

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي- برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Intitulé

**Synthèse, caractérisation et étude catalytique de quelques
imines dérivées de DHA**

Présenté Par :
Lammache Rahil
Kahil Noura
Le :2022

Jury de soutenance :

Président : khelladi Mohamed Redha	Pr	Université Mohamed El Bachir Elibrahimi
Encadreur : Tabti Salima	MCA	Université Mohamed El Bachir Elibrahimi
Examineur : Mehri Mouna	MCB	Université Mohamed El Bachir Elibrahimi

L'année universitaire : 2021-2022

Remerciements

Avant tout, je rends grâce à DIEU tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce mémoire.

Je remercie tout d'abord mon encadreur **TABTI. S** qui a énormément nous guider et aider à réaliser ce mémoire de fin d'étude.

Je remercie également les membres des jurer **Me khelladi Mohamed Redha** et **Melle Mehri Mouna**. D'avoir accepter à examiner notre modeste travail.

Un grand merci au responsable du laboratoire **Ziani Issam**.

A la fin, je tiens à remercie de fond du coeur ma famille et mes ami(e)s.

Dédicace

Je dédie mon travail à :

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères soeurs Imane, Silya, Sonya pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères, Karim, Nadjh pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

A mes amies : Merbouha et Asma.

KAHIL NOURA

Dédicace

*L'homme et la femme mon faiseur de succès, à ma mère Louiza et à mon père Abd Halim
. je te dédie mon premier travail, que Dieu te fasse une couronne sur ta tête, et que Dieu
prolonge ta vie. Je t'aime tellement.*

*A mes cher frères Ilyas, Mouhemed et ma soeur Oumaima tu es mon bras droit, sois près
de moi pour que la vie ne me brise pas.*

*A professeur Mme Tabti Salima, Merci pour vos efforts avec nous dans ce travaille, vous
étiez toujours une inspiration pour moi, que Dieu vous bénisse et fasse de vous une
source de dons aux étudiants.*

A mon cher fiance.

A toute ma famille

A mes amis : Romaiissa et Manal

Lammache Rahil

Sommaire

Liste des figure.....	I
Liste des schéma.....	II
Liste des tableaux.....	III
Introduction général	(1)

Chapitre I : Rappels Bibliographique

I-Généralité sur les bases de Schiff	(4)
I-1- Historique	(4)
I-2-Définition des bases de Schiff	(4)
I-3- Définition des ligands	(4)
I-4-Synthèse des bases de Schiff.....	(5)
I-5-Classication des ligands base de Schiff	(6)
I -5-Base de Schiff monodenté	(6)
I-5-2 . Base de Schiff bidenté	(7)
I-5-3 - Base de Schiff tridentate	(7)
I -5-4 - Base de Schiff tétradenté	(7)
I.5-5- Base de Schiff polydentate	(8)
I-6 Applications des bases de Schiff	(8)
I-6 -1.Dans le domaine industrielle.....	(8)
6-1-1- Comme catalyseur	(8)
6- 1-2- Comme inhibiteur de corrosion	(8)
6-2-Dans le domaine médicale.....	(9)
II-1- Généralités sur l'acide déhydroacétique	(9)
II-2- Synthèse de l'acide déhydroacétique	(9)
II-3-Structure de l'acide dehydroacétique.....	(9)

Chapitre II : ETUDE CATALYTIQUE

INTRODUCTION.....	(13)
I-Etude catalytique.....	(13)
I-1- Activité catalytique.....	(13)
I-2- Vitesse de formation d'un produit.....	(13)
II-Oxydation du catéchol.....	(14)
II-1- Introduction.....	(14)
II-1-1- Définition de catalyseur.....	(15)
II-1-2- Définition de catéchol.....	(15)
II-1-3- Utilisation de catéchol.....	(16)
II-1-4- Définition de la quinone	(16)
II-1-5- Définition du catéchol oxydase.....	(17)
II-1-6- Propriété des Enzymes	(17)
II-1-7- Mécanisme enzymatique	(18)
II-1-8- Rappels bibliographique sur l'étude catalytique.....	(18)
Chapitre 3 :METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
INTRODUCTION	(21)
I- Les méthode de caractérisation-chimique.....	(21)
I-1- Chromatographie	(21)
I-1-1 Chromatographie sur couche mince (C.C.M).....	(21)
I-1-1-1 Principe de C.C.M.....	(21)
I-1-1-2 Technique expérimental.....	(21)
I-1-1-3 Rapport frontal.....	(22)
I-2- Spectroscopie.....	(22)
I-2-1- Spectroscopie d'absorption ultra violette(uv-vis).....	(22)
I-2-1-1 Domaine spectral	(23)
I-2-1-2- Principe	(23)
I-2-1-3- Lois d'absorption.....	(23)
I-2-1-3-Transition Electronique Des Compose Organique	(24)
I-2-2- SPECTOSCOPIE INFRA-ROUGE (IR).....	(25)
I-2-2-1- Principe.....	(25)

I-3-Point fusion (Pf).....	(26)
II. PARTIE EXPERIMENTALE.....	(27)
II-1- Les réactives et les produits utilisés.....	(27)
II-1-1- Matériels utilisés.....	(27)
II-1-2- Produits utilisés	(27)
II-1-3- Solvants utilisés	(27)
II-1-4- Réaction de ligand N1	(29)
II-1-5- Réaction de ligand N2	(29)
II-1-6- Mode opératoire	(29)
Chapitre IV : Résultats et Discussion	
IV- Introduction.....	(31)
IV-1- Mécanisme réactionnel	(31)
IV-1-1- Synthèse du ligand N1	(31)
IV-1-2- Synthèse le ligand N2	(31)
IV-2-Propriétés physico-chimiques des ligands N1 et N2	(32)
IV-3- Caractérisation des produits synthétisés par la spectrophotométrie UV-Vis	(33)
IV-4- Analyse spectral par spectroscopie infrarouge (IR)	
IV-6-Etude cinétique d'oxydation du catéchol en o-quinone en présence des complexes préparés in situ	(34)
IV-6-1- Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec N1	(36)
IV-6-2-Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec N2	(37)
IV-6-3- Effet de concentration pour l'activité catéchol dans le méthanol	(38)
IV-6-3- Effet de solvant	(39)
IV-Conclusion.....	(42)
Conclusion général.....	(43)
Références Biographique	(45)
Résumé.....	(51)

Liste des abréviations

DHA : Acide de déhydroacétique.

Tf: Température de fusion.

IR : Infra rouge.

CCM : chromatographie sur couche mince.

Rf : rapport frontal.

THF : Tétrahydrofurane.

DMF : Déhydroformamide.

ACN : Acétonitrile.

MeOH : Méthanol

EtOH : Éthanol

N1 : (E)-4-hydroxy-3-(2-thiophenylimino)ethyl)-6-methyl-2H-pyran-2-one.

N2: (E)-4-hydroxy-6-methyl-3-(1-(naphthalen-2-ylimino)ethyl)-2H-pyran-2-one.

Liste des Figure

Chapitre I :

- Figure I-1** -Structure générale d'une base de Schiff.....(4)
- Figure I-1**- Séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff.....(5)
- Figure I-3** - Mécanisme réactionnel de formation de base de Schiff.....(6)
- Figure I-4** -Base de Schiff monodentate.....(6)
- Figure I- 5**-Structures des base de Schiff bidentate type (NN, NO) donneurs.....(7)
- Figure I- 6**-Base de schiff tridenté.....(7)
- Figure I- 7** -Base de Schiff tétradentate.....(7)
- Figure I- 8** - Structure d'une base de Schiff polydentate.....(8)
- Figure I- 9**-Acide déhydroacétique-3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one.....(9)
- Figure I-10**- Schéma représentant les différentes voies de la synthèse de l'acide dehydroacétique.....(10)
- Figure I- 11**-Représentant les différentes structures possibles du. DHA.....(10)

Chapitre II:

- FigureII-1** -Structure chimique du catéchol et ses dérivés.....(15)
- Figure II-2**-Structure du catéchol et o-quinone.....(16)
- Figure II-3**- Structure chimique de quelques dérivés de la quinone.....(16)
- FigureII-4** - Réaction d'oxydation du catéchol.....(17)
- Figure II-5**-Cycle catalytique proposé du catéchol oxydase d'ipomoea batatas.....(18)

Chapitre III :

- FigureIII-1**- Appareil spectre uv-visible.....(22)
- FigureIII-2**- Transition électroniques rencontrées en chimie organique..... (25)
- Figure III-3**- Appareil INFRA-ROUGE (IR).....(25)
- Figure III-4** - Régin des infrarouges.....(26)

Figure III-4- Appareil flusiomètre.....(26)

Chapitre IV :

Figure IV-1- Spectre d'absorbance UV-visible du ligand N1..... (33)

Figure IV-2- Spectre d'absorbance UV-visible du ligand N2.....(33)

Figure IV-3- Spectre IR du ligand N1.....(34)

Figure IV-4- Spectre IR du ligand N2.....(35)

Figure IV- 5- Réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone.....(36)

Figure IV-6- Oxydation du catéchol en présence du complexe M/L (0.15 / 0.15) dans le méthanol pour ligand N1(37)

Figure IV-7- Oxydation du catéchol en présence de complexe (N2 /M) (0.15-0.15) dans le méthanol.....(38)

Figure IV-8 -Effet de concentration de l'oxydation du catéchol en O-quinone en présence de (N2/CuCl₂) dans le MeOH.....(39)

Figure IV-9- Oxydation du catéchol avec N2 avec déférent sel métallique dans le solvant ACN.....(40)

Figure IV-10- Oxydation du catéchol avec N2 avec déférent sel métallique dans le solvant DMF.....(40)

Figure IV-11- Oxydation du catéchol avec N2 avec déférent sel métallique dans le solvant THF.....(40)

Figure IV-12- Oxydation du catéchol avec N2 avec déférent sel métallique dans le solvant MeOH.....(40)

Figure IV-13- Oxydation du catéchol avec N2 avec le meilleur sel métallique dans le Solvant MeOH ,THF,ACN,DMF.....(41)

Liste des schémas

Schéma III-1- Domaines d'absorption de l'uv-visible.....(23)

Schéma IV-1- Mécanisme réactionnel de synthèse le ligand N1.....(31)

Schéma IV-2- Mécanisme réactionnel de synthèse le ligand N2.....(32)

Liste des tableaux

Tableau III-1- Produits utilises.....(27)

Tableau III-2- Solvants utilises.....(28)

Tableau IV.1- Propriétés Des Composés Synthétisés.....(32)

Tableau IV-2- Bands d'absorption du ligand N1 et N2.....(35)

Tableau IV-3- Vitesse de l'oxydation du catéchol avec les ligands (0.15ml ligands/ 0.15ml sel).....(37)

Tableau IV-4 - Vitesse de l'oxydation du catéchol avec les ligands N2 (0.15L/0.15M), (0.3M/0.15L)et(0.3L/0.15M) avec CuCl₂.....(38)

Tableau IV-5- Vitesse de oxydation du ligand N2 avec CuCl₂ du catéchol à diffents solvant.....(41)

Introduction générale

Les bases de Schiff constituent un domaine de recherche en plein essor du fait du rôle important qu'elles aient jouées dans le développement de la chimie de coordination.

Ces derniers sont attirés l'attention de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, que ce soit sur le plan universitaire ou industriel. Cela peut être associé essentiellement à l'importance et à la diversité des applications de ce type de composés. [1]

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde, comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. [2]

Ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse et à la caractérisation des ligands bases de Schiff. [3] les ligands bases de Schiff occupent une place importante dans le domaine de la chimie organique, médical et pharmaceutique. Elles sont considérées comme étant les composés organiques les plus convoités en raison de leurs usages, notamment comme pigments et colorants, catalyseurs, intermédiaires en synthèse organique et en qualité de polymères stabilisateur. [4]

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation des ligands N1 ((E)-4-hydroxy-3-(2-thiophényl)imino)ethyl)-6-methyl-2H-pyran-2-one) et N2 ((E)-4-hydroxy-6-methyl-3-(1-(naphthalen-2-yl)imino)ethyl)-2H-pyran-2-one).

Notre étude cible également la capacité de ces ligands à catalyser la réaction de l'oxydation du catéchol en *o*-quinone en présence d'oxygène de l'air pour prouver leurs efficacités inhibitrices par mode cinétique .

le but de cette étude est de chercher le meilleur catalyseur pour mimer l'activité catalytiques de l'enzyme (catecholase), l'étude cinétique de l'oxydation du catéchol a montré que certains complexe formés in situ sont de bon catalyseurs.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre on présentera un rappel bibliographique sur les ligands base de Schiff et leurs classifications et applications . ainsi qu'une mise au point sur l'acide déhydroacétique (DHA).

