



Mémoire de fin de cycle

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Chimie

Option : Chimie Analytique

Thème :

OXYDATION A L'AIR DU CATHECOL PAR DES
COMPLEXES DE CUIVRE (II) PREPARES IN-SITU
AVEC DES LIGANDS DERIVES DE L'ACIDE
DEHYDROACETIQUE

Préparé par : BENSELHOUB Alaeddine

Soutenu le : 03/07/2018

Devant le jury :

Président : M^{ed}. Redha KHELLADI

Rapporteur : Mme. S. TABTI

Examineur : Mme. A. HAMMA

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – BBA

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – BBA

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – BBA

Année Universitaire 2017-2018

Remerciements

Louange et Remerciement pour mon Dieu « Allah » qui m'a donné l'adjuration et l'endurance pour avoir pu atteindre ce but, et d'avoir guidé mes pas afin d'éviter toutes les épines durant mon travail.

Au terme de ce travail qui ne se réalise jamais seul, je voudrais adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui ont pu m'aider, de près ou de loin, à tous ceux qui ont permis par leur soutien et leurs conseils, de le mener à bien.

*J'exprime mes remerciements à mon encadreur **Mme. Dr. S. Tabti** pour la proposition du thème de ce travail et pour ses encouragements, son aide et son soutien.*

*Je remercie **Mr. M^{ed}. Reda KHELLEADI** enseignant à l'université de Mohamed El Bachir L'Ibrahimi, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je veux également associer mes remerciements à **Mme. A. HAMMA** enseignante à l'université de Mohamed El Bachir L'Ibrahimi, pour avoir accepté de juger ce travail et m'honorer avec sa participation dans le jury de soutenance.*

Je remercie tous les enseignants et les enseignantes pour avoir accepté de me guider durant mes d'études.

Tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour réaliser ce modeste travail.

Merci à tous



Dédicace

A mes chers parents

A mes chères sœurs

A tous mes amis et proches

A tous mes collègues

Alaeddine

Sommaire :

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

Introduction générale	01
-----------------------	----

Chapitre I :

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Historique	03
Introduction	03
I.1 Les composés hétérocycliques	04
I.1.1 Définition	04
I.1.2 L'acide dehydroacétique (DHA)	04
I.2 Les composés azotés	06
I.2.1 O-phénylènediamine (OPD) :	06
I.3 Les bases de Schiff	07
I.3.1 Généralités sur les bases de Schiff	07
I.3.2 Définition d'une base de Schiff	08
I.3.3 Classification des bases de Schiff	09
I.3.4 L'importance des bases de Schiff	11

Chapitre II :

ETUDE CATALYTIQUE

Introduction	13
II.1 Rappels bibliographiques sur l'étude catécholase	13
II.1.1 Définition de catéchol	14
II.1.2 Définition de la quinone	14
II.1.3 La catécholase oxydase	15
II.1.4 L'utilisation de catécholase oxydase	16
II.1.5 Conclusion	16
II.2 Les métaux de bloc d	16
II.3 Les méthodes catalytiques	17
II.3.1 Activité catalytique	17
II.3.2 Vitesse de formation du produit (v)	17
II.3.3 Concentration d'activité catalytique (b)	18
II.3.4 Techniques d'étude catalytique	18
II.3.5 Etude cinétique de l'oxydation de catéchol en o-quinone en présence des	19

Complexes préparés in-situ

Chapitre III :

METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction	20
III.1 Les méthodes de caractérisation physico-chimique	20
III.1.1 Chromatographie	20
III.1.2 La spectroscopie	22
III.2 Partie expérimentale	28
III.2.1 Les réactifs et produits utilisés	28
III.2.2 Synthèse des ligands base de Schiff	29

Chapitre VI :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI.1 Synthèse des ligands A ₁ et A ₂	31
VI.1.1 Mécanisme réactionnel	31
VI.2 Caractérisations physicochimique des ligands	32
VI.2.1 Données analytiques	32
VI.2.2 Les caractérisations physicochimique	32
VI.2.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR)	32
VI.2.2.2 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)	34
VI.3 Etude cinétique de l'oxydation du catéchol en O-quinone	36
VI.3.1 Oxydation des ligands	36
VI.3.1.1 Oxydation du catéchol seul dans le méthanol	36
VI.3.1.2 Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec A ₁	36
VI.3.1.3 Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec A ₂	37
VI.3.2 Effet de solvant	38
VI.3.3 Effet de concentration	39
VI.3.5 Discussion	41

Conclusion	43
------------	----

Résumé

Références bibliographiques

Liste des abréviations :

- ❖ **DHA** : Acide déhydroacétique
- ❖ **T°f** : Température de fusion.
- ❖ **RMN** : résonance magnétique nucléaire.
- ❖ **IR** : infra rouge.
- ❖ **Cu** : cuivre.
- ❖ **Rdt** : Rendement.
- ❖ **IUPAC** : Union internationale de chimie pure et appliquée.
- ❖ **EtOH** : éthanol.
- ❖ **MeOH** : Méthanol.
- ❖ **M** : masse molaire.
- ❖ **NO₃** : nitrate.
- ❖ **H₂O** : eau.
- ❖ **V** : vitesse.
- ❖ **T** : temps.
- ❖ **COx** : catéchol oxydase.
- ❖ **Δ A** : variation de l'absorbance.
- ❖ **Δ T** : variation de temps.
- ❖ **Fe** : fer.
- ❖ **Zn** : zinc.
- ❖ **CH₃COO** : acétate.
- ❖ **SO₄** : sulfate.
- ❖ **NO₃** : Nitrate.
- ❖ **UV** : ultra-violette.
- ❖ **p.f** : point de fusion.
- ❖ **ADN** : L'acide désoxyribonucléique.
- ❖ **ARN** : L'acide ribonucléique.
- ❖ **OPD** : L'orthophénylènediamine.
- ❖ **MPD** : métaphénylènediamine.
- ❖ **PPD** : paraphénylènediamine.
- ❖ **CCM** : chromatographie sur couche mince.
- ❖ **Rf** : rapport frontal.
- ❖ **μ** : micro.
- ❖ **°C** : degré Celsius.
- ❖ **A1** : ligand 1.
- ❖ **A2** : ligand 2.
- ❖ **Dichloro-M** : dichloro Méthane.
- ❖ **P** : Phosphate.
- ❖ **Arm** : aromatique.
- ❖ **λ** : Longueur d'onde.
- ❖ **Eq** : équivalent.

Liste des figures:

CHAPITRE I :	page
Figure I.1 : Quelques composés hétérocycliques.	4
Figure I.2 : Structures de DHA.....	5
Figure I.3 : Sites d'attaque nucléophiles de l'acide déhydroacétique.	5
Figure I.4 : Molécule de Nitrobenzène	6
Figure I.5 : Structure de l'orthophénylènediamine.	6
Figure I.6 : Les isomères de OPD.	7
Figure I.7 : Formation de bases de Schiff.....	8
Figure I.8 : Réaction générale de formation d'une base de Schiff.	8
Figure I.9 : Exemple d'une base de Schiff monodentate.	9
Figure I.10 : Exemples de bases de Schiff bidentates	9
Figure I.11 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs.	9
Figure I.12 : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs).....	10
Figure I.13 : Exemple d'une base de Schiff tétradentate	10
Figure I.14 : Exemple d'une base de Schiff symétrique	11
Figure I.15 : Exemple d'une base de Schiff non symétrique	11
CHAPITRE II :	
Figure II.1 : Structure chimique du catéchol et ses dérivés.	14
Figure II.2 : Structure chimique de quelques dérivés de la quinone.	14
Figure II.3 : réactions de transformation du phénol en o-quinone.....	15
Figure II.4 : Réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone.....	19
CHAPITRE III :	
Figure III.1 : Mesure de Rf	21
Figure III.2 : Principe de CCM	21
Figure III.3 : Le spectre électromagnétique.	23
Figure III.4 : Principe de la spectroscopie UV-visible.....	24
Figure III.5 : les transitions électroniques dans UV-visible.	24
Figure III.6 : interprétation du spectre IR	27
Figure III.7 : Réaction de synthèse de Ligand A1	29
Figure III.8 : Montage de réaction de synthèse des Ligands.	29

Figure III.9 : Réaction de synthèse de Ligand A2.	30
CHAPITRE VI :	
Figure VI.1 : Spectroscopie infrarouge de ligand A1.....	33
Figure VI.2 : Spectroscopie infrarouge de ligand A2.....	33
Figure VI.3 : Spectroscopie UV-Vis de ligand A1.....	35
Figure VI.4 : Spectroscopie UV-Vis de ligand A2.....	35
Figure VI.5 : Oxydation du catéchol sans catalyseur.	36
Figure VI.6 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec A1 (0.15 A1/0.15CuX) dans le MeOH.....	37
Figure VI.7 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec A2 (0.15 A1/0.15CuX) dans le MeOH.....	37
Figure VI.8 : Oxydation du catéchol dans différent solvant en présence des complexes de A1 (1eq ligand /1 eq du sel métallique).	38
Figure VI.9 : Oxydation du catéchol dans différent solvant en présence des complexes de A2 (1eq ligand /1 eq du sel métallique).....	39
Figure VI.10 : oxydation du catéchol dans le méthanol, en présence des complexes de cuivre formés avec A1 à différentes concentrations.	39
Figure VI.11 : oxydation du catéchol dans le méthanol, en présence des complexes de cuivre formés avec A2 à différentes concentrations.	40

Liste des tableaux :

CHAPITRE I :	page
TABLEAU I.1 : Caractéristiques de l'OPD.	7
CHAPITRE III :	
TABLEAU III.1 : les propriétés physicochimiques des solvants utilisés	28
TABLEAU III.2 : les propriétés physicochimiques des réactifs utilisés	28
CHAPITRE VI :	
TABLEAU VI.1 : Données analytiques des ligands synthétisés.....	32
TABLEAU VI.2 : Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au ligand A1 et A2.	32
TABLEAU VI.3 : Vitesses d'oxydation du catéchol ($\mu\text{mol. L}^{-1}. \text{Min}^{-1}$).....	38
TABLEAU VI.4 : Vitesses d'oxydation du catéchol ($\mu\text{mol. L}^{-1}. \text{Min}^{-1}$).....	40

Liste des Schémas :

Schéma 1 : Mécanisme réactionnel de synthèse de ligand A1.	31
Schéma 2 : Mécanisme réactionnel de synthèse de ligand A2.	31

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

La littérature a révélé que l'histoire de la chimie hétérocyclique a commencé dans les années 1800 [1], en phase avec le développement de la chimie organique.

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, base de Schiff. Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies [2] en biologie et en industrie dans la lutte contre la corrosion [3] [4]. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

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

Un des objectifs de la chimie de coordination, est la synthèse de composés dont les propriétés reproduisent celles des molécules catalytiquement actives. [5]

L'objectif de notre travail est de synthétiser des ligands base de Schiff dérivés de phénylène diammine, puis on étudie leurs propriétés complexantes in situ avec les sels de Cuivre (II) et utilise les complexes formés comme des catalyseurs pour l'oxydation du catéchol. Le présent manuscrit est composé de trois parties :

- Le premier chapitre, nous présentons un rappel bibliographique sur les Bases de Schiff.
- Le deuxième chapitre est consacré sur la théorie de l'étude Catalytique.

¹ - R. MILCENT, F. CHAU, Chimie organique hétérocycliques, ISBN 2-86883-583-x (2003) 827.

² - M. Nath ; P Kumar Saini ; A. Kumar ; Journal of Organometallic Chemistry, 2010, 695, 1353–1362.

³ - B. Vaisman, A.M. Konijin et E. Fibach ; Acta Haematol, 101 (1999), pp

⁴ - Y. Jing, S. Nakajo, L. Xia, K. Nakaya, Q. Fang, S. Waxman et R. Han; Leuk. Res, 23, 43-50 (1999).

⁵ - B. Imane, (2014). Synthèse, Caractérisation, Tests Catalytiques et Étude de L'inhibition de la Corrosion d'un Acier Par des Composés Dérivés de L'histamine en Milieu Acide Chlorhydrique., Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen

- Le troisième chapitre est consacré sur synthèse et caractérisation des ligands base de Schiff
- L'étude catalytique sera donnée avec les résultats en chapitre 4
- On finalise notre travail par conclusion et perspective

CHAPITRE 01

CHAPITRE 01 : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

HISTORIQUE :	3
INTRODUCTION :	3
I.1 LES COMPOSES HETEROCYCLIQUES :	4
I.1.1 DEFINITION :	4
I.1.2 L'ACIDE DI-HYDRO-ACETIQUE (DHA) :	4
I.2 LES COMPOSES AZOTES :	6
I.2.1 O-PHENYLENEDIAMINE (OPD) :	6
I.3 LES BASES DE SCHIFF :	7
I.3.1 GENERALITES SUR LES BASES DE SCHIFF :	7
I.3.2 DEFINITION D'UN BASE DE SHCIFF :	8
I.3.3 CLASSIFICATION DES BASES DE SHCIFF :	9
a) BASE DE SCHIFF MONO-DENTATE :	9
b) BASE DE SCHIFF Bi-DENTATE :	9
c) BASE DE SCHIFF TRI-DENTATE :	10
d) BASE DE SCHIFF TETRA-DENTATE :	10
-BASE DE SCHIFF SYMETRIQUE :	11
-BASE DE SCHIFF ASYMETRIQUE :	11
I.3.4 L'IMPPORTANCE DES BASES DE SCHIFF :	11
a) EN CATALYSE :	11
b) EN BIOLOGIE :	11
c) EN POLYMERE :	11

HISTORIQUE :

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination.

Les années récentes ont témoigné d'une grande quantité d'intérêt pour la synthèse et la caractérisation des complexes qui contiennent des bases de Schiff comme ligands due à leurs applications comme catalyseurs pour beaucoup de réactions.

Un des objectifs de la synthèse des bases de Schiff et de préparés des composés dont les propriétés catalytiques actives, Un certain nombre de catalyseurs peut avoir l'activité biomimétique pour différentes enzymes qui ont été conçus par les chimistes.

INTRODUCTION :

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

Un des objectifs de la chimie de coordination, est la synthèse de composés dont les propriétés reproduisent celles des molécules catalytiquement actives. [⁶]

Les molécules hétérocycliques jouent un rôle significatif dans les processus de la vie et elles ont joué un rôle important dans les développements industriels du dernier siècle, elles possèdent plusieurs utilisations : biologique, pharmaceutique, polymères etc... Elles comportent non seulement les produits naturels mais synthétiques aussi. Par conséquent les scientifiques ont consacré un grand effort de trouver des approches synthétiques optimales à une variété de composés hétérocycliques.

A titre d'exemple l'acide déhydroacétique « DHA » qui est notre produit de départ principale dans cette présente étude.

⁶ - B. Imane, (2014). Synthèse, Caractérisation, Tests Catalytiques et Étude de L'inhibition de la Corrosion d'un Acier Par des Composés Dérivés de L'histamine en Milieu Acide Chlorhydrique, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen.

I.1 LES COMPOSES HETEROCYCLIQUES :

I.1.1 DEFINITION :

Les hétérocycles sont des composés chimiques dont la chaîne carbonée ou cyclique, comporte un ou plusieurs hétéroatomes généralement, l'azote (exemple : pyrrol), l'oxygène (exemple : furane, pyrone), ou le soufre (exemple : thiophene). Elles occupent une place plus importante dans la chimie organique notamment en synthèse des composés organométalliques^[7].

Un très grand nombre de substances naturelles et de médicaments sont des hétérocycles, dont les bases azotées composants de l'ADN (Adénine, Guanine, Cytosine et Thymines) et des ARN (dans lesquels la Thymines ou 5-méthyl-Uracile est remplacée par l'Uracile).

