



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de:

DOCTORAT

Spécialité: Chimie Inorganique et Environnement

Par:

M^r Oussama Kheireddine NEHAR

Sur le thème

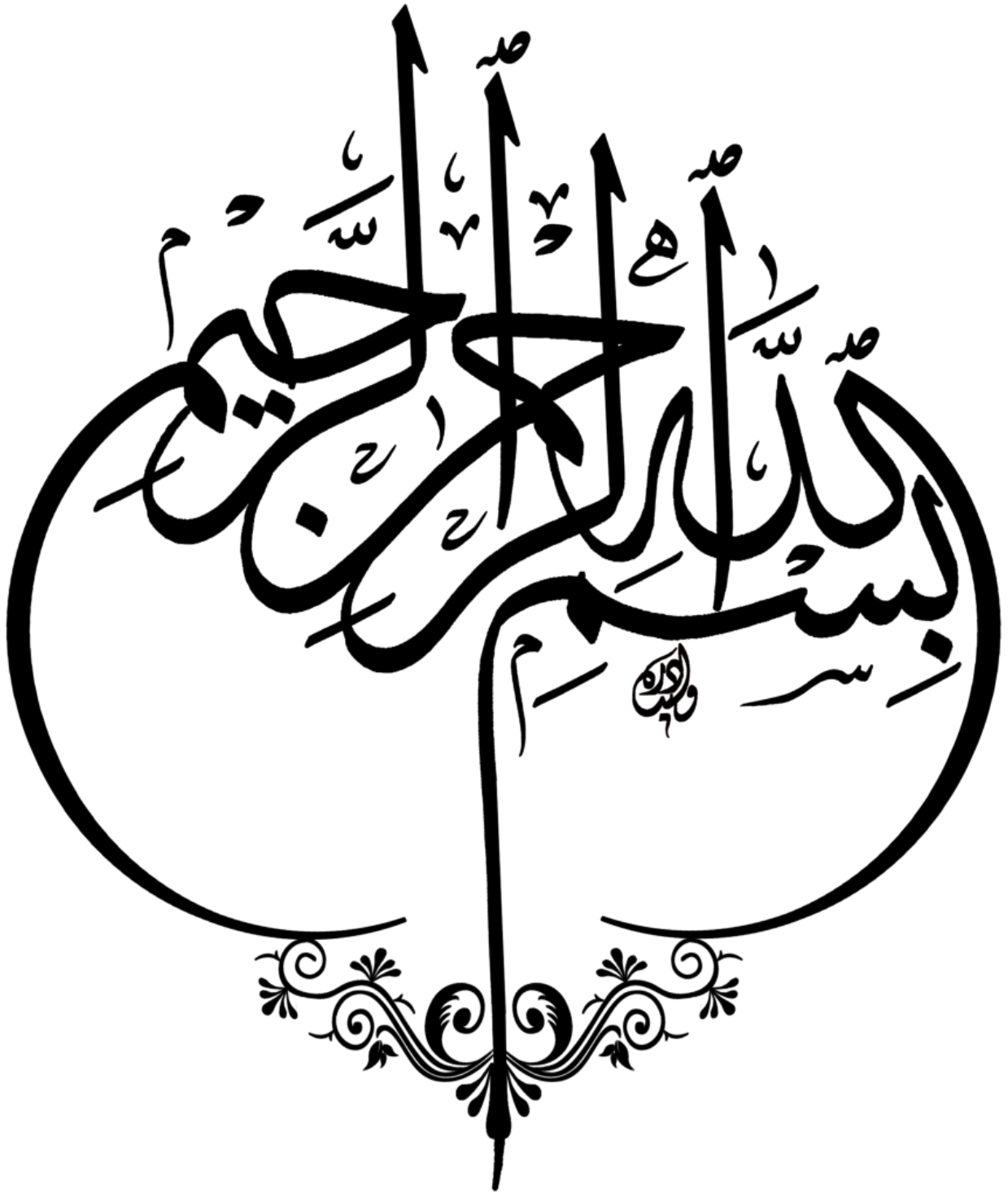
Évaluation catalytique des complexes in situ de métaux de transition dérivés de la thiosemicarbazone pour l'oxydation du catéchol

Soutenue publiquement le 22/02/2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} Mokhtari Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
M ^{me} Louhibi Samira	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^r Choukchou-braham Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
M ^{me} Bouhadjera Keltoum	Professeur	Université de Sidi Bel Abbas	Examinatrice
M ^{me} Zizi Zahia	Professeur	Université de Sidi Bel Abbas	Examinatrice

Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement (L.C.I.E)

BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie



Dedication

This work is dedicated to :

My parents for all their sacrifices and all their support

My Brothers and Sisters

My whole Family

Friends and colleagues

Also To : Science, Free Software & Freedom of knowledge

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de chimie inorganique et environnement de l'université de Tlemcen et dirigé par Madame Samira Louhibi, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir assuré la direction scientifique de ce travail. Sa détermination, sa rigueur scientifique ainsi que sa disponibilité ont été indispensables au bon déroulement de mes recherches.

Je tiens à remercier tout particulièrement madame Malika Mokhtari, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directrice du laboratoire de chimie inorganique et environnement, d'avoir accepté de présider ce jury. Sa présence est un honneur pour moi et je lui en suis très reconnaissant.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Choukchou Braham Abderrahim, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mesdames BOUHADJERA Keltoum et ZIZI Zahia, Professeures à L'université de Sidi Bel Abbas d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements au Monsieur Mohamed Bouziani technicien au laboratoire de chimie inorganique et environnement, qui grâce à lui ce travail a pu être réalisé dans de très bonnes conditions

Enfin et surtout, mes remerciements les plus forts reviennent à mes parents qui m'ont encouragé et soutenu pendant toutes ces années d'études et sans qui je n'aurais pu aller au bout de mes projets. J'y associe mes sœurs et frères: Manel, Selma, Ihabe, Mohamed, Ali, et Yahia.

Sommaire

Dedication	
Remerciements	
Liste d'abréviations	
Introduction générale.....	2
Chapitre 01: Étude bibliographique.....	5
1. Thiosemicarbazones.....	5
1.1) La Tautomérie.....	5
1.2) Importance de thiosemicarbazones.....	6
1.3) Stratégie de liaison et de coordination des thiosemicarbazones.....	6
1.4) Thiosemicarbazones et leurs applications.....	7
1.5) Les complexes de thiosemicarbazones et leurs applications.....	13
1.5.a Les réactions de couplage.....	14
1.5.b Les réactions de hydrogénation.....	15
1.5.c Les réactions d'alkylation.....	15
1.5.d Les réactions d'oxydation.....	16
2. Oxydation de catéchol.....	21
2.1) Introduction.....	21
2.2) Rappels bibliographiques.....	22
3. Intérêt et description de l'étude.....	27
Chapitre 02: Matériels et Méthodes.....	29
1. Réactifs.....	29
2. Synthèse des ligands.....	29
2.1) Protocole général de synthèse.....	29
2.2) Synthèse de L1.....	29
2.3) Synthèse de L1s.....	30
2.4) Synthèse de L2.....	30
2.5) Synthèse de L3.....	31
3. Méthodes et techniques de caractérisation.....	32
3.1) Spectroscopie Infra-rouge.....	32
3.1.a Appareillage.....	32
3.2) Spectroscopie UV-vis.....	32
3.2.a Suivi de la cinétique d'une réaction chimique.....	32
3.2.b Appareillage.....	33
3.3) Résonance magnétique nucléaire.....	33
3.3.a Appareillage.....	33
3.4) Spectrométrie de masse.....	33
3.4.a Appareillage.....	34
3.5) Diffraction des rayons X.....	34
3.5.a Principe.....	34

3.5.b	Choix du monocristal.....	35
3.5.c	Appareillage.....	35
4.	Étude catalytique.....	36
4.1)	Rappels et définitions.....	36
4.1.a	L'activité catalytique.....	36
4.1.b	Vitesse de formation du produit.....	36
4.1.c	Concentration d'activité catalytique.....	36
4.1.d	Activité catalytique spécifique.....	37
4.2)	Cinétique enzymatique de Mechailis-Menten.....	37
4.2.a	Détermination expérimentale de V_{max} et de k_M	38
4.2.b	Signification physique de K_M	39
4.2.c	Signification physique de la constante catalytique K_{cat}	39
4.3)	Techniques d'étude catalytique.....	40
4.3.a	Protocole expérimental générale.....	40
Chapitre 03:	Résultats et discussion.....	42
1.	Synthèse et caractérisation.....	42
1.1)	Ligand L1.....	42
1.1.a	Isolation de ligand.....	42
1.1.b	Caractérisations spectroscopiques.....	42
1.1.c	Caractérisation par DRX.....	45
1.2)	Ligand L1s.....	48
1.2.a	Isolation de ligand.....	48
1.2.b	Caractérisation par DRX.....	48
1.3)	Ligand L2.....	51
1.3.a	Isolation de ligand.....	51
1.3.b	Caractérisations spectroscopiques.....	51
1.4)	Ligand L3.....	54
1.4.a	Isolation de ligand.....	54
1.4.b	Caractérisations spectroscopiques.....	54
1.4.c	Caractérisation par DRX.....	56
2.	Etude UV-vis des complexes in situ.....	59
2.1)	Complexes formé à partir d'un rapport M/L, 1:1.....	59
2.1.a	Avec L1.....	59
2.1.b	Avec L2.....	60
2.1.c	Avec L3.....	61
2.2)	Complexes formés à partir d'un rapport M/L, 2:1.....	62
2.2.a	Avec L1.....	62
2.2.b	Avec L2.....	63
2.2.c	Avec L3.....	64
2.3)	Complexes formés à partir d'un rapport M/L, 1:2.....	65
2.3.a	Avec L1.....	65

2.3.b Avec L2.....	66
3. Étude catalytique de l'oxydation du 3,5-DTBC.....	69
3.1) Oxydation du 3,5-DTBC avec un rapport Ligand/Metal 1:1.....	69
3.1.a Ligand L1.....	70
Avec les sels de cuivre(II).....	70
Avec les sels de nickel(II).....	73
Avec les sels de cobalt(II).....	76
3.1.b Ligand L2.....	79
Avec les sels de cuivre(II).....	79
Avec les sels de nickel(II).....	83
Avec les sels de cobalt(II).....	86
3.1.c Ligand L3.....	89
Avec les sels de cuivre(II).....	89
Avec les sels de nickel(II).....	92
Avec les sels de cobalt(II).....	95
3.2) Oxydation du 3,5-DTBC avec un rapport Ligand/Metal 2:1.....	98
3.2.a Ligand L1.....	98
3.2.b Ligand L2.....	101
3.2.c Ligand L3.....	104
3.3) Oxydation du catéchol avec un rapport Ligand/Metal 1:2.....	107
3.3.a Ligand L1.....	107
3.3.b Ligand L2.....	110
3.3.c Ligand L3.....	113
Conclusion générale.....	120
Références bibliographiques.....	123

Liste d'abréviations

IR : Infrarouge

UV: Ultra-violet

Vis : Visible

RMN ¹H : Résonance magnétique nucléaire du proton

RMN ¹³C : Résonance magnétique nucléaire du carbone 13

MeOH : Méthanol

EtOH : Éthanol

AcOH : Acide acétique

E/A/E : Éthanol/Acide acétique/Eau

M/A/E : Methanol/Acide acétique/Eau

DMF : N,N,dimethylformamide

3,5-DTBC : 3,5 dithertiobutylcatechol

3,5-DTBQ : 3,5 dithertiobutylquinone

CL1 : Complexes in situ du L1

CL2 : Complexes in situ du L3

CL3 : Complexes in situ du L3

ABS : Absorbance

Min : Minute

T : Température en Kelvin

L/M : Rapport Ligand sur Métal

[S] : Concentration du substrat (3,5-DTBC)

K_m : Constante de Michaelis

K_{cat} : Constante catalytique (Turnover number)

V_{max} : Vitesse maximale

K_i : Constant de l'inhibition

δ : Déplacement chimique d'un atome

ppm : Partie par million.

Liste des tableaux

Tableau 1: Donnés cristallographiques du ligand L1.....	47
Tableau 2: Donnés cristallographiques du ligand L1s.....	49
Tableau 3: Donnés cristallographiques du L3.....	58
Tableau 4: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les sels de cuivre(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1).....	72
Tableau 5: Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec les sels de cuivre(II) (L/M 1:1)	72
Tableau 6: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les sels de nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1).....	73
Tableau 7: Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec les sels de nickel(II) (L/M 1:1)	75
Tableau 8: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les sels de cobalt(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1).....	76
Tableau 9: Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec les sels de cobalt(II) (L/M 1:1)	79
Tableau 10: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les sels de cuivre(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1).....	81
Tableau 11: Paramètres cinétiques des complexes CL2 avec les sels de cobalt(II) (L/M 1:1).....	82
Tableau 12 : Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les sels de nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1).....	85
Tableau 13: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec les sels de nickel(II) (L/M 1:1)....</i>	85
Tableau 14: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les sels de cobalt(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1).....	88
Tableau 15: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL2 avec les sels de cobalt(II) (L/M 1:1)....</i>	89
Tableau 16: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les sels de cuivre(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1).....	91
Tableau 17: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec les sels de cuivre(II) (L/M 1:1)....</i>	92
Tableau 18: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les sels de cuivre(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1).....	94
Tableau 19: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec les sels de nickel(II) (L/M 1:1)....</i>	95

Tableau 20: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les sels de cobalt(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1).....	97
Tableau 21: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec les sels de cobalt(II) (L/M 1:1)....</i>	98
Tableau 22: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 2:1).....	100
Tableau 23: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 2:1).....</i>	101
Tableau 24: <i>Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 2:1).....</i>	103
Tableau 25: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL2 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 2:1).....</i>	104
Tableau 26: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 2:1).....	106
Tableau 27: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 2:1).....</i>	107
Tableau 28: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:2).....	109
Tableau 29: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 1:2).....</i>	110
Tableau 30: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:2).....	112
Tableau 31 : <i>Paramètres cinétiques des complexes CL2 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 1:2).....</i>	113
Tableau 32: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:2).....	115
Tableau 33: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 1:2).....</i>	116
Tableau 34: <i>Paramètres cinétiques des complexes CL1, CL2 and CL3 avec l'acétate de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec les différents rapports.....</i>	118

Liste des figures

Figure 1: Synthèse des thiosemicarbazones.....	5
Figure 2: Equilibre thiol-thione d'une thiosemicarbazone substituée.....	5
Figure 3: Modes de coordination des thiosemicarbazones ; (M) ion métallique (D) atome donneur.....	7
Figure 4: Synthèse de thiosemicarbazide par transamination.....	7
Figure 5: Voies de synthèse développé par Cunha et da Silva.....	8
Figure 6: Structures des thiosemicarbazones, fouda et al.....	8
Figure 7: les thiosemicarbazones synthétisées par Palaska et al.....	9
Figure 8: Synthèse d'aminoacyl-thiosemicarbazones.....	9
Figure 9: Synthèse des dérivés d'aminoacyl-4-thiazolidone.....	10
Figure 10: Synthèse des dérivés de 4-thiazolidone-2-arylthiosemicarbazone.....	10
Figure 11: Synthèses des composés étudiés par Pandeya et al.....	11
Figure 12: Procédures synthétiques pour les thiosemicarbazones préparées par de Oliveira et al.....	11
Figure 13: La voie de synthèse pour les thiosemicarbazones préparées par Nguyen et al..	12
Figure 14: Ligand IBTC, Francesa et al.....	12
Figure 15: Ligand EIMH, Hourri et al.....	13
Figure 16: Schéma des réactions de couplage de Heck, Stille et Suzuki.....	14
Figure 17: Structure cristalline des complexes de nickel, Datta et al.....	14
Figure 18: Catalyseur d'hydrogénation au Ruthénium.....	15
Figure 19: Catalyseurs au cuivre(I), Ramachandran et al.....	16
Figure 20: Catalyseurs au ruthénium(II) ;Ramachandran et al.....	16
Figure 21: Préparation du polymère de thiosemicarbazone, Sivadisan et Sreekumar.....	17
Figure 22: Complexe de molybdène(V), pisk et al.....	17
Figure 23: Synthèse de complexes [Cu-TSC] et [PS-Cu-TSC].....	18
Figure 24: Oxydation aérobie de l'alcool benzylique par le complexe 2+.....	18
Figure 25: Synthèse de complexes de nickel(II) (1) et de cuivre(II) (2).....	19
Figure 26: Les complexes de vanadium synthétisés par Pisk et al.....	19
Figure 27: Préparation de complexes encapsulés dans une zéolithe, Salavati-Niasari.....	20
Figure 28: Synthèse de complexes de ruthénium(II), Manikandan et al.....	20

Figure 29: Synthèse des complexes du Ru (III) bis (thiosemicarbazone), Subarkhan et Ramesh.....	21
Figure 30: Schéma générale de la réaction d'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol.....	22
Figure 31: Structure cristalline de complexe 1, Dey et al.....	22
Figure 32: Structure proposée du complexe de zinc trinuélaire, Pal et al.....	23
Figure 33: Structure de complexe synthétiser par Sarkar et al.....	23
Figure 34: Complexe préparé par Santra et al, 1 (gauche) 2 (droite).....	24
Figure 35: Structure des complexes de cuivre(II), Manna et al.....	24
Figure 36: Les Ligands bipyrazole préparé par Toubi et al.....	25
Figure 37: Les ligand utilisé par Saddik dans leur étude catecholase.....	25
Figure 38: Les ligand bases de Schiff synthétisé par Boulemche et al.....	25
Figure 39: Synthèse des ligand pyrazolyle, Boyaala et al.....	26
Figure 40: Suctrture de ligand synthétiser par Yebedri et al.....	26
Figure 41: Schéma générale de synthèse des ligands thiosemicarbazone.....	29
Figure 42: Structure de Ligand L1.....	30
Figure 43: Structure de Ligand L1bis.....	30
Figure 44: Structure de Ligand L2.....	31
Figure 45: Structure de Ligand L3.....	31
Figure 46: Diffraction des rayons X: loi de Bragg.....	34
Figure 47: La représentation de V_0 en fonction de $[S]$	38
Figure 48: Représentation de l'équation de Lineweaver-Burk (gauche), Eadie-Hofstee (droite).....	39
Figure 49: Spectre Infrarouge du Ligand L1.....	42
Figure 50: Spectre RMN ^{13}C du ligand L1.....	43
Figure 51: Spectre RMN ^{13}C du ligand L1.....	44
Figure 52: Spectre de Masse du Ligand L1.....	44
Figure 53: Représentation ORTEP du ligand L1 avec un tracé d'ellipsoïde thermique à 50%; T = 150 K.....	45
Figure 54: Empilement et projection du L1 suivant la face B montrant les liaisons hydrogène.....	46

Figure 55: Représentation ORTEP du ligand L1s avec un tracé d'ellipsoïde thermique à 50%; T = 150 K.....	48
Figure 56: Empilement et projection du L1s suivant l'axe a montrant les liaisons hydrogène.....	50
Figure 57: Spectre Infrarouge du Ligand L2.....	52
Figure 58: Spectre RMN ¹ H du Ligand L2.....	52
Figure 59: Spectre RMN ¹³ C du Ligand L2.....	53
Figure 60: Spectre de masse du Ligand L2.....	53
Figure 61: Spectre infrarouge du Ligand L3.....	54
Figure 62: Spectre RMN ¹ H du ligand L3.....	55
Figure 63: Spectre RMN ¹³ C du ligand L3.....	56
Figure 64: Représentation ORTEP du ligand L3 avec un tracé d'ellipsoïde thermique à 50%; T = 150 K.....	56
Figure 65: Empilement et projection du L3 suivant l'axe b montrant les liaisons hydrogène	57
Figure 66: Spectres UV-visible des complexes CL1 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:1.....	59
Figure 67: Spectres UV-visible des complexes CL2 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:1.....	60
Figure 68: Spectres UV-visible des complexes CL3 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:1.....	61
Figure 69: Spectres UV-visible des complexes CL1 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 2:1.....	62
Figure 70: Spectres UV-visible des complexes CL2 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 2:1.....	63
Figure 71: Spectres UV-visible des complexes CL3 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 2:1.....	64
Figure 72: Spectres UV-visible des complexes CL1 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:2.....	65
Figure 73: Spectres UV-visible des complexes CL2 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:2.....	67

Figure 74: Spectres UV-visible des complexes CL3 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:2.....	68
Figure 75: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Cu(CH ₃ COO) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1	70
Figure 76: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Cu(Cl) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	71
Figure 77: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Cu(NO ₃) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	71
Figure 78: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec Cu(CH ₃ COO) ₂ , CuCl ₂ , Cu(NO ₃) ₂ ; rapport L/M 1:1.....	73
Figure 79: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Ni(CH ₃ COO) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1	74
Figure 80: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Ni(NO ₃) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	74
Figure 81: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Ni(Cl) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	75
Figure 82: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec Ni(CH ₃ COO) ₂ , NiCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂ ; rapport L/M 1:1.....	76
Figure 83: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Co(CH ₃ COO) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1	77
Figure 84: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Co(Cl) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	77
Figure 85: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Co(NO ₃), [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	78
Figure 86: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec Co(CH ₃ COO) ₂ , CoCl ₂ , Co(NO ₃) ₂ ; rapport L/M 1:1.....	79

Figure 87: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Cu(CH ₃ COO) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1	80
Figure 88: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Cu(Cl) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	80
Figure 89: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Cu(NO ₃) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	81
Figure 90: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec Cu(CH ₃ COO) ₂ , CuCl ₂ , Cu(NO ₃) ₂ ; rapport L/M 1:1.....	82
Figure 91: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Ni(CH ₃ COO) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1	83
Figure 92: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Ni(Cl) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	84
Figure 93: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Ni(NO ₃) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	84
Figure 94: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec Ni(CH ₃ COO) ₂ , NiCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂ ; rapport L/M 1:1.....	86
Figure 95: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Co(CH ₃ COO) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1	86
Figure 96: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Co(Cl) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	87
Figure 97: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Co(NO ₃) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1.....	87
Figure 98: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec Co(CH ₃ COO) ₂ , CoCl ₂ , Co(NO ₃) ₂ ; rapport L/M 1:1.....	88
Figure 99: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L3[Cu(CH ₃ COO) ₂], [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:1	89

Figure 100: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Cu(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1.....	90
Figure 101: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Cu(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1.....	90
Figure 102: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec $Cu(CH_3COO)_2$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$; rapport L/M 1:1.....	91
Figure 103: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1.....	92
Figure 104: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Ni(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1.....	93
Figure 105: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Ni(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1.....	93
Figure 106: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec $Ni(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$; rapport L/M 1:1.....	94
Figure 107: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Co(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1.....	95
Figure 108: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Co(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1.....	96
Figure 109: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Co(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1.....	96
Figure 110: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec $Co(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$; rapport L/M 1:1.....	97
Figure 111: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1_2[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1.....	99
Figure 112: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1_2[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1.....	99

Figure 113: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1_2[Co(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1.....	100
Figure 114: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2$; rapport L/M 2:1.....	101
Figure 115: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2_2[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1.....	102
Figure 116: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2_2[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1.....	102
Figure 117: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2_2[Co(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1.....	103
Figure 118: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2$; rapport L/M 2:1.....	104
Figure 119: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3_2[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1.....	105
Figure 120: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3_2[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1.....	105
Figure 121: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3_2[Co(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1.....	106
Figure 122: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2$; rapport L/M 2:1.....	107
Figure 123: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:2.....	108

Figure 124: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Ni(CH ₃ COO) ₂] ₂ , [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:2	108
Figure 125: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Co(CH ₃ COO) ₂] ₂ , [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:2.....	109
Figure 126: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec Cu(CH ₃ COO) ₂ , Ni(CH ₃ COO) ₂ , Co(CH ₃ COO) ₂ ; rapport L/M 1:2.....	110
Figure 127: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Cu(CH ₃ COO) ₂] ₂ , [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:2.....	111
Figure 128: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Ni(CH ₃ COO) ₂] ₂ , [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:2	111
Figure 129: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L2[Co(CH ₃ COO) ₂] ₂ , [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:2.....	112
Figure 130: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec Cu(CH ₃ COO) ₂ , Ni(CH ₃ COO) ₂ , Co(CH ₃ COO) ₂ ; rapport L/M 1:2.....	113
Figure 131: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L3[Cu(CH ₃ COO) ₂] ₂ , [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:2.....	114
Figure 132: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L3[Ni(CH ₃ COO) ₂] ₂ , [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:2	114
Figure 133: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L3[Co(CH ₃ COO) ₂] ₂ , [S]=10 ⁻² – 7x10 ⁻² M ,[catalyseur]=10 ⁻⁴ M; rapport L/M 1:2.....	115
Figure 134: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec Cu(CH ₃ COO) ₂ , Ni(CH ₃ COO) ₂ , Co(CH ₃ COO) ₂ ; rapport L/M 1:2.....	116

Introduction

Introduction générale

La chimie des composés de coordination comprend un domaine très vaste et interdisciplinaire de la chimie qui couvre tout le spectre des travaux théoriques sur la liaison jusqu'à la synthèse et l'application. Les composés de coordination sont connus depuis plus d'un siècle et l'intérêt scientifique pour ces composés a considérablement augmenté en raison de leurs caractéristiques structurales uniques¹, leurs propriétés magnétiques²⁻⁴, électroniques⁵ et optiques⁶⁻⁸ intéressantes, qui leur ont accordés une grande importance dans notre vie quotidienne en raison de leurs diverses applications.

Les thiosemicarbazones sont l'un des principaux sous-groupes de l'hydrazine; ils sont obtenus par réaction des thiosemicarbazides avec des aldéhydes ou des cétones. Les thiosemicarbazones sont un groupe de composés ayant de nombreuses applications tel que: antibactérienne, antifongique, antiviral, anti-inflammatoire, antituberculeux et antitumoral⁹⁻¹⁵, ce qui leur a valu beaucoup d'attention. Leurs complexes de métaux de transition ont trouvé leurs applications dans de nombreux domaines tels que la biologie, la médecine¹⁶⁻¹⁸ et même en industrie en tant que catalyseurs¹⁹⁻²¹.

Ces dernières années, les chimistes ont fait un grand pas en avant dans la conception des enzymes artificielles²², qui peuvent imiter l'activité de certaines enzymes du cuivre telles que l'hémocyanine, la tyrosinase et la catéchol oxydase, qui contiennent un centre de type 3, ce type d'enzymes ayant une capacité intrigante à se lier de manière réversible au dioxygène, dans des conditions ambiantes²³. En fait, l'hémocyanine est un transporteur d'oxygène dans le corps de certains animaux invertébrés. La tyrosinase catalyse l'oxydation des phénols en catéchol et les catéchols en quinones, tandis que la catéchol oxydase est une enzyme qui catalyse exclusivement l'oxydation des catéchols en quinones correspondantes. L'importance du catéchol et de la catéchol oxydase est due au fait que le squelette du catéchol est présent dans une variété de produits naturels tels que les catécholamines, les hormones²⁴ et certains médicaments.

L'objectif du travail entrepris dans cette thèse est la synthèse de nouveaux ligands dérivés de la thiosemicarbazone et leurs complexes in situ des sels cuivre(II), nickel(II) et de cobalt(II), pouvant trouver des applications dans le domaine de la catecholase.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres principaux:

Le premier chapitre porte sur une mise au point bibliographique sur les ligands thiosemicarbazones, leurs complexes et leurs applications.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse de nouveaux ligands dérivés de la thiosemicarabazone, leurs caractérisations par différentes méthodes d'analyse, l'utilisation des complexes in situ dérivés de ces ligands comme des catalyseurs dans la réaction d'oxydation du 3,5-diterthiobutylcatechol (3,5-DTBC).

Le troisième chapitre est réservé à l'interprétation des différents résultats obtenus de L'étude catalytique, suivie d'une conclusion générale.

Chapitre 01 : Étude bibliographique

Chapitre 01: Étude bibliographique

1. Thiosemicarbazones

Les thiosemicarbazides sont l'un des principaux sous-groupes des hydrazones (-C=N-N-), à côté des thioaroylhydrazones et des oxyaroylhydrazones ²⁵. Les thiosemicarbazones sont des composés obtenus par réaction de thiosemicarbazides ou de thiosemicarbazides substitués avec des aldéhydes ou des cétones (Figure 1). Le groupe -C=S fournit la possibilité pour la délocalisation électronique dans la fraction thiosemicarbazone et augmente également la denticité de ces composés. Le thioamide soufre et azométhine azote sont les donneurs présents dans les composés de thiosemicarbazone. En outre, le nombre des sites de coordination peut être augmenté par une substitution.

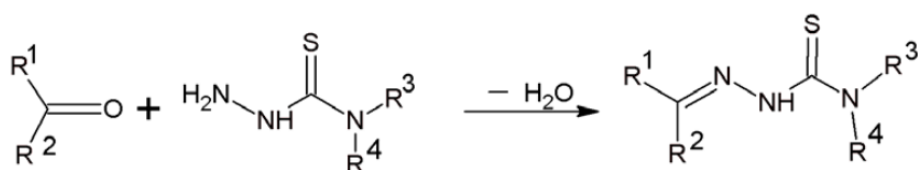


Figure 1: Synthèse des thiosemicarbazones

1.1) La Tautomérie

Un attribut intéressant des thiosemicarbazones c'est qu'ils existent en deux formes tautomères thione-thiol ²⁶. À l'état solide ils existent principalement sous la forme thioamido, alors qu'en solution ils existent à la fois dans les formes thioamido et thiol (Figure 2). La forme thiol prédomine à l'état de solution, et une déprotonation au niveau du thiol soufre rend le thiosemicarbazone sous forme de ligand anionique, qui peut efficacement se coordonner à un atome métallique.

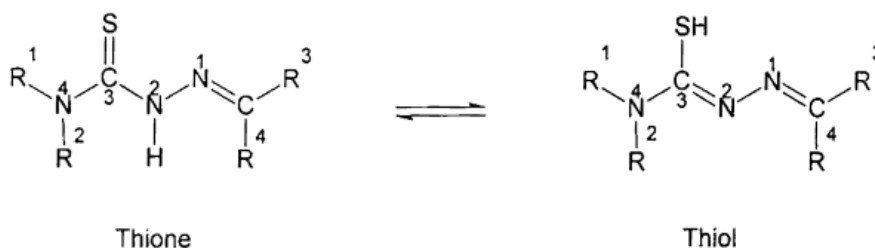


Figure 2: Equilibre thiol-thione d'une thiosemicarbazone substituée

1.2) Importance de thiosemicarbazones

Les thiosemicarbazones sont une classe de composés ayant une large gamme d'applications analytiques, biologiques et pharmacologiques et environnementales. L'activité antivirale des thiosemicarbazones était rapporté en 1950 par Hamre et al. Qui ont découvert que les dérivés du benzaldéhyde thiosemicarbazone étaient actifs contre une infection neurovaccinale chez la souris lorsqu'ils étaient administrés par voie orale²⁷.

La première percée dans la compréhension des effets antitumorals des thiosemicarbazones a été obtenue dans les années soixante et mérite un bref résumé. L'effet anti-leucémique de la 2-formylpyridine thiosemicarbazone a été signalé pour la première fois par Brockman et al²⁸. L'activité antitumorale de ces composés a été révélée dans leur capacité à inhiber la ribonucléotide réductase (RR), une enzyme nécessaire pour la synthèse de l'ADN^{29,30}

Dès 1946, Domagk a signalé que certains thiosemicarbazones d'aldéhydes et de cétones cycliques possèdent une activité antituberculeuse in vitro³¹. Plus tard, les 2-formylpyridine thiosemicarbazones et leurs complexes VO (IV) ont présenté une puissante activité antibactérienne in vitro vis-à-vis d'E. Coli³².

Les dérivés de thiosemicarbazone ont également été rapportés à avoir diverses applications analytiques³³ et anti-corrosion³⁴. Même leurs complexes métalliques ont également montré qu'ils possèdent des propriétés catalytiques³⁵⁻³⁸ et pharmacologiques³⁹⁻⁴¹ intéressantes comme médicaments candidats ou comme des biomarqueurs et biocatalyseurs^{42,43}.