Dans Le deuxième chapitre on présente un aperçu bibliographique sur l'étude catalytique Le troisième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales et les modes opératoires de la synthèse , puis on passe aux techniques de caractérisation habituelles ,en deuxième partie on donne les résultats trouvés par l'étude catalytique de l'oxydation du catéchol ou *O*-quinone en présence de nos ligands synthétisés comme catalyseurs.

le 4^{ème} chapitre porte sur la discussion des résultats obtenus.

Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I

Rappels Bibliographiques

I) Généralités sur les bases de Schiff

I-1) Historique :

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff[5] . ou **Joseph Schiff** (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés[6] par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone . [7]

I-2) Définition des bases de Schiff :

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde, comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle..[2]

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R^1R^2C=NR^3$, où R est un radical. La base de Schiff est le synonyme d'azométhine.

Les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyles et les ions des métaux de transitions Zn, Cu, Cd, Ni, Co...etc.[1]

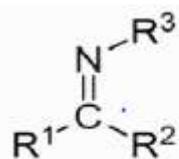


Figure 1 : Structure générale d'une base de Schiff. . [2]

I-3) Définition des ligands :

Les molécules ou atomes qui entourent l'atome central sont appelées des ligands (aussi appelés coordinats). Ces derniers sont connectés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome ou des ions moléculaires [8] on appelle ligand uni dente celui fixé en un seule point a l'ion métallique les ions possèdent de ou plusieurs atomes donneurs sont susceptible de former

deux, trois ou quatre liaisons de coordinations .des ligands peuvent être des molécules neutre comme l'eau et l'ammoniac, des molécules compliquées ou chargées (organique ou inorganique) des halogénures (F, Cl, Br, I) et selon le nombre de doublets qu'il peut fournir à l'ion central, le ligand est dit :

1. Monodentate : un seul doublet libre.
2. Bidentate : deux doublets libres.
3. Polydentates : plusieurs doublets libres [9].

I-4) Synthèse des bases de Schiff:

La formation des bases de Schiff à partir d'un aldéhyde ou une cétone est comme suit :

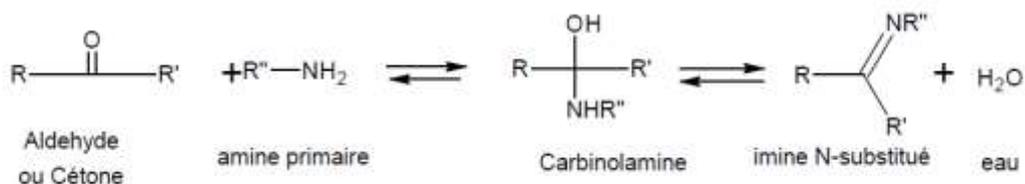


Figure 2 : La séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff

Ainsi, on peut noter plusieurs chemins réactionnels permettant d'accéder à ce type de composé. En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau dumilieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff[10]. la première étape consiste en une addition nucléophile d'une amine primaire sur la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone, suivie d'un transfert de proton entre l'azote et l'oxygène conduisant à un carbinolamine. La protonation de l'atome d'oxygène de cette dernière transforme l'hydroxyle (-OH) en un bon groupement partant (-OH₂⁺) qui peut être éliminé par le basculement du doublet électronique libre de l'azote. L'ion iminium ainsi formé conduit à l'imine par simple déprotonation [11].

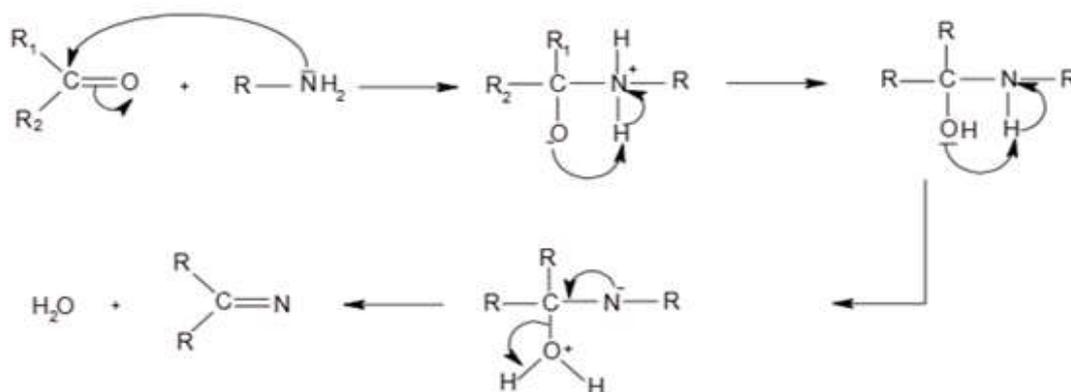


Figure I-3 : Mécanisme réactionnel de formation de base de Schiff [12].

Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration.

I-5- Classification des ligands de base de Schiff :

Les bases de Schiff sont généralement des ligands mono, bi, tri, tétra, pentadentés et polydentés selon le nombre de site de coordination avec l'ion métallique [6].

I.5.1 . Base de Schiff mono denté:

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique,

elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison Cette [13] base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de méthylamine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation [2].

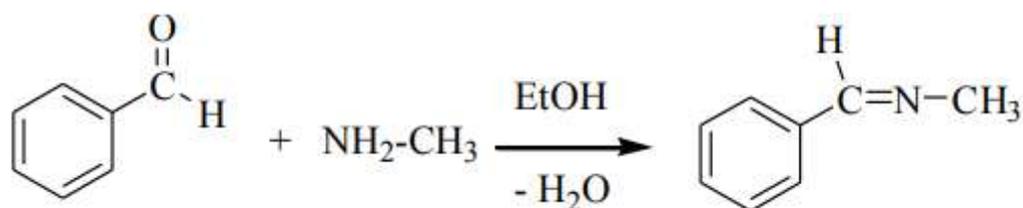


Figure I-4: Base de Schiff monodentate [14].

I.5.2 .Base de Schiff bidenté :

Ces bases de Schiff ont deux atomes donneurs en général : (N, N), (O, O) ou bien (N,O)[13].

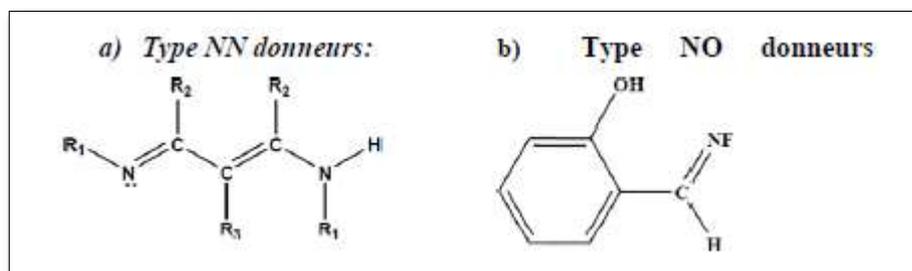


Figure I-5 : Structures des base de Schiff bidentate type (NN, NO) donneurs [14].

I.5.3 . Base de Schiff tridentate :

les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [15].

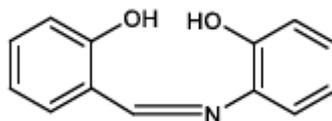


Figure I-6 : Base de schiff tridenté

I .5.4 . Base de Schiff tétradenté :

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à chélater les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives [2].

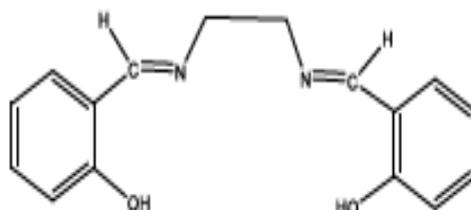


Figure I- 7: Base de Schiff tétradentate [15] .

I.5.5. Base de Schiff polydentate :

Des ligands à plusieurs dents, qui possèdent plusieurs sites de fixation.

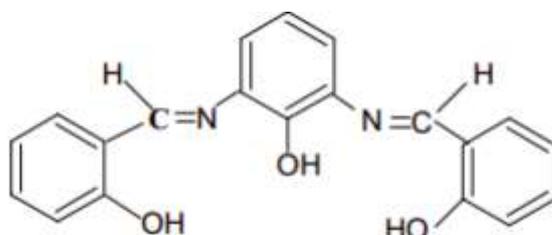


Figure I-8: Structure d'une base de Schiff polydentate [4].

I-6- Applications des bases de Schiff :

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont accordé une grande importance à la synthèse et la caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques, en vue d'une application dans différents domaines de la chimie, à savoir : la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que l'activité biologique comme agents antibactériens et antifongiques . Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle du laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées également à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche.[16]

I-6 -1-Dans le domaine industrielle

6- 1-1- Comme catalyse :

Les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition.(L'électroréduction de O₂ en H₂O, L'époxydation des oléfines.....) [17].

6- 1-2- Comme inhibiteur de corrosion :

De nombreuses études récemment réalisées sur les bases de *Schiff* ont mis en exergue pour ces systèmes, d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion, vis-à-vis de matériaux divers tels, l'acier, le cuivre, l'aluminium et le zinc [18].

6-2- Dans le domaine médical :

Vu l'importance des nombreuses propriétés des bases de Schiff et leurs complexes en médecine, Il a été observé que l'activité biologique des bases de Schiff augmente ou diminue avec la chélation des ions métalliques.

Des dérivées des complexes bases de Schiff issues de cobalt (II), de nickel (II) et de cuivre (II) ont montré une activité antibactérienne puissante contre le *Staphylococcus* et une activité antifongiques contre l'*Aspergillus Niger* et l'*Aspergillus flavus*.**[19]**

II-1- Généralités sue l'acide déhydroacétique

L'acide déhydroacétique (DHA) figure (I.1) est un composé organique hétérocyclique oxygéné à six chaînons, dérivé de la 2-pyrone. De formule générale $C_8H_8O_4$, son nom selon l'IUPAC est le 3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-pyran-2-one. Il est issu des sources naturelles et il a été obtenu pour la première fois par chauffage de l'acétoacétate d'éthyle**(1)**

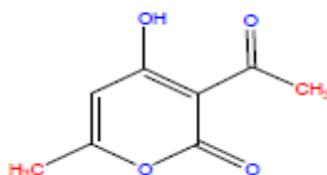


Figure I-9: Acide déhydroacétique [-3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one] **[20]**.

La chimie de l'acide déhydroacétique a été largement étudiée comme matière première pour la synthèse des produits naturels. Ce composé qui a été isolé à partir de sources naturelles joue un rôle important dans la synthèse organique. Il est utilisé dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels à large spectre d'application.

Il est à noter que les travaux relatifs à l'action des réactifs nucléophiles sur l'acidedéhydroacétique se sont multipliés au cours de ces dernières années **(1)**

II-2- Synthèse de l'acide déhydroacétique :

L'acide déhydroacétique est un composé monocyclique à six chaînons renfermant un atome d'oxygène.:-

a- à la polymérisation de quatre molécules de cétènes.

b- ou à une déshydratation de l'acide 2,4-diacétyl-3-oxo-butanoïque.

c- ou éventuellement à la condensation de l'acide de deux molécules de l'acétoacétate d'éthyle (en utilisant un catalyseur), et c'est la voie la plus utilisée ; mais en utilisant un acide comme catalyseur, l'auto condensation donne le : 4,6-diméthyl-2H-pyran-2-one-5-acide [10].

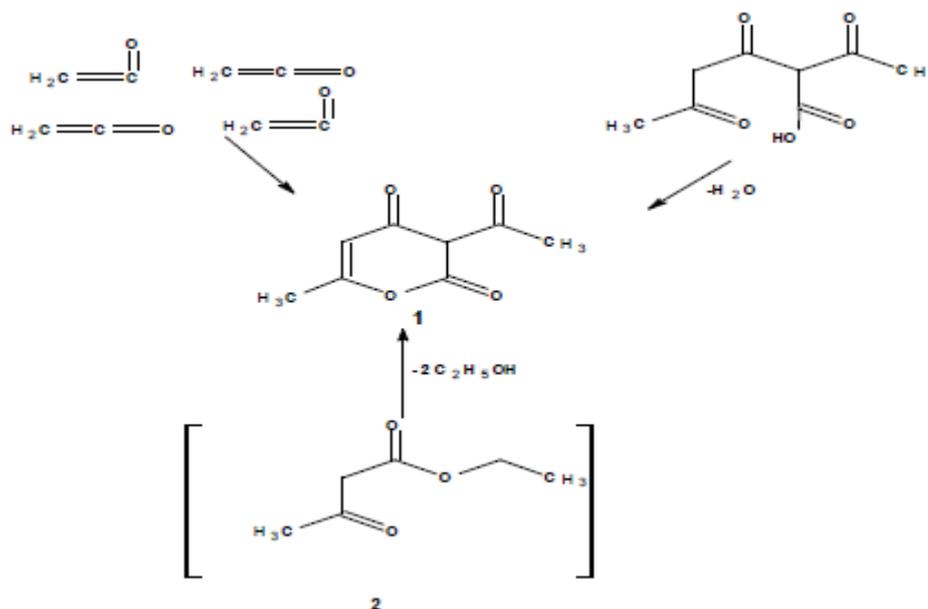


Figure I-10: Schéma représentant les différentes voies de la synthèse de l'acide dehydroacétique [10].