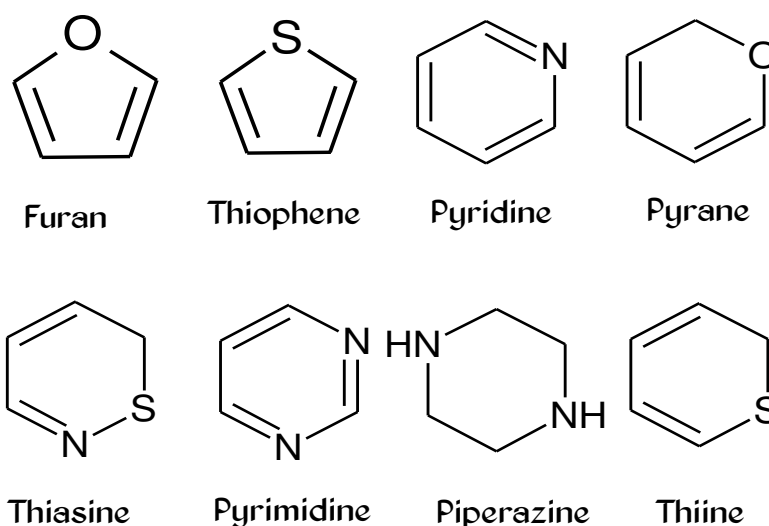


Figure I.1 : Quelques composés hétérocycliques.

I.1.2 L'ACIDE DEHYDROACETIQUE (DHA) :

L'acide déhydroacétique (DHA) est une poudre presque blanche et cristalline. Il est soluble dans les solvants organiques, et très légèrement soluble dans l'eau. ^[8] . Il est notre produit de départ principale dans cette présente étude.

L'acide déhydroacétique (DHA) est un composé organique hétérocyclique oxygéné à six chaînons, dérivé de la 2-pyrone. De formule générale $C_6H_8O_4$, son nom selon l'IUPAC est le

⁷ - A.R Katritzky, C.W Rees ; (1997) ; Comprehensive heterocyclic Chemistry ; led, Elsevier science Ltd ; London.

⁸ - INSTITUTE OF MEDICINE, (2004) ; FOOD CHEMICALS CODEX ; 5ed ; the National Academies Press, Washington (January 1, 2004), p 132, ISBN 0-309-08866-6 (HB).

3-acetyl-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 [9].

L'acide déhydroacétique présente des propriétés remarquables dans les domaines, cosmétique, biologique, alimentaire et industriel : Il est utilisé comme stabilisateur pour les produits cosmétiques et pharmacocinétiques. En raison de son action fongicide et de son activité bactéricide, il est utilisé pour la synthèse des médicaments vétérinaires. Il est également utilisé comme agent conservateur (E265) pour les courges et les fraises..., ainsi comme plastifiant dans une variété de résines synthétiques.

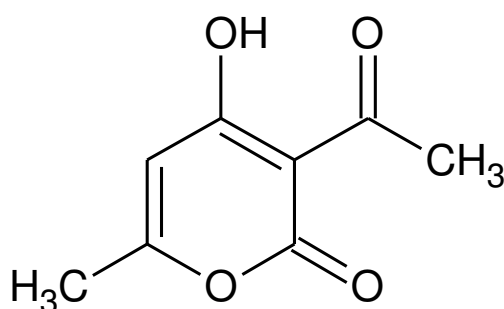


Figure I.2 : Structures de DHA.

La structure du DHA donné dans la figure (I-3), présente plusieurs sites d'attaque nucléophile : la double liaison en position 6, le carbonyle de la lactone en position 2 et enfin en position 4 le carbone du groupement carbonyle [10].

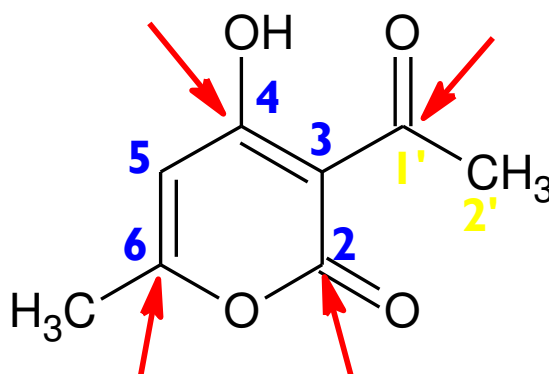


Figure I.3 : Sites d'attaque nucléophiles de l'acide déhydroacétique.

⁹ - B. A. BUMIN, J. A. ELLMAN, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10997.

¹⁰ - J.N. COLLIE, J. Chem. Soc a) (1891) 609 ; b) 59 (1891) 617 ; c) 77 (1891) 973.

I.2 LES COMPOSES AZOTES :

Les molécules contenant un atome d'azote forment un groupe de composés de très grande importance en pharmacologie [1]. Il suffit de penser à la Nitrobenzène (Figure-1.4).

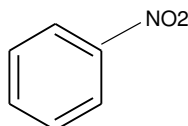


Figure I.4 : Molécule de Nitrobenzène

Le nitrobenzène est un intermédiaire de synthèse important utilisé à grande échelle pour la fabrication d'un grand nombre de composés chimiques. Il est utilisé principalement dans la production de l'aniline et de ses dérivés comme le diisocyanate de diphenylméthylène. Il est également utilisé pour la fabrication de caoutchouc synthétique, de pesticides, de colorants et de médicaments, ainsi que de vernis pour les sols et de cirage. Il est utilisé dans la fabrication de paracétamol. Il est utilisé comme solvant dans des peintures et dans d'autres types de produits pour masquer les odeurs désagréables. Redistillé sous forme d'essence de mirbane, il a été utilisé comme parfum pour des savons. Toutefois, son utilisation dans les produits cosmétiques a été interdite du fait de sa toxicité. [12]

I.2.1 O-PHENYLENEDIAMINE (OPD) :

L'orthophénylènediamine, ou 1,2-diaminobenzène, est un composé chimique se forme de poudre cristallisée incolore à faiblement rougeâtre et de formule brute $C_6H_4(NH_2)_2$. Il s'agit d'une diamine aromatique précurseur de nombreux composés organiques hétérocycliques. [13].

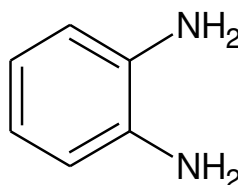


Figure I.4 : Structure de l'orthophénylènediamine.

¹¹ - K.B.G. Torssell ; Natural Product Chemistry, a Mechanistic and biosynthetic approach to secondary metabolism, Wiley & Sons, Bath, UK, 401(1983).

¹² - J.B. Pedley, R.D. Naylor ; S.P. Kirby, Thermochemical Data of Organic Compounds, Chapman and Hall, New York, 1986.

¹³ - A. Smiley, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

Ses isomères sont la phénylhydrazine, la métaphénylènediamine (MPD) et (PPD) la paraphénylènediamine.

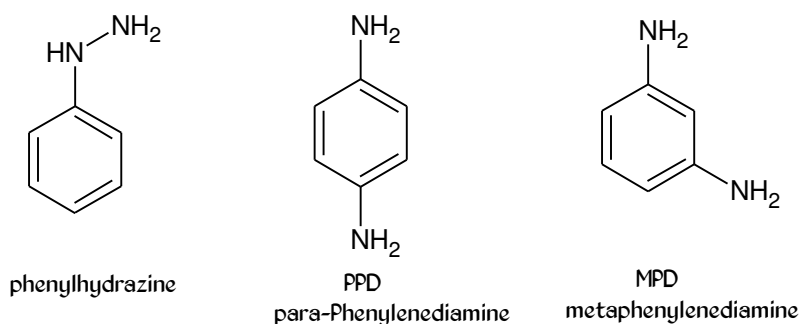


Figure I.5 : Les isomères de OPD.

L'orthophénylènediamine se condense avec les cétones et les aldéhydes pour donner un grand nombre de produits utiles. Il donne des benzimidazoles avec les acides carboxyliques et leurs dérivés : le bénomyl, un herbicide aujourd'hui interdit dans l'Union européenne, était produit de cette façon, et la quinoxalinedione peut également être préparée par condensation d'orthophénylènediamine avec de l'oxalate de diméthyle.

Tableau I.1 : Caractéristiques de l'OPD.

Nom IUPAC	Formule brute	Masse Molaire	T° fusion	T° ébullition	Masse volumique	Apparence
Benzène-1,2-diamine	$C_6H_4(NH_2)_2$	108,14 g/mol	103 C°	257 C°	1,14 g·cm ⁻³ à 20 C°	Poudre cristallisée incolore

I.3 LES BASES DE SCHIFF :

I.3.1 GENERALITES SUR LES BASES DE SCHIFF :

Les bases de Schiff sont des composés contenant le groupe azométhine (-HC=N-). Elles ont été rapportées pour la première fois par Hugo Schiff en 1864 et sont produites de la condensation des cétones ou des aldéhydes avec des amines primaires. La formation de la base de Schiff a lieu généralement sous l'effet catalytique d'un acide, d'une base ou avec la chaleur. Les communes bases de Schiff sont des solides cristallins faiblement basiques.

Aujourd'hui, les bases de Schiff sont utilisées comme intermédiaires pour la synthèse des acides aminés ou comme ligands pour la préparation des complexes métallique ayant une série de différentes structures. Une base de Schiff se comporte comme un ligand de flexidentate et se

coordonne généralement avec l'ion métallique par l'atome d'oxygène provenant de la déprotonation du groupement phénolique et par l'atome d'azote du groupement d'azométhine. [14]

I.3.2 DEFINITION D'UN BASE DE SCHIFF :

Une base de Schiff est à l'origine le produit de la réaction entre un composé carbonylé et une amine primaire. Par extension, on appelle base de Schiff tout produit comportant une double liaison C=N issue de la réaction entre un azote nucléophile et un composé carbonylé. [15]

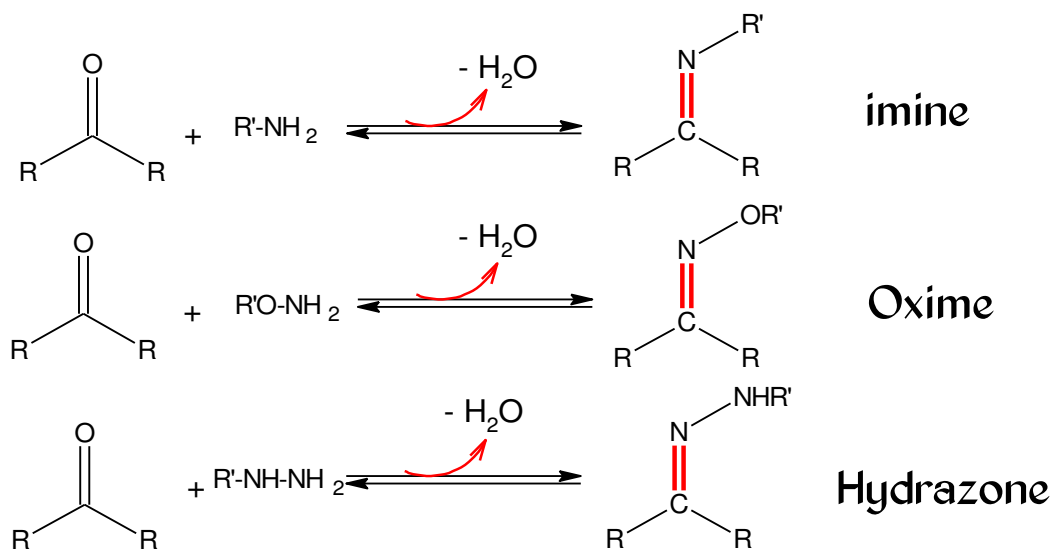


Figure I.7 : Formation de bases de Schiff.

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique. Ce produit résulte de la réaction entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonylé, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau (Figure I.6). [16]

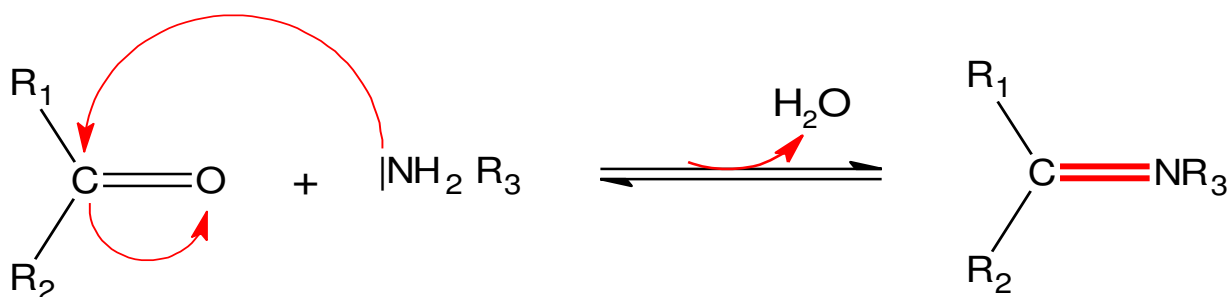


Figure I.8 : Réaction générale de formation d'une base de Schiff (R1 ou R2 est un phénol).

¹⁴ - T. Mahmud. Synthesis And Characterization Of The Amino Acid Schiff Bases And Their Complexes With Copper(II). School Of Chemistry, The University Of Manchester.UK.

¹⁵ - Strecker, A ; Justus Liebigs ann. 1850, chem 75, 27–45.

¹⁶ - F. Z. Chiboub Fellah, thèse de doctorat ; Université de Tlemcen ; Algérie, 2008.

I.3.3 CLASSIFICATION DES BASES DE SCHIFF :

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures : mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentate comme suit :

a) BASE DE SCHIFF MONODENTATE :

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 base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation : [17]

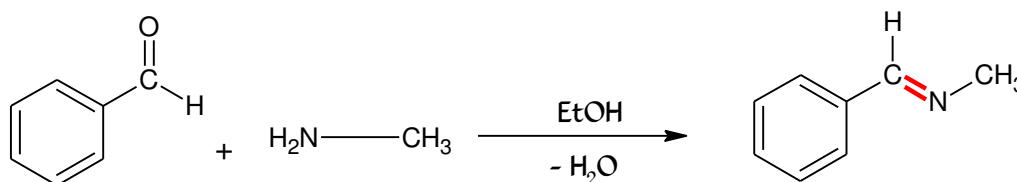


Figure I.9 : Exemple d'une base de Schiff monodentate.

b) BASE DE SCHIFF BI-DENTATE :

Ce genre de Molécule peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants :

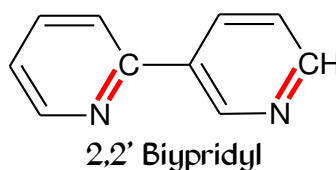


Figure I.10 : Exemples de bases de Schiff bidentates

De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N,O donneurs : [18]

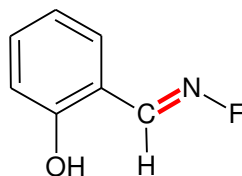


Figure I.11 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs

17 - R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett ; J. Chem. Soc. Chem. Comm.,940 (1996).

18 - S. Dutta et A. Chakratvorty ; Polyhedron, 13, 1811 (1994).

c) **BASE DE SCHIFF TRI-DENTATE :**

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [19]. Les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [20].

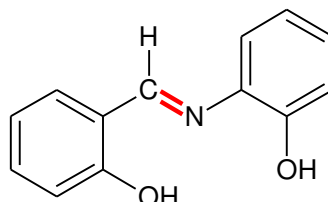


Figure I.12 : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs)

d) **BASE DE SCHIFF TETRA-DENTATE :**

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés.