1.3) Stratégie de liaison et de coordination des thiosemicarbazones

Les thiosemicarbazones ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur simple préparation, la capacité excellente de complexer les métaux de transition et aussi les non métaux de transition du groupe p, et les caractéristiques structurales intéressantes de leurs complexes. En général, les thiosemicarbazones agissent comme agents chélateurs en se liant avec l'atome de soufre et les atomes d'azote hydraziniques. mais ils agissent rarement en tant que ligands monodentés ne se liant que par l'atome de soufre (Figure 3).

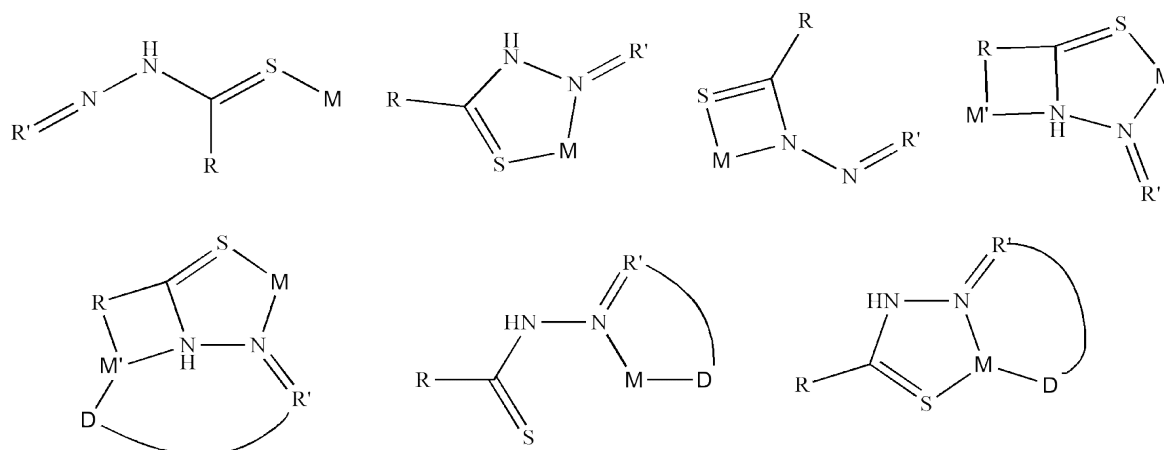


Figure 3: Modes de coordination des thiosemicarbazones ; (M) ion métallique (D) atome donneur

1.4) Thiosemicarbazones et leurs applications

Les thiosemicarbazones sont généralement synthétisés par une simple condensation d'un aldéhyde ou une cétone avec un thiosemicarbazide substitué ou non. La littérature rapporte aussi d'autres méthodes de synthèse.

Scovill et al,⁴⁴ ont synthétisé les thiosemicarbazones, par transamination de groupement amine de thiosemicarbazide avec une amine primaire ou secondaire avec de bons rendements jusqu'à 72 % (Figure 4).

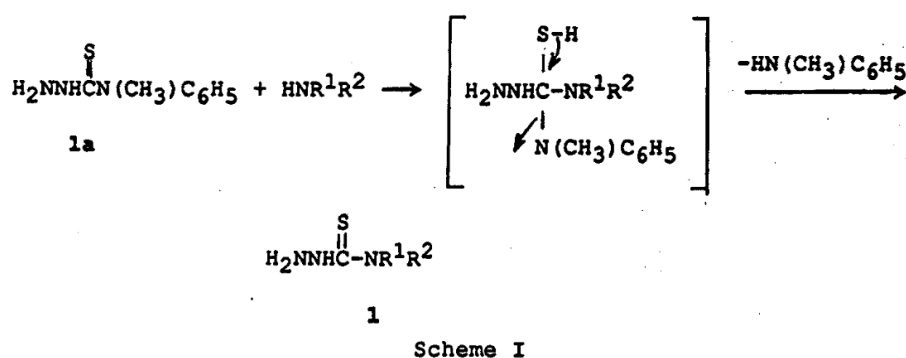


Figure 4: Synthèse de thiosemicarbazide par transamination

Cunha et da Silva,⁴⁵ ont développé une nouvelle méthode de synthèse monotope par voie de couplage multi-composé et sans catalyseur, permettant de synthétiser 20 composés thiosemicarbazones avec des rendements que peut atteindre 98 %. Cette méthode comporte 3 différentes voies indiquées dans la Figure 5.

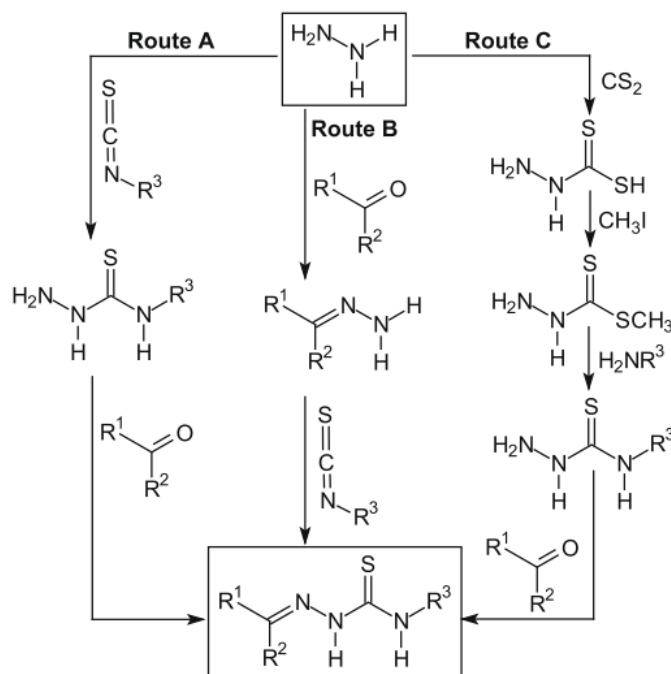
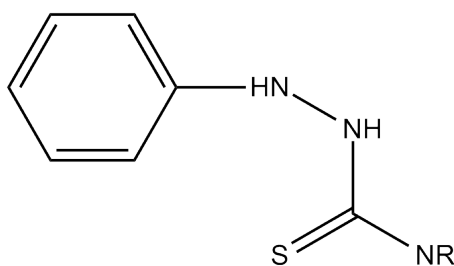


Figure 5: Voies de synthèse développées par Cunha et da Silva

Fouda et al⁴⁶, ont étudié la capacité de certains thiosemicarbazones (Figure 6) à inhiber la corrosion de l'aluminium en milieu acide chlorhydrique. Les résultats ont montrés que ces composés présentent cette activité se produisant dans l'ordre d'efficacité suivant V> II> III> IV> I> (Figure 6), Il a été constaté aussi que l'efficacité d'inhibition des composés additifs dépend de nombreux facteurs, dont le nombre de sites d'adsorption et leur densité de charge, leur taille moléculaire, leur chaleur d'hydrogénation, leur mode d'interaction avec la surface du métal et leur formation de complexes métalliques.



I: R= 2H; II: R=Benzyl; III: R= 2,4-Dinitrobnzyl; VI: R= Cyanoacetyl; V: R= Benzoyl

Figure 6: Structures des thiosemicarbazones, fouda et al

Palaska et al⁴⁷, ont synthétisé et caractérisé 4 thiosemicarbazones (1a-d) obtenues par condensation de la 1- (2-naphtyloxyacetyl) hydrazine et d'isothiocyanates substitués (Figure 7). Ces composés ont été testés en tant qu'agents anti-inflammatoires. Les résultats pharmacologiques obtenus indiquent que seul le composé 1c présente effet anti-inflammatoire,

tandis que les autres n'ont aucune activité. Les effets secondaires des composés ont été examinés sur la muqueuse gastrique, le foie et l'estomac et aucun des composés n'a montré d'effets secondaires significatifs par rapport aux médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens de référence.

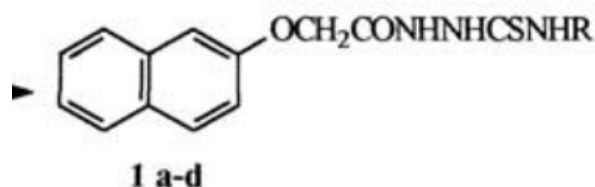


Figure 7: les thiosemicarbazones synthétisées par Palaska et al

Lima-Leite et al⁴⁸, ont synthétisé une série de thiosemicarbazones et acyl-thiazolidones et les ont testés in vitro contre *Trypanosoma cruzi*, qui est une espèce de parasites de l'ordre des Trypanosomatida. L'espèce provoque des maladies, des trypanosomiasis chez l'homme et les animaux. Les composés 1a-c ont été obtenus par une réaction de condensation entre le 2-méthyl-3-thiosemicarbazide et des acides aminés (tert-butoxycarbonyl-glycine, valine et phénylalanine) et BOP (benzotriazoloxo-tris-(diméthylamino) phosphonium hexafluorophosphate selon les figures 8, 9 et 10. Leurs résultats confirment que la thiosemicarbazone est un agent potentiellement anti-*Trypanosoma cruzi*.

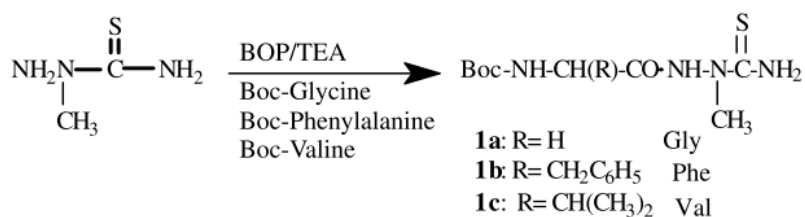


Figure 8: Synthèse d'aminoacyl-thiosemicarbazones

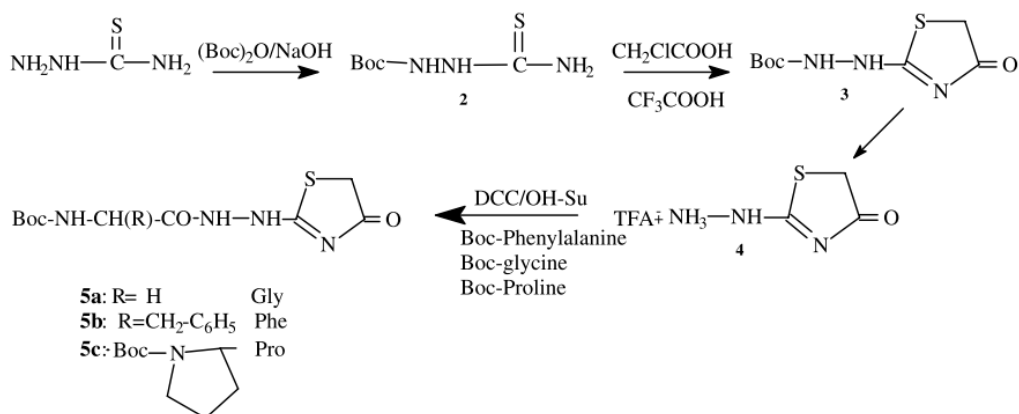


Figure 9: Synthèse des dérivés d' aminoacyl-4-thiazolidone.

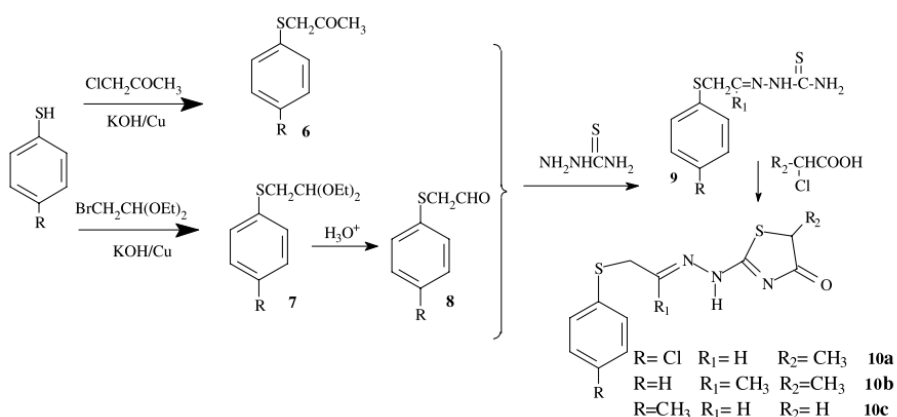


Figure 10: Synthèse des dérivés de 4-thiazolidone-2-arylthiosemicarbazone.

Pandeya et al ⁴⁹, ont synthétisé des composés base de Schiff et Mannich dérivée de thiosemicarbazide (Figure 11), et étudié leurs applications comme des agents antibactériens, antifongiques et anti-VIH. Les résultats ont montré une bonne activité antifongique par rapport au clotrimazole, un médicament antifongique commercial. Cependant, aucun des composés n'a montré d'activité anti-VIH marquée à des concentrations significativement inférieures à leur seuil de toxicité.

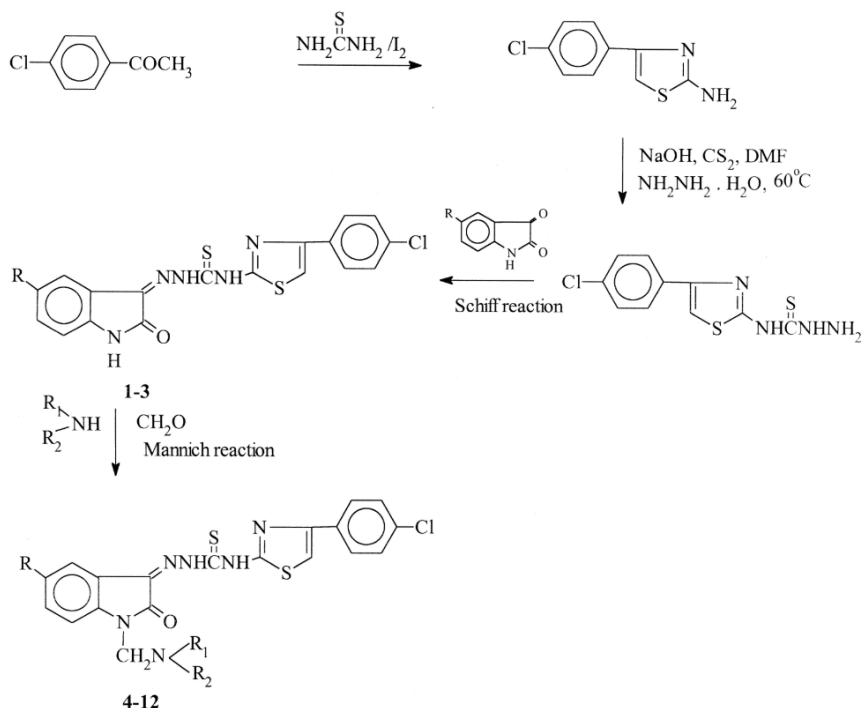


Figure 11: Synthèses des composés étudiés par Pandeya et al.

de Oliveira et al⁵⁰, ont synthétisé une série de dérivés de thiophène-2-thiosemicarbazones (Figure 12) et ont évalué leur activité antitumorale par une application in vitro et in vivo.

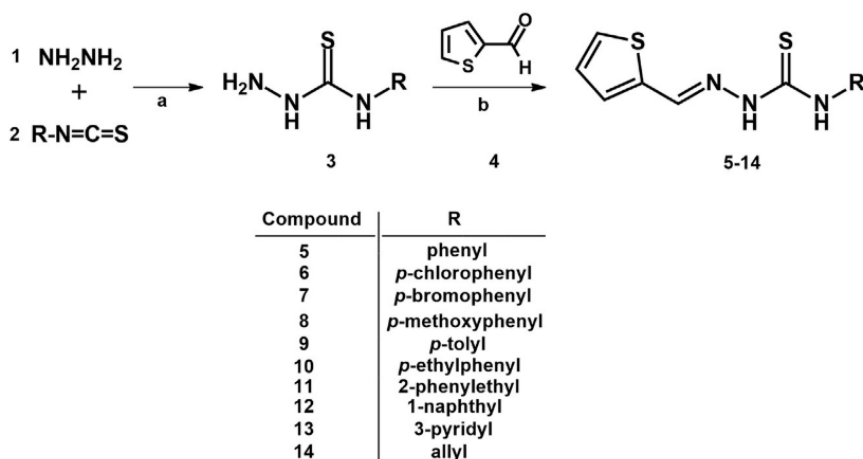


Figure 12: Procédures synthétiques pour les thiosemicarbazones préparées par de Oliveira et al

Les nouveaux dérivés de thiophène-2-thiosemicarbazone préparés par de Oliveira et al ont montré une activité cytostatique contre plusieurs lignées de cellules cancéreuses et qu'ils présentaient une faible toxicité. Il a été conclu que l'inclusion de cycles aromatiques dans le squelette des thiosemicarbazones améliore l'activité antiproliférative de cette classe de composés

et que la présence d'halogènes connectés directement à ce noyau contribue également dans une large mesure à accroître cette activité.

Nguyen et al ⁵¹, ont synthétisé une série de nouvelles benzaldéhyde thiosemicarbazones substituées (4a-m) à l'aide de méthodes de chauffage conventionnelles et par micro-ondes (Figure 13), et ont testé leurs activités antioxydantes in vitro et in vivo. Les études in vitro et in vivo ont montré que ces composés avaient une activité antioxydante significative.

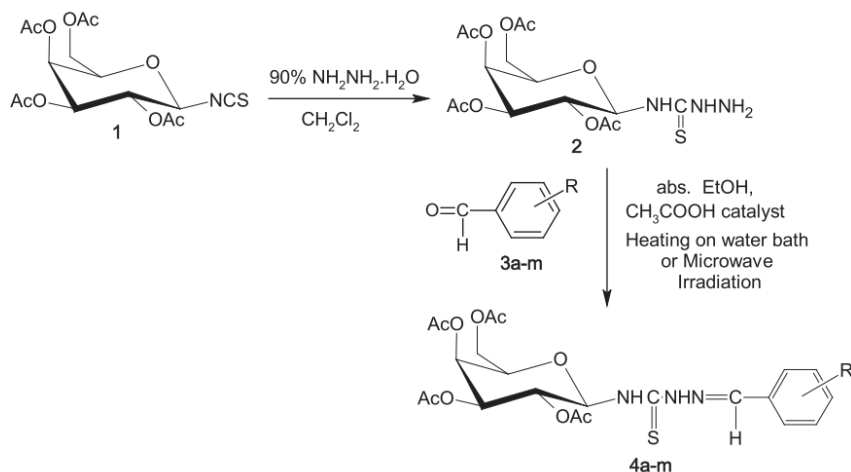


Figure 13: La voie de synthèse pour les thiosemicarbazones préparées par Nguyen et al

Francesca et al⁵², ont synthétisé et caractérisé un nouveau ligand thiosemicarbazone (Figure 14) obtenu par condensation des quantités équimolaires de 4-phénylthiosemicarbazide avec de l'isatin.

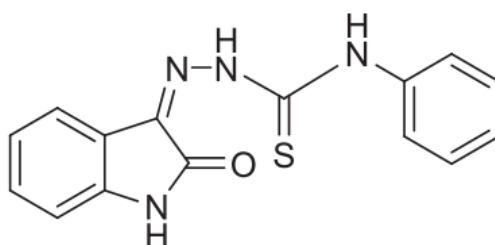


Figure 14: Ligand IBTC, Francesca et al

En 2011, Barcelos et al⁵³, ont examiné l'activité antioxydante du même ligand. Leurs résultats ont montré que ce ligand est capable de protéger les LDL et le sérum de l'oxydation provoquée par le cuivre et l'AAPH in vitro. De plus, le ligand empêche la formation d'hydroperoxyde lipidique et protège le Trp de l'oxydation, donc peut agir en tant que molécule anti-athérogène.

En 2012, Barcelos et al⁵⁴ ont montré pour la première fois qu'un dérivé thiosemicarbazone peut protéger l'AChE et le BChE de l'intoxication par le méthamidophos en empêchant ce composé de se lier au site actif des enzymes et peut également réactiver les activités de l'AChE et du BChE en interagissant avec le méthamidophos et en libérant le site actif.

Houari et al²⁵, ont synthétisé et caractérisé par DRX un nouveau ligand thiosemicarbazone et l'ont utilisé pour éliminer les métaux lourds des eaux usées contaminées par le cuivre, le cadmium et le plomb. Les résultats obtenus ont révélé que le ligand synthétisé est capable d'éliminer les trois métaux lourds des eaux usées et avec une efficacité de 96,81% pour le plomb, de 99,44% pour le cuivre et de 97,76% pour le cadmium.

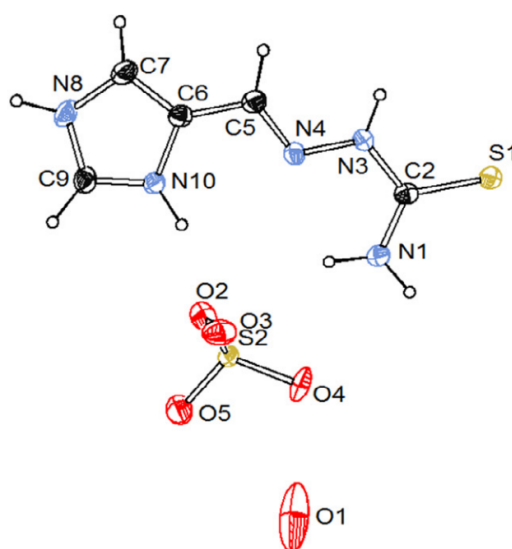


Figure 15: Ligand EIMH, Hourri et al

1.5) Les complexes de thiosemicarbazones et leurs applications

Les complexes de métaux de transition de thiosemicarbazones tels que le cuivre, le nickel, le cobalt, le palladium et le ruthénium présentent un grand intérêt qui leur a réservé une grande attention, en raison de leur large spectre d'application, notamment en tant que catalyseurs. Ces complexes de thiosemicarbazone ont été utilisés dans différents processus catalytiques, ce qui leur a confié une grande valeur industrielle.

1.5.a Les réactions de couplage

En chimie organique, une réaction de couplage est un terme désignant une grande variété de réactions où des fragments sont joints à l'aide d'un catalyseur de composés de coordination. En général, les réactions de couplage sont catalysées par des complexes de Pd (II), tels que $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Des exemples de réactions catalysées par des complexes de Pd (II) comprennent le couplage d'un Grignard avec un halogénure d'aryle et les réactions de couplage de Heck, Stille et Suzuki (Figure 16).

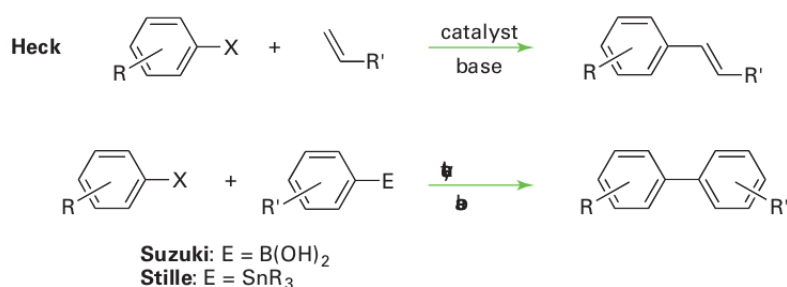


Figure 16: Schéma des réactions de couplage de Heck, Stille et Suzuki

Datta et al⁵⁵, ont synthétisé des thiosemicarbazones de salicylaldéhyde, de 2-hydroxyacétophénone et de 2-hydroxynaphtalaldéhyde et les ont fait réagir avec du $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir des complexes mononucléaires et dinucléaires du nickel, utilisés comme catalyseurs dans la réaction de couplage de Suzuki. La structure cristalline de deux des complexes a été déterminée. Les résultats de l'étude catalytique ont révélé beaucoup plus efficaces que les complexes mononucléaires.

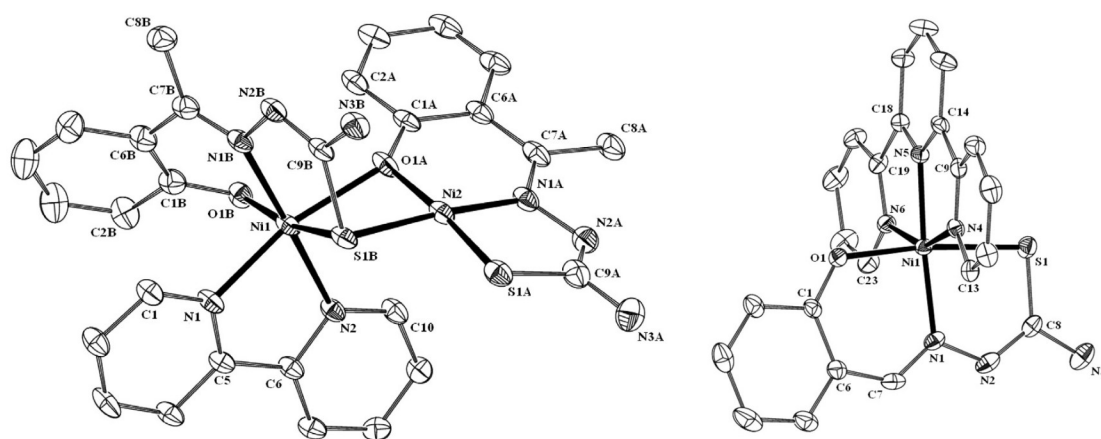


Figure 17: Structure cristalline des complexes de nickel, Datta et al

Le palladium est l'un des métaux les plus utilisés dans le domaine de la catalyse et de nombreux modèles de thiosemicarbazones au palladium existent comme catalyseur de réaction de couplage croisé dans la littérature.

Kostas et al⁵⁶, ont développé des complexes de thiosemicarbazone-palladium et les ont utilisés dans le couplage croisé assisté par micro-ondes de bromo-benzène avec de l'acide phénylboronique, leur complexe s'est avéré actif et stable dans l'air.

Bakherad et al⁵⁷, ont mis au point un complexe de thiosemicarbazone-palladium sur support de résine de polystyrène, utilisé comme catalyseur dans la réaction de brassage. Les résultats montrés que le composé était un catalyseur actif et il peut être utilisé plusieurs fois sans perte significative d'efficacité catalytique.

Tenchiu et al⁵⁸, ont synthétisé un complexe de palladium avec un ligand thiosemicarbazone. Ce complexe a été appliqué comme catalyseur dans la réaction de couplage Suzuki-Miyaura de bromures d'aryle avec l'acide phénylboronique. l'évaluation de l'efficacité catalytique du complexe a montré de bons rendements pour la formation de produits de couplage croisé.

1.5.b Les réactions de hydrogénation

Pandiarajan et Ramesh⁵⁹, ont synthétisé et caractérisé un complexe de ruthénium(II) contenant de la parachloroacétophénone thiosemicarbazone, qui ont ensuite été utilisés comme catalyseurs dans l'hydrogénation de transfert d'acétophénones substituées (Figure 18). Les résultats ont révélé que le complexe réduit l'acétophénones, avec des conversions, de 99,3% sur une période de 2h.

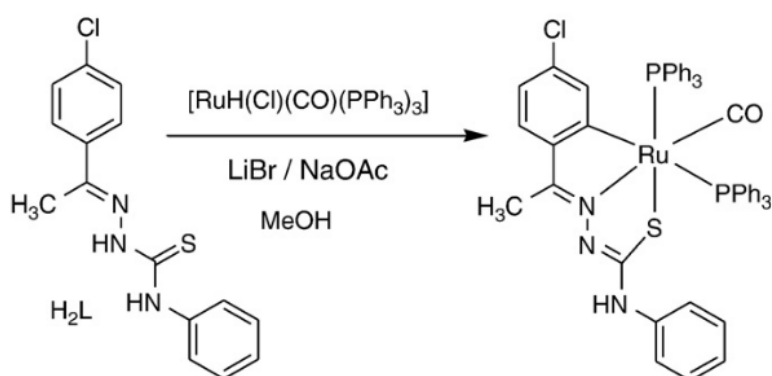


Figure 18: Catalyseur d'hydrogénation au Ruthénium

1.5.c Les réactions d'alkylation

Ramachandran et al⁶⁰, ont synthétisé et caractérisé trois nouveaux complexes de cuivre(I) hétéroleptiques avec des ligands thiosemicarbazone (Figure 19), qui ont été utilisés comme catalyseurs dans la synthèse d'amines hétérocycliques N-alkylées par couplage d'amines primaires avec des alcools dont le rendement était 99 % avec une haute sélectivité.

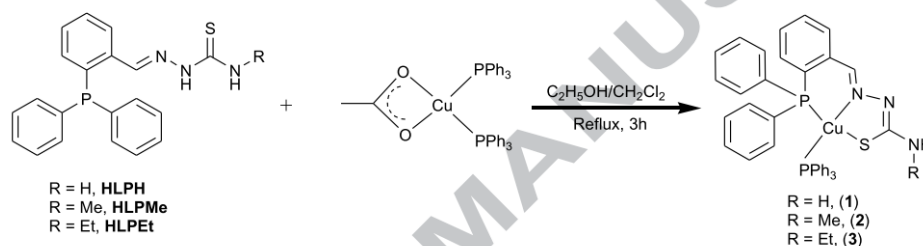


Figure 19: Catalyseurs au cuivre(I), Ramachandran et al.

En 2018 Ramachandran et al⁶¹, ont synthétisé et caractérisé par DRX trois complexes de thiosemicarbazone de ruthénium (Figure 20) et ont testé l'efficacité catalytique de ces complexes dans la réaction de N-alkylation d'amines. Les résultats révélés que tous les catalyseurs sont actifs vis-à-vis de la N-alkylation d'amines hétérocycliques avec des alcools avec des rendements allant jusqu'à 98%.

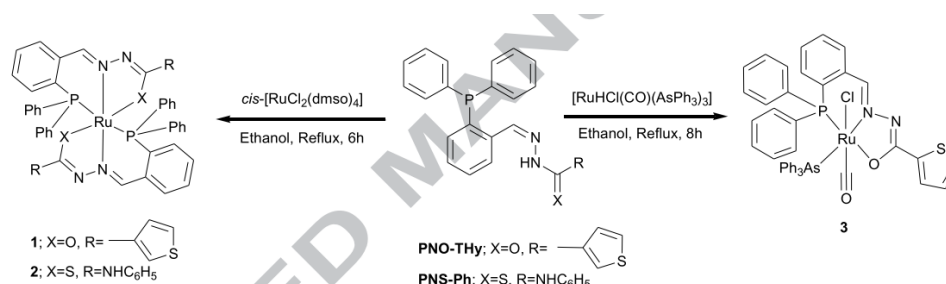


Figure 20: Catalyseurs au ruthénium(II) ; Ramachandran et al.

1.5.d Les réactions d'oxydation

Dans les réactions ioniques et radicalaires, on entend par oxydation et réduction les processus par lesquels un élément subit une perte ou un gain net d'électrons. Le concept appliqué aux composés organiques covalents, où les éléments partagent des électrons plutôt que de les perdre ou de les gagner, est le même. En ce qui concerne les molécules organiques, l'oxydation est un processus par lequel un atome de carbone gagne des liaisons avec d'autres éléments électro-négatifs, le plus souvent de l'oxygène.

Sivadasan et Sreekumar⁶², ont préparé des complexes de Fe (III), Co (II), Ni (II) et Cu (II) à base de thiosemicarbazone supportés par le polystyrène (Figure 21). Ces complexes ont été appliqués comme catalyseurs hétérogènes dans la réaction d'époxydation du cyclohexène et du styrène. Les résultats ont révélé que seul les complexes Fe (III), Co (II) et Cu (II) possèdent une activité catalytique significative.

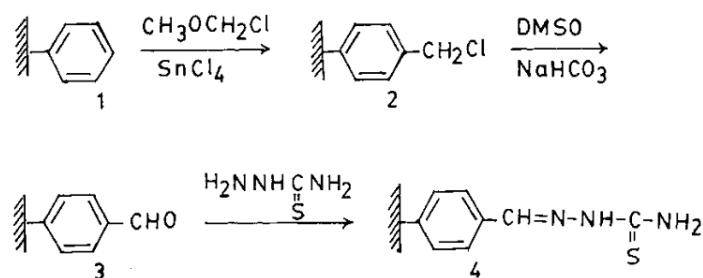


Figure 21: Préparation du polymère de thiosemicarbazone,
Sivadisan et Sreekumar

Pisk et al⁶³, ont synthétisé et caractérisé une série de complexes de molybdène(V) avec des ligands thiosemicarbazone qui ont été utilisés comme pré-catalyseurs pour l'époxydation du cyclooctène par du TBHP aqueux sans l'utilisation de solvant. Les résultats ont montré que les complexes étaient actifs.