II-3- Structure de l'acide dehydroacétique :

La structure (1) ou 3-acétyl-6-méthyl-2,4-dione-5-dihydropyran a été suggérée depuis longtemps par FEIST. On observe la position privilégiée de l'hydrogène en position 3 qui est entre trois groupements carbonyles permet envisager trois énolisations possibles : 1a, 1b, 1c, les protons des hydroxydes peuvent alors s'ioniser et donner Composé un caractère acide, d'où son nom courant.

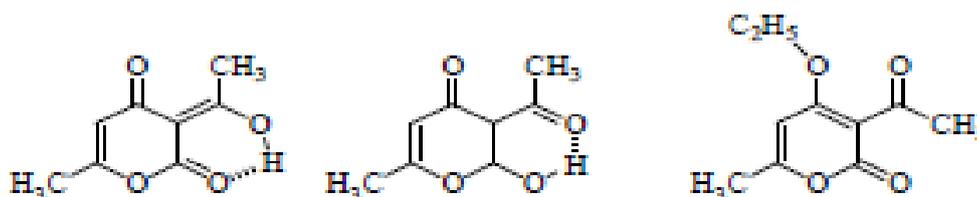
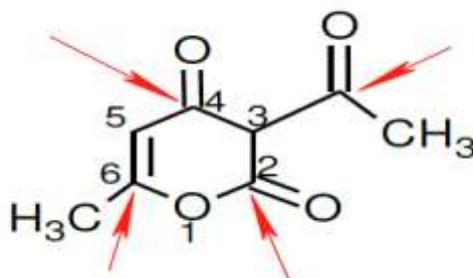


Figure I-11: Représentant les différentes structures possibles du. DHA [21].

La forme 1a montre bien la position privilégiée de l'hydrogène en position 3, dont l'énolisation avec les trois carbonyles voisins, conduit théoriquement aux trois autres

formes. L'existence de ces structures qui se convertissent l'une dans l'autre et que ne différencie que par la position d'un hydrogène et la répartition électronique, illustre bien le phénomène connu sous le nom de prototropie. La structure prédominante a été possible grâce aux résultats spectroscopiques réalisés en RMN, IR, et UV-Visible. En effet, celles-ci ont prouvé sans ambiguïté que l'acide dehydroacétique possède la structure d'une 3-acétyl-4-Hydroxy-6méthyl-2-pyrone(1). Cette dernière structure, présente plusieurs sites d'attaque nucléophile:



Le carbonyle du groupement acétyle de la chaîne latérale en position 3 ; le carbone qui porte la double liaison en position 6 ; le carbonyle de la fonction lactone situé en position 2 et enfin le carbone du groupement carbonyle en position 4 [22].

Chapitre II

Etude catalytique

Introduction:

La catalyse est un phénomène connu depuis des temps très anciens, mais pas aussi sa théorie ou ses caractéristiques ; il joue aujourd'hui un rôle fondamental dans la fabrication de la grande majorité des produits chimiques utilisés par notre société. Le terme catalyse, proposé en 1835 par Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), vient des mots grecs kata signifiant descendre et lyein signifiant relâcher. Berzelius écrivait que par le terme catalyse, il entendait « la propriété d'exercer sur d'autres corps une action très différente de l'affinité chimique. Au moyen de cette action, ils produisent la décomposition dans les corps, et forment de nouveaux composés dans la composition desquels ils n'entrent pas » (Berzelius, 1835) [23].

I-Etude catalytique:**I-1 Activité catalytique :**

L'activité catalytique représente l'efficacité d'un catalyseur dans une réaction donnée. Cette activité peut être illustrée par différents moyens tels que la vitesse de formation du produit, la concentration d'activité catalytique, l'activité catalytique spécifique ou le nombre de rotations du catalyseur par unité de temps Turnover [24].

I-2- Vitesse de formation d'un produit :

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

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

La variation de l'absorbance est proportionnelle à la concentration en produit formé dans le milieu réactionnel, elle est définie par la loi de Beer-lambert 1:

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

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

La vitesse de la réaction est définie par l'équation suivant et s'exprime en mol/l/s. [25]

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

II-Oxydation du catéchol

II-1- Introduction :

L'oxydation des phénols en quinones a fait l'objet de nombreuses études, et elle présente un intérêt industriel, car diverses quinones sont utilisées comme intermédiaires dans la synthèse de matières organiques fines telles que des médicaments, des vitamines et arômes de parfum, en raison de l'importance des quinones dans la vie humaine et de la forte réactivité des quinones, substantielle des recherches sur la chimie et la toxicologie de ces composés ont eu lieu . Les deux types les plus courants des quinones sont les ortho- et para-quinones. Les ortho-quinones sont les produits de l'oxydation des catéchols. Cette oxydation est souvent effectuées sur des métalloprotéines contenant du cuivre, comme la catéchol oxydase, qui catalyse la oxydation des diphénoles en quinones correspondantes [26].

II-1-1- Définition de catalyseur :

Un catalyseur est une substance chimique capable d'exercer un effet accélérateur et un effet d'orientation sur une transformation chimique thermodynamiquement possible, le catalyseur doit se retrouver inaltéré à la fin de la réaction, il n'intervient pas dans le bilan réactionnel mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associés aux réactifs sous forme d'intermédiaire réactionnel. La loi de vitesse tient compte de sa concentration ou des

sites actifs qu'il présente. [27]

II-1-2- Définition de la catalyse :

La catalyse est le phénomène au cours duquel agit le catalyseur. On distingue généralement trois types de catalyse :

La catalyse enzymatique : lorsque le catalyseur en question est une enzyme.

La catalyse homogène : lorsque le catalyseur appartient à la même phase que le milieu réactionnel.

La catalyse hétérogène : lorsque le catalyseur et le milieu réactionnel ne sont pas dans la même phase (le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel), généralement le catalyseur est un solide alors que le milieu réactionnel est liquide ou gazeux. Dans ce cas la réaction se déroule à la surface du catalyseur; elle est d'autant plus rapide que la surface de contact du catalyseur avec les réactifs est importante. Dans l'industrie pour augmenter la surface du catalyseur, on l'utilise sous forme très divisée. [27]

II-1-2- Définition du catéchol :

Le catéchol est un composé organique aromatique qui a deux groupements phénoliques adjacents, se trouvant généralement dans les plantes et fruits, joue le rôle d'un antioxydant [28].

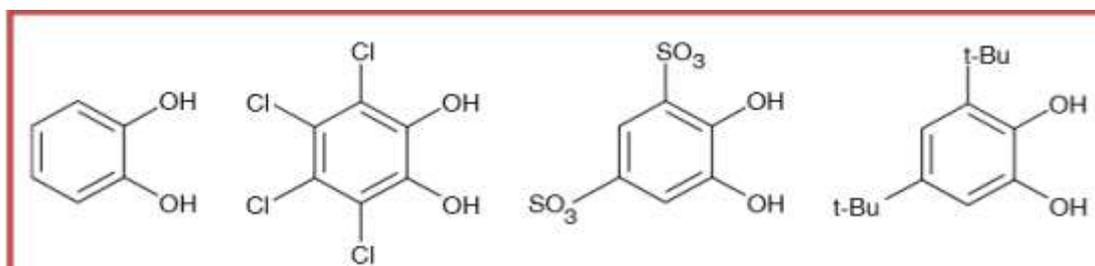


Figure II-1: Structure chimique du catéchol et ses dérivés. [21]

L'oxydation des catéchols est une réaction importante qui a trouvé des applications dans plusieurs domaines. [29]

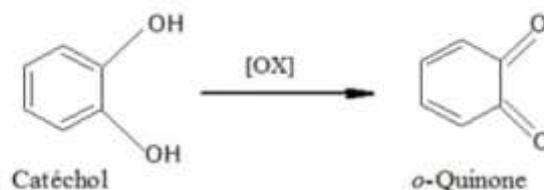


Figure II-2: structure du catéchol et o-quinone

II-1-3- Utilisation de catéchol :

Environ 50% est utilisé comme produit de départ pour les insecticides, 35 à 40% pour les parfums médicaments et 10-15% pour les inhibiteurs de polymérisation et autres produits chimiques. Catéchol il a également été utilisé comme : antiseptique, colorants, galvanoplastie, encres spéciales, antioxydants stabilisants à la lumière en synthèse organique. [30]

II-1-3-Définition de la quinone :

La quinone, appelée aussi cyclo hexadièndione, est un composé organique aromatique qui a deux groupement carbonyles en position ortho (o-quinone) ou en position para (p-quinone). La quinone est obtenue par oxydation de 1,2-benzediol (catéchol) ou 1,4-benzediol. [31]

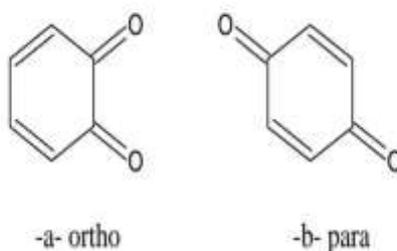


Figure II-3: Structure chimique de quelques dérivés de la quinone. [21]

II-1-4-Définition du catéchol oxydase :

La catéchol oxydase est une enzyme du cuivre de type 3 habituellement rencontrée dans les tissus végétaux et chez certains insectes et crustacés. Il catalyse la conversion d'un grand nombre de catéchols en o-benzoquinones respectives, qui s'autopolymérisent ensuite, entraînant la formation de mélanine, un pigment sombre censé protéger un tissu endommagé contre les agents pathogènes. Après le rapport de la structure cristalline aux rayons X de la catéchol oxydase quelques années plus tôt, un grand nombre de publications consacrées à la modélisation biomimétique de son site actif sont apparues dans la littérature. Cette revue critique aborde longuement les modèles de synthèse de cette enzyme, avec un accent particulier sur les différentes approches utilisées dans la littérature pour étudier le mécanisme de l'oxydation catalytique du substrat (catéchol) par ces composés. [32]

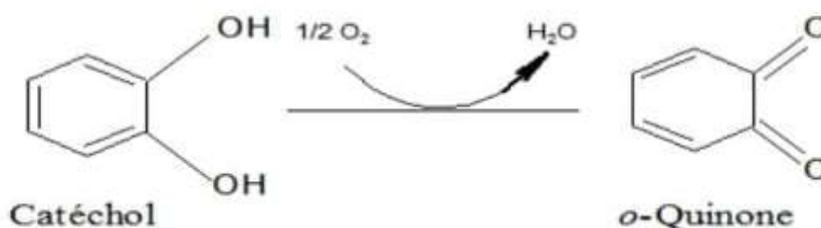


Figure II- 4: Réaction d'oxydation du catéchol [33]

II-1-4-Propriété des Enzymes :

Les enzymes sont des macromolécules de nature protéique. Elles jouent le rôle de catalyseurs biologiques qui ont la capacité d'accélérer les réactions chimiques dans les cellules vivantes sans être transformées. [34]

- **L'efficacité :** les enzymes accélèrent les réactions biochimiques en diminuant leur énergie d'activation et ne sont pas consommées au cours de la réaction, elles sont actives en faibles concentrations. Les réactions catalysées par des enzymes sont 106 à 10¹² fois plus rapides que les réactions non catalysées.
- **Spécificité :** Les enzymes présentent une spécificité pour leur substrat et pour la réaction qu'elles catalysent.
- **Site actif :** le grand pouvoir catalytique des enzymes vient du fait que les substrats sont liés à une région spécifique de l'enzyme appelée site actif.

II-1-7- Mécanisme enzymatique :

Le catéchol oxydase catalyse l'oxydation des o-diphénols (catéchols) aux o-quinones respectives par la réduction de quatre-électron de l'oxygène moléculaire en molécule d'eau.

