	5.52	0.89
7.10^{-2}	12.69	1.25	5.74	1.14

III.1. 4. Avec les complexes *in situ* de cuivre(II) dérivés du ligand L_4

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour l'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes formé par le ligand L_4 avec les quatre sels métalliques et sept différentes concentrations en DTBC, est schématisée sur les **Figures (31-37)**.

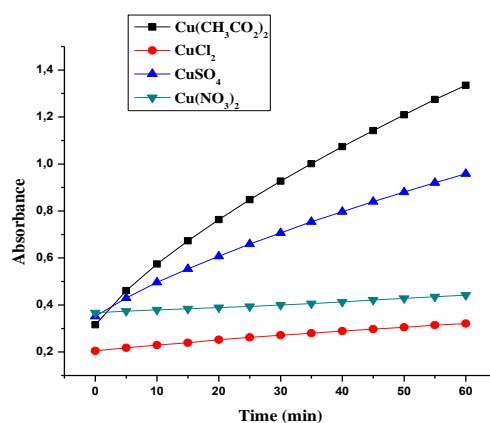


Figure 31 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[\text{DTBC}] = 10^{-2}\text{M}$

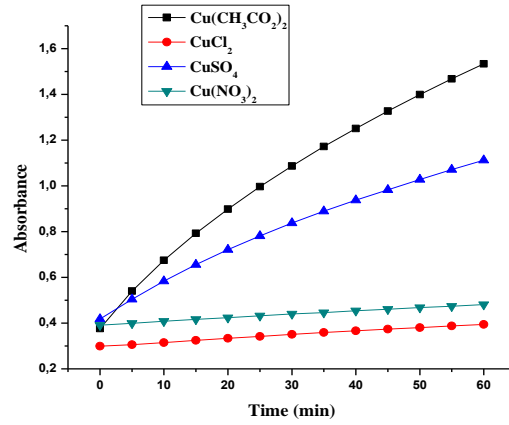


Figure 32 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[DTBC] = 2.10^{-2}M$

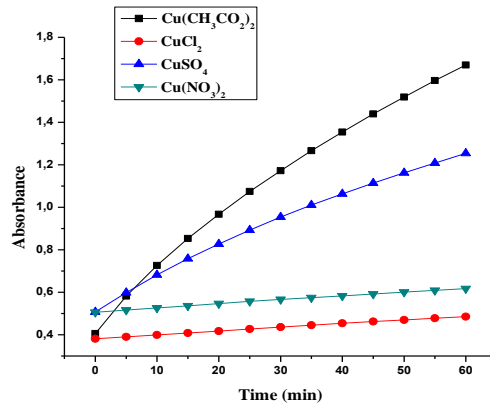


Figure 33 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[DTBC] = 3.10^{-2}M$

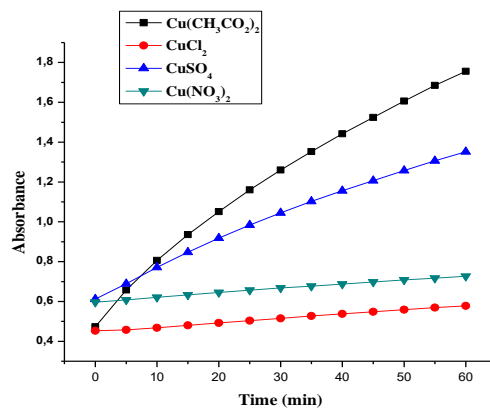


Figure 34 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[DTBC] = 4.10^{-2}M$

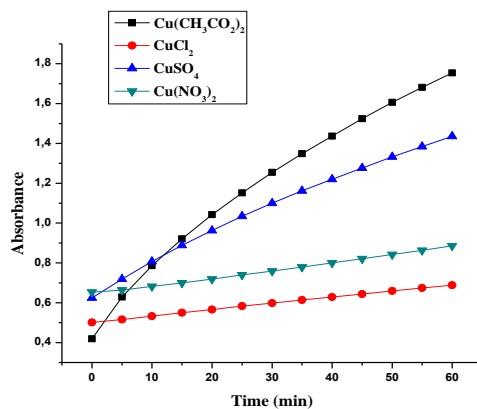


Figure 35 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[DTBC] = 5.10^{-2}M$

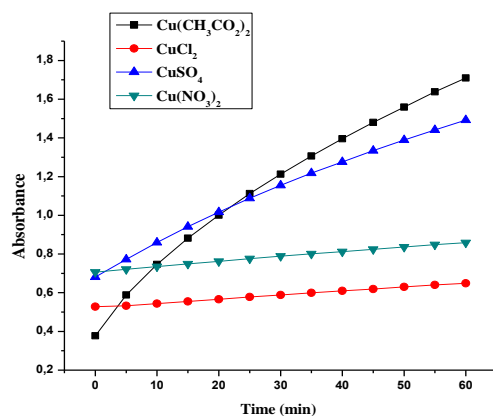


Figure 36 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[DTBC] = 6.10^{-2}M$

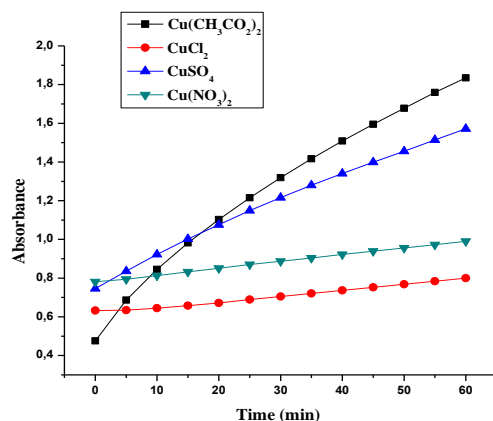


Figure 37 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_4 pour $[DTBC] = 7.10^{-2}M$

Les valeurs des vitesses de l'oxydation de DTBC en présence des complexes in situ du ligand L_4 et les différents métaux pour différentes concentrations de 3,5-DTBC, sont rassemblés dans le **Tableau 10**.

Ces valeurs, montrent que les meilleurs catalyseurs sont ceux issus des acétates et de la concentration $7.10^{-2}M$ du DTBC.

Tableau 10 : Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) L_4 .

Complexe métallique Cu / L_4				
[3,5-DTBC] (mol/L)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	CuCl_2	CuSO_4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
10^{-2}	10.61	1.21	6.31	0.78
2.10^{-2}	12.06	0.99	7.23	0.94
3.10^{-2}	13.17	1.08	7.78	1.16
4.10^{-2}	13.36	1.39	7.71	1.36
5.10^{-2}	13.91	1.95	8.46	2.43
6.10^{-2}	13.88	1.26	8.45	1.59
7.10^{-2}	14.16	1.74	8.60	2.18

III.1. 5. Avec les complexes *in situ* de cuivre(II) dérivés du ligand L_5

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour l'oxydation du 3,5-DTBC en présence du complexe formé par le ligand L_5 avec les quatre sels métalliques, avec sept différentes concentrations en DTBC, est schématisée sur les **Figures (38-44)**.

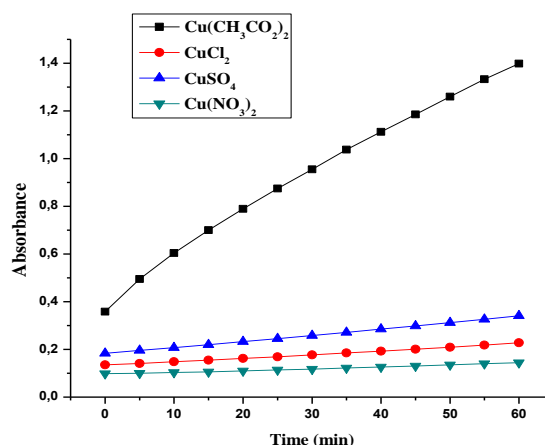


Figure 38 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 10^{-2}M$

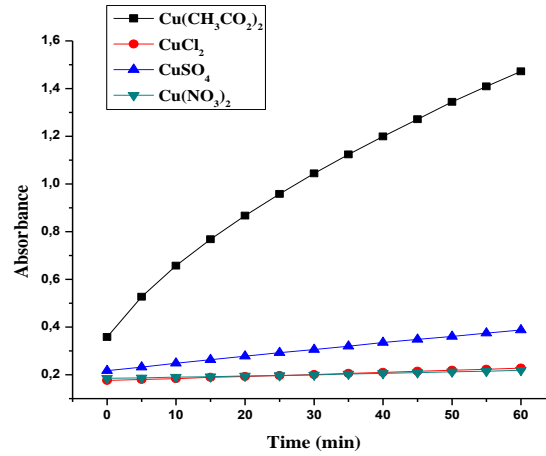


Figure 39 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[DTBC] = 2.10^{-2}M$

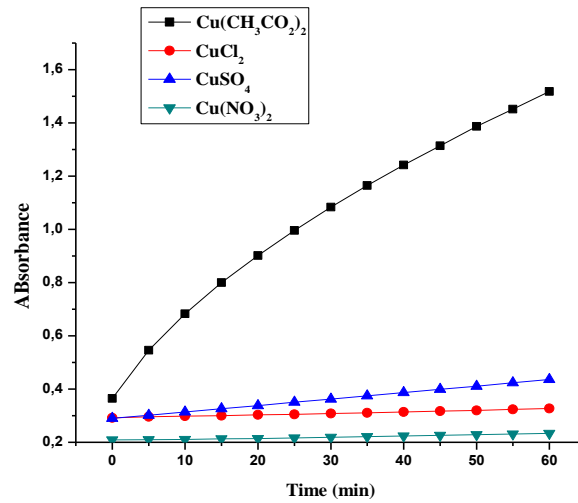


Figure 40 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[DTBC] = 3.10^{-2}M$

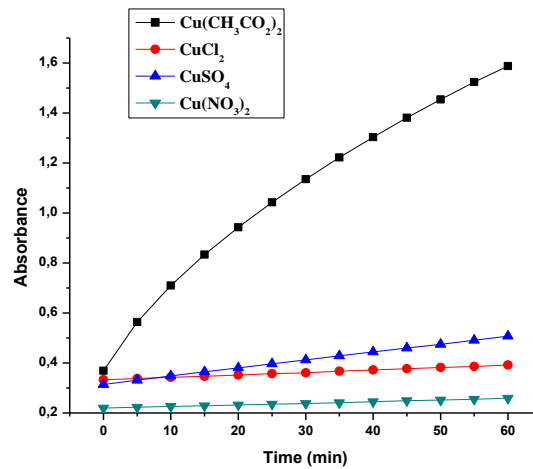


Figure 41 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[DTBC] = 4.10^{-2}M$

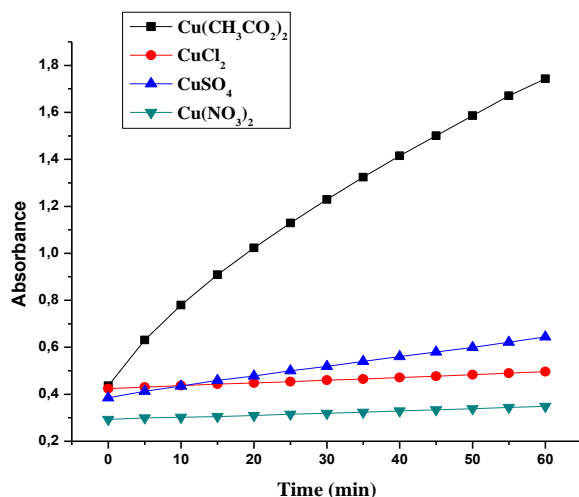


Figure 42 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 5.10^{-2}\text{M}$

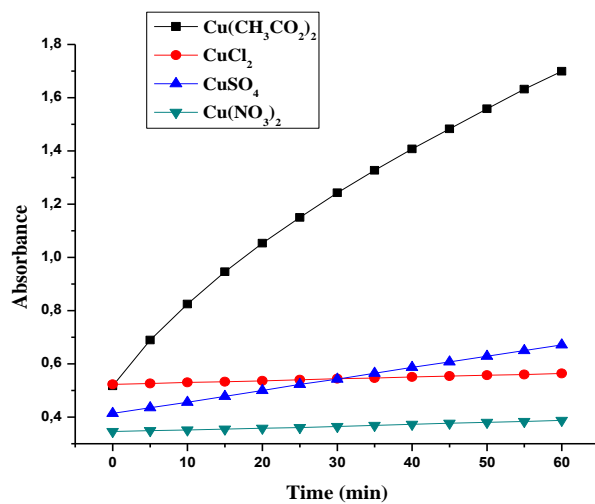


Figure 43: Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 6.10^{-2}\text{M}$

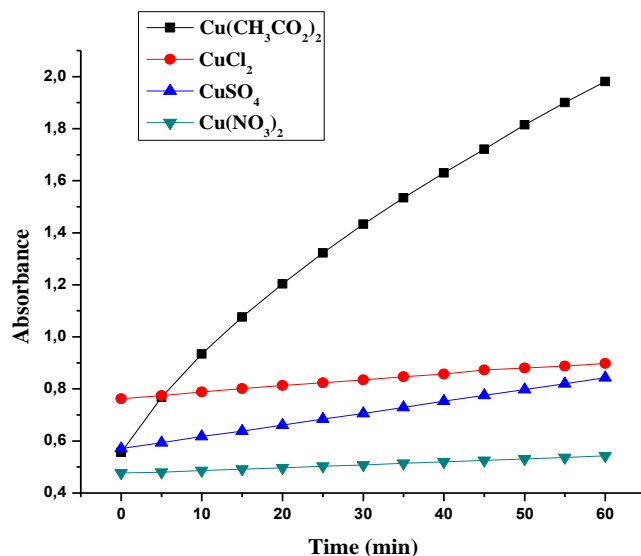


Figure 44 : Oxydation du DTBC en présence des complexes formés avec L_5 pour $[\text{DTBC}] = 7.10^{-2}\text{M}$

Les valeurs des vitesses de l'oxydation de DTBC sont rassemblées dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 : Vitesses d'oxydation du catéchol en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) L_5 .

Complexe métallique Cu / L_5				
[3,5-DTBC] (mol/L)	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂	CuCl ₂	CuSO ₄	Cu(NO ₃) ₂
10^{-2}	10.83	0.97	1.63	0.48
2.10^{-2}	11.60	0.54	1.78	0.35
3.10^{-2}	12.01	0.36	1.52	0.26
4.10^{-2}	12.70	0.61	2.01	0.41
5.10^{-2}	13.61	0.75	2.70	0.58
6.10^{-2}	12.31	0.43	2.68	0.44
7.10^{-2}	14.84	1.42	2.83	0.69

III.1.6. Conclusion

Les résultats de l'étude cinétique, montrent des vitesses élevées pour les catalyseurs préparés avec le sel d'acétate de cuivre, par rapport au sulfate, au nitrate et le chlorure. Ceci est lié à la structure géométrique créée par les molécules de ces sels et spécialement le groupe acétate autour du centre de cuivre qui peut promouvoir ou empêcher l'approche du catalyseur 3,5-DTBC, ce qui est en accord avec la littérature [3].

La meilleure activité catalytique a été obtenue quand la concentration du DTBC est égale à 700 fois celle du complexe, ce qui exprime que ces complexes sont de très bons catalyseurs.

Ces valeurs, en comparaison avec ceux de la littérature, sont les plus élevées [3, 4, 5].

La littérature montre des valeurs de vitesse élevées pour les complexes isolés ($1,93 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) [6]. Sachant que l'activité catalytique d'un complexe isolé est égale à au moins dix fois celle avec un complexe *In situ* [7], les résultats que nous avons obtenu montrent l'efficacité des complexes *in situ* CuL, par rapport à ceux de la littérature [3,5, 8,6,9].

III.2. Etude de la structure des complexes *in situ* issue de la réaction d'oxydation du DTBC

III.2.1. Avec l'acétate de cuivre(II)

Les figures suivantes (figure 45-49), montrent les spectres UV-Visible issus de cette étude cinétique.

Avec L₁

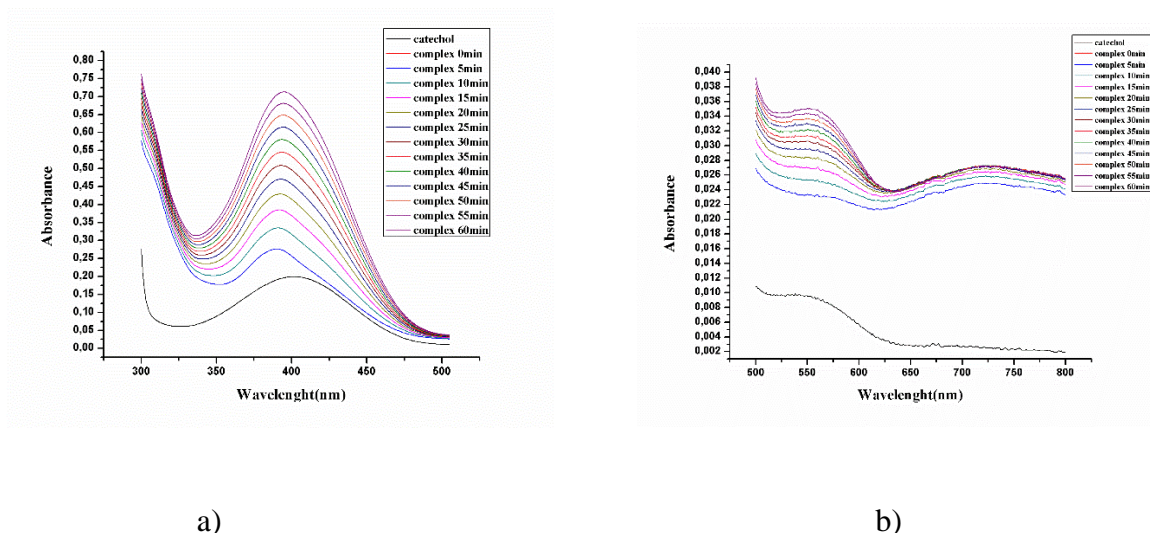


Figure 45 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes *in situ* de L_1 avec l'acétate de cuivre(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₂

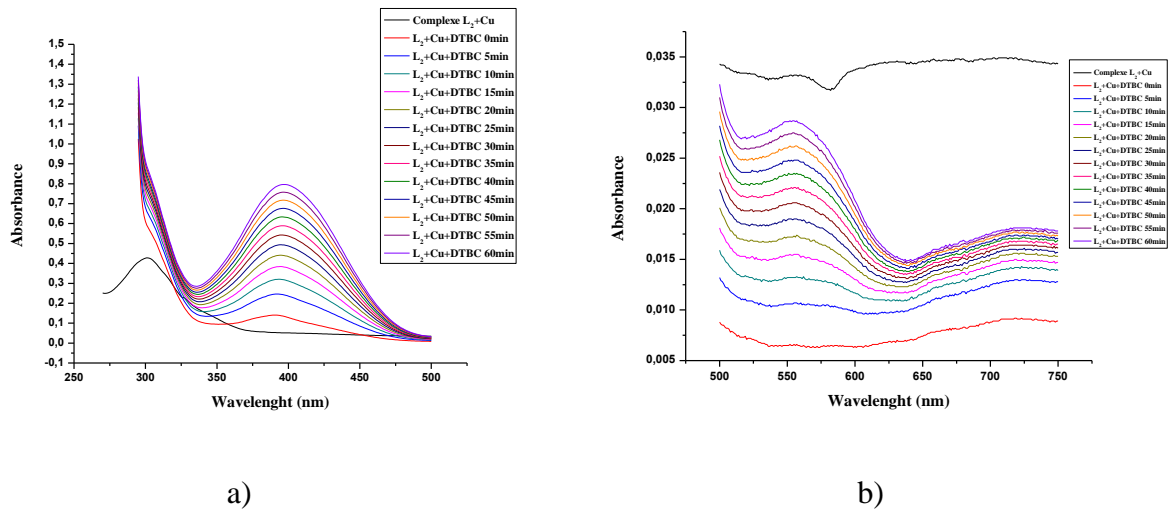


Figure 46 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L₂ avec l'acétate de cuivre(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₃

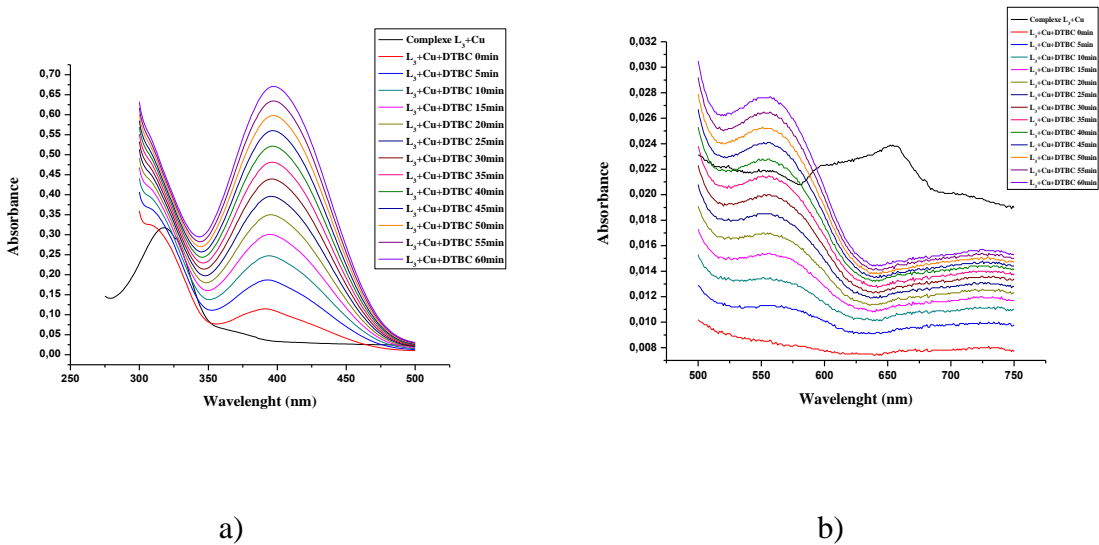


Figure 47 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L₃ avec l'acétate de cuivre(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₄

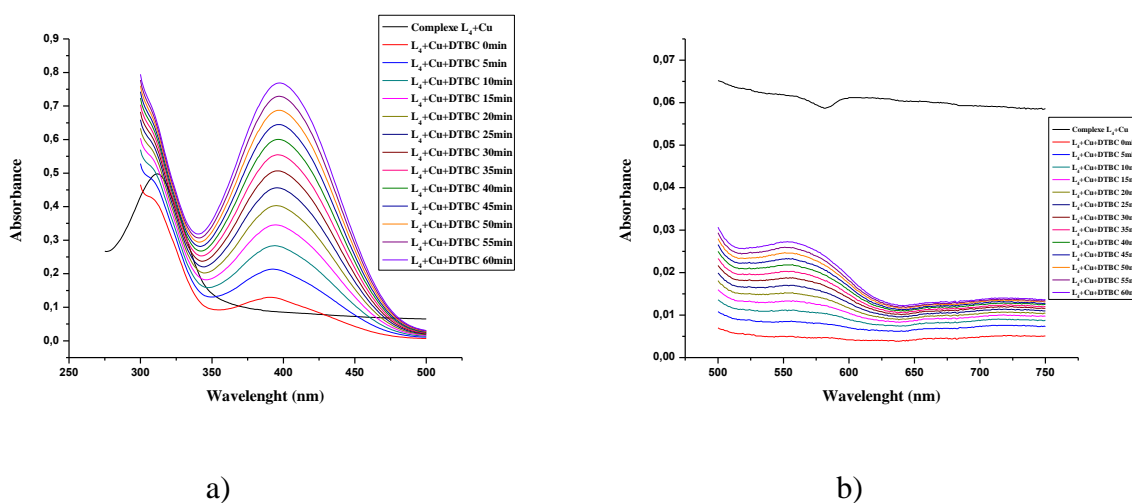


Figure 48 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de *L₄* avec l'acétate de cuivre(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₅

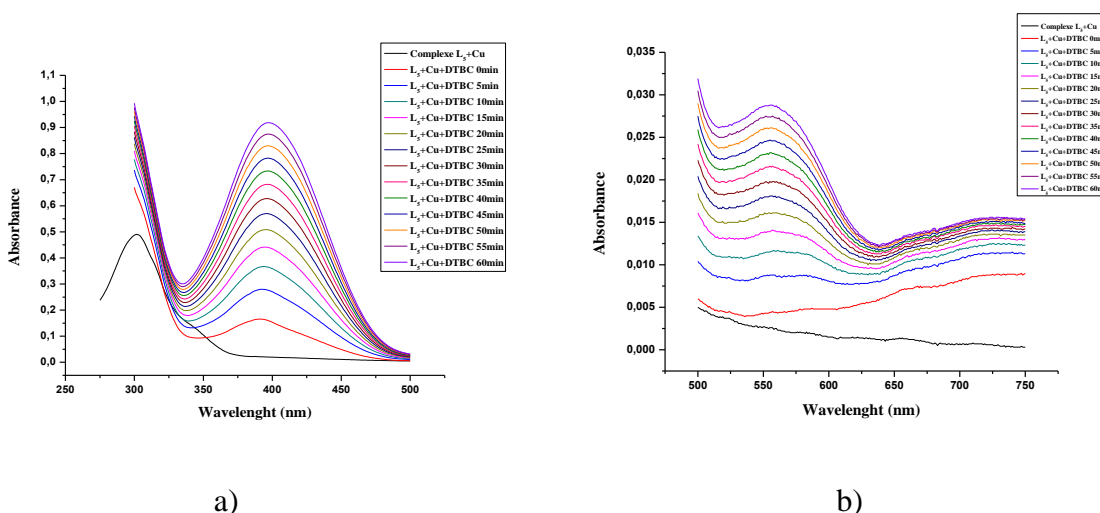


Figure 49 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de *L₅* avec l'acétate de cuivre(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Une comparaison entre les bandes d'absorption des complexes in situ utilisés lors de la réaction d'oxydation du 3,5- DTBC et ceux des mêmes complexes seuls, montre que la structure de ces complexes reste inchangée.

La réaction progressive de l'oxydation utilisant les complexes in situ dérivés de (*L₁*- *L₅*), donne une bande à (305 – 390) nm par rapport au spectre du libre, qui est attribuée au

transfert de charge ligand-métal [10]. Les deux nouvelles bandes qui apparaissent à (510 - 560) nm et 725 nm, indiquent la présence d'une espèce in situ binucléaire de cuivre(II): une pyramide à base carrée déformée et une octaédrique déformée respectivement [11,12].

III.2.2. Avec l'acétate de cobalt(III)

L'oxydation du 3,5- DTBC a été réalisée par des complexes in situ formés à partir d'un mélange équimolaire (10^{-4} moles) des ligands $L_1 - L_5$ et l'acétate de cobalt(III) dans le méthanol, puis suivie par la mesure de l'absorption UV-visible pendant 1 heure.

Les figures suivantes (figure 50-54), montrent les spectres correspondants.

Avec L_1

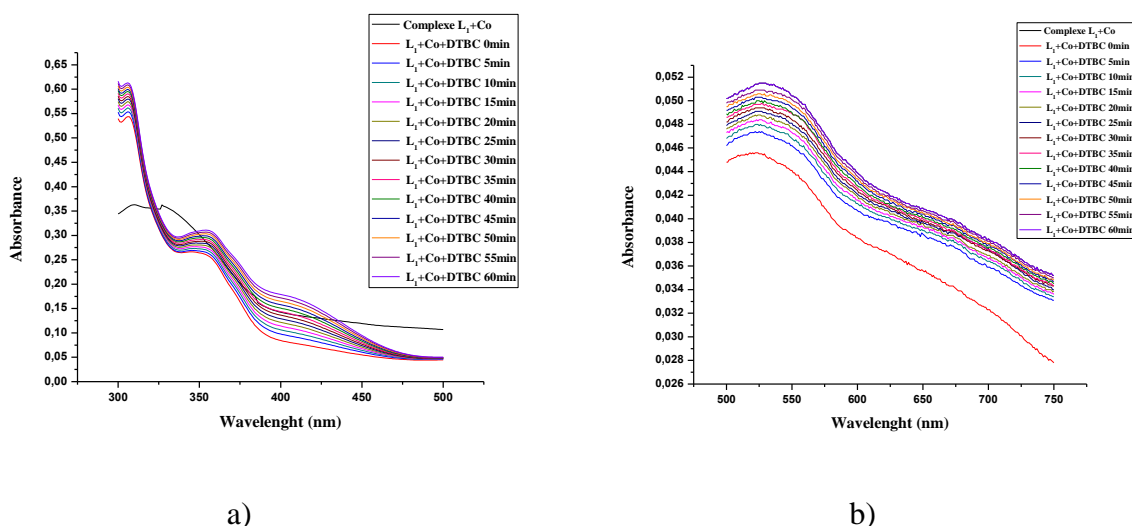
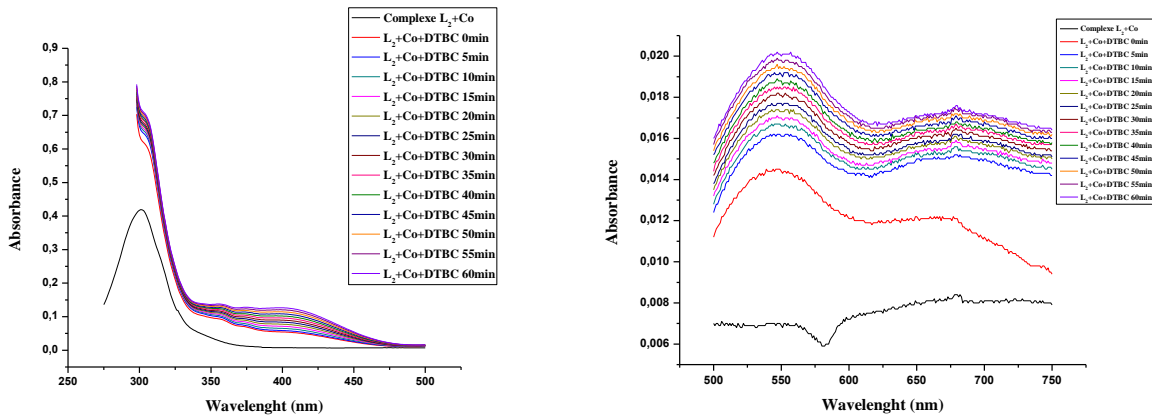


Figure 50 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_1 avec l'acétate de cobalt(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₂

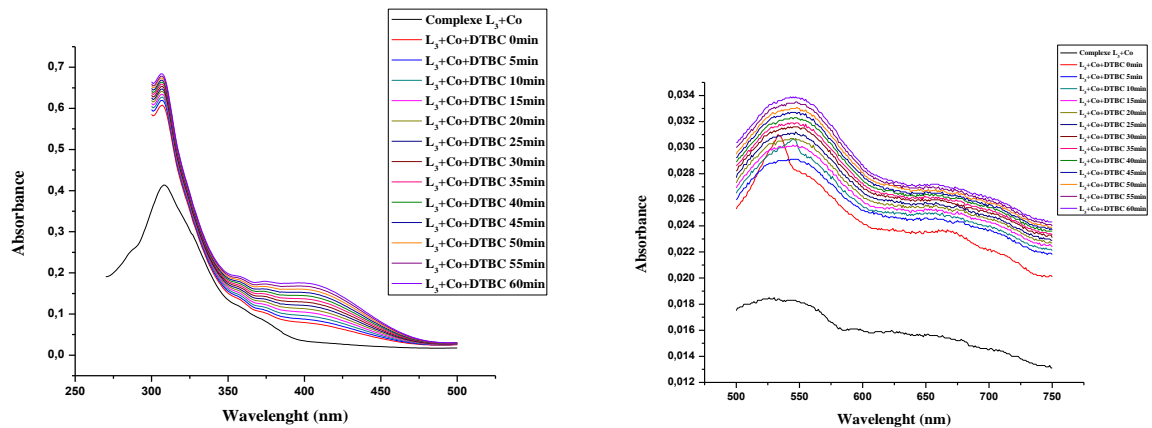


a)

b)

Figure 51 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_2 avec l'acétate de cobalt(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₃



a)

b)

Figure 52 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_3 avec l'acétate de cobalt(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₄

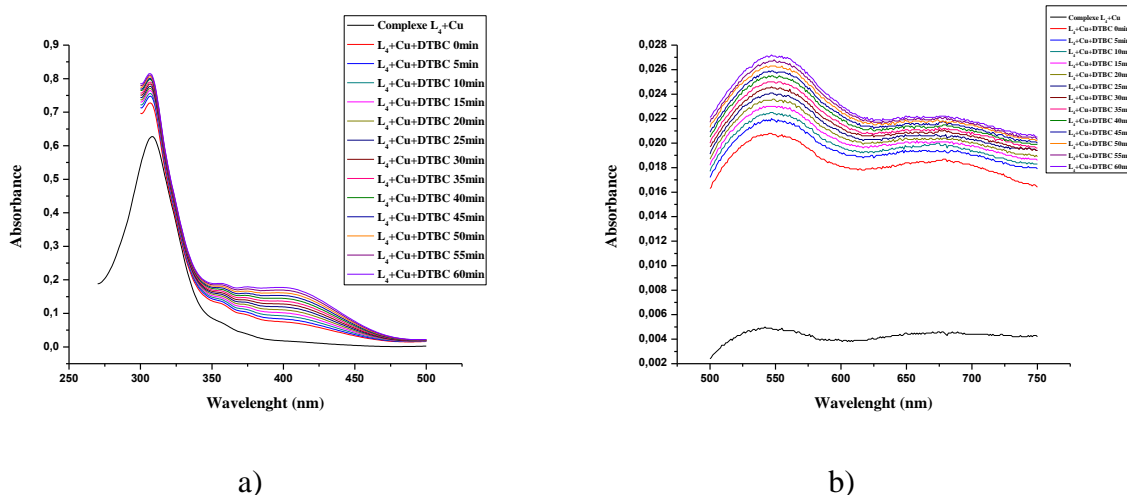


Figure 53 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_4 avec l'acétate de cobalt(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₅

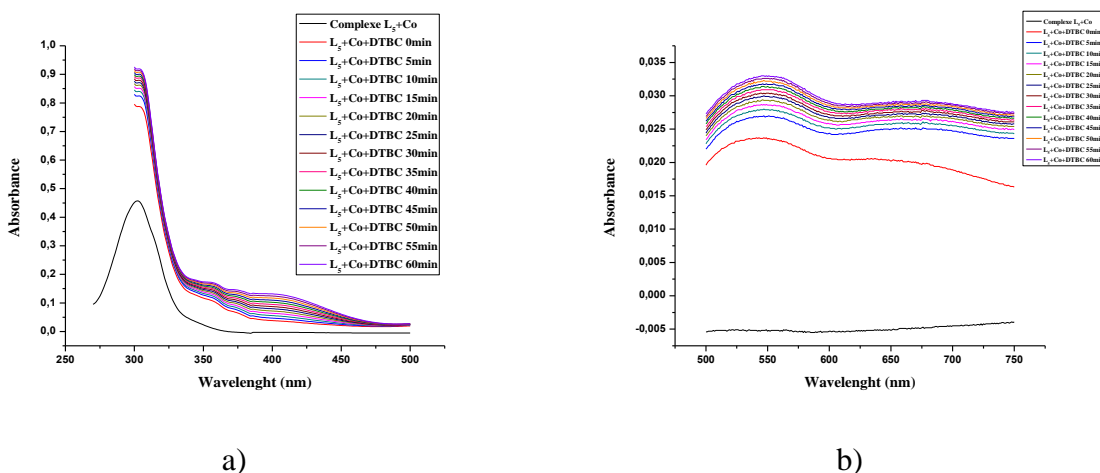


Figure 54 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_5 avec l'acétate de cobalt(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Les spectres électroniques UV- Visible des complexes de cobalt(III) dérivés des ligands $L_1 - L_5$ dans le méthanol (**Figures 50-54**), présente deux bandes à 300 nm et 350 nm et deux bandes à 545 nm et 670 nm. Les deux premières, sont attribuées au transfert de charge ligand- métal, tandis que les deux dernières bandes sont attribuées aux transitions d-d dans une géométrie octaédrique autour de l'ion cobalt(III) [13]. La multiplicité des bandes indique une structure dinucléaire des complexes.