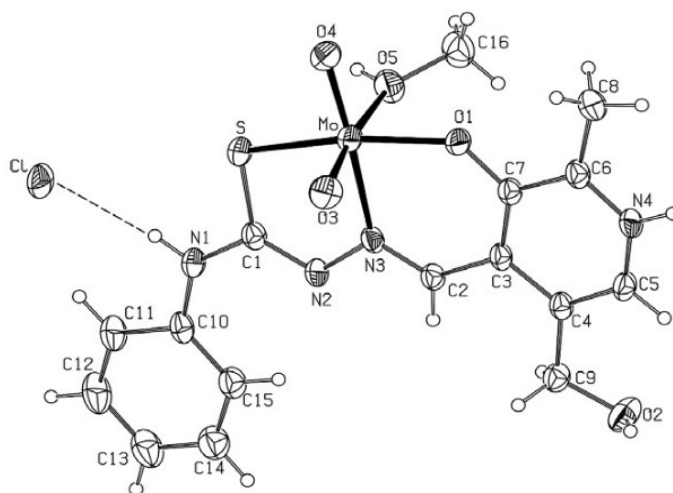


Figure 22: Complexe de molybdène(V), pisk et al

Islam et al⁶⁴, ont synthétisé un complexe de cuivre de thiosemicarbazone homogène et un complexe de Cu (II) supporté par le polystyrène (Figure 23). Les complexes ont été utilisés comme catalyseurs dans l'oxydation d'alcènes, d'alcanes et d'alcools aromatiques. Les études catalytiques sur l'oxydation des alcènes et des alcools ont révélé l'efficacité de ces catalyseurs.

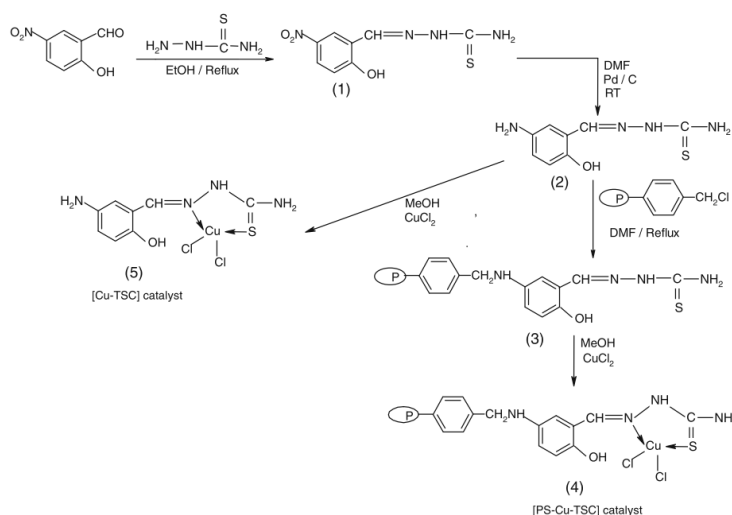


Figure 23: Synthèse de complexes [Cu-TSC] et [PS-Cu-TSC]

Kochem et al⁶⁵, ont synthétisé et caractérisé par DRX des complexes radicalaires de nickel(II) de thiosemicarbazone (Figure 24). L'activité catalytique du complexe **2** a été étudié pour l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique en benzaldéhyde. les résultats montrent que le complexe **2** est un catalyseur efficace.

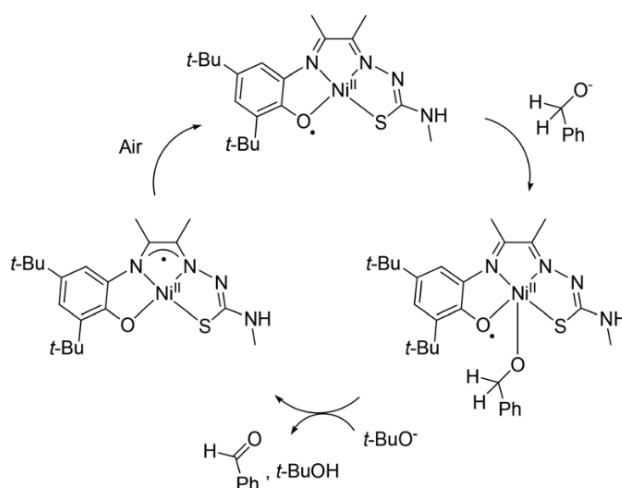


Figure 24: Oxydation aérobie de l'alcool benzylique par le complexe **2**

Vijayan et al⁶⁶, ont synthétisé et caractérisé par DRX un ligand thiosemicarbazone et ses complexes de nickel et de cuivre (Figure 25). Des études catalytiques ont été menées afin de vérifier l'efficacité de ces complexes en mimant l'activité de la catacholase et de la phosphatase. l'activité de catécholase des complexes a été étudié en utilisant un substrat de 3,5-di-tert-butylcatéchol (3,5-DTBC). Les réactions ont été conduites à température ambiante dans des conditions aérobiees et ont été suivies par la technique spectroscopique de fluorescence. les

résultats ont montré que les complexes sont des catalyseurs efficaces pour l'oxydation du catéchol.

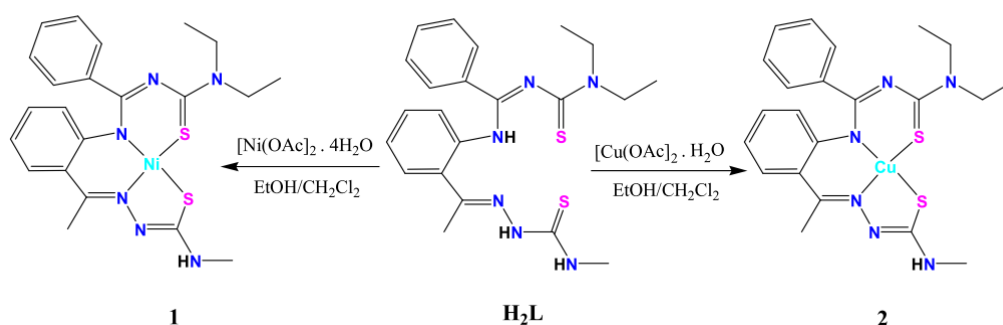


Figure 25: Synthèse de complexes de nickel(II) (1) et de cuivre(II) (2)

Pisk et al⁶⁷, ont synthétisé et caractérisé un nouveau ligand thiosemicarbazone et ses complexes de vanadium(V) (Figure 26), qui ont été testés en tant que pré-catalyseurs pour l'époxydation d'oléfines par du tert-butylhydroperoxyde aqueux (TBHP). Les résultats ont montré que les complexes solubles étaient plus actifs que les complexes moins solubles.

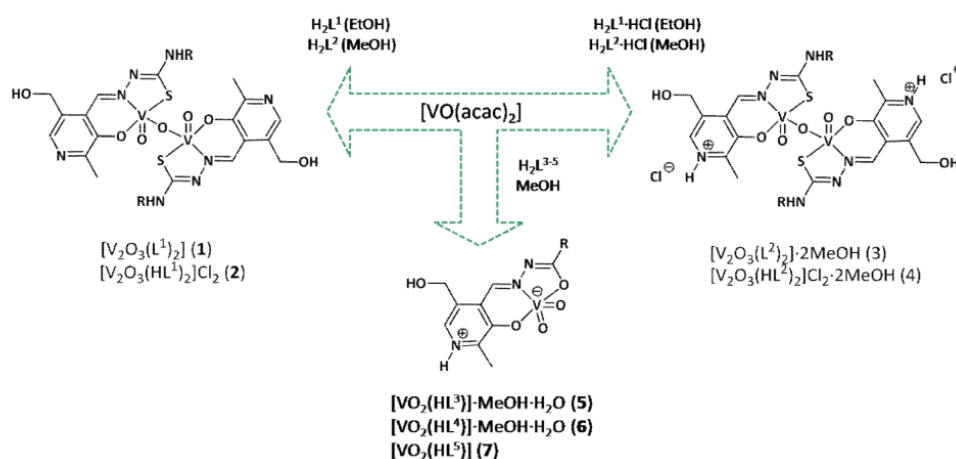


Figure 26: Les complexes de vanadium synthétisés par Pisk et al

Salavati-Niasari⁶⁸, a synthétisé et caractérisé une série de complexes de Mn (II), Co (II), Ni (II) et Cu (II) avec des ligands tétradentés macrocycliques, puis encapsulés dans les nanopores de zéolite-Y (Figure 27). L'efficacité catalytique de ces systèmes a été étudié lors de l'oxydation du cyclohexène en 2-cyclohexène-1-one, 2-cyclohexène-2-ol et 1- (tert-butylperoxy) -2-cyclohexène en présence de TBHP en tant qu'oxydant.

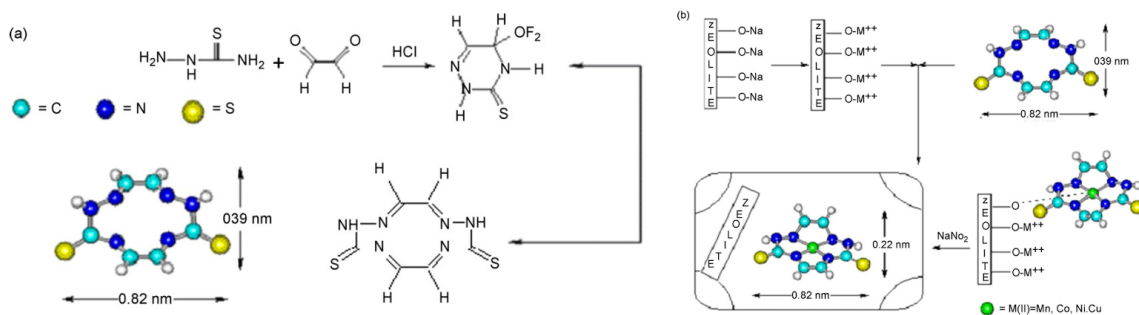


Figure 27: Préparation de complexes encapsulés dans une zéolithe, Salavati-Niasari

Les résultats de l'oxydation avec divers catalyseurs a révélé que tous les complexes présentent une sélectivité plus élevée vis-à-vis de la formation du produit cétonique que les produits à base d'alcool et de peroxyde, cependant, les complexes de Mn ont présenté les plus hautes sélectivités et conversions par rapport à tous les autres complexes métalliques.

Manikandan et al⁶⁹, ont préparé et exploré l'efficacité catalytique de certains complexes synthétisés de ruthénium dérivés de thiosemicarbazones en tant que catalyseurs pour la conversion des nitriles en amides correspondants, ainsi que pour la synthèse de la 2-imidazoline (Figure 28). Les résultats ont montré une bonne activité de ces complexes.

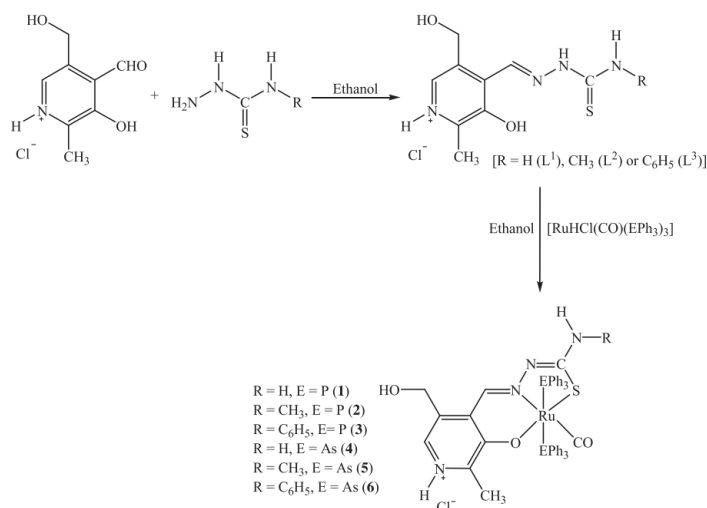


Figure 28: Synthèse de complexes de ruthénium(II), Manikandan et al

Subarkhan et Ramesh⁷⁰, ont synthétisé, caractérisé une série de complexes de thiosemicarbazone de ruthénium (III), puis l'un des complexes ($[Ru_2Cl_2(AsPh_3)_4(L1)]$) a été utilisé pour étudier son efficacité catalytique dans l'oxydation des alcools primaires et secondaires en présence de N-méthylmorpholine-N-oxyde (NMO).

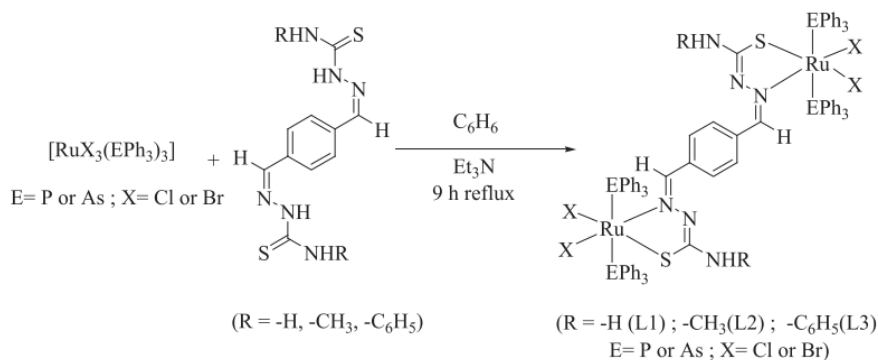


Figure 29: Synthèse des complexes du Ru (III) bis (thiosemicarbazone), Subarkhan et Ramesh

Le complexe ($[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{AsPh}_3)_4(\text{L1})]$) était capable d'oxyder les alcools primaires en aldéhydes correspondants et les alcools secondaires en cétones avec des rendements de conversion satisfaisants jusqu'à 96%.

2. Oxydation de catéchol

2.1) Introduction

la première série de métaux de transition tels que le fer, le zinc, le nickel et le cuivre, participent à de nombreux processus biochimiques. Ces métaux sont présents dans les métalloenzymes ; qu'il s'agisse de protéines comportant un ou plusieurs cofacteurs métalliques, ces derniers sont des ions qui sont coordonnés aux protéines ou à un ligand non protéinique, formant ce qu'on appelle le site actif des métalloenzymes ⁷¹.

Les métalloprotéines du cuivre sont très intéressantes en raison de leurs activités biologiques en tant que catalyseurs dans les réactions redox. Des études ont conduit à leur classification en fonction de leurs propriétés spectroscopiques en 7 classes : Type-1, Type-2, Type-3, Type-4, Type-Cu_a, Type-Cu_B et Type-Cu_Z²³.

Les protéines de cuivre avec un site actif de type-3 ont une capacité intrigante à se lier de manière réversible à l'oxygène dans des conditions ambiantes, Le site actif de ce type contient un noyau dinucléaire, dans lequel les deux ions de cuivre sont entourés de trois atomes donneurs d'azote provenant de résidus d'histidine. Cette classe est représentée par trois protéines, à savoir L'hémocyanine, la tyrosinase et la catéchol oxydase ²³. L'hémocyanine est responsable du transport du dioxygène dans certains mollusques et arthropodes, la tyrosinase effectue

l'oxydation du phénol en catéchol puis en o-quinone et la catéchol oxydase qui catalyse exclusivement l'oxydation des catéchols en quinones correspondantes (Figure 30) .

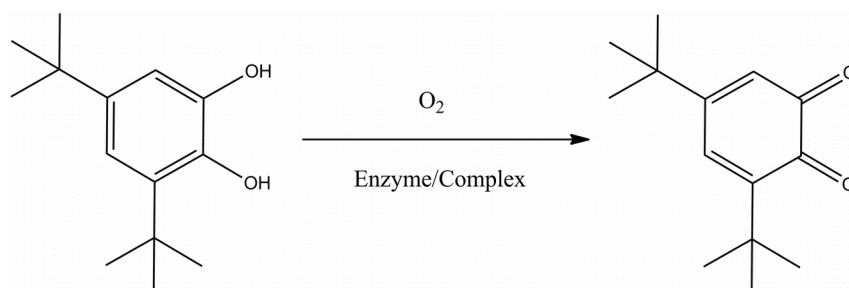


Figure 30: Schéma générale de la réaction d'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol

2.2) Rappels bibliographiques

Dey et al⁷², ont synthétisé et caractérisé en utilisant la diffraction des rayons X monocristalline 3 complexes dinucléaires de cobalt dérivés d'un ligand de base de Schiff. L'efficacité catalytique des complexes vis-à-vis de l'oxydation du 3,5-di-tert-butyl catéchol révéla que un seul complexe (Figure 31) était actif et qui mimait la catéchol oxydase, alors que les deux autres complexes étaient inactifs.

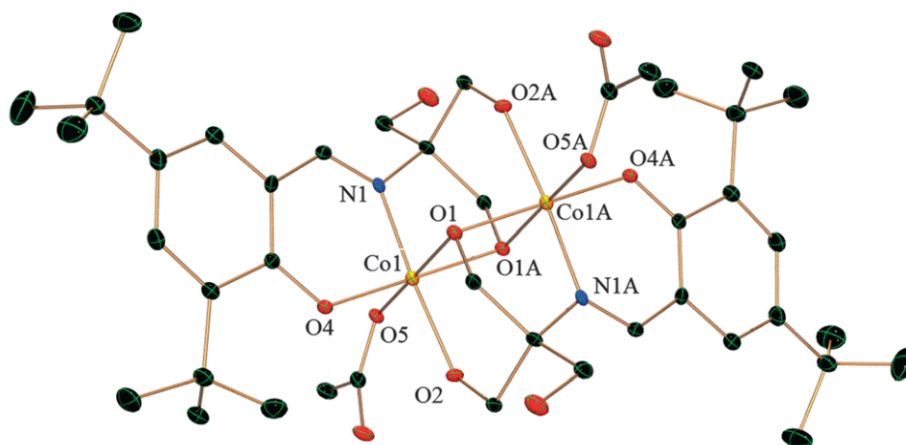


Figure 31: Structure cristalline de complexe 1, Dey et al

Pal et al⁷³, ont synthétisé et caractérisé un ligand à base de Schiff et son complexe trinucéaire de zinc(II) (Figure 32), qui a été examiné comme catalyseur vis-à-vis de l'oxydation du 3,5-di-tert-butyl catéchol. Les résultats ont montré que le complexe était capable de favoriser la réaction d'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol en 3,5-di-tert-butylquinone.

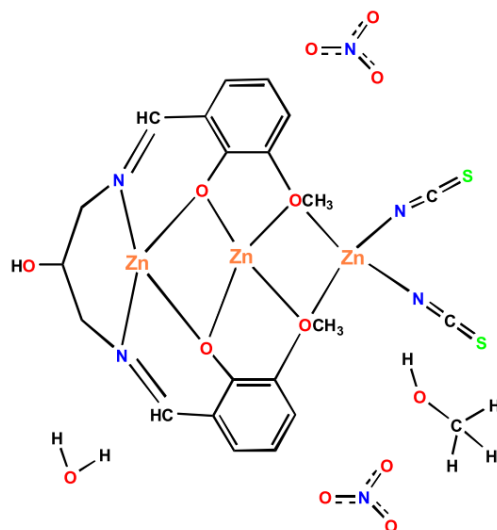


Figure 32: Structure proposée du complexe de zinc trinucéaire, Pal et al

Sarkar et al⁷⁴, ont préparé et caractérisé par DRX un complexe dinucléaire de cuivre de N,N'-(ethane-1,2-diyldi-o-phenylene)-bis(pyridine-2-carboxamide) (Figure 33). L'activité catecholase de ces complexes a été examinée et les résultats ont montré que le complexe est capable de catalyser la réaction d'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol en quinone correspondant.

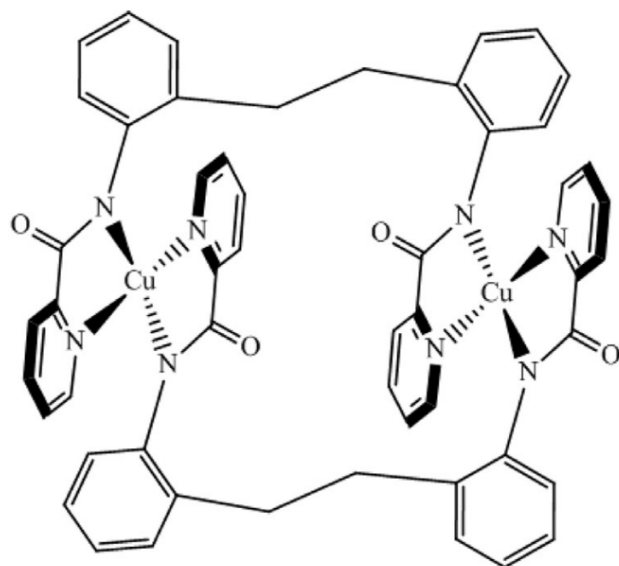


Figure 33: Structure de complexe synthétiser par Sarkar et al

Santra et al⁷⁵, ont synthétisé et caractérisé par DRX de complexes cadmium(II), zinc(II) et cuivre(II) de dérivés de 3,5-diméthyl pyrazole (Figure 34). L'activité catecholase des complexes de cuivre(I) **1** et **2** Les résultats ont révélé que les deux complexes de cuivre(I) présentent une

activité élevée dans la réaction d'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol en quinone correspondant.

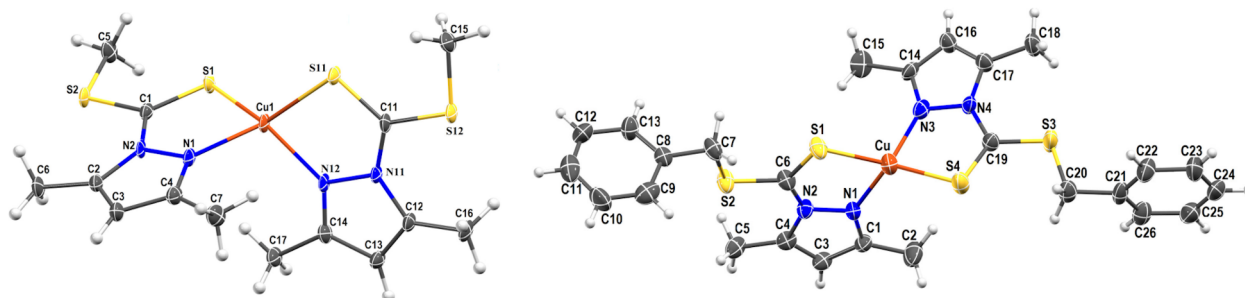


Figure 34: Complexe préparé par Santra et al, 1 (gauche) 2 (droite)

Manna et al⁷⁶, ont synthétisé et caractérisé par DRX deux complexes tétranucléaires de cuivre(II) à base de Schiff (Figure 35). La capacité de ces complexes à catalyser l'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol en sa quinone correspondante, a été examinée. Les résultats de l'oxydation catalytique du catechol ont révélé que ces complexes sont des catalyseurs actifs.

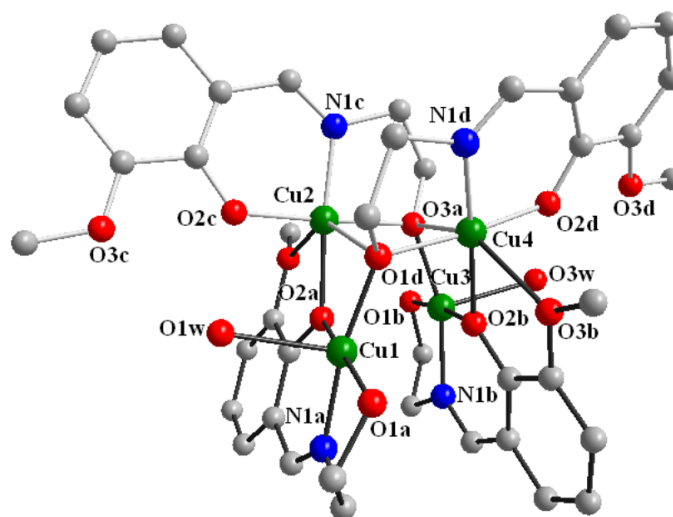


Figure 35: Structure des complexes de cuivre(II), Manna et al

Bien que tous les complexes de la littérature mentionnés ci-dessus pour la catecholase étaient utilisés comme complexes isolés, il existe de nombreux exemples dans de complexes catalyseurs à l'état *in situ* qui présentent des résultats très prometteurs.

Toubi et al⁷⁷, ont synthétisé et caractérisé une série des ligands de bispyrazole et utilisé leurs complexes *in situ* de cuivre avec différents sels pour l'oxydation du catéchol en o-quinone. les résultats ont révélé que tous les complexes présentaient une activité catécholase.

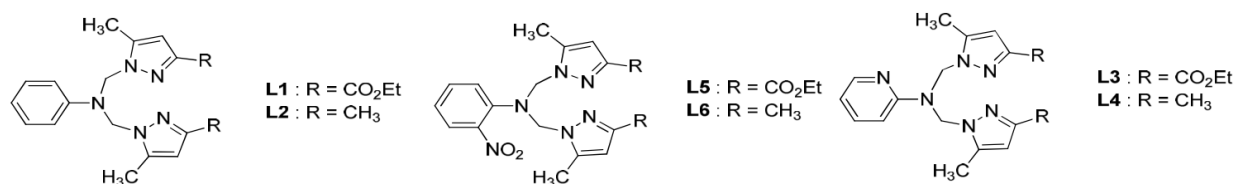


Figure 36: Les Ligands bipyrazole préparé par Toubi et al

Saddik et al⁷⁸, ont testé l'aptitude de complexes de cuivre(II), de fer(III) et de zinc(II) générés *in situ* avec une série de composés hétérocycliques dérivés de la pyridine, à catalyser la réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone (Figure 37). Les résultats de l'étude catalytique ont montré que tous les complexes *in situ* manifestaient une activité catécholase dont l'efficacité catalytique d'un complexe à l'autre dépend du sel métallique utilisé.

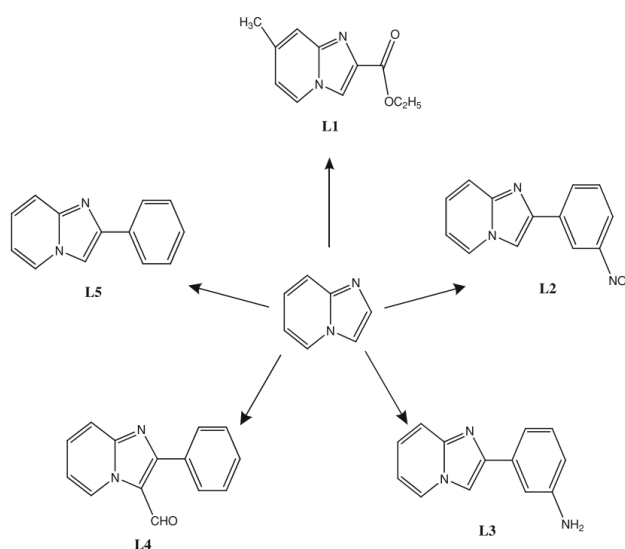
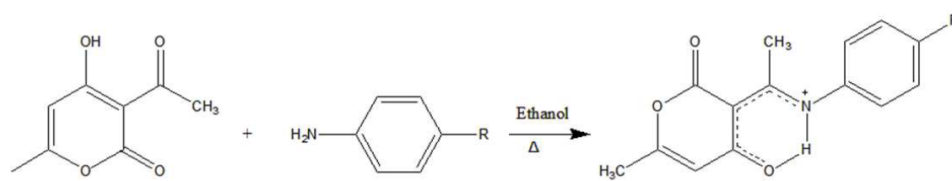


Figure 37: Les ligand utilisé par Saddik dans leur étude catecholase

Boulemche et al⁷⁹, ont synthétisés et caractérisés par DRX, trois nouveaux composés bases de Schiff zwitterioniques (Figure 38). L'activité catalytique menée en étude, a montré que les complexes *in situ* de ces ligands sont actifs et que l'efficacité dépendait des substituants.



L1 (R=F), L2 (R=Cl) and L3 (R=Br).

Figure 38: Les ligand bases de Schiff synthétisé par Boulemche et al

Boyaala et al⁸⁰, ont synthétisé une série de ligands pyrazolyliques (Figure 39) afin de tester l'activité catalytique de leurs complexes de cuivre(II) générés in situ, en tant que catalyseurs dans l'oxydation du catéchol, plusieurs paramètres ont été étudiés. Les résultats ont montré que l'activité catalytique dépend du solvant, de la concentration et du contre ion présent.

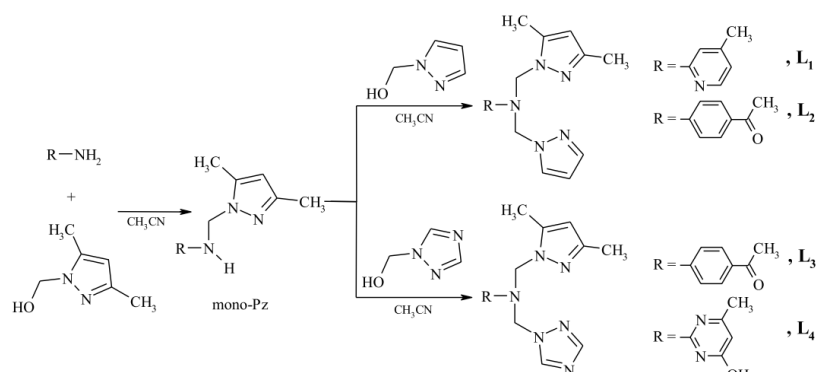


Figure 39: Synthèse des ligand pyrazolyliques, Boyaala et al

Yebedri et al⁸¹, ont synthétisé et caractérisé par DRX un nouveau ligand imidazole zwitterionique (Figure 40). Des complexes de cuivre(II) générés in situ avec différents sels métalliques ont été examinés en tant que catalyseurs dans l'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol. Les résultats de l'étude catalytique ont révélés que tous les complexes de cuivre(II) étaient capables de catalyser l'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol.

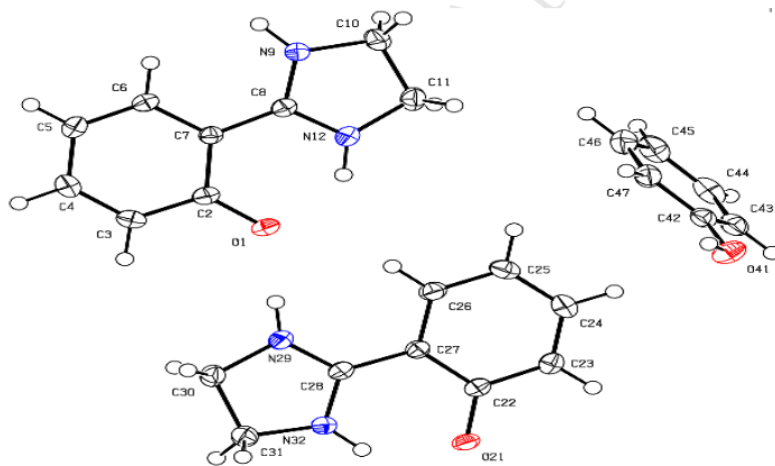


Figure 40: Suctrture de ligand synthétiser par Yebedri et al

3. Intérêt et description de l'étude

Nous nous sommes intéressés à la catéchol oxydase, une enzyme trouvée dans les plantes, les bactéries et les champignons, dont le rôle est de catalyser l'oxydation des catéchols en quinones en présence d'oxygène⁸². Cette enzyme présente un grand intérêt dans le domaine biomédical, en particulier pour la détermination de l'activité hormonale de catécholamines telles que l'adrénaline, la noradrénaline⁸³.