Krebs et al ont proposé un mécanisme pour le processus catalytique, basé sur des données biochimiques spectroscopiques, comme représentées sur la Figure (II-5) : [35]

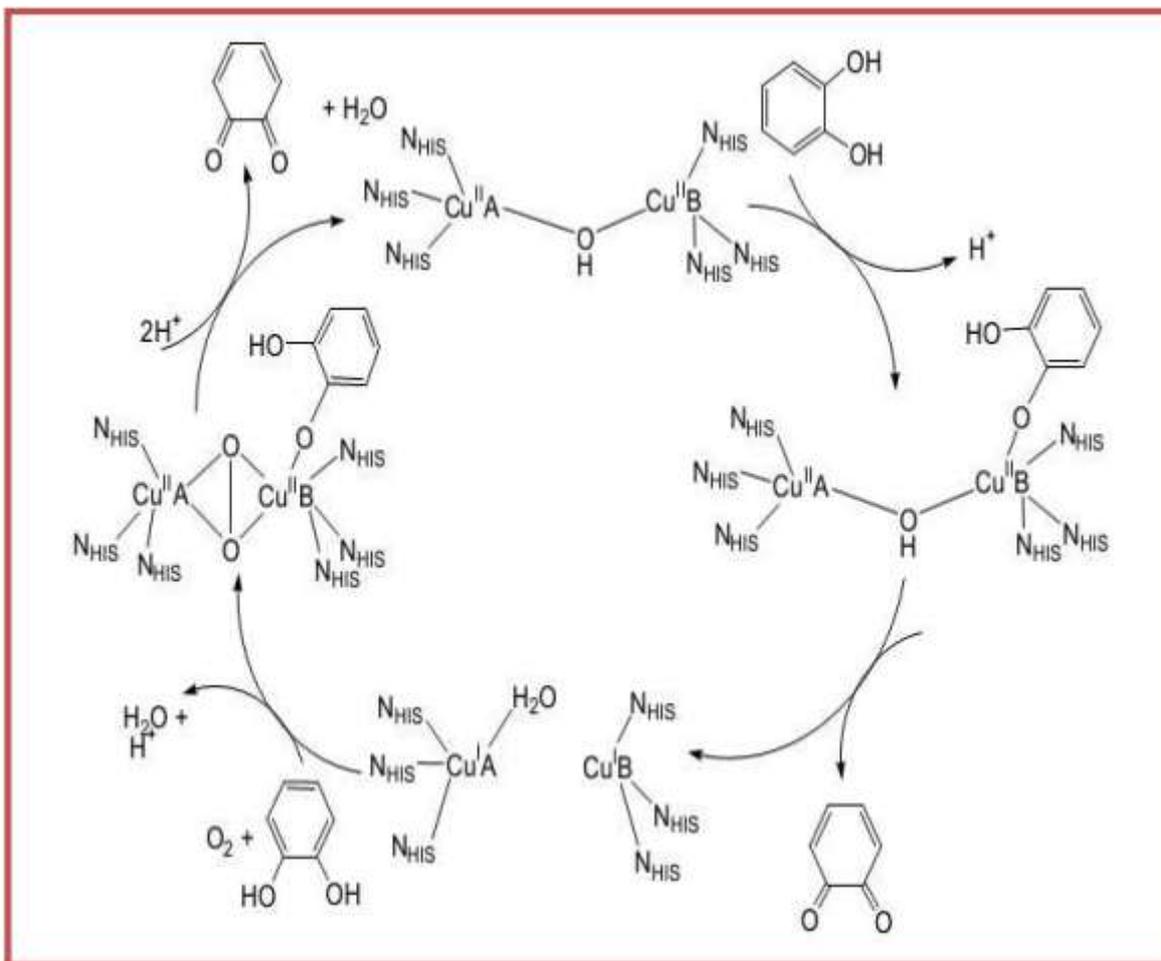


Figure II-5 : Cycle catalytique proposé du catéchol oxydase d'ipomoea batatas.

III- 8-Rappel Bibliographique sur l'étude Catalytique :

vous envoyez Plusieurs substrats dérivés du catéchol ont été utilisés dans la littérature En savoir plus sur le mécanisme de l'oxydase des enzymes. le but de ces études était de reproduire l'activité catécholase.

- **En 2015 THABTI.S** étudié la capacité catalytique des complexes de cuivre avec des ligands dérive de DHA à oxyder le catéchol et ils ont constaté que l'activité catalytique des complexes étudiés prépare in situ était affectée par différents paramètres : la nature du ligand, la concentration du ligand et propriété influence de solvant. [21]
- **En 2015A.DJ EDOUANI ET AL**,ont constaté les composés présentent une capacité variable à catalyser la réaction d'oxydation du catéchol en o- quinone dans les conditions ambiantes en utilisant l'oxygène de atmosphère comme oxydant.[36]
- **En 2018 RAHMOUNI .S ET AL .** étude évalué les possibilités des complexes formés in situ, entant que catalyseurs de la réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone en présence d'oxygène, en ajoutant des ligands bases de Schiff dérivés de l'acide déhydroacétique (DHA) aux sels métalliques. Les résultats obtenus montrent que les complexes catalysent l'oxydation du catéchol avec différents vitesse d'oxydation. [1]

Conclusion :

Pour trouver de nouveaux liens à contribuer avec des minéraux, nous avons préparé deux ligand N1 et N2. Dans ce travail, nous nous concentrons sur la recherche En utilisant ces ligands avec le métal Cu(II), les catécholases oxydativement Catéchol en o-quinone.

Chapitre III

Technique expérimentale

Introduction:

Dans ce chapitre on présenté les méthodes d'analyse utilise dans notre travail qui sont : spectroscopie UV-visible, spectroscopie infra rouge (IR) , chromatographie sur couche mince (CCM) ,point de Fusion.

I- Les méthode de caractérisation-chimique**I-1- Chromatographie sur couche mince (C.C.M)**

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor etShraiber) [37] La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique d'analyse qualitative. Elle a pour but de séparer les produits d'un mélange et permet d'identifier un composé, de vérifier sa pureté ou de suivre l'avancement d'une réaction en analysant des prélèvements successifs du milieu réaction- nel et mettre en évidence l'apparition des produits et/ou la disparition des réactifs. [38]

I-1-2 Principe de C.C.M

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse chimique consistant à séparer les constituants d'un mélange. Ce dernier est déposé sur une phase fixe étant étalée en une couche mince plane sur une lame de verre. Plongées dans un solvant qui grimpe par capillarité et entraînant avec lui chaque constituant à une vitesse qui lui est caractéristique.[39]

I-1-3 Technique expérimentale

Les principales étapes d'une chromatographie sur couche mince sont :

- a) Préparation de la plaque (activation par chauffage à l'étuve)
- b) Déposition des échantillons inconnus et des standards
- c) Préparation de l'éluant et de la cuve
- d) Éluion de la plaque
- e) Séchage de la plaque
- f) Révélation des taches (lampe U.V., iode ou réactifs chimiques spécifiques) [40]

I-1-3 Rapport frontal

C'est le phénomène d'éluion, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser. Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale (Rf) :

Rf= Distance entre centre de la tach du produit(h)/ Distance entre du front du solvant(H)

$$Rf = h / H$$

Chaque tache correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du Rf avec un témoin.[41]

I. 2 Méthodes Spectroscopies

I-2-1 Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible :

La spectrophotométrie UV-Vis est une des méthodes simples et rapides qui fournissent des informations sur la structure chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques de divers types de composés. C'est une méthode quantitative et qualitative de grande utilité pour les analyses chimiques. [42]

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse qualitative que quantitative.[43]



FigureII-1 : Appareil spectre uv-visible

I-2-2 Domaine spectral :

La région de l'ultra violet s'étend de 10 à 380 nm, le domaine du proche ultraviolet accessible aux appareils munis en quartz s'étend de 200 à 380 nm et celui de l'UV lointain au dessus de 200 nm.[44]

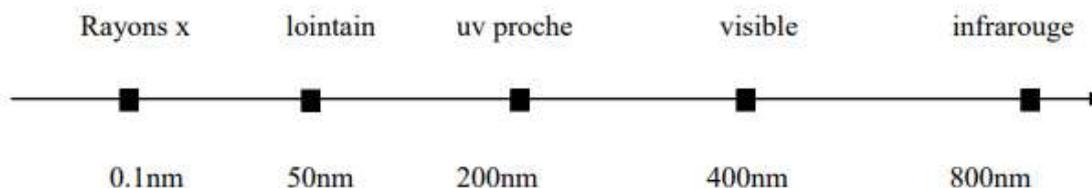


Schéma III-1 : Domaines d'absorption de l'uv-visible

I 2-1 principe :

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde.[45]

I-2-2 les lois d'absorption :

$$A = \log I_0/I = \epsilon l c$$

A : est l'absorbance

L : est la longueur du trajet

C : est la concentration

ϵ : est une constante pour un composé particulier à la longueur d'onde

Si ϵ et l sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité : la concentration et la sensibilité du détecteur. [46]

I-2-3 Transition électronique des composé organique :

Les absorptions caractéristiques correspondant à ces diverses transitions nous serviront de base de discussion pour les spectres ultraviolets.

1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante σ dans une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie.

2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, Cl. dans une OM σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.

3. Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM anti liante π^* . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle.

4. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituant hétéroatomiques.

6. Transition $d \rightarrow d$

Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques

simples. De nombreux sels inorganiques, comportant des électrons engagés dans des orbitales moléculaires d , conduisent à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible, responsables de colorations[47]

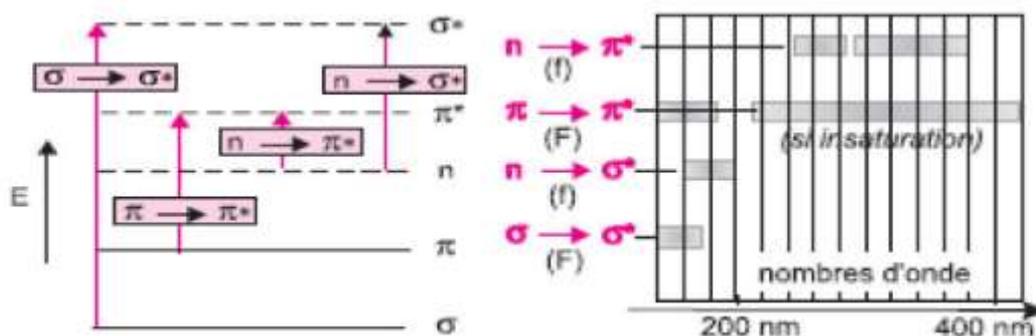


Figure III-2 : transition électroniques rencontrées en chimie organique.

I-2-Spectroscopie Infra-rouge (IR)

La spectroscopie IR est une méthode utilisée pour la détermination de la structure des composés organiques. La spectroscopie infrarouge traite de l'enregistrement de l'absorption des rayonnements dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. La position d'une absorption infrarouge donnée est exprimée en termes de longueur d'onde (en micron μ) ou plus communément en termes de nombre d'onde ν en cm^{-1} puisqu'il est directement proportionnel à l'énergie. [48]



Figure III-3: Appareil INFRA-ROUGE (IR)

I-2-1 Principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [49]. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre $12\,800\text{ cm}^{-1}$ et 10 cm^{-1} . La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR), qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ($2,5\ \mu\text{m}$ à $25\ \mu\text{m}$).

Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions. [50]

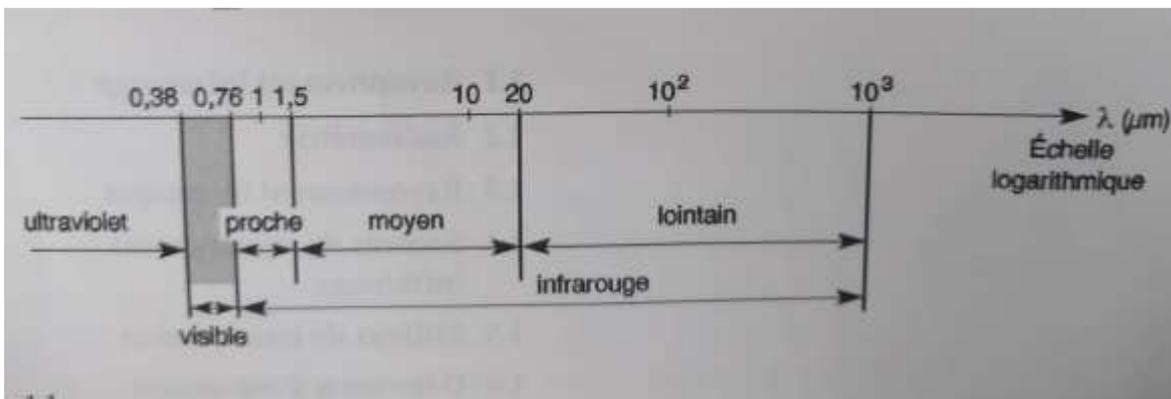


Figure III-4 : Région des infrarouges [51]

I-3 Point fusion (Pf) :

La prise du point de fusion d'un solide utilisant un appareil banc Kofler, est la mesure de sa température de fusion, c'est une méthode rapide et simple à mettre en œuvre. C'est pourquoi cette mesure est un critère de pureté très répandu au laboratoire. En effet, un produit pur présente un point de fusion bien net : la transition solide-liquide a lieu sur un intervalle de moins de un degré [52].



Figure III-5 : Appareil fusiomètre.