III.2.3. Avec l'acétate de manganèse (III)

L'oxydation du 3,5- DTBC a été réalisée par des complexes in situ formés des ligands L_1 – L_5 et l'acétate de manganèse(III) dans le méthanol, puis suivie par la mesure de l'absorption UV-visible pendant 1 heure.

Les figures suivantes (figures 55- 59), montrent les spectres correspondants.

Avec L_1

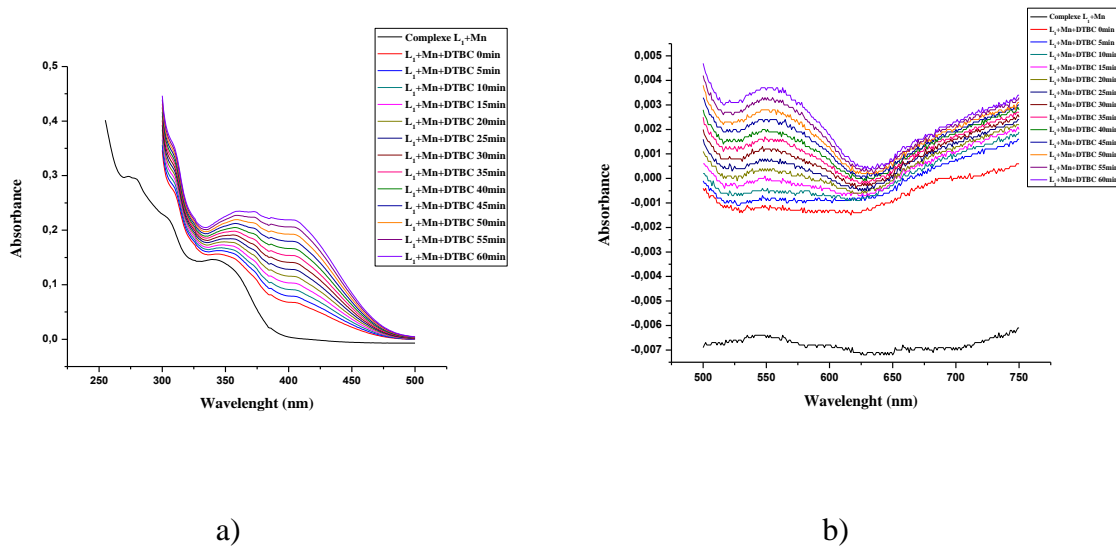


Figure 55 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_1 avec l'acétate de manganèse(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm .

Avec L_2

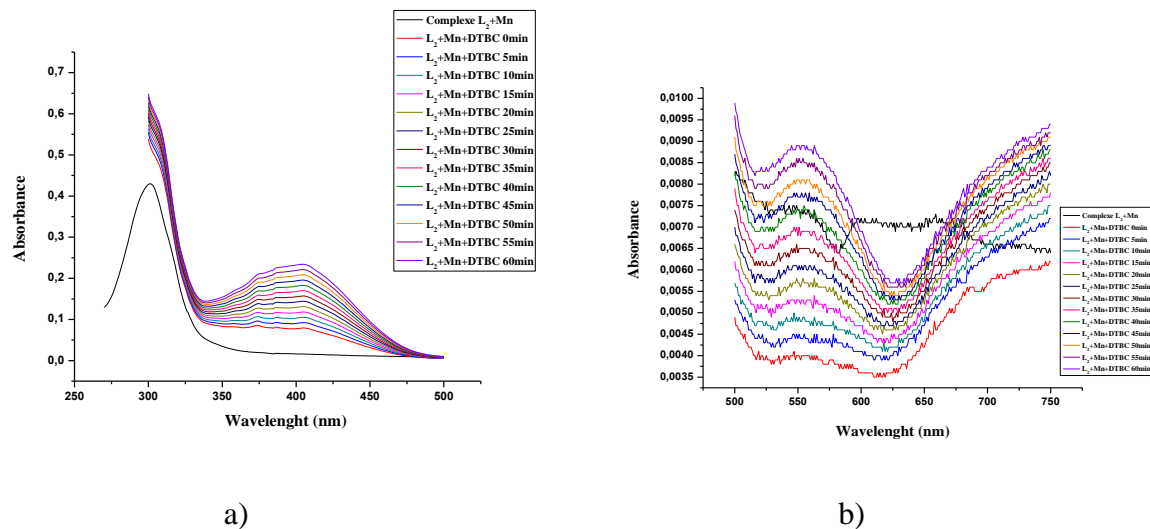


Figure 56 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_2 avec l'acétate de manganèse(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₃

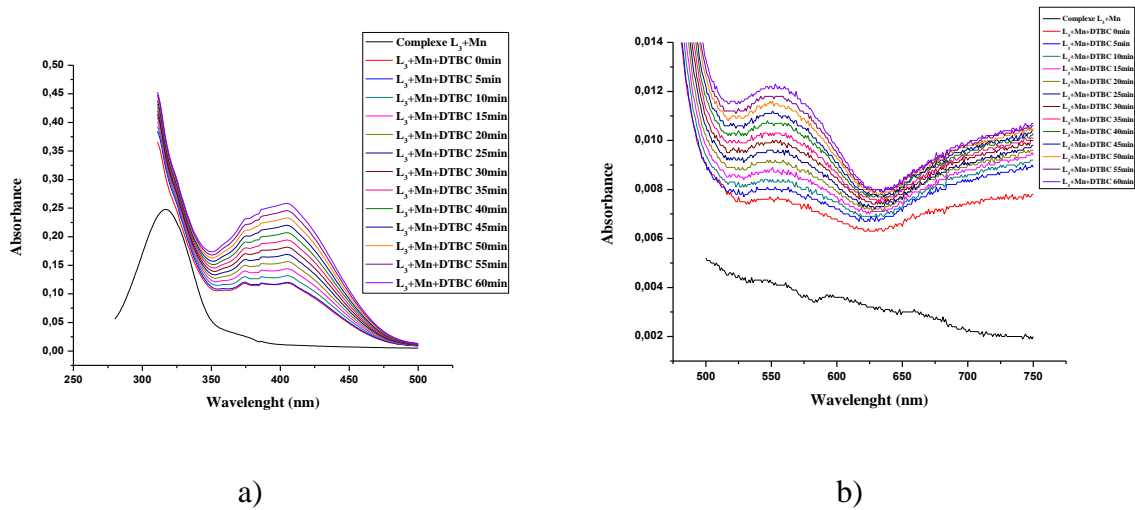


Figure 57 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes *in situ* de L₃ avec l'acétate de manganèse(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₄

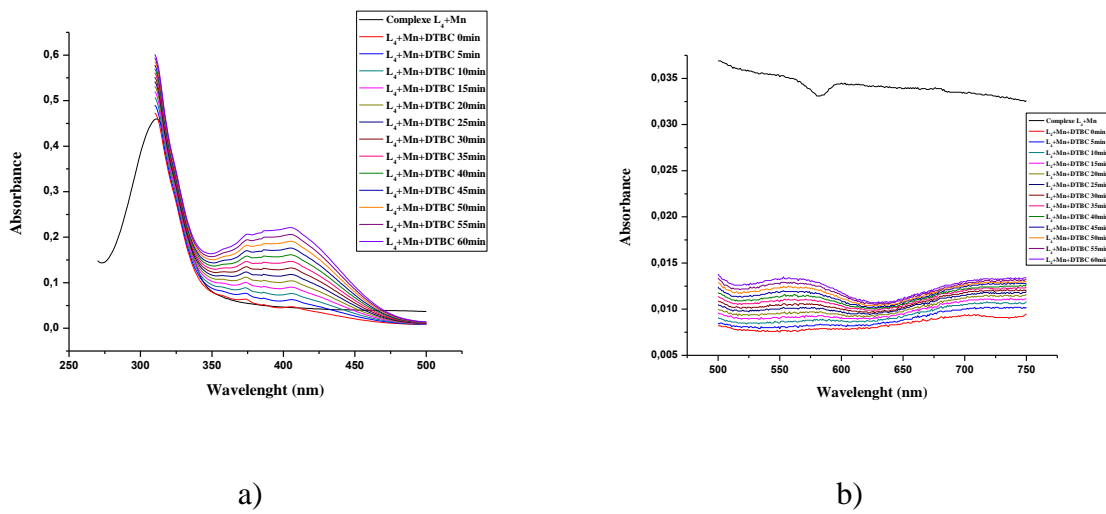


Figure 58 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes *in situ* de L₄ avec l'acétate de manganèse(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

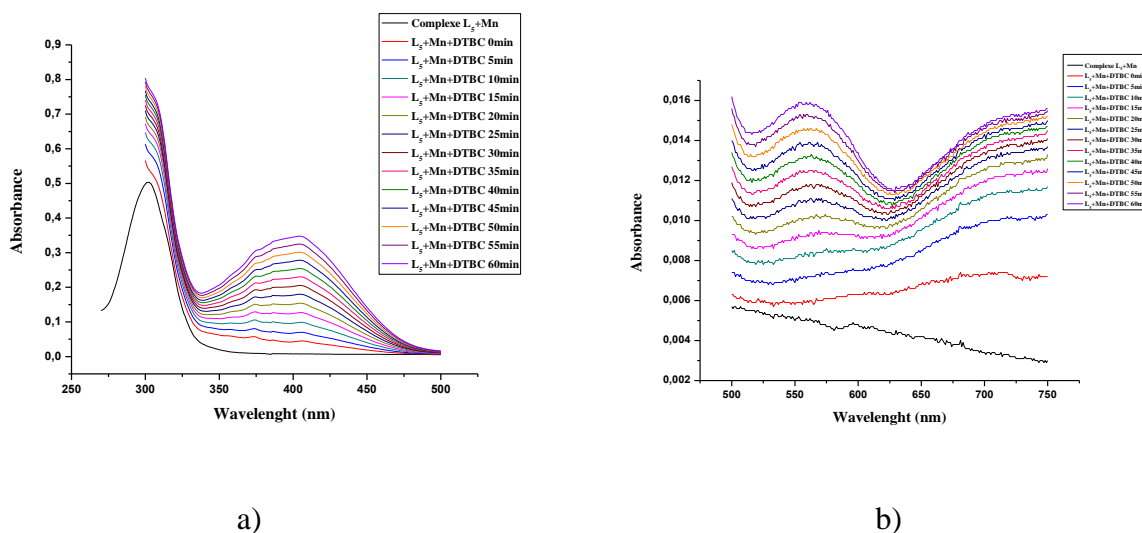
Avec L_5


Figure 59 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_5 avec l'acétate de manganèse(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Le spectre UV-Visible des complexes de manganèse(III) dérivés des ligands $L_1 - L_5$ dans le méthanol (**Figures 55-59**), présente des bandes entre 270 et 350 nm pour les complexes dérivés de L_1 et une bande large entre 270 et 350 nm pour les complexes dérivés des ligands $L_2 - L_5$. On remarque aussi la présence de deux bandes à 550 nm et (670- 700) nm. Les deux premières, sont attribuées au transfert de charge ligand- métal, tandis que les deux dernières bandes sont attribuées aux transitions d- d'une géométrie octaédrique autour de l'ion manganèse(III) [14, 15,16].

III.2.4. Avec l'acétate de nickel(II)

L'oxydation du 3,5- DTBC a été réalisée par des complexes *in situ* formés des ligands $L_1 - L_5$ et l'acétate de nickel(II) dans le méthanol, puis suivie par la mesure de l'absorption UV-visible pendant 1 heure.

Les figures suivantes (figures 60- 64), montrent les spectres correspondants.

Avec L₁

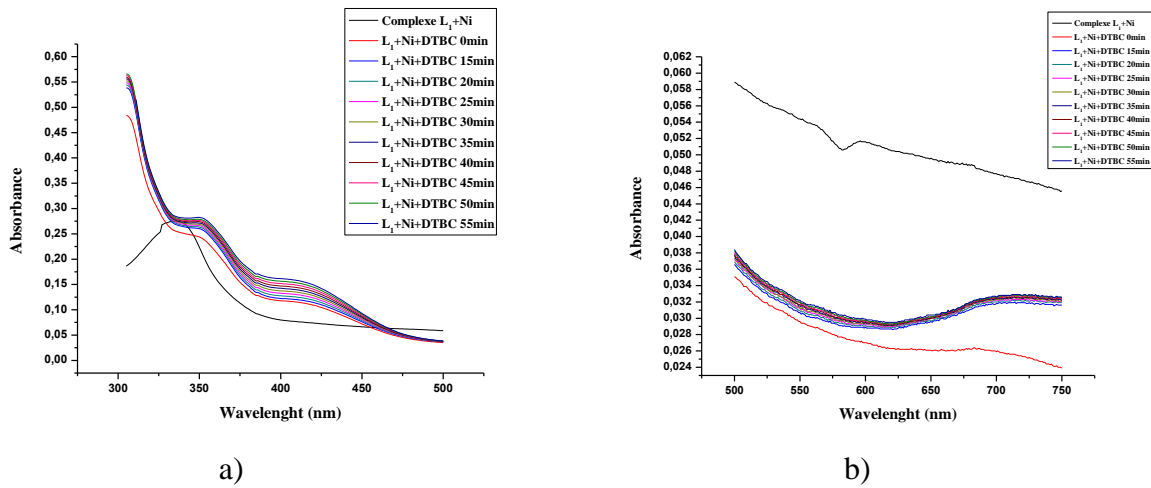


Figure 60 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_1 avec l'acétate de nickel(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₂

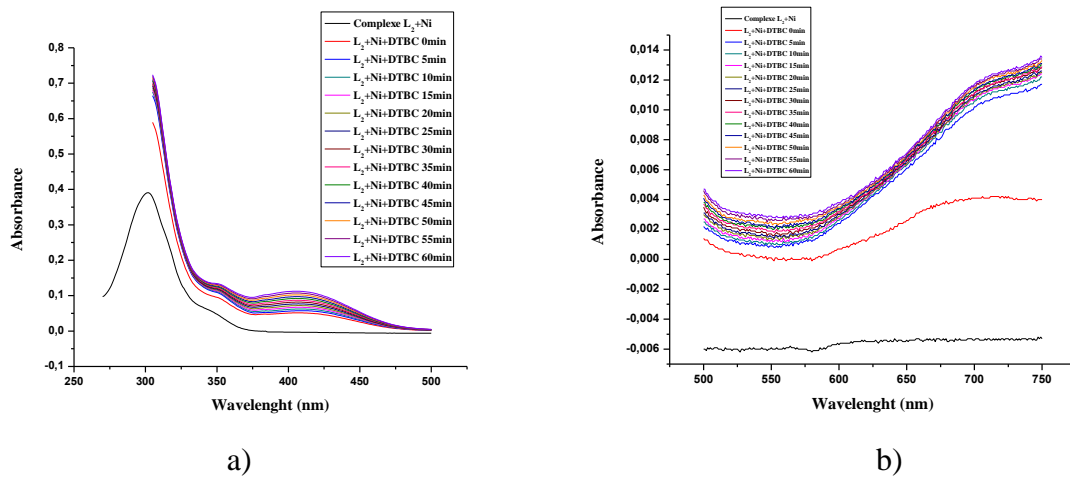


Figure 61 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_2 avec l'acétate de nickel(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₃

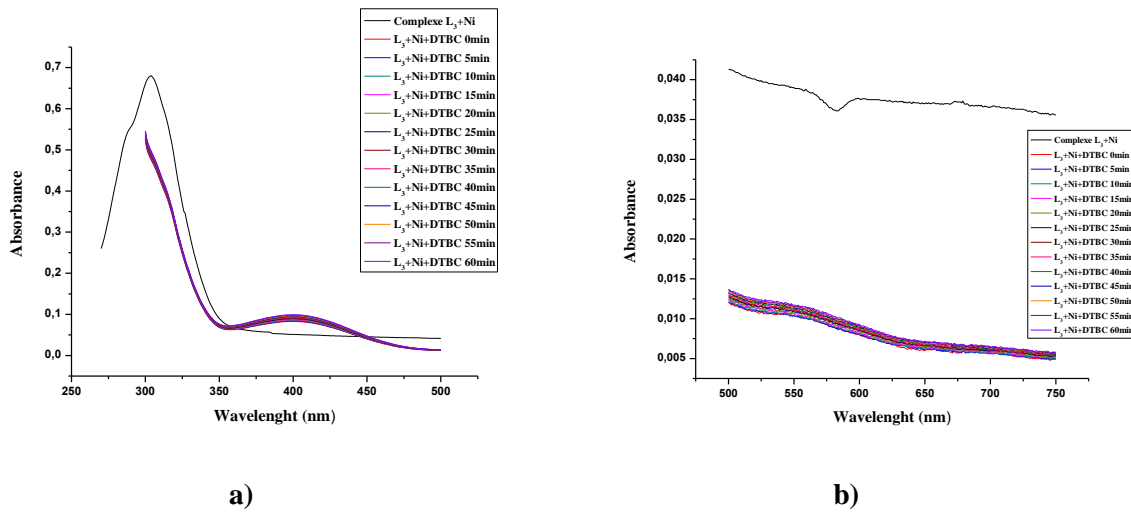


Figure 62 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_3 avec l'acétate de nickel(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₄

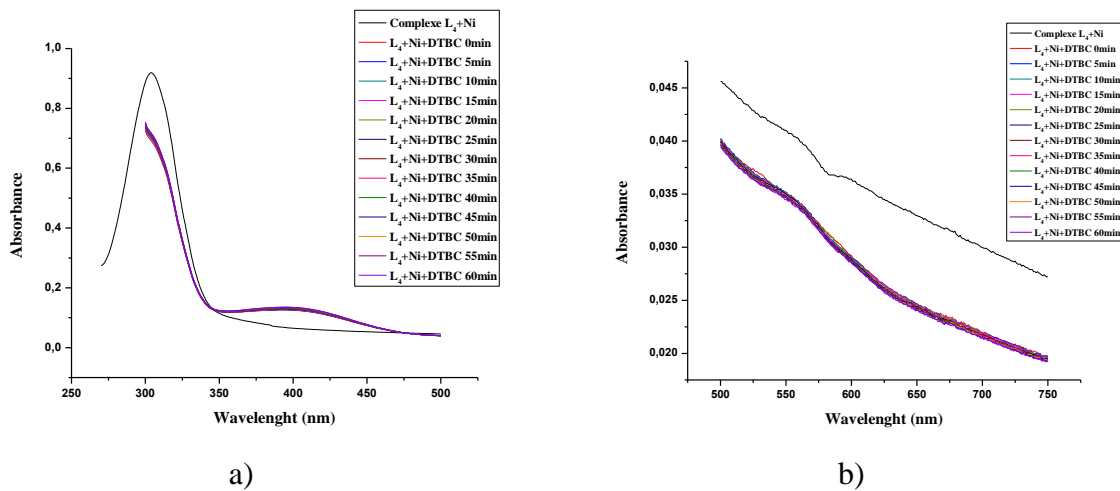


Figure 63 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_4 avec l'acétate de nickel(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

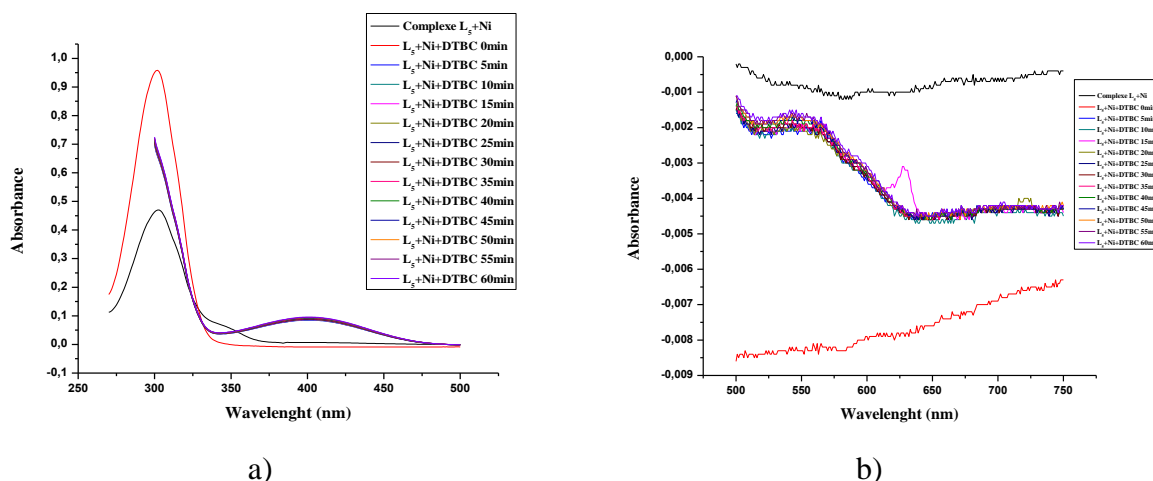
Avec L_5


Figure 64 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_5 avec l'acétate de nickel(II) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Le spectre UV-Visible des complexes de nickel (II) dérivés des ligands $L_1 - L_5$ dans le méthanol (**Figures 60-64**), présente une bande large entre (300 – 350). On remarque aussi la présence de deux bandes à 550 nm et 700 nm. Les deux premières, sont attribuées au transfert de charge ligand– métal, tandis que les deux dernières bandes sont attribuées aux transitions d-d d'une géométrie octaédrique autour de l'ion nickel(II) [17].

III.2.5. Avec l'acétate de gadolinium(III)

L'oxydation du 3,5- DTBC a été réalisée par des complexes in situ formés des ligands $L_1 - L_5$ et l'acétate de gadolinium(III) dans le méthanol, puis suivie par la mesure de l'absorption UV-visible pendant 1 heure.

Les figures suivantes (figures **65-69**), montrent les spectres correspondants.

Avec L₁

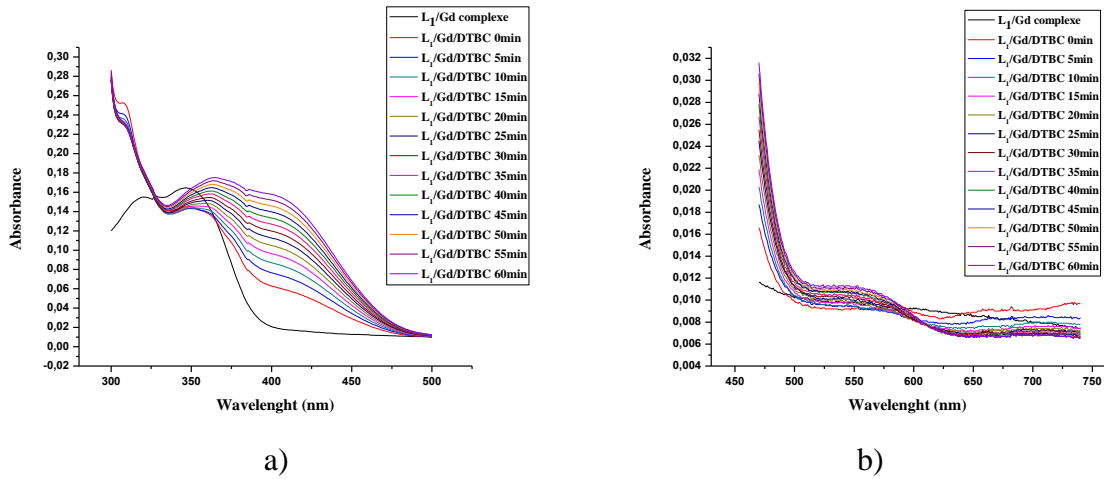


Figure 65 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L₁ avec l'acétate de gadolinium(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₂

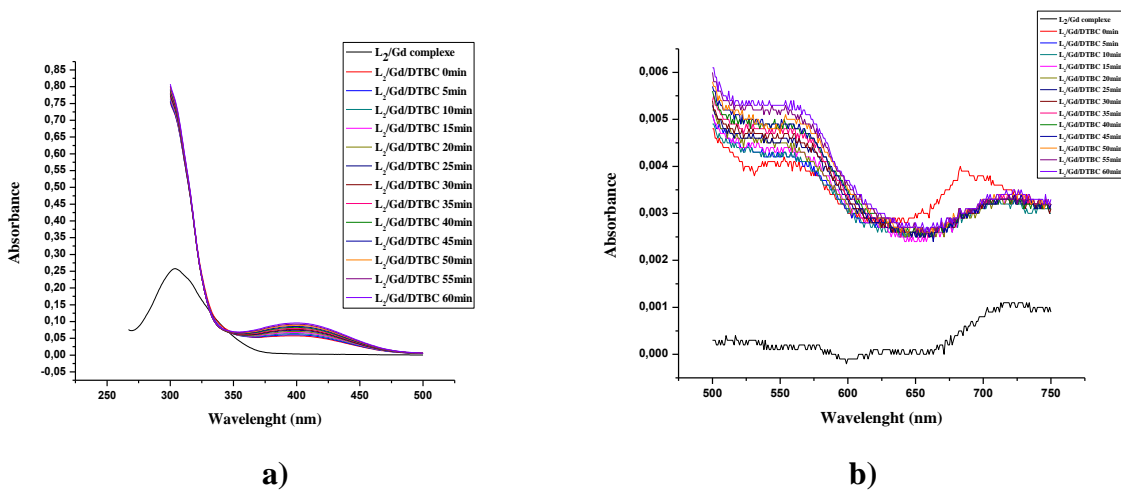


Figure 66 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L₂ avec l'acétate de gadolinium(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₃

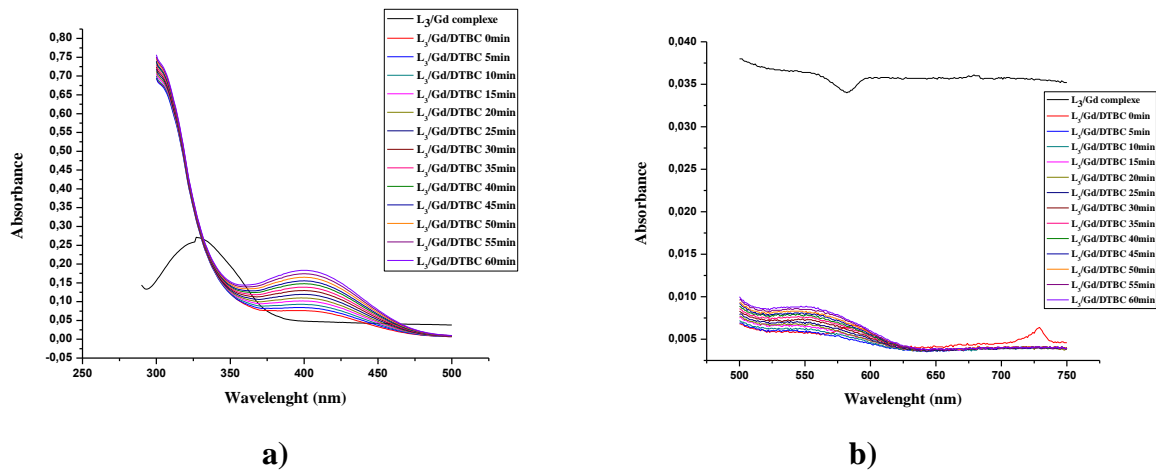


Figure 67 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de *L₃* avec l'acétate de gadolinium(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Avec L₄

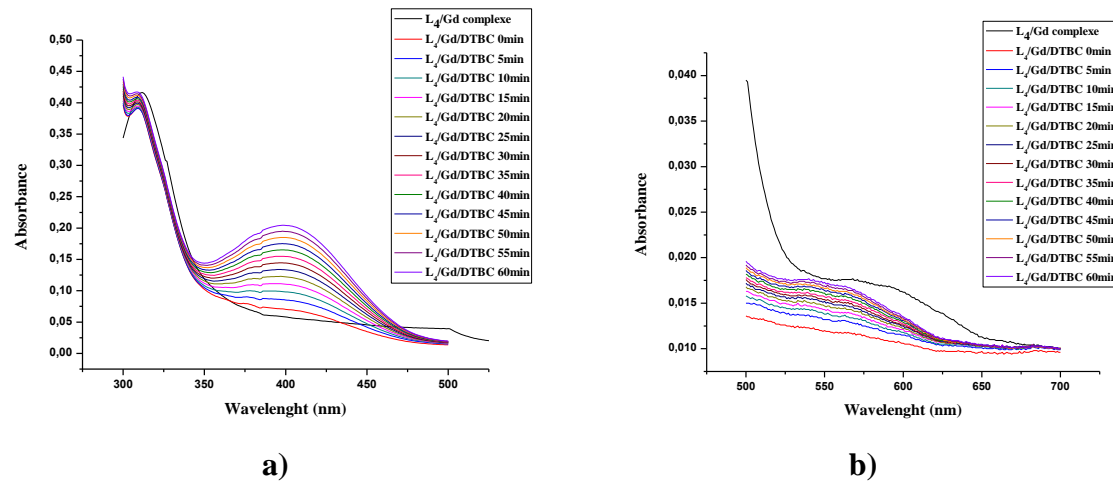


Figure 68 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de *L₄* avec l'acétate de gadolinium(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

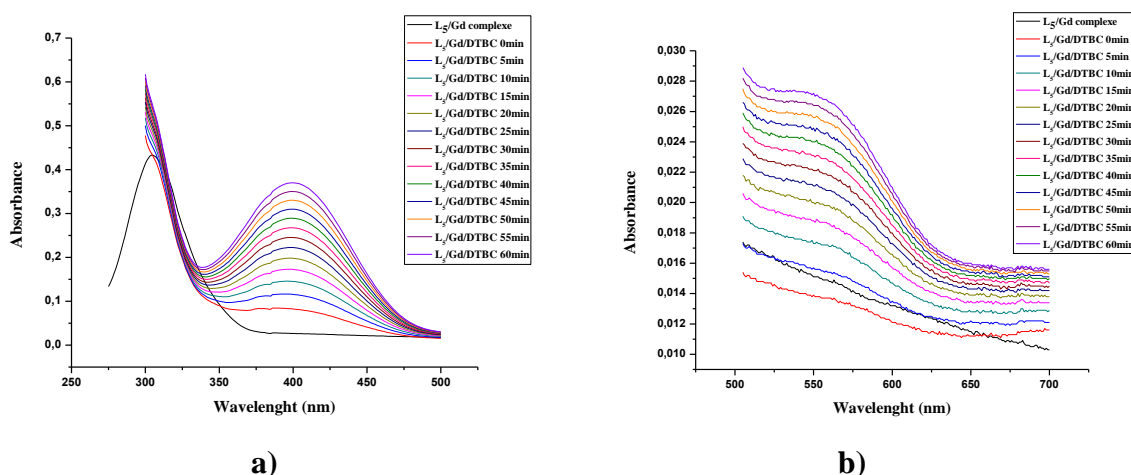
Avec L_5


Figure 69 : Analyse UV/Vis de l'oxydation du 3,5-DTBC par les complexes in situ de L_5 avec l'acétate de gadolinium(III) au cours du temps. a) (300-500) nm; b) (500-750) nm

Le spectre UV-Visible des complexes de gadolinium(III) dérivés des ligands $L_1 - L_5$ dans le méthanol (**Figures 65-69**), présente deux bandes, à 315 nm et à 350 nm et une bande large entre (300 – 350), respectivement, pour L_1 et ($L_2 - L_5$). On remarque aussi la présence de deux bandes à 550 nm et 700 nm. Les deux premières, sont attribuées au transfert de charge ligand– métal, tandis que pour les deux dernières bandes, aucune référence n'a été trouvée pour faire l'attribution. On note qu'aucune étude UV-Visible n'a fait l'objet d'une publication à notre connaissance. Pour cela, une série de synthèse des complexes de gadolinium est en cours dans le but d'obtention des monocristaux afin de préciser la géométrie.