Les nombreuses applications des complexes métalliques de thiosemicarbazones dans divers domaines nous ont incités à synthétiser et étudier des nouvelles thiosemicarbazones. Dans le cadre de nos études sur les complexes de métaux de transition avec ces ligands, nous avons entrepris les travaux en cours avec les objectifs suivants :

- Synthétiser et caractériser physico-chimiquement de nouveaux ligands thiosemicarbazones suivants:
 - a. L1 : 2-((4-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)hydrazinecarbothioamide
 - b. L1s : ((E)-{2-[(E)-(4-hydroxynaphthalen-1-yl)methylidene]hydrazin-1-yl} (methylsulfanyl)methylidene)azanium hydrogen sulfate monohydrate
 - b. L2 : 2-(2,5-dihydroxybenzylidene)hydrazinecarbothioamide
 - c. L3 : 2-benzylidenehydrazinecarbothioamide
- Établir la structure des composés par DRX monocristal.
- Étudiez l'activité catécholase in situ de ces ligands en utilisant différents métaux, tels que Cu (II), Co (II) et Ni (II) afin de mimer l'activité de la catéchol oxydase.

Chapitre 02 : Matériels et Méthodes

Chapitre 02: Matériels et Méthodes

1. Réactifs

Tous les réactifs ont été achetés chez Sigma-Aldrich auprès de leur fournisseur local, Prochima-Sigma. Tous les produits chimiques et solvants sont de qualité réactif et ont été utilisés tels quels, sans purification supplémentaire.

2. Synthèse des ligands

2.1) Protocole général de synthèse

La synthèse a été réalisée selon le protocole décrit dans la Figure 41.

L'aldéhyde a été dissous dans une solution d'Éthanol/Acide acétique/Eau (E/A/E') avec un rapport volumique de 3/3/1. Le mélange a été ensuite transféré dans un ballon et chauffé jusqu'au reflux. Ensuite, une solution chaude de thiosemicarbazide dissoute dans le même mélange de solvants a été ajoutée. Le mélange réactionnel a été chauffé au reflux pendant 2 heures, puis filtré et laissé à cristalliser à la température ambiante.

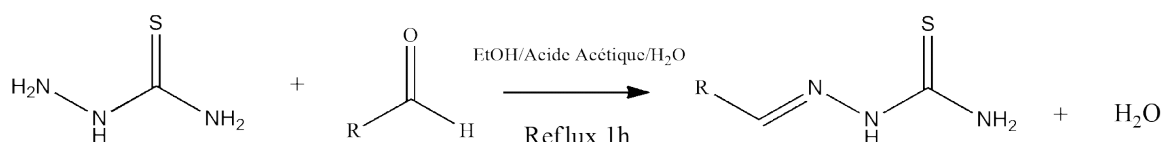


Figure 41: Schéma générale de synthèse des ligands thiosemicarbazone

2.2) Synthèse de L1

Un mélange de 10 mmol (1,72 g) de 4-hydroxy-1-naphtalaldéhyde dissoute préalablement dans 10 ml d'une solution de E/A/E (3:3:1) puis chauffé jusqu'au reflux et 10 mmol (0,91 g) de thiosemicarbazide, dissoute préalablement à chaud dans le même mélange de solvants, ont été ajoutées. Après un reflux de 2 h, le mélange réactionnel est filtré puis laissé cristalliser à la température ambiante. Des monocristaux bruns en forme de fleur appropriés à la diffraction des rayons x ont été obtenus. Rendement 80 %.

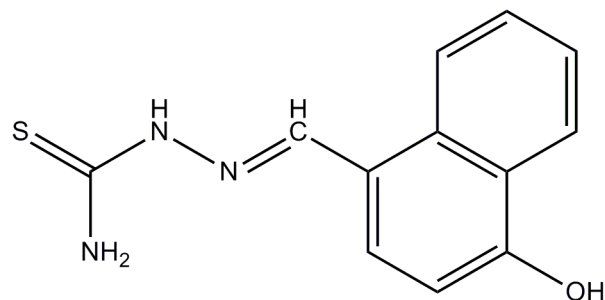


Figure 42: Structure de Ligand L1

2.3) Synthèse de L1s

10 mmol (0,91 g) de thiosemicarbazide, dissoute préalablement à chaud dans un mélange de solvants M/A/E' (3/3/1), ont été ajoutées à un mélange de 10 mmol (1,72 g) de 4-hydroxy-1-naphtalaldéhyde, dissoutes préalablement dans 10 ml du même mélange de solvants et 10 mmol d'acide sulfurique. Le mélange réactionnel est chauffé jusqu'au reflux puis filtré et laissé cristalliser à la température ambiante. Après évaporation lente du solvant, des monocristaux de couleur brun foncé, appropriés à la diffraction des rayons x, ont été isolés. Rendement 40 %.

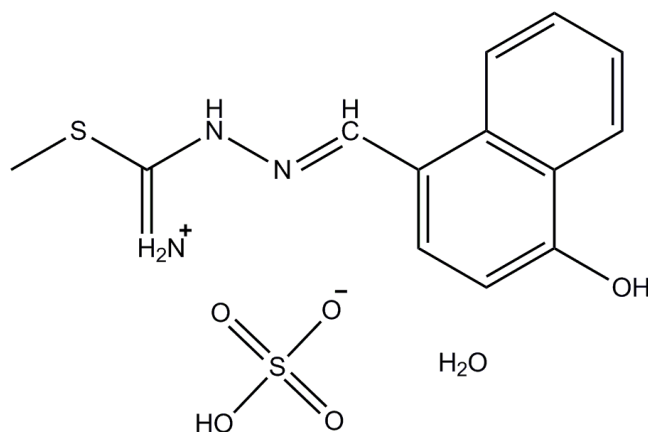


Figure 43: Structure de Ligand L1bis

2.4) Synthèse de L2

Le ligand L2 a été préparé en utilisant le même mode opératoire décrit pour L1, en utilisant 10 mmol (1,38 g) du réactif 2,5-dihydroxybenzaldéhyde. Des monocristaux jaunes en forme d'aiguille, ont été obtenus après évaporation lente du solvant. Rendement 79 %.

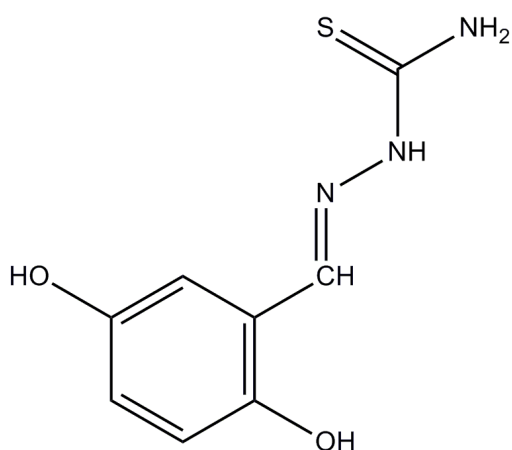


Figure 44: Structure de Ligand L2

2.5) Synthèse de L3

A 10 mmol (1 ml) de benzaldéhyde dissoutes préalablement dans 10 ml de E/A/E (3:3:1) puis chauffées jusqu'au reflux, ont été ajoutées 10 mmol (0,91 g) de thiosemicarbazide, dissoutes préalablement à chaud dans le même mélange de solvants. Le mélange réactionnel est porté à un reflux de 2 h, puis filtré et laissé cristalliser à température ambiante. Après évaporation lente du solvant, des monocristaux en forme d'aiguilles blanches, appropriés à la diffraction des rayons x, ont été isolés. Rendement 83 %.

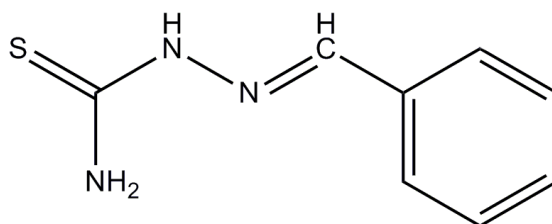


Figure 45: Structure de Ligand L3

3. Méthodes et techniques de caractérisation

3.1) Spectroscopie Infra-rouge

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les vibrations des atomes d'une molécule. La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques les plus fondamentales et les plus utiles de l'arsenal des chimistes. Un des grands avantages de la spectroscopie infrarouge réside dans le fait que pratiquement tous les échantillons, dans pratiquement tous les états, peuvent être étudiés. Les liquides, les solutions, les pâtes, les poudres, les films, les fibres, les gaz et les surfaces.

3.1.a Appareillage

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

3.2) Spectroscopie UV-vis

La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) fait référence à la spectroscopie d'absorption dans les régions spectrales ultraviolet et visible. Dans cette région du spectre électromagnétique, la lumière affecte directement les molécules, provoquant des transitions électroniques qui sont précisées par la couleur. Dans les milieux de recherche, UV-vis est considéré comme l'une des techniques les plus couramment utilisées dans les laboratoires de chimie, pour étudier la structure moléculaire et les états électroniques. Dans les laboratoires modernes, UV-vis reste inégalé par sa simplicité, sa polyvalence, sa rapidité, sa précision et sa rentabilité.

3.2.a Suivi de la cinétique d'une réaction chimique

Lorsqu'au cours d'une réaction chimique dont on veut étudier la cinétique de l'une des substances chimiques en solution, on peut par spectrophotométrie d'absorption suivre la concentration de cette substance (généralement colorée) à l'aide de la loi de Beer-Lambert (Eq 01). 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.

$$A = -\log(T) = \epsilon \cdot L \cdot C \dots\dots\dots (Eq01)$$

3.2.b Appareillage

Les mesures UV-vis ont été enregistrées sur des spectrophotomètres UV-vis *Perkin Elmer Lambda 25* et *Mecasys OptizenPOP 3*, au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen.

3.3) Résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est l'étude de la structure moléculaire par le biais de mesures de l'interaction du champ électromagnétique oscillant à haute fréquence. Dans des conditions appropriées dans un champ magnétique, un échantillon peut absorber un rayonnement électromagnétique dans la région des radiofréquences (rf) à des fréquences régies par les caractéristiques de l'échantillon. La spectroscopie RMN est sans doute l'une des méthodes analytiques les plus importantes actuellement disponibles. c'est l'outil le plus direct et le plus général pour identifier la structure des composés purs et des mélanges; gaz, liquides, cristaux liquides et solides (y compris les polymères).

3.3.a Appareillage

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ^1H a été réalisé à l'aide du spectromètre Varian Mercury M400 400 MHz, au laboratoire de Grup de Sistemes Supra i Nanoestructurats (SuNS) à l'université de Barcelone.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C a été réalisé sur l'appareil BrukerAc 250FT dans l'Acetone au laboratoire d'Oran, Université de Senia.

3.4) Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique puissante utilisée pour quantifier les matériaux connus, pour identifier des composés inconnus dans un échantillon et pour élucider la structure de différentes molécules. Ce n'est pas strictement une méthode spectrométrique, car le rayonnement électromagnétique n'est ni absorbé ni émis. Cependant, les données obtenues sont sous forme spectrale. Elle est basée sur la caractérisation de molécules par ionisation et fragmentation lorsqu'elles sont bombardées d'électrons de haute énergie ou s'ionise avec moins de fragmentation à l'aide de toute une gamme de techniques « plus douces ».

3.4.a Appareillage

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre LC / MSD-TOF G1969A (ESI-MS), au laboratoire de Grup de Sistemes Supra i Nanoestructurats (SuNS) à l'université de Barcelone.

3.5) Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer les informations physiques d'un échantillon cristallin. Ces informations comprennent: la taille, les paramètres de maille, les phases cristallines, les liaisons chimiques et la structure atomique et moléculaire, ainsi que diverses autres informations.

3.5.a Principe

La diffraction des rayons X est basée sur l'interférence constructive des rayons x et d'un échantillon cristallin. Ces rayons x sont générés par un tube cathodique, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, collimatés pour se concentrer et dirigés vers l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont la loi de Bragg (Eq 02).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (Eq\ 02)$$

Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (λ) à l'angle de diffraction (θ) et à la distance réticulaire (d) dans un échantillon cristallin (Figure 46). En modifiant la géométrie des rayons incidents, l'orientation du cristal centré et du détecteur, toutes les directions de diffraction possibles du réseau doivent être atteintes.

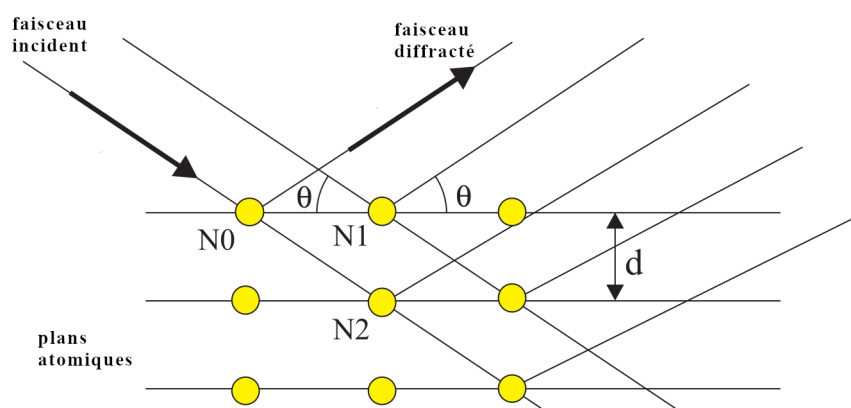


Figure 46: Diffraction des rayons X: loi de Bragg

Après enregistrement des intensités diffractées par le monocristal, celles-ci sont traitées par une série de programmes APEX3, SAINT, SADABS⁸⁴, Shelxt⁸⁵, Shelxl⁸⁶, Platon⁸⁷ et Mercury⁸⁸. Les recherches de solutions structurales ont été effectuées par méthodes directes en utilisant le programme Shelxt. A partir d'une première solution structurale, la localisation des atomes manquants et la mise en évidence des désordres de position sont obtenues à partir des synthèses de Fourier différences successives. Les affinements des variables sont réalisés par la méthode des moindres carrés à matrice totale en utilisant le programme Shelxl. Ensuite le programme Platon est utilisé pour calculer les liaisons hydrogène et produire le diagramme ORTEP de la structure résolue.

3.5.b Choix du monocristal

Le cristal ne doit pas présenter de macles et doit posséder des arêtes et des faces bien définies.

L'obtention d'une diffraction suffisante et d'une absorption minimale sont les deux conditions à prendre en compte dans le choix de la taille du cristal.

Selon sa stabilité, le cristal est collé au bout d'une tige de verre ou scellé à l'abri de l'air en capillaire de Lindemann.

3.5.c Appareillage

Les structures cristallines des ligands ont été déterminées sur un diffractomètre à 4-cercles à détecteur bidimensionnel D8 VENTURE Bruker AXS avec un rayonnement Mo-K α de longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Équipé d'un cryostat azote (80-370 K) au Centre de Diffractométrie X UMR 6226 CNRS-Université de Rennes1 "Institut des Sciences Chimiques de Rennes".

4. Étude catalytique

4.1) Rappels et définitions

4.1.a L'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.

4.1.b Vitesse de formation du produit

La vitesse d'une réaction chimique (catalysée ou non) est définie comme une variation de concentration par unité de temps ⁸⁹:

$$V = \frac{dC}{dt} \dots\dots\dots (Eq03)$$

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

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \dots\dots\dots (Eq04)$$

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

$$V = \frac{\Delta A}{\Delta t} \frac{1}{\varepsilon \cdot L} \dots\dots\dots (Eq05)$$

4.1.c Concentration d'activité catalytique

La concentration d'activité catalytique (b) est définie par l'équation ⁸⁹:

$$b = \frac{\Delta A}{\Delta t} \frac{1}{\varepsilon \cdot L} \frac{V_{réa}}{V_{comp}} \cdot 10^6 \dots\dots\dots (Eq06)$$

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

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

4.1.d Activité catalytique spécifique

L'activité catalytique spécifique (a), encore appelée catabilité spécifique, est la concentration d'activité catalytique d'un complexe divisée par la concentration massique du complexe lui-même, elle s'exprime en $\mu\text{mol}.\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ⁸⁹:

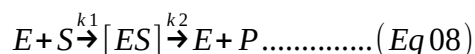
$$a = \frac{b}{m_c} \dots\dots\dots (\text{Eq 07})$$

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

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

4.2) Cinétique enzymatique de Michaelis-Menten

Le modèle de Michaelis-Menten est l'une des approches les plus importantes et les mieux connues de la cinétique enzymatique. Nommé d'après deux scientifiques Leonor Michaelis et Maud Leonora Menten^{90,91}. Le modèle explique comment les enzymes peuvent provoquer une augmentation de la vitesse cinétique d'une réaction et établit un lien entre la vitesse de réaction et la concentration en substrat d'un système où un substrat S se lie de manière réversible à une enzyme E pour former un complexe enzyme-substrat ES , qui réagit ensuite de manière irréversible pour générer un produit P et pour régénérer l'enzyme libre E . Ce système peut être représenté schématiquement comme suit:



L'équation de Michaelis-Menten pour ce système est la suivante:

$$V_0 = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]} \dots\dots\dots (\text{Eq 09})$$

- V_{max} : représente la vitesse maximale atteinte par le système, aux concentrations maximales (saturantes) de substrat.
- K_M : constante de Michaelis est la concentration en substrat à laquelle la vitesse de réaction est égale à 50% de V_{max} .
- $[S]$: Est la concentration du substrat S .

$$V_0 = \frac{V_{max}[S]}{[S] + K_M \left(1 + \frac{[S]}{K_i}\right)} \dots\dots\dots (\text{Eq 10})$$

- K_i : Constant de l'inhibition

4.2.a Détermination expérimentale de V_{max} et de K_M

L'équation de Michaelis-Menten décrit V_{max} et K_M comme deux constantes caractéristiques d'un système enzymatique⁹². Leur valeur peut être déterminée en mesurant les vitesses initiales pour une gamme de concentrations de substrat pour une concentration fixe d'enzyme. Pour obtenir des valeurs précises de V_{max} et de K_M , les concentrations de substrat des deux côtés de K_M doivent être largement dispersées pour donner une hyperbole (Figure 47). Auparavant, ces valeurs étaient déterminées par des méthodes graphiques basées sur la conversion du système d'hyperbole en relations linéaires. Il existe pour cela deux modèles largement utilisés, Lineweaver-Burk⁹³ et Eadie-Hofstee^{94,95}. Cependant, il existe actuellement des méthodes plus précises utilisant des logiciels permettant d'évaluer les résultats expérimentaux sur la base de méthodes de calcul non linéaires permettant de déterminer V_{max} et K_M .

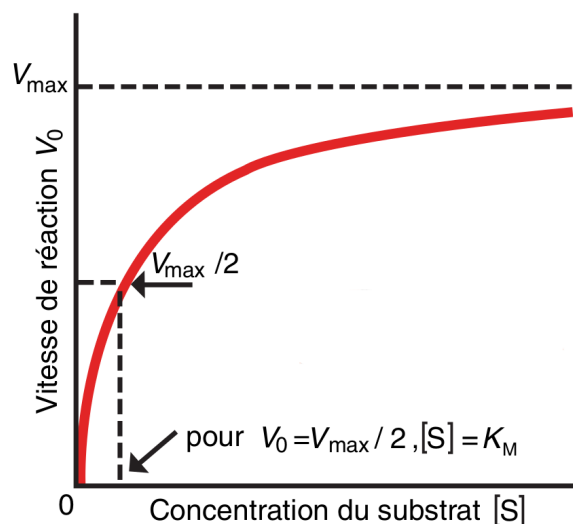


Figure 47: La représentation de V_0 en fonction de $[S]$

En prenant la réciproque de l'équation de Michaelis-Menten, nous arrivons à l'équation de Lineweaver-Burk (Eq 11), où $1/V_0$ est linéaire en $1/[S]$ (Figure 48). L'intersection de la ligne représentative avec l'axe des X détermine la valeur $-1/K_M$ et son intersection avec l'axe des Y donne $1/V_{max}$.

$$\frac{1}{V_0} = \frac{K_M}{V_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}} \dots \dots \dots (Eq 11)$$

Une autre transformation de l'équation de Michaelis-Menten est celle de Eadie-Hofstee (Eq 12) qui donne V_0 en fonction de $V_0/[S]$ (Figure 48).

$$V_0 = V_{\max} - \frac{K_M V_0}{[S]} \dots \dots \dots (Eq 12)$$

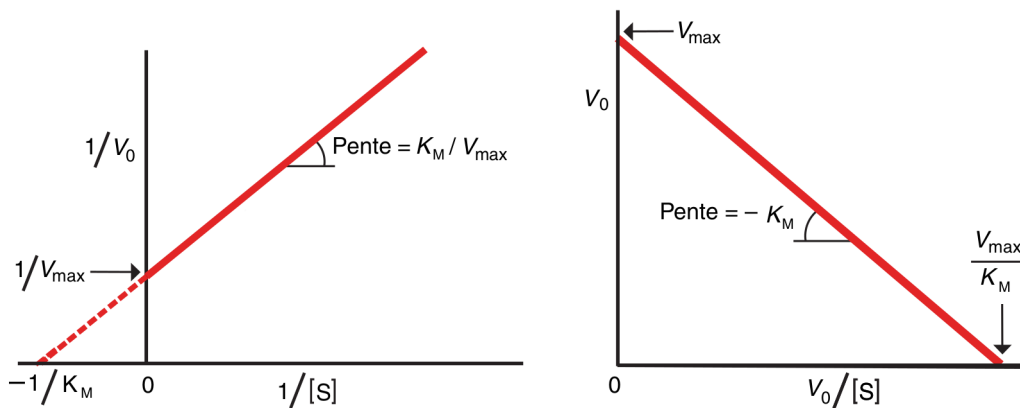


Figure 48: Représentation de l'équation de Lineweaver-Burk (gauche), Eadie-Hofstee (droite)

4.2.b Signification physique de K_M

K_M représente la concentration en substrat à laquelle la vitesse de réaction est égale à la moitié de la vitesse maximale ⁹⁶. C'est une constante d'équilibre, équivalente à la constante de dissociation K_d de ES. K_M est alors une mesure de la force de liaison du complexe et donc de l'affinité du substrat pour l'enzyme.

- Un faible K_M signifie que le substrat se lie fortement à l'enzyme pour qu'il a une forte affinité. Si une enzyme peut catalyser une réaction avec deux substrats similaires, elle préférera le substrat pour lequel l'enzyme a une valeur K_M inférieure.
- En connaissant la valeur K_M d'un système enzyme-substrat particulier, il est possible de déterminer la concentration (enzyme ou substrat) à modifier pour augmenter la vitesse de réaction.

4.2.c Signification physique de la constante catalytique K_{cat}

la constante de vitesse K_{cat} , ou constante catalytique, désigne la constante de vitesse de la réaction globale; elle représente le nombre de molécules de substrat converties en produit par molécule d'enzyme par unité de temps ⁹⁶, lorsque l'enzyme est complètement saturée par le substrat. En d'autres termes, il s'agit du temps nécessaire à une molécule d'enzyme pour transformer une molécule de substrat. Pour cette raison, K_{cat} est également appelé le nombre de turnover ou turnover. La constante catalytique K_{cat} est donc une mesure directe de l'activité catalytique d'une enzyme: plus K_{cat} est grand, plus rapide l'enzyme est capable de convertir le substrat en produit.

4.3) Techniques d'étude catalytique

La technique d'étude utilisée pour la suivie de la réaction d'oxydation 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 3,5-di-tert-butylquinone (3,5-DTBQ) se situe à 400 nm.

4.3.a Protocole expérimental générale

L'étude *in situ* sur l'oxydation de catechol a été réalisée dans le DMF, en raison de la faible solubilité des complexes *in situ* dans d'autres solvants. Du 3,5-di-tert-butylcatéchol (3,5-DTBC) a été utilisé comme substrat⁹⁷⁷³⁷⁵.

Dans une cellule spectrophotométrique en quartz, des solutions de ligand et de sel métallique ont été mélangées, Puis traités avec des rapports Complex:Substrat du 1:100 jusqu'à 1:700 (concentration du substrat 1×10^{-2} – 7×10^{-2} M).

L'évolution des réactions d'oxydation a été régulièrement suivi dans le temps à température ambiante, dans des conditions aérobies. Les valeurs d'absorbance ont été enregistrées après le pic fort de 3,5-di-tert-butylquinone (3,5-DTBQ)⁷² (absorbance maximale de 400 nm) en utilisant la spectroscopie UV-Vis. Les taux d'oxydation ont été déterminés à partir de la pente initiale des courbes d'absorbance en fonction du temps, puis analysés par la cinétique de Michaelis-Menten⁹⁸.

Chapitre 03 : Résultats et discussions

Chapitre 03: Résultats et discussion

1. Synthèse et caractérisation

1.1) Ligand L1

1.1.a Isolation de ligand

Le ligand L1 a été isolé à l'état de solide sous forme de monocristaux. Il est stable à l'air, sa caractérisation a été faite à partir des analyses spectrales: IR, RMN et la masse ainsi que par Diffraction de rayon X.

1.1.b Caractérisations spectroscopiques

Le spectre infrarouge du ligand L1 à l'état solide dans KBr (Figure 49) montre l'existence de quatre bandes d'absorption situées à 3420 cm^{-1} , à $3320\text{a}/3200\text{s cm}^{-1}$, à 3177 cm^{-1} , et à 967 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation (OH), (NH_2), (NH) et déformation (N-N). L'apparition d'une bande d'absorption à 1511 cm^{-1} met en évidence la formation de liaison (C=N) qui était absente dans la thiosemicarbazide. Les vibrations d'élongation et de déformation de la liaison (C=S) sont situées à 1115 cm^{-1} et 780 cm^{-1} respectivement. L'absence d'une bande d'absorption dans l'intervalle $2500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, relative à la liaison S-H, confirme la forme thionique du ligand⁹⁹. L'identification du cycle naphthalène est confirmée par la présence de deux bandes d'absorptions caractéristiques d'une vibration d'élongation $\sqrt{(\text{CH aromatic})}$ vers 3030 cm^{-1} et $\sqrt{(\text{C=C})}$ vers 1577 cm^{-1} .

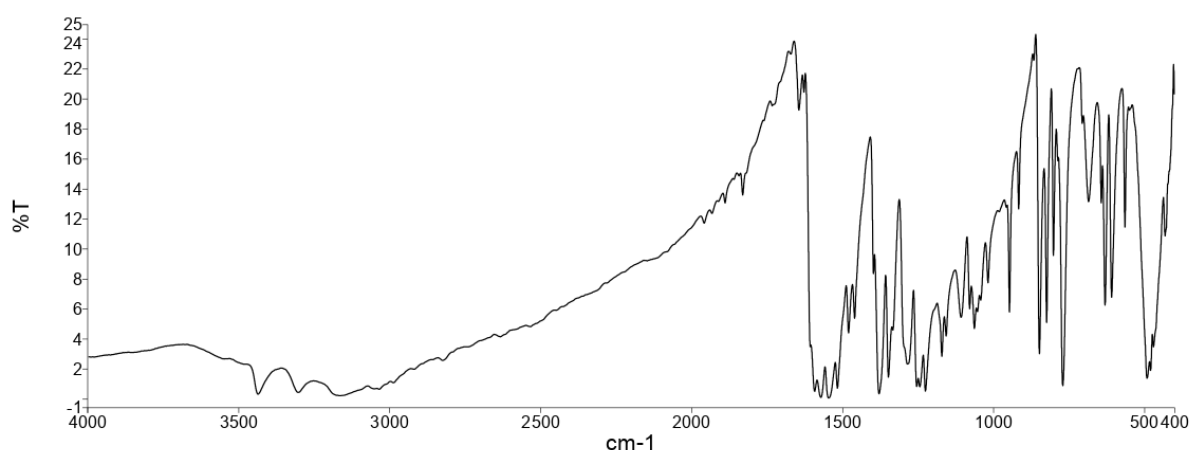


Figure 49: Spectre Infrarouge du Ligand L1

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et ^{13}C (Figure 50 , 51), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand L1 :

Le spectre RMN ^1H du ligand L1 dans l'acétone- d_6 (Figure 50) montre les pics à 10.29 ppm et à 9.59 ppm, 8.84 ppm et 7.58 ppm assignables respectivement, aux protons N-H, OH, CH=N et NH_2 . La distinction entre les deux protons de la fonction amine terminale montre que le tautomère prédominant est une forme de thione. Les protons du naphthalène apparaissent sous forme de deux singlets à 7.37 ppm, 7.71 ppm, et quatre doublets à 7.0, 7.94 ppm, 8.34 ppm, 8.63 ppm.

Le spectre RMN du carbone 13 de L1 dans l'acétone- d_6 présente les pics suivants : δ 179.18 ppm (C15), δ 155.61 ppm (C7), δ 142.78 ppm (C12), δ 132.41 ppm (C10), δ 128.56 ppm (C4), δ 127.61 ppm (C3), δ 124.98 ppm (C3), δ 123.49 ppm (C2+C5), δ 122.82 ppm (C8), δ 121.08 ppm (C9), δ 108.17 ppm (C6).

L'analyse de la spectroscopie de masse a été effectuée en mode négatif et le spectre montre le pic moléculaire ES-MS (m/z) = 244.05 [M^-] (Figure 52).