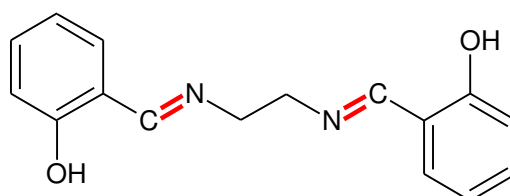


Figure I.13 : Exemple d'une base de Schiff tétradentate

Dans ce contexte, on peut noter dans ces complexes phénomène géométrique faisant d'eux des espèces totalement symétriques et d'autres non symétriques suivant leurs structures moléculaires. Alors, il devient ainsi possible de proposer les catégories de complexes suivantes :

- Les base de Schiff symétriques.
- Les base de Schiff non symétriques.

¹⁹ - C.Y.Wong et R.Mc Donald; Inorg. Chem, 35, 325 (1996)

²⁰ -Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang; Chem. Commun, 155 (2000).

➤ LES BASE DE SCHIFF SYMETRIQUE :

Les base de Schiff symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques sur deux molécules identiques du composé carbonylé.

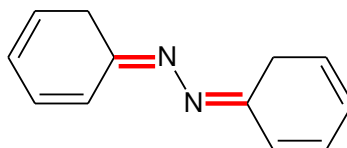


Figure I.14 : Exemple d'une base de Schiff symétrique

➤ LES BASE DE SCHIFF NON SYMETRIQUE :

Les bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines biologie, analyse, catalyse et électro-catalyse.

Les bases de Schiff non symétriques comportent soit une seule liaison imine, soit deux liaisons imine différentes ou deux liaisons imine identiques provenant de deux synthons carbonylés différents. [21]

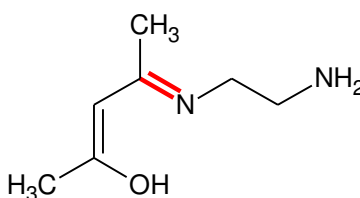


Figure I.15 : Exemple d'une base de Schiff non symétrique

I.4.4 L'IMPORTANCE DES BASES DE SCHIFF :

Grace à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans : la catalyse, biologie, polymères et peintures. Ils sont également utilisés comme antifertilisants et agents enzymatiques. [22]

²¹ - L. Ding, F. Wang, L. Chen, Hui Zhang, YuFen Zhao, Tetrahedron : Asymmetry 19 : 2653–2658, 2008.

²² - D. Kumar, Nath Dath, P.V. Saxena, J. of Scientific and Industrial Reserch, 68, 2009,187.

a) EN 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. Des complexes de Co(II) avec la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attaches à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul. ^[23]^[24]

Notre premier objectif réalisé dans le cadre de la préparation de cette mémoire est : la synthèse des ligands base de schiff qui possèdent plusieurs activités (biologique, électrochimique, enzymatique), ainsi que leurs caractérisations.

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

b) EN BIOLOGIE :

Ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien ; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec Le Co et Fe montrent une activité bactériostatique vers B. Sublitis, E. Coli et S. Aureus. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semicarbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. D'autres applications biologiques peuvent être citées : antifongique, antiviral, insecticide, antiinflammatoire, antitumeur et cytotoxique. ^[25]

c) EN POLYMERE :

Ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle.

²³ - A.Nishinaga, T. Yamada, H.Fujisawa, K.Ishizaki, J.Mol Catal. 1988, 48, 249-64.

²⁴ - H.Chakraborty, N.Paul, M.L.Rahman, Trans Met Chem. (Lond). 1994, 19, 524-526.

²⁵ - Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, Chem. Abstr. 2005, 143, 3996.

CHAPITRE 02

CHAPITRE 02 : ETUDE CATALYTIQUE

INTRODUCTION :	13
II.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ETUDE CATECHOLASE : ...	13
II.1.1 DEFINITION DE CATECHOL :	14
II.1.2 DEFINITION DE LA QUINONE :	14
II.1.3 LA CATECHOLASE OXYDASE :	15
II.1.4 UTILISATION DE LA CATECHOLASE OXYDASE :	16
II.1.5 CONCLUSION :	16
II.2 LES METEAUX DE BLOC D :	16
II.3 LES METHODES CATALYTIQUES :	17
II.3.1 ACTIVITE CATALYTIQUE :	17
II.3.2 VITESSE DE FORMATION DU PRODUIT (V) :	17
II.3.3 CONCENTRATION D'ACTIVITE CATALYTIQUE (B) :	18
II.3.4 TECHNIQUES D'ETUDE CATALYTIQUE :	18
II.3.5 ETUDE CINETIQUE D'OXYDATION DU CATECHOL EN O-QUINONE EN PRESENCE DES COMPLEXES PREPARES IN SITU :	19

INTRODUCTION :

La catalyse permet de résoudre beaucoup de problèmes dans le déroulement des réactions en chimie, surtout pour une chimie verte, économique et moins polluante.

Depuis le début de la chimie, l'utilisation des catalyseurs existe, malgré cela, la compréhension approfondie des mécanismes mis en jeu lors des réactions chimiques est beaucoup plus récente. L'utilisation de métaux en chimie organique a connu un développement considérable ces dernières années. De nouveaux systèmes catalytiques ont permis d'accéder à des voies de synthèses plus propres et souvent plus directes. [26]

Les modifications métaboliques qui se produisent dans la maturation des fruits et légumes reflètent les changements de l'activité des enzymes dans leurs tissus. Les changements observés dans les propriétés physiques du fruit, telles que la douceur ou le changement de couleur, peuvent être le résultat des changements dans l'activité d'un ou de plusieurs types d'enzymes.

L'activité polyphénoloxydases des plantes peut provoquer le brunissement enzymatique des fruits et légumes. Les modèles d'enzymes synthétiques sont utiles pour comprendre le mécanisme de l'oxydation. [27]

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à la recherche est d'étudier un processus biochimique qui est l'oxydation catalytique du catechol en o-quinone en présence de molécules organiques hétérocycliques.

II.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ETUDE CATECHOLASE :

D'une manière générale, les complexes de cuivre peuvent être utilisés en tant que catalyseurs dans de nombreuses réactions d'oxydation (oxydation d'amines primaires, d'alcools, d'alcanes, d'aminophénols.). Le cuivre, ainsi que d'autres éléments de la première série de transition tels que le fer et le zinc, participent à de nombreux processus biochimiques. Ces métaux sont présents dans les métalloenzymes qui impliquent la coordination d'un ion métallique comme site actif et dans lequel le métal joue alors le rôle de catalyseur. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la catéchol oxydase, enzyme de "type 3" trouvée dans les plantes, les bactéries et

²⁶ - P. MOLENVELD, J. F. J. ENGBERSEN, H. KOOIJMAN, A. L. SPEK, D. N. REINHOUTD, J Am Chem Soc, 120 (1998) 6726.

²⁷ - B. VANNDITA ET AL, Journal Pharmacy and Biological Sciences, 2278-3008 (2013) 29-35.

les champignons, dont le rôle est de catalyser l'oxydation de catéchols en quinones en présence d'oxygène. [28]

II.1.1 DEFINITION DE CATECHOL :

Le catéchol est une substance organique se trouve dans les plantes telle que les feuilles, les fruits, les fleurs et les tubercules. [29]

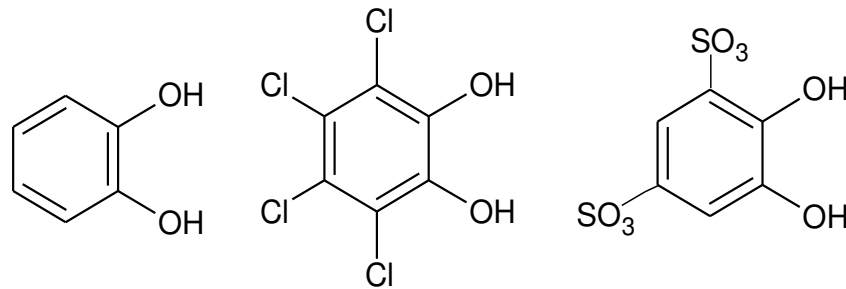


Figure II.1 : Structure chimique du catéchol et ses dérivés.

II.1.2 DEFINITION DE LA QUINONE :

Egalement nommé benzoquinone de formule $C_6H_4O_2$, est un membre d'une classe de composés organiques cycliques contenant au moins deux groupes carbonyle ($>C=O$) soit adjacents en position 'ortho' ou séparés en position 'para' dans un cycle insaturé à six chaînons. [30] [31]

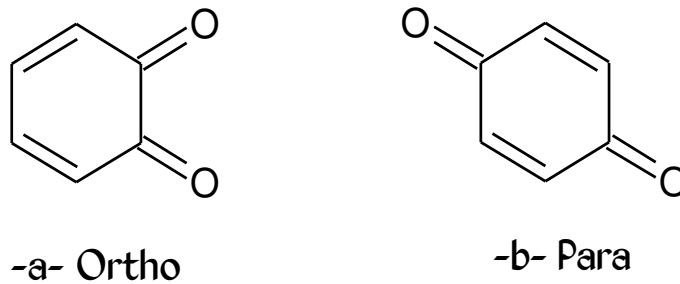


Figure II.2 : Structure chimique de quelques dérivés de la quinone.

On trouve les quinones dans les bactéries, dans certains champignons, et dans diverses formes de plantes.

²⁸ - N. TOUNSI, (2006). Synthèse et étude des propriétés complexantes de ligands dérivés des acides lactique et tartrique. Application à la réaction d'oxydation du catéchol, Université de Reims Champagne-Ardenne.

²⁹ - A. ROMPEL, C. GERDEMANN, B. KREBS, FEBS Lett, 445 (1999) 103.

³⁰ - G. COTTIER, F. BAZIRE, Sigma Aldrich Chimie, USA (1996).

³¹ - A. M. MAYER, E. HAREL, Phytochem. 18(1979) 193-215.

II.1.3 LA CATECHOLASE OXYDASE :

Les catéchols oxydases (COx) qui sont omniprésents dans le règne végétal, ne catalysent que l'oxydation des catéchols en O-quinones correspondantes par l'oxygène moléculaire, sans présenter d'activité sur les mono phénols et sans agir sur la tyrosinase.

La tyrosinase appartient au groupe des enzymes oxydoréductases, son nom est : monophénol, orthodiphénol, oxygène réductase. On l'appelle aussi tyrosine hydroxylase.

Il a été proposé que la différence entre les deux enzymes se situe au niveau des dimensions de l'ouverture de la structure du site actif, cette dernière étant plus grande dans la tyrosinase comparativement à celle du catéchol oxydase.

Lors de la réaction d'oxydation, le transfert des électrons du catéchol vers le cuivre (II) ne peut commencer qu'après la formation d'un intermédiaire catécholase entre le catéchol et le cuivre [³²]. La vitesse de la réaction dépend du potentiel redox ainsi que d'un ajustement stérique entre le substrat et le complexe. La vitesse est fortement diminuée lorsque des facteurs stériques ou électroniques ne sont pas compatibles.

La figure (II-3) présente les étapes d'une transformation du phénol vers la quinone.

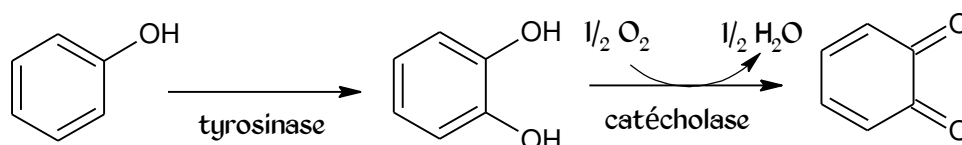


Figure II.3 : réactions de transformation du phénol en o-quinone.

Les o-quinones sont des réactifs très forts où ils subissent une auto- polymérisation menant à la formation d'un colorant polyphénolique brun connu sous le nom de la mélanine qui joue un rôle dans la prévention des dommages d'organismes vivants par absorption de la lumière UV. [³³] [³⁴]

³² - H. ADAMS, S. CLUNAS, D. E. FENTON, *Inorg Chem Comm*, 4 (2001) 667-670.

³³ - M. K. PANDA, M. M. SHAIKH, R. J. BUTCHER, P. GHOSH, *Inorganica Chimica Acta*, 372 (2011) 145-151.

³⁴ - I. A. KOVAL. Copper complexes as biomimetic models of catechol oxidase : mechanistic studies. Thèse de doctorat, (2006) 10-20.

II.1.4 UTILISATION LA CATECHOLASE OXYDASE :

Le processus de l'activité de catécholase est utilisé par des usines pour la défense contre les dommages possibles provoqués par des microbes pathogènes ou des insectes. En conséquence, la recherche des complexes modèles capables d'imiter cette fonction est principalement impliquée des complexes des métaux de transition (exp : cuivre, manganèse...) [³⁵].

Les métalloprotéines contenant le cuivre jouent un rôle très important dans le transport, l'activation [³⁶]. Et le métabolisme du dioxygène dans les organismes vivants. [³⁷]. L'enzyme de catéchol oxydase joue un rôle important dans la résistance de la maladie à mammifère, aux bactéries, aux mycètes. La compréhension des aspects structuraux et fonctionnels de l'oxydase de catéchol a été obtenue en modélant des études de plusieurs complexes de cuivre mononucléaires et dinucléaire qui sont connus pour montrer l'activité significative de catécholase.

Ils ont constaté que dans certains cas les complexes mononucléaires pourraient être de meilleurs catalyseurs que les complexes dinucléaire. [³⁸].

II.1.5 CONCLUSION :

Pour comprendre plus le sujet de ce processus biologique et pour rechercher les nouveaux ligands qui peuvent contribuer avec d'autres métaux mimant des puzzles de bio-organisation, nous avons examiné une série de quatre ligand hétérocycliques dérivés de l'acide déhydroacétique.

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'activité de catecholase en employant ces ligands avec des métaux de Cu(II), par l'oxydation du catéchol en o-quinone.

II.2 LES METEAUX DE BLOC d :

A titre d'exemple le cuivre « Cu » qui est notre produit principal dans cette présente étude.

Le cuivre (symbole Cu, masse atomique 29) est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe $3d^{10}4s^1$. Le cuivre est un très bon conducteur

³⁵ - S. CHERIOT. Rôle des produits de la réaction de Maillard dans l'inhibition de l'oxydation enzymatique des phénols et des lipides. Thèse Doctorat Paris, (2007).

³⁶ - A. DJEDOUANI, F. ABRIGACH, M. KHOUTOUL, A. MOHAMADOU, A. BENDAAS, A. OUSSAID, R. TOUZANI, OJCHEG, 31, 1 (2015) 97-105.

³⁷ - M. EL KODADI, F. MALEK, R. TOUZANI, A. RAMDANI, Catal. Commun, 9 (2008) 966.

³⁸ - L. CALERO, A. VEGA, A.M. GARCIA, E. SPODINE, J. MANZUR, J Chil Chem. Soc. 48 (2003) 2.

thermique et électrique ; il réagit très lentement avec HCl concentré. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+2}$ et $(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$ [39].

Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides [40].

EXEMPLES DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) :

$(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$: chlorure de cuivre di-hydraté

$(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O})$: Sulfate de cuivre penta-hydraté

(CuNO_3) : nitrate de cuivre

$(\text{Cu}(\text{Acétate}))$: Acétate de cuivre

II.3 LES METHODES CATALYTIQUES :

II.3.1 ACTIVITE 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 (V), l'activité catalytique spécifique (a) ou le nombre de rotations du catalyseur par unité de temps Turnover (T).

II.3.2 VITESSE DE FORMATION DU PRODUIT (V) :

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

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

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 :

³⁹ - H.S Schiff ; Ann. Chim., 131, 118 (1864).