2- Partie expérimentale**2-1-Matériels utilisés :**

Ballon – Réfrigrent – Cristalliseur – bain de sable – Eprouvette graduée – b cher – papier Filtre – Barreau magnétique – thermomètre – agitateur magnétique – Balance  lectrique – Rota vapeur – chauffe ballon – pipette pasteur - plaque CCM.

2-2- Produits utilisés :

Dans ce travail nous avons utilisé les réactifs suivants :

Tableau III-1: les produits utilisés

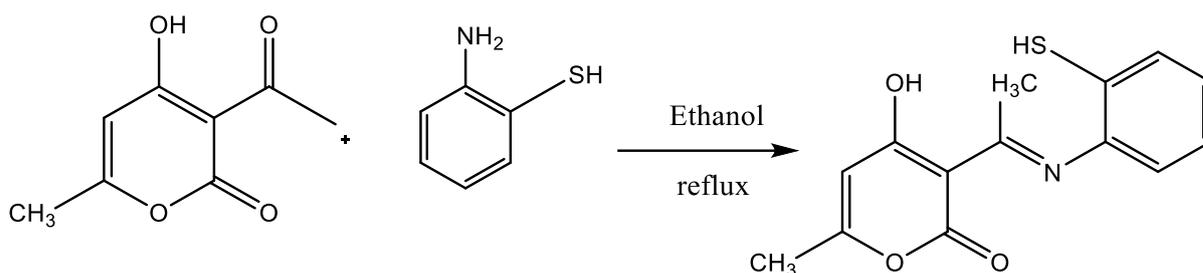
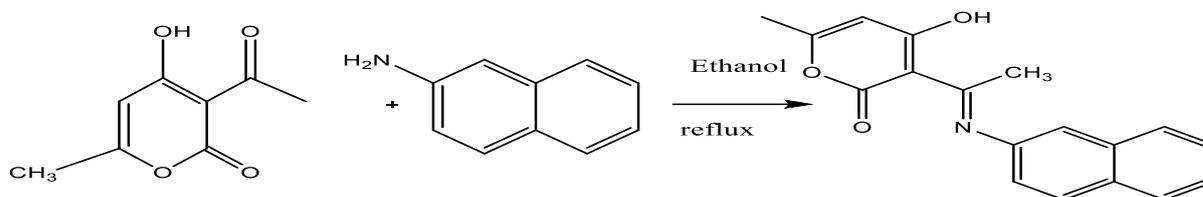
Nom	La formule brute	Masse molaire(g/mol)	Aspect et couleur	Tf (C�)
DHA	C ₈ H ₈ O ₄	168	Poudre blanc	109
2-Amino thiophenol	C ₆ H ₄ NS	125.19	Poudre jaune	234
Naphtil amine	C ₁₀ H ₉ N	143.185	Poudre violet	110.2
Catéchol	C ₈ H ₆ O ₂	110.11	Cristaux incolore	105

2-3- Les solvant utilisé :

Dans ce tableau nous avons présente les produits utilise :

Tableau III-2: Solvants utilisés

Nom	Famille	Formule brute	Masse Molaire	T° fusion	Masse volumique	T° ébullition	Solubilité dans eau	apparence
Methanol	Alcools	CH ₄ O	32.04g/mol	-98 C°	0.79 g.cm ⁻³	65 C°	Oui	Liquide incolore, d'odeur caractéristique
Ethanol	Alcools	C ₂ H ₆ O	46.02 g/mol	-114 C°	0.78 g.cm ⁻³	79 C°	Oui	Liquide incolore, d'odeur caractéristiques
Ether Diéthylique	éter	C ₄ H ₁₀ O	74.12 g/mol	-116 C°	0.71 g.cm ⁻³	35 C°	Oui	Liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristiques
Dicloro Méthane	Alcanes R-X	CH ₂ CL ₂	84.93 g/mol	-95 C°	1.33 g.cm ⁻³ a	40 C°	Oui	Liquide incolore, d'odeur caractéristique
TétraHydro Furane	éter	<u>C₄H₈O</u>	72,1057 <u>g/mol</u>	-108,5 C° ¹	0,89 g cm ⁻³	66 °C	oui	liquide incolore, d'odeur caractéristique ¹
Diméthylformamide		<u>C₃H₇N</u> <u>O</u>	73,0938 <u>g/mol</u>	-61 °C ¹		153 °C	oui	Liquide incolore à jaune, d'odeur caractéristique
Acétonitrile		<u>C₂H₃N</u>	41,0519 <u>g/mol</u>	-46 °C		82 °C	oui	Liquide incolore, d'odeur caractéristique

2-5- La réaction du synthèse ligand N1 :**2-6 - La réaction de ligand N2 :****2-7-Mode opératoire :**

Dans un ballon munie d'un réfrigérant, on fait réagir un mélange équimolaire de DHA(0.01mol,0.336g) et (0.01 mol,0.22g) de 2 amine Thio phénol et (0.01mol ,1.43g) pour naphtyl amine successivement à la fin de chaque réaction on filtrée le produit obtenu et on le lave plusieurs fois avec de l'Ethanol on laisse le produit à l'aire libre pour le séchage. Le suivé de la réaction par CCM, on utilisé déchloro méthan comme un éluant.

Chapitre IV

Résultats et discussion

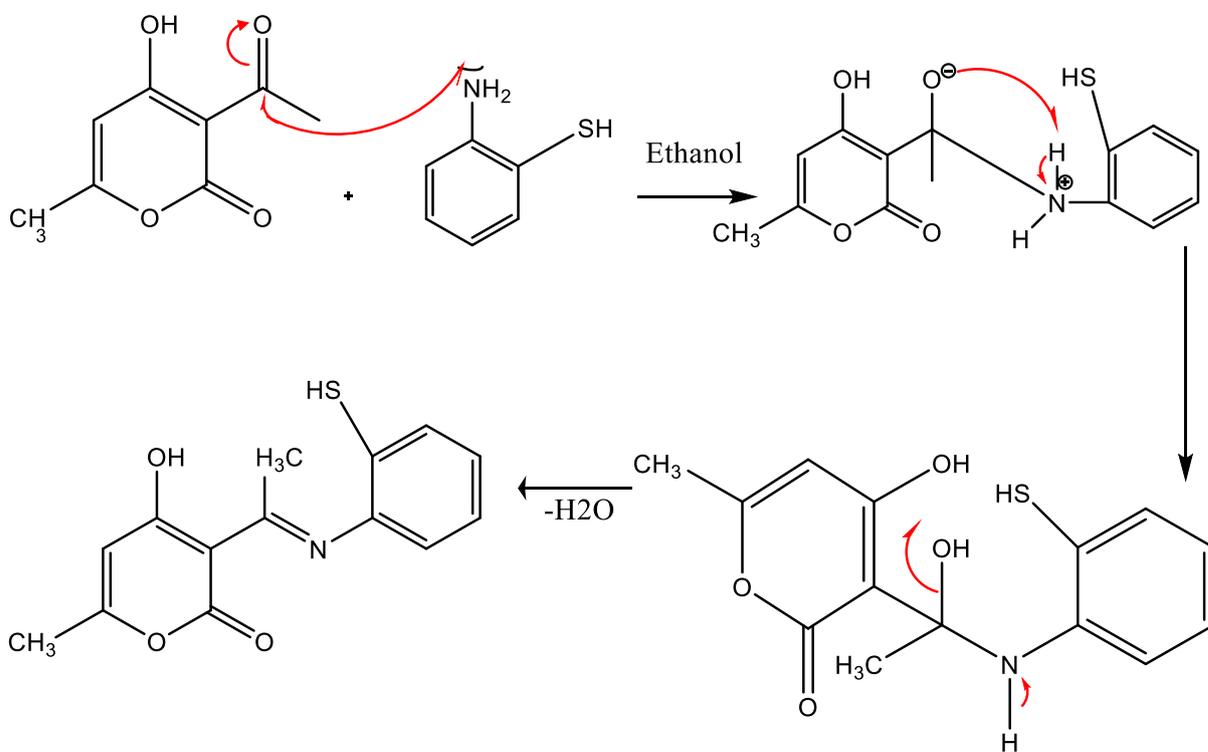
IV-Introduction :

Dans ce chapitre ,on va donné les mécanismes réactionnels de synthèse de nos produits suivi des résultats d'analyse (IR ,UV ,Rf ...) et leurs discussions on donne opris les résultats et les discussions trouvés pour l'étude catalytique .

IV-1- Mécanisme réactionnel de synthèse des ligands :

IV-1-1- Synthèse du ligand N1 : ((E)-4-hydroxy-3-(2-thiophényl)imino)ethyl)-6-methyl-2H-pyran-2-one).

Le mécanisme réactionnel de synthèse du ligand N1 est donne comme suit :



SchémaIV.1 : Mécanisme réactionnel de synthèse le ligand N1

IV-1-2- Synthèse du ligand N2 : ((E)-4-hydroxy-6-méthyl-3-(1-(naphthalen-2-ylimino)ethyl)-2H-pyran-2-one).

Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse du ligand base de Schiff est représenté ci-après : Schéma IV.2

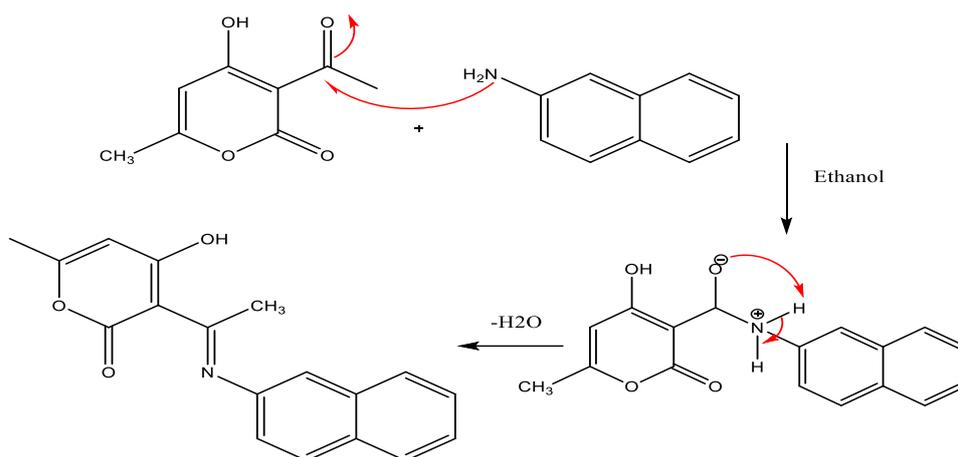


Schéma IV.2: Mécanisme réactionnel de synthèse du ligand N2

IV.2 Propriétés physico-chimiques des ligands N1 et N2 :

Les molécules synthétisées au cours de ce travail ont été caractérisées par les différentes techniques d'analyse physico-chimique et spectrales. Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques de nos Composés synthétisés.

Tableau IV.1 : Propriétés Des Composés Synthétisés.

composé	Formule brute	Masse Molaire (g/mol)	Rdt (%)	T de Fusion (Tf) (°C)	Rf	Aspect et couleur
N1	C₁₄H₁₃O₃NS	275 g/mol	23	295,5	0,22	poudre Jaune
N2	C₁₈H₁₅O₃N	293 g/mol	75	173	0,26	Poudre Gris

Dans le tableau, on remarque que le point de fusion des ligands synthétisés est supérieure à celui des produits de départ l'acide de hydro acétique qui est 109°C°.