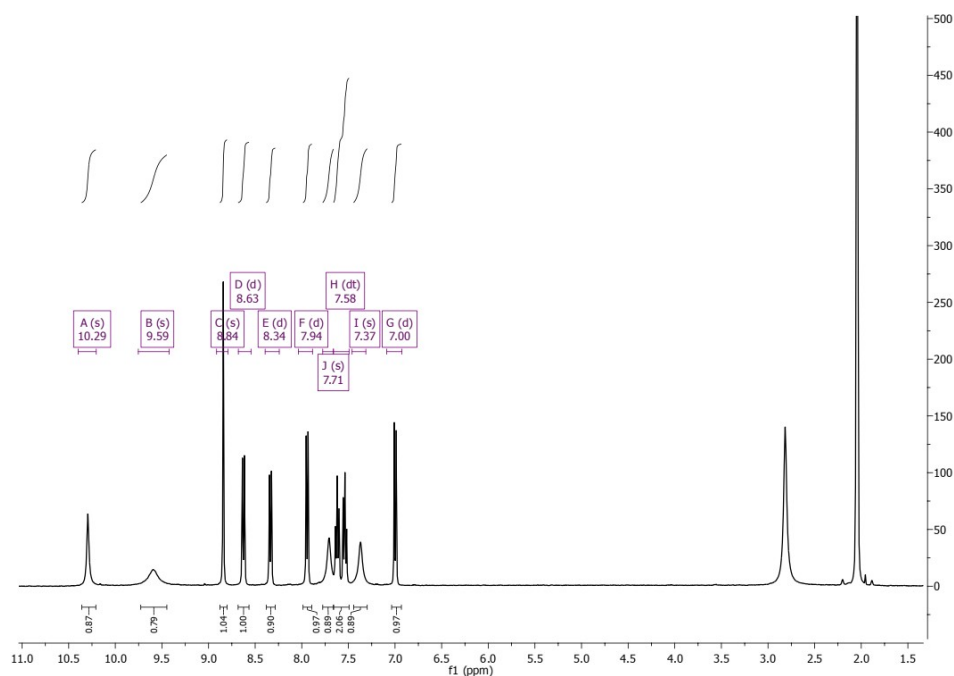


Figure 50: Spectre RMN ^{13}C du ligand L1

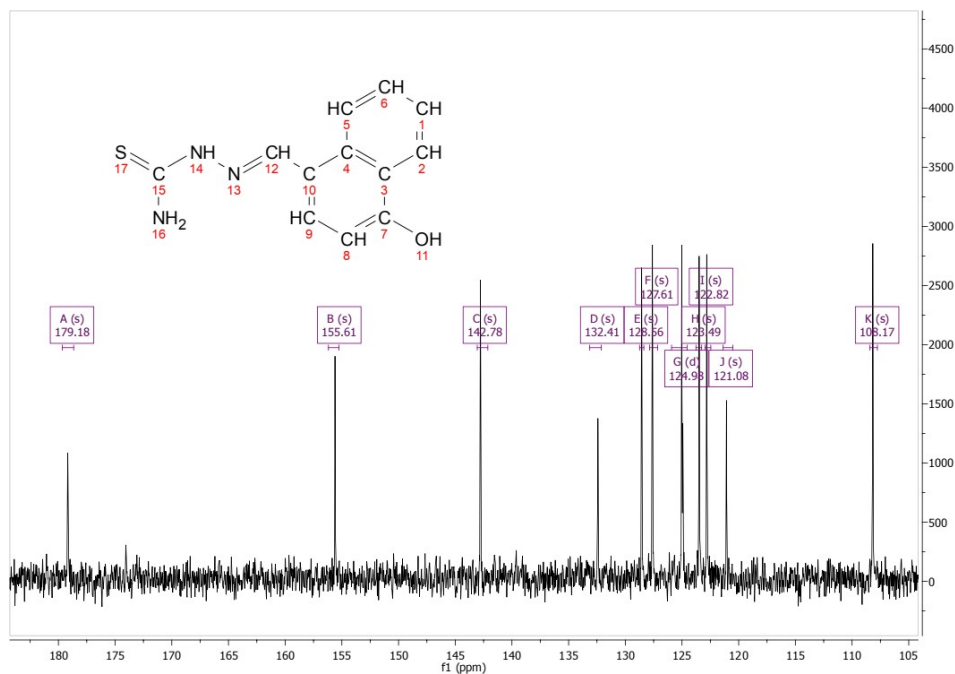


Figure 51: Spectre RMN ¹³C du ligand L1

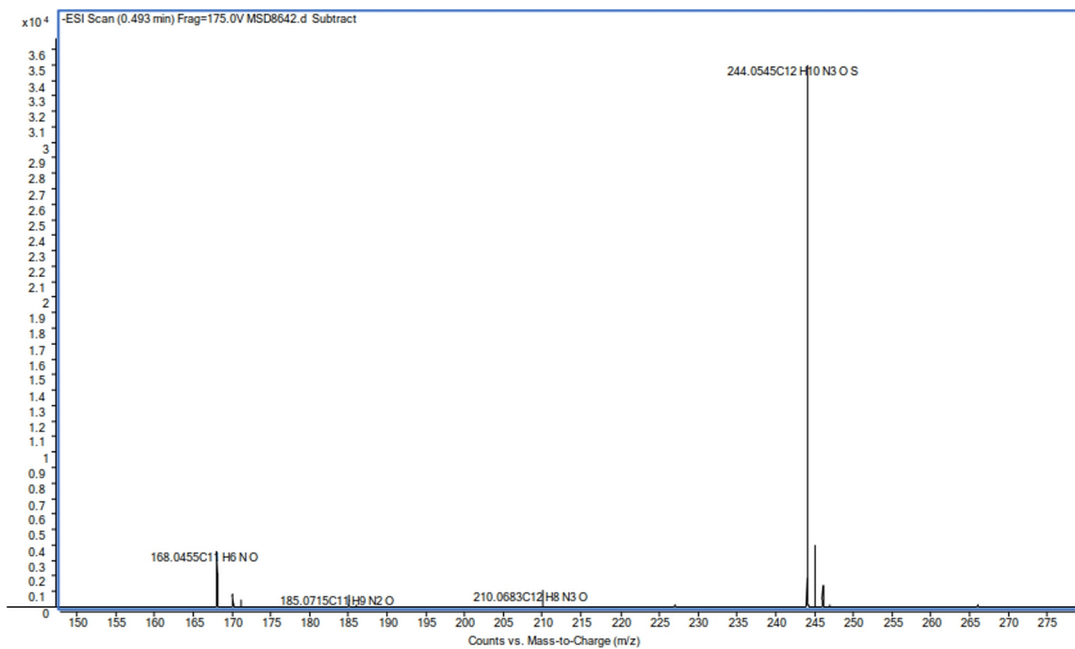


Figure 52: Spectre de Masse du Ligand L1

1.1.c Caractérisation par DRX

Le ligand L1 cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1. La structure moléculaire de L1 est illustrée à la figure 53. Les paramètres de maille de L1 ainsi que les données structurales sont regroupées dans le tableau 1. La structure de L1 a été résolue par des méthodes directes à l'aide du programme SIR97¹⁰⁰, puis affinée par des méthodes de moindres carrés à matrice complète basées sur F^2 (SHELXL-97)¹⁰¹. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope. Sauf les atomes d'hydrogène liés à l'azote et à l'oxygène introduits dans le modèle structural par l'analyse de cartes de différences de Fourier, les atomes d'hydrogène ont finalement été inclus dans leurs positions calculées. Un affinement final sur F^2 avec 2560 intensités uniques et 166 paramètres convergents à $\omega R(F^2) = 0.0834$ ($R(F) = 0.0318$) pour 2305 réflexions observées avec $I > 2\sigma(I)$.

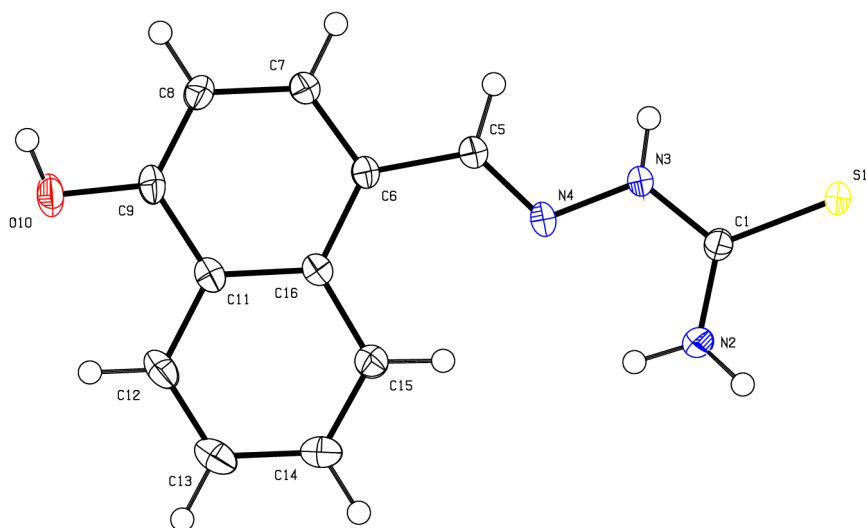


Figure 53: Représentation ORTEP du ligand L1 avec un tracé d'ellipsoïde thermique à 50%; $T = 150$ K.

La structure moléculaire de L1 est illustrée sur la figure 53. Les distances interatomiques et les valeurs d'angle sont présentées dans le tableau 1. Le ligand cristallise avec deux molécules par maille. Les atomes d'imine, de soufre et d'azote (N4) sont en position trans par rapport à la liaison C1-N3, ce qui est en accord avec la littérature¹⁰²⁻¹⁰⁴. La molécule présente une conformation E par rapport à la liaison C5 = N4 et est essentiellement plane. La déviation quadratique moyenne par rapport au plan à travers les 17 atomes autres que l'hydrogène étant

de $0,056 \text{ \AA}$. Cette planéité est due à la délocalisation des électrons le long du squelette de la molécule, qui est stabilisé par des liaisons hydrogène intramoléculaire¹⁰⁵ forte $\text{N2-H2A}\cdots\text{N4}$ et faibles $\text{C12-H12}\cdots\text{O10}$, $\text{C15-H15}\cdots\text{N4}$. Les longueurs et les angles de liaison (Tableau 1) sont proches de ceux observés pour des thiosemicarbazones similaires^{26,106}. Dans le cristal, l'empilement de molécules se présente sous une pile infinie de molécules (Figure 54). Le réseau tridimensionnel est établi par un réseau extensif de faibles liaisons hydrogène intermoléculaire détaillés dans (Figure 54) et dont les paramètres sont regroupés dans le tableau 1. Ce réseau contient également des interactions $\text{C-H}\cdots\pi$ impliquant des cycles naphthalène liés à la symétrie.

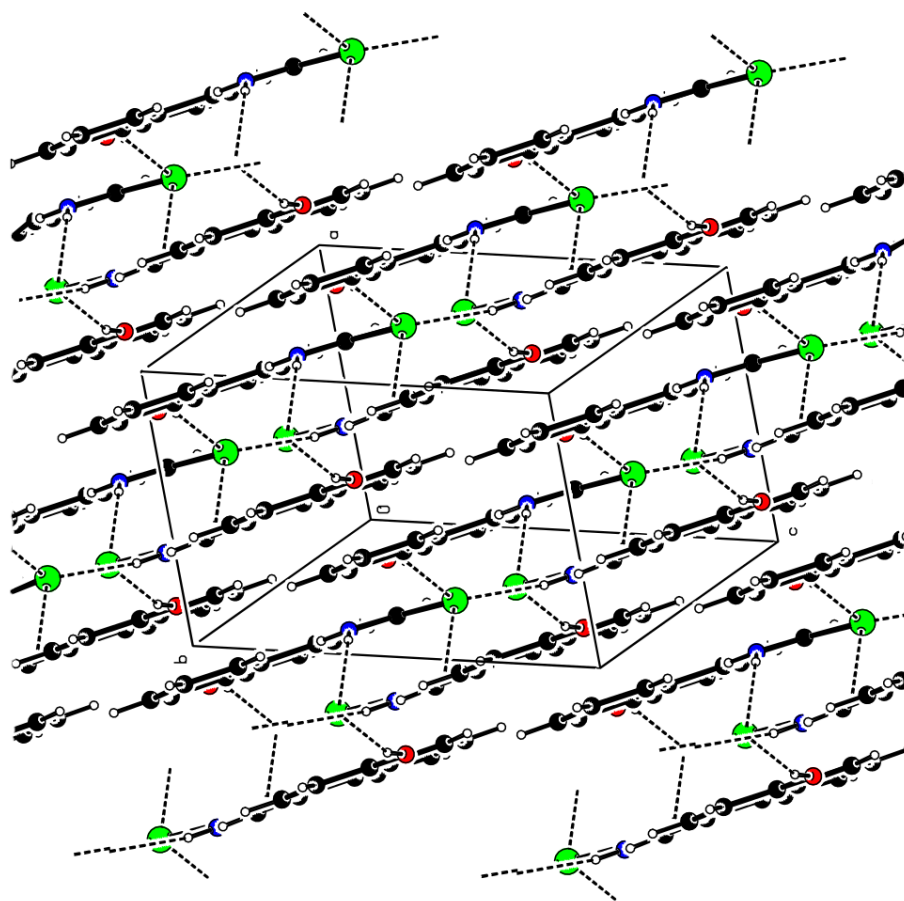


Figure 54: Empilement et projection du L1 suivant la face B montrant les liaisons hydrogène

Tableau 1: Données cristallographiques du ligand L1

Données de cristal	L1				
Formule chimique	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ OS				
M _r	245.30				
Taille de cristal (mm)	0.440 x 0.260 x 0.200				
Système cristallin	Triclinique				
Groupe d'espace	P - 1				
<i>Paramètres de maille</i>					
a	6.8023 (Å)				
b	8.4470 (Å)				
c	11.1599 (Å)				
Z	2				
α (deg)	93.353				
β (deg)	105.959				
γ (deg)	111.749				
V (Å ³)	563.33				
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.446				
T (K)	150				
μ (mm ⁻¹)	0.273				
F(000)	256				
R(int)	0.0329				
Réflexions totales	9529				
Réflexions uniques	2560				
I>2σ	2305				
Nombre de paramètres	166				
R ₁	0.0318				
wR ₂	0.0834				
Goodness-of-fit (GOF)	0.970				
Liaisons sélectionnées (Å)			Angles sélectionnés	L1	
C9 - O10	1.3555(15)		N3- C1-S1	119.78(10)	
O10 - H10	0.82(2)		N2- C1-S1	122.93(10)	
C15 - H15	0.9500		N2- C1-N3	117.29(12)	
C6 - C7	1.3825(17)		C5- N4-N3	114.58(11)	
C5 - C6	1.4556(17)		N4- C5- C6	125.48(11)	
N4 - C5	1.2872(17)		C15-C16-C6	123.53(11)	
N3 - N4	1.3835(14)		C14- C15-C16	120.78(12)	
N3 - H3	0.850(18)		C9- O10- H10	106.2(14)	
C1 - N3	1.3389(16)				
C1 - N2	1.3325(17)				
C1 - S1	1.7006(13)				
Liaisons hydrogène [Å]					
	D-H	H...A	D...A	Angle D-H...A	Symétrie
N2-H2A...N4 (intra)	0.88(1)	2.255(17)	2.627(17)	105.1(13)	x, y, z
N2-H2B...S1	0.848(18)	2.7(2)	3.47(14)	154.3(18)	1-x,-y,-z
N3-H3...S1	0.849(16)	2.619(16)	3.458(12)	171(17)	1-x,1-y,-z
O10-H10...S1	0.81(2)	2.42(2)	3.194(13)	160(2)	1+x,1+y,1+z
C12-H12...O10 (intra)	0.95	2.42	2.747(19)	100	x, y, z
C15-H15...N4 (intra)	0.95	2.31	2.954(18)	126	x, y, z

1.2) Ligand L1s

1.2.a Isolation de ligand

Le ligand L1s a été isolé à l'état de solide sous forme des monocristaux. Il est stable à l'air, sa caractérisation a été faite par Diffraction de rayon X.

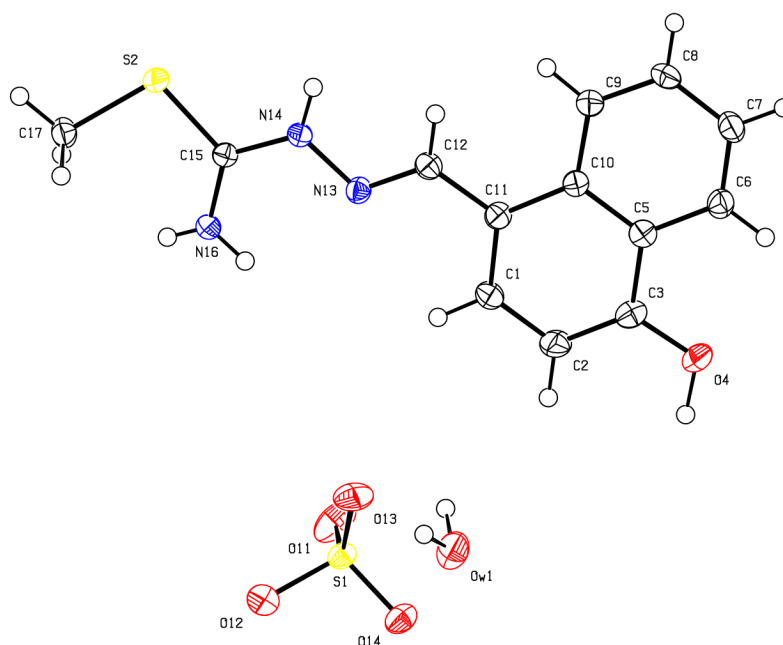


Figure 55: Représentation ORTEP du ligand L1s avec un tracé d'ellipsoïde thermique à 50%; $T = 150$ K.

1.2.b Caractérisation par DRX

Le ligand L1s cristallise dans le système Orthorhombic, groupe d'espace $P2_12_12_1$. La structure moléculaire de L1s est illustrée sur la figure 55. Les paramètres de maille de L1s ainsi que les données structurales sont regroupées dans le tableau 2. La structure a été résolue par des méthodes directes utilisant le programme SIR97¹⁰⁰, puis affinée par des méthodes des moindres carrés à matrice complète basées sur F^2 (SHELXL-97)¹⁰¹. Tous les atomes non hydrogène ont été raffinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope. À l'exception des atomes d'hydrogène liés à l'azote et à l'oxygène (y compris la molécule d'eau) introduits dans le modèle structural par l'analyse de cartes de différences de Fourier, les atomes de H ont finalement été inclus dans leurs positions calculées. Un raffinement final sur F^2 avec 3786 intensités uniques et 236 paramètres convergents à $\omega R(F^2) = 0,1052$ ($R(F) = 0,0401$) pour 3586 réflexions observées avec $I > 2\sigma(I)$.

Tableau 2: Données cristallographiques du ligand L1s

Données de cristal	L1s				
Formule chimique	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ O ₅ ⁺ ·HO ₄ S ⁻				
	·H ₂ O				
Mr	375.41				
Taille de cristal (mm)	0.42 x 0.33 x 0.19				
Système cristallin	Orthorhombique				
Groupe d'espace	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁				
Paramètres de maille					
a	6.3726 (Å)				
b	14.2549 (Å)				
c	18.2817(Å)				
Z	4				
α (deg)	90				
β (deg)	90				
γ (deg)	90				
V (Å ³)	1660.7				
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.497				
T (K)	150				
μ (mm ⁻¹)	0.356				
F(000)	780				
R(int)	0.0726				
Réflexions totales	19 123				
Réflexions uniques	3786				
I > 2σ	3586				
Nombre de paramètres	236				
R1	0.0428				
wR2	0.1075				
Goodness-of-fit (GOF)	1.072				
Liaisons sélectionnées (Å)	Angles sélectionnés			L1s	
C3 - O4	1.348		N3- C1-S1	119.78	
O4 - H4	1.00		N2- C1-S1	122.93	
C1 - H1	0.950		N2- C1-N3	117.29	
C1 - C2	1.398		C5- N4-N3	114.58	
C5 - C10	1.425		N4- C5- C6	125.48	
N14 - C15	1.330		C15-C16-C6	123.53	
N13 - N14	1.383		C14- C15-C16	120.78	
N14 - H14	0.860		C9- O10- H10	106.20	
C1 - N3	1.338				
C17 - S2	1.801				
C15 - S2	1.733				
Liaisons hydrogène [Å]					
	D-H	H...A	D...A	Angle D-H...A	Symétrie
Ow1-H1A...O11	0.98(5)	1.76(5)	2.731(3)	176.4(11)	-1/2+x,1/2-y,1-z
Ow1-H1B...O11	1.00(5)	1.85(5)	2.788(4)	155(4)	x, y, z
O4-H4...O13	1.01(4)	1.76(4)	2.719(3)	157(3)	-1+x,y,z
N14-H14...O14	0.85(4)	2.02(4)	2.860(3)	176(4)	3/2-x,1-y,1/2+z
N16-H16A...N13 (intra)	0.85(4)	2.30(4)	2.642(4)	104(3)	x, y, z
N16-H16A...Ow1	0.85(4)	2.35(4)	3.048(4)	140(4)	1/2+x,1/2-y,1-z
N16-HB...O14	0.72(4)	2.31(4)	2.940(4)	147(4)	1/2+x,1/2-y,1-z

La structure moléculaire de L1s est illustrée sur la figure 55. Les distances interatomiques et les valeurs d'angle sont présentées dans le tableau 2. Le ligand cristallise avec quatre molécules par maille. Les atomes d'imine soufre et d'azote (N13) sont en position trans par rapport à la liaison C15-N14, ce qui est en accord avec la littérature¹⁰²⁻¹⁰⁴. La molécule présente une conformation E par rapport à la liaison C12 = N13 et est essentiellement plane. La déviation quadratique moyenne par rapport au plan à travers les 18 atomes autres que l'hydrogène étant de 0,049 Å. Cette planéité est due à la délocalisation des électrons le long du squelette de la molécule, qui est stabilisé par des liaisons hydrogène intramoléculaire¹⁰⁵. Les longueurs et les angles de liaison (Tableau 2) sont proches de ceux observés pour des thiosemicarbazones^{25,26,106} similaires. L'empilement des molécules dans le cristal est représenté sur la figure 56, Le réseau tridimensionnel est établi par un réseau extensif des liaisons hydrogène intermoléculaire faibles et fortes détaillés dans (Figure 56) et dont les paramètres sont regroupés dans le tableau 2. Ce réseau contient également des interactions C-H... π impliquant des cycles naphthalène liés à la symétrie.

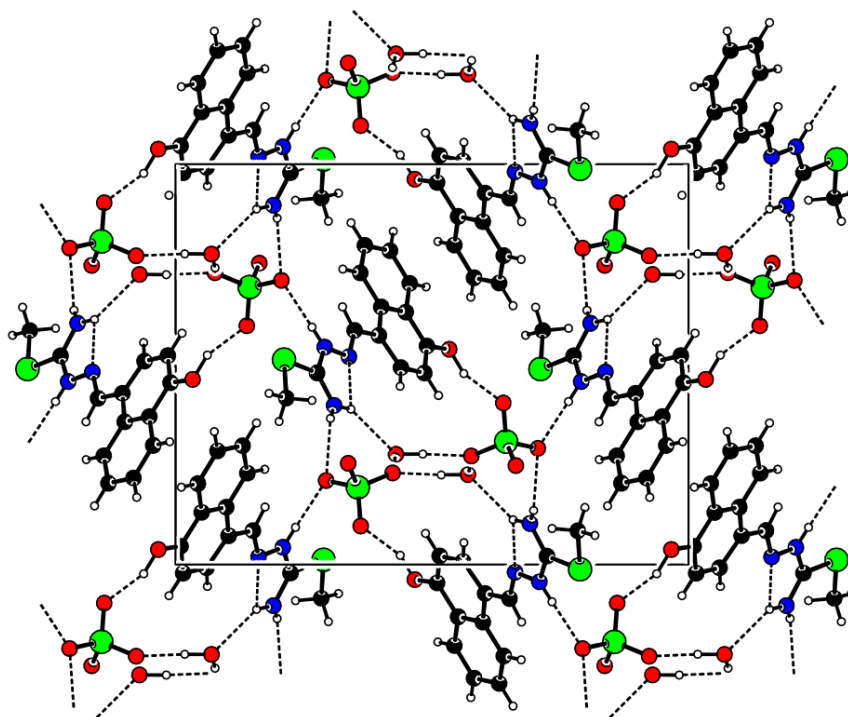


Figure 56: Empilement et projection du L1s suivant l'axe a montrant les liaisons hydrogène

1.3) Ligand L2

1.3.a *Isolation de ligand*

Le ligand L2 a été isolé à l'état de solide sous forme de des cristaux jaunes. Il est stable à l'air, sa caractérisation a été faite à partir des analyses spectrales: IR, RMN et la masse. La taille des monocristaux n'était pas suffisante pour diffracter les rayons X, ce qui ne nous a pas permis de faire une étude structurale.

1.3.b *Caractérisations spectroscopiques*

Le spectre infrarouge du ligand L2 à l'état solide dans le KBr (Figure 57) montre l'existence de quatre bandes d'absorption situées à 3432 cm^{-1} , à $3333\text{a}/3145\text{s cm}^{-1}$, à 3177 cm^{-1} , et à 943 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations d'élongation (OH), (NH_2) et (NH) et de déformation (N-N). L'apparition d'une bande d'absorption à 1627 cm^{-1} met en évidence la formation de liaison (C=N) qui était absente dans la thiosemicarbazide. Les vibrations d'élongation et de déformation du (C=S) sont situées à 1161cm^{-1} et 797 cm^{-1} respectivement. L'absence d'une absorption dans l'intervalle $2500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ correspondante à la liaison S-H, confirme la forme thionique du ligand⁹⁹. L'identification du cycle phénolique est confirmée par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques d'une vibration d'élongation (CH aromatique) à 3035 cm^{-1} et $\sqrt{(\text{C}=\text{C})}$ à 1570 cm^{-1} .

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et ^{13}C (Figure 58, 59), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand L2 :

Le spectre RMN ^1H du ligand L2 dans l'acétone- d_6 (Figure 58) montre les pics à 10.37 ppm, à 8.68 ppm et à 6.8 ppm assignables respectivement aux protons N-H, CH=N et NH_2 . La distinction entre les deux protons de la fonction amine terminale montre que le tautomère prédominant est une forme thione. Les protons des fonctions OH apparaissent sous forme de deux singlets à 7.68 ppm et 7.43 ppm. Le noyau aromatique est caractérisé par les pics singlets 7.07 ppm, 7.91 ppm et 8.38 ppm.

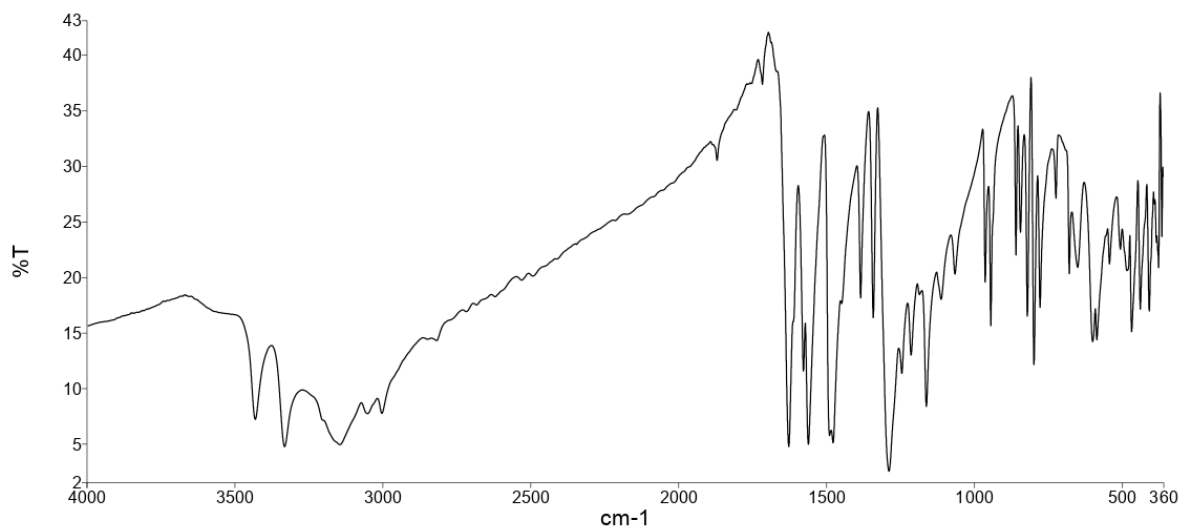


Figure 57: Spectre Infrarouge du Ligand L2

Le spectre RMN ^{13}C du ligand L2 dans l'acétone- d_6 (Figure 59) montre les pics suivants : $\delta 195$ ppm (C4), $\delta 193.09$ ppm (C8), $\delta 191.15$ ppm (C11), $\delta 189.77$ ppm (C1), $\delta 138.4$ ppm (C9, C7, C10 et C12).

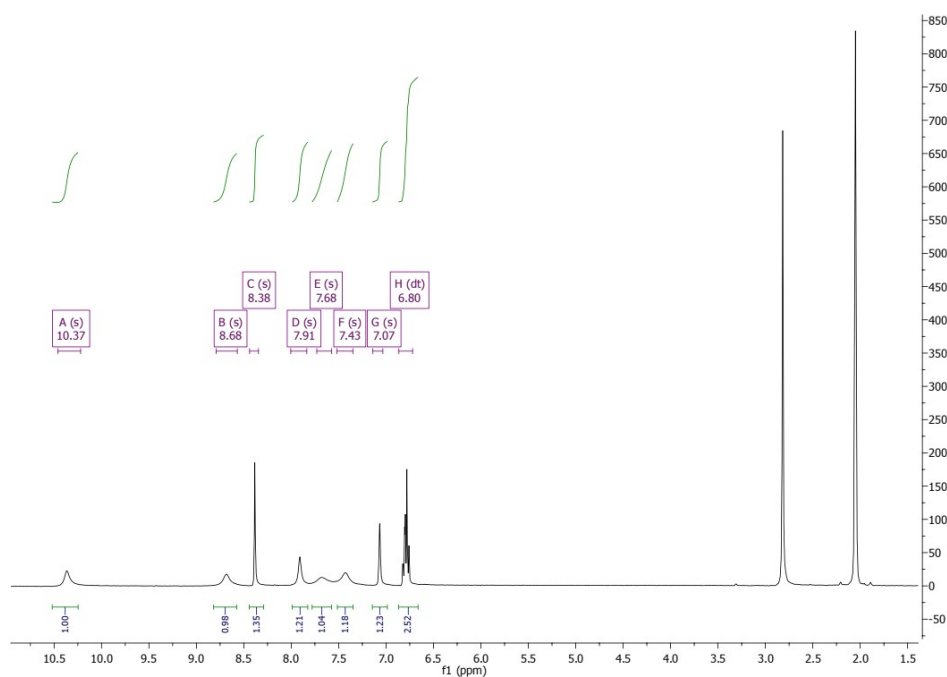


Figure 58: Spectre RMN ^1H du Ligand L2

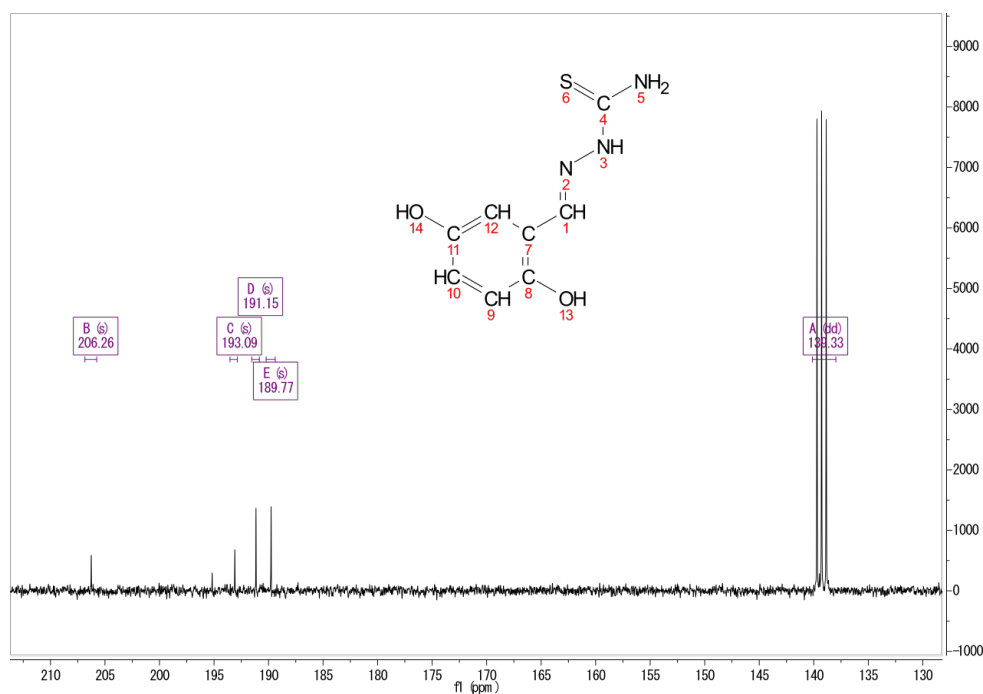


Figure 59: Spectre RMN ^{13}C du Ligand L2

L'analyse de la spectroscopie de masse a été effectuée en mode négatif et le spectre montre le pic moléculaire ES-MS (m/z) = 210.03 [M^-] (Figure 60).

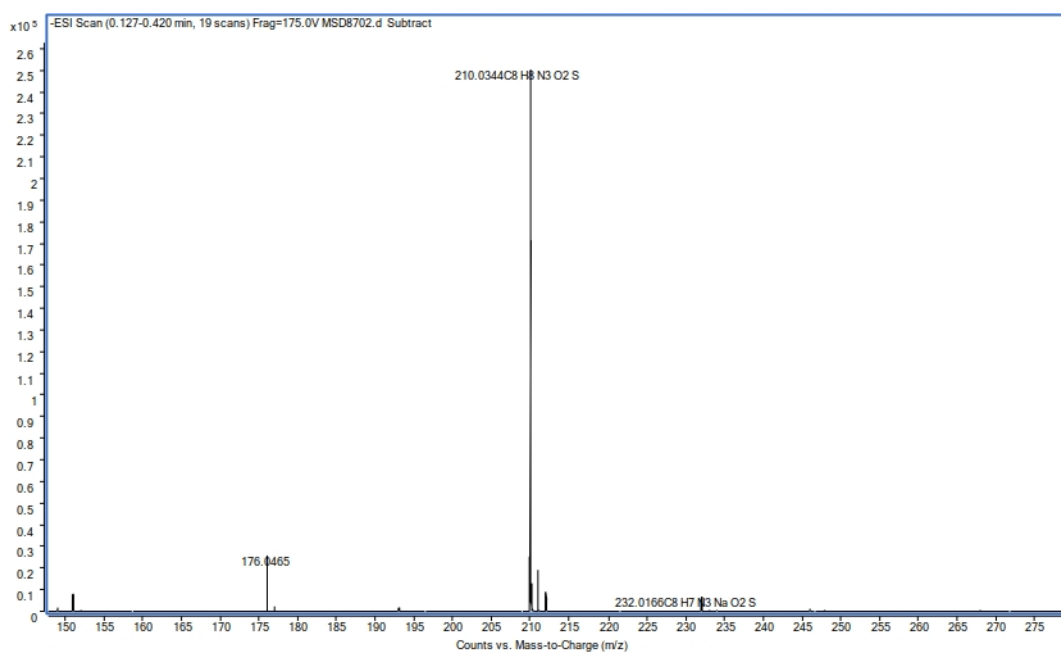


Figure 60: Spectre de masse du Ligand L2

1.4) Ligand L3

1.4.a Isolation de ligand

Le ligand L1 a été isolé à l'état de solide sous forme des monocristaux. Il est stable à l'air, sa caractérisation a été faite à partir des analyses spectrales: IR, RMN. Est aussi par Diffraction de rayon X.