⁴⁰ - J.M. Bobbit ; Le cuivre et ses alliages ; Métallurgie, application, centre d'information du cuivre, Paris, (1989).

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

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 3 et s'exprime en mol/l/s :

$$V = \frac{\Delta A}{\Delta t} \frac{1}{\varepsilon \cdot L} \dots\dots\dots (3)$$

II.3.4 TECHNIQUES D'ETUDE CATALYTIQUE :

La technique d'étude utilisée est la spectrophotométrie UV-visible, car elle permet de suivre la formation de la quinone en fonction du temps. En effet, les bandes caractéristiques de o-quinone se situe à un intervalle de 400 nm nm avec un coefficient d'extinction molaire élevé ($\varepsilon = 1900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 380 nm avec un coefficient d'extinction ($\varepsilon = 1600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), respectivement. [⁴¹]

II.3.5 ETUDE CINETIQUE D'OXYDATION DU CATECHOL EN O-QUINONE EN PRESENCE DES COMPLEXES PREPARES 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 (figure II-4).

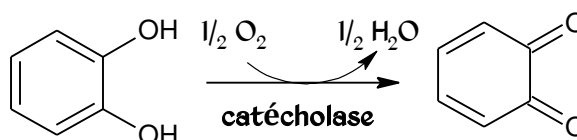


Figure II.4 : Réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone.

⁴¹ - TOUNSI, N. (2006). Synthèse et étude des propriétés de ligands dérivés des acides lactiques, Université de Reims.

La technique d'étude la plus utilisée est la spectrophotométrie UV-visible car elle permet de suivre la formation de la quinone en fonction du temps. En effet, la bande d'absorption caractéristique de la quinone se situe à 390 nm. [⁴²]

⁴² - K. S. BANU, M. MUKHERJEE, A. GUHA, S. BHATTACHARYA, E. ZANGRANDO, D. DAS, Polyhedron, 45, (2012)24-5.

CHAPITRE 03

CHAPITRE 03 : METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION :	20
III.1 LES METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES :	20
III.1.1 CHROMATOGRAPHIE :	20
a) Chromatographie sur couche mince (C.C.M) :	20
b) Principe de CCM :	21
III.1.2 LA SPECTROSCOPIE :	22
a) SPECTROSCOPIE D'BSORBTION ULTRA VIOLETTE-VISIBLE (UV – VIS) :	23
b) SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IR) :	26
c) POINT DE FUSION (Pf) :	27
III.2 PARTIE EXPERIMENTALE :	28
III.2.1 LES REACTIFS ET PRODUITS UTILISES :	28
1) LES SOLVANTS :	28
2) LES PRODUITS UTILISES :	28
III.2.2 SYNTHESE DES LIGANDS BASE DE SCHIFF :	29
1) SYNTHESE DE LIGAND A1 :	29
a) REACTION DE SYNTHESE :	29
b) MODE OPERATOIRE :	29
2) SYNTHESE DE LIGAND A2 :	30
a) REACTION DE SYNTHESE :	30
b) MODE OPERATOIRE :	30

INTRODUCTION :

Les méthodes de caractérisations utilisées dans notre présent travail sont : la spectroscopie Infra- Rouge (IR), la spectroscopie UV-Visible, Fusion-mètre, chromatographie sur couche mince (CCM), d'où :

- La spectroscopie UV-visible permet de mettre en évidence la présence des liaisons σ , σ^* , n , π et π^* .
- La spectroscopie IR permet de caractériser les principales fonctions d'une molécule organique.
- Fusion-mètre : permet de trouver le point de fusion (P_f).

III.1 LES METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES :

III.1.1 CHROMATOGRAPHIE :

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe. ^[43]

Les séparations par chromatographie mettent en œuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules. Ces propriétés sont :

- la tendance d'une molécule à se dissoudre dans un liquide (solubilité).
- la tendance d'une molécule à se lier à un solide finement divis (adsorption).
- la tendance d'une molécule à passer à l'état vapeur ou à s'évaporer (volatilité).

III.1.1.1 Chromatographie sur couche mince (C.C.M) :

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) ^[44].

La C.C.M met essentiellement en jeu deux variables : la nature de la phase stationnaire

⁴³- J.M. Bobbit, A.E. Schwarting et R.G. Gritter ; Introduction à la chromatographie, (1972).

⁴⁴ - K. Randerath et G.Villars ; Chromatographie sur couche mince, (1971).

(Couche mince) et la nature de la phase mobile (mélange de solvants de développement).

La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants qui progresse le long d'une phase stationnaire (gel de silice, polyamide, cellulose...) fixée sur une plaque de verre (20x20 cm) ou sur feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Les substances à analyser déposées sur la phase stationnaire migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et celle du solvant avec un rapport frontal (R_f) qui est défini par le rapport suivant : [45].

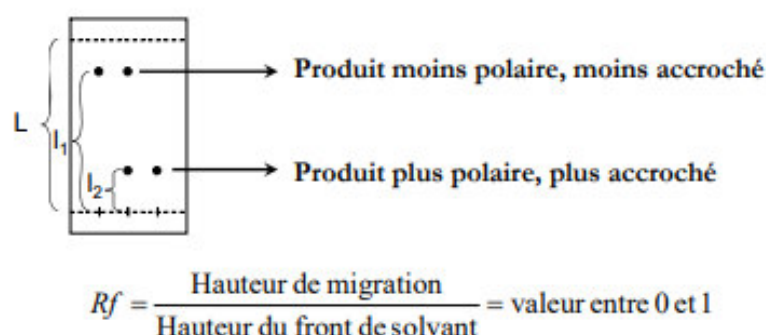


Figure III.1 : Mesure de R_f .

III.1.1.1.2 Principe de CCM :

Le mélange est fixé sur un support appelé phase stationnaire (un gel de silice déposé en couche mince sur une plaque d'aluminium). Il est entraîné par un solvant approprié (phase mobile ou éluant) qui migre par capillarité sur la plaque. Les constituants du mélange se séparent par migration différentielle : chacun d'eux est d'autant plus entraîné par l'éluant qu'il est plus soluble dans celui-ci et moins adsorbé sur la phase stationnaire. [46].

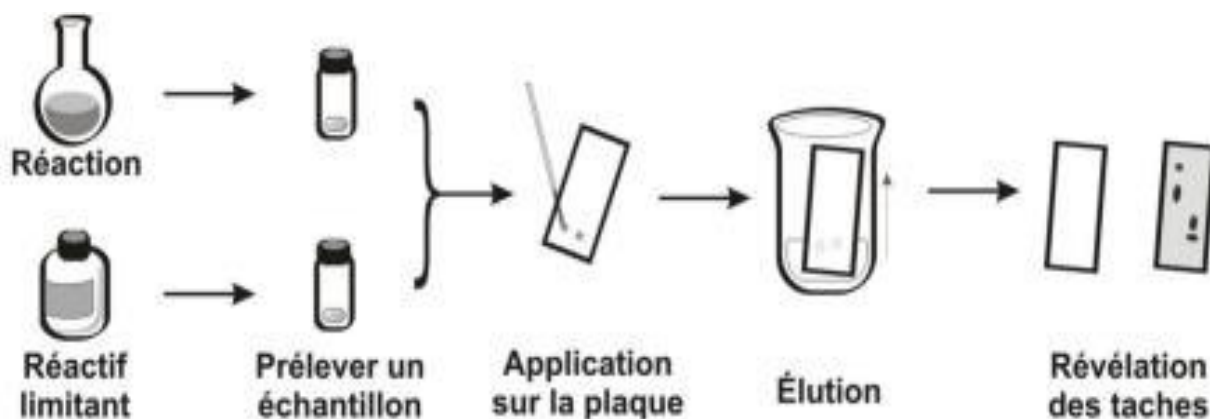


Figure III.2 : Principe de CCM.

⁴⁵ - J.M. Bobbitt, A.E.Soh Waring, R.J.Grityter, Introduction à la chromatographie, Gauthiervillar Editeur, 1972.

⁴⁶ - P. W. Atkins, « les concepts de chimie physique », Paris, 1998.

Après migration les taches, le plus souvent que les produits que l'on a séparés sont incolores, on ne voit alors aucune tache sur la plaque : il faut la révéler. Il existe pour cela la méthode suivante :

- ❖ **Révélation avec une lampe UV** : on rappelle que le sulfure de zinc additionné à la silice rend la plaque fluorescente lorsqu'on la place sous une lampe UV ; les entourer au crayon ; que certaines plaques de CCM contiennent un indicateur fluorescent permettant une résolution dans l'UV, UV proche (366nm) ou lointain (254nm). L'indicateur UV₂₅₄ est un silicate de zinc activé au manganèse, dont le maximum d'absorption est à 254nm. Il présente une fluorescence verte. L'indicateur UV₃₆₆ est également un pigment minéral avec un maximum d'absorption à 366nm. Il présente une fluorescence bleue. Si les taches sont opaques à l'UV, la plaque ne sera pas fluorescente à ces endroits et on verra les taches.

Les chromatographies sur couches minces (CCM), ont été effectuées sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice : Silice Merck 60 F254 (0.2mm d'épaisseur). Et ont été révélées dans la plupart des cas par une lampe UV.

Ce travail a été effectué au laboratoire 9 de chimie organique et le labo 13 de SNV, de l'Université Mohamed El-Bachir El-IBRAHIMI de Bordj Bou Arreridj, dirigé par Monsieur Abdelouaheb et Monsieur Fouad.

III.1.2 LA SPECTROSCOPIE :

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption, celui-ci peut être défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'onde, les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV- Visible et infrarouge par espèces atomique et moléculaire. [⁴⁷]

⁴⁷ - M. Chavanne, A. Jullien et G.J. Odermato ; Chimie organique expérimentale, (1991).

III.1.2.1 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ULTRA VIOLETTE-VISIBLE (UV – VIS) :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode physique non destructive basée sur l'interaction matière/rayonnement. Sa plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très Infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm.

Cette technique nécessite l'utilisation d'un spectrophotomètre et permet de caractériser des molécules, de déterminer des concentrations d'espèces chimiques en solution et par extension de réaliser des suivis cinétiques. [48]

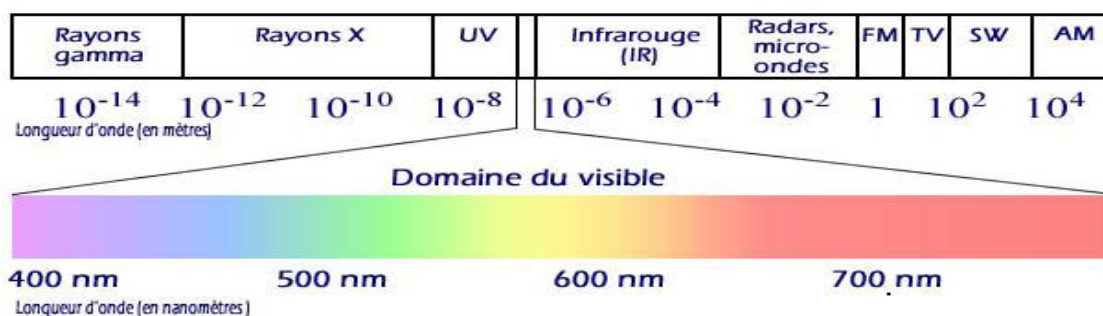


Figure III.3 : Le spectre électromagnétique.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 200 nm.

* Visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

* Proche-UV : 400 nm - 200 nm

* UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie. L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. [49]

Considérons deux niveaux d'énergie E1 et E2 d'une molécule (par exemple π et π^*).

⁴⁸ -R.M. Silverstein., G.C. Bassler, C. Morrill, Identification spectrométriques de composés organiques.5ème édition,1991.

⁴⁹ -H. Abdelhak, Synthèses et Caractérisations des Ligands, Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux, (2013).

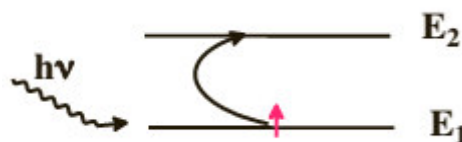


Figure III.4 : Principe de la spectroscopie UV-visible.

Spectre des transitions électronique UV-Vis :

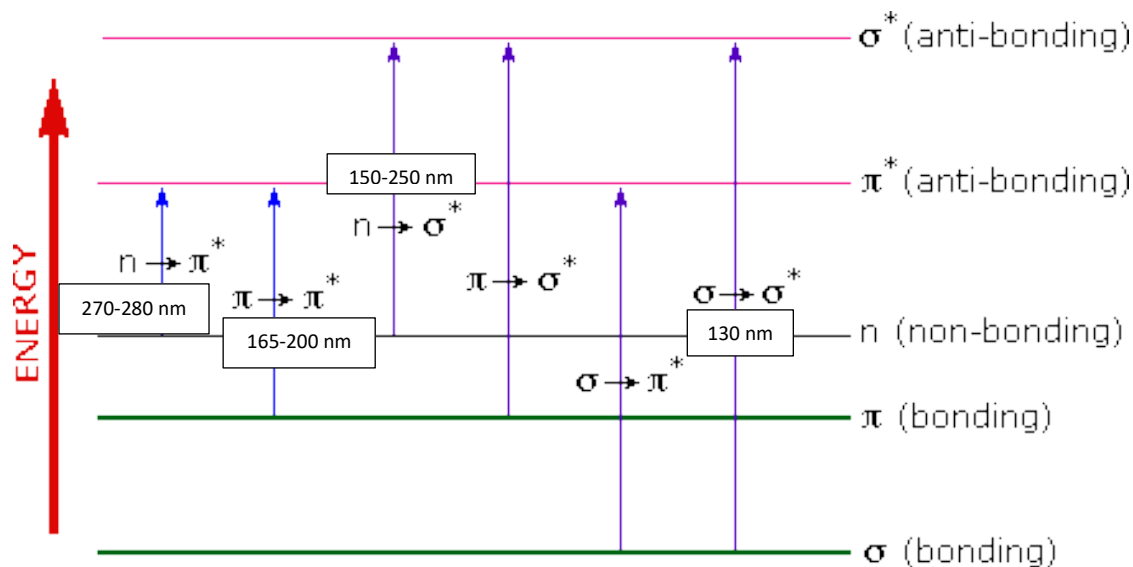


Figure III.5: les transitions électroniques dans UV-visible.

Appareillage :

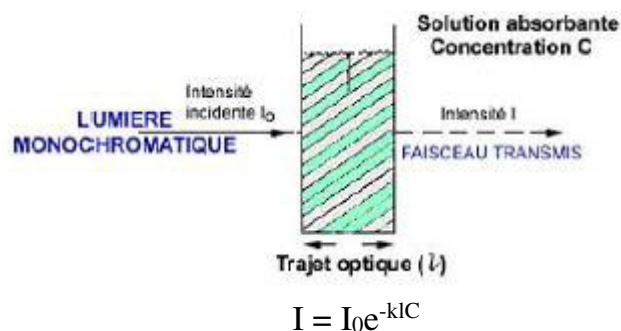
Ce travail a été effectué au laboratoire 9 de chimie organique, de l'Université Mohamed El-Bachir El-IBRAHIMI de Bordj Bou Arreridj et les spectres ultraviolets et UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV PROB SCHIMADZU 1700 dont le domaine 200-800 nm à température ambiante, avec une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur.

Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT :

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

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité

d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle : ^[50]



* I_0 : l'intensité de la lumière incidente

* I : l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

* l : la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

* C : la concentration des espèces absorbantes

* k : une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = \epsilon l C$

* $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)

* $I/I_0 = T$ est la transmission

* % T : la transmittance

* ϵ : le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée

a une longueur d'onde donnée. Si C 'est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert : ^[51]

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

⁵⁰ -M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Méthodes spectroscopiques pour la chimie Organique, Masson, Paris,1997.

⁵¹ -D.R. Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, (2000).

Validité de la loi de Beer-Lambert

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

La cinétique d'une réaction chimique

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

III.1.2.2 SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IR) :

L'infrarouge est une méthode d'analyse quantitative non destructive. Elle met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 20 μm et 2,5 μm pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon. Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2,5mm) et en moyen infrarouge (2,5–50mm). [⁵²]

Ce travail a été effectué à l'Université Farhat ABBASS de Sétif.

Principe de la technique :

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou avec des molécules, on observe une absorption à certaines fréquences propres au solide ou à la molécule. Cette absorption, traduite sous forme de pics, correspond à des fréquences de vibrations (ou « mode de vibration »). Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière. Cette technique permet d'analyser la matière à l'état gazeux, liquide ou solide. [⁵³]

⁵² -F. Rouessac, Rouessac A ; Méthodes et techniques instrumentales modernes, ; 6e éd ; Dunod, Paris ; (2004).

⁵³ -S. Westholler ; Chimie analytique, D. Boeck University, (1999).

La région IR du spectre électromagnétique peut être divisée en trois domaines principaux :

- . IR proche (région harmonique) dont le nombre d'onde varier entre 4000 et 12500 cm^{-1} .
- . IR moyen (région de vibration rotation) dont le nombre d'onde varier entre 200 et 4000 cm^{-1} .
- . IR lointain (région de rotation) dont le nombre d'onde varier entre 10 et 200 cm^{-1} .

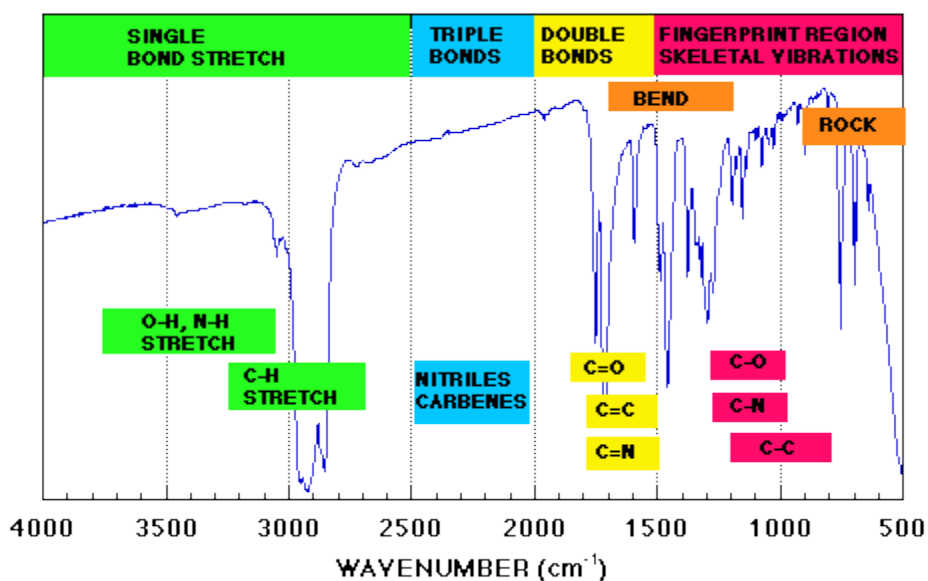


Figure III.6 : interprétation du spectre IR.

III.1.2.3 TECHNIQUE FUSIOMETRIQUE :

La mesure d'une température de fusion est une méthode facile et rapide permettant de vérifier la pureté d'un composé chimique.

Le point de fusion, exprimé en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$), est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. Cette valeur, notée T_f est caractéristique d'un composé et permet d'en vérifier sa pureté, la présence d'impuretés dans le composé entraînant une diminution de la température de fusion.

Il est nécessaire d'utiliser un appareil à tube capillaire dans lequel un système de chauffage permet d'atteindre des températures de l'ordre de 400°C .

Appareillage :

Les points de fusion ont été déterminés en utilisant la technique de capillaire, et à l'aide d'un banc Köfler au labo de chimie organique de l'université de Mohamed El-Bachir El-IBRAHIMI-BBA.

III.2 PARTIE EXPERIMENTALE :

III.2.1 LES REACTIFS ET PRODUITS UTILISES :

III.2.1.1 LES SOLVANTS :

Dans notre étude nous avons utilisé les solvants suivants :

Tableau III.1 : les propriétés physicochimiques des solvants utilisés. [54]

Nom IUPAC	Famille	Formule brute	Masse Molaire	T° fusion	T° ébullition	Masse volumique	Solubilité dans eau	Apparence
Méthanol	Alcools	CH ₄ O	32,04 g/mol	-98 C°	65 C°	0.79 g·cm ⁻³ à 20 C°	Oui	Liquide incolore, d'odeur caractéristique
Ethanol	Alcools	C ₂ H ₆ O	46.02 g/mol	-114 C°	79 C°	0.78 g·cm ⁻³ à 20 C°	Oui	Liquide incolore, d'odeur caractéristique
Éther Diéthylique	Ethers	C ₄ H ₁₀ O	74.12 g/mol	-116 C°	35 C°	0.71 g·cm ⁻³ à 20 C°	Oui	Liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique
Dichloro-Méthane	Alcanes	CH ₂ Cl ₂	84.93 g/mol	-95 C°	40 C°	1.33 g·cm ⁻³ à 20 C°	Non	Liquide incolore, d'odeur caractéristique

III.2.2.2 LES PRODUITS UTILISES :

Dans notre étude nous avons utilisé les produits suivants :

- L'acide déhydroacétique (DHA), sa formule brute : C₈H₈O₄.
- Orthophénylènediamine (OPD), sa formule brute : C₆H₄(NH₂)₂.
- Indol 2-carboxaldéhyde, sa formule brute : C₁₁H₉NO.
- Les sels métalliques (Cu (CH₃COOH)₂, Cu(SO₄)₂ 5H₂O, Cu(NO₃)₂ 6H₂O, Cu(Cl)₂ 2H₂O)

Tableau III.2 : les propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.

Nom	Formule brute	Masse molaire	T _f	T _{eb}	Aspect
DHA	C ₈ H ₈ O ₄	168 g/mol	111-113 C°	270 C°	Poudre
INDOL	C ₁₁ H ₉ NO	171 g/mol	52.5 C°	254 C°	Solid blanc

⁵⁴ -Y. Cohen, M. Adolphe, Pharmacologie moléculaire, 1978.

III.2.3 SYNTHÈSE DES LIGANDS BASE DE SCHIFF :

III.2.3.1 SYNTHÈSE DE LIGAND A₁ :

a) REACTION DE SYNTHÈSE :

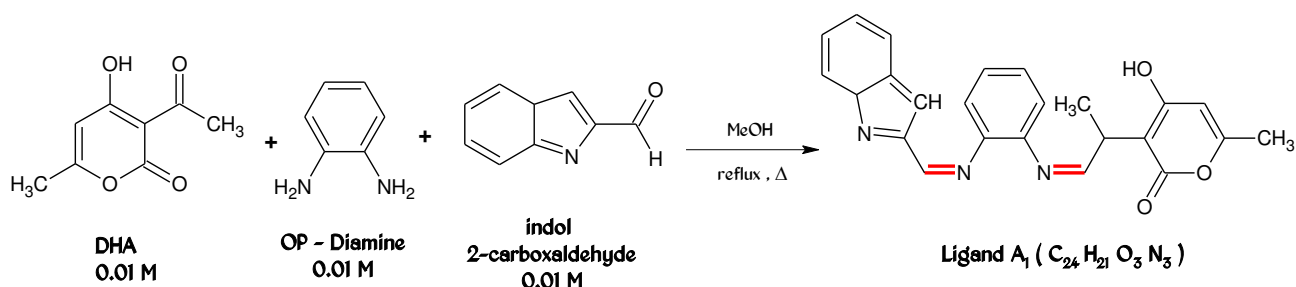


Figure III.7 : Réaction de synthèse de Ligand A1.

b) MODE OPERATOIRE :

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté sont introduits dans l'ordre, un mélange équimolaire de l'acide déhydroacétique DHA (0.01 mol, 0,168g), (0.01 mol, 0,1.08g) de OPD L'orthophénylènediamine et (0.01 mol, 1,45g) d'indole dans 20ml de Méthanol, Le milieu réactionnel est agité à une température de 70-80 °C selon le montage illustré sur (figure III.8) :

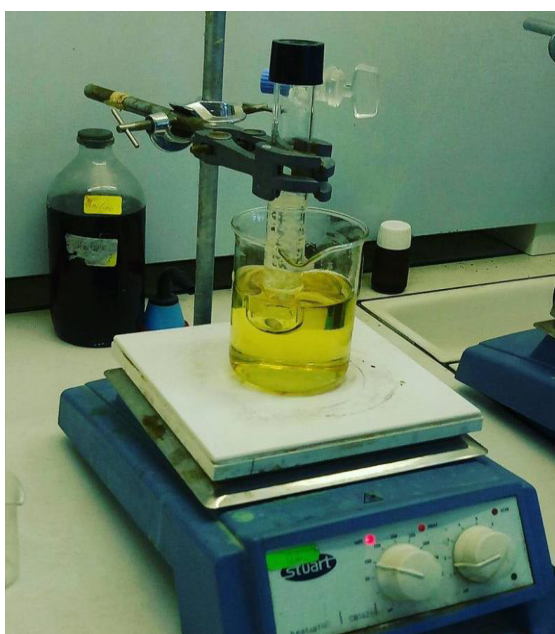


Figure III.8 : Montage de réaction de synthèse des Ligands.

La suivie de la réaction et la pureté des produits obtenus a été vérifiée par chromatographie sur couche mince en gel de silice en utilisant l'éluant éthanol/dichlorométhane.

III.2.3.2 SYNTHÈSE DE LIGAND A₂ :

a) REACTION DE SYNTHÈSE :

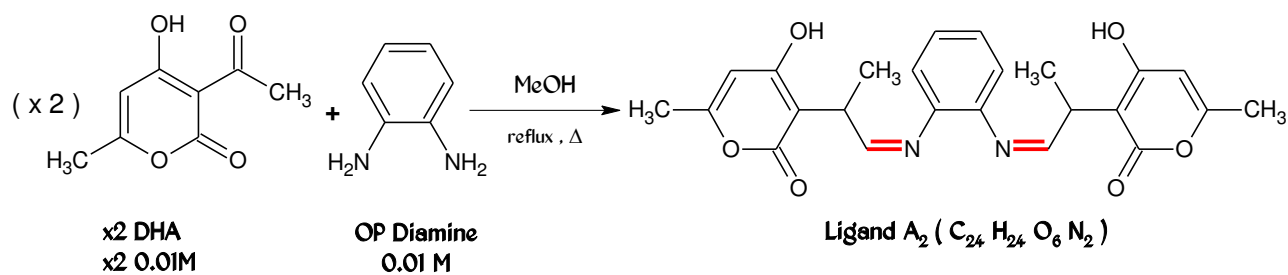


Figure III.8 : Réaction de synthèse de Ligand A2.

b) MODE OPERATOIRE :

Dans un tube de Schlenk sont introduits dans l'ordre, un mélange de l'acide déhydroacétique DHA (0.01 x 2 mol, 0,168g x2), et (0.01 mol, 0,1.08g) de OPD L'orthophénylènediamine dans 20ml de Méthanol, Le milieu réactionnel est agité à une température de 70-80 °C.

CHAPITRE 04

CHAPITRE 04 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI.1	SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES LIGANDS A₁ ET A₂ :	31
III.1.1	MECANISME REACTIONNEL :	31
a)	Ligand A1 :	31
b)	Ligand A2 :	31
VI.2	CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUE DES LIGANDS :	32
VI.2.1	DONNEES ANALYTIQUES :	32
VI.2.2	LES CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUE :	32
1)	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR) :	32
2)	SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE-VISIBLE (UV-Vis) :	34
VI.3	ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION DU CATECHOL EN O-QUINONE:	36
VI.3.1	OXYDATION DES LIGANDS :	36
1)	OXYDATION DU CATECHOL SEUL DANS LE METHANOL :	36
2)	OXYDATION DU CATECHOL EN PRESENCE DES COMPLEXES FORMES AVEC A1 :	36
3)	OXYDATION DU CATECHOL EN PRESENCE DES COMPLEXES FORMES AVEC A2 :	37
VI.3.2	EFFET DE SOLVANT :	38
VI.3.3	EFFET DE CONCENTRATION :	39
VI.3.4	DISCUSSION :	41

VI.1 Synthèse des ligands A₁ et A₂ :

VI.1 Mécanisme réactionnel :

A) LIGANDS A₁ :

Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans la figure ci-dessous.

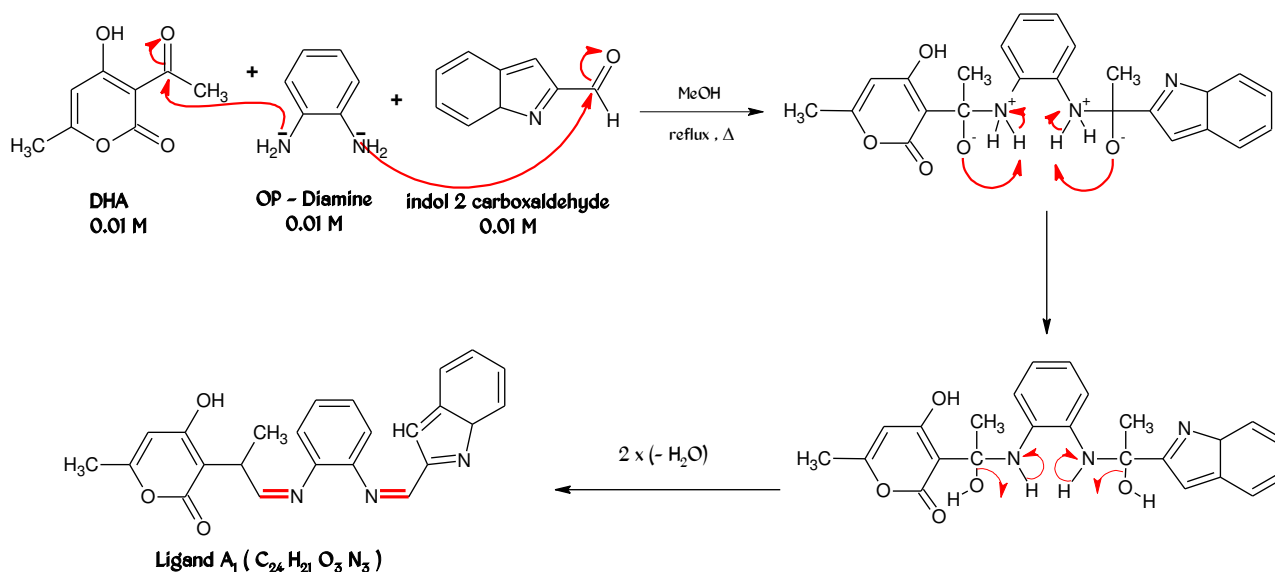


Schéma 1 : Mécanisme réactionnel de synthèse de ligand A1.

B) LIGANDS A₂ :

Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans la figure ci-dessous.