III.3. Effet du solvant sur l'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes *in situ* de cuivre(II), dérivés des ligand($L_1 - L_5$) et du sel métallique $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à différentes concentrations de 3,5-DTBC

Afin de montrer l'effet du solvant sur l'oxydation de 3,5-DTBC nous avons réalisé les mêmes expériences dans les mêmes conditions expérimentales. Trois solvants ont été choisis : le méthanol, le mélange MeOH/H₂O (2 :1) et l'acétonitrile.

III.3.1. Avec le ligand L_I

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour l'oxydation du 3,5-DTBC en présence du complexe formé par le ligand L_I avec le sel métallique acétate de cuivre (II) pour les sept concentration de 3,5-DTBC dans différents solvants, est schématisée sur les **Figures 70-72**.

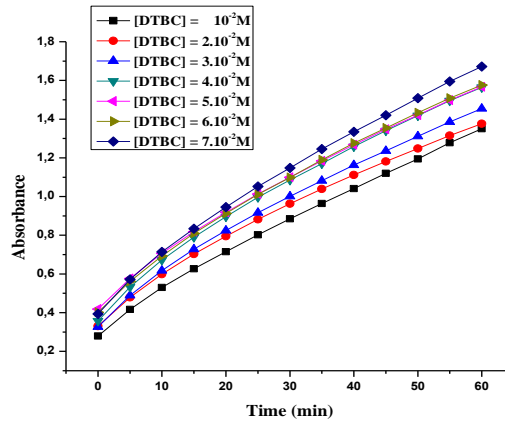


Figure 70 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_I dans le MeOH

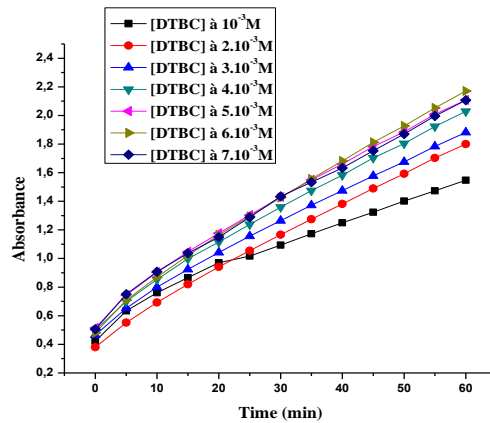


Figure 70: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_I dans MeOH/H₂O (2 :1)

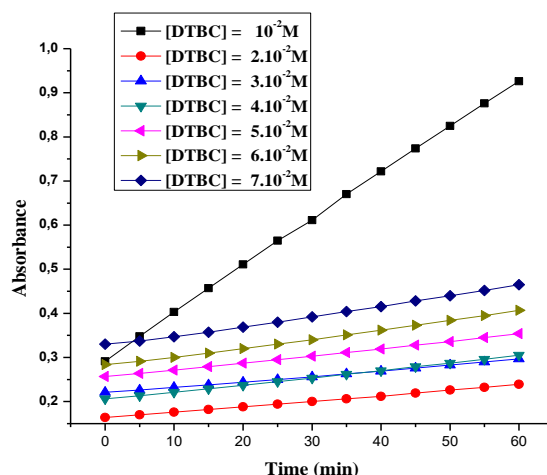


Figure 71: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 dans l'acétonitrile.

Les résultats de cette étude sont reportés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_1).

Complexe métallique Cu/ L_1							
Solvants / [DTBC]	10^{-2}M	2.10^{-2}M	3.10^{-2}M	4.10^{-2}M	5.10^{-2}M	6.10^{-2}M	7.10^{-2}M
MeOH	11.15	10.90	11.74	12.60	11.96	12.23	13.31
MeOH/ H_2O (2 :1)	30.70	38.80	38.71	41.80	43.55	46.20	43.74
Acétonitrile	5.57	0.66	0.67	0.87	0.85	1.08	1.18

Le tableau 12, montre des vitesses élevées en présence du mélange de solvants MeOH/ H_2O (2 :1).

III.3. 2. Avec le ligand L_2

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour l'oxydation du 3,5-DTBC en présence du complexe formé par le ligand L_1 avec le sel métallique acétate de cuivre (II) pour les sept concentration de 3,5-DTBC dans différents solvants, est schématisée sur les **Figures 73-75**.

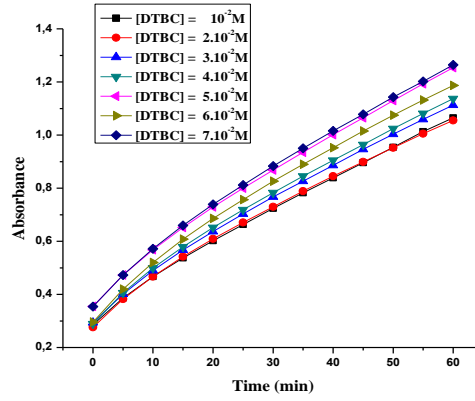


Figure 73 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 dans MeOH

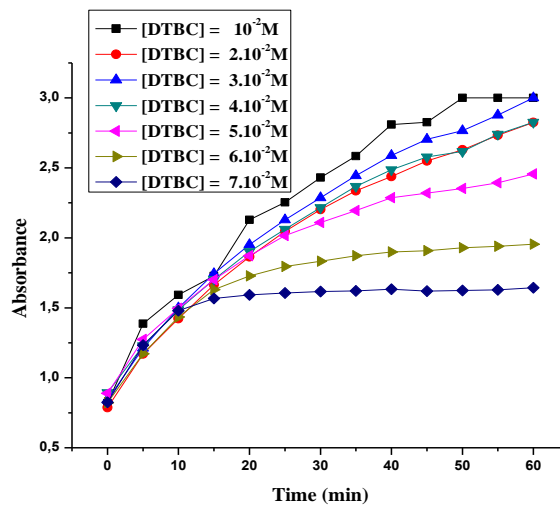


Figure 74 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 dans le MeOH/H₂O (2 :1)

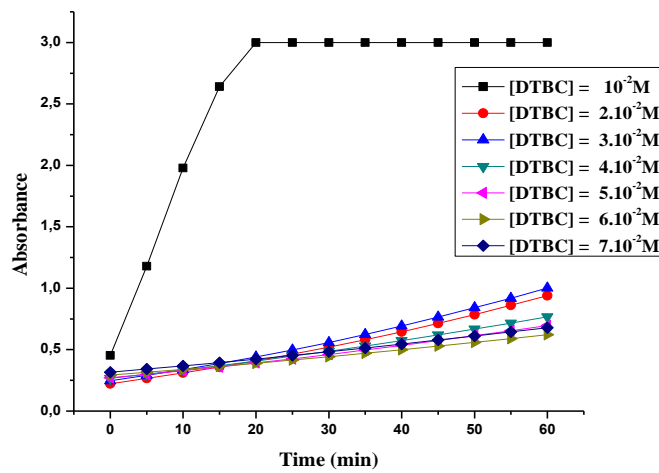


Figure 75: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 dans l'acétonitrile

Les figures 73 – 75, montrent une vitesse d’oxydation rapide (15 mn) dans le mélange desolvants (MeOH/H₂O (2 :1) suivi d’un équilibre.

Tableau 13 : Vitesses d’oxydation du 3,5-DTBC ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_2).

Complexe métallique Cu/ L_2							
Solvants / [DTBC]	10^{-2}M	2.10^{-2}M	3.10^{-2}M	4.10^{-2}M	5.10^{-2}M	6.10^{-2}M	7.10^{-2}M
MeOH	8.11	8.11	8.53	8.83	9.36	8.28	9.48
MeOH/H ₂ O (2 :1)	59.61	55.68	58.93	52.81	42.81	30.95	22.37
Acétonitrile	22.34	6.30	6.61	4.39	3.73	2.88	3.17

Les résultats montrent le classement impliqué dans l’efficacité catalytique suivant :



Le taux d’oxydation le plus élevé (59, 61 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), montre l’importance du solvant pour l’activité catalytique.

III.3. 3. Avec le ligand L_3

L’étude de l’évolution de l’absorbance en fonction du temps pour l’oxydation du 3,5-DTBC en présence du complexe formé par le ligand L_3 avec le sel métallique acétate de cuivre (II) pour les sept concentration de 3,5-DTBC dans différents solvants, est schématisée sur les **Figures 76-78**.

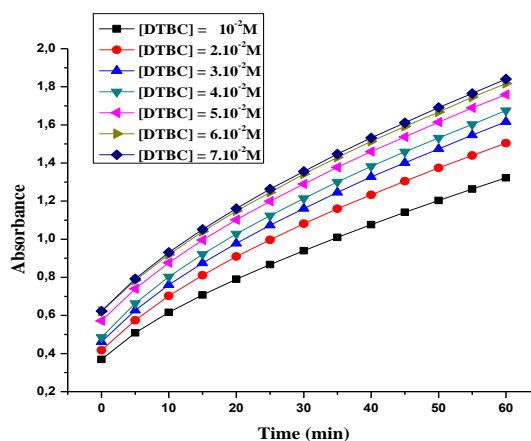


Figure 76 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 dans le MeOH.

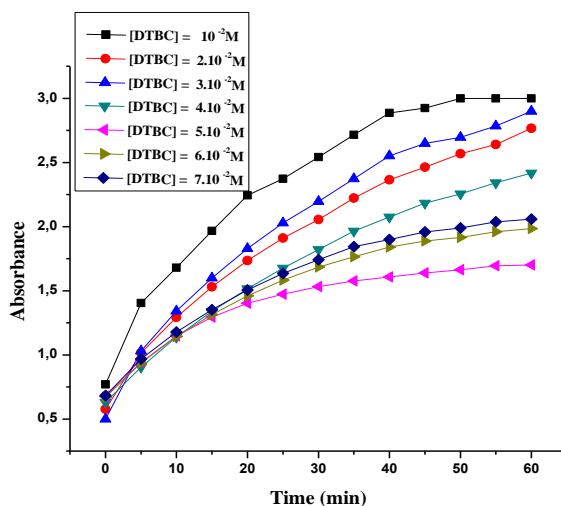


Figure 77 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 dans le MeOH/H₂O (2 : 1)

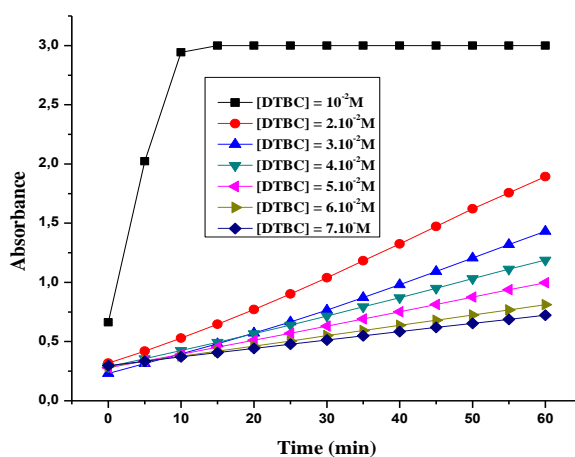


Figure 78 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 dans l'acétonitrile

Les résultats des études cinétiques sont regroupés dans le **tableau14**.

Tableau 14: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_3).

Complexe métallique Cu/ L_3							
Solvants / [DTBC]	10^{-2}M	2.10^{-2}M	3.10^{-2}M	4.10^{-2}M	5.10^{-2}M	6.10^{-2}M	7.10^{-2}M
MeOH	9.93	11.32	12.02	12.40	12.36	12.50	12.70
MeOH/H ₂ O (2 :1)	60.95	59.83	65.54	48.82	27.97	35.90	37.60
Acétonitrile	20.50	13.82	10.53	7.91	6.30	4.57	3.73

Le tableau 14, fait apparaitre le mélange de solvants MeOH/H₂O (2 :1) comme un paramètre d'efficacité catalytique.

III.3. 4. Avec le ligand L_4

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour l'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes du ligand L_4 avec le sel métallique acétate de cuivre (II) pour les sept concentration de 3,5-DTBC dans différents solvants, est schématisée sur les Figures 79-81.

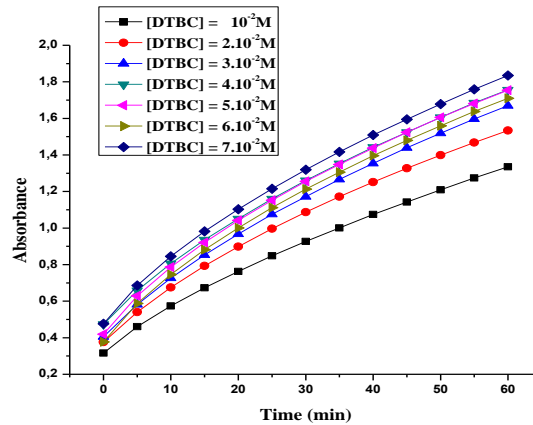


Figure 79: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 pour différentes dans MeOH

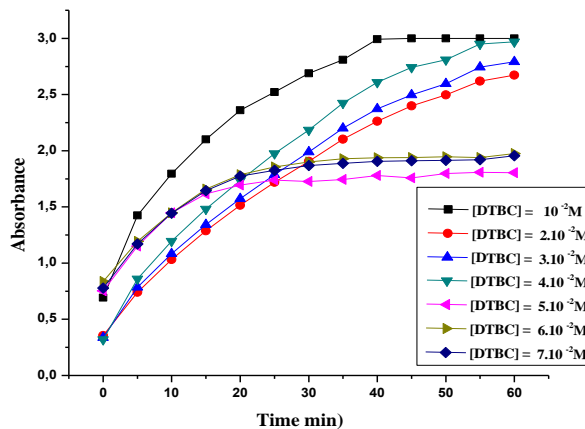


Figure 80: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 dans MeOH/H₂O (2 :1)

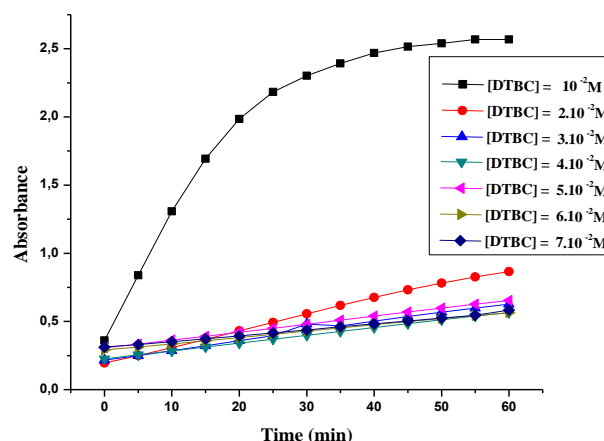


Figure 81 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 dans l'acétonitrile

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau **15**.

Tableau 15 : Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_4).

Complexe métallique Cu/ L_4							
Solvants / [DTBC]	10^{-2}M	2.10^{-2}M	3.10^{-2}M	4.10^{-2}M	5.10^{-2}M	6.10^{-2}M	7.10^{-2}M
MeOH	10.61	12.06	13.16	13.36	13.90	13.88	14.15
MeOH/ H_2O (2 :1)	63.03	63.30	67.04	72.40	28.74	31.11	32.20
Acétonitrile	19.37	5.88	3.60	2.97	3.04	2.38	2.38

III.3. 5. Avec le ligand L_5

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour l'oxydation du 3,5-DTBC en présence du complexe formé par le ligand L_4 avec le sel métallique acétate de cuivre (II) pour les sept concentration de 3,5-DTBC dans différents solvants, est schématisée sur les **Figures 82-84**.

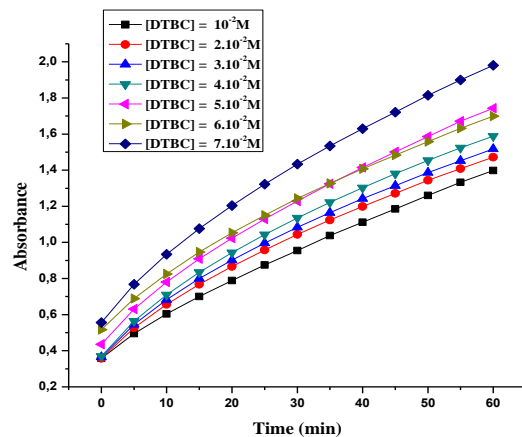


Figure 82 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 dans le MeOH

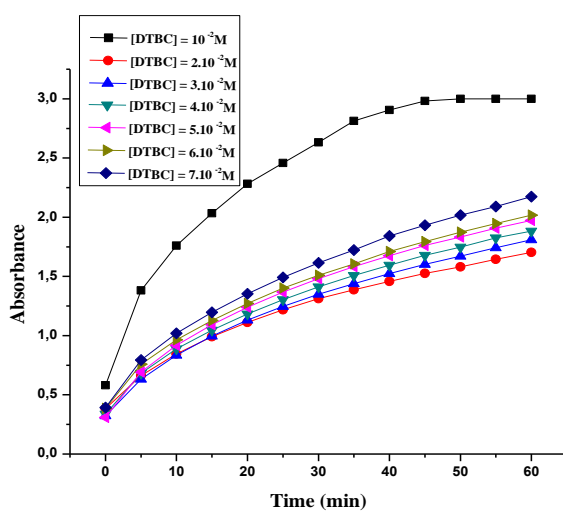


Figure 83 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 dans MeOH/H₂O (2 : 1)

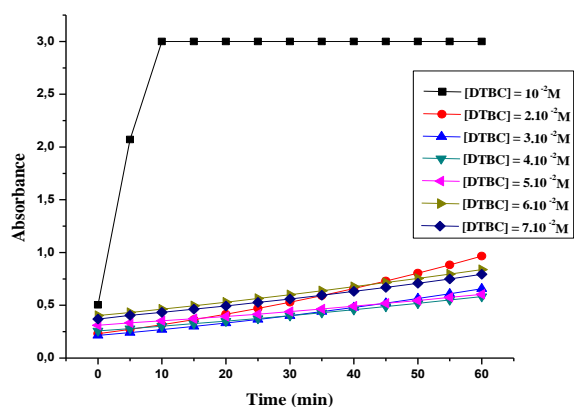


Figure 84 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 dans l'acétonitrile

Tableau 16 : Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L_5).

Complexe métallique Cu/ L_5							
Solvants / [DTBC]	10^{-2}M	2.10^{-2}M	3.10^{-2}M	4.10^{-2}M	5.10^{-2}M	6.10^{-2}M	7.10^{-2}M
MeOH	10.83	11.60	12.01	12.70	13.61	12.31	14.84
MeOH/ H_2O (2 :1)	66.10	36.10	40.60	42.21	45.60	44.60	48.70
Acétonitrile	21.89	6.45	3.88	2.86	2.57	3.81	3.71

Conclusion :

Les résultats de l'activité catalytique des complexes préparés avec différents ligands dans les différents solvants testés, MeOH, MeOH/ H_2O (2:1) et acétonitrile, montrent que le mélange MeOH/ H_2O (2 :1), donne l'activité la plus élevée.

III.4. Effet des métaux sur l'oxydation de 3,5-DTBC à différentes concentrations et les ligands $L_1 - L_5$

III.4.1. Avec l'acétate de cuivre(II)

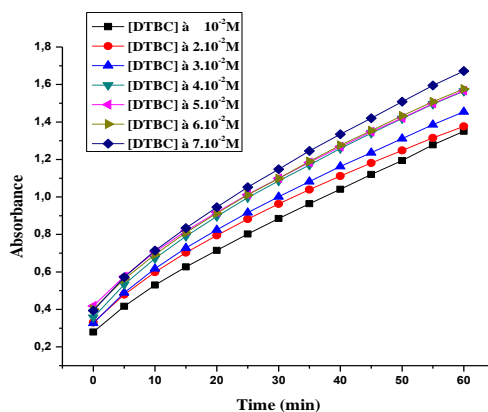


Figure 85 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 et l'acétate de Cuivre(II)

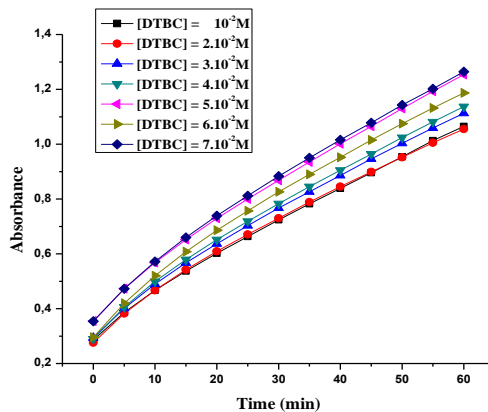


Figure 86 : Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 et l'acétate de Cuivre(II)

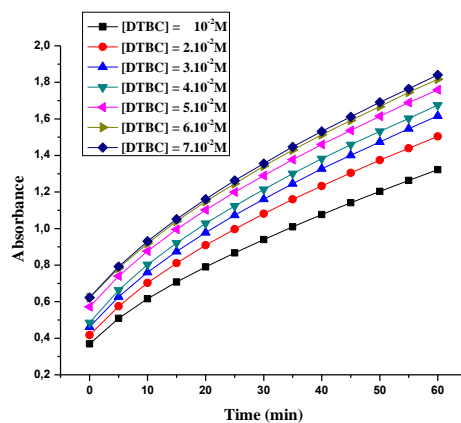


Figure 87: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 et l'acétate de Cuivre(II)

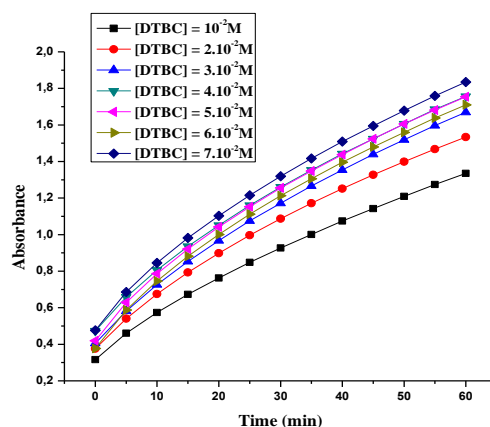


Figure 88: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 et l'acétate de Cuivre(II)

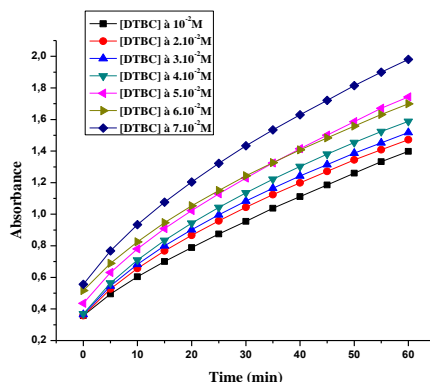


Figure 89: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 et l'acétate de Cuivre(II)

Le tableau suivant indique l'activité catalytique ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) des différents complexes formés *in situ* aux différentes concentrations du 3,5-DTBC pour l'acétate de Cuivre(II).

Tableau 17 : Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC pour les acétates de cuivre(II) en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

Complexes/[DTBC]	10^{-2}M	2.10^{-2}M	3.10^{-2}M	4.10^{-2}M	5.10^{-2}M	6.10^{-2}M	7.10^{-2}M
Cu/L₁	11.15	10.90	11.74	12.60	11.96	12.23	13.31
Cu/L₂	8.11	8.11	8.53	8.83	9.36	8.28	9.48
Cu/L₃	9.93	11.32	12.02	12.40	12.36	12.50	12.70
Cu/L₄	10.61	12.06	13.16	13.36	13.90	13.88	14.15
Cu/L₅	10.83	11.60	12.01	12.70	13.61	12.31	14.84

Les valeurs de l'activité catalytique des complexes préparés avec L_1 , L_2 , L_3 , L_4 et L_5 avec l'acétate de Cuivre(II) montrent les vitesses d'oxydation pour les différentes concentrations de DTBC. Ces résultats expliquent une affinité du cuivre(II) pour le ligand L_5 pour la réaction de catalyse à [DTBC] égale à 7.10^{-2}M .

III.4.2. Avec l'acétate de gadolinium(III)

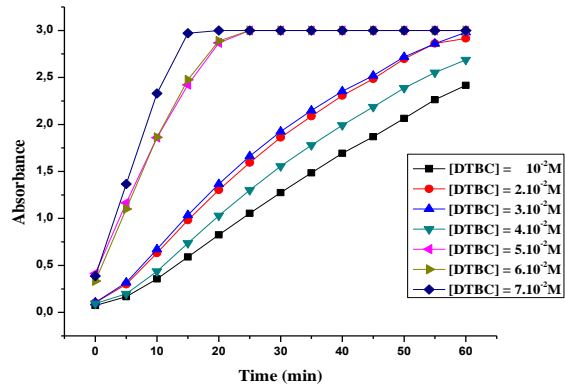


Figure 90: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 et l'acétate de gadolinium (III)

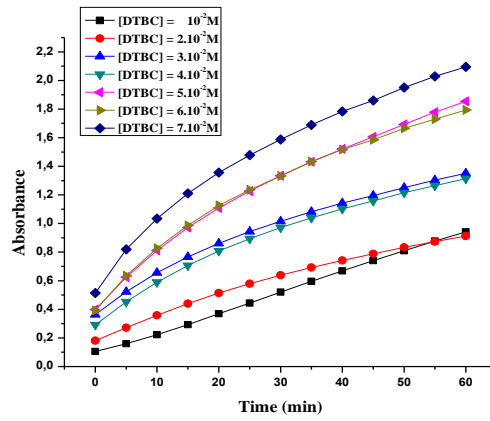


Figure 91: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 et l'acétate de gadolinium (III)

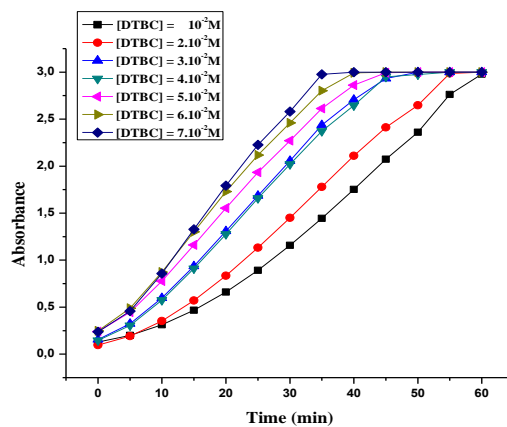


Figure 92: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 et l'acétate de gadolinium (III)

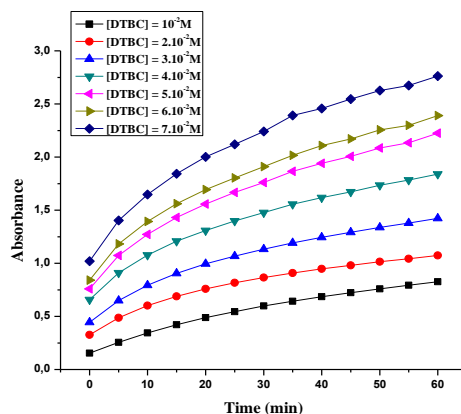


Figure 93: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 et l'acétate de gadolinium (III)

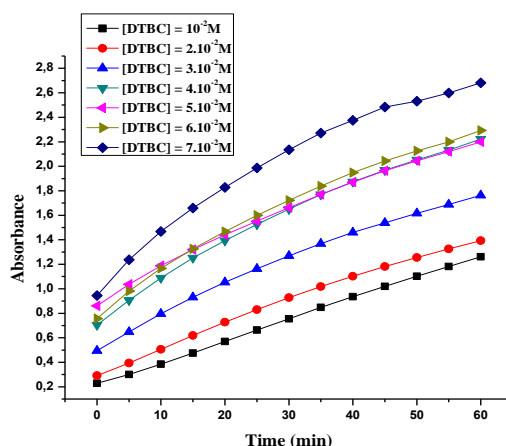


Figure 94: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 et l'acétate de gadolinium (III)

Le tableau suivant indique l'activité catalytique ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) des différents complexes in situ à différentes concentrations du 3,5-DTBC pour l'acétate de gadolinium(III).