1.4.b Caractérisations spectroscopiques

Le spectre infrarouge du ligand L3 à l'état solide dans le KBr (Figure 61) montre l'existence trois bandes d'absorption situées à 3350a/3240s cm^{-1} , à 3180 cm^{-1} , et à 950 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation (NH_2) et (NH) et de déformation (N-N). L'apparition de la bande d'absorption à 1520 cm^{-1} met en évidence la formation de la liaison (C=N) qui était absente dans la thiosemicarbazide. Les vibrations d'élongation et de déformation du (C=S) sont situées à 1100 cm^{-1} et 780 cm^{-1} respectivement. L'absence de la bande S-H dans l'intervalle 2500-2600 cm^{-1} , confirme la forme thionique du ligand⁹⁹. L'identification du cycle aromatique est confirmée par la présence de deux bandes d'absorptions caractéristiques d'une vibration d'élongation (CH aromatique) à 3037 cm^{-1} et $\sqrt{(\text{C=C})}$ à 1585 cm^{-1} .

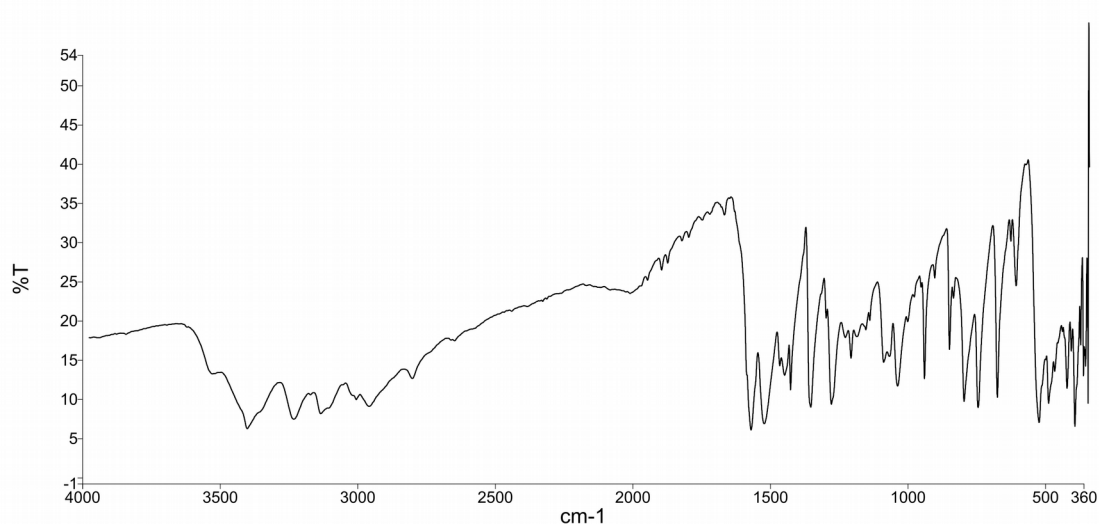


Figure 61: Spectre infrarouge du Ligand L3

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et ^{13}C (Figure 62 , 63), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand L3.

Le spectre RMN ^1H du ligand L3 dans l'acétone- d_6 montre les pics à: 10.37 ppm, 8.72 ppm, et 6.8 ppm assignables respectivement aux protons N-H, CH=N et NH_2 . Le noyau phényle est caractérisé par les pics assignés par les valeurs de déplacements: 7.06-8.40 ppm.

Le spectre RMN ^{13}C du ligand L3 dans l'acétone- d_6 montre les déplacements suivants : $\delta 150.32$ ppm (C4), $\delta 143.39$ ppm (C1), $\delta 119.45$ ppm (C7), $\delta 118.99$ ppm (C10), $\delta 117.03$ ppm (C8 et C12), $\delta 114.18$ ppm (C9 et C11).

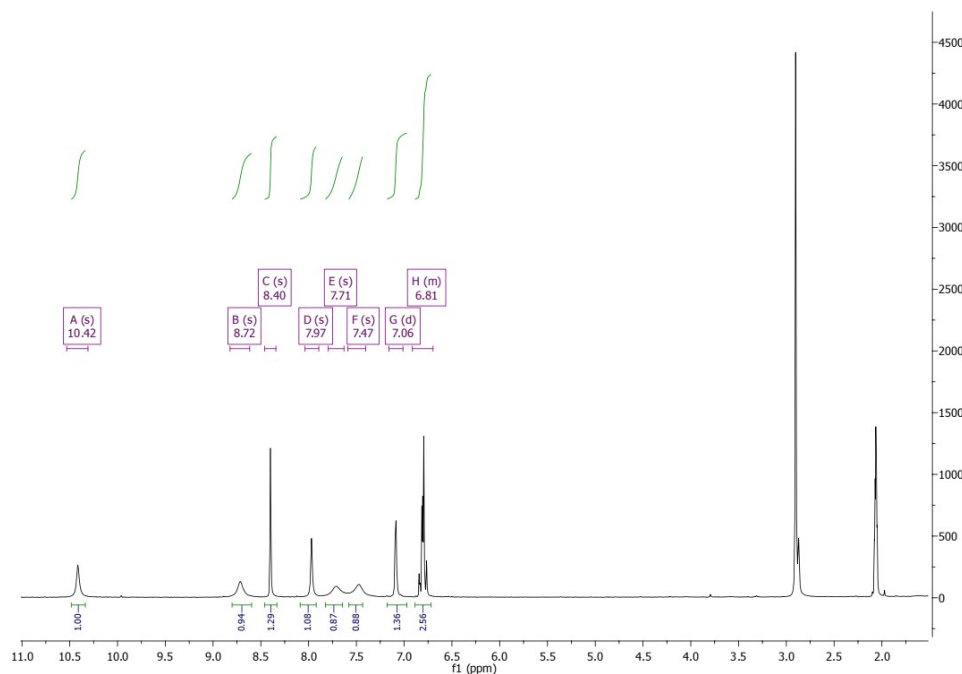
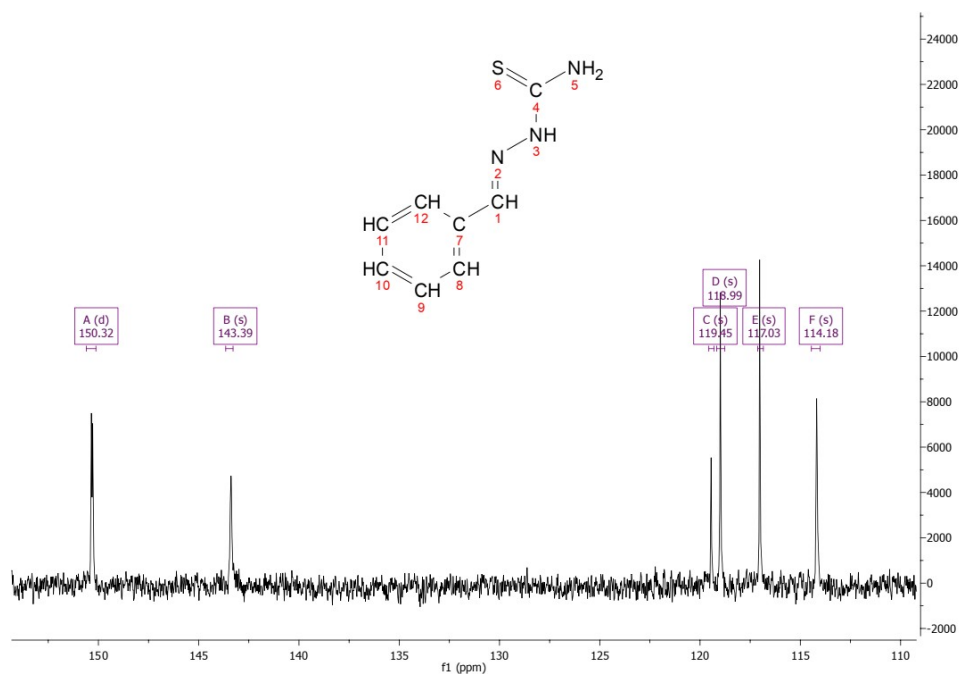
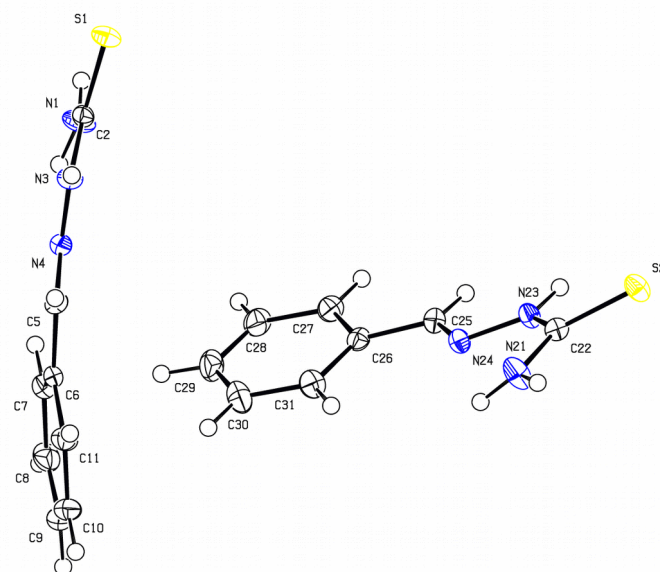


Figure 62: Spectre RMN ^1H du ligand L3

Figure 63: Spectre RMN ^{13}C du ligand L3

1.4.c Caractérisation par DRX

Le ligand L3 cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. La structure moléculaire de L3 est illustrée sur la figure 64. Les paramètres de maille de L3 ainsi que les données structurales sont regroupées dans le tableau 3.

Figure 64: Représentation ORTEP du ligand L3 avec un tracé d'ellipsoïde thermique à 50%; $T = 150\text{ K}$.

La structure a été résolue par un algorithme à double espace utilisant le programme SHELXT⁸⁵, puis affinée par des méthodes des moindres carrés à matrice complète basées sur F^2 (SHELXL)⁸⁶. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope. À l'exception des atomes d'hydrogène liés à l'azote qui ont été introduits dans le modèle structural par l'analyse de cartes de différences de Fourier, les atomes de H ont finalement été inclus dans leurs positions calculées et traités comme sur leurs atomes thermiques contraignants. Un affinement final sur F^2 avec 4226 intensités uniques et 235 paramètres convergents à $\omega R(F^2) = 0.1603$ ($R(F) = 0.0675$) pour 3571 réflexions observées avec $I > 2\sigma(I)$.

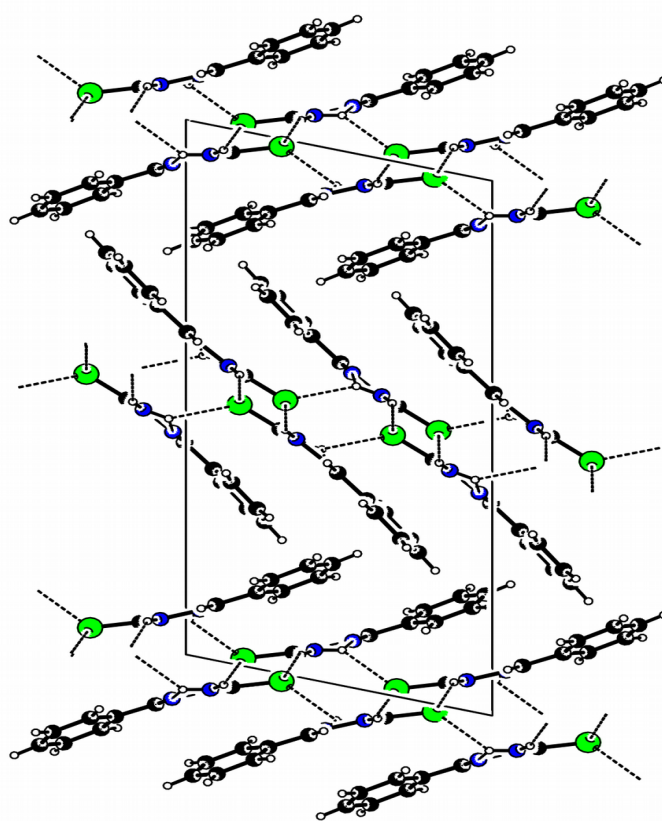


Figure 65: Empilement et projection du L3 suivant l'axe b montrant les liaisons hydrogène

La structure moléculaire de L3 est illustrée sur la figure 64. Les distances interatomiques et les valeurs d'angle sont présentées dans le tableau 3. Le ligand cristallise avec huit molécules par unité de cellule. Les atomes d'imine, de soufre (S2) et d'azote (N24) sont en position trans par rapport à la liaison C2-N24, ce qui est en accord avec la littérature^{26,102-104}. La molécule présente une conformation E par rapport à la liaison C25=N24 et est approximativement plane. La déviation quadratique moyenne par rapport au plan à travers les 12 atomes autres que l'hydrogène étant de $0,141 \text{ \AA}^2$. Cette planéité est due à la délocalisation des électrons le long du

squelette de la molécule, qui est stabilisé par des liaisons hydrogène intramoléculaire¹⁰⁵ (Tableau 3). Dans le cristal, l'empilement de molécules se présente sous la forme d'un zigzag suivant l'axe b (Figure 65). Le réseau tridimensionnel a été établi par les liaisons hydrogène faible, détaillés dans (Figure 65) et dont les paramètres sont regroupés dans le tableau 3.

2. Étude UV-vis des complexes in situ

Les complexes in situ ont été préparés dans le DMF en mélangeant directement la solution de sel métallique et la solution du ligand dans une cellule photométrique.

Il est connu dans la littérature que le cobalt(II) s'oxyde en présence de l'oxygène de l'air en cobalt(III).

2.1) Complexes formé à partir d'un rapport Ligand/Metal 1:1

2.1.a Avec L1

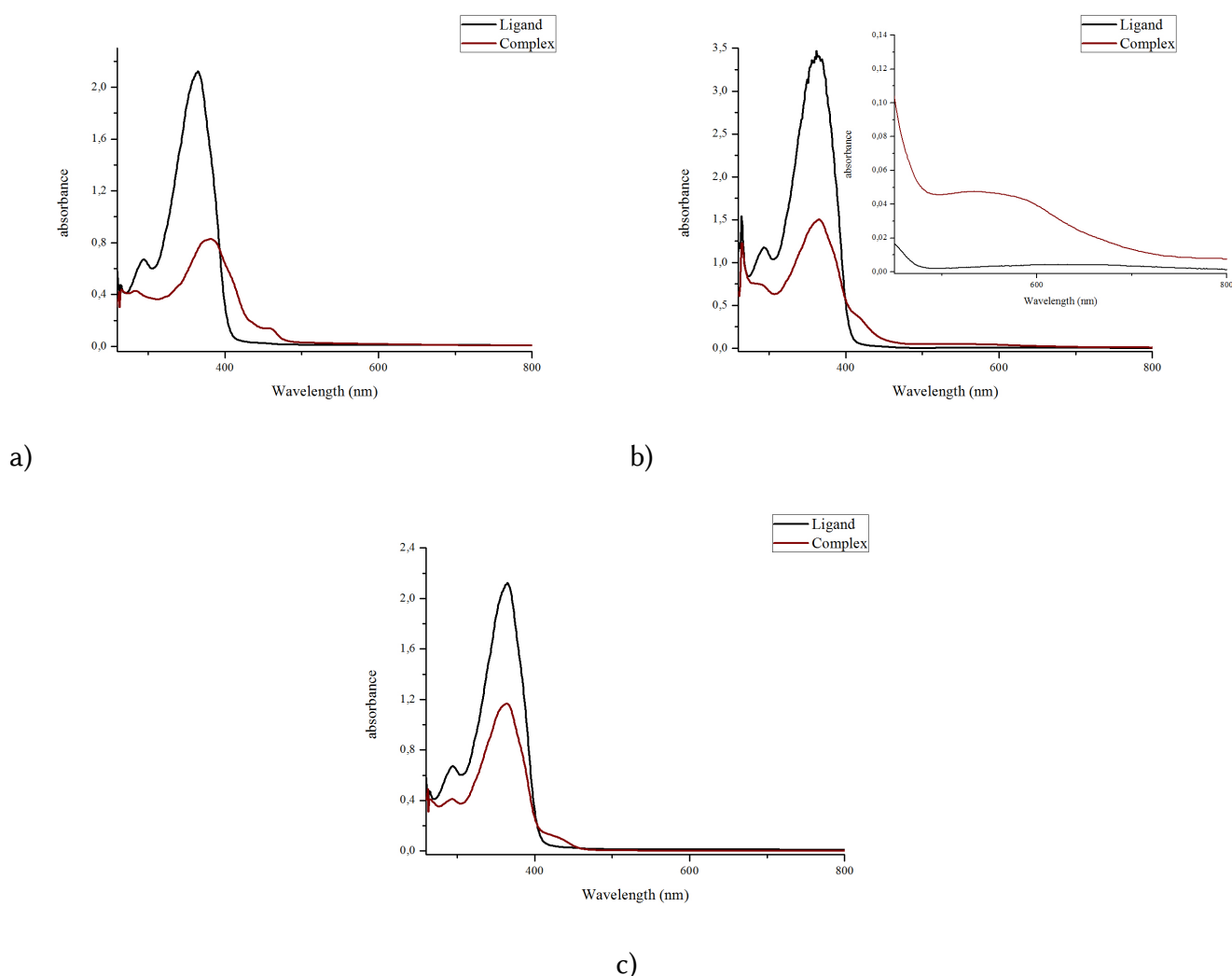
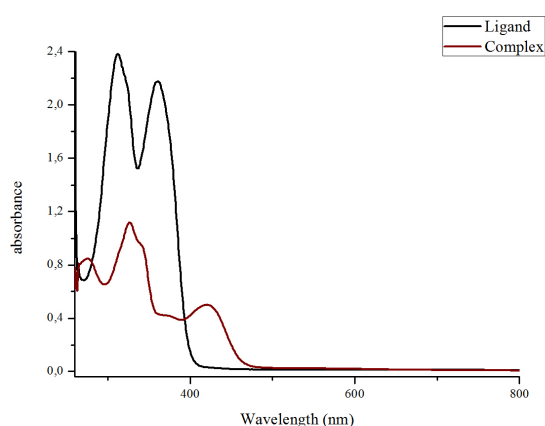


Figure 66: Spectres UV-visible des complexes CL1 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:1.

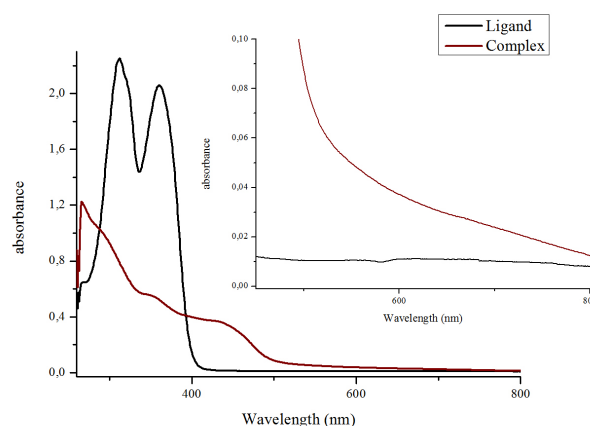
La figure 66 montre les spectres UV-vis du ligand L1 et des complexes CL1 avec les sels de cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(III). Le spectre du ligand L1 présente deux bandes d'absorption à 295 nm et 365 nm, correspondant respectivement, à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe

thiosemicarbazone et $n \rightarrow \pi^*$ du cycle naphthalène. Après complexation, un effet hypsochrome sur la bande du groupe thiosemicarbazone et un effet bathochrome sur la bande du cycle naphthalène est observé à 280 nm et 380 nm, avec apparition d'une nouvelle bande à 460 nm, qui est attribuée à la transition d-d, suggérant une géométrie plan carrée¹⁰⁷ dans le cas des complexes de cuivre(II) CL1. Bien que, les effets hypsochromique et bathochromique, dans le cas des complexes de cobalt et de nickel CL1, ne se manifestent pas. Dans le spectre du complexe de cobalt deux bandes sont présentes à 420 et à 560 nm relative à une transition d-d, qui laisse supposer une géométrie psuedo-octaédrique¹⁰⁸. Dans le cas du complexe de nickel, une bande apparaît à 413 nm attribuée une transition d-d, qui est caractéristique d'une géométrie plane carrée¹⁰⁹.

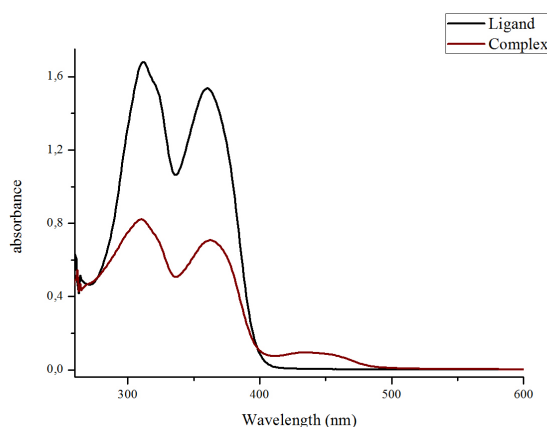
2.1.b Avec L2



a)



b)



c)

Figure 67: Spectres UV-visible des complexes CL2 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:1.

La figure 67 représente les spectres UV-vis du ligand L2 et ses complexes CL2, avec les sels de cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(III). Le spectre du ligand L2 montre des bandes d'absorption à 313 nm et à 360 nm, correspondant respectivement, à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la thiosemicarbazone et $n \rightarrow \pi^*$ du cycle benzyle. Après complexation du ligand avec le cobalt(III) et le cuivre(II), un effet hypsochromique sur ces deux bandes est observé avec apparition des nouvelles bande d'absorption à 420 nm et 450 nm, qui sont attribuées aux transitions d-d suggérant une géométrie plan carrée pour le complexe de cuivre¹¹⁰ et une géométrie octaédrique déformé pour le cobalt¹¹¹. Pour le cas du nickel, aucun effet ne se manifeste, et une bande d'absorption à 450 nm, attribuée à la transition d-d est observée. Ces résultats suggèrent une géométrie plan carrée pour le complexe de nickel¹⁰⁹.

2.1.c Avec L3

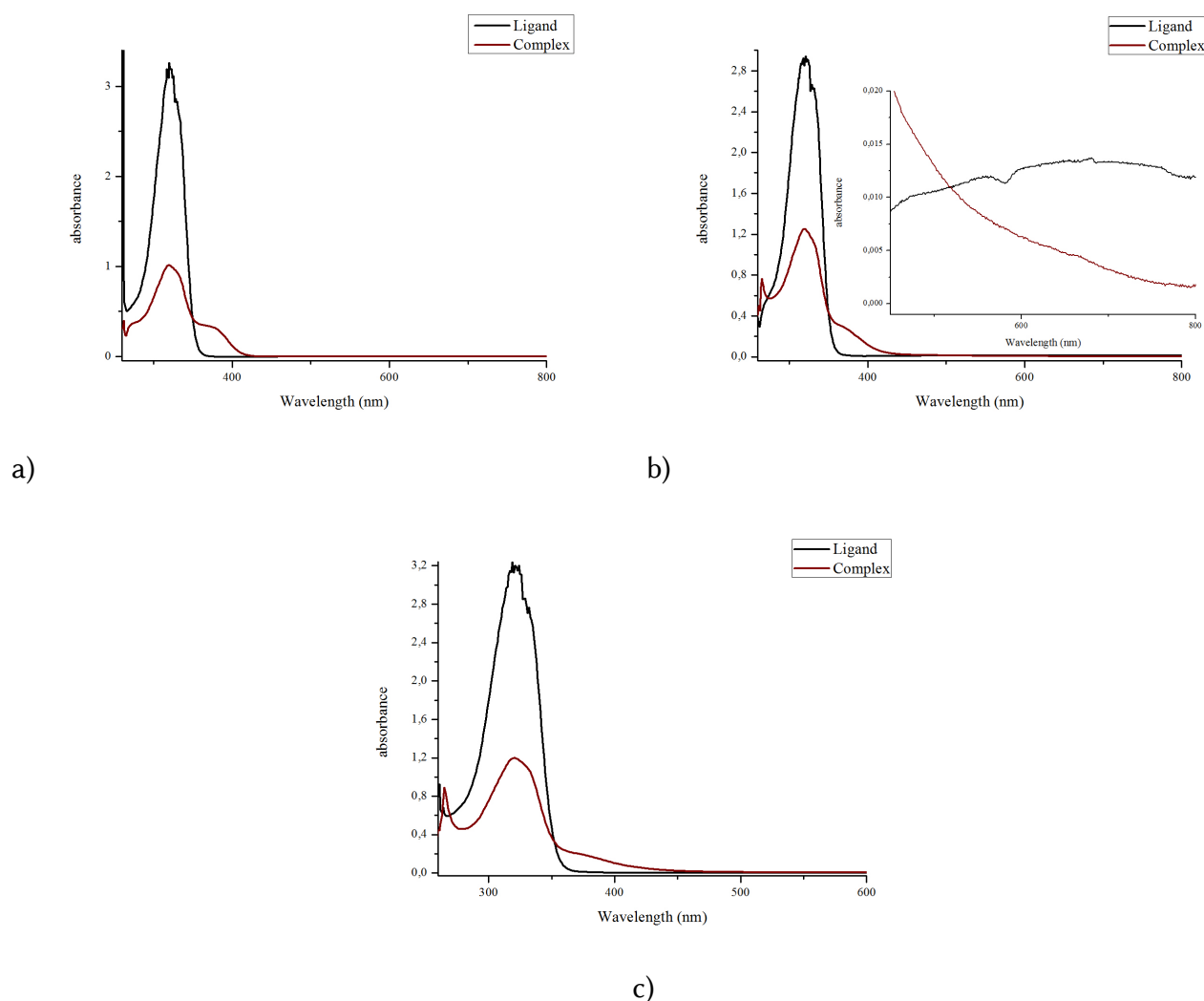


Figure 68: Spectres UV-visible des complexes CL3 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:1.

La figure 68 montre les spectres UV-vis du ligand L3 et ses complexes CL3, avec les sels de cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(III). Dans le cas du ligand L3, on note une bande d'absorption à 313 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe thiosemicarbazone. Lors de la complexation, nous remarquons l'apparition des bandes à 390 nm, à 380 nm, respectivement, pour le cuivre(II), le nickel(II), qui sont attribuées à la transition d-d suggérant une géométrie plan carrée^{109,110,112}. Pour le cobalt(III), il existe deux bandes à 390 et un épaulement large environs 600 suggérant une géométrie psuedo-octaédrique¹⁰⁸.

2.2) Complexes formés à partir d'un rapport Ligand/Metal, 2:1

2.2.a Avec L1

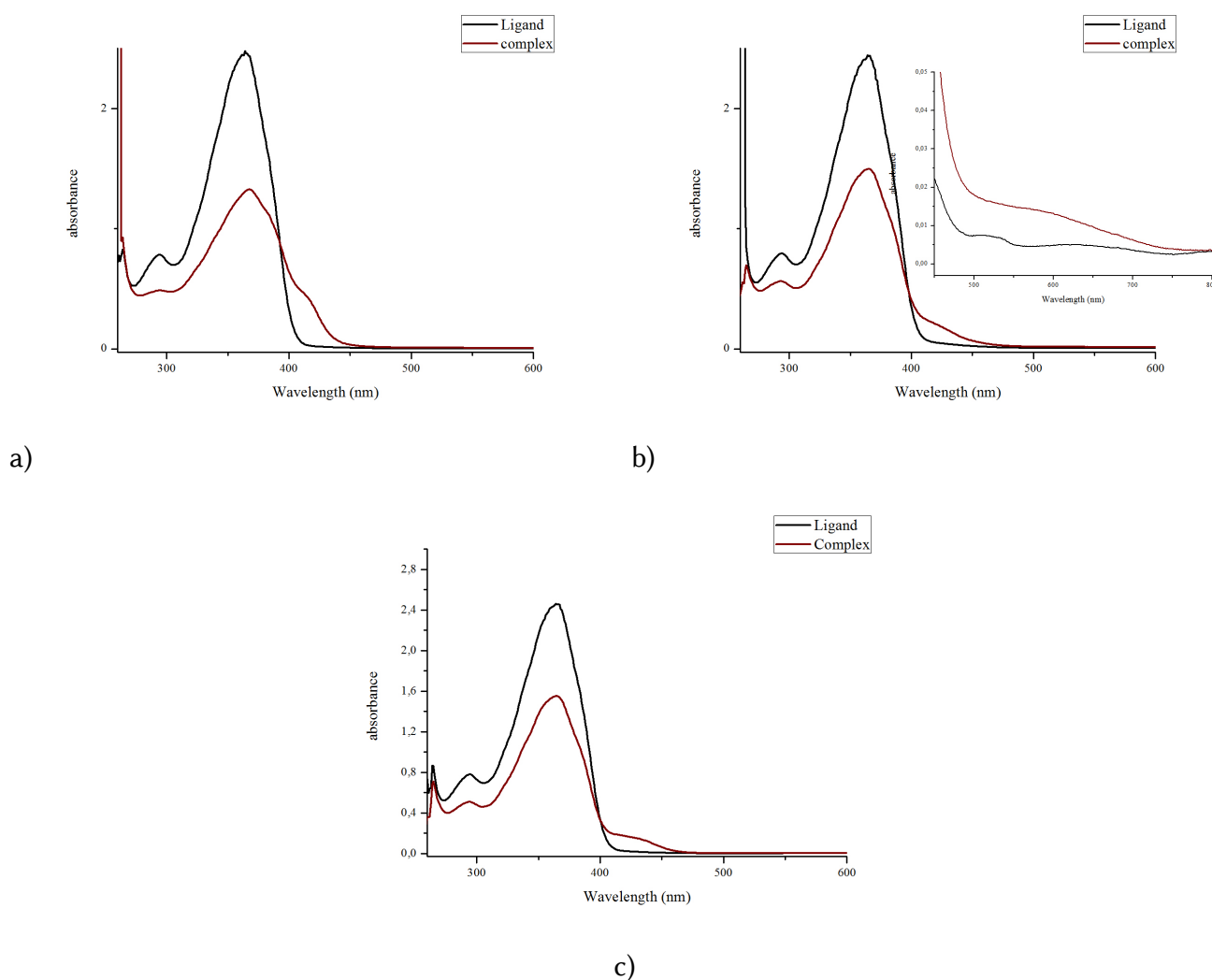


Figure 69: Spectres UV-visible des complexes CL1 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 2:1.

La figure 69 montre les spectres UV-vis du ligand L1 et des complexes CL1 avec les sels de cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(III). Le spectre du ligand L1 présente deux bandes d'absorption à 295 nm et 365 nm, correspondant respectivement, à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe thiosemicarbazone et $n \rightarrow \pi^*$ du cycle naphthalène. Lors de la complexation, nous remarquons l'apparition d'une bande à 420 nm dans le cas de cuivre(II) et à 435 nm dans le cas du nickel. Ces deux bandes sont attribuées à la transition d-d, suggérant une géométrie plan carrée^{109,110}. Pour le cobalt(III) apparaît deux bandes à 420 nm, et un épaulement large environs 600 qui est attribuée à la transition d-d suggèrent une géométrie psuedo-octaédrique¹⁰⁸.