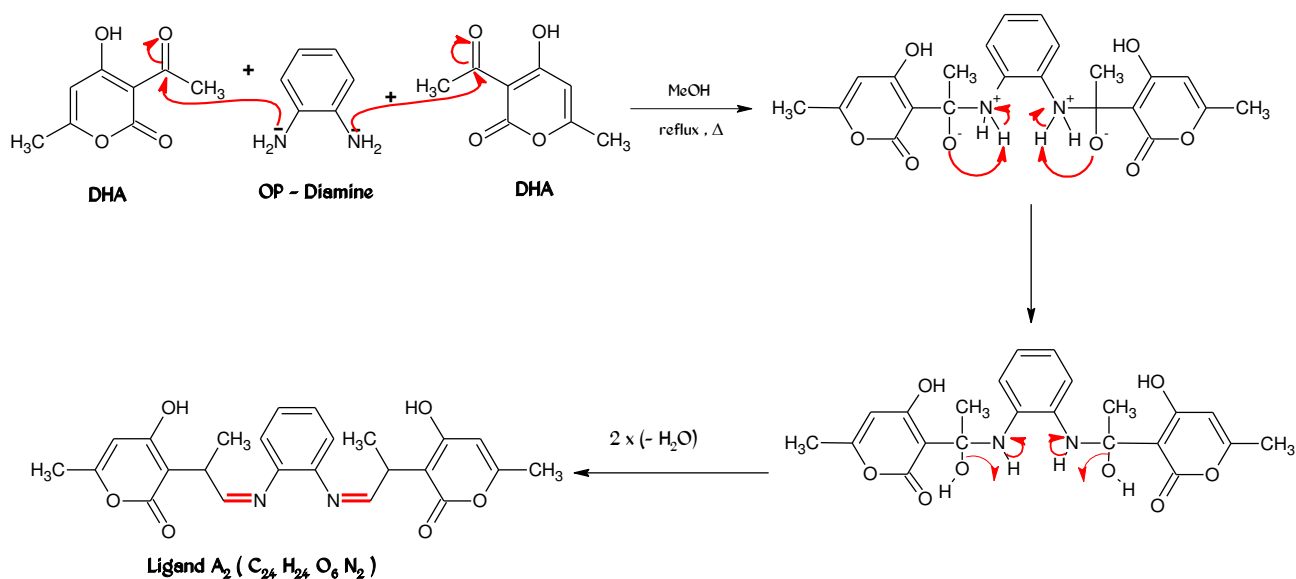


Schéma 2 : Mécanisme réactionnel de synthèse de ligand A2.

VI.2 Caractérisations physicochimique des ligands :

VI.2.1 Données analytiques :

Les produits obtenus sont des composés solides, stable à l'air.

Le rendement, le point de fusion et l'analyse élémentaire de chaque molécule sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau VI.1 : Données analytiques des ligands synthétisés.

Composé	Formule brute	Masse Molaire	Aspect et Couleur	Rf	T° fusion	Rdt	Solubilité	
							Oui	Non
A ₁	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₃	399 g/mol	Poudre jaune	0.13	192 C°	51 %	- Dichloro-M - MeOH - EtOH	- Ether Di-Ethylique - acétate d'éthyle
A ₂	C ₂₄ H ₂₄ O ₆ N ₂	436 g/mol	Cristaux amorphe Jaunâtre	0.38	210 C°	17 %	- MeOH - EtOH	- Ether Di-Ethylique - acétate d'éthyle

VI.2.2 Les caractérisations physicochimique :

A) Spectroscopie infrarouge (IR) :

Les bandes d'absorption caractéristiques pour le ligand A₁ et A₂ sont représentées dans le **Tableau VI.2**. Les bandes telles que O-H, C=O et C=N sont observées à (3500-3800 cm⁻¹), (1685-1720 cm⁻¹) et 1600cm⁻¹ respectivement :

Tableau IV.2 : Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées au ligand A₁ et A₂

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	2800-3000	1685-1720	1600	1200-1250	1350-1400	700	1500-1550
Groupe fonctionnel	-CH Arm	C=O	C=N	C-O	C-O-C	C-N	C=C

A-1) Ligand A₁ :

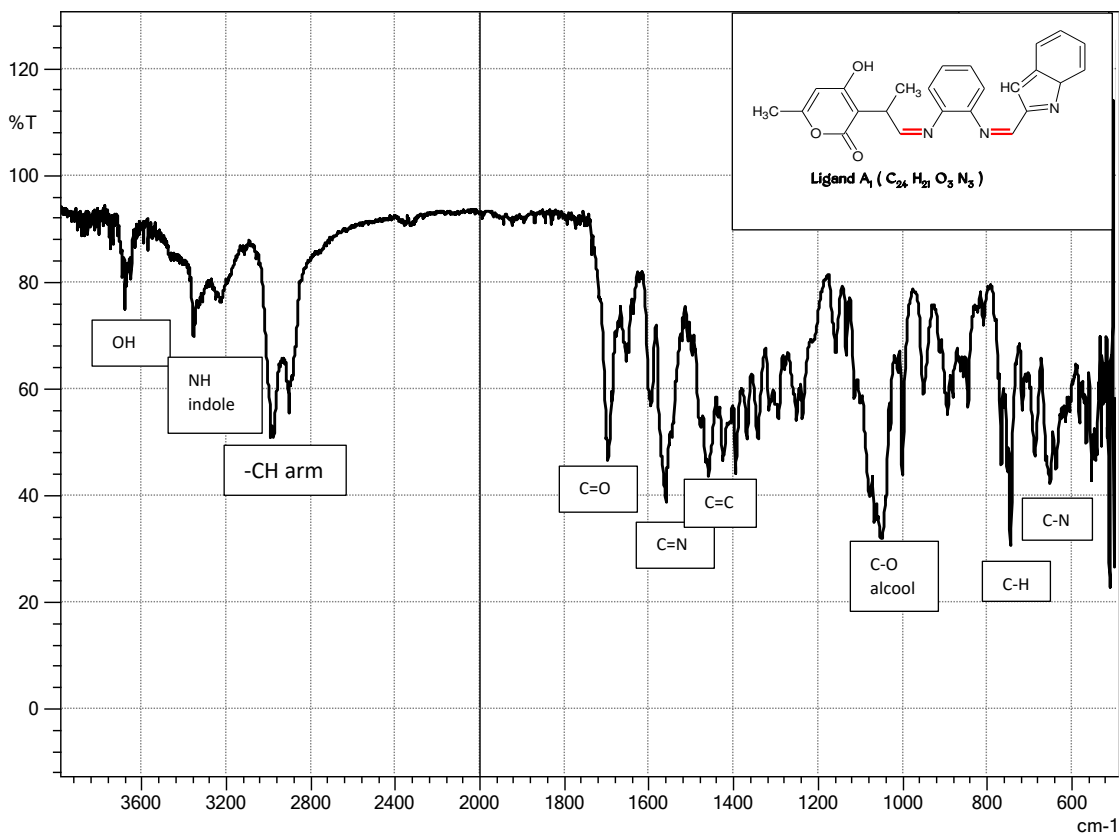


Figure VI.1 : Spectroscopie infrarouge du ligand A1.

A-2) Ligand A₂ :

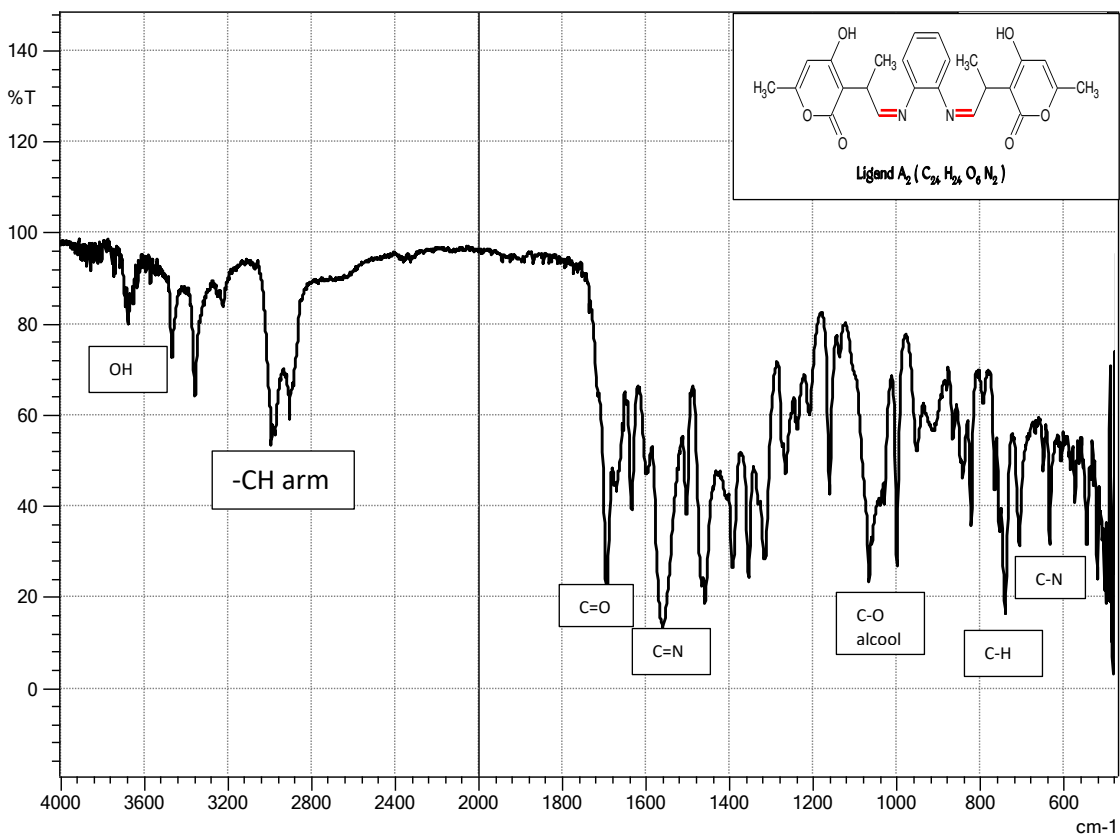


Figure VI.2 : Spectroscopie infrarouge du ligand A2.

A-3) Discussion :

L'analyse par spectroscopie infrarouge des ligands synthétisés a été enregistré dans le domaine de 4000 à 480 cm^{-1} .

Les vibrations de valence (stretchings) des groupements hydroxyle O-H, pour les deux ligands A_1 et A_2 , sont observées vers 3600 et 3680 cm^{-1} dans le spectre électromagnétique [55].

Les bandes trouvées dans l'intervalle 1720-1685 cm^{-1} sont attribuées à la fonction (C=O) de lactone, une bande située à 1550 cm^{-1} attribué à ν (C=O conjugué avec C=C), [56] Pour ν (C-H arm), la bande d'absorption apparait vers 2800-3000 cm^{-1} , confirme la présence des groupement CH du cycle aromatique.

Les bandes d'absorption des groupements imines (C=N) [56] sont observées à 1600 cm^{-1} dans les deux ligands (A_1 et A_2). Dans le spectre de A_1 apparait une bande à 3200 cm^{-1} caractéristique de (N-H) de l'indole. [57]

La bande d'absorption observée vers 1370 cm^{-1} est caractéristique de la vibration des ν (C-O-C), du cycle. [58]

Les bandes d'absorption qui apparaissent dans le spectre infra rouge de la molécule A_1 et A_2 sont conformes à leurs structures.

B) Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) :

B-1) Ligand A_1 :

Le spectre électronique du ligand A_1 montre trois principales bandes que l'on a attribué aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ pour ($\lambda_{\text{max}} = 314\text{nm}$, Abs = 1.107, $\lambda_{\text{max}} = 263\text{nm}$, Abs = 0,544) et aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ pour ($\lambda_{\text{max}} = 235,00\text{nm}$, Abs = 1,683) du système conjugué.

Le spectre UV-Vis enregistré pour ce ligand est décrit dans la figure ci-dessous.

⁵⁵ - I. Sheikhshoai, V. Saheb, Spectrochimica Acta Part A, 77 (2010) 1069–1076.

⁵⁶ - M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, Methodes spectroscopiques pour la chimie organique, Masson, Paris, ISBN : 2-225-83050-9(1997) 63.

⁵⁷ - L. P. NITHA ET AL, spectrochimica acta Part A : Molecular and biomolecular Spectroscopy, 118(2014)154–161.

⁵⁸ - A.V. MANAEV, K.V. TAMBOV, V.F. TRAVEN, J of organic chemistry, 44, 7 (2008) 1054–1060.

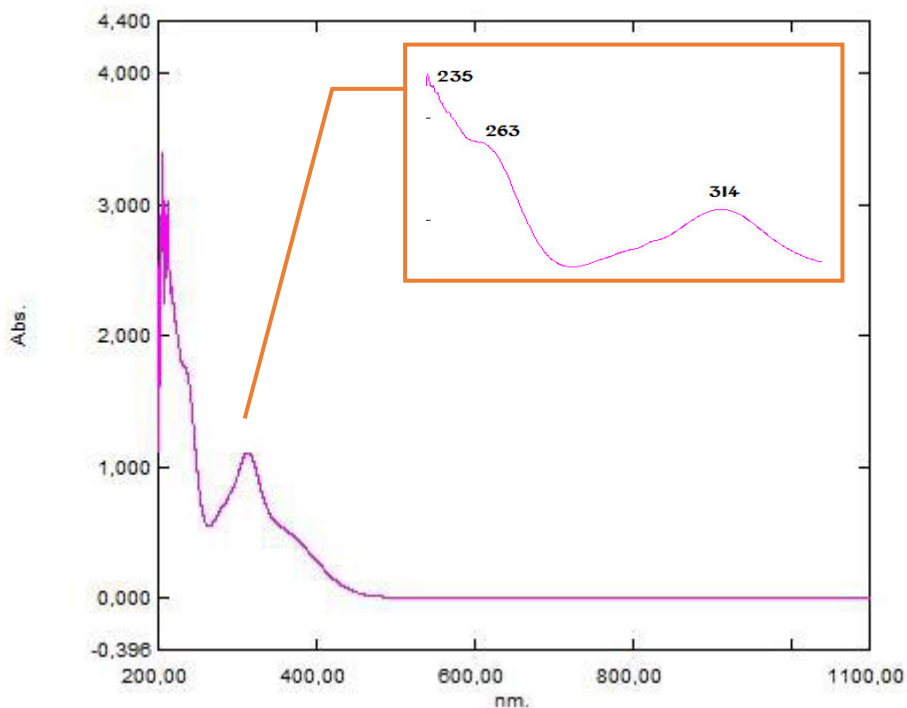


Figure VI.3 : Spectroscopie UV-Vis de ligand A1.

B-2) Ligand A₂ :

Le spectre électronique du ligand A₂ montre trois principales bandes que l'on a attribué aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ pour ($\lambda_{max} = 311\text{nm}$, $Abs = 0.596$, $\lambda_{max} = 201\text{ nm}$, $Abs = 2,079$) et aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ pour ($\lambda_{max} = 234,00\text{nm}$, $Abs = 0,812$) du système conjugué.