IV.3 Caractérisation des produits synthétisés par la spectrophotométrie UV-Visible :

L'analyse par spectroscopie spectre UV-Vis présente les bandes d'absorption des ligands N1 et N2. Cette analyse a été effectuées dans des cuves en quartz de 1 cm entre 200_1100nm .Les résultats obtenus présentés dans les **Figures IV.1-IV.2** :

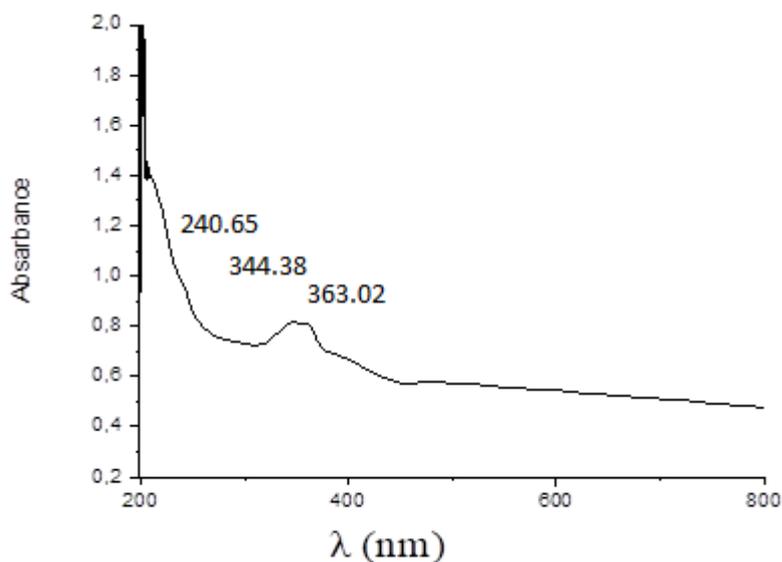


Figure IV-1 : spectre d'absorbance UV-visible du ligand N1

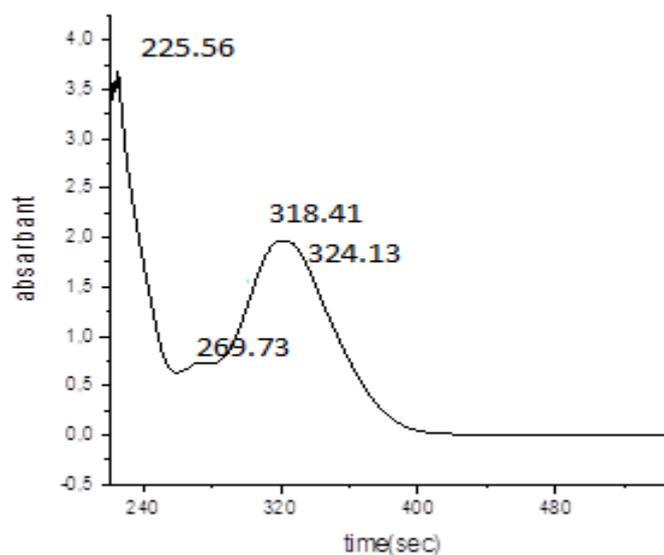


Figure IV-2 : spectre d'absorbance UV-visible du ligand N2

Le spectre UV-visible du premier ligand a montré l'apparition de deux principales bande ($\lambda_{\text{max}} = 363,02\text{nm}$) et ($\lambda_{\text{max}} = 344,38\text{nm}$) que l'on a attribué aux transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement (C=O), et trois faible épaulement la premier est enivrent ($458,66\text{nm}$), la deuxième est ($404,95\text{nm}$) que attribué aux transition (d-d) et un faible épaulement à ($240,65\text{nm}$) aux transition $n \rightarrow \pi^*$.

Le spectre UV-visible de ligand N2 présente deux bande qui sont attribuées à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement (C=C) pour ($\lambda_{\text{max}} = 225,56\text{nm}$) et ($\lambda_{\text{max}} = 269,73\text{nm}$) indiquant la présence du noyau benzénique et deux bande qui sont attribuées à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement azométhyne (C=N) pour ($\lambda = 318,41\text{nm}$), ($\lambda = 324,13\text{nm}$).

IV-4- Analyse spectral par spectroscopie infrarouge (IR) :

Les principales bandes de vibration sont présentés dans le tableau II.3 ci-après. Les vibrations sélectionnées dans le tableau sont les plus importantes, il s'agit des vibrations d'élongation des groupements fonctionnels constituant les structures moléculaires.

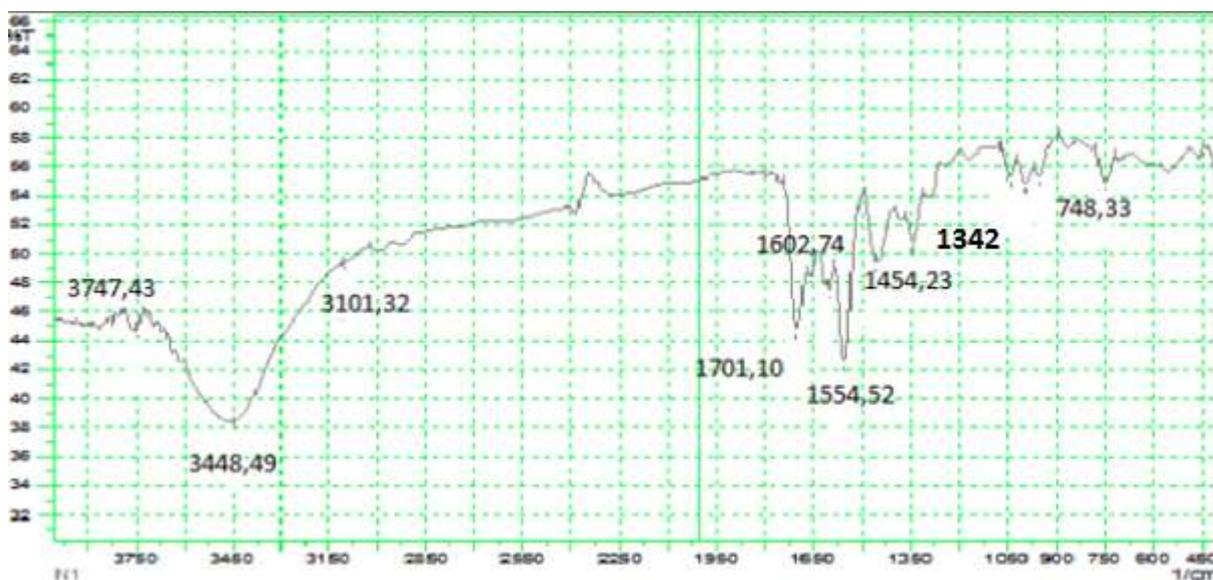


Figure IV-3 : Spectre IR du ligand N1

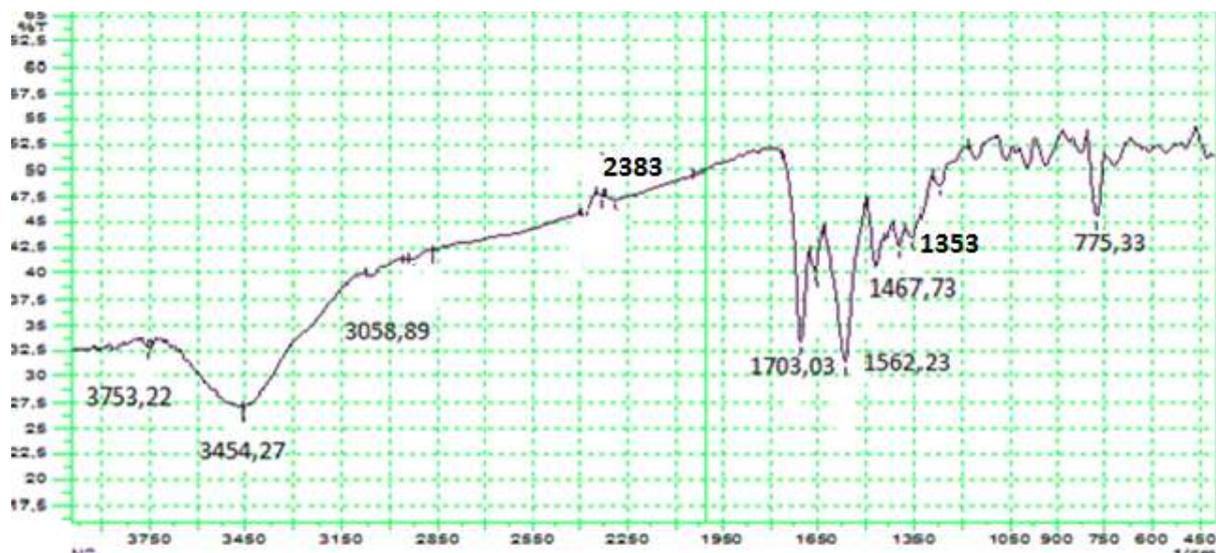


Figure IV-4 :Spectre IR du ligand N2

Tableau IV-3 : Bandes d’absorption caractéristiques du ligand N1 et N2.

Composé	Nombre d’onde $\nu(\text{cm}^{-1})$								
	O-H Libre	O-H alcool	C-H Arm	S-H	C = O	C=N	C =C	C-O-C	C-S
N1	3448	3747	3101	1271	1701	1554	1454	1342	748.33
N2	3454	3753	3058	-	1703	1562	1467	1353	-

Les spectres infrarouge (Figure.IV-4, IV-5) des ligands N1et N2., représente une bande large dans la région 3747-3753 cm-1 correspondante aux groupements hydroxyle (O-H)_{libre} due à la liaison Hydrogène inter moléculaire. Et une bande fine dans l’intervalle 3440-3460 cm⁻¹ qui est attribuée à la vibration des groupements hydroxyle (O-H) du cycle phénolique. Une bande faible d’intensité située à (3058,3101) cm⁻¹ indique la présence de la liaison (C-H) du cycle aromatique.

une bande fort dans la région (1650-1705cm⁻¹) indique le groupement carbonyle(C=O), (1450-1470cm⁻¹) est attribuée à la fonction (C=C) du cycle aromatique.

Les bandes de vibration des groupements imines (C=N) peuvent apparaître à 1562cm^{-1} et 1554cm^{-1} , il existe une bande à l'intervalle ($1340\text{-}1360\text{cm}^{-1}$) qui est assigné à la fonction (C-O-C) de cycle pyranique . une bande forte située à 1271 cm^{-1} qui est assigné à la fonction (S-H) du ligand N1. Une autre bande intense au voisinage de 784.33 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation (C-S).

IV-6-Etude cinétique d'oxydation du catéchol en o-quinone en présence des complexes préparés in situ :

Le but de cette étude est de tester les potentialités du cuivre préparés in situ en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone en présence de l'oxygène de l'air.

La progression de la réaction d'oxydation du catéchol est suivie de manière pratique en surveillant l'augmentation de d'absorbance de l'o-quinone à l'aide d'un spectrophotomètre (U-Vis) dans intervalle 380 et 400 (domaine d'absorbance de O-quinone).(29) à température ambiante.

Les complexes sont préparés in-situ, en mélangeant successivement un mélange équimolaire M/L de concentration (2×10^{-2}) et une solution du catéchol (10^{-1}M) dans le méthanol, les sels de cuivre utilisés sont ($\text{Cu}(\text{CHCOO})_2$, CuCl_2 , CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Une étude comparative a été faite dans d'autres solvants : Acétonitrile, DMF, THF, ACN.

La réaction de l'oxydation est donnée comme suit :

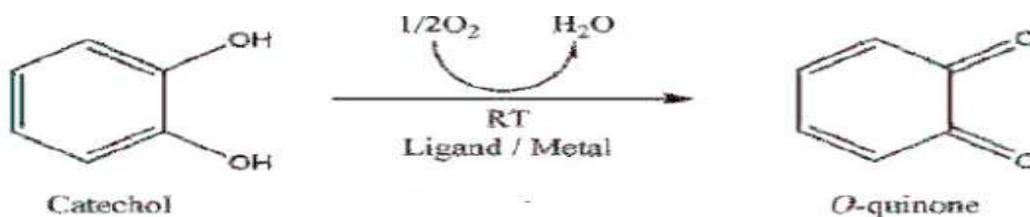


Figure IV- 5: Réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone. [33]

IV-6-1- Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec N1 :

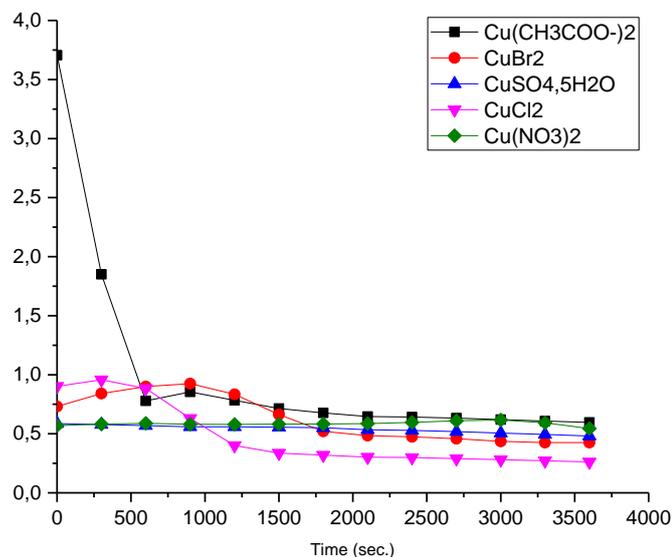


Figure IV-6: Oxydation du catéchol en présence du complexe M/L (0.15 / 0.15) dans le méthanol pour ligand N1 .

D'après les résultats présentés dans la figure VI-6, on remarque que l'absorbance dans tous ces sels commence par une valeur élevée puis elle diminue ce qui indique que l'oxydation du catéchol en o-quinone n'est pas meilleure dans ces conditions, sauf que pour le sel (Cu(NO₃)₂) elle est un peu stable jusqu'à plus d'une demi-heure puis augmente puis redescend.