2.2.b Avec L2

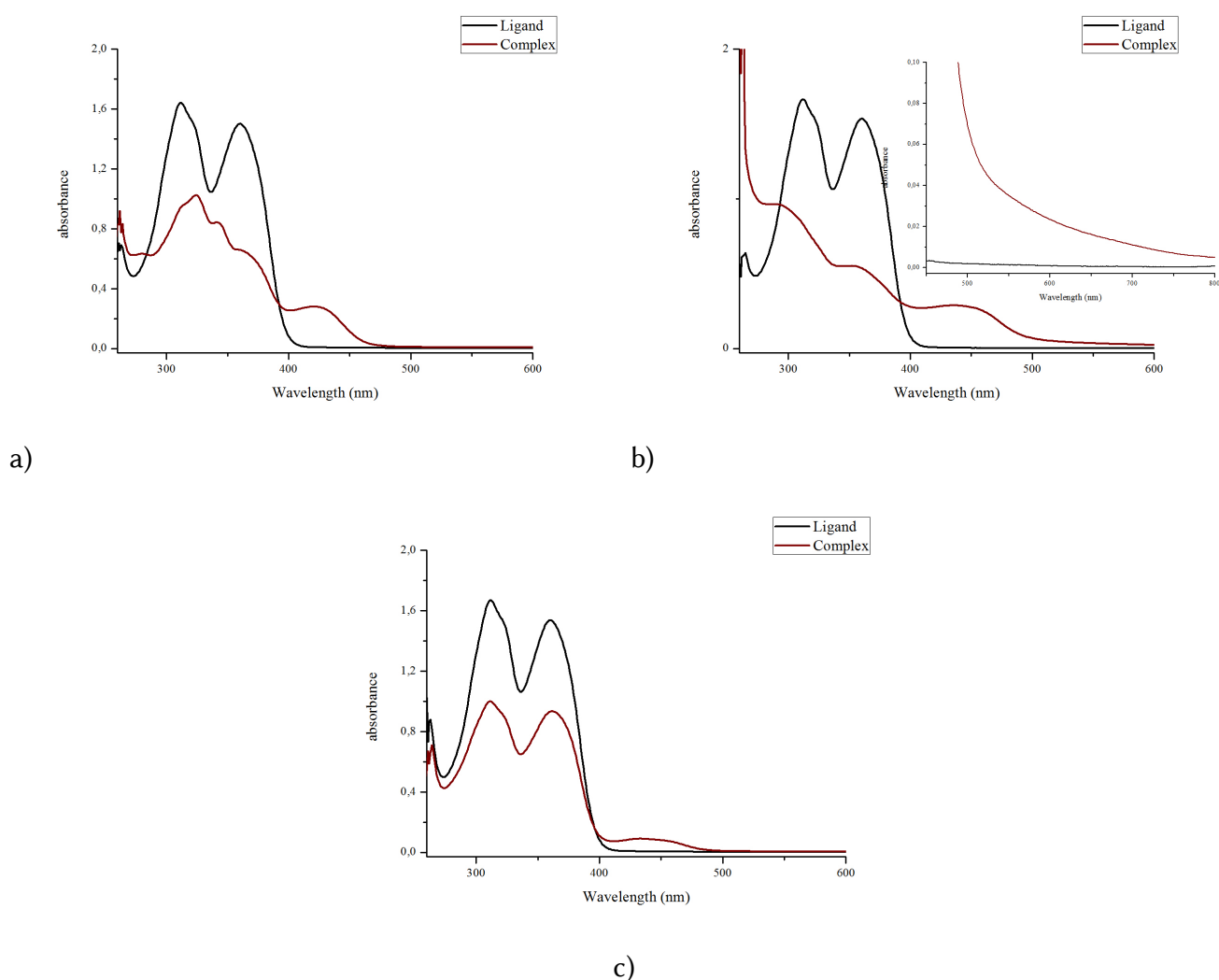
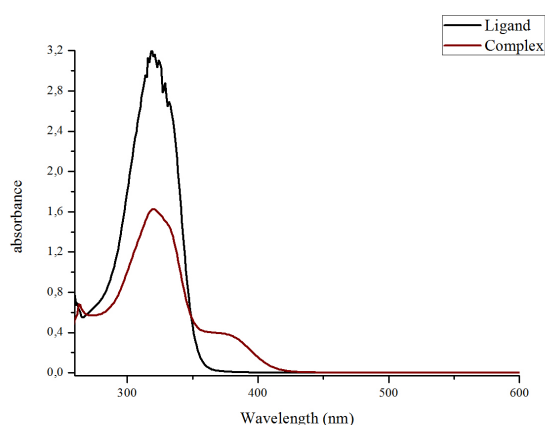


Figure 70: Spectres UV-visible des complexes CL2 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 2:1.

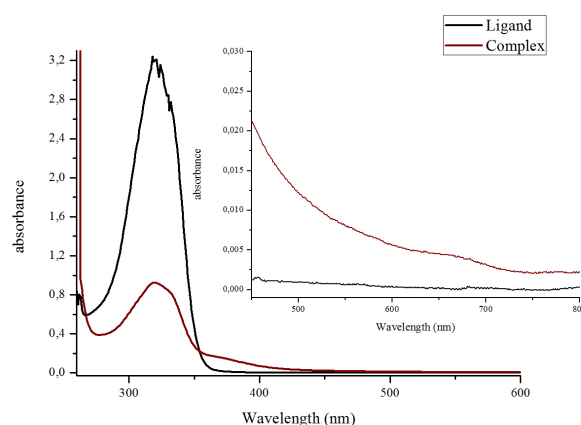
La figure 70 montre les spectres UV-vis du ligand L2 et des complexes CL2 avec les sels de cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(III). Le spectre du ligand L2 présente deux bandes d'absorption

à 313 nm et à 360 nm, correspondant respectivement, à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe thiosemicarbazone et $n \rightarrow \pi^*$ du cycle benzyle. Le complexe CL2 avec le cuivre(II), montre un effet bathochromique sur les deux bandes d'absorption, respectivement à 330 nm et à 370 nm, avec apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 425 nm qui est attribuée à la transition d-d. Le complexe CL2 avec le cobalt(III), montre un effet hypsochrome: les bandes d'absorption à 313 nm et 360 nm ont subi un déplacement vers les valeurs 290 nm et 330 nm, et une nouvelle bande d'absorption apparaît à 420 nm et un épaulement large environs 580 nm, attribuée à la transition d-d. Cependant, pour le complexe de nickel(II), aucun déplacement des bandes ne se manifeste et une nouvelle bande d'absorption à 445 nm, attribuée à la transition d-d, est observée. Les résultats ci-dessus suggèrent une géométrie plan carrée pour les complexes de nickel(II) et cuivre(II)^{109,110}, et une géométrie pseudo-octaédrique pour le complexe cobalt (III)^{108,111,113}.

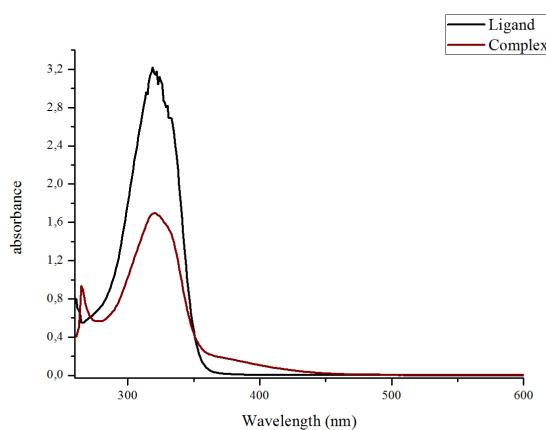
2.2.c Avec L3



a)



b)



c)

Figure 71: Spectres UV-visible des complexes CL3 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 2:1.

La figure 71 montre les spectres UV-vis du ligand L3 et des complexes CL3 avec les sels de cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(III). Le spectre du ligand L3 présente une bande d'absorption à 313 nm correspondant respectivement, à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe thiosemicarbazone. Dans le cas de cuivre(II) et nickel(II) une comparaison avec le spectre du complexe, montre une nouvelle bande d'absorption, à 380 nm attribuée à la transition d-d caractéristique d'une géométrie plan carrée^{109,112} Pour le cas de cobalt(III) il existe une bande d'absorption à 390 nm et un épaulement large environs 660 nm, attribuée à la transition d-d suggèrent une géométrie octaédrique^{111,114}.

2.3) Complexes formés à partir d'un rapport Ligand/Metal 1:2

2.3.a Avec L1

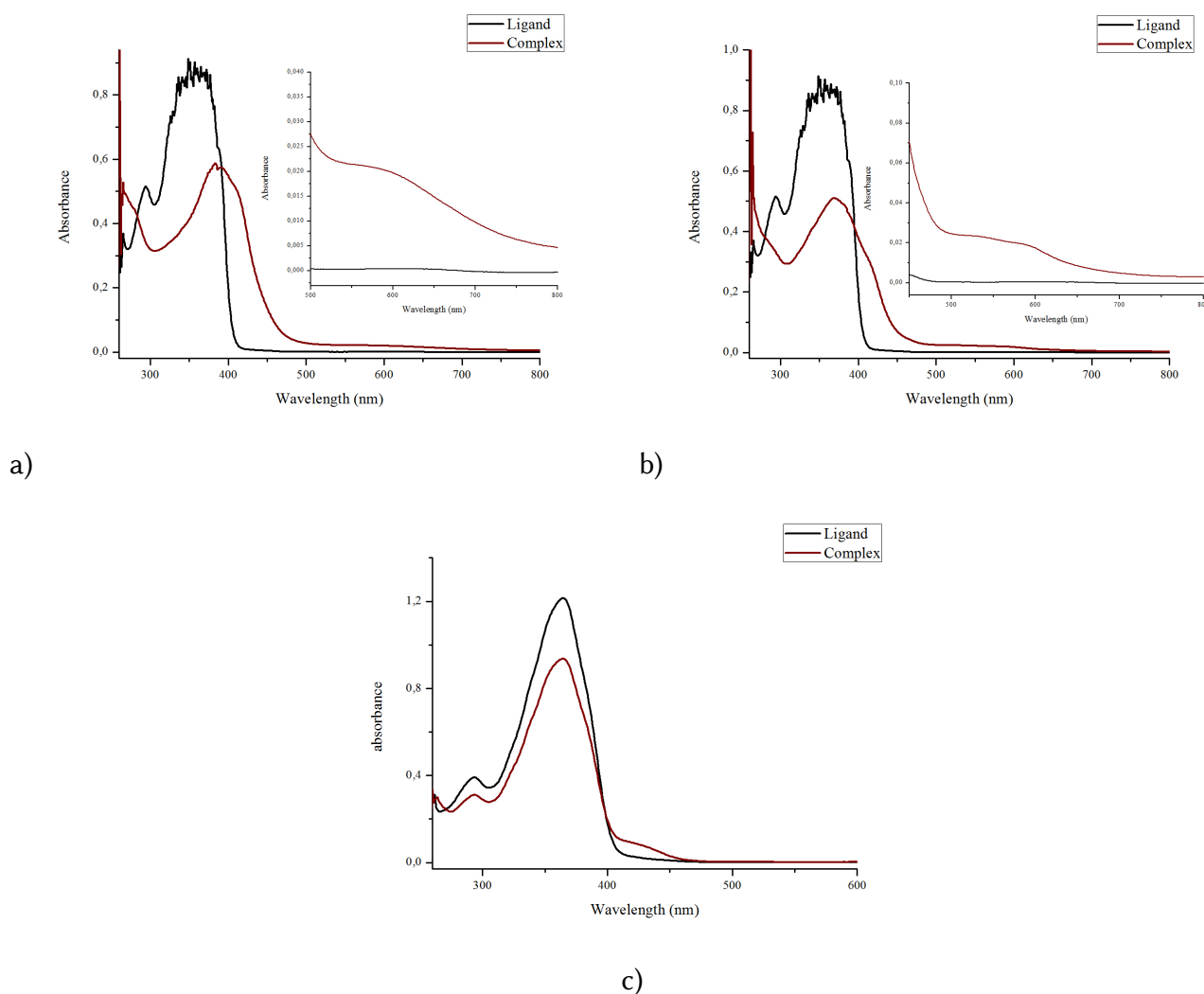
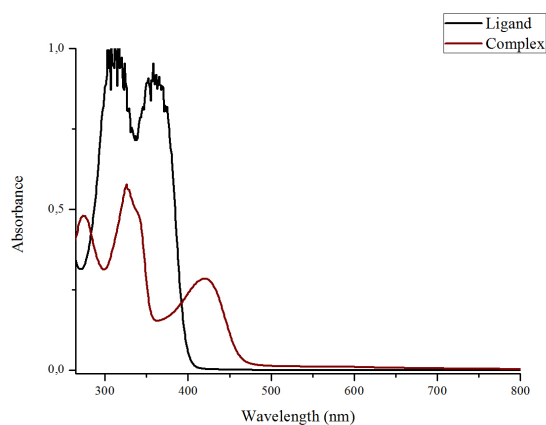


Figure 72: Spectres UV-visible des complexes CL1 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:2.

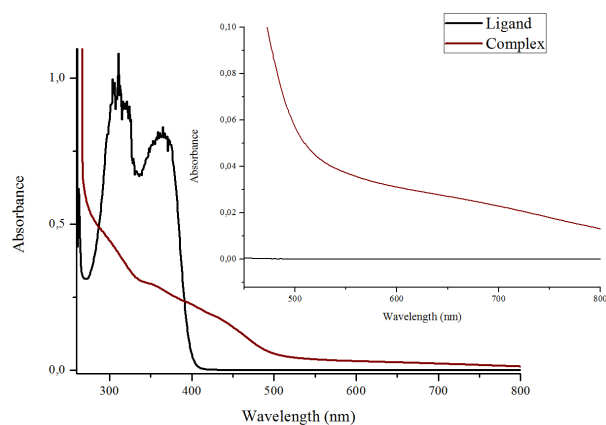
La figure 72 montre les spectres UV-vis du ligand L3 et des complexes CL3 avec les sels de cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(III). Le spectre UV-Vis de complexe in situ de cuivre(II) (L/M 1:2) montre différentes bandes. La première bande à 295 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe thiosemicarbazone. La seconde à 365 nm correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du cycle naphthalénique. Au cours de la complexation, on note un effet hypsochrome de la bande à 280 nm du groupe thiosemicarbazone et un effet bathochromique de la bande à 380 nm du cycle naphthalène. L'apparition de deux bandes, l'une à 400 nm et l'autre à 600 nm est attribuée à la transition d-d, ce qui peut suggérer deux géométries: un plan carré¹¹⁰ et une pyramide carrée¹¹⁵ pour les deux cuivres, respectivement. Dans le cas de complexes in situ de cobalt(III) (L/M 1:2), les effets hypsochromiques et bathochromes ne sont pas apparents. La présence de deux bandes à 530 nm et 580 nm est attribuée à une transition d-d suggérant une géométrie pseudo-octaédrique^{108,113}. Dans le cas des complexes du nickel(II), nous notons une bande à λ 420 nm à une transition d-d qui suggère une géométrie plane carrée di-nucléaire¹⁰⁹.

2.3.b Avec L2

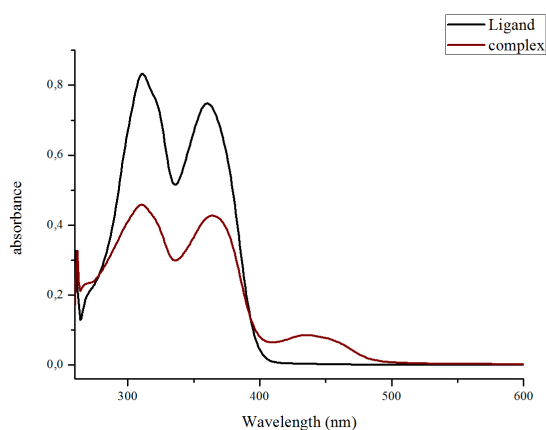
La figure 73 montre les spectres UV-vis du ligand L3 et des complexes CL3 avec les sels de cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(III). Les spectres UV-Vis des complexes de cuivre in situ (L/M 1:2) montrent différentes bandes. La bande à 315 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe thiosemicarbazone. Une autre à 360 nm correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du cycle benzénique. Lors de la complexation, on note un effet hypsochromique des deux bandes du groupe thiosemicarbazide et du groupe benzyle à 280 nm et 3300 nm respectivement. Les bandes à 410 nm et à 610 nm sont attribuées à la transition d-d suggérant des géométries à plan carré et pyramidale carré respectivement¹¹⁴. Dans le cas des complexes in situ de cobalt (L/M 1:2), l'effet hypsochrome des groupes benzyle et thiosemicarbazide apparaît à 265 nm et à 345 nm respectivement. Les deux bandes à 430 nm et 600 nm sont attribuées à la transition d-d qui suggère une géométrie octaédrique déformée¹¹⁶. En ce qui concerne les complexes du nickel(II), il n'y a pas eu de décalage dans les bandes du ligand, mais une nouvelle bande d'absorption est apparue à 440 nm attribuée à la transition d-d, suggérant une géométrie plan carrée¹⁰⁹.



a)



b)

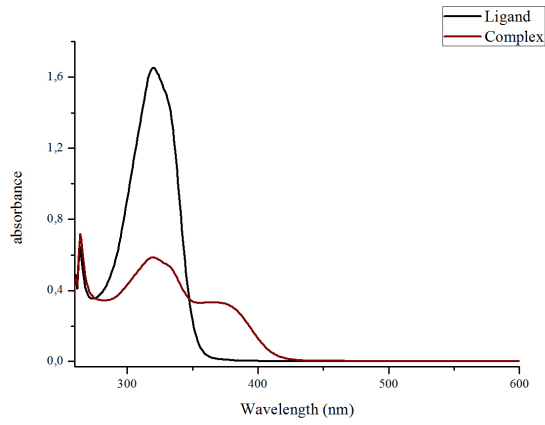


c)

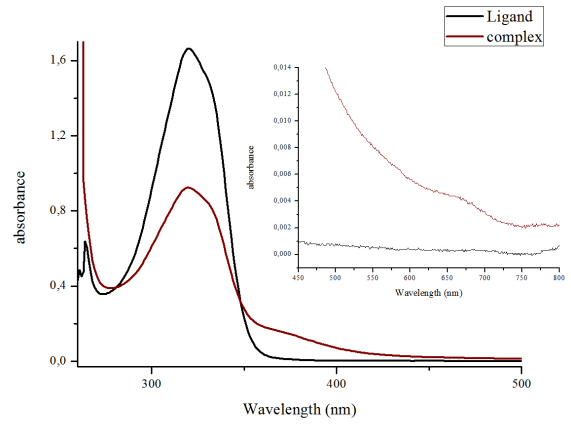
Figure 73: Spectres UV-visible des complexes CL2 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:2.

2.3.c Avec L3

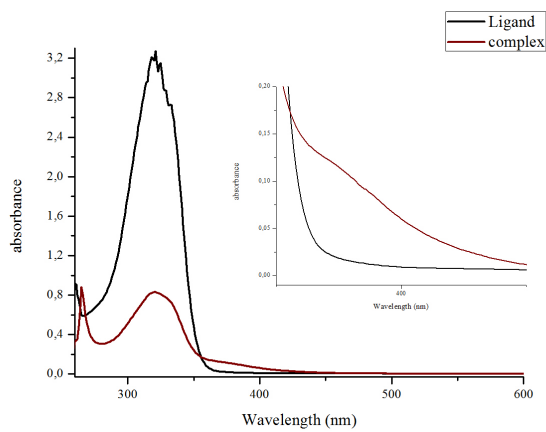
La figure 74 montre les spectres UV-vis du ligand L3 et des complexes CL3 avec les sels de cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(III). Dans le cas du ligand L3, on note les bandes à λ 313 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le groupe thiosemicarbazide. Lors de la complexation, nous remarquons l'apparition d'une bande à λ 390 nm avec les complexes de cuivre(II) et nickel(II), cette bande est attribuée à une transition d-d qui suggère que les centres métalliques ont une géométrie plane carrée^{109,110,112}. Pour le cas de cobalt(III) il existe une bande d'absorption à 380 nm et un épaulement large environs 650 nm, attribuée à la transition d-d suggèrent une géométrie octaédrique^{111,114}.



a)



b)



c)

Figure 74: Spectres UV-visible des complexes CL3 avec le cuivre(II) (a), le cobalt(III) (b) et le nickel(II) (c), rapport L/M 1:2.

3. Étude catalytique de l'oxydation du 3,5-DTBC

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'activité catalytique des complexes *in situ* générés des ligands L1, L2 et L3 avec différents sels métalliques de cobalt(II), de cuivre(II) et de nickel(II). Le produit 3,5-DTBC a été utilisé comme substrat en raison de son faible potentiel d'oxydation, également pour éviter la formation de sous-produits.

Afin d'étudier l'effet des paramètres de concentration (substrat/catalyseur) et du coefficient stœchiométrique (ligand/sel métallique), sur le taux d'oxydation et sur le modèle de réaction d'oxydation, une série de sept concentrations différentes du substrat (3,5-DTBC), allant de 100 à 700 fois supérieures à celle des catalyseurs (complexes *in situ*) cette dernière étant fixée à 10^{-4} mol/L, ainsi que différents rapports de coefficients stœchiométriques 1:1, 2:1 et 1:2, ont été utilisés.

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

3.1) Oxydation du 3,5-DTBC avec un rapport Ligand/Metal 1:1

Les tests de l'efficacité catalytique de la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC ont été réalisés sur des complexes préparés *in situ* à partir des ligands L1, L2 et L3 avec différents sels métalliques : acétate de cuivre, chlorure de cuivre, nitrate de cuivre, acétate de cobalt, chlorure de cobalt, nitrate de cobalt, acétate de nickel, chlorure de nickel et nitrate de nickel, avec un rapport stockiométrique Ligand / Métal 1:1 dans des conditions ambiantes.

Des solutions fraîches du substrat ont été préparées dans le DMF avant chaque expérience pour assurer la précision des résultats obtenus.

L'évolution de l'absorbance du 3,5-DTBQ, suivie par spectroscopie UV-visible, montre une absorption maximale vers 400 nm.

3.1.a Ligand L1

Avec les sels de cuivre(II)

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL1 avec les sels métalliques de cuivre(II) dans un rapport L/M 1:1, est représentée sur les figures 75-77. Le tableau 4 montre les valeurs d'activités catalytiques.

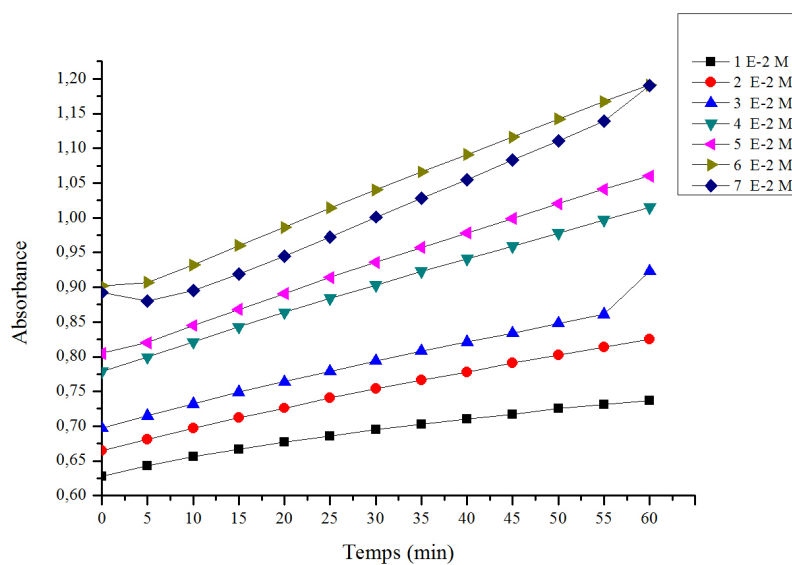


Figure 75: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

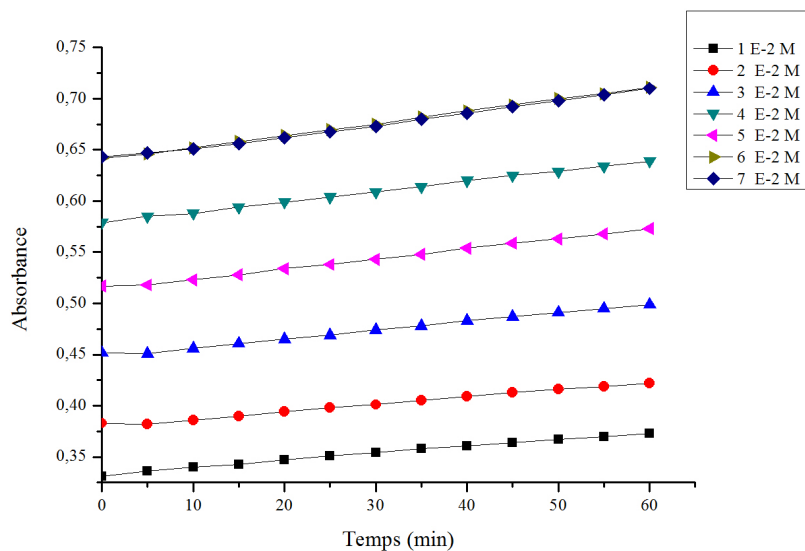


Figure 76: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Cu(Cl)2], [S]=10⁻² – 7x10⁻² M, [catalyseur]=10⁻⁴ M; rapport L/M 1:1

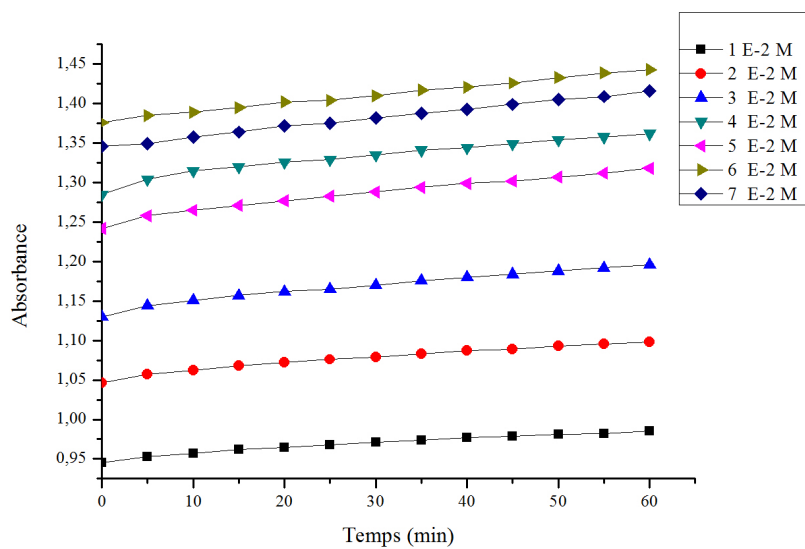


Figure 77: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L1[Cu(NO3)2], [S]=10⁻² – 7x10⁻² M, [catalyseur]=10⁻⁴ M; rapport L/M 1:1

Tableau 4: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les sels de cuivre(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$3 \times 10^{-2} \text{ M}$	$4 \times 10^{-2} \text{ M}$	$5 \times 10^{-2} \text{ M}$	$6 \times 10^{-2} \text{ M}$	$7 \times 10^{-2} \text{ M}$
$L1[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	5.19×10^{-6}	8.21×10^{-6}	1.08×10^{-5}	1.17×10^{-5}	1.25×10^{-5}	1.38×10^{-5}	1.42×10^{-5}
$L1[\text{Cu}(\text{Cl})_2]$	1.1×10^{-6}	1.57×10^{-6}	1.9×10^{-6}	2.3×10^{-6}	2.57×10^{-6}	2.71×10^{-6}	3×10^{-6}
$L1[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$	1.9×10^{-6}	2.47×10^{-6}	3.14×10^{-6}	3.66×10^{-6}	3.61×10^{-6}	3.79×10^{-6}	3.83×10^{-6}

Les figures 75-77 montrent l'évolution de l'absorbance du 3,5-DTBC en fonction de temps pour les 7 différentes concentrations du substrat catalysée par les complexes L1, avec l'acétate de cuivre (figure 75), avec le chlorure de cuivre (figure 76) et avec le nitrate de cuivre (figure 77). Les résultats obtenus (Tableau 4) montrent bien qu'avec les trois catalyseurs, une augmentation de la concentration du substrat implique une augmentation de la vitesse de l'oxydation. On note que les trois complexes de cuivre CL1 présentent des activités catalytiques importantes pour l'oxydation du 3,5-DTBC.

En appliquant l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09), nous avons pu déterminer les paramètres cinétiques des trois complexes (Tableau 5). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 78), le catalyseur le plus actif étant $L1[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ($V_{\text{max}} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 11.9 \text{ h}^{-1}$) suivi par $L1[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ ($V_{\text{max}} = 4.8 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 2.88 \text{ h}^{-1}$) puis $L1[\text{Cu}(\text{Cl})_2]$ ($V_{\text{max}} = 4.4 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 2.64 \text{ h}^{-1}$).

Tableau 5: Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec les sels de cuivre(II) (L/M 1:1)

Complexe	V_{max} ($\text{mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$)	K_M (mol L^{-1})	K_{cat} (h^{-1})
$L1[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1.98×10^{-5}	2.7×10^{-2}	11.9
$L1[\text{Cu}(\text{Cl})_2]$	4.4×10^{-6}	3.5×10^{-2}	2.64
$L1[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$	4.8×10^{-6}	1.6×10^{-2}	2.88

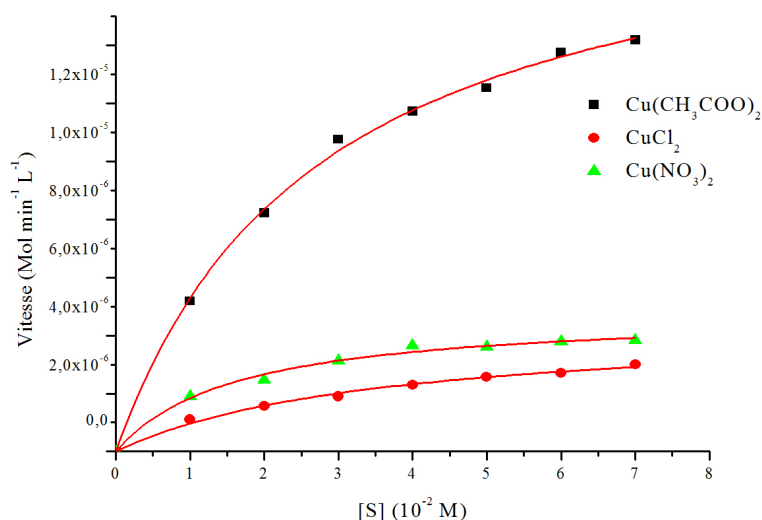


Figure 78: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; rapport L/M 1:1

Avec les sels de nickel(II)

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL1 avec les sels métalliques de nickel(II) dans un rapport L/M 1:1, est représentée sur les figures 79-81. Le tableau 6 montre les valeurs d'activités catalytiques.