Tableau 18: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC pour les acétates de gadolinium (III) en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

Complexes/[DTBC]	10^{-2}M	2.10^{-2}M	3.10^{-2}M	4.10^{-2}M	5.10^{-2}M	6.10^{-2}M	7.10^{-2}M
Gd / L_1	24.41	29.30	29.96	27.01	26.95	27.80	27.23
Gd / L_2	8.71	7.61	10.30	10.65	15.15	14.50	16.50
Gd / L_3	29.68	30.25	29.62	27.73	28.76	28.66	28.80
Gd / L_4	7.01	7.77	10.20	12.31	12.25	16.13	18.15
Gd / L_5	10.80	11.50	13.22	15.81	13.96	16.01	18.10

Ces résultats expliquent une affinité du gadolinium(III) pour le ligand L_3 .

III.4.3. Avec l'acétate de nickel(II)

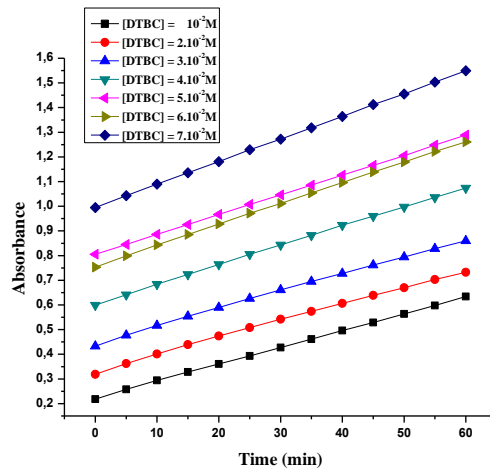


Figure 95: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_1 et l'acétate de nickel (II)

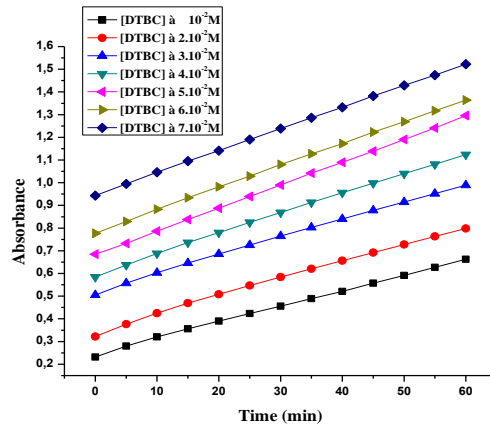


Figure 96: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_2 et l'acétate de nickel (II)

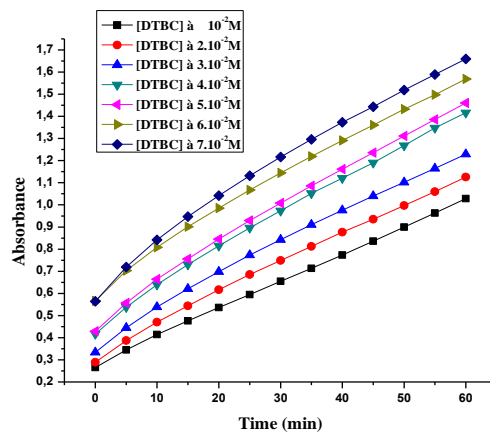


Figure 97: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_3 et l'acétate de nickel (II)

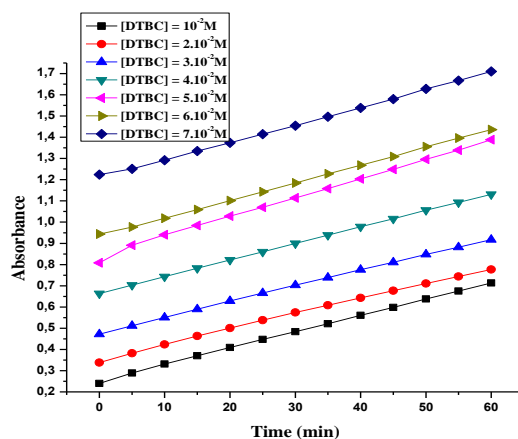


Figure 98: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_4 et l'acétate de nickel (II)

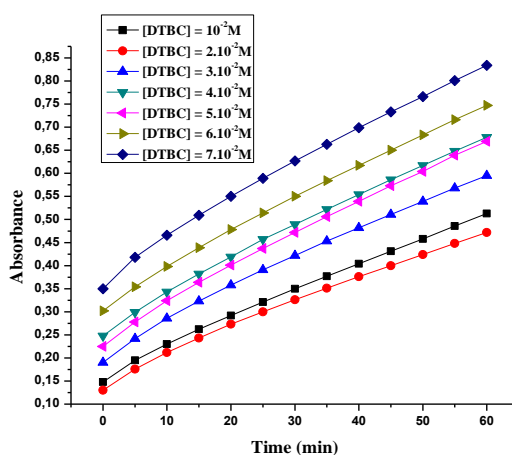


Figure 99: Oxydation du DTBC en présence des complexes de L_5 et l'acétate de nickel (II)

Le tableau suivant indique l'activité catalytique ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) des différents complexes *in situ* dérivés des ligands $L_1 - L_5$ à différentes concentrations du 3,5-DTBC pour l'acétate de Nickel(II) :

Tableau 19 : Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC pour les acétates de nickel(II) en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

Complexes/[DTBC]	10^{-2}M	2.10^{-2}M	3.10^{-2}M	4.10^{-2}M	5.10^{-2}M	6.10^{-2}M	7.10^{-2}M
Ni / L_1	4.33	4.30	4.45	4.95	5.04	5.29	5.77
Ni / L_2	4.49	4.96	5.04	5.63	6.36	6.11	6.03
Ni / L_3	7.95	8.72	9.32	10.40	10.74	10.45	11.40
Ni / L_4	4.93	4.57	4.64	4.88	6.04	5.13	5.06
Ni / L_5	3.80	3.56	4.22	4.48	4.63	4.64	5.04

Les valeurs d'activité catalytique des complexes préparés avec L_1 , L_2 , L_3 , L_4 et L_5 et l'acétate de Nickel(II) montrent les vitesses d'oxydation pour les différentes concentrations de DTBC. Ces résultats expliquent une affinité du nickel(II) pour le ligand L_3 .

III.4.4. Avec l'acétate de cobalt(III)

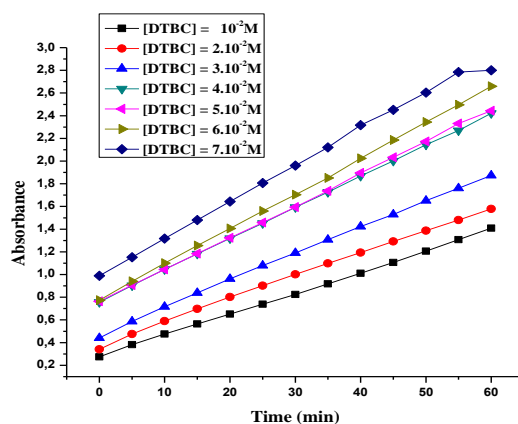


Figure 100: Oxydation du DTBC par les complexes de L_1 et l'acétate de cobalt (III)

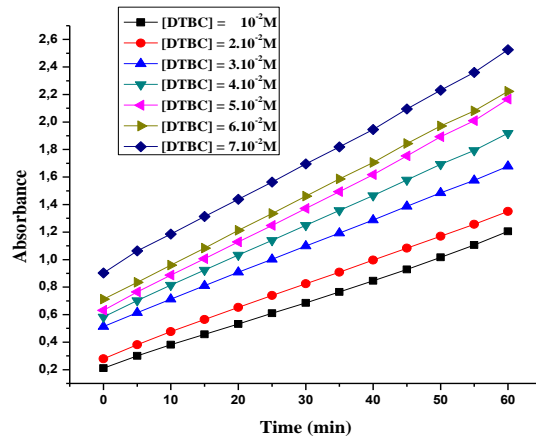


Figure 101: Oxydation du DTBC par les complexes de L_2 et l'acétate de cobalt (III)

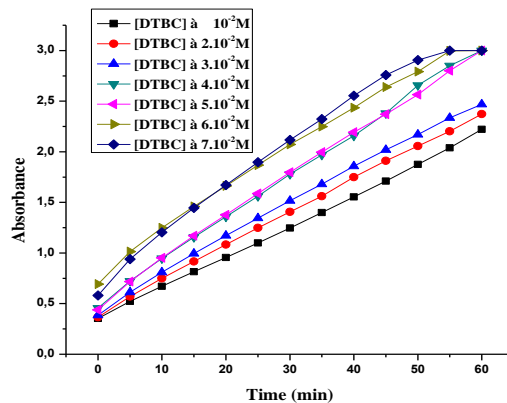


Figure 102: Oxydation du DTBC par les complexes de L_3 et l'acétate de cobalt (III)

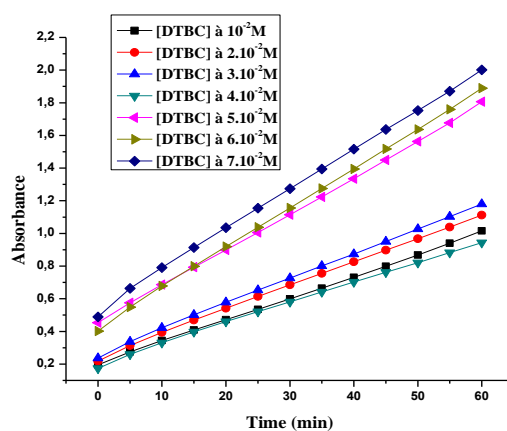


Figure 103: Oxydation du DTBC par les complexes de L_4 et l'acétate de cobalt (III)

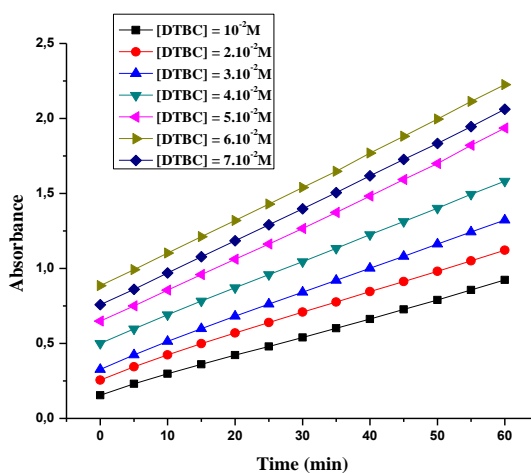


Figure 104: Oxydation du DTBC par les complexes de L_5 et l'acétate de cobalt (III)

Le tableau suivant indique l'activité catalytique ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) des différents complexes formés *in situ* aux différentes concentrations du 3,5-DTBC pour l'acétate de cobalt(III).

Tableau 20 : Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC par les complexes de cobalt (III) en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

Complexes/[DTBC]	10^{-3}M	2.10^{-3}M	3.10^{-3}M	4.10^{-3}M	5.10^{-3}M	6.10^{-3}M	7.10^{-3}M
Co /L ₁	11.81	12.90	14.93	17.34	17.50	19.63	18.87
Co /L ₂	10.36	11.15	12.13	13.90	15.98	15.73	16.89
Co /L ₃	19.50	20.90	21.71	26.50	26.68	24.04	25.21
Co /L ₄	8.55	9.31	9.83	8.03	14.09	15.50	15.75
Co /L ₅	8.01	9.02	10.38	11.27	13.40	13.97	13.58

Les valeurs de l'activité catalytique des complexes *in situ* de L₁, L₂, L₃, L₄ et L₅ et l'acétate de cobalt(III) montrent les vitesses d'oxydation pour les différentes concentrations de DTBC. Ces résultats expliquent l'affinité du cobalt(III) pour le ligand L₃ pour la réaction de catalyse.

III.4.5. Avec l'acétate de manganèse(III)

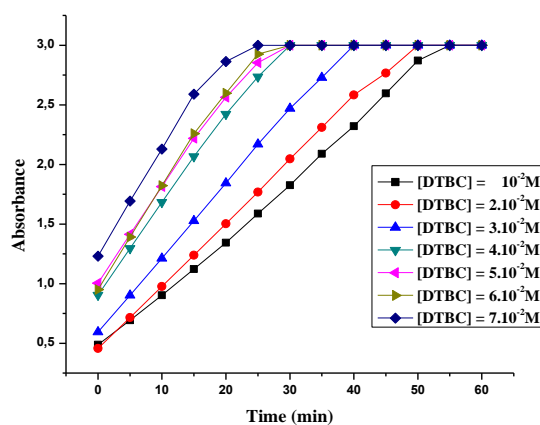


Figure 105: Oxydation du DTBC par les complexes de L₁ et l'acétate de manganèse (III)

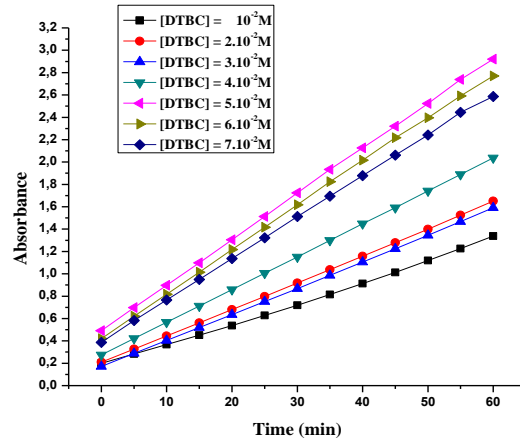


Figure 106: Oxydation du DTBC par les complexes de L_2 et l'acétate de manganèse (III)

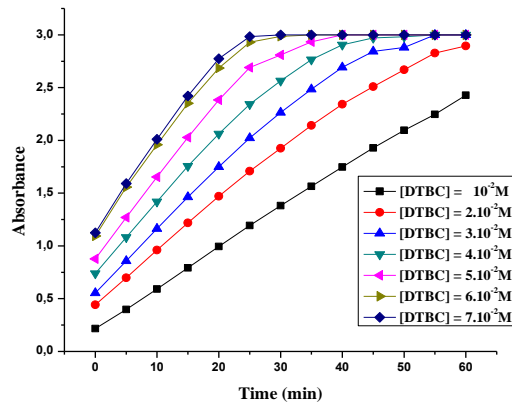


Figure 107: Oxydation du DTBC par les complexes de L_3 et l'acétate de manganèse (III)

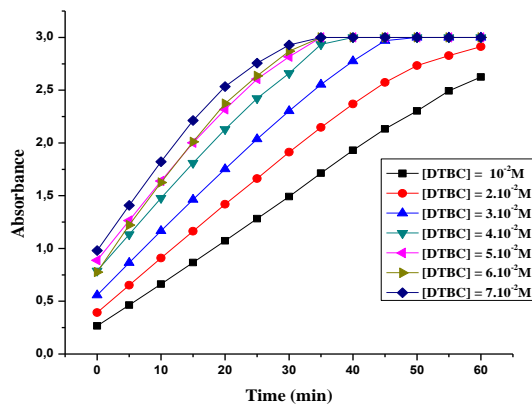


Figure 108: Oxydation du DTBC par les complexes de L_4 et l'acétate de manganèse (III)

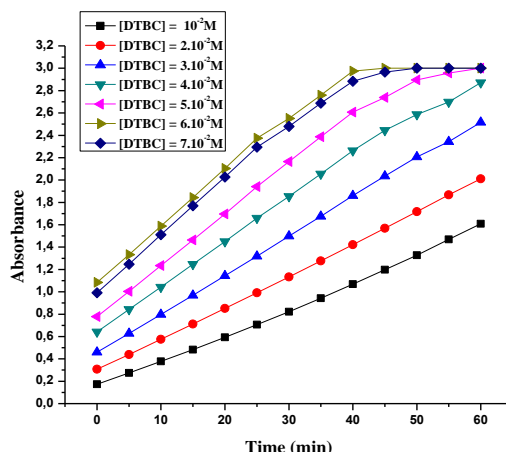


Figure 109: Oxydation du DTBC par les complexes de L_5 et l'acétate de manganèse (III)

Le tableau suivant indique les valeurs d'activité catalytique ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) des différents complexes *in situ* dérivés de $L_1 - L_5$ à différentes concentrations et du 3,5-DTBC pour l'acétate de manganèse(III).

Tableau 21 : Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC par les complexes issus des acétates de manganèse (III) en ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

Complexes/[DTBC]	10 ⁻² M	2.10 ⁻² M	3.10 ⁻² M	4.10 ⁻² M	5.10 ⁻² M	6.10 ⁻² M	7.10 ⁻² M
Mn /L₁	26.17	26.50	25.05	21.83	20.80	21.35	18.45
Mn /L₂	11.86	15.01	14.78	18.37	25.30	24.50	22.90
Mn /L₃	23.03	25.53	25.50	23.56	22.11	19.85	19.53
Mn /L₄	24.57	26.25	25.45	23.04	22.00	23.16	21.04
Mn /L₅	14.95	17.74	21.42	23.22	23.13	19.96	20.91

Les valeurs de l'activité catalytique des complexes préparés avec $L_1 - L_5$ dans l'acétate de manganèse(III), montrent les vitesses d'oxydation pour les différentes concentrations de DTBC.

Ces résultats expliquent l'affinité du manganèse(III) pour le ligand L_1 pour la réaction de catalyse.

Conclusion

L'étude comparative des résultats cinétiques, montre une relation ligand – métal qui peut être expliquée par une affinité de l'un vers l'autre : le cuivre(II) pour L_5 ; le gadolinium(III), le nickel(II) et le cobalt(III) pour L_3 et le manganèse(III) pour L_1 .

IV. RELATION STRUCTURE-ACTIVITE

L'étude comparative de l'effet du ligand libre (exemple pris le ligand L_1) et du complexe *in situ* de cuivre(II) avec le sel d'acétate sur la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC, montre que l'activité catalytique du complexe est 200 fois plus importante que celle du ligand.

La figure 110, montre une absorbance en fonction du temps presque nulle en absence de catalyseur dans les mêmes conditions expérimentales. Par conséquent, l'oxydation du 3,5-DTBC, ne peut pas avoir lieu en absence du complexe de cuivre(II).

Le taux d'oxydation est donné dans le **Tableau 22**.

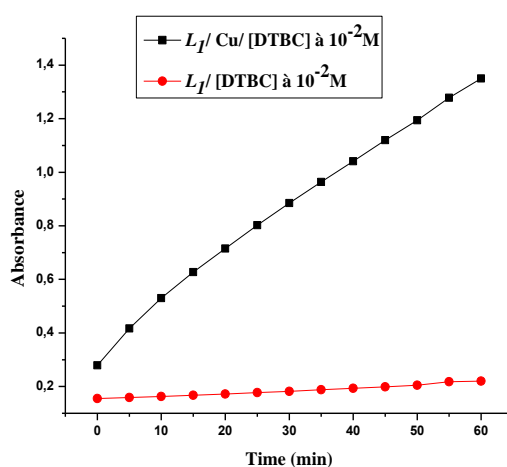


Figure 110 : Etude comparative de l'oxydation catalytique du 3,5-DTBC par le ligand L_1 et le complexe *in situ* de cuivre(II).

Tableau 22: Taux d'oxydation ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) de 3,5-DTBC avec le ligand L_1 et le complexe *in situ* $\text{Cu}L_1$

Composés	Complexe formé <i>in situ</i> $\text{Cu}L_1$	Ligand L_1
Taux	11.15	0.06

Une étude comparative entre les activités catalytiques des complexes *in situ* et de ceux de la littérature a montré que la géométrie du ligand a une forte influence sur leur efficacité catalytique [3,4]. La structure géométrique favorise la formation d'un complexe qui ne présente pas d'encombrement stérique et facilite l'oxydation du 3,5-DTBC [18].

CONCLUSION

L'oxydation du 3,5-DTBC en ortho-quinone correspondante a été réalisée via les complexes *in situ* de cuivre(II), nickel(II), cobalt(III), manganèse(III) et gadolinium(III). La structure de 3,5-DTBQ a été caractérisée par DRX du monocristal.

La diffraction des RX a mis en évidence l'aptitude des complexes *in situ* à favoriser l'oxydation du 3,5-DTBC.

L'activité catalytique des complexes est influencée par la structure du sel, par les effets stériques et électroniques des ligands, par le type du solvant ainsi que par la nature du métal.

L'étude de la relation structure-activité montre que le taux élevé de l'oxydation catalytique dépend de la présence du complexe dans le processus catalytique.

Les résultats de cette étude montrent que les complexes *in situ* préparés peuvent être considérés comme de bon catalyseurs par rapport à certains complexes, mononucléaires, binucléaires, *in situ* ou isolés de la littérature.

V. CATALYSE ENZYMATIQUE

V. 1. Cinétique de Michaelis-Menten

Le principe de la catalyse enzymatique est analogue à celui de la catalyse chimique, l'enzyme favorise la réaction catalysée permettant un chemin réactionnel favorable, avec abaissement de l'énergie d'activation de la réaction et stabilisation de l'état de transition.

L'évolution de la cinétique réactionnelle est définie par la vitesse réactionnelle $V = f([DTBC])$ ce qui permet de donner une représentation graphique de l'équation de Michaelis-Menten.

L'activité catalytique d'un complexe peut être évaluée en déterminant les paramètres de la cinétique de la réaction d'oxydation. Dans notre travail, l'activité catalytique a été analysée avec le modèle de Michaelis-Menten, couramment utilisé dans le traitement de la catalyse enzymatique [19, 20].

Les paramètres de la réaction d'oxydation ont été déterminés en présence et en absence du catalyseur, effectué sous les mêmes conditions de concentration décrites auparavant. Les valeurs de vitesse obtenues en absence du catalyseur sont soustraites de ceux en leur présence.

V.2. Représentation des courbes d'oxydation du 3,5- DTBC par les complexes *in situ* dérivés des ligands ($L_1 - L_5$) et des sels métalliques en utilisant le modèle de Michaelis-Menten

L'oxydation a eu lieu dans une cellule spectrophotométrique, à température ambiante dans le solvant MeOH, où le ligand, la solution métallique et le substrat ont été mélangés puis l'absorbance a été enregistrée par spectroscopie UV-visible suivant le pic d'absorbance élevé de 3,5-DTBQ. Les vitesses des réactions ont été ensuite calculées, puis étudiées en utilisant le modèle enzymatique Michaelis-Menten.

V.2.1. Avec le cuivre(II)

Les paramètres cinétiques des complexes *in situ*, dérivés des cinq ligands et les acétates de métaux, ont pu être calculés (**Tableau 23**). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten, le catalyseur le plus actif étant celui du complexe de cuivre(II) avec L_1 et l'acétate.

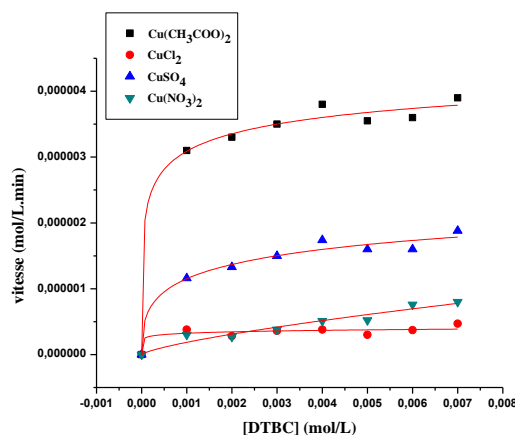


Figure 111 : Cinétique de M-M pour les complexes *in situ* de L_1 et les sels métalliques

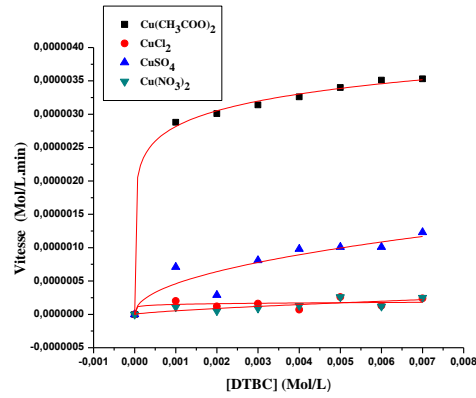


Figure 112 : Cinétique de M-M pour les complexes *in situ* de L_2 et les sels métalliques

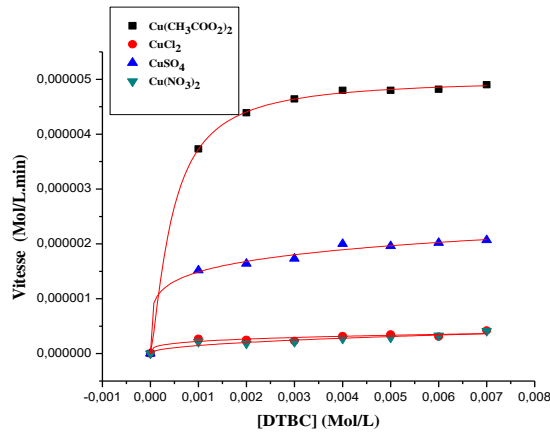


Figure 113 : Cinétique de M-M pour les complexes *in situ* de L_3 et les sels métalliques

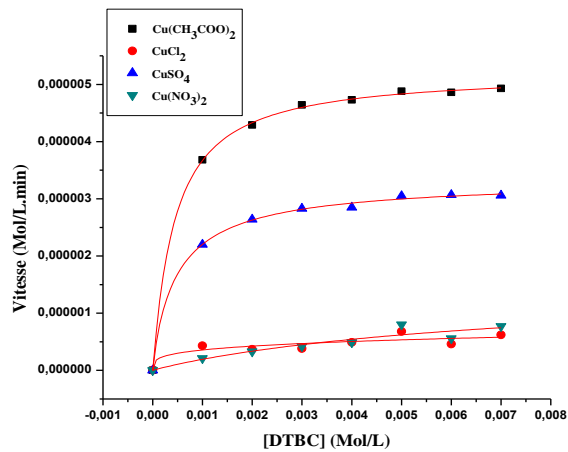


Figure 114 : Cinétique de M-M pour les complexes *in situ* de L_4 et les sels métalliques

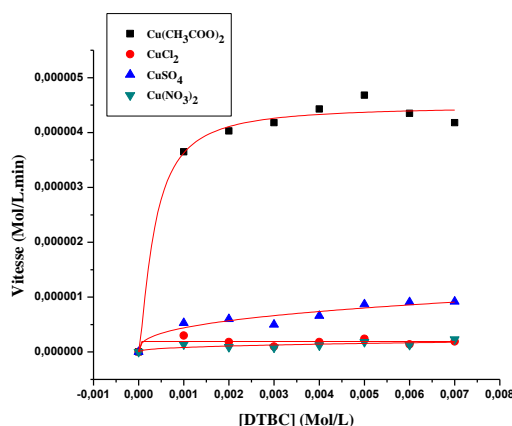


Figure 115 : Cinétique de M-M pour les complexes *in situ* de L_5 et les sels métalliques

L'étude de la cinétique de l'oxydation 3,5-DTBC avec les complexes *in situ* de cuivre (II) dans le méthanol, montre bien une courbe hyperbolique qui représente l'équation de M-M, ainsi ce mécanisme est bien vérifié pour les sels acétates.

Le tableau suivant résume les résultats de cette étude.

Tableau 23 : Paramètres cinétiques de l'oxydation de 3,5-DTBC avec les complexes *in situ* de cuivre (II) dans le méthanol.

Complexe <i>in situ</i>	Sels métalliques	Vmax (M.min ⁻¹)	Kcat (h ⁻¹)	K _M (M)	Kcat / K _M (h ⁻¹ .M ⁻¹)
Cu / L ₁	Cu(AcO) ₂	1.61.10⁻⁵	9.66	0.48.10 ⁻²	20.12.10 ²
	CuCl ₂	/	/	/	/
	CuSO ₄	3.37.10 ⁻⁶	2.02	52.7.10 ⁻⁴	3.83.10 ²
	Cu(NO ₃) ₂	/	/	/	/
Cu / L ₂	Cu(AcO) ₂	3.58.10⁻⁶	2.15	2.9.10 ⁻⁴	74.13.10 ²
	CuCl ₂	/	/	/	/
	CuSO ₄	172.10 ⁻⁶	1.03	3.52.10 ⁻⁴	29.26.10 ²
	Cu(NO ₃) ₂	7.16.10 ⁻⁷	0.43	1.55.10 ⁻²	27.74
Cu / L ₃	Cu(AcO) ₂	5.18.10⁻⁶	3.11	3.76.10 ⁻⁴	82.71.10 ²
	CuCl ₂	3.85.10 ⁻⁷	0.23	7.71.10 ⁻⁴	2.98.10 ²
	CuSO ₄	2.17.10 ⁻⁶	1.30	5.09.10 ⁻⁴	25.54.10 ²
	Cu(NO ₃) ₂	5.08.10 ⁻⁷	0.30	3.05.10 ⁻³	98.36
Cu / L ₄	Cu(AcO) ₂	5.25.10⁻⁶	3.15	4.26.10 ⁻⁴	73.94.10 ²
	CuCl ₂	6.19.10 ⁻⁷	0.37	8.08.10 ⁻⁴	4.58.10 ²
	CuSO ₄	3.30.10 ⁻⁶	1.98	5.02.10 ⁻⁴	39.44.10 ²
	Cu(NO ₃) ₂	1.46.10 ⁻⁶	0.87	6.69.10 ⁻³	1.30.10 ²

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cu / L_5	Cu(AcO) ₂	$4.60 \cdot 10^{-6}$	2.76	$2.57 \cdot 10^{-4}$	$64.78 \cdot 10^2$
	CuCl ₂	/	/	/	/
	CuSO ₄	$1,09 \cdot 10^{-6}$	0.65	$1.78 \cdot 10^{-3}$	$3.71 \cdot 10^2$
	Cu(NO ₃) ₂	$2.21 \cdot 10^{-7}$	0.13	$2.03 \cdot 10^{-3}$	$0.64 \cdot 10^2$

V.2.2. Avec les sels d'acétate de métaux de cobalt(III), de nickel(II), de manganèse(III) et de gadolinium(III)

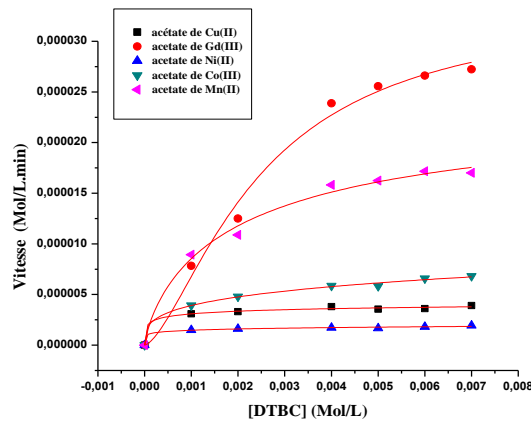


Figure 116 : Cinétique de M-M pour les complexes formés à base de L_1 et les acétates de métaux

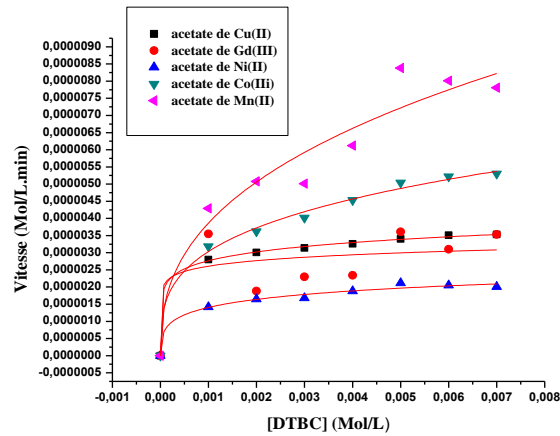


Figure 117 : Cinétique de M-M pour les complexes formés à base de L_2 et les acétates de métaux

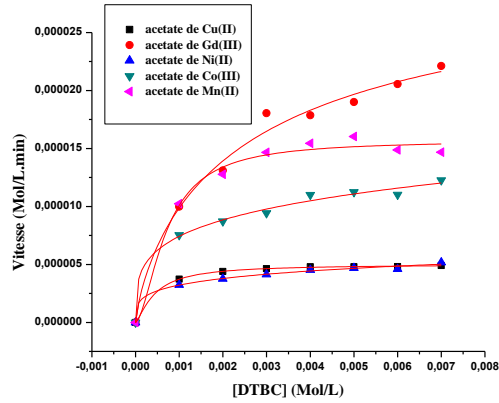


Figure 118 : Cinétique de M-M pour les complexes formés à base de L_3 et les acétates de métaux

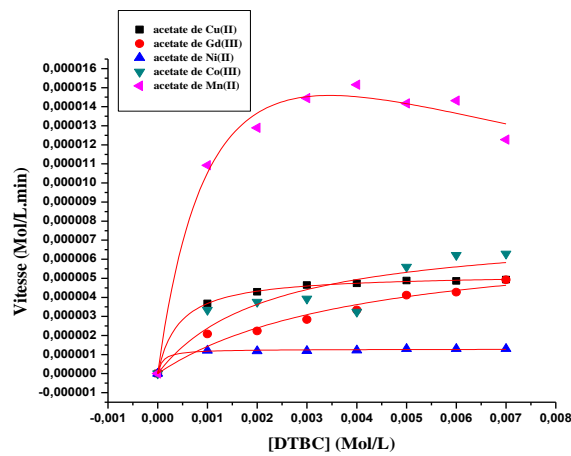


Figure 119 : Cinétique de M-M pour les complexes formés à base de L_4 et les acétates de métaux

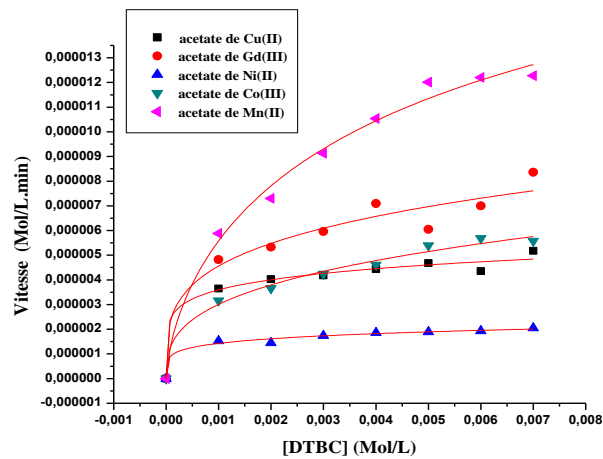


Figure 120 : Cinétique de M-M pour les complexes formés à base de L_5 et les acétates de métaux

Les résultats de l'étude cinétique de l'oxydation catalytique avec les acétates de métaux montrent que le modèle de M-M est vérifié.