Cette interprétation est confirmée par le calcul des valeurs des vitesses qui sont toutes négatives. (Tableau IV.3)

IV-6-2-Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec ligand N2 :

On mesure l'absorbance en fonction du temps des différents sels de cuivre :

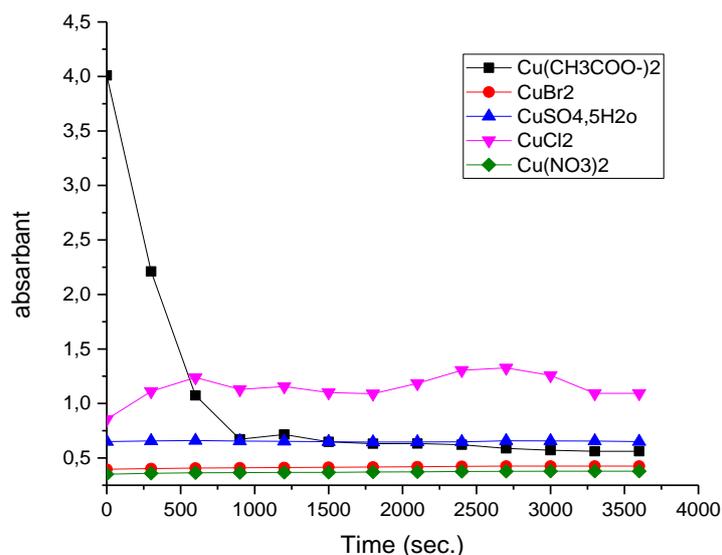


Figure IV-7: Oxydation du catéchol en présence du complexe (N2 /M) (0.15-0.15) dans le méthanol.

L’oxydation du catéchol en o-quinone en présence de la combinaison N2/M (0.15 /0.15) a donne des absorbances faible pour chaque ion (CH₃COO⁻, Br₂, SO₄⁻, NO₃²⁻) et une absorbance élevé pour le sel de chlorure, résultats sont confirmés par le calcul des valeurs de vitesse illustré dans le (**Tableau IV-3**), dont il apparait clairement que le sel de Cl à donnée une valeur meilleur par rapport aux autres, sur la base de ces résultats on continue l’étude l’effet de concentration eu présence de la combinaison N2/CuCL₂ .

Tableau IV-3 : Vitesse de l’oxydation du catéchol avec les ligands (0.15ml ligands/ 0.15ml sel)

Sel de cuivre	Cu(CH ₃ COO) ₂	Cu(Br ₂)	CuSO ₄ ·5H ₂ O	CuCl ₂	Cu(NO ₃) ₂
Vitesse de N1 μmol/l ⁻¹ /min ⁻¹	-	-	-	-	-
Vitesse de N2(× 10⁻²) μmol/l ⁻¹ /min ⁻¹	-	3.1	0.0773	20.8	2.4

IV-6-3- Effet de concentration pour l'activité du catéchol dans le méthanol :

Dans cette partie on présente l'évolution de l'oxydation du catéchol en o-quinone en fonction du rapport M/L de ligand et sel métallique (lig/M : 1/1 , 1/2 et 2/1).

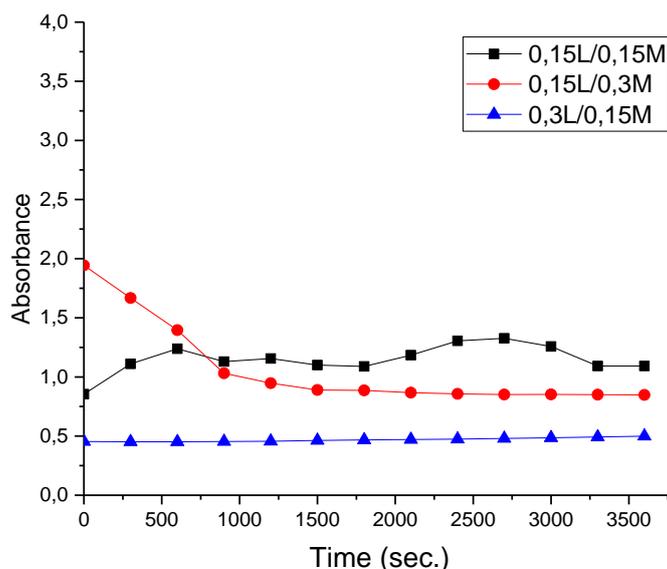


Figure IV-8 : effet de concentration de l'oxydation du catéchol en O-quinone en présence de (N2/CuCl₂) dans le MeOH.

Tableau IV-4 : vitesse de l'oxydation du catéchol avec les ligands N2 (0.15L/0.15M), (0.3M/0.15L) et (0.3L/0.15M) avec CuCl₂.

concentration	(0.15L/0.15M)	(0.15L/0.3M)	(0.3L/0.15M)
Vitesse de N2 *(10 ⁻²) μmol/l ⁻¹ /min ⁻¹	20.8	-	3.96

D'après ces résultats, on remarque que le meilleur rapport pour effectuer cette oxydation est (0.15L/0.15M) cela est confirmé par la vitesse (**Tableau IV-4**)

IV-6-3- Effet de solvant :

Pour montrer l'effet du solvant sur la réaction de l'oxydation du catéchol, nous avons réalisé les mêmes expériences conditions expérimentales en utilisant comme solvant : Acétonitrile, DMF, THF en présence des sels de cuivre $(CH_3COO)_2$, $CuBr_2$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Cu(SO_4)_2$ et le ligand N2.

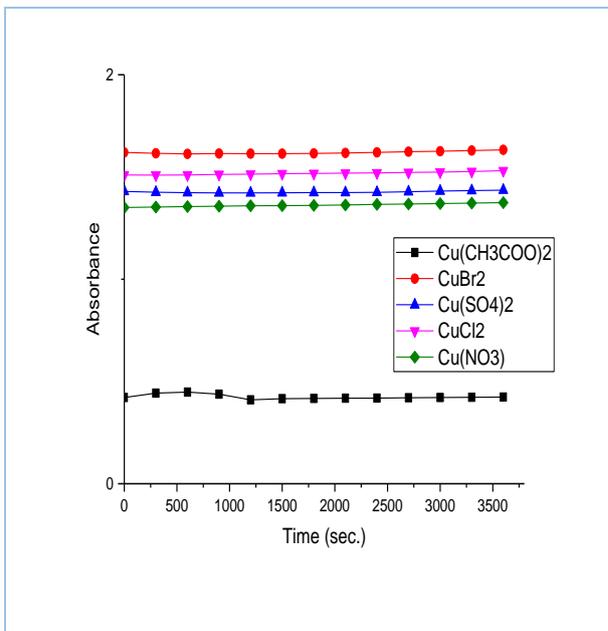


Figure IV-9 : Oxydation du catéchol avec N2 avec différent sel métallique dans le solvant ACN.

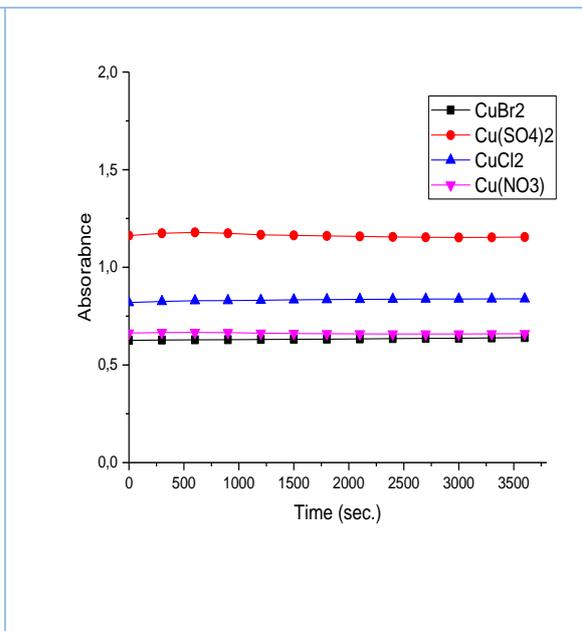


Figure IV-10 : Oxydation du catéchol avec N2 avec différent sel métallique dans le solvant DMF.

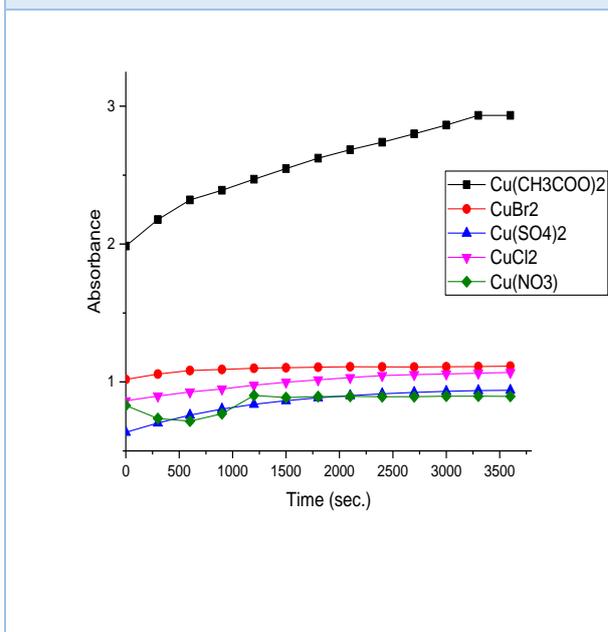


Figure IV-11 : Oxydation du catéchol avec N2 avec différent sel métallique dans le solvant THF.

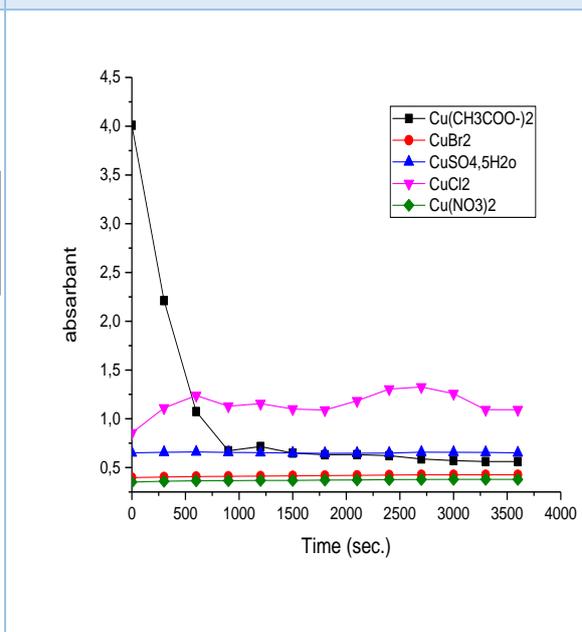


Figure IV-12 : Oxydation du catéchol avec N2 avec différent sel métallique dans le solvant EtOH.

solvant THF.	solvant MeOH.
--------------	---------------

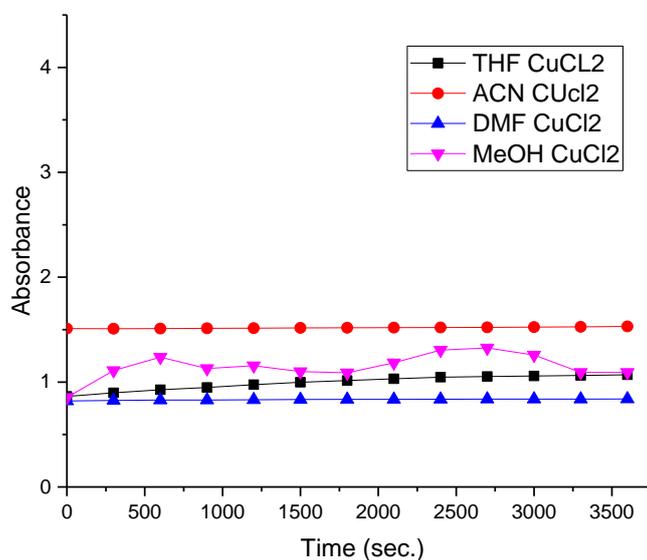


Figure IV-13 :Oxydation du catéchol avec N₂ avec le meilleur sel métallique dans les quatre solvant MeOH , THF, ACN,DMF.

✚ En comparaison entre les quatre solvant par rapport au même sel métallique CuCl₂ ,le résultat est confirmé par le calcule des vitesses qui sont présentés dans le **tableau (IV-5)** .

Tableau IV-5 : Vitesse de oxydation du ligand N₂ avec CuCl₂ du catéchol à diffents solvant.

solvant	MeOH	DMF	THF	ACN
Vitesse (*10 ⁻²) μmol/l ⁻¹ /min ⁻¹	20.8	1.6	18	2.2

Conclusion :

D'après cette étude, on remarque que le méthanol est le meilleur solvant pour oxyder le catéchol en O-quinone en présence des sels préparés in situ, et spécialement pour la combinaison (N₂/CuCl₂) 0.15 / 0.15.