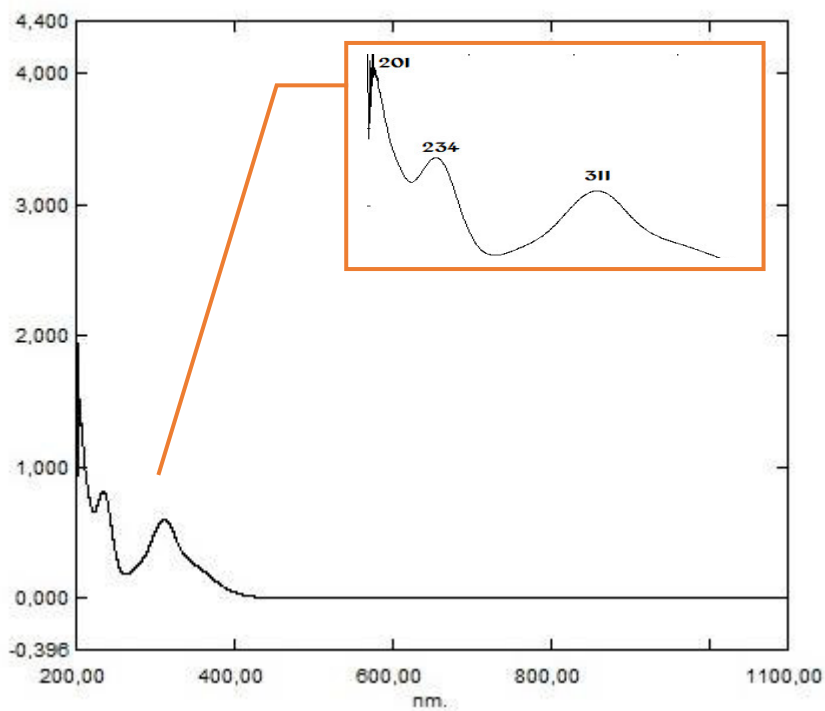


Figure VI.4 : Spectroscopie UV-Vis de ligand A2.

VI.3 Etude cinétique de l'oxydation du catéchol en O-quinone :

La technique de l'étude la plus utilisée est la spectrophotométrie UV-visible car elle permet de suivre la formation de la quinone en fonction du temps. En effet, la bande d'absorption caractéristique de la quinone se situe vers 390 nm. [58]

Toutes les manipulations ont été réalisées à température ambiante dans le méthanol (99,99%), solvant couramment utilisé du fait de la solubilité des complexes et du substrat, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, les complexes sont préparés in situ, en mélangeant successivement 0,15 ml d'une solution ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) de sel de cuivre $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , CH_3COO^- ou SO_4^{2-}), avec 0,15 ml d'une solution ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) du ligand, ensuite on ajoute 2 ml d'une solution d'une même concentration du catéchol.

Une étude comparative a été faite dans d'autres solvants (EtOH et Dichlorométhane).

VI.3.1 Oxydation des ligands :

VI.3.1.1 Oxydation du catéchol seul dans le méthanol :

Avant de commencer notre étude, on a vérifié que dans les conditions expérimentales utilisées, le catéchol ne s'oxyde pas en absence du catalyseur à base de cuivre. Le graphe (figure. VI.5) montre bien une absorbance négligeable en fonction du temps en absence du catalyseur dans les conditions de l'expérience.

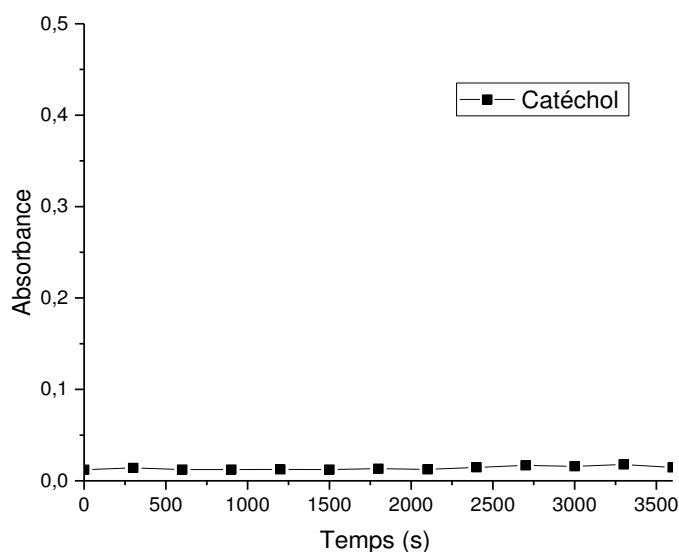


Figure VI.5 : Oxydation du catéchol sans catalyseur.

VI.3.1.2 Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec A₁ :

La (figure IV-6) montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les quatre anions (Cl⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻ et SO₄²⁻).

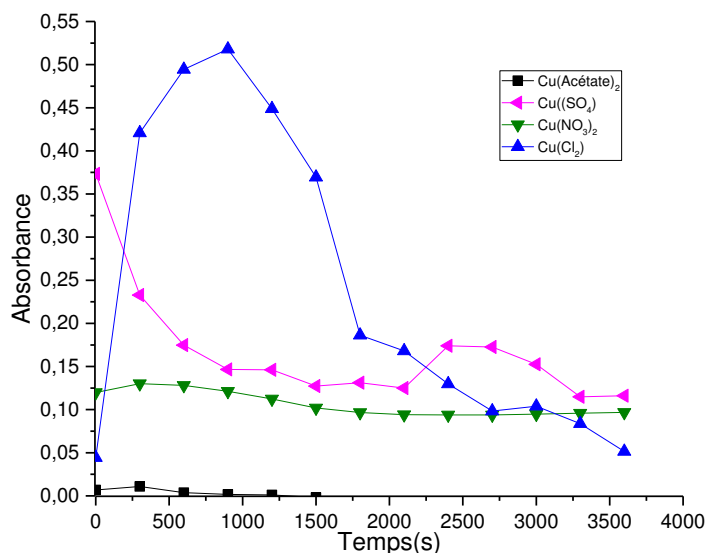


Figure VI.6 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec A1 (0.15 A1/0.15CuX) dans le MeOH.

VI.3.1.3 Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec A₂ :

La (figure IV-7) montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les quatre anions (Cl⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻ et SO₄²⁻).

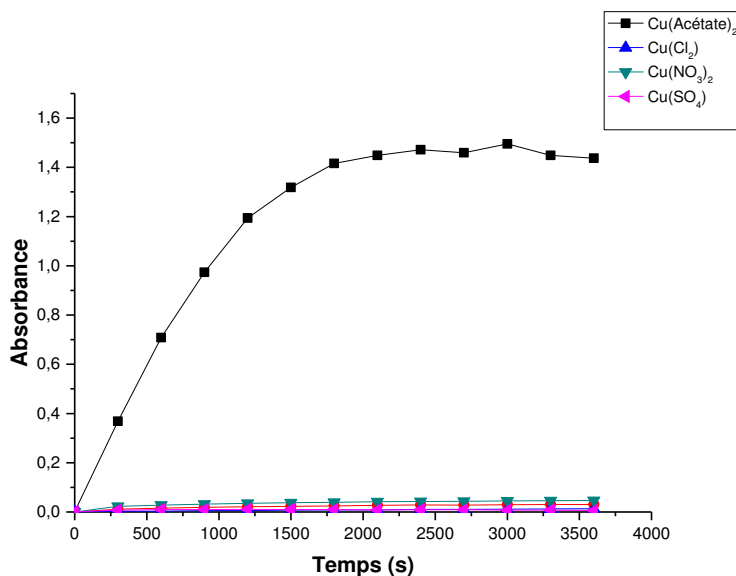


Figure VI.7 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec A2 (0.15 A2/0.15CuX) dans le MeOH.

Reslutats :

Avec A₁, On remarque que l'absorbance en présence du complexe préparés in-situ avec le sel de chlorure a monté jusqu'à (abs=0.51) a un temps de 900 s puis elle a descendu, ce qui indique que l'oxydation n'a pas été faite correctement. Pour les anions (NO₃⁻, SO₄²⁻), l'oxydation a été élevé par rapport à l'oxydation du catéchol seul. Celle de l'acétate est nulle.

Avec A₂, On remarque que l'absorbance en présence du complexe de l'anion CH₃COO⁻ est plus élevé, par contre les autres anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) montrent des valeurs très faibles de l'absorbance en comparaison à celle de CH₃COO⁻.

On donne les valeurs des vitesses de l'oxydation du catéchol pour ces ligand dans le **Tableau IV.3**.

Tableau IV.3: Vitesses d'oxydation du catéchol (μmol. L⁻¹. Min⁻¹)

Ligands \ Sel	Cu(CH ₃ COO) ₂	CuSO ₄	Cu(NO ₃) ₂	Cu(Cl) ₂
A ₁	0.139	6.48	2.25	8.85
A ₂	25.8	0.239	0.250	0.23

VI.3.2 Effet de Solvant :

Pour montrer l'effet du solvant sur la réaction de l'oxydation du catéchol, nous avons réalisé les mêmes expériences dans les mêmes conditions expérimentales, en utilisant comme solvant Ethanol et le Dichlorométhane sur la réaction de l'oxydation du catéchol en présence de A₁ et Cu(Cl)₂.

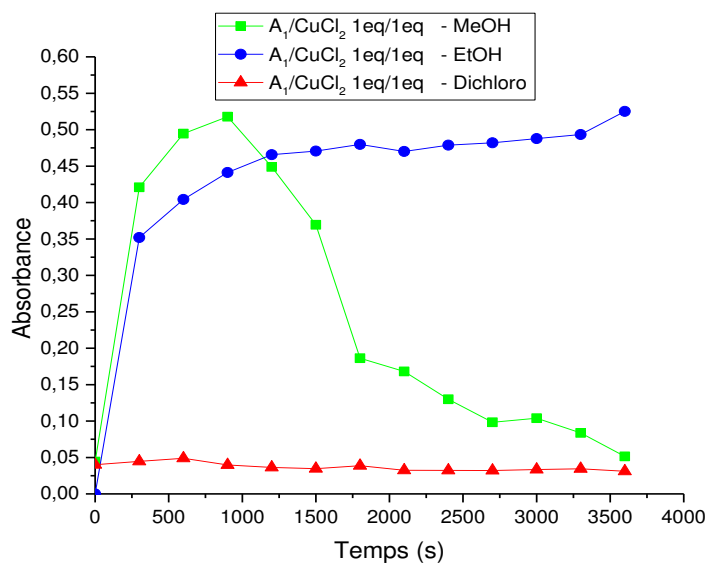


Figure VI.8 : Oxydation du catéchol dans différent solvant en présence des complexes de A1 (1eq ligand /1 eq du sel métallique).

Pour le ligand A₂ en utilisant les mêmes solvants sur la réaction de l'oxydation du catéchol avec le ligand A₂ et du sel de Cu(Acétate).

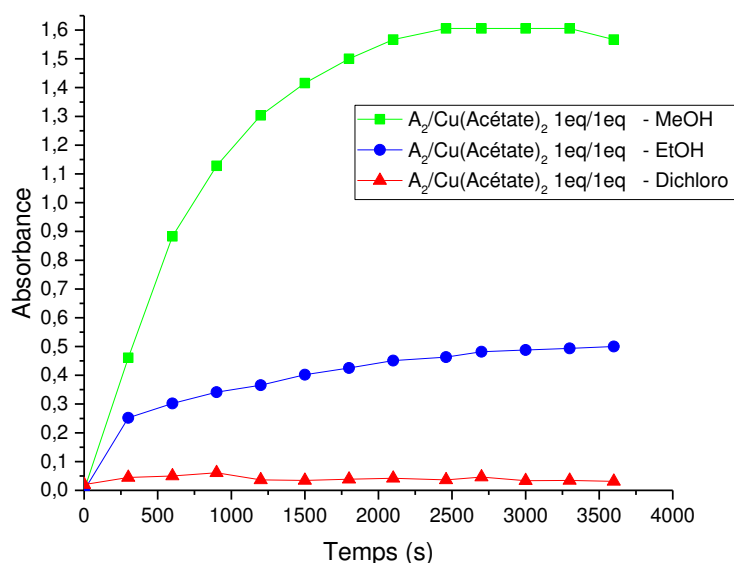


Figure VI.9 : Oxydation du catéchol dans différent solvant en présence des complexes de A2 (1eq ligand /1 eq du sel métallique).

VI.3.3 Effet de Concentration :

L'évolution de l'oxydation du catéchol en o-quinone est suivie par la variation du rapport du ligand/sel : A₁/Cu(Cl)₂ (Figure VI.10) et A₂/Cu(Acétate)₂ (Figure VI.11). Trois essais de concentration ont été effectués pour les rapports Ligand/Sel : 1/1 ; 2/1 et 1/2.

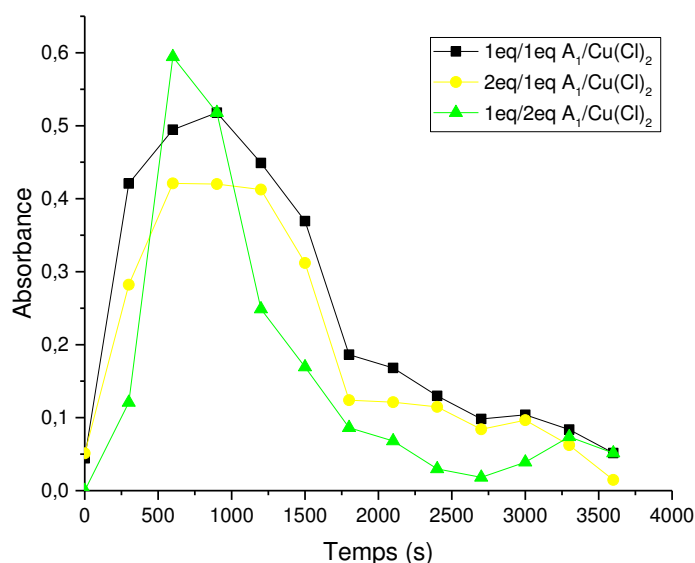


Figure VI.10 : oxydation du catéchol dans le méthanol, en présence des complexes de cuivre formés avec A1 à différentes concentrations.

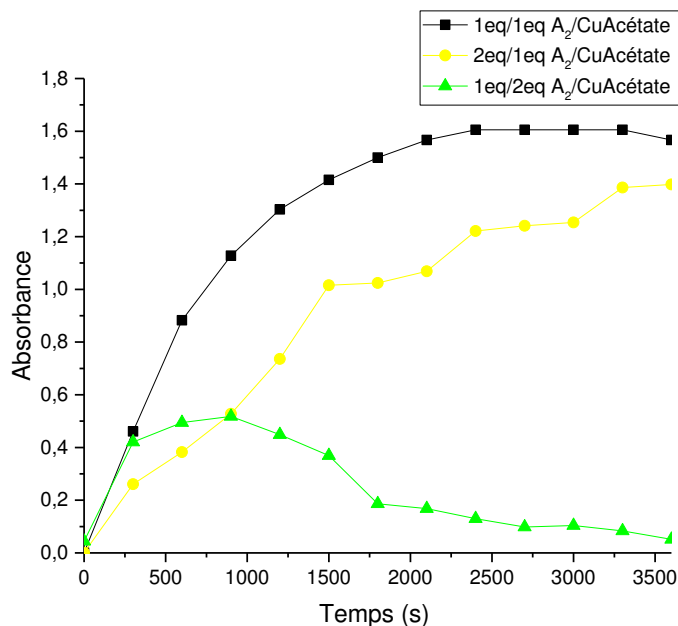
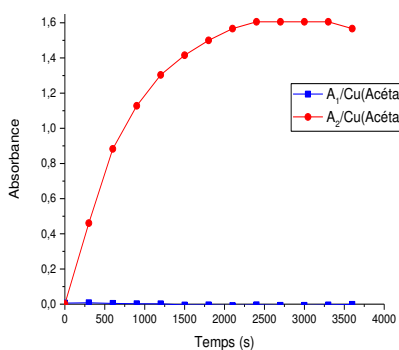


Figure VI.11 : oxydation du catéchol dans le méthanol, en présence des complexes de cuivre formés avec A2 à différentes concentrations.