Le tableau suivant regroupe les résultats de cette étude.

Tableau 24 : Paramètres cinétiques de l'oxydation de 3,5-DTBC avec les complexes *in situ* des ligands et les acétates de Cuivre (II), Gadolinium(III), Nickel(II), Cobalt(III) et Manganèse(II)

Complexe <i>in situ</i>	Acétates de métaux	Vmax (M.min ⁻¹)	Kcat (h ⁻¹)	K _M (M)	K _i	Kcat / K _M (h ⁻¹ .M ⁻¹)
M / L ₁	Cu(AcO) ₂	5.20.10 ⁻⁶	3.12	2.97.10 ⁻⁴	/	105.05.10 ²
	Gd(AcO) ₂	3.37.10⁻⁵	20.22	24.8.10 ⁻⁴	/	81.53.10 ²
	Ni(AcO) ₂	/	/	/	/	/
	Co(AcO) ₂	/	/	/	/	/
	Mn(AcO) ₂	2.48.10 ⁻⁵	14.88	22.9.10 ⁻⁴	/	64.98.10 ²
M / L ₂	Cu(AcO) ₂	3.61.10 ⁻⁶	2.17	3.34.10 ⁻⁴	/	64.97.10 ²
	Gd(AcO) ₂	/	/	/	/	/
	Ni(AcO) ₂	2.23.10 ⁻⁶	1.34	6.49.10 ⁻⁴	/	20.64.10 ²
	Co(AcO) ₂	6.03.10 ⁻⁶	3.62	11.4.10 ⁻⁴	/	31.75.10 ²
	Mn(AcO) ₂	1.05.10⁻⁵	6.11	19.6.10 ⁻⁴	/	31.17.10 ²
M / L ₃	Cu(AcO) ₂	5.18.10 ⁻⁶	3.11	3.76.10 ⁻⁴	/	82.71.10 ²
	Gd(AcO) ₂	2.70.10⁻⁵	16.22	1.85.10 ⁻³	/	87.67.10 ²
	Ni(AcO) ₂	5.40.10 ⁻⁶	3.24	7.67.10 ⁻⁴	/	42.24.10 ²
	Co(AcO) ₂	1.31.10 ⁻⁵	7.84	8.67.10 ⁻⁴	/	90.43.10 ²
	Mn(AcO) ₂	1.70.10 ⁻⁵	10.22	6.15.10 ⁻⁴	/	166.18.10 ²
M / L ₄	Cu(AcO) ₂	7.67.10 ⁻⁶	4.60	2.22.10 ⁻³	/	20.72.10 ²
	Gd(AcO) ₂	5.25.10 ⁻⁶	3.15	4.26.10 ⁻⁴	/	73.94.10 ²
	Ni(AcO) ₂	7.40.10 ⁻⁶	4.44	4.18.10 ⁻³	/	10.62.10 ²
	Co(AcO) ₂	1.29.10 ⁻⁶	0.77	0.96.10 ⁻³	/	79.79.10 ²
	Mn(AcO) ₂	2.61.10⁻⁵	15.65	0.13.10 ⁻⁴	8.78.10⁻⁵	11507.35.10 ²
M / L ₅	Cu(AcO) ₂	4.99.10 ⁻⁶	3.00	4.24.10 ⁻⁴	/	70.75.10 ²
	Gd(AcO) ₂	8.27.10 ⁻⁶	4.96	9.14.10 ⁻⁴	/	54.27.10 ²
	Ni(AcO) ₂	2.08.10 ⁻⁶	1.25	5.01.10 ⁻⁴	/	24.95.10 ²
	Co(AcO) ₂	6.70.10 ⁻⁶	4.02	1.14.10 ⁻³	/	27.92.10 ²
	Mn(AcO) ₂	1.63.10⁻⁵	9.80	2.15.10 ⁻³	/	45.58.10 ²

Les paramètres cinétiques des complexes *in situ*, dérivés des cinq ligands et les acétates de métaux, ont pu être calculés par application du modèle de Michaelis-Menten (**Tableau 24**). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (activation de l'oxydation), le catalyseur le plus actif étant celui du complexe de gadolinium(III) avec le ligand L_1 et L_3 , du manganèse(III) avec le ligand L_2 , L_4 et L_5 . Une exception est apparue avec le complexe de manganèse(III) dérivant du ligand L_4 et l'acétate. Dans ce cas, le catalyseur présente une augmentation en activité lorsque la concentration du substrat augmente, mais au-delà d'une certaine concentration ($[s] = 4 \times 10^{-2} \text{M}$), l'activité diminue en raison de l'effet d'inhibition provoqué par l'excès de substrat (**Figure 119**). Ceci peut être expliqué par une saturation des sites entrants dans l'activation de la catalyse d'oxydation

REFERENCES

- [1] A. Sapegin, A. Osipyan, M. Krasavin, *Org. Biomol. Chem.* 15 (2017)
- [2] R. Mitsuhashi, T. Suzuki, Y. Sunatsuki, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10183-10190.
- [3] A. Mouadili, A. Attayibat, S. El Kadiri, S. Radi, R. Touzani, *Appl. Catal. A-Gen.* 454 (2013) 93-99.
- [4] R. Marion, N.M. Saleh, N. Le poul, D. Floner, O. Lavastre, F. Geneste, *New J. Chem.* 36 (2012) 1828-1835
- [5] H. Boulemche , B. Anak, A. Djedouani, R. Touzani, M. François, S. Fleutot, F. Rabilloud, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 606-616.
- [6] R. Marion, N.M. Saleh, N. Le poul, D. Floner, O. Lavastre, F. Geneste, *New J. Chem.* 36 (2012) 1828-1835.
- [7] I.Belfilali, S. Yebdri, S. Louhibi, L. Boukli-hacene, T. Roisnel, *Acta Cryst. E* 71 (2015) o301-o302.
- [8] A. Mouadili, A. Attayibat, S. El Kadiri, S. Radi, R. Touzani, *Appl. Catal. A-Gen.* 454 (2013) 93-99.
- [9] H. Boulemche , B. Anak, A. Djedouani, R. Touzani, M. François, S. Fleutot, F. Rabilloud, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 606-616.
- [10] K. S. Banua, T. Chattopadhyaya, A. Banerjee, *J. Mol. Catal. Chem.* 310 (2009) 34-41.
- [11] A.B.P. Lever, *Elsevier*, Amsterdam, (1968).
- [12] I. Belfilali, S. Louhibi, R. Mahboub, R. Touzani, S. El Kadiri, T. Roisnel, *Chem. Intermed.* 41 (2015)
- [13] A. A. El Asmy, M. M. Bekheit, K. M. Ibrahim et M. M. Mostafa, *Bulletin de la société chimique de France*, (1985) N°1 pp-14-16.
- [14] INORG. NUCL. CHEM. LETTERS Vol. 1, pp. 7-9, (1965). *Pergamon Press, Inc.* Printed in the United States.
- [15] J.R Ferraro, *Plenium Press*, New York (1971).
- [16] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Amsterdam – London (1963) p. 289
- [17] A. A. El Asmy, M. M. Bekheit, K. M. Ibrahim et M. M. Mostafa, *bulletin de la société chimique de France*, (1985) N°1 pp-14-16.

[18] H. Keypour, M. Shayesteh, M. Rezaeiava, F. Chalabian, Y. Elerman, O. Buyukgungor, *J. Mol. Struct.* 1032 (2013) 62-68.

[19] A. Granata, E. Monzani, L. *J. Biol. Inorg. Chem.* 9 (2004) 903

[20] S. K. Mal, M.Mitra, H.R. Yadav, C. S. Purohit, A. R. Choudhury, R. Ghosh, *Polyhedron.* 111 (2016) 118-122.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a eu pour objectif, la préparation de nouveaux ligands amides et leurs complexes *in situ* de cuivre (II) dans le but d'étudier leur capacité catalytique vis-à-vis l'oxydation du 3,5-ditertiobutylcatechol.

Pour cela, nous avons synthétisé cinq nouveaux ligands amides, (L_1), N,N' -(2-hydroxypropane-1,3-diyl)*bis*(2-hydroxybenzamide) (L_2), N,N' -(ethane-1,2-diyl)*bis*(2-hydroxy-3-méthoxybenzamide) (L_3), N,N' -(ethane-1,2-diyl)*bis*(2-hydroxy-5-méthylbenzamide) (L_4), N,N' -(ethane-1,2-diyl)*bis*(2-hydroxybenzamide) (L_5) et caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques tels que l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13, la spectroscopie de masse ainsi que par diffraction des rayons x pour les monocristaux de L_1 , L_2 et L_5 .

Les résultats d'analyses ont permis de mettre en évidence la structure amide polydentate des ligands, renfermant les hétéroatomes, oxygène et azote ainsi que le noyau benzénique.

Une tentative de préparation des complexes dérivés des ligands $L_1 - L_5$ avec les sels de métaux cuivre(II), nickel(II), cobalt(III) et manganèse(III) à l'état solide, a abouti à une insolubilité de ces derniers dans les solvants, ce qui ne nous a pas permis d'étudier leurs activité catalytique.

Ainsi de nouveaux catalyseurs *in situ*, capables de reproduire la réaction enzymatique, ont été préparés en s'inspirant des métallo-enzymes (catécholase).

Plusieurs paramètres ont été pris en considération dans ce travail :

- ◆ La nature du ligand
- ◆ La nature du métal
- ◆ La nature de l'anion lié au métal
- ◆ La nature du solvant
- ◆ La concentration du ligand
- ◆ La concentration du métal
- ◆ La concentration du substrat

Les résultats ont montré que :

La planéité et la position des substituants en ortho / OH des ligands, donnent les vitesses d'oxydation les plus élevées.

Parmi les différents sels métalliques, SO_4^{2-} , CH_3COO^- , NO_3^- et Cl^- utilisés avec le cuivre(II), les acétates avec les ligands forment les catalyseurs les plus actifs.

L'effet du solvant a montré que le mélange MeOH/H₂O, en comparaison avec le MeOH et l'acétonitrile, donne les vitesses de réaction les plus élevées.

L'effet du métal dans le complexe a montré une sélectivité pour l'activité catalytique : Galodinium > Manganèse = cobalt > cuivre > nickel.

L'étude de la capacité des complexes amides fonction de ces paramètres, a montré que ces derniers sont de bons catalyseurs vis-à-vis de la réaction d'oxydation du DTBC.

Afin de donner plus de précision à cette étude, les cinétiques des réactions d'oxydation ont été analysées par le modèle de Michaelis-Menten. Les résultats ont montré que les complexes de Galodinium(III), Cuivre(II), Nickel(II) et Cobalt(III), adhéraient au modèle simple de Michaelis-Menten (activation de la catalyse), alors que les complexes de Manganèse (II) adhéraient au modèle de l'inhibition par excès de substrat qui dépendent des paramètres utilisés.

La relation structure activité a également été réalisée à partir d'une étude comparative de l'oxydation catalytique du 3,5-DTBC entre le ligand et le complexe *in situ*. Les résultats montrent que le taux d'oxydation catalytique dépend de la présence des ions métalliques dans le complexe. En effet, le complexe est 190 fois plus actif que le ligand.

L'ensemble des résultats, montre un intérêt particulier des applications des complexes préparés : catalyse et inhibition d'oxydation.

Cette thèse ouvre des perspectives intéressantes d'applications probables de cette classe de ligands dans d'autres domaines tels que l'environnement, comme dépolluants de métaux lourds de l'eau et la catalyse dans le domaine industriel.

ANNEXES

ANNEXE 1

RMN-¹H ET RMN-¹³C DES CINQ LIGANDS ELABORÉES

CONCLUSION GENERALE

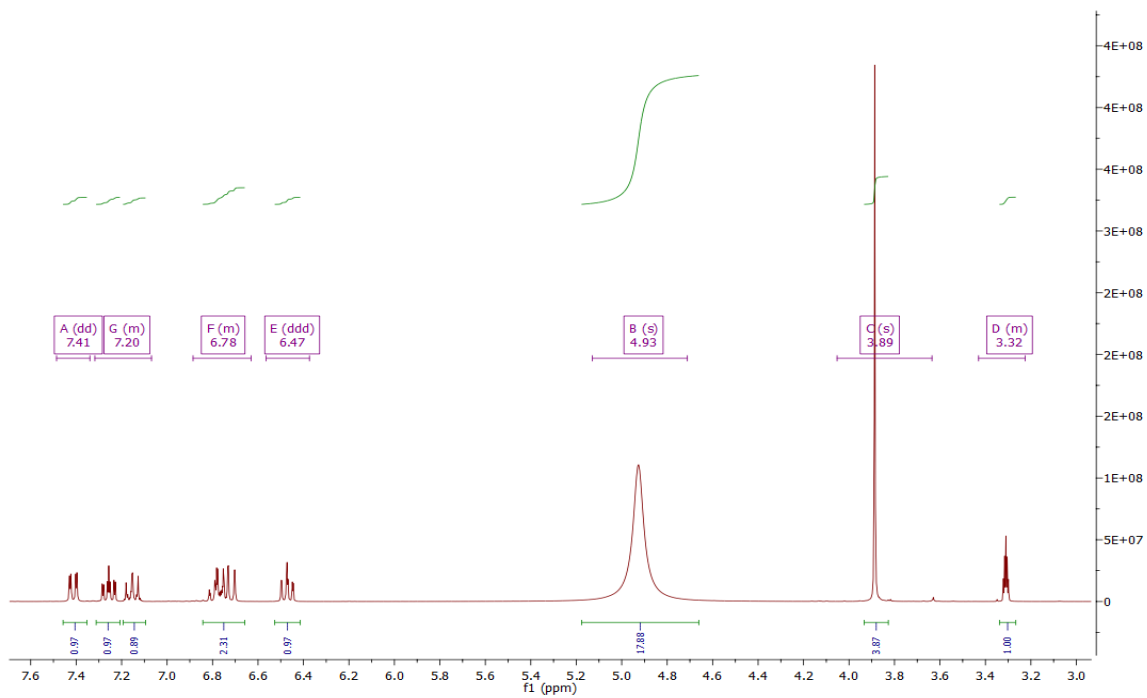


Figure 1 : RMN^1H de 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)phenolate (Li)

CONCLUSION GENERALE

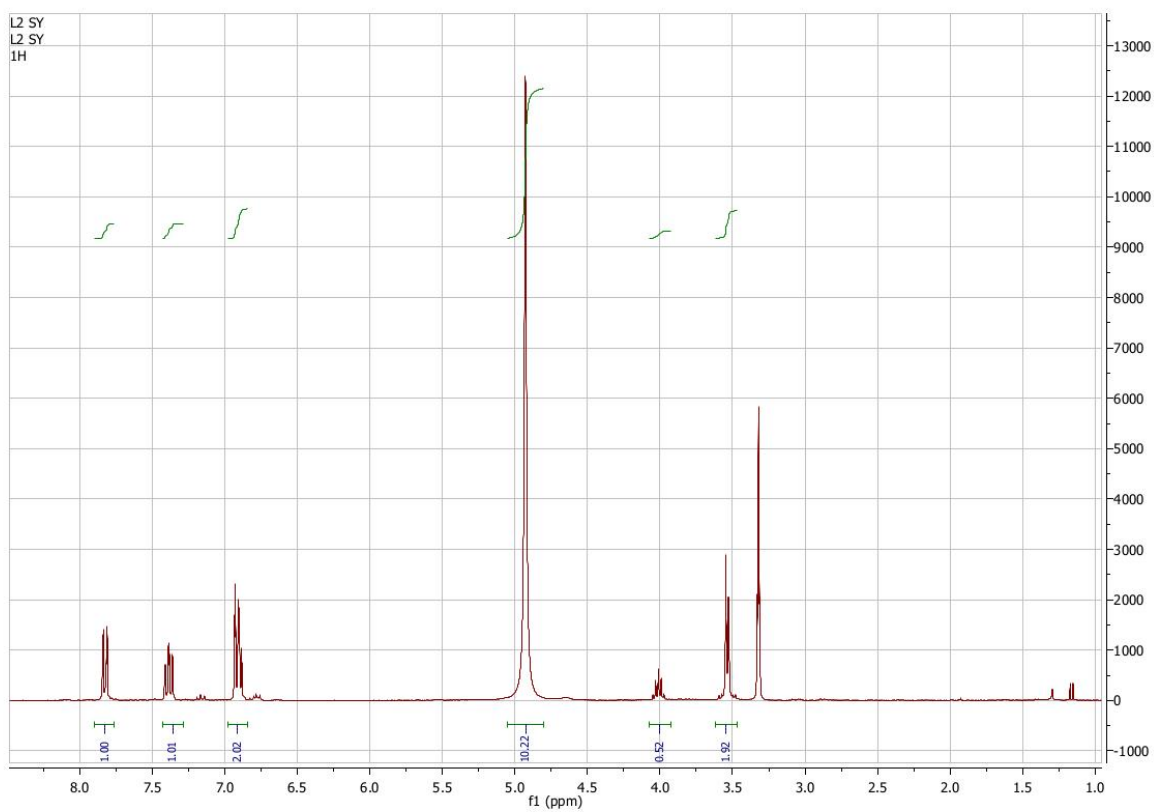


Figure 2 : RMN^1H de *N,N'*-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (*L*₂)

CONCLUSION GENERALE

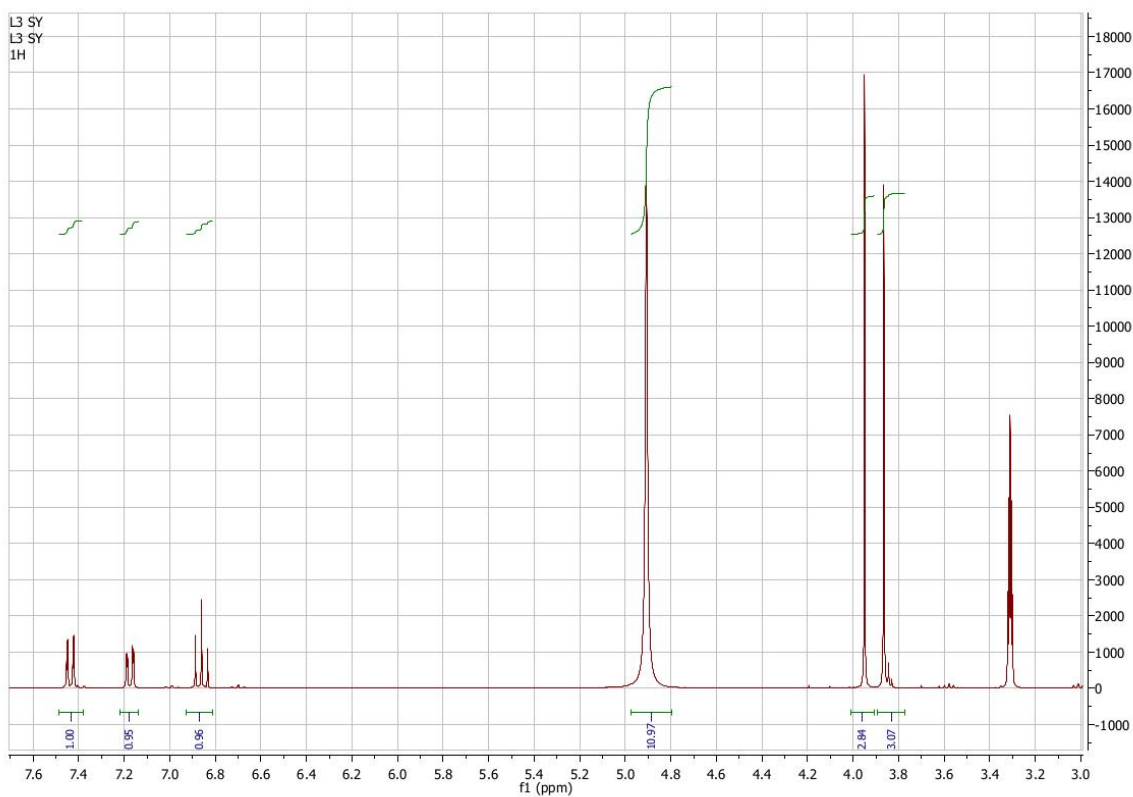


Figure 3 : RMN^1H de N, N' -(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-3-methoxybenzamide) (L_3)

CONCLUSION GENERALE

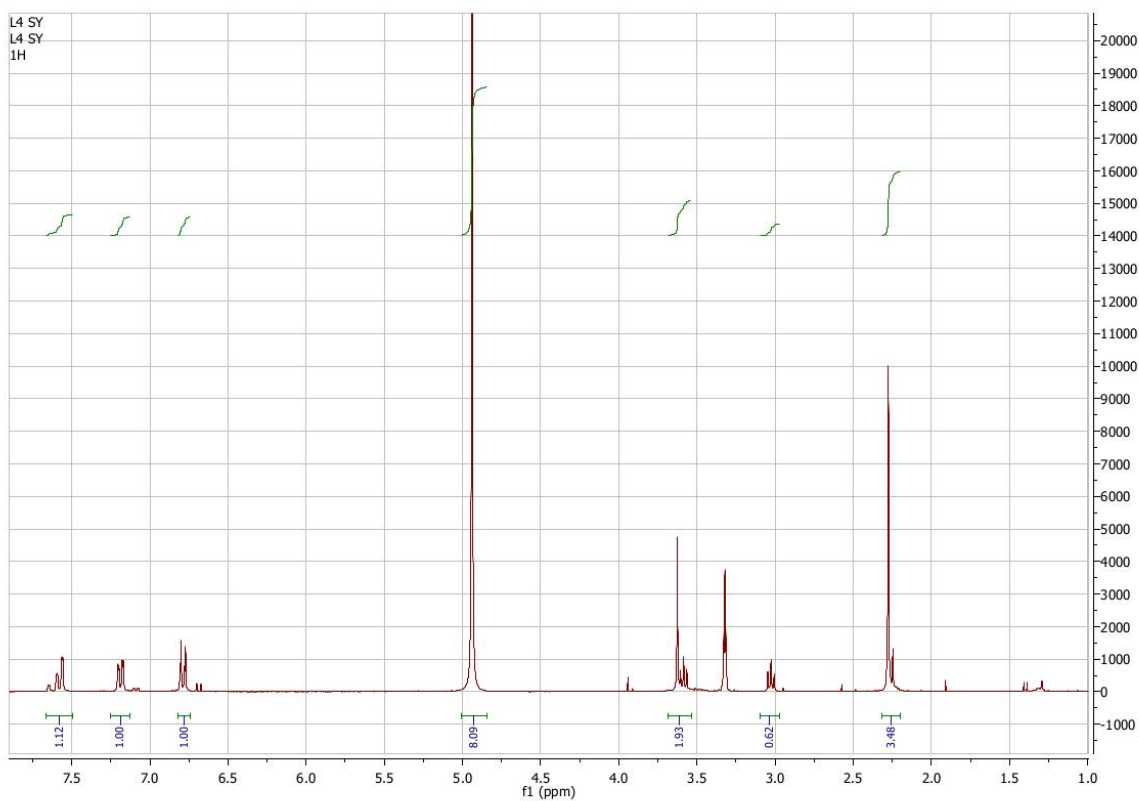


Figure 4 : RMN^1H de N, N' -(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-5-methoxybenzamide) (L_4)

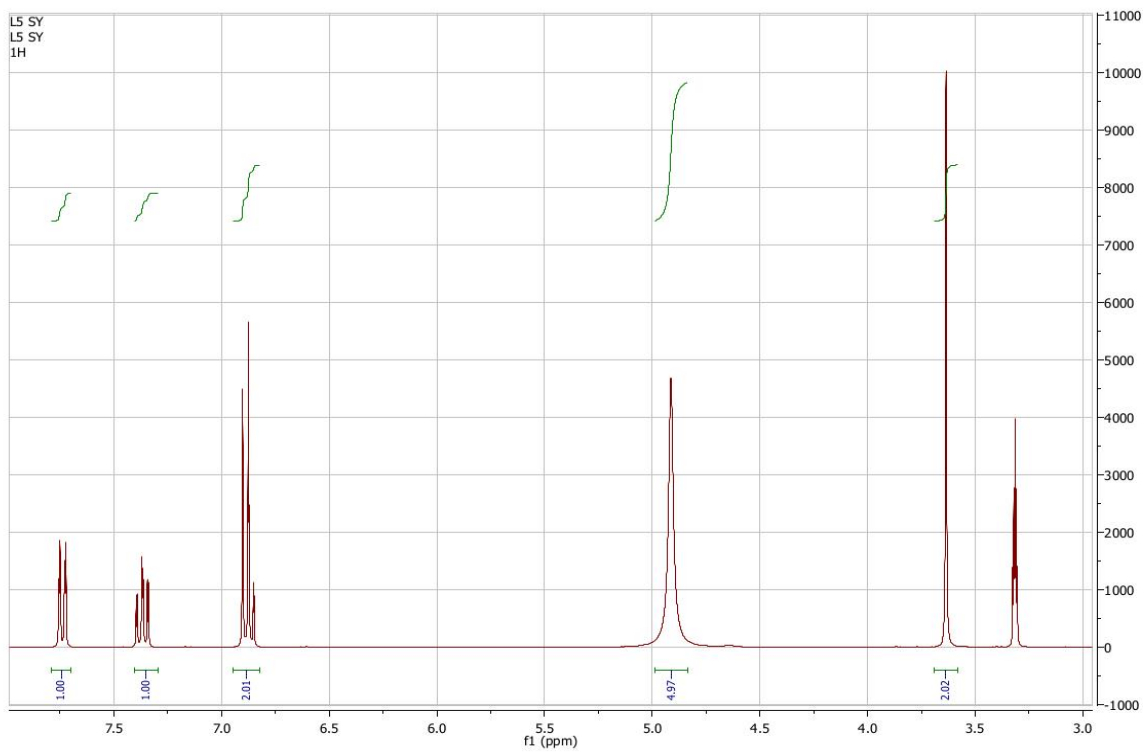


Figure 5 : *RMN¹H* de *N,N'*-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (*L*₅)

CONCLUSION GENERALE

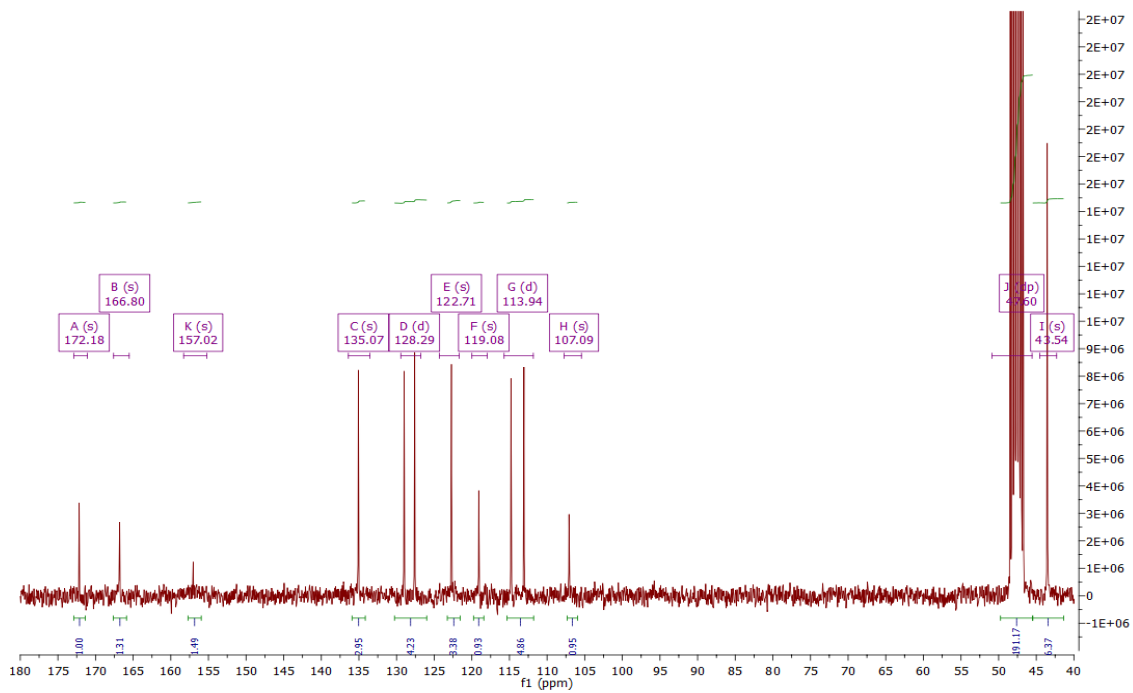


Figure 6: $RMN^{13}C$ de 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)phenolate (L_I)