Conclusion général

Dans ce travail, nous avons synthétisé et purifié deux ligands base de Schiff N1 ((E)-4-hydroxy-3-(1-(2-thiophenyl)imino)ethyl)-6-methyl-2H-pyran-2-one) et N2 ((E)-4-hydroxy-6-methyl-3-(1-(naphthalen-2-ylimino)ethyl)-2H-pyran-2-one) dérivé de l'acide dehydroacétique, l'identification et la caractérisation de ces composés par des méthodes physico-chimiques: UV et IR, le suivi et la purification des produits synthétisés a été contrôlé par CCM.

Nous avons étudié l'activité catalytique des ligands synthétisés avec différents sels métalliques.

L'oxydation du catéchol en o-quinone est faite en présence des sels métalliques de cuivre ($(\text{CHCOO})_2$, CuBr_2 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$), préparés in situ et la meilleure.

La combinaison (N2/ CuCl_2) résultante agit comme un catalyseur de l'activité catécholase à température ambiante. Nous avons découvert un catalyseur efficace pour l'oxydation du catéchol dans l'o-quinone.

Nous montrons également que l'activité catalytique de la combinaison (M/L : 1/1, 1/2, 2/1) étudiée est affectée par plusieurs paramètres, tels que :

- ✓ la nature et de concentration des ligands et des sels.
- ✓ la nature du solvant

Comme point de vue pour ce travail, nous pouvons faire les recommandations suivantes :

- ✓ L'étude des propriétés chimiques –physiques des ligands synthétisés (RMN, SM.....)
- ✓ Synthèse des complexes et ligands dérivés de DHA.
- ✓ Etude biologique pour donner plus d'avantage sur nos molécules.

Références bibliographiques

Références Biographiques:

- [1] S. Rahmouni, Synthèse, caractérisation structurale de complexes et ligands dérivés de DHA : étude électrochimique, théorique et catalytique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 2018.
- [2] K. Mokhnache, Karbab A, Charef, Les bases de Schiff : classification et applications. 19.2020.16-22.
- [3] S. Issadi, Synthèse, caractérisation et étude de comportement électrochimique des complexes bases de Schiff dérivées de diamines aromatiques, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif. 2011.
- [4] C. Chiter, Synthèse et caractérisation de dérivés iminiques comportant des unités hétérocycliques, Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif-1.
- [5] L. M. Greig, D. Philp, Chem. Soc. Rev. 30.2001. 287–302.
- [6] F. Sebti, Synthèse, Caractérisation et activités biologiques d'un ligand chélateur des ions métalliques, Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1. 2018.
- [7] A. Djendel, Synthèse, caractérisation, oxydation biomimétique du catéchol utilisant des complexes formés in situ avec des hydrazones, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj. 2019.
- [8] C. Chikhaoui, Synthèse, étude spectroscopique, comportement électrochimique et activité biologique des complexes à ligands hétérocycliques, Thèse Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2017.
- [9] R. Yekhlif, Synthèse de nouveaux composés de l'acide phosphonique et mise en évidence de leur acidité, affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion, Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas Sétif. 2012.
- [10] W. Derafa, Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électropolymérisable, Mémoire de Magiste, Université Ferhat Abbas Sétif.
- [11] F. Mouafki, Synthèse de quelques bases de Schiff et leurs dérivées, Mémoire de Master, Université Ziane Achour de Djelfa. 2015.

- [12]Tadele, Antioxidant Activity of Schiff Bases and Their Metal Complexes: A Recentà Review. Journal of pharmaceutical and medicinalresearch, 3.2017.73-77.
- [13]A . Boulkroune Complexes de bases de Schiff avec Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) : Synthèse, Caractérisation et Activité Antibactérienne, Mémoire de Master, Université A. MIRA – Béjaïa (2013) .
- [14]S . Messali , Conception de nouveaux matériaux d'électrodes à base de motifs électropolymérisables - Application de ces électrodes modifiées en électrocatalyse, Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas.2015.
- [15] F. Cherdoud , Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et leurs application biologiques , Mémoire de Master universite ziane achour de djelfa (2017).
- [16] M.Y.Adlani ,H. Amrane , synthèse et caractérisation des complexes de Cu(II) avec trois nouveaux ligands d'intérêts biologiques , memoire de master. Université mouloud mammeri de tizi-ouzou.2018.
- [17] H .Tedjani, T . H Eddine , M .Touansa Synthèse, caractérisation et application biologique des ligands base de SCHIFF , Mémoire de Master , Université Echahid Hamma Lakhdar-Eloued 2018.
- [18] y . Hadj , synthèse de bases de schiff polydentées. étude de leurs propriétés complexantes et extractantes en présence de tensioactifs, vis-à-vis du nickel(ii), cuivre(ii) et fer(iii) ,Thèse de Doctorat , Université d'oran mohamed boudiaf (2015).
- [19]H. Samahi, synthèse et caractérisation des complexes bases de Schiff d'étain et du nickel , mémoire de master .Université Mohamed Khider de Biskra (2019).
- [20]B .Rébat Moulkrere , Synthèses et caractérisations de structures hétérocycliques obtenues à partir de l'ABL et de DHA et évaluation de leur activité anti-tuberculeuse , Thèse Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra .2019.
- [21] S .TABTI , synthèse, etude electrochimique et catalytique de certains composes heterocycliques , Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif .2015.
- [22] H. Touabet, boudaha A, synthèse de nouveaux complexes des metaux de transition (Cu²⁺, Co²⁺ et Ni²⁺) d'un ligand base de Schiff ,Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj.2018.

- [23] E. Química, The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes,21.2010.60-69.
- [24] M.Eddine, Evaluation Catalytique Des Complexes De Cuivre(II) Pour L'oxydation De La Catechol, Mémoire de Master. Université Abou Bekr Belkaid– Tlemcen.2015.
- [25] I.BOUALI, Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'ortho phosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications, Thèse de Doctorant, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen.2014.
- [26] A. Mouadili, F. Abrigach, M. Khoutoul, A. Zarrouk, N. Benchat and R. Touzani, Biomimetic oxidation of catechol employing complexes formed in-situ with NH-pyrazole ligands and transition metallic salts, Chemical and Pharmaceutical Research,7.2015.968-979.
- [27] M. Tahar, Nanoparticules de nickel supportées sur alumine préparées par le procédé polyol. Structure et propriété de surface, Thèse de Doctorant, Université 08 Mai 1945 GUELMA.2017.
- [28] V.Bahl, P.Kapoor, P.Tyagi, K.Sharma YVR, Enzymatic determination of Catechol oxidase and Protease from fruits (orange, apple) and vegetables (carrot, tomato), Pharmacy and Biological Sciences.5. 2013. 29-35.
- [29] A. Petran, A.Popa, Niculina, D. Hădade, J.Liebscher ,New Insights into Catechol Oxidation – Application of Ammonium Peroxydisulfate in the Presence of Arylhydrazines.5.2020. 9523-9530.
- [30] W.H.Brown. C.S.Foot. B.L.Iverson. E.V.Anslyn. B.M.Novak. Organic Chemistry. Sixth edition. USA. Books/Cole Cengage Learning. 2012.
- [31] file:///C:/Users/ASUS/Downloads/mono71-18.pdf.
- [32] I.K. A Koval. P.G. Gamez. C.B. Belle. K.S. Selmeczi. J.R. Reedijk, Synthetic models of the active site of catechol oxidase: mechanistic studies.35. 2006.814-40.
- [33] A.Zerrouki, R.Touzani, S.El Kadiri, Synthessis of derivatized pyrazole based ligands and thier catecholse activity studies.4.2011.459-464.
- [34] G. Carrea, S. Riva, Chemie International Edition. 39 .2000. 2226-2254.

- [35] A. Djedouani, F. Abridach, M. Khoutoul, A. Mohamadou, A. Bendaas, R. Touzan, Catecholase activity investigations using in situ copper complexes containing Schiff base derivatives with a theoretical calculation, *Chimistry*.31.2015. 2231-5039.
- [36] k.Randerath , G.villars ,chromatographie sur couche mince .1971.
- [37] A. Bernard, S.Cléde, M.Emond , H.Monin , Jérôme Quérard (technique expérimentales en CHMIE) Dunod,Pris,2012. Fiche n°20 .
- [38]B.Salem, Synthèse et caractérisation d'un radiotraceur cérébral, Diplôme de Master ,Université carthade.2010.
- [39] technique-danalyse-Kouidri.pdf.
- [40] [Http://Eduscol.Education.Fr/Rnchimie/Chi_Org/Viollon/Tp6.Pdf](http://Eduscol.Education.Fr/Rnchimie/Chi_Org/Viollon/Tp6.Pdf).
- [41] M.Salha, contribution à l'Etude de la composition chimique de la plante *Matricaria pubescens* et à l'évaluation de son activité antioxydante ,Mémoire de Master. Université KASDI MERBAH OUARGLA.2013.
- [42] L.Boukemara, étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer.Universite Mentouri de Constantine.2009.
- [43]Y. **Djazia**, Mise au point et validation d'une méthode de dosage de la Méthylprédnisolone par spectrophotométrie UV/Visible, Mémoire de Master, Université A. M. OULHADJ – Bouira .2016.
- [44]A.Benaissa, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif ,Thèse Doctorant. Université Mentouri Constantine .2011.
- [45]Meyer et Denier, spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, *Bull. Un. Phys.* 784.1996. 895 – 908.
- [46] F. Rouessac , A. Rouessac, ANALYSE CHIMIQUE, 6 édition, Dunod, Paris.2004.
- [47] K.K.P.F.Olivier, Application des techniques de chromatographie et de spectroscopie dans l'identification des metabolites secondaires de trois plantes antidiabetique et antihypertensives de la pharmacopee ivoirienne. Thèse Doctorat.2018.

[48] M. Borella, Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique. Thèse Doctorat. École doctorale EMMA .2006.

[49] J. Keirsse, Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique. Thèse Doctorat. DE RENNES .2004.

[50] P. Mayé, Les infrarouge en électronique. éditions technique et scientifiques françaises.

[51] A.S. Bernard, S. Clède, M. Emond, H. Monin-Soyer, J. Quérard, Techniques expérimentales en chimie .Deuxième édition. Paris. Dunod. 2012. utilisation du banc konfler pour mrsure une temperateur fusion.2005.

Résumé

ملخص:

في هذا العمل قمنا بتحضير نوعين من قاعدة شيف N1 و N2 مشتقات DHA ولمعرفة خصائص هذه المركبات استخدمنا طرق تحليل المعروفة مثل الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء، وكذلك قمنا بدراسة تأثير المركبات (قاعدة شيف مع النحاس) كمحفزات لأكسدة الكاتيكول إلى O-quinone في وجود الاكسجين، وأجريت هذه الدراسة باستخدام (الأشعة فوق البنفسجية والأشعة الحمراء) والغرض من هذه الدراسة هو البحث عن أفضل محفز للنشاط التحفيزي لإنزيم (catecholase).

الكلمات المفتاحية: ligand, complexe, DHA, catéchol

Résumé:

Dans ce travail nous avons préparé deux molécule de base de Schiff N1(((E)-4-hydroxy-3-(2-thiophényl)imino)ethyl)-6-methyl-2H-pyran-2-one)et N2 ((E)-4-hydroxy-6-methyl-3-(1-(naphthalen-2-ylimino)ethyl)-2H-pyran-2-one)dérivés du DHA et pour connaître les propriétés de ces composés nous avons utilisé des méthodes d'analyse bien connues telles que l'UV et l'IR , Nous avons également étudié l'utilité de ses composés en préparant des complexes in situ comme catalyseurs de l'oxydation des catéchols en o_quinone En présence d'oxygène, cette étude a été réalisée en utilisant (UV-visible ,IR), le but de cette étude est de chercher le meilleur catalyseur pour mimer l'activité catalytique de l'enzyme (catecholase) l'étude cinétique de l'oxydation du catéchol a montré que certains complexe formés in situ sont de bon catalyseurs.

Mots clés : ligand, complexe, DHA, catéchol.

Abstract :

In this work we prepared two basic molecules of Schiff N1(((E)-4-hydroxy-3-(2-thiophenyl)imino)ethyl)-6-methyl-2H-pyran-2-one), and N2 ((E)-4-hydroxy-6-methyl-3-(1-(naphthalen-2-ylimino)ethyl)-2H-pyran-2-one)-derived from DHA and for the properties of these compounds we used well-known analytical methods such as (UV and IR), We also studied the usefulness of its compounds by preparing in situ complexes as catalysts for the oxidation of catechols in o_quinone In the presence of oxygen, this study was carried out using (UV-visible ,IR), the purpose of this study is to look for the best catalyst to mimic the catalytic activity of the enzyme (catecholase) kinetic study of the oxidation of catechol showed that some complexes formed in situ are good catalysts.

Keywords: ligand, complex, DHA, catechol.