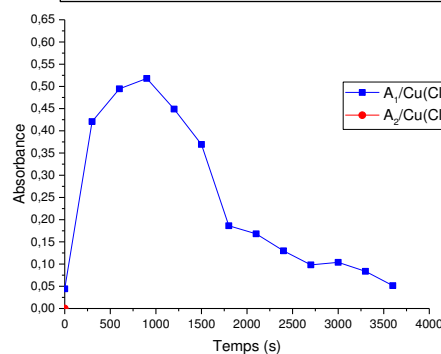
VI.3.4 Étude de l'effet de la nature du ligand pour l'oxydation du catéchol en o-quinone :

Dans cette partie on a bien fait une comparaison entre les deux ligands par rapport au même sel métallique.

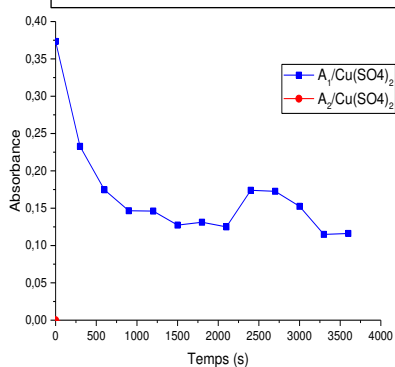
A-Oxydation du catéchol avec Cu(CH₃COOH)₂



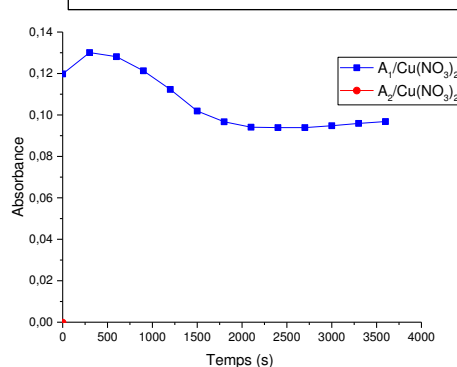
B-Oxydation du catéchol avec Cu(Cl)₂



C-Oxydation du catéchol avec Cu(SO₄)₂



D-Oxydation du catéchol avec Cu(NO₃)₂



VI.3.5 Discussion :

Lorsqu'on utilise un équivalent du ligand avec un équivalent du sel métallique, l'absorbance de l'o-quinone varie différemment pour les complexes formés par les ligands A₁ et A₂ et les sels métalliques étudiés,

Pour ligand A₁ le meilleur résultat est obtenu avec le sel métallique CuCl₂; Cependant, à partir de 15 min de réaction, l'absorbance commence à diminuer et une précipitation du complexe pourrait être la raison de cette diminution.

Pour ligand A₂ le meilleur résultat est trouvé avec le sel métallique Cu(Acétate)₂ qui présentent les bons catalyseurs pour la réaction d'oxydation du catéchol. Par contre l'absorbance est faible lorsqu'on utilise les autres sels métalliques.

Les résultats de l'activité catalytique des complexes préparés avec le A₁ (Tableau IV.3), montrent des vitesses d'oxydation de 0.139 μmol L⁻¹ min⁻¹ pour les acétates, 6.48 μmol L⁻¹ min⁻¹ pour les sulfates, 8.85 μmol L⁻¹ min⁻¹ pour les chlorures et 2.25 μmol L⁻¹ min⁻¹ pour les nitrates. Ces valeurs expliquent l'efficacité de la réaction de l'oxydation avec des complexes formés avec les ions chlorures.

En ce qui concerne l'activité catalytique du complexe formé par le ligand synthétisé A₂, les résultats montrent des vitesses d'oxydations variées et le meilleur résultat est obtenu avec le sel métallique Cu(CH₃COO)₂ qui présente le bon catalyseur pour la réaction d'oxydation du catéchol avec une valeur de 25.8 μmol L⁻¹ min⁻¹ et les valeurs de vitesse des autres ligands varient dans le même intervalle de 0,230 mol. L⁻¹ min⁻¹ et 0,257 mol. L⁻¹ min⁻¹.

Le Méthanol est un solvant polaire protique et semble fonctionner mieux que les deux autres solvants : Ethanol (polaire protique), dichlorométhane (polaire aprotique) avec une valeur maximale de 25.8 μmol L⁻¹ min⁻¹ ce qui confirme que l'oxydation dans les solvants aprotiques et polaires comme le dichlorométhane, ralentit l'activité catalytique.

En conclusion, nous avons trouvé des catalyseurs efficaces pour la réaction d'oxydation du catéchol, la meilleure combinaison est : A₂/Cu(CH₃COO)₂. Et nous avons montré que les paramètres qui influencent l'oxydation du catéchol sont :

- la nature et la concentration du ligand.

- la nature du solvant.
- la concentration du substrat catéchol.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de deux axes principaux :

➤ Le premier est la synthèse et la caractérisation physico-chimique des composés organiques (bases de schiff) dérivé de l'acide déhydroacétique. Et pour identifier ces composés nous avons fait appel aux méthodes physico-chimiques d'analyse suivantes : UV-Vis, IR, ainsi que le point de fusion.

➤ D'un autre côté, nous avons examiné l'activité catécholase des ligands Synthétisés avec différents sels métalliques. Les combinaisons formées agissent comme des catalyseurs pour l'activité catécholase à température ambiante. Nous avons trouvé des catalyseurs efficaces pour la réaction de l'oxydation du catéchol en *o*-quinone.

Les complexes de cuivre (II) ont été préparés in situ et les résultats obtenus montrent que certains complexes ont la capacité de catalyser la réaction de l'oxydation du catéchol à l'*o*-quinone.

Nous avons également montré que l'activité catécholase des combinaisons étudiées sont influencées par plusieurs paramètres tels que :

- ❖ La nature et la concentration des ligands.
- ❖ La nature des anions qui se lient avec le métal.
- ❖ La nature du solvant.

Comme perspectives nous envisageons de faire :

- ❖ La réalisation de la synthèse dans un milieu inerte.
- ❖ Une étude spectroscopique prolongés tel que RMN (^1H , ^{13}C), spectre de masse, analyse élémentaire des ligands synthétisés.
- ❖ Renforcer l'étude catalytique en testant d'autres sels métalliques tel que les sels de fer, cobalt, ...

REFERENCE

BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - R. MILCENT, F. CHAU ; Chimie organique hétérocycliques, ISBN 2-86883-583-x827(2003).
- 2 - M. Nath ; P Kumar Saini ; A. Kumar ; Journal of Organometallic Chemistry, 1353–1362(2010).
- 3 - B. Vaisman, A.M. Konijin et E. Fibach ; Acta Haematol, 101 (1999).
- 4 - Y. Jing, S. Nakajo, L. Xia, K. Nakaya, Q. Fang, S. Waxman et R. Han ; Leuk. Res, 23, 43-50 (1999).
- 5 - B.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., Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen, (2014).
- 6 - B.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., Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen, (2014).
- 7 - A.R Katritzky, C.W Rees ; Comprehensive heterocyclic Chemistry ; 1ed, Elsevier science Ltd ; London (1997).
- 8 - INSTITUTE OF MEDICINE, ; FOOD CHEMICALS CODEX ; 5ed ; the National Academies Press, Washington, p 132, ISBN 0-309-08866-6 (HB) (2004) .
- 9 - B. A. BUMIN, J. A. ELLMAN, J. Am. Chem. Soc. 114 10997 (1992).
- 10 - J.N. COLLIE, J. Chem. Soc a) (1891) 609 ; b) 59 (1891) 617 ; c) 77 (1891) 973.
- 11 - K.B.G. Torssell ; Natural Product Chemistry, a Mechanistic and biosynthetic approach to secondary metabolism, Wiley & Sons, Bath, UK, 401(1983).
- 12 - J.B. Pedley, R.D. Naylor ; S.P. Kirby, Thermochemical Data of Organic Compounds, Chapman and Hall, New York, 1986.
- 13 - A. Smiley, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- 14 - T. Mahmud. Synthesis And Characterization Of The Amino Acid Schiff Bases And Their Complexes With Copper(II). School Of Chemistry, The University Of Manchester.UK.
- 15 - A. Strecker ; Justus Liebigs ann, chem 75, 27–45 1850.
- 16 - F. Z. Chiboub Fellah, thèse de doctorat ; Université de Tlemcen ; Algerie, 2008.
- 17 - R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett ; J. Chem. Soc. Chem. Comm.,940 (1996).
- 18 - S. Dutta et A. Chakratvorty ; Polyhedron, 13, 1811 (1994).
- 19 - C.Y. Wong et R.Mc Donald ; Inorg. Chem., 35, 325 (1996)
- 20 -Y. Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y. Wang ; Chem. Commun, 155 (2000).
- 21 - L. Ding, F. Wang, L. Chen, Hui Zhang, YuFen Zhao, Tetrahedron : Asymmetry 19 : 2653–2658, 2008.
- 22 - D. Kumar, Nath Dath, P.V. Saxena, J.of Scientific and Industrial Reserch, 68,187 (2009).

- 23 - A. Nishinaga, T. Yamada, H. Fujisawa, K. Ishizaki, *J. Mol Catal*, 48, 249-64 (1988).
- 24 - H. Chakraborty, N. Paul, M.L. Rahman, *Trans Met Chem. (Lond)*, 19, 524-526 (1994).
- 25 - Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, *Chem. Abstr*, 143, 3996 (2005).
- 26 - P. MOLENVELD, J. F. J. ENGBERSEN, H. KOOIJMAN, A. L. SPEK, D. N. REINHOUDT, *J Am Chem Soc*, 120 6726 (1998).
- 27 - B. VANNDITA ET AL, *Journal Pharmacy and Biological Sciences*, 2278-3008 29-35 (2013).
- 28 - N. TOUNSI, *Synthèse et étude des propriétés complexantes de ligands dérivés des acides lactique et tartrique. Application à la réaction d'oxydation du catéchol*, Université de Reims Champagne-Ardenne (2006).
- 29 - A. ROMPEL, C. GERDEMANN, B. KREBS, *FEBS Lett*, 445 103 (1999).
- 30 - G. COTTIER, F. BAZIRE, *Sigma Aldrich Chimie, USA* (1996).
- 31 - A. M. MAYER, E. HAREL, *Phytochem*, 193-215 (1979).
- 32 - H. ADAMS, S. CLUNAS, D. E. FENTON, *Inorg Chem Comm*, 667-670 (2001).
- 33 - M. K. PANDA, M. M. SHAIKH, R. J. BUTCHER, P. GHOSH, *Inorganica Chimica Acta*, 145-151 (2011).
- 34 - I. A. KOVAL. *Copper complexes as biomimetic models of catechol oxidase : mechanistic studies. Thèse de doctorat*, 10-20 (2006).
- 35 - S. CHERIOT. *Rôle des produits de la réaction de Maillard dans l'inhibition de l'oxydation enzymatique des phénols et des lipides. Thèse Doctorat Paris*, (2007).
- 36 - A. DJEDOUANI, F. ABRIGACH, M. KHOUTOUL, A. MOHAMADOU, A. BENDAAS, A. OUSSAID, R. TOUZANI, *OJCHEG*, 31, 97-105 (2015).
- 37 - M. EL KODADI, F. MALEK, R. TOUZANI, A. RAMDANI, *Catal. Commun*, 966 9 (2008) .
- 38 - L. CALERO, A. VEGA, A.M. GARCIA, E. SPODINE, J. MANZUR, *J Chil Chem. Soc.* 48 (2003) 2.
- 39 - H.S Schiff ; *Ann. Chim.*, 131, 118 (1864).
- 40 - J.M. Bobbit ; *Le cuivre et ses alliages ; Métallurgie, application, centre d'information du cuivre*, Paris, (1989).
- 41 - TOUNSI, N. *Synthèse et étude des propriétés de ligands dérivés des acides lactiques*, Université de Reims (2006).
- 42 - K. S. BANU, M. MUKHERJEE, A. GUHA, S. BHATTACHARYA, E. ZANGRANDO, D. DAS, *Polyhedron*, 45, (2012).
- 43- J.M. Bobbit, A.E. Schwarting et R.G. Gritter ; *Introduction à la chromatographie*, (1972).
- 44 - K. Randerath et G. Villars ; *Chromatographie sur couche mince*, (1971).
- 45 - J.M. Bobbitt, A.E. Soh Warting, R.J. Grittyter, *Introduction à la chromatographie*, Gauthiervillar Editeur, 1972.

- 46 - P. W. Atkins, « les concepts de chimie physique », Paris, 1998.
- 47 - M. Chavanne, A. Jullien et G.J. Odermato ; Chimie organique expérimentale, (1991).
- 48 -R.M. Silverstein., G.C. Bassler, C. Morrill, Identification spectrométriques de composés organiques.5ème édition,1991.
- 49 -H. Abdelhak, Synthèses et Caractérisations des Ligands, Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux, (2013).
- 50 -M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Méthodes spectroscopiques pour la chimie Organique, Masson, Paris,1997.
- 51 -D.R. Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, (2000).
- 52 -F. Rouessac, Rouessac A ; Méthodes et techniques instrumentales modernes, ; 6e éd ; Dunod, Paris ; (2004).
- 53 -S. Westholler ; Chimie analytique, D. Boeck University, (1999).
- 54 -Y. Cohen, M. Adolphe, Pharmacologie moléculaire, 1978.
- 55 - I. Sheikhshoai, V. Saheb, Spectrochimica Acta Part A, 77 1069–1076 (2010).
- 56 - M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, Methodes spectroscopiques pour la chimie organique, Masson, Paris, ISBN : 2-225-83050-9(1997).
- 57- L. P. NITHA ET AL, spectrochemica acta Part A : Molecular and biomolecular Spectroscopy, 154-161 118(2014).
- 58 - A.V. MANAEV, K.V. TAMBOV, V.F. TRAVEN, J of organic chemistry, 44, 1054-1060 7 (2008).

Résumé

ملخص :

في هذه المذكرة، أولاً، كان الهدف منها هو إعداد جزيئات جديدة من مشتقات حمض ديهيدروأسيستيك من أجل دراسة نشاطهم التحفيزي. ثانياً، قمنا بتقييم الخصائص التحفيزية لبعض المركبات العقدية لتحفيز تفاعل أكسدة الكاتيكول وتحويله إلى الكينون، بهدف البحث عن النماذج الجيدة لنمذجة النشاط التحفيزي لأنزيم (الكاتيكولاز)، وأظهرت الدراسة الحركية لأكسدة الكاتيكول أن بعض المعقدات التي تشكلت في الموقع هي محفزات تفاعل جيدة.

الكلمات المفتاحية: جزيئات، معقد، حمض الديهيدروأسيستيك، كاتيكول، الطيفية المرئية، الطيفية تحت الحمراء.

Abstract :

During this work, **firstly**, the aim of this work is to prepare and characterize new ligands derivatives of dehydroacetic acid in order to study their catalytic activities. **Secondly** we evaluated the catalytic properties of some complexes formed in situ to catalyze the oxidation reaction of catechol into o-quinone. In order to find good catalyzeur to mimic the catalytic activity of enzyme (catecholase). The kinetic study of the oxidation of catéchol showed that some complexes formed in site as well as those isolated are good catalysts.

Keywords : Ligand, complex, dehydroacetic acide, catechol, UV-Vis, IR.

Résumé :

Au cours de ce travail, **premièrement**, Les travaux réalisés ont été entrepris dont le but est de préparer et de caractériser de nouveaux ligands dérivés de l'acide dehydroacétique. **Deuxièmement**, nous avons évalué les propriétés catalytiques de certains complexes formés in situ, pour catalyser la réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone, Le but est de rechercher de bon catalyseur pour mimer l'activité catalytique de l'enzyme (catécholase), L'étude cinétique de l'oxydation du catéchol, a montré que certains complexes formés in situ sont de bons catalyseurs.

Mots clés : Ligand, complexe, Acide dehydroacétique, catéchol, UV-Vis, IR.