CONCLUSION GENERALE

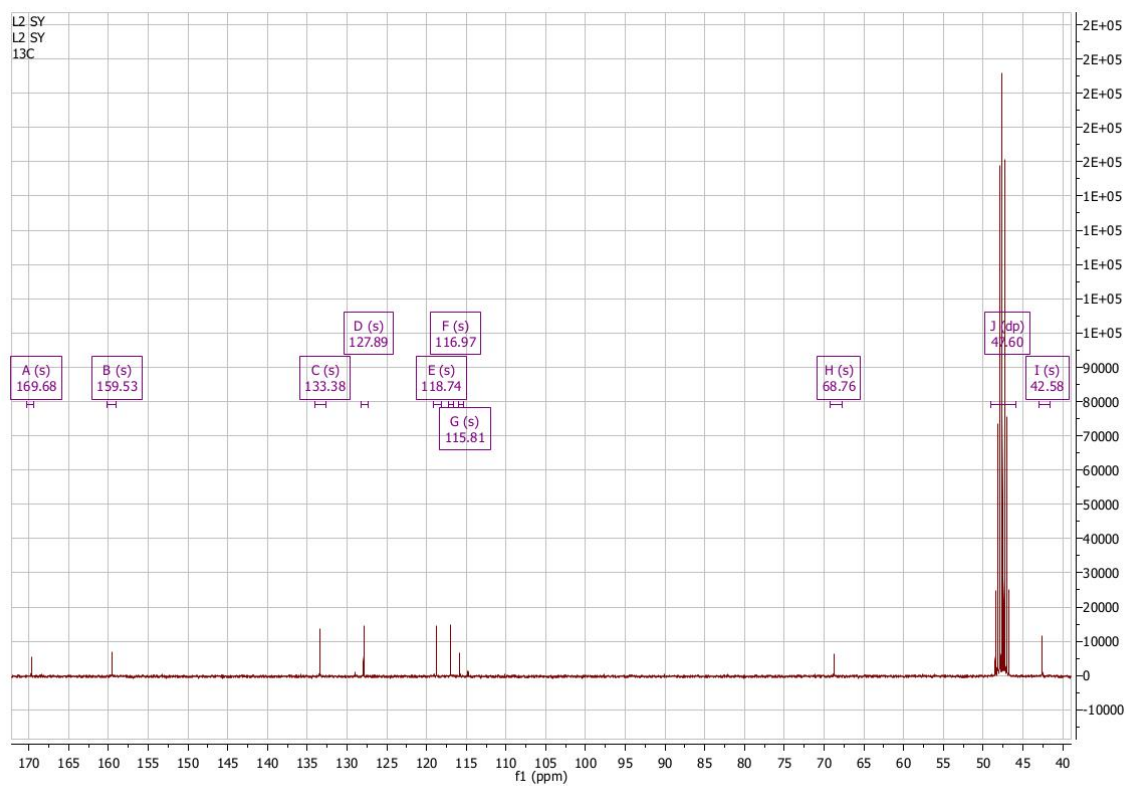


Figure 7 : *RMN*¹³*C* de *N, N'*-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (*L*₂)

CONCLUSION GENERALE

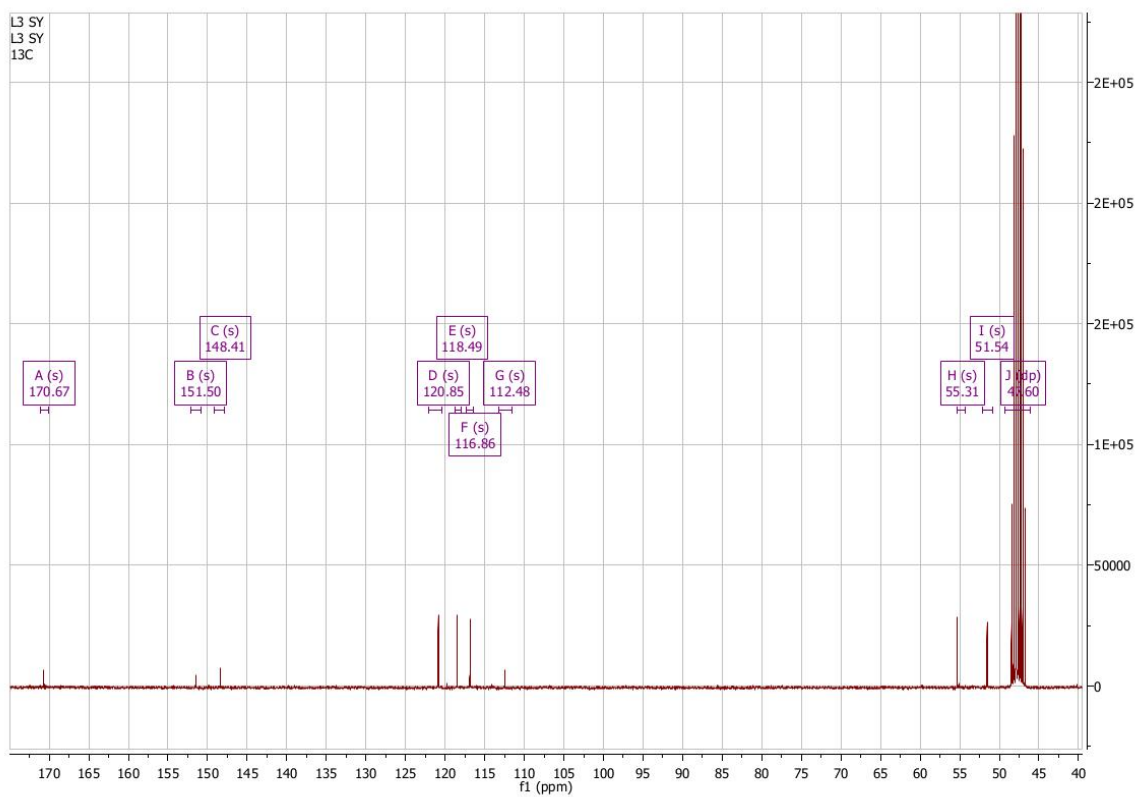


Figure 8 : $RMN^{13}C$ de N, N' -(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-3-methoxybenzamide) (L_3)

CONCLUSION GENERALE

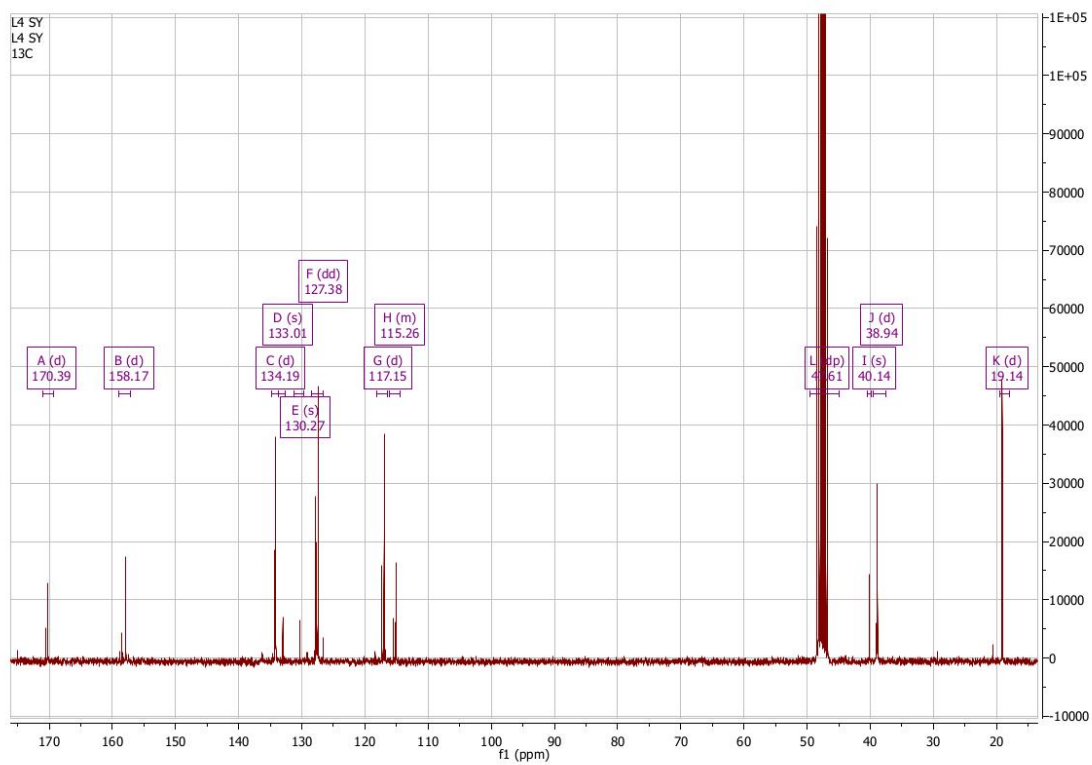


Figure 9: $RMN^{13}C$ de N, N' -(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-5-methoxybenzamide) (L_4)

CONCLUSION GENERALE

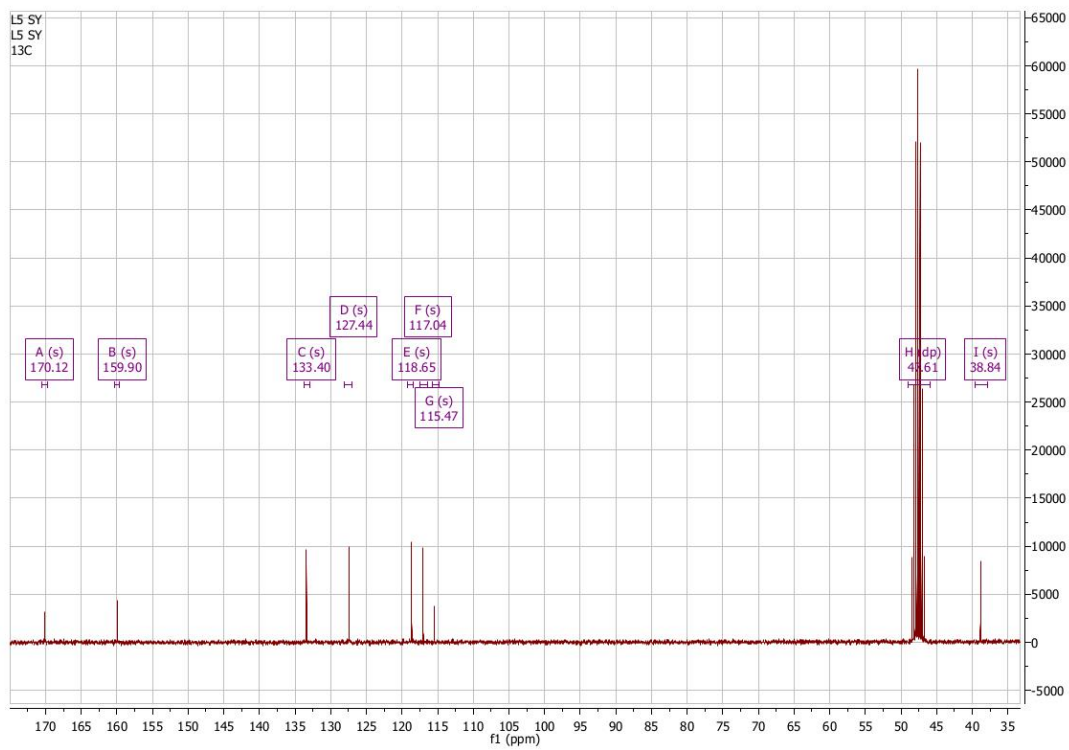


Figure 10 : $RMN^{13}C$ de N, N' -(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (L_5)

ANNEXE 2
SPECTRES IR DES CINQ LIGANDS ELABORES

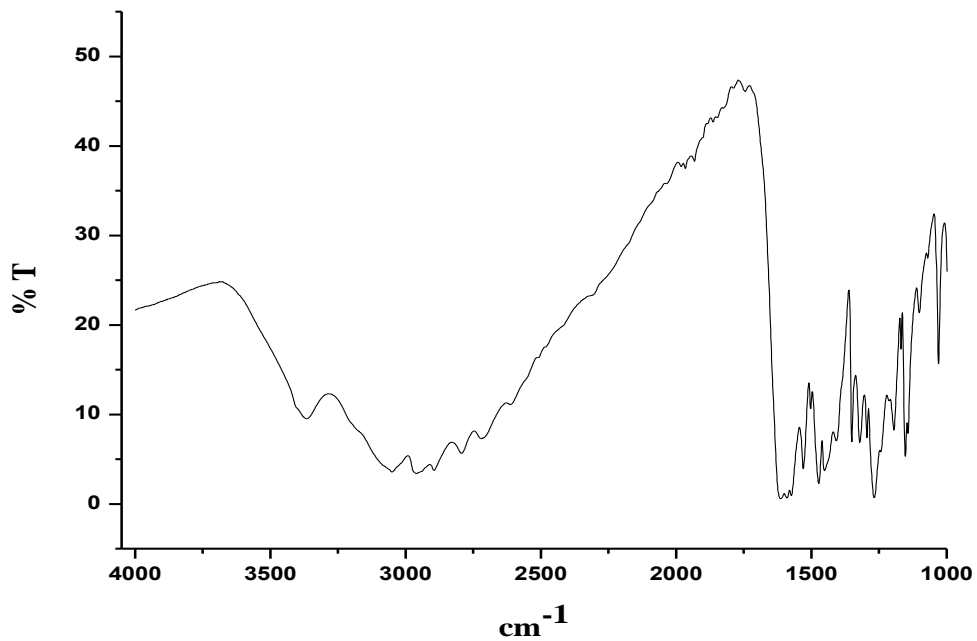


Figure 11: IR de 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)phenolate (*L*₁)

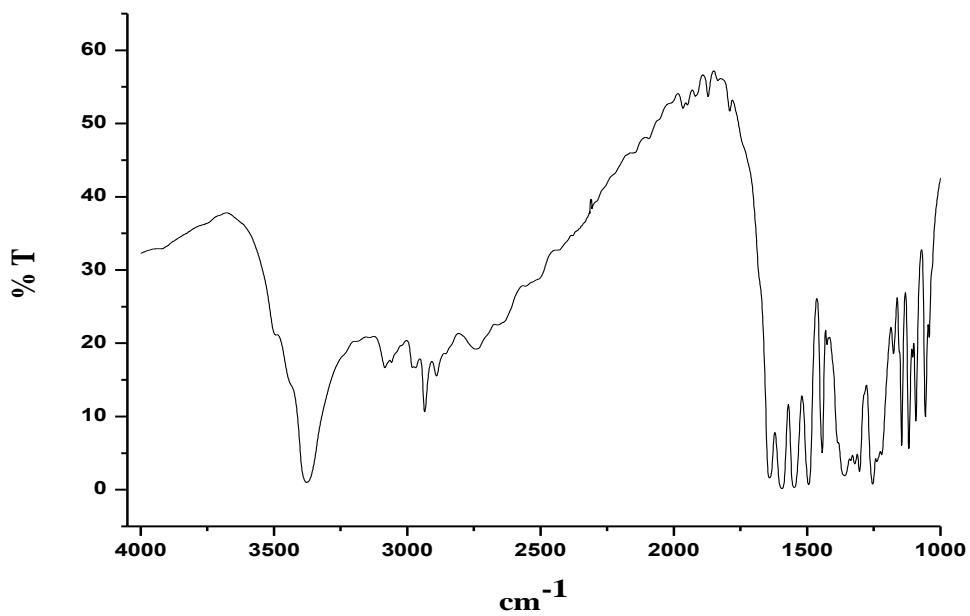


Figure 12: IR de *N, N'*-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (L_2)

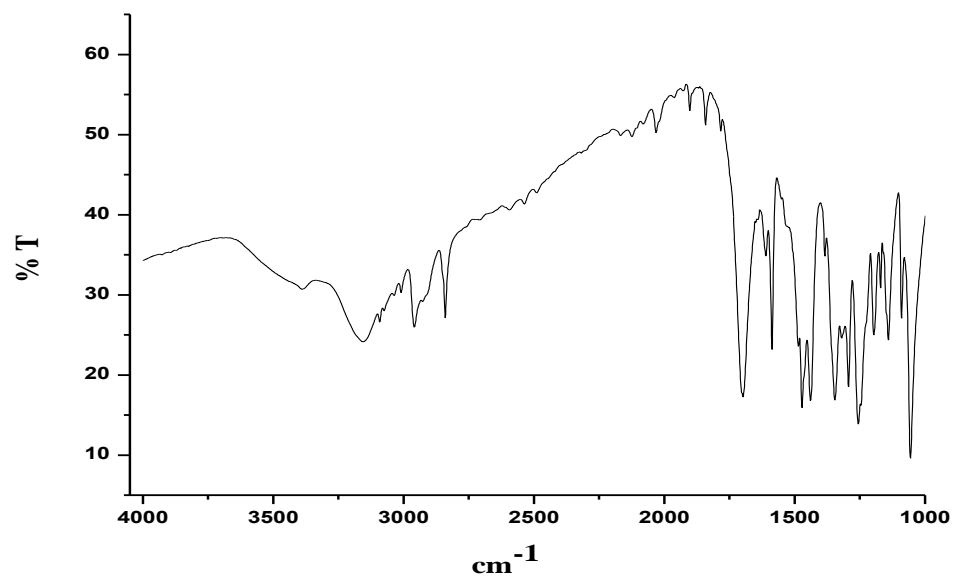


Figure 13: IR de *N, N'*-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-3-methoxybenzamide) (L_3)

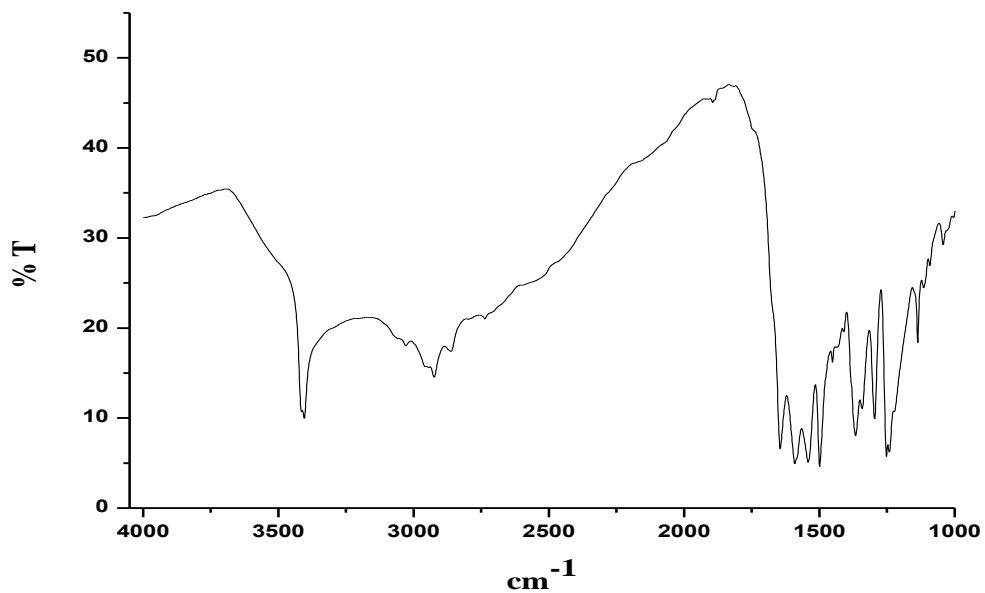


Figure 14: IR de *N, N'*-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-5-methoxybenzamide) (*L4*)

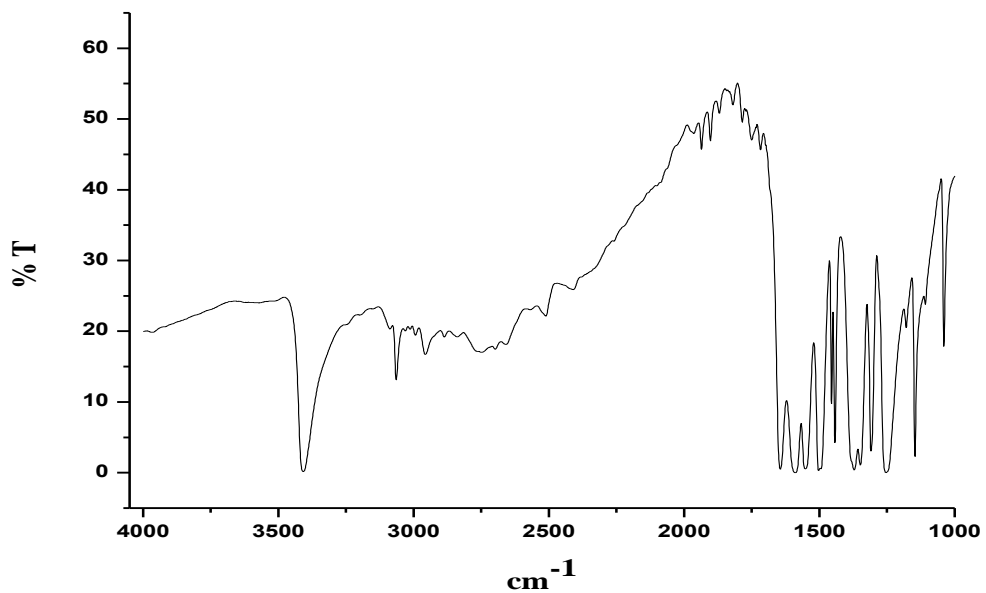


Figure 15 : *IR* de *N,N'*-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (*L*₅)

ANNEXE 3
SPECTRES SM DES CINQ LIGANDS ELABORES

CONCLUSION GENERALE

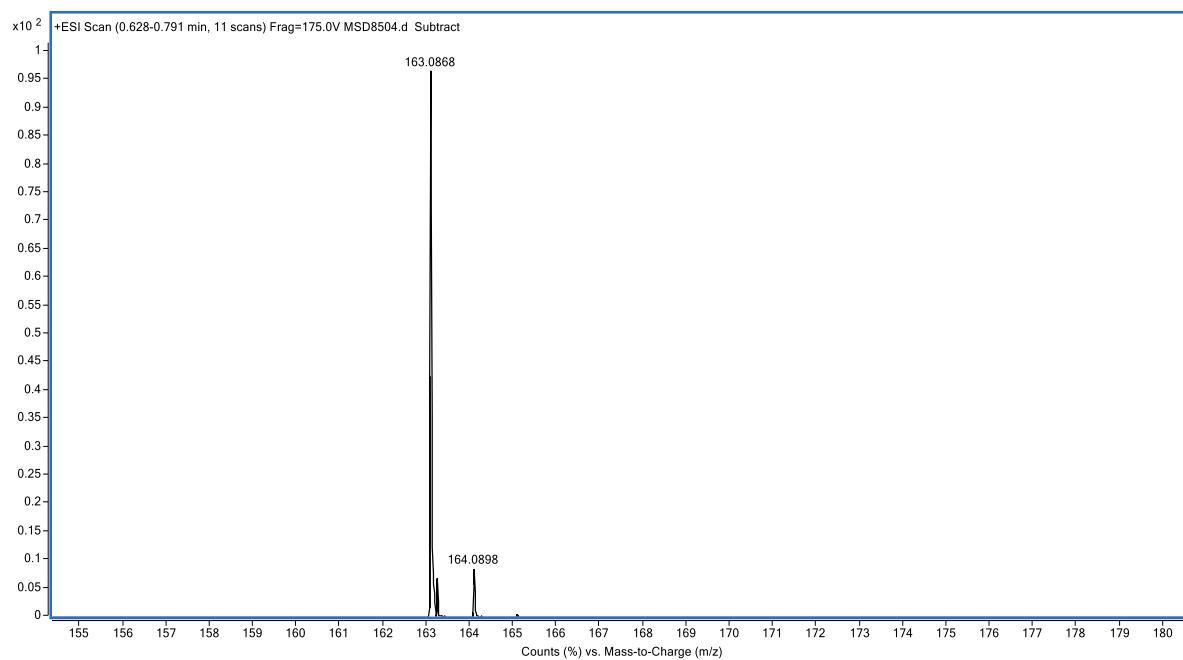


Figure 16 : SM de 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)phenolate (L_I)

CONCLUSION GENERALE

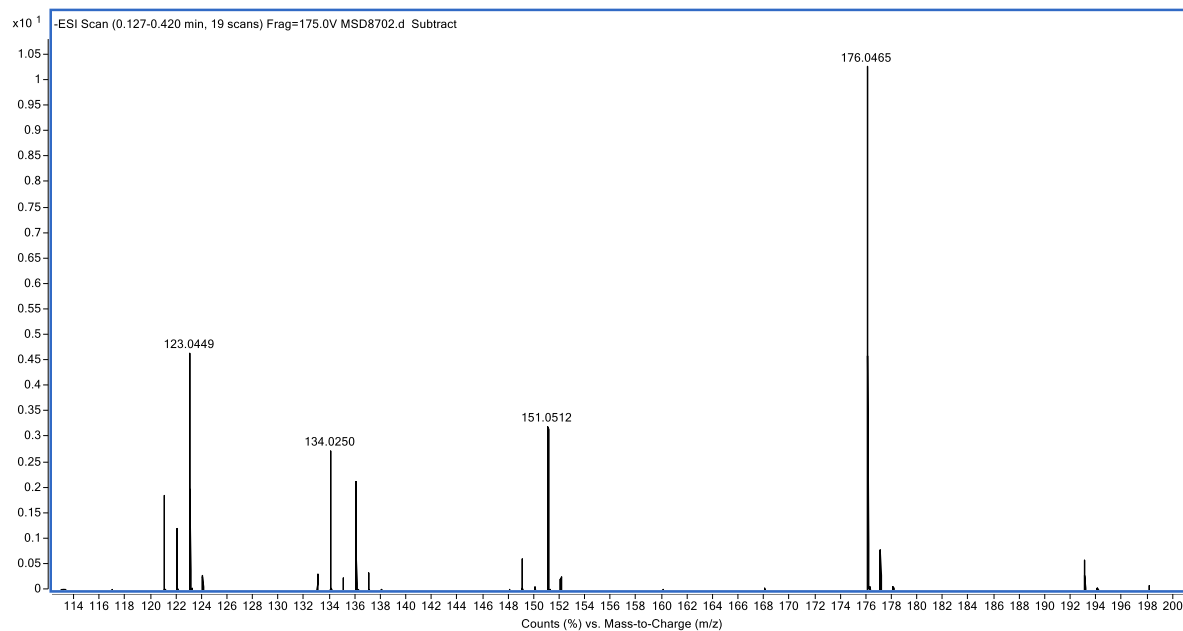


Figure 17 : SM de *N,N'*-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (L_2)

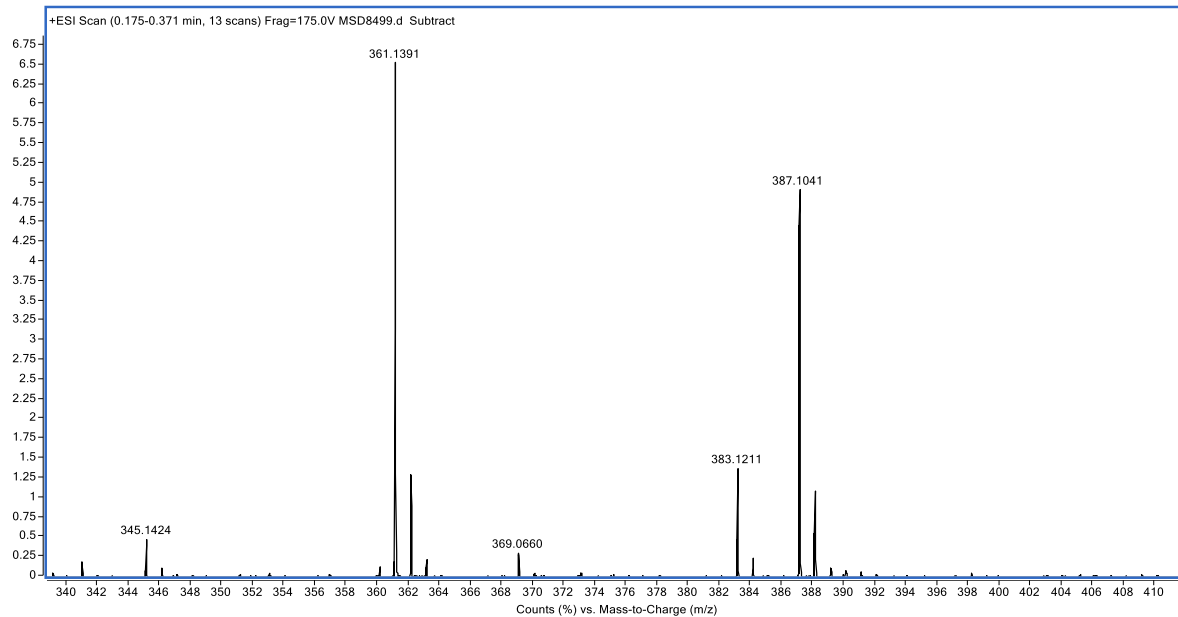


Figure 18: SM de *N,N'*-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-3-methoxybenzamide) (L_3)

CONCLUSION GENERALE

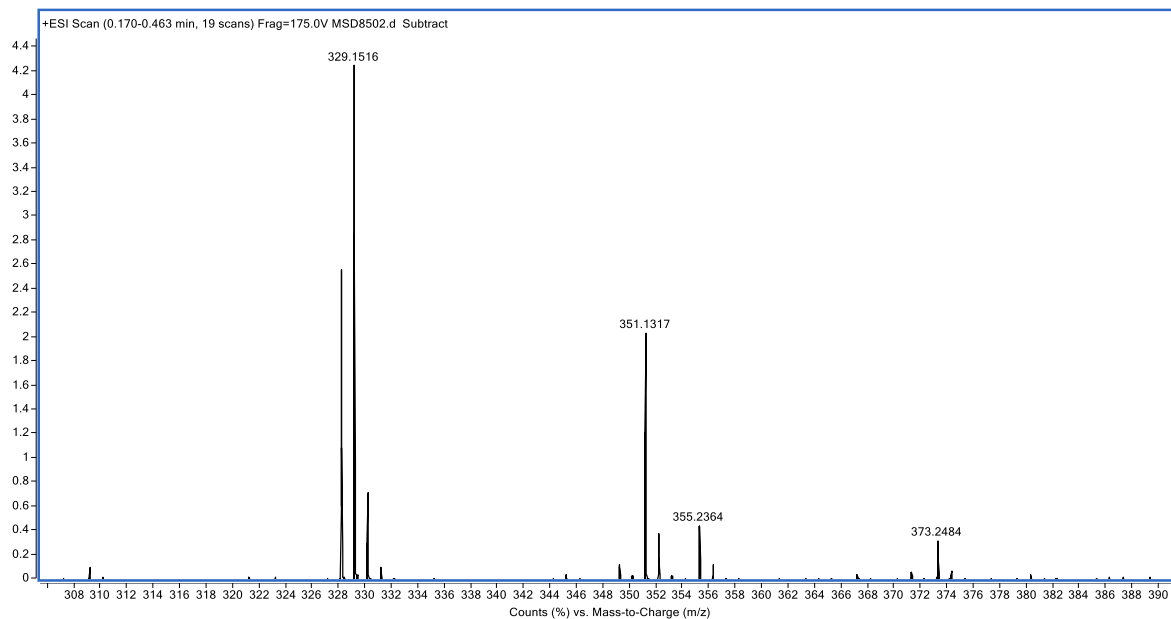


Figure 19 : SM de *N,N'*-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxy-5-methoxybenzamide) (*L*₄)

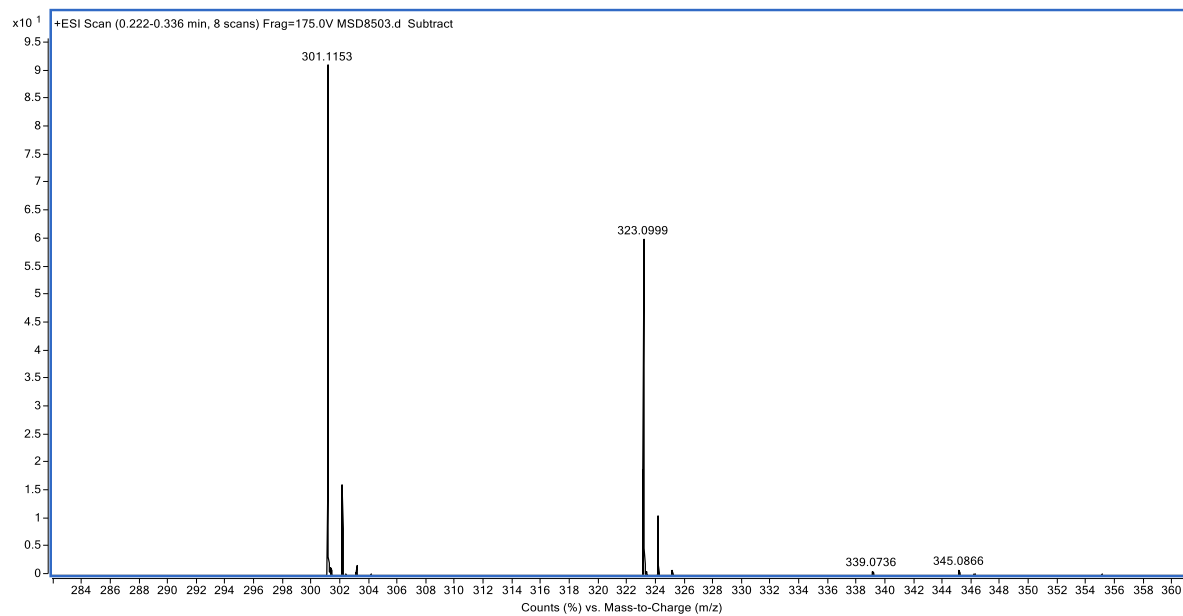


Figure 20 : SM de *N,N'*-(ethane-1,2-diyl)bis(2-hydroxybenzamide) (*L*₅)

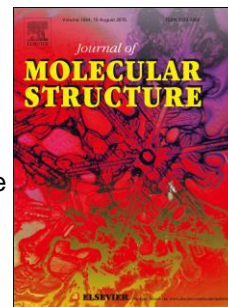
CONCLUSION GENERALE

PUBLICATIONS

Accepted Manuscript

Characterizations of crystalline structure and catalytic activity of zwitterionic imidazole derivatives

Sihem Yebedri, Oussama Nehar, Radia Mahboub, Thierry Roisnel, Leila Boukli-Hacene, Samira Louhibi



PII: S0022-2860(19)30580-0

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.020>

Reference: MOLSTR 26527

To appear in: *Journal of Molecular Structure*

Received Date: 21 March 2019

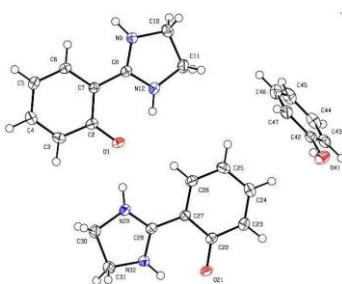
Revised Date: 6 May 2019

Accepted Date: 8 May 2019

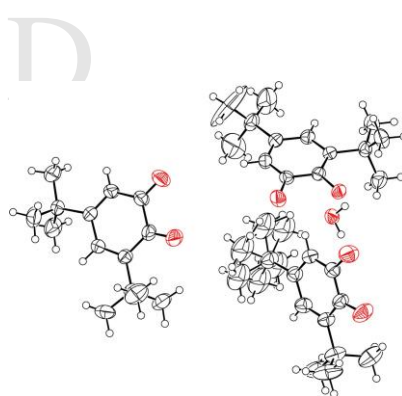
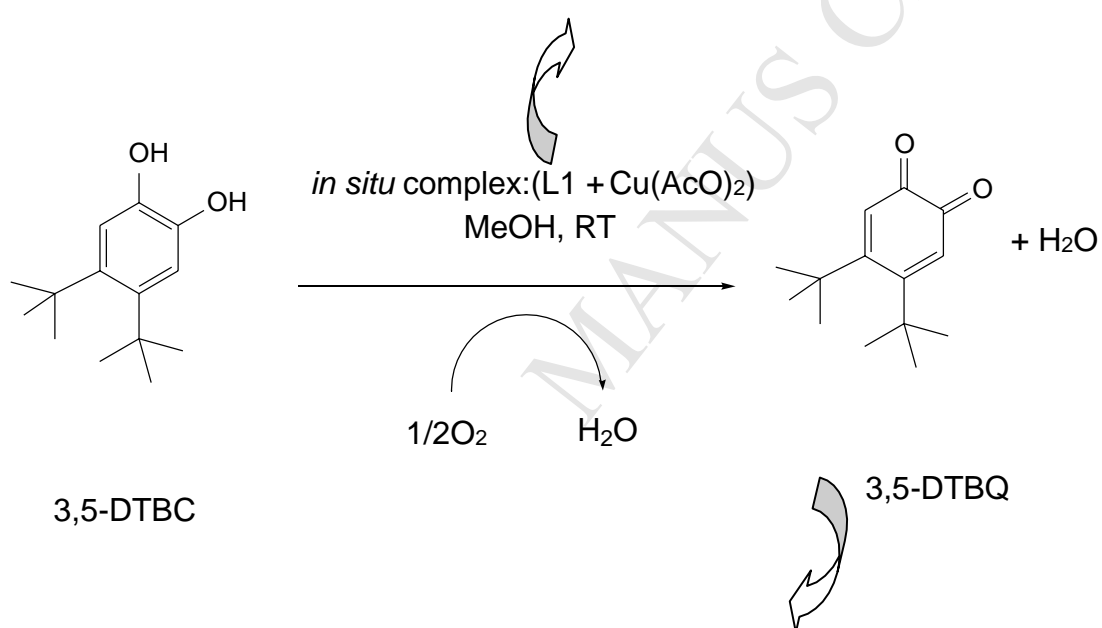
Please cite this article as: S. Yebedri, O. Nehar, R. Mahboub, T. Roisnel, L. Boukli-Hacene, S. Louhibi, Characterizations of crystalline structure and catalytic activity of zwitterionic imidazole derivatives, *Journal of Molecular Structure* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.020>.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Graphical abstract



L1 crystal



Q crystal

Characterizations of crystalline structure and catalytic activity of zwitterionic imidazole derivatives

Sihem Yebedri^a, Oussama Nehar^a, Radia Mahboub^b, Thierry Roisnel^c, Leila Boukli-Hacene^a and Samira Louhibi^{a,*}

^a Laboratory of Inorganic and Environment Chemistry, University of Tlemcen, B.P. 119, 13000 Tlemcen, Algeria

^b Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, B.P. 119, Tlemcen, 13 000, Algeria.
e-mail: radiamahboub@yahoo.com

^c : Center of Diffractometry X, UMR 6226 CNRS, University of Rennes 1, 35042 Rennes, France

Corresponding author*: samhibi1@yahoo.fr

ABSTRACT

The zwitterion ligand L1 has been synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction, and spectroscopic techniques (1H, 13C NMR, FT-IR, ESI-MS, and UV-Vis). The crystal structure shows that L1 molecules are planar and are connected via intermolecular N-H---O and intramolecular N-H---O interactions. The NMR analysis shows the presence of two mesomeric forms of L1: zwitterion and ketone-imidazolidine. The kinetic study of *in situ* complexes is followed by UV-vis spectroscopy and revealed a binuclear structure built from square base pyramidal geometry and octahedral one. *In situ* complexes obtained from L1 with different copper (II) salts are studied for their catecholase activities using 3,5-di-*tert*-butylcatechol. The obtained 3,5-di-*tert*-butylquinone was characterized by single-crystal X-ray diffraction. The results show that the catalytic activity depends on the nature of the metal salt anion. From Michaelis-Menten model, we have evaluated the dissociation constant and the bond constant which are in good agreement with those of literature. The structure-activity relationship show that the high rate of catalytic oxidation depends on the presence of copper ion in the complex.

Keywords: Imidazole derivative; X-Ray; Zwitterionic form; Catechol oxidase

1. Introduction

Imidazole are of particular chemical and extensively studied molecules due to their applications as complexing agents [1, 2]. They not only represent an important class of pharmaceutical compounds [3, 4], but also known for their biological activities [5] and environmental applications [6, 7]. Imidazole derivatives like Imidazoline containing phenyl hydroxyl group have attracted the interest of chemists because of its applications [8-11] and tautomeric forms such as zwitterions. This zwitterionic form occurs by a proton transfer from ortho-hydroxy group to the nitrogen whose stability increase through the interactions between opposite charges [12].

Imidazole is known as model of the active site of catecholase function, and presents an important interest of the zwitterions ligand. Imidazole-based zwitterionic-type molten salt

have been explored as a new class of organocatalyst in various chemical transformations. [13].

Considerable amount of studies are focused on the synthesis of complexes with several nitrogen containing ligands designed to model catecholase [14-17]. Their catalytic activity has been investigated as *in situ* complexes [18, 19] or isolated complexes [20, 21]. Many of these studies concentrate on dinuclear complexes [17, 22], but also mononuclear complexes are also studied in the literature [23]. The properties of mono and binuclear Cu (II) complexes have also been compared [24, 25], the rates of catechol oxidation were found to be dependent on

ligand type. As a result, studies have reported the use of *in situ* copper (II) complexes of Schiff base derivatives to produce catecholase activity [26].

In the present work, we report the synthesis of the 2-(1H-Imidazolin-2-yl)phenol, the crystalline structure of zwitterions L1 and its characterization by spectroscopic methods and single-crystal X-ray diffraction. Then, we study the catalytic activity of the *in situ* copper-imidazole complex (CuL1) towards the oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol (3,5-DTBC). Finally, we discuss the structure-activity relationship.

2. Experimental

2.1. Materials and Physical measurements

Ethylene diamine, phenylsalicylate, dithertibutyl catechol, Cu(AcO)₂.H₂O, Cu(NO₃)₂, CuCl₂ and CuSO₄ (Aldrich) were used as purchased. High-grade solvents (methanol, ethanol, dimethylformamide) were used without further purification.

IR spectra were measured in the 400-4000 cm⁻¹ range on a 9800 FTIR spectrometer (Perkin-Elmer) where samples were run as KBr pellets. Kinetic measurements were made spectrophotometrically using a UV-Vis UV-1650 PC Shimadzo spectrophotometer. The X-ray data was collected on a diffractometer APEXII, Bruker-AV III equipped with a graphite monochromator Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$). The ¹H NMR (300 MHz) and ¹³C (300 MHz) NMR spectra were recorded on a Bruker 300 spectrometer. Chemical shifts are listed in ppm and are reported relatively to tetramethylsilane using the methanol-d₄ solvent. The deuterated methanol is identified by ¹H and ¹³C peaks at 3.34 ppm and 47.6 ppm respectively. Mass analysis was done on a spectrometer LC/MSD-TOF 1969A dual source equipped with a lock spray (ESI-MS).

2.2. Synthesis of 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-yl)phenolate, phenol : L1 [2(C₉H₁₀N₂O),C₆H₅OH]

Equimolar quantities of ethylenediamine 10⁻² mol (0.6 g) and phenylsalicylate 10⁻² mol (2.14 g) were mixed and vigorously stirred at 110 °C under oil bath for 5 h. Brown

crystals suitable for X-ray diffraction analysis was obtained after slow evaporation of the L1 solution (2 (C₉H₁₀N₂O), C₆H₅OH). Mp: 244 °C.

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD), δ (ppm): 3.91 (s, 4H, N-CH₂-CH₂-N); 4.93 (s, O-H); 6.49 (t, 1H); 6.53 (d, 2H); 6.47 (d, 1H); 6.75 (d, 1H); 6.80 (t, 2H); 7.15 (m, 1H); 7.28 (m, 1H, N-H); 7.44 (d, 1H, N-H) ppm. ¹³C NMR (300 MHz, CD₃OD), δ (ppm): 172.18 (Ar.-C1), 166.80 (C6H5-C8 imidazole), 157.02 (Ar.-C 13), 135.07 (Ar. C15, C17), 129.07 (Ar.-C3), 128.29 (Ar.-C4), 122.7 (Ar.-C2), 119.71 (Ar.-C5), 119.08 (Ar.-C16), 113.54 (Ar.-C6), 107.09 (Ar.-C14, C18), 43.54 (ImdCH₂, C10) and (ImdCH₂, C11) ppm. Selected IR bands (KBr pellet, cm⁻¹): 3400 (O-H); 1264 (O-H); 1400 (ArC=C) 764 (ArC-H); 3420-3480 (imidazole_{N-H}); 1616 (imidazole_{C=N}). MS (ESI) m/z: [M+H]⁺ 163.

2.3. Crystallographic data collection for L1

The crystallographic measurements of L1 was performed on APEXII Bruker-AXS diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem Open-flow nitrogen cryostat, using a graphite-monochromated MoKα radiation (λ = 0.71073 Å) at 150 K.

The structure was solved by direct methods using the *SIR97* program [27], and then refined with full-matrix least-square methods based on *F²* (*SHELXL-97*) [28] with the aid of the *WINGX* [29] program. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. The C-bonded hydrogen atoms were positioned geometrically and refined using a riding model, whereas nitrogen and oxygen linked hydrogen atoms were introduced in the structural model through Fourier difference maps analysis. A final refinement on *F²* with 4659 unique intensities and 295 parameters converged at ωR(*F²*) = 0.0992 (R(*F*) = 0.0383) for 3904 observed reflections with *I* > 2σ(*I*). Details of the crystal data, data collection and refinement process are listed in Table 1.

2.4. Catecholase activity measurements

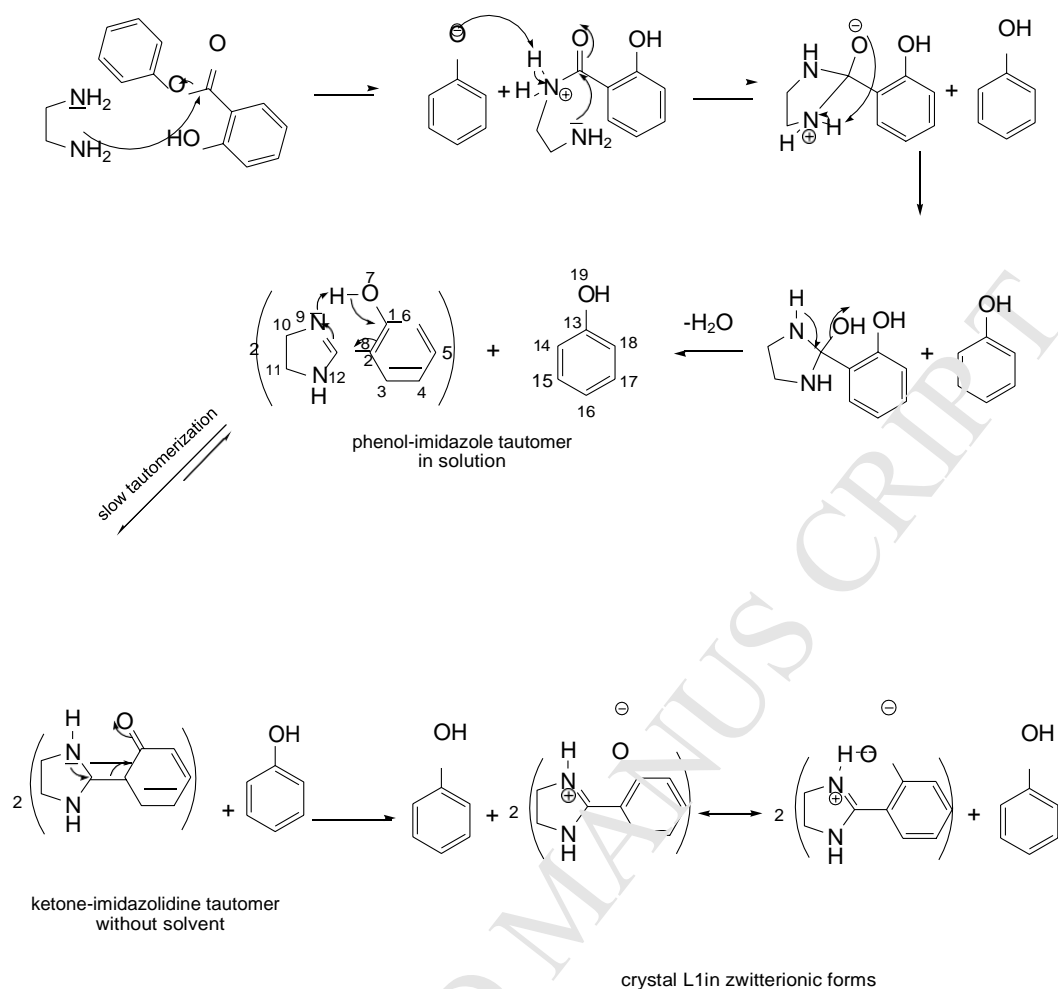
The formation of 3,5-di-*tert*-butylquinone (3,5-DTBQ, λ_{max} = 400 nm and ε = 1900 M⁻¹ cm⁻¹) was carried out by four complexes (Cu(AcO)₂/L1, Cu(SO₄)/L1, CuCl₂/L1 and Cu(NO₃)₂/L1) formed in situ at 25 °C in methanol in presence of air, from acetate, sulfate, chloride and nitrate metal salts. The manipulations are performed on different solutions: the concentration of complex is equal to 10⁻⁴ mol.L⁻¹ and that of 3,5-DTBC varies from 10⁻² to 7.10⁻² mol.L⁻¹ (ie 100 to 700 equivalents to the complex). An equimolar mixture of metal salt (CuX₂, nH₂O: X = CH₃COO⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ and NO⁻, n = 1, 0, 2 and 5 respectively) and ligand L1 is pooled with 3,5-DTBC to catalyze its oxidation [30]. Also, experiments of the rate dependence on substrate concentration in the absence of catalyst were performed at the same concentration conditions. The values obtained were subtracted from those obtained in the presence of catalysts.

3. Results and discussion

3.1. Proposed reaction pathway

The synthesis of 2-(1H-Imidazolin-2-yl) phenol has been widely reported by the authors in the literature [31-34]. In this work, we have realized this condensation reaction between ethylenediamine and phenyl salicylate. At high temperature, the double condensation onto the diamine does not occur. The formation of imidazoline is realized in three steps: i) substitution of phenol with ethylenediamine, ii) followed by autocyclisation iii) and elimination of water. After evaporation, we have obtained the crystal of ligand L1.

The progressive evaporation of water molecules promotes the crystallization of L1 in its *most* stable tautomer form ketone-imidazolidine. After total elimination of water, the last form is changed by transferring the proton from phenol to imine and adopts the zwitterionic form. We propose the following mechanism given in Scheme 1.



Scheme 1. Proposed reaction pathway for obtaining of zwitterionic imidazole crystal L1.

3.2. Crystallographic studies of L1

The main crystal parameters are reported in Table 1. Structure of L1 with numbering scheme is illustrated in Fig. 1. L1 is crystallized in a triclinic space group P-1 and with a two

unit per cell ($Z=2$). The structure of L1 is build by an asymmetric unit containing one phenol molecule and two phenol-imidazole molecules. The carbon atoms (C_{31} and C_{10}) in the imidazole rings are nearly coplanar with the largest deviations from the middle plan being $0.0942(13)$ Å for C_{31} and $0.0807(13)$ Å for C_{10} (Fig.1.).

The phenol-imidazole molecule is relatively planar. Therefore, for the C_{27} - C_{28} and C_7 - C_2 bonds, the atom pairs (N_{32}/C_{22} , C_{28}/C_{27}) and (O_1/C_8 , C_2/C_7) are all *cis*, shown by the torsion angle values of $1.27(16)^\circ$ for C_{22} - C_{27} - C_{28} - N_{32} and $2.84(14)^\circ$ for O_1 - C_2 - C_7 - C_8 , $3.50(16)^\circ$. As consequence, this entity adopts *Z* configuration (Fig.1).

From the data analysis, we note that the imidazole ring shows two characteristic situations of the five-membered rings. Consequently, the geometry revealed that endocyclic angles vary from $103.40(9)^\circ$ to $112.02(9)^\circ$ assigned respectively to N_9 - C_{10} - C_{11} and C_8 - N_{12} - C_{11} . While the exocyclic angles are obtuse smallest being $117.7(11)^\circ$ for C_{28} - N_{32} - H_{32} and the largest $131.1(10)^\circ$ for C_{11} - N_{12} - H_{12} (Fig.1). Our results are in good agreement with those of literature [35].

The crystal structure of ligand L1 is determined by different inter and intra molecular interactions which are given in Table 2. These are considered as a competition between short inter and inter molecular $N-H\dots O$ (and $O-H\dots O$) interactions and long-range intermolecular $H-N\dots O$ (and $H-O\dots O$) interactions. Thus, these interactions influence the geometry of this crystal.

From figure 2, we observe that the three molecules in L1 (one phenol and two phenol-imidazole) are combined to form a π -stacked staircase arrangement. Thus, the structure o L1 is stabilized by five hydrogen bonds: i) two H bonds an intramolecular interaction: N_{12} - $H_{12}\dots O_1$ and N_{32} - $H_{32}\dots O_{21}$ ($O_{1\text{phenolate}}\dots H-N_{1\text{imd}}$) (entries 2 and 4, Table 2), ii) two

intermolecular H bonds: $N_9-H_9 \dots O_{21}$ and $N_{29}-H_{29} \dots O_1$ ($O_{1\text{phenolate}} \dots H-N_{2\text{imd}}$) (entries 1 and 3, Table 2) and iii) one intermolecular H bond: $O_{41}-H_{41} \dots O_{21}$ ($O_{\text{phenolate}} \dots H-O-\text{Ar}$) (entry 5, Table 2).

In the L1 structure, the $N-H \dots O$ hydrogen bonds ($N_9-H_9 \dots O_{21} = 1.875 \text{ \AA}$, $N_{12}-H_{12}-O_1 = 1.843 \text{ \AA}$, $N_{29}-H_{29} \dots O_1 = 1.826 \text{ \AA}$, $N_{32}-H_{32}-O_{21} = 1.903 \text{ \AA}$) and $\text{Ar}-O-H \dots O$ H bond ($O_{41}-H_{41} \dots O_{21} = 1.744 \text{ \AA}$) organize molecules into a three-dimensional sample, and the $H-N \dots O$ interactions ($H-N_9 \dots O_{21} = 2.795 \text{ \AA}$, $H-N_{12} \dots O_1 = 2.585 \text{ \AA}$, $H-N_{29} \dots O_1 = 2.730 \text{ \AA}$, $H-N_{32} \dots O_{21} = 2.621 \text{ \AA}$) with $H-O \dots O$ interaction ($H-O_{41} \dots O_{21} = 2.672 \text{ \AA}$) confirm the strong of the L1 crystal architecture (Fig. 2).

The displacement of protons from phenolic oxygen to the nitrogen atom of imidazole generates the zwitterionic phenolate form (Scheme 1) and proves its presence in the crystal L1 (Fig.1). Thus, the amine hydrogen participate in a strong intramolecular hydrogen bond with the phenolate oxygen atom and generate an R (6) ring motif. These two six-membered pseudocycles are approximately planar. The cohesion of the crystal L1 is realized by the presence of intermolecular hydrogen bonds ($NH \dots O_{\text{phenolate}}$) and produces a graph-set motif $C^2_2(3)$ (Fig.2).

Moreover, the phenol molecules are located between two layers of imidazoles. As a result, they contribute to the formation of a three-dimensional network by the hydrogen bonds $O_{41}-H_{41} \dots O_{21}$ (Fig. 2.). From figure 2, we estimated the centroid-centroid and the slippage distances of phenol-phenol which are respectively $3.5635(7) \text{ \AA}$ and $3.2995(5) \text{ \AA}$ (Fig. 2).

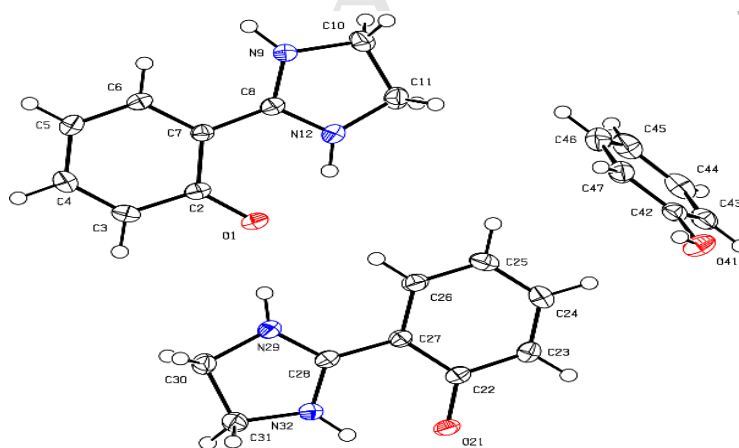


Fig. 1. An ORTEP representation of L1 crystal with atom numbering scheme and 50% probability ellipsoids for all non hydrogen atoms.

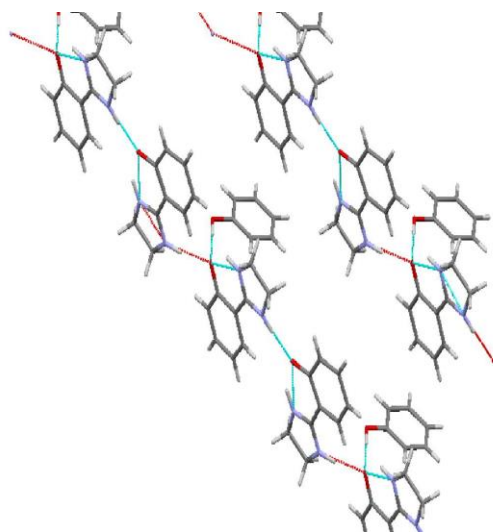


Fig. 2. Packing view of L1 crystal. Intramolecular hydrogen bonds showing the formation of R(6) rings with dashed blue lines (N-H...O). Intermolecular hydrogen bonds are shown as blue dashed lines (N-H...O and Ar-O-H...O). H-N...O interactions are dashed in red lines.

Table 1 Crystallographic data for and structure refinement parameters for L1

Empirical formula	$C_{24} H_{26} N_4 O_3$
Extended formula	$2(C_9 H_{10} N_2 O), C_6 H_6 O$
Formula weight	418.49
Crystal system, space group	triclinic, $P -1$
Temperature (K)	150(2) K
a, b, c (Å)	8.517(6), 11.666(7), 11.872(8)
α, β, γ (°)	103.961(2), 109.139(3), 101.178(3)
V (Å ³)	1032.59(12)
Z	2
Radiation type	Mo-K α
M (mm ⁻¹)	0.091
Crystal size (mm)	0.58 x 0.53 x 0.34
Data collection	
Diffractometer	APEXII, Bruker-AXS

Absorption correction	Multi-scan (SADABS Bruker; Sheldrick, (2002))
Tmin, Tmax	0.926, 0.970
No. of measured, independent and observed [I > 2_(I)] reflections	14886, 4659, 3904
R _{int}	0.027
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.985
Refinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.038, 0.099, 1.03
No. of reflections	4659
No. of parameters	295
No. of restraints	0
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e ⁻ ·Å ⁻³)	0.237, -0.257

Table 2 Hydrogen bonds for L1

Entry	Hydrogen bonds	Distances (Å)			Angles lengths (°)
		D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)
1	N ₉ -H ₉ ...O ₂₁ ⁱ	0.933 (17)	1.875 (17)	2.795 (12)	168.6 (15)
2	N ₁₂ -H ₁₂ ...O ₁	0.918 (17)	1.843 (17)	2.585 (13)	136.3 (14)
3	N ₂₉ -H ₂₉ ...O ₁	0.909 (17)	1.826 (18)	2.730 (12)	173.315
4	N ₃₂ -H ₃₂ ...O ₂₁	0.904 (17)	1.903 (17)	2.621 (12)	134.9 (14)
5	O ₄₁ -H ₄₁ ...O ₂₁ ⁱⁱ	0.929 (17)	1.744 (17)	2.672 (11)	177.3 (15)

Symmetry codes: i) 1+x, y, 1+z; (ii) 1+x, y, z

3.2. NMR spectroscopy and tautomerisation mechanism of 2-(1H-Imidazolin-2-yl)phenol

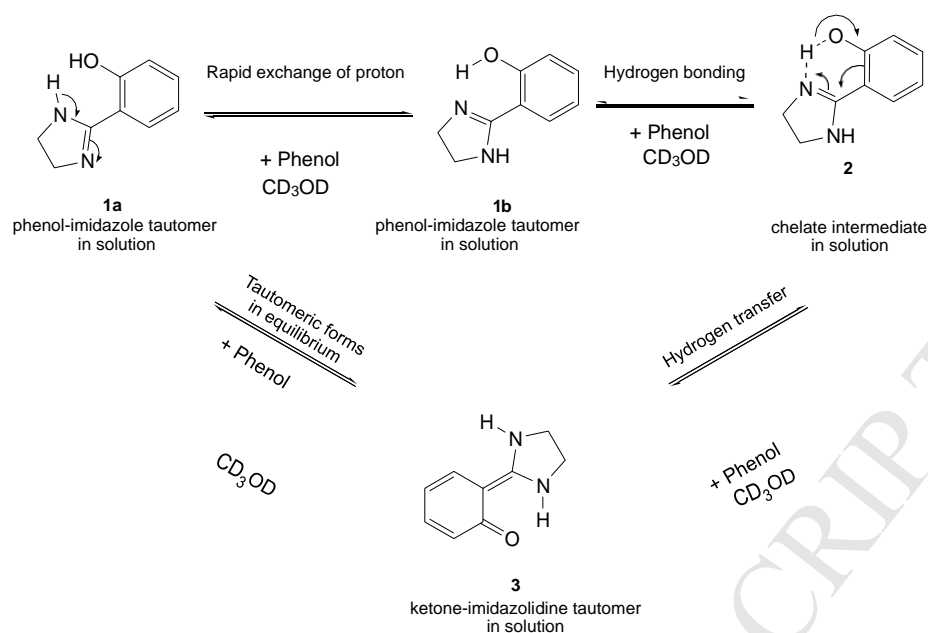
The 2D structures are drawn with Chemdraw software. Phenol-imidazole and phenol molecules are shown in Scheme.1 with 2D numbering system adopted in this study.

The ¹H NMR spectrum of single crystal L1 is represented on Fig. S1. The phenolic protons are identified at 4.94 ppm. The aromatic protons of the phenol appear at: 6.53 ppm for C₁₄-H₁₄ and C₁₈-H₁₈, 6.80 ppm for C₁₅-H₁₅ and C₁₇-H₁₇ and 6.49 ppm for C₁₆-H₁₆. The aromatic protons of the ligand appear at 6.47 ppm for C₆-H₆, 6.75 ppm for C₃-H₃ and 7.15 ppm for C₄-H₄ and C₅-H₅. The imidazole ring is characterized by two types of peak: C₁₀-H₁₀ and C₁₁-H₁₁ at 3.90 ppm and N-H and N-H protons at 7.44 and 7.42 ppm respectively which is due to an environmental difference of the two nitrogen atoms (Scheme 2). Our results agree very well with those of literature [33].

The ¹³C NMR spectrum of single crystal L1 is represented on Fig. S2. These data shows: i) first signal appears at 172.18 ppm which is attributed to the carbonyl carbon (C₁) in the ketone-imidazolidine form; ii) signals from 107 to 157 ppm are attributed to the aromatic nuclei carbons. The imidazole carbon atoms (C₂, C₁₀ and C₁₁) appear at 43.54 ppm and the cyclic imine carbon (C₈) at 166.80 ppm which justifies the formation of this ligand.

In solution and with solvent interaction, the zwitterionic form disappears and gives the 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)phenol **1a,b** which can quickly change its isomeric form to phenol-imidazole by tautomerization in ketone-imidazolidine form (6-(imidazolidin-2-ylidene)cyclohexa-2,4-dienone **3**) by hydrogen transfer from phenol to imine nitrogen through intramolecular hydrogen bonding via a chelate intermediate **2**.

In deuterated methanol (CD₃OD), the 2-(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)phenol **1a,b** and the 6-(imidazolidin-2-ylidene)cyclohexa-2,4-dienone **3** are in equilibrium between the two tautomer forms. The ratio of these tautomers is depending specially on the solvent, temperature and pH. We propose the following tautomerisation mechanism given in Scheme 2.

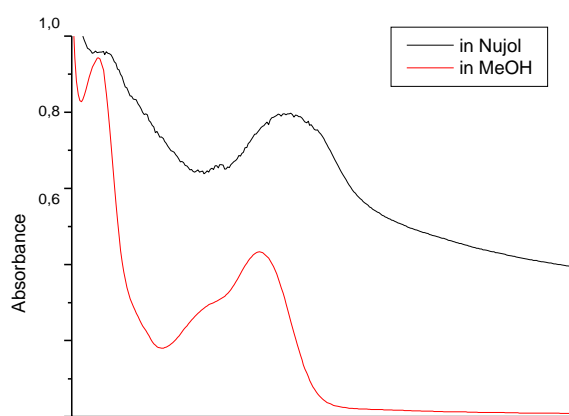


Scheme 2. Proposed keto-enolic tautomerisation mechanism in solution.

3.3. UV/Vis L1 spectrophotometry of L1

The figure 3 shows that the first and the second absorption bands in Nujol are higher than in methanol. Therefore, the first band at 240-260 nm is due to a $\pi \rightarrow \pi^*$ electron transition of the aromatic ring. The second band at 300-330 nm corresponds to a $\pi \rightarrow \pi^*$ transition involving the π -electrons of the imidazole and phenol groups.

From Figure 3, we note that the third 330-400 nm absorption band of Nujol is more intense than that at 330-370 nm of methanol. This reveals the presence of the ketone-imidazolidine and phenol-imidazole forms respectively. The Nujol third band decreases slowly indicating predominance of the corresponding ketone-imidazolidine form. The two curves reach a maximum at 250 nm which confirms the existence of two distinct tautomer forms in the UV/Vis spectrum of L1. These results indicate that the tautomerization occurs rapidly at the higher energy region (330-400 nm). Thus, we attribute that to the ketone-imidazolidine tautomer stabilized by intramolecular hydrogen bond (due to ketone-imidazolidine tautomer) and intermolecular hydrogen bonds (between phenol and ketone-imidazolidine tautomer, and phenol-imidazole/ketone-imidazolidine tautomers) of L1 (Scheme 2).



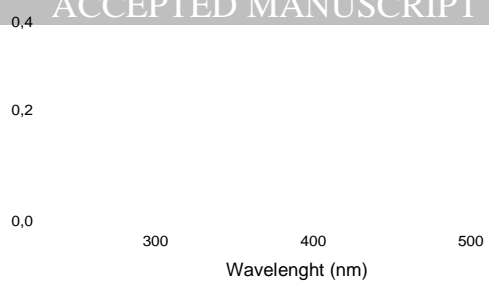


Fig.3. Absorption spectra of L1 in Nujol and in methanol.

3.4. Catalytic activity studies

3.4.1. Effect of the nature of the anion

The kinetic study was performed according to the mode described in section 2.4. Results of kinetic study are reported in Table 3. These values show high velocities for catalyst prepared with copper acetate salt, compared to sulfate, nitrate and chloride. This is related to a geometric structure created by the molecules of these salts and specially the acetate group around the copper center which can promote or prevent 3,5-DTBC approach to the catalyst, which is in agreement with the literature [18].

Table 3 Oxidation rates ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) of 3,5-DTBC with *in situ* complex (Cu/L1)

Copper salt	[3,5-DTBC]						
	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
Cu(CH ₃ COO) ₂	11.15	10.89	11.74	12.57	11.96	12.23	13.31
CuSO ₄	4.89	4.87	5.84	6.52	6.07	6.19	7.13
Cu(NO ₃) ₂	1.27	0.99	1.5	2.08	2.07	2.10	3.10
CuCl ₂	1.593	1.07	1.302	1.49	1.20	1.31	1.71

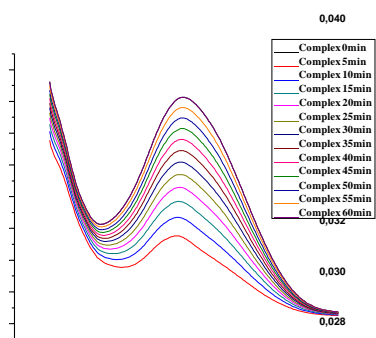
The Rate values in literature show high speed values for isolate complex ($1.93 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) [20]. We have obtained good result with our *in situ* complex CuL1 (derived from copper acetate and ligand L1) compared to those of the literature [18, 20, 26]. In addition, L1 ligand is composed from two planar phenol-imidazole molecules and one phenol molecule.

3.4.2. Study of *in situ* complex structure and oxidation reaction of 3,5- DTBC

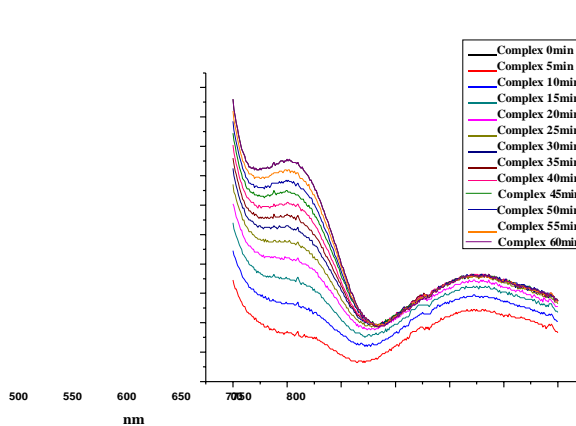
First, we have studied the structure of *in situ* complex. The formation of the *in situ* complex of copper (II) was followed by the measurement of UV-visible absorption for 1 h. An equimolar mixture (10^{-4} mol) of ligand L1 and of copper (II) acetate was brought together in methanol. The progressive reaction gives two bands at 325 nm and 390 nm compared to the spectrum of the free ligand L1 (Fig.4a). These bands are attributed to ligand-metal charge transfer [36]. While two new bands appear at 570 nm and 725 nm (Fig.4b) which indicate respectively the presence *in situ* of binuclear specie around two copper centers: a distorted square pyramidal and a distorted octahedral respectively [30, 37].



a)



Absorbance



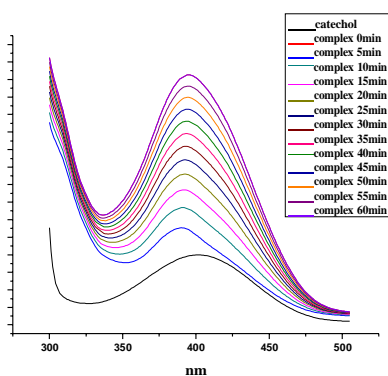
nm

b)

Fig. 4. UV/Vis analysis for the *in situ* complex formation of L1 with copper (II) acetate over time: a) (300-600) nm; b) (500-800) nm.

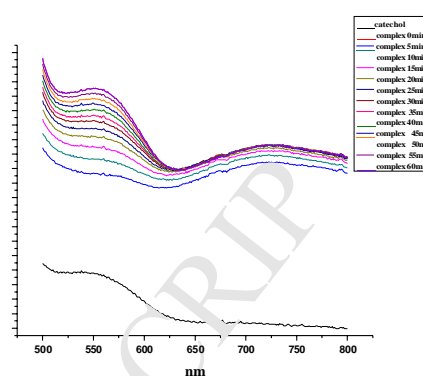
Second, we have determined the catecholase activity by the same *in situ* complex. The evolution of the oxidation reaction of 3,5-DTBC by the *in situ* complex is justified by the presence of the 3,5-DTBQ (Q) band at 410 nm (Fig. 5). From these results, we conclude that the structure of *in situ* complex L1 remains unchanged during the catechol oxidation.

Absorbance
0,80
0,75
0,70
0,65
0,60
0,55
0,50
0,45
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00



a)

Absorbance
0,040
0,038
0,036
0,034
0,032
0,030
0,028
0,026
0,024
0,022
0,020
0,018
0,016
0,014
0,012
0,010
0,008
0,006
0,004
0,002



b)

Fig. 5. UV/Vis analysis of the 3,5-DTBC oxidation by *in situ* complex L1 with copper (II) acetate over time.

The Q crystal of 3,5-DTBQ is illustrated in Figure. 6. Q is crystallized in a triclinic space group P-1 and with a two unit per cell ($Z=2$). The structure of Q is build by an asymmetric unit containing one water molecule and three 3,5-*di-tert-butylquinone* molecules.

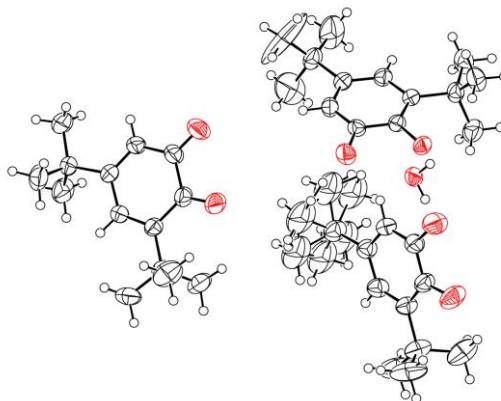


Fig. 6. An ORTEP representation of Q crystal with 50% probability ellipsoids for all non hydrogen atoms.

3.4.3. Michaelis-Menten kinetics

The catalytic activity of a complex can be evaluated by determining the kinetic parameters of the oxidation reaction. Thus, oxidation rates were determined by the initial rate method then analyzed with Michaelis-Menten model which is commonly used in enzymatic catalysis [38, 39]. Parameters for the oxidation reaction were determined. The oxidation reaction in the presence and absence of the catalyst, were carried out under the same concentration conditions described in section 2.4. The velocity values obtained in the absence of the catalyst are subtracted from those in their presence. Figure 7 shows the Michaelis- Menten plots of the 3,5-DTBC oxidation reaction catalyzed by *in situ* complex CuL1 (obtained from $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ and L1). Table 4 summarizes the results of this study.

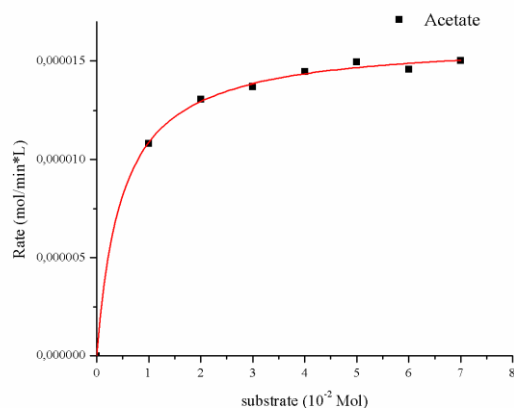


Fig.7. Kinetic study of the 3,5-DTBC oxidation by in situ CuL1 complex.

The kinetic model of *in situ* complex follows the simple Michaelis-Menten mechanism. The plot $1 / [v] = f 1 / [3,5\text{-DTBC}]$ gives a straight line from which the complex- substrate dissociation constant (K_{cat}) and the Michaelis bond constant (K_M) are evaluated. As indicated in Table 4, the *in situ* complex CuL1 shows a higher activity $V_{max} = 1.61 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{L}^{-1}$ and $K_{cat} = 9,64 \text{ h}^{-1}$, which is related to nature of bonds formed in *the in situ* complex.

The literature shows a wide range of examples of catecholase activity, the most active of which are binuclear complexes [40, 44]. The K_{cat} value $9,64 \text{ h}^{-1}$ observed from CuL1 proves the capacity of this complex for the catalytic oxidation of 3,5-DTBC, which is in some cases similar or even superior to some dinuclear [20, 45].

Table 4. Kinetic parameters of 3,5-DTBC oxidation with *in situ* CuL1 complex

<i>In situ</i> Complex ($\text{h}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$) CuL1	Copper salt	V_{max} ($\text{M}\cdot\text{mn}^{-1}$)	K_{cat} (h^{-1})	K_M (M)	K_{cat} / K_M
	$\text{Cu}(\text{AcO})_2$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	9,66	$0,48 \times 10^{-2}$	
	$20,12 \times 10^2$				

3.4.4. Structure-activity relationship

We have also studying the action of the free ligand L1 on the 3,5-DTBC. In Figure 8, we have plotted the evolution of 3,5-DTBC oxidation in the presence of *in situ* acetate copper complex CuL1 and the synthesized ligand L1. Comparing the two curves, we note that the CuL1 catalyst is 186 times more active than the ligand L1. Figure 8 shows an almost zero absorbance versus time in the absence of the catalyst under the same experimental conditions. Consequently, we confirm that 3,5-DTBC does not undergo oxidation in the absence of the copper catalyst and the ligand L1 alone does not allow oxidation. The oxidation rates are given in Table 5.

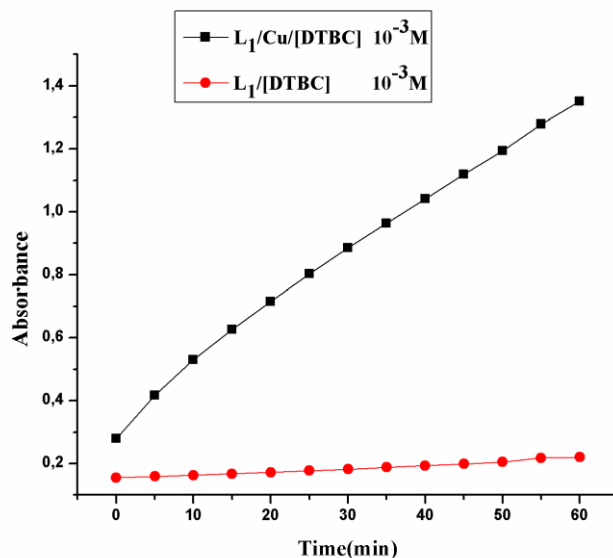


Fig. 8. Comparative study of 3,5-DTBC catalytic oxidation by the ligand and the corresponding complex.

Table 5 Oxidation rates ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) of 3,5-DTBC with ligand L1 and *in situ* CuL1 complex.

Compound	<i>In situ</i> CuL1Complex	Ligand L ₁
Rate	11.15	0.06

A comparative study between the catalytic activities of *in situ* complexes and complexes with those of the literature showed that the ligand geometry has strong influence on their catalytic efficiency [18, 20]. The geometry structure promotes the formation of a complex that does not present steric hindrance and facilitates the 3,5-DTBC approach and its oxidation [46].

4. Conclusion

We have synthesized the imidazole-derived ligand L1 which was characterized by single crystal X-ray diffraction, and by spectroscopic techniques (¹H, ¹³C NMR, FT-IR, ESI-MS, and UV-Vis). The asymmetric unit contains one phenol molecule and two imidazole phenolate molecules. Angle analysis justifies that the molecules are practically planar and are connected via intermolecular and intramolecular hydrogen bonds forming zigzag chains layers. From NMR analysis, we have shown that equilibrium is created between the tautomers of L1: zwitterion and ketone-imidazolidine forms.

The oxidation of 3,5-DTBC to the corresponding *ortho*-quinone was carried out via the *in situ* copper (II) complex. The formation of 3,5-DTBQ characterized by single crystal X-ray diffraction attested the ability of *in situ* complex to promote

catechol oxidation. We have shown that the catalytic activity of our complex is influenced by the salt structure and by the steric and electronic effects of the ligand.

The study of the structure-activity relationship show that the high rate of catalytic oxidation depends on the presence of copper ion in the complex. We conclude that our *in situ* CuL1 complex can be considered as a good catalyst compared to some mononuclear or binuclear copper *in situ or* isolated complexes of the

literature.

Supplementary Information

CCDC No. 1061105 and CCDC No 1812752 can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

Acknowledgment

Authors acknowledge the Algerian Ministry for Education and Research.

References

- [1] S. Louhibi, A. Yacouta Nour, L. Vendier, J-P. Costes, J-P. Tuchagues, Polynuclear 3d complexes based on potentially tetra-anionic heptadentate ligands including amido, amino and phenoxo donors: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Polyhedron* 26 (2007) 3448-3454. doi.org/10.1016/j.poly.2007.03.051
- [2] K.S. Ashish, K. Prashant, Y. Mahendra, S.P. Daya, Synthesis, characterisation and theoretical studies on some piano-stool ruthenium and rhodium complexes containing substituted phenyl imidazole ligands. *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 567-573. doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.11.011
- [3] M.C. Rodriguez-Argüelles, S. Mosquera-Vazquez, J. Sanmartin-Matalobos, A.M. Garcia eibe, C. Pelizzi, F. Zani, Evaluation of the antimicrobial activity of some chloro complexes of imidazole-2-carbaldehyde semicarbazone: X-ray crystal structure of cis-NiCl₂(H₂L)(H₂O). *Polyhedron* 29 (2010) 864-870. doi.org/10.1016/j.poly.2009.10.011
- [4] J. Dietrich, V. Gokhale, X. Wanga, L. Hurley, G. Flynn, Application of a novel [3+2] cycloaddition reaction to prepare substituted imidazoles and their use in the design of potent DFG-out allosteric B-Raf inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.* 18 (2010) 292-304. doi.org/10.1016/j.bmc.2009.10.055
- [5] P. Nshimyumukiza, E. Van Den Berge, B. Delest, T. Mijatovic, R. Kiss, J. Marchand Brynaert, R. Robiette, Synthesis and biological evaluation of novel imidazole-containing macrocycles. *Tetrahedron* 66 (2010) 4515-4520. doi.org/10.1016/j.tet.2010.04.070
- [6] G. Monod, A. DE Mones, A. Fostier, Inhibition of ovarian microsomal aromatase and follicular oestradiol secretion by imidazole fungicides in Rainbow trout. *Mar. Environ.*

- Res. 35 (1993) 153-157. [doi.org/10.1016/0141-1136\(93\)90030-4](https://doi.org/10.1016/0141-1136(93)90030-4)
- [7] G. Monod, H. Rime, J. Bob, B. Jalabert, Agonistic effect of imidazole and triazole fungicides on in vitro oocyte maturation in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Mar. Environ. Res.* 58 (2004) 143-146. doi.org/10.1016/j.marenvres.2004.03.008
- [8] P. Ernsberger, J. E. Friedman, R. J. Koletsky. The H₂-imidazoline receptor: from binding site to therapeutic target in cardiovascular disease. *J. Hypertens. Suppl.* 15 (1997) S9-S23. doi.org/10.1097/00004872-199715011-00002
- [9] D. Bajpai and V. K. Tyagi, Synthesis and characterization of imidazolium surfactants derived from tallow fatty acids and diethylenetriamine. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110 (2008) 935-940. doi.org/10.1002/ejlt.200800046
- [10] K. Kamaraj, E. Kim, B. Galliker, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, A. D. Zuberbuhler, and K. D. Karlin, Copper(I) and copper(II) complexes possessing cross-linked Imidazole-phenol ligands: Structures and dioxygen reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 6028-6029. doi.org/10.1021/ja034263f
- [11] Y. Yoshida, N. Aoyagi, T. Endo, Substituent dependence of imidazoline derivatives on capture and release system of carbon dioxide. *New J. Chem.*, 41 (2017) 14390-14396. doi.org/10.1039/C7NJ03133E
- [12] M. H. Habibi, E. Shojaee, M. Ranjbar, H. Reza Memarian, A. Kanayama, T. Suzuki, Computational and spectroscopic studies of a new Schiff base 3-hydroxy-4-methoxybenzylidene(2-hydroxyphenyl)amine and molecular structure of its corresponding zwitterionic form. *Spectrochim. Acta A* 105 (2013) 563-568. doi.org/10.1016/j.saa.2012.12.054
- [13] S. Das, S. Santra, P. Mondal, A. Majee, A. Hajra, Zwitterionic imidazolium salt: Recent advances in organocatalysis. *Synthesis* 48 (2016) 1253-1420. doi.org/10.1055/s-0035-1561336
- [14] M. Merkel, M., N. Möller, M. Piacenza, S. Grimme, A. Rompel, B. Krebs, Less symmetrical dicopper(II) complexes as catechol oxidase models-an adjacent thioether group increases catecholase activity. *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 1201-1209. doi.org/10.1002/chem.200400768
- [15] I.A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeçzi, J. Reedijk, Synthetic models of the active site of catechol oxidase: mechanistic studies. *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 814-840. doi.org/10.1039/b516250p
- [16] Y. Thio, X. Yang, J.J. Vittal, Influence of inductive effects and steric encumbrance on the catecholase activities of copper(II) complexes of reduced Schiff base ligands. *Dalton Trans.* 43 (2014) 3545-3556. doi.org/10.1039/C3DT52829D
- [17] A. Biswas, L.K. Das, M.G.B. Drew, C. Diaz, A. Ghosh, Insertion of a Hydroxido bridge into a diphenoxido dinuclear copper(II) complex: Drastic change of the magnetic property from strong antiferromagnetic to ferromagnetic and enhancement in the catecholase activity. *Inorg. Chem.* 51 (2012) 10111-10121. doi.org/10.1021/ic300319s
- [18] A. Mouadili, A. Attayibat, S. El Kadiri, S. Radi, R. Touzani, Catecholase activity investigations using in situ copper complexes with pyrazole and pyridine based ligands. *Appl. Catal. A-Gen.* 454 (2013) 93-99. doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.011
- [19] I. Bouabdallah, R. Touzani, I. Zidane, A. Ramdani, Synthesis of new tripodal ligand: N,N-bis[(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methyl]benzylamine.: Catecholase

- activity of two series of tripodal ligands with some copper (II) salts. *Catal. Commun.* 8 (2007) 707-712. doi.org/10.1016/j.catcom.2006.08.034
- [20] R. Marion, N.M. Saleh, N. Le poul, D. Floner, O. Lavastre, F. Geneste, Rate enhancement of the catechol oxidase activity of a series of biomimetic monocopper(II) complexes by introduction of non-coordinating groups in N-tripodal ligands. *New J. Chem.* 36 (2012) 1828-1835. doi.org/10.1039/C2NJ40265C
- [21] M.R. Mendoza-Quijano, G. Ferrer-Sueta, M. Flores-A'lamo, N. Aliaga-Alcalde, V. Gomez-Vidales, V.M. Ugalde-Saldivara, L. Gasque, Mechanistic insight on the catecholase activity of dinuclear copper complexes with distant metal centers. *Dalton Trans.* 41 (2012) 4985-4997. doi.org/10.1039/c2dt12155g
- [22] K.S. Banu, T. Chattopadhyay, A. Banerjee, S. Bhattacharya, E. Zangrando, D. Das, Catechol oxidase activity of dinuclear copper(II) complexes of Robson type macrocyclic ligands: Syntheses, X-ray crystal structure, spectroscopic characterization of the adducts and kinetic studies. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 310 (2009) 34-41. doi.org/10.1016/j.molcata.2009.05.016
- [23] M. Maiti, S. Sadhukhan, S. Thakurta, E. Zangrando, G. Pilet, A. Bauzá, A. Frontera, B. Dede, S. Mitra, Synthesis, structural characterization, theoretical calculations and catecholase mimetic activity of manganese-Schiff base complexes. *Polyhedron.* 75 (2014) 40-49. doi.org/10.1016/j.poly.2014.03.005
- [24] M.R. Malachowski, M.G. Davidson, Novel mono- and binuclear Cu(II) complexes: synthesis, characterization and catecholase activity. *Inorg. Chim. Acta.* 162 (1989) 199- 204. [doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83147-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83147-3)
- [25] V. K. Bhardwaj, N. Aliaga-Alcalde, M. Corbella, G. Hundal, Synthesis, crystal structure, spectral and magnetic studies and catecholase activity of copper(II) complexes with di- and tri-podal ligands. *Chim. Acta.* 363 (2010) 97-106. doi.org/10.1016/j.ica.2009.09.041
- [26] H. Boulemche , B. Anak, A. Djedouani, R. Touzani, M. François, S. Fleutot, F. Rabilloud, Synthesis, X-ray crystallography, computational studies and catecholase activity of new zwitterionic Schiff base derivatives. *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 606-616. doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.078
- [27] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 115-119. doi.org/10.1107/S0021889898007717
- [28] G. M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Cryst. A*64 (2008) 112-122. doi.org/10.1107/S0108767307043930
- [29] L. J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837-838. doi.org/10.1107/S0021889899006020
- [30] I. Belfilali, S. Louhibi, R. Mahboub, R. Touzani, S. El Kadiri, T. Roisnel, Study of the histamine copper(II) chloride complex catalytic activity. *Chem. Intermed.* 41 (2015) 1819-1831. doi.org/10.1007/s11164-013-1314-x
- [31] A. Sapegin, A. Osipyan, M. Krasavin, Structurally diverse arene-fused ten-membered lactams accessed via hydrolytic imidazoline ring expansion. *Org. Biomol. Chem.* 15 (2017) 2906-2909. doi.org/10.1039/x0xx00000x
- [32] K. Karamysheva, E. Reutskaya, A. Sapegin, M. Dorogov, M. Krasavin, Atom-

- economical construction of tetracyclic [1,4]oxazepines involving intramolecular arylation of a 2-imidazoline moiety. *Tetrahedron Lett.*, 56 (2015) 5632-5637. doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.08.062
- [33] Z. Gan, K. Kawamura, K. Eda, M. Hayashi, Effect of ortho-substituents on the stereochemistry of 2-(o-substituted phenyl)-1H-imidazolineepalladium complexes. *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 2022-2029. doi:10.1016/j.jorganchem.2010.05.007
- [34] R. Mitsuhashi, T. Suzuki, Y. Sunatsuki, Four-Electron Oxidative dehydrogenation induced by proton-coupled electron transfer in ruthenium(III) complex with 2-(1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)phenolate. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10183-10190. doi.org/10.1021/ic401667v
- [35] I. Belfilali, S. Yebdri, S. Louhibi, L. Boukli-hacene, T. Roisnel, Crystal structure of 2-(1H-imidazol-4-yl)-ethanaminium chloride. *Acta Cryst. E* 71 (2015) o301-o302. doi.org/10.1107/S2056989015006866
- [36] K. S. Banua, T. Chattopadhyaya, A. Banerjee, Catechol oxidase activity of dinuclear copper(II) complexes of Robson type macrocyclic ligands: Syntheses, X-ray crystal structure, spectroscopic characterization of the adducts and kinetic studies. *J. Mol. Catal. Chem.* 310 (2009) 34-41. doi.org/10.1016/j.molcata.2009.05.016
- [37] U. Mukhopadhyay, L. Govindasamy, K. Ravikumar, D. Velmurugan, D. Ray, Synthesis and structural characterization of a triply bridged copper(II)-zinc(II) Schiff base complex with N,O coordination. *Inorg. Chem. Commun.* 1 (1998) 152-154. doi.org/10.1016/S1387-7003(98)00040-9
- [38] A. Granata, E. Monzani, L. Casella, Mechanistic insight into the catechol oxidase activity by a biomimetic dinuclear copper complex. *J. Biol. Inorg. Chem.* 9 (2004) 903-913. doi.org/10.1007/s00775-004-0595-3
- [39] S. K. Mal, M. Mitra, H.R. Yadav, C. S. Purohit, A. R. Choudhury, R. Ghosh, Synthesis, crystal structure and catecholase activity of a vanadium(V) Schiff base complex. *Polyhedron.* 111 (2016) 118-122. doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.033
- [40] S.K. Dey, A. Mukherjee, Catechol oxidase and phenoxazinone synthase: Biomimetic functional models and mechanistic studies. *Coord. Chem. Rev.* 310 (2016) 80-115. doi.org/10.1016/j.ccr.2015.11.002
- [41] K.S. Banu, T. Chattopadhyay, A. Banerjee, S. Bhattacharya, E. Suresh, M. Nethaji, N. Zangrando, D. Das, Catechol oxidase activity of a series of new dinuclear copper(II) complexes with 3,5-DTBC and TCC as substrates: Syntheses, X-ray crystal structures, spectroscopic characterization of the adducts and kinetic studies. *Inorg. Chem.* 47 (2008) 7083-7093. doi.org/10.1021/ic701332w
- [42] Casellato, P.A. Vigato, A. De Stefani, M. Vidali, D.E. Fenton, The preparation of binuclear complexes and their catalytic behaviour in the oxidation of 3,5-dibutycatechol. *Inorg. Chim. Acta* 69 (1983) 45-51. doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83550-1
- [43] I. Koval, K. Schilden, A.M. Schuitema, P. Gamez, C. Belle, J.L. Pierre, M. Lüken, B. Krebs, O. Roubeau, J. Reedijk, Proton NMR spectroscopy and magnetic properties of a solution-stable dicopper(II) complex bearing a single μ -hydroxo bridge. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4372-4382. doi.org/10.1021/ic0501770
- [44] S. Sarkar, A. Sim, S/ Kim, H. Lee, Catecholase activity of a self-assembling

- dimeric Cu(II) complex with distant Cu(II) centers. *J. Mol. Catal. Chem.* 410 (2015) 149-159. doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.007
- [45] P. Gentshev, N. Moller, B. Krebs, New functional models for catechol oxidases. *Inorg. Chim. Acta.* 300 (2000) 442-452. [doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00553-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00553-8)
- [46] H. Keypour, M. Shayesteh, M. Rezaeivala, F. Chalabian, Y. Elerman, O. Buyukgungor, Synthesis, spectral characterization, structural investigation and antimicrobial studies of mononuclear Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of a new potentially hexadentate N₂O₄ Schiff base ligand derived from salicylaldehyde. *J. Mol. Struct.* 1032 (2013) 62-68. doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.07.056

Highlights

- Synthesis of zwitterionic imidazole derivative
- Crystal form of ligand L1.
- Catecholase activity studies by *in situ* copper complexes.

ACCEPTED MANUSCRIPT

ملخص

كان الهدف من هذا العمل هو إعداد سلالات أميد جديدة ومعقداتها النحاسية (II) في الموقع من أجل دراسة قدرتها الحفزية فيما يتعلق بأكسدة 3,5-di-tert-butylcatechole. لهذا الغرض ، قمنا بتجميع خمسة بروابط أميد L1 - L5 جديدة ، وتتميز بطرق طيفية مختلفة مثل IR ، RMN للبروتون 1 و كربون 13 ، التحليل الطيفي الشامل و XRD لـ L1 و L2. جعلت نتائج التحليلات من الممكن تسليط الضوء على هيكل أميد polydentate من السندات. تم تحضير محفزات جديدة في الموقع ، تحتوي على خمسة معادن من خلال الرسم على إنزيمات ميثالز (الكاتيكولاز) مع مراعاة العديد من المعلمات. أظهرت دراسة قدرة معقدات الأميد وفقًا لهذه المعايير ، أن هذه العوامل الحفازة جيدة مقابل تفاعل الأكسدة لـ DTBC. أظهر استخدام نموذج Michaelis-Menten تطبيقين للمعقدات: الحفز الكيميائي وتنشيط الأكسدة. أظهرت علاقة نشاط الهيكل أيضًا أن معدل الأكسدة الحفزية يعتمد على وجود أيونات المعادن.

Résumé

Ce travail a eu pour objectif, la préparation de nouveaux ligands amides et leurs complexes *in situ* de cuivre (II) dans le but d'étudier leur capacité catalytique vis-à-vis l'oxydation du 3,5-ditertiobutylcatechole. Pour cela, nous avons synthétisé cinq nouveaux ligands amides L1 – L5, et caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques tels que l'IR, la RMN H¹ et RMN C¹³ , la spectroscopie de masse et la DRX pour les monocristaux de L1 et L2. Les résultats d'analyses ont permis de mettre en évidence la structure amide polydentate des ligands. De nouveaux catalyseurs *in situ*, contenant cinq métaux ont été préparés en s'inspirant des métallo-enzymes (catécholase) en tenant compte de plusieurs paramètres. L'étude de la capacité des complexes amides fonction de ces paramètres, a montré que ces derniers sont de bons catalyseurs vis-à-vis de la réaction d'oxydation du DTBC. L'utilisation du modèle de Michaelis-Menten a montré deux applications pour les complexes : catalyse et inhibition d'oxydation. La relation structure activité a également montré que le taux d'oxydation catalytique dépend de la présence des ions métalliques.

Abstract

The aim of this work was the preparation of new amids ligands and their *in situ* copper (II) complexes in order to study their catalytic capacity with respect to the oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechole. For this purpose, we have synthesized five new L₁ - L₅ amid ligands, and characterized by different spectroscopic methods such as IR, H¹ and C¹³ NMR, mass spectroscopy and XRD for L₁ and L₂ single crystals. The results of analyzes made it possible to highlight the amid polydentate structure of the ligands. New catalysts *in situ*, containing five metals were prepared by drawing on metallo-enzymes (catecholase) taking into account several parameters. The study of the capacity of the amid complexes according to these parameters, showed that these are good catalysts to the oxidation reaction of DTBC. The use of the Michaelis-Menten model has shown two applications for the complexes: catalysis and inhibition of oxidation. The structure activity relationship also showed that the catalytic oxidation rate depends on the presence of metal ions.