Tableau 6: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les sels de nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1)

Complexe/[S]	1 × 10 ⁻² M	2 × 10 ⁻² M	3 × 10 ⁻² M	4 × 10 ⁻² M	5 × 10 ⁻² M	6 × 10 ⁻² M	7 × 10 ⁻² M
$L1[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	2.5 × 10 ⁻⁶	4.14 × 10 ⁻⁶	5.07 × 10 ⁻⁶	6.71 × 10 ⁻⁶	7.29 × 10 ⁻⁶	8.29 × 10 ⁻⁶	9.21 × 10 ⁻⁶
$L1[\text{Ni}(\text{Cl})_2]$	1.71 × 10 ⁻⁶	2.71 × 10 ⁻⁶	3.89 × 10 ⁻⁶	4.48 × 10 ⁻⁶	5.14 × 10 ⁻⁶	5.14 × 10 ⁻⁶	5.43 × 10 ⁻⁶
$L1[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	1.81 × 10 ⁻⁶	2.48 × 10 ⁻⁶	3.43 × 10 ⁻⁶	3.81 × 10 ⁻⁶	4.38 × 10 ⁻⁶	4.71 × 10 ⁻⁶	5.07 × 10 ⁻⁶

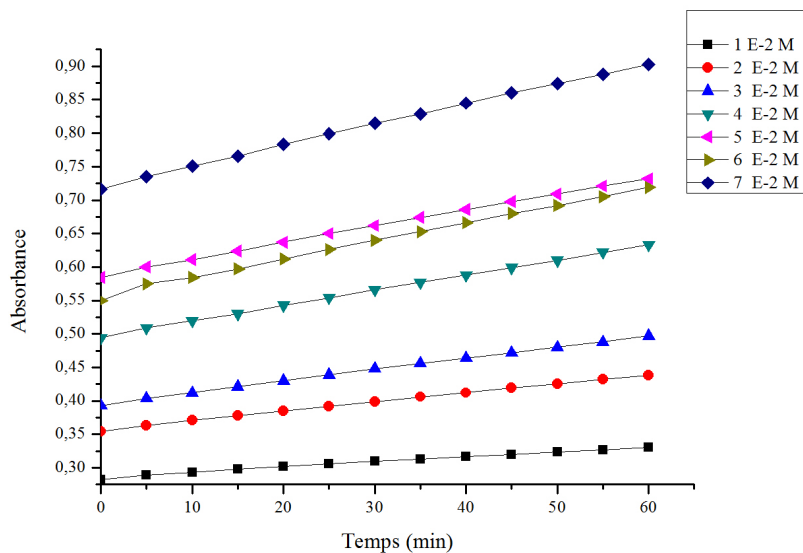


Figure 79: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

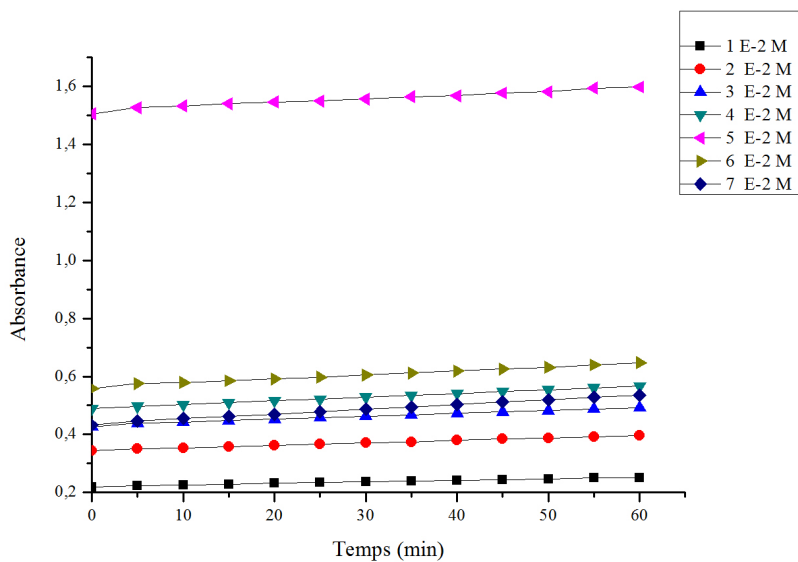


Figure 80: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Ni(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

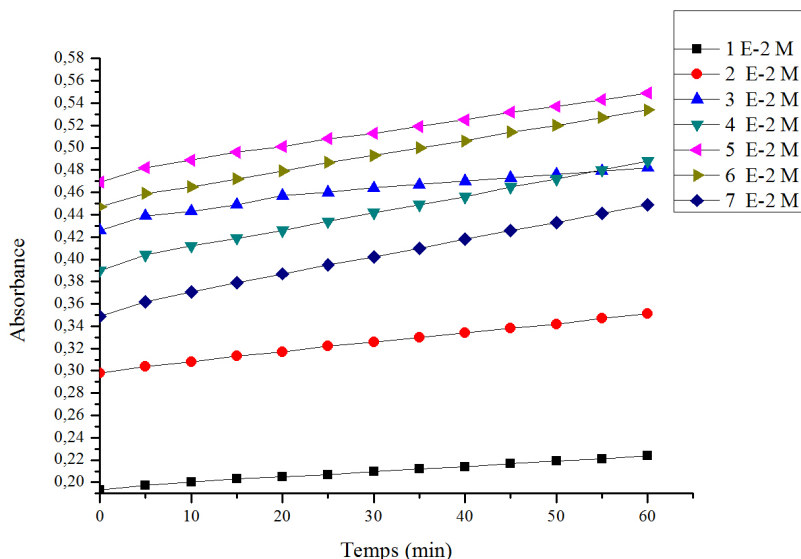


Figure 81: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Ni(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

Les figures 79-81 montrent l'effet de la concentration du substrat (3,5-DTBC) sur la réaction d'oxydation, catalysé par les complexes CL1 avec l'acétate de nickel (figure 79), avec le nitrate de nickel (figure 80) et avec le chlorure de nickel (figure 81). Selon les résultats du tableau 5, on peut constater qu'avec les trois catalyseurs, la vitesse d'oxydation est plus importante lorsque on augmente la concentration du substrat (3,5-DTBC). On remarque aussi que les catalyseurs CL1 avec les différents sels métalliques de nickel, sont actifs vis-a-vis l'oxydation du 3,5-DTBC.

L'application de l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09) nous a permis de calculer les paramètres cinétiques pour les trois complexes (Tableau 7). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 82) avec l'ordre d'efficacité catalytique suivant : $L1[Ni(CH_3COO)_2]$ ($V_{max}= 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} L^{-1}$ $K_{cat}= 10.8 \text{ h}^{-1}$) suivi par $L1[Ni(Cl)_2]$ ($V_{max}= 8.7 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} L^{-1}$ $K_{cat}= 5.22 \text{ h}^{-1}$) puis $L1[Ni(NO_3)_2]$ ($V_{max}= 7.8 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} L^{-1}$ $K_{cat}= 4.68 \text{ h}^{-1}$).

Tableau 7: Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec les sels de nickel(II) (L/M 1:1)

Complexe	V_{max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)
$L1[Ni(CH_3COO)_2]$	1.8×10^{-5}	7×10^{-2}	10.8
$L1[Ni(Cl)_2]$	8.7×10^{-6}	3.95×10^{-2}	5.22
$L1[Ni(NO_3)_2]$	7.8×10^{-6}	3.9×10^{-2}	4.68

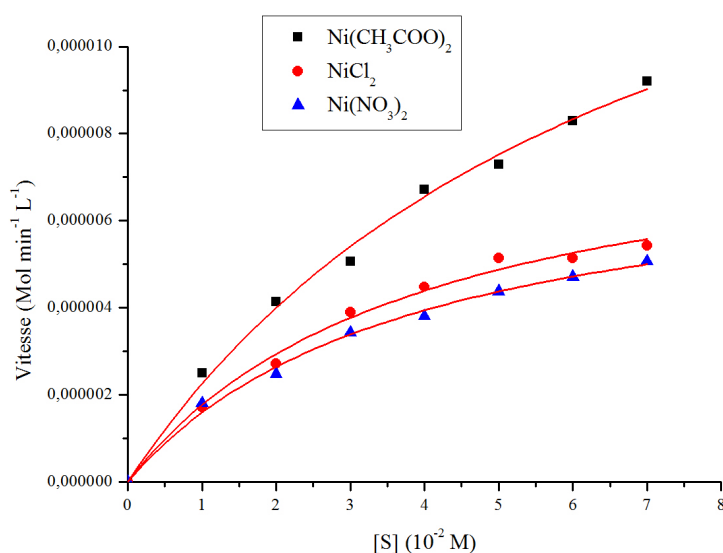


Figure 82: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec Ni(CH₃COO)₂, NiCl₂, Ni(NO₃)₂; rapport L/M 1:1

Avec les sels de cobalt(II)

L'évolution de l'absorbance de l'oxydation du 3,5-DTBC en fonction de temps pour les 7 différentes concentrations catalysées par les complexes CL1 avec les différents sels de cobalt(II) dans un rapport L/M 1:1, est représentée sur les figures 83-85. Le tableau 8 montre les valeurs d'activités catalytiques.

Tableau 8: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les sels de cobalt(II) (mol.L⁻¹.min⁻¹) (L/M 1:1)

Complexe/[S]	1x10 ⁻² M	2x10 ⁻² M	3 x10 ⁻² M	4 x10 ⁻² M	5 x10 ⁻² M	6 x10 ⁻² M	7 x10 ⁻² M
L1[Co(CH ₃ COO) ₂]	9.89 x10 ⁻⁵	1.17 x10 ⁻⁴	1.22 x10 ⁻⁴	1.17 x10 ⁻⁴	1.1 x10 ⁻⁴	1.05 x10 ⁻⁴	9.84 x10 ⁻⁵
L1[Co(Cl) ₂]	1.65 x10 ⁻⁵	2.51 x10 ⁻⁵	2.75 x10 ⁻⁵	3.07 x10 ⁻⁵	3.18 x10 ⁻⁵	3.36 x10 ⁻⁵	3.66 x10 ⁻⁵
L1[Co(NO ₃) ₂]	1.98 x10 ⁻⁵	2.88 x10 ⁻⁵	3.11 x10 ⁻⁵	3.43 x10 ⁻⁵	3.57 x10 ⁻⁵	3.73 x10 ⁻⁵	3.87 x10 ⁻⁵

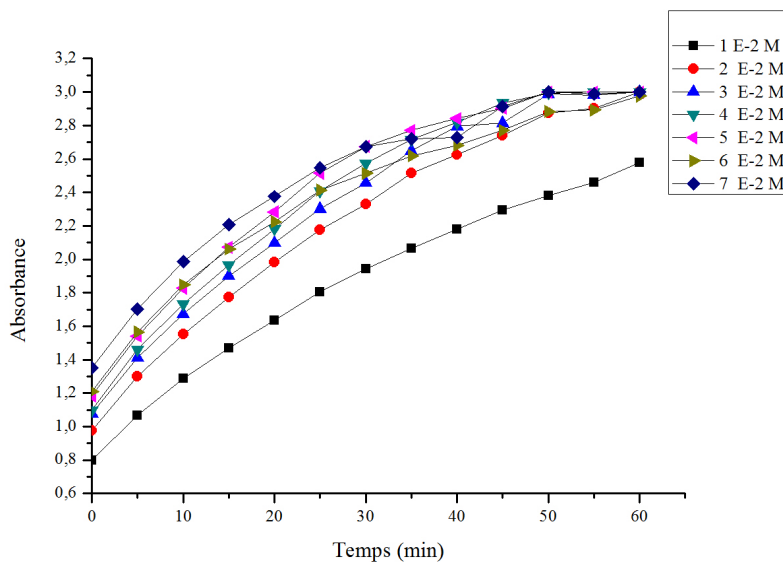


Figure 83: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Co(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

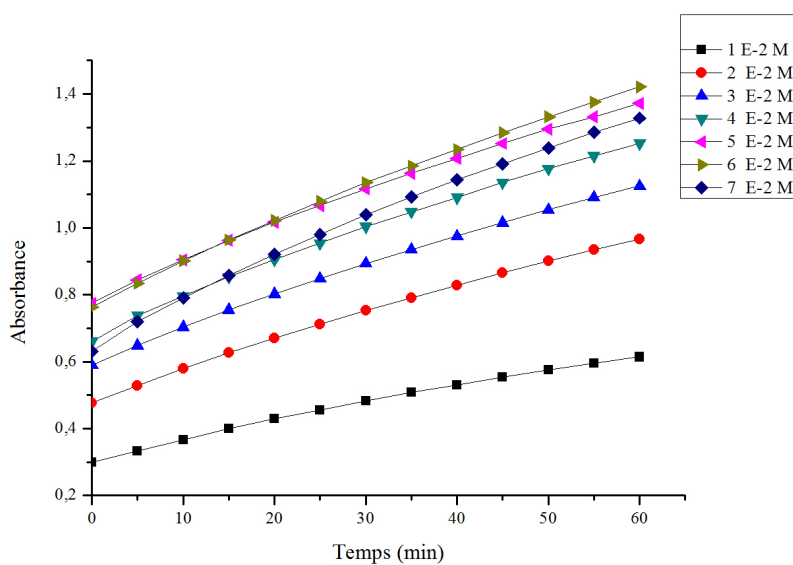


Figure 84: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Co(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

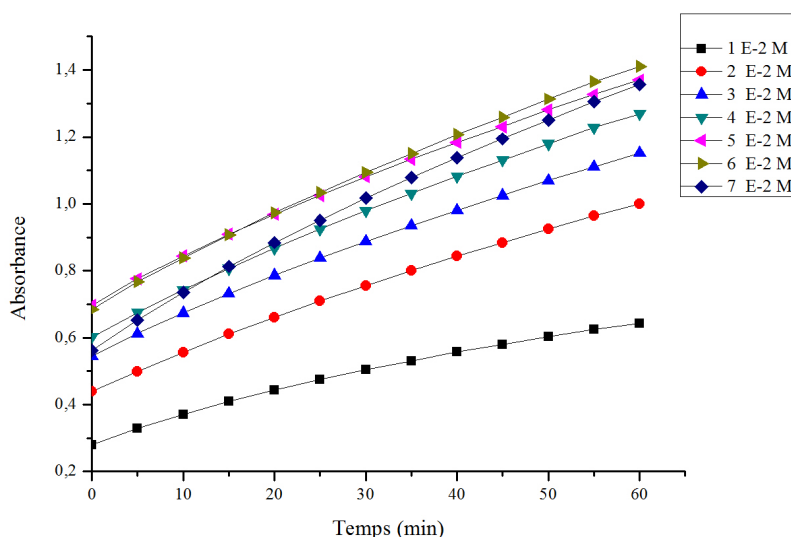


Figure 85: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Co(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

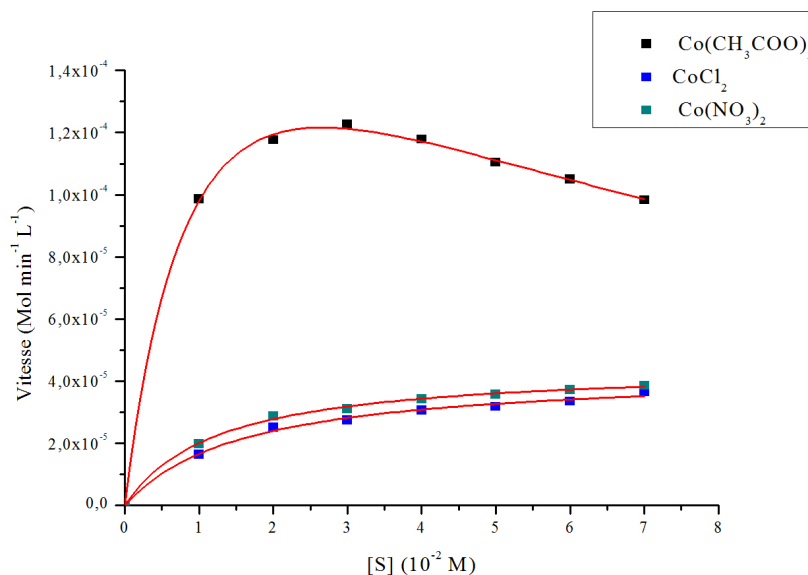
Les valeurs de vitesse résumées dans le tableau 8, montrent que les 3 complexes CL1 ont une activité catalytique très importante vis-à-vis de l'oxydation du 3,5-DTBC.

Afin d'expliquer les résultats de tableau 8, nous avons appliqué le modèle Michaelis-Menten. Les résultats ont révélé que les complexes issus des sels de nitrate de cobalt et de chlorure de cobalt, adhéraient au modèle simple de Michaelis-Menten, alors que le complexe formé à partir du sel d'acétate, suivait le modèle de l'inhibition par excès du substrat. Dans ce cas, le catalyseur présente une augmentation en activité lorsque la concentration du substrat augmente, mais au-delà d'une certaine concentration (dans ce cas, $[s] = 3 \times 10^{-2} M$), l'activité diminue en raison de l'effet d'inhibition provoqué par l'excès de substrat (Figure 86). D'autre part, en appliquant l'équation standard (Eq 09) et l'équation modifiée (Eq 10) de Michaelis-Menten nous pouvons constater, à partir des valeurs des paramètres cinétiques déterminées (Tableau 9), que le complexe $L1[Co(CH_3COO)_2]$ possède l'activité catalytique la plus élevée.

Il faut noter que à notre connaissance, c'est la toute première fois que le modèle d'inhibition est décrit pour une molécule synthétique plutôt que pour une enzyme.

Tableau 9: Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec les sels de cobalt(II) (L/M 1:1)

Complexe	V_{\max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)	K_i (mol L ⁻¹)
$L1[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	2.25×10^{-4}	1.14×10^{-4}	135	6.22×10^{-4}
$L1[\text{Co}(\text{Cl})_2]$	4.23×10^{-5}	1.6×10^{-2}	25.4	-
$L1[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$	4.5×10^{-5}	1.24×10^{-2}	27	-

Figure 86: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; rapport L/M 1:1

3.1.b Ligand L2

Avec les sels de cuivre(II)

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL2 avec les sels métalliques de cuivre(II) dans un rapport L/M 1:1, est représentée sur les figures 87–89. Le tableau 10 montre les valeurs d'activités catalytiques.

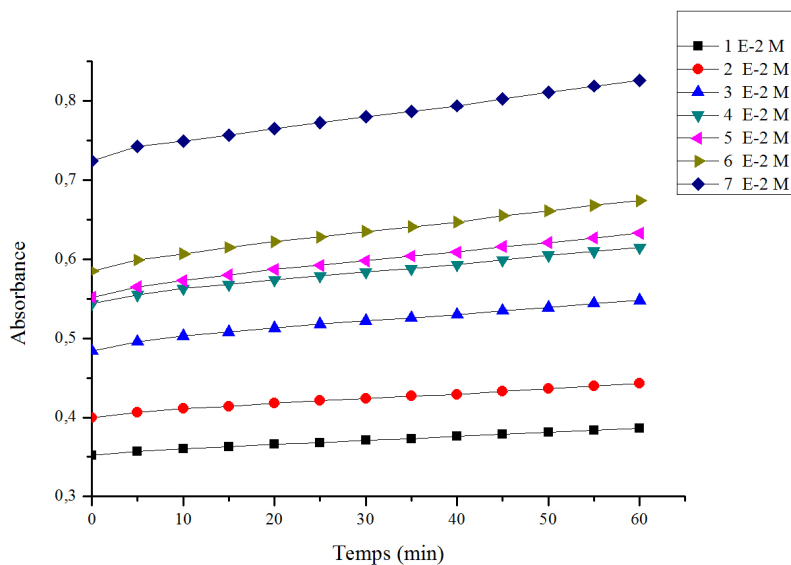


Figure 87: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

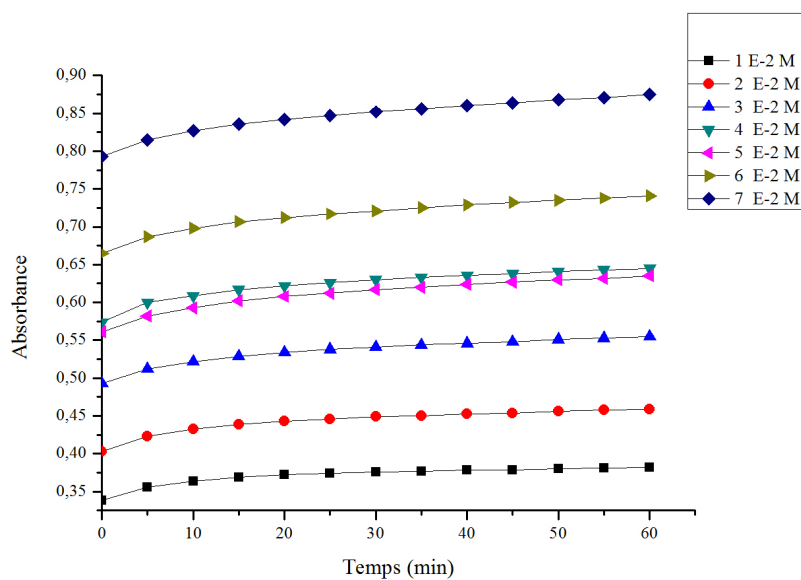


Figure 88: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Cu(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

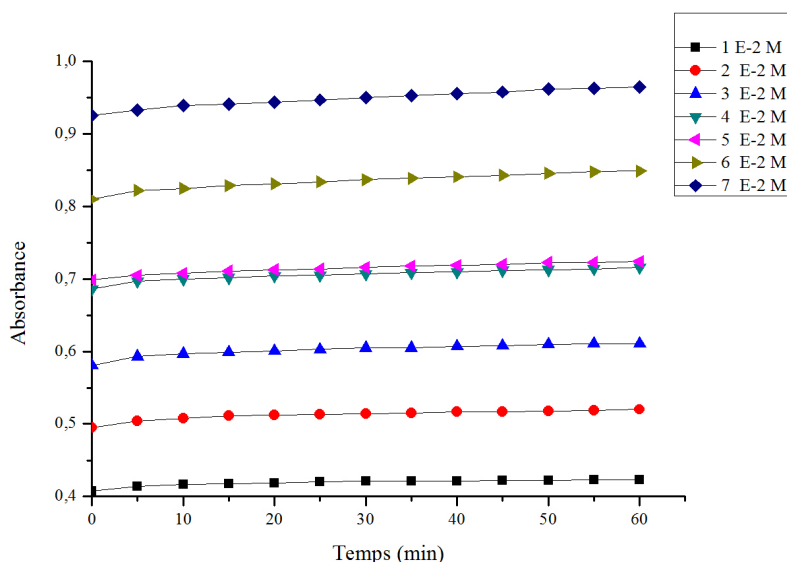


Figure 89: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Cu(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

Les figures 87–89 montrent l'effet de la concentration du substrat (3,5-DTBC) sur la réaction d'oxydation, catalysée par les complexes CL2; avec l'acétate de cuivre (Figure 87), avec le chlorure de cuivre (Figure 88) et avec le nitrate de cuivre (Figure 89). Les résultats du tableau 10, montrent pour les trois catalyseurs, que la vitesse d'oxydation augmente avec l'augmentation de la concentration du substrat (3,5-DTBC). On remarque aussi que les complexes CL2, préparés avec les différents sels métalliques de cuivre, sont actifs vis-à-vis de l'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 10: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les sels de cuivre(II) ($mol.L^{-1}.min^{-1}$) (L/M 1:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} M$	$2 \times 10^{-2} M$	$3 \times 10^{-2} M$	$4 \times 10^{-2} M$	$5 \times 10^{-2} M$	$6 \times 10^{-2} M$	$7 \times 10^{-2} M$
$L2[Cu(CH_3COO)_2]$	1.62×10^{-6}	2.57×10^{-6}	3.43×10^{-6}	4.29×10^{-6}	5×10^{-6}	5.29×10^{-6}	5.86×10^{-6}
$L2[Cu(Cl)_2]$	2.1×10^{-6}	2.67×10^{-6}	3.12×10^{-6}	3.38×10^{-6}	3.52×10^{-6}	3.62×10^{-6}	3.9×10^{-6}
$L2[Cu(NO_3)_2]$	7.1×10^{-7}	1.19×10^{-6}	1.43×10^{-6}	1.65×10^{-6}	1.71×10^{-6}	1.86×10^{-6}	1.86×10^{-6}

L'application de l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09) nous a permis de calculer les paramètres cinétiques pour les trois complexes (Tableau 11). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 90) avec l'ordre d'efficacité catalytique suivant: $L2[Cu(CH_3COO)_2]$ ($V_{max} = 1.14 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 6.84 \text{ h}^{-1}$) suivi de $L2[Cu(Cl)_2]$ ($V_{max} = 4.42 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 2.65 \text{ h}^{-1}$) puis $L2[Cu(NO_3)_2]$ ($V_{max} = 2.54 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 1.52 \text{ h}^{-1}$).

Tableau 11: Paramètres cinétiques des complexes CL2 avec les sels de cobalt(II) (L/M 1:1)

Complexe	V_{max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)
$L2[Cu(CH_3COO)_2]$	1.14×10^{-5}	6.64×10^{-2}	6.84
$L2[Cu(Cl)_2]$	4.42×10^{-6}	1.2×10^{-2}	2.65
$L2[Cu(NO_3)_2]$	2.54×10^{-6}	2.35×10^{-2}	1.52

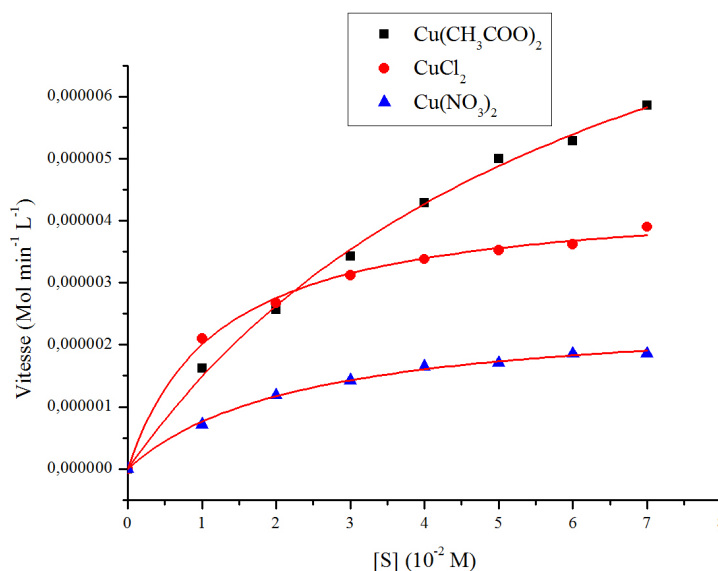


Figure 90: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec $Cu(CH_3COO)_2$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$; rapport L/M 1:1

Avec les sels de nickel(II)

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL2 avec les sels métalliques de nickel(II) dans un rapport L/M 1:1, est représentée sur les figures 91-93. Le tableau 12 montre les valeurs d'activités catalytiques.

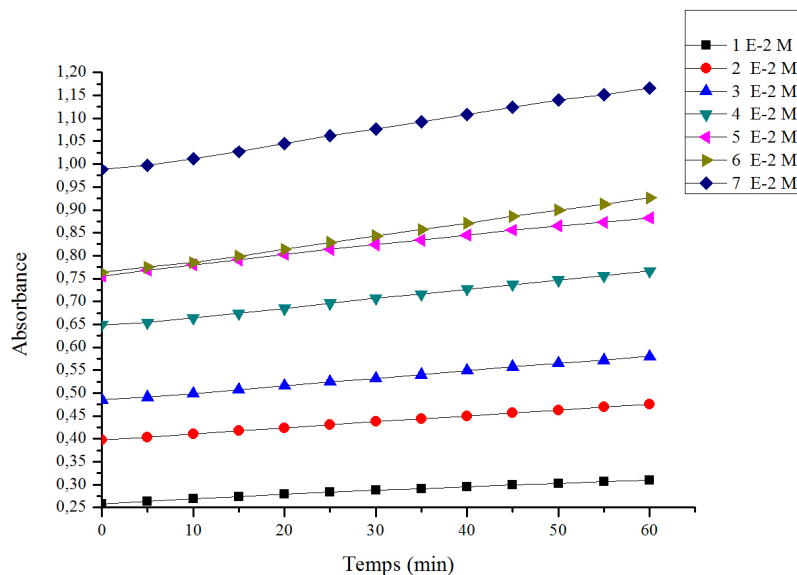


Figure 91: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

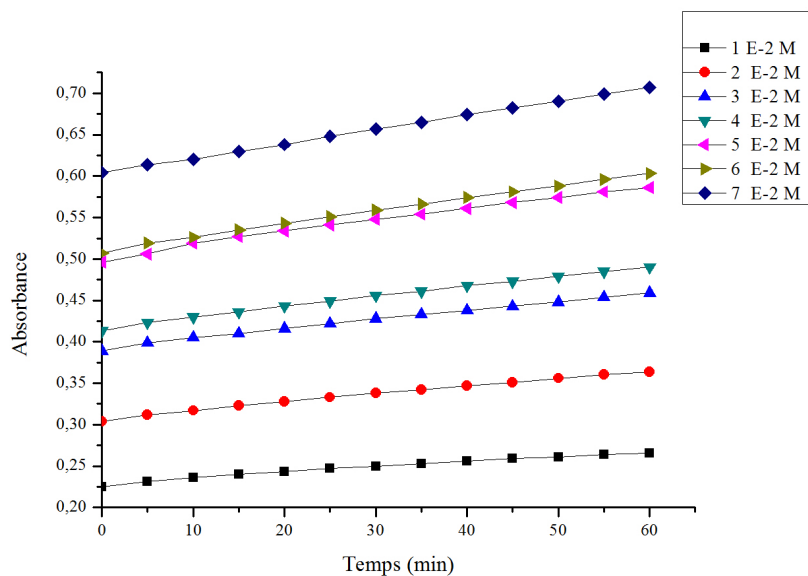


Figure 92: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Ni(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

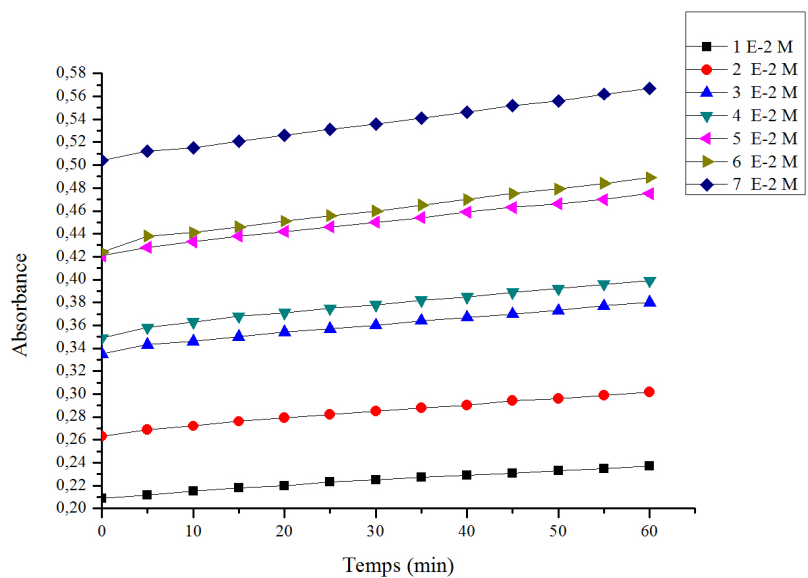


Figure 93: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Ni(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

Les figures 91-93 montrent l'évolution de l'absorbance du 3,5-DTBQ en fonction de temps pour les 7 différentes concentrations du substrat catalysée par le complexe CL2, avec l'acétate de nickel (Figure 91), avec le chlorure de nickel (Figure 92) et avec le nitrate de nickel (Figure 93). Les résultats obtenus (Tableau 12) montrent bien qu'avec les trois catalyseurs, une augmentation de la concentration du substrat implique une augmentation de la vitesse de l'oxydation. On note que les trois complexes CL2 avec le nickel présentent des activités catalytiques importantes pour l'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 12 : Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les sels de nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$3 \times 10^{-2} \text{ M}$	$4 \times 10^{-2} \text{ M}$	$5 \times 10^{-2} \text{ M}$	$6 \times 10^{-2} \text{ M}$	$7 \times 10^{-2} \text{ M}$
$L2[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	2.24×10^{-6}	3.67×10^{-6}	4.57×10^{-6}	5.76×10^{-6}	6.86×10^{-6}	7.76×10^{-6}	8.48×10^{-6}
$L2[\text{Ni}(\text{Cl})_2]$	2.38×10^{-6}	3.24×10^{-6}	3.71×10^{-6}	4.38×10^{-6}	4.73×10^{-6}	5.03×10^{-6}	5.05×10^{-6}
$L2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	1.43×10^{-6}	1.93×10^{-6}	2.29×10^{-6}	2.57×10^{-6}	2.86×10^{-6}	3.1×10^{-6}	3.14×10^{-6}

En appliquant l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09), nous avons pu déterminer les paramètres cinétiques des trois complexes (Tableau 13) et les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 94), le catalyseur le plus actif étant $L2[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ($V_{\text{max}} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 11.4 \text{ h}^{-1}$) suivi par $L2[\text{Ni}(\text{Cl})_2]$ ($V_{\text{max}} = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 3.9 \text{ h}^{-1}$) puis $L2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ ($V_{\text{max}} = 4.08 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 2.45 \text{ h}^{-1}$).

Tableau 13: Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec les sels de nickel(II) (L/M 1:1)

Complexe	V_{max} ($\text{mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$)	K_M (mol L^{-1})	K_{cat} (h^{-1})
$L2[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1.9×10^{-5}	8.82×10^{-2}	11.4
$L2[\text{Ni}(\text{Cl})_2]$	6.5×10^{-6}	1.95×10^{-2}	3.9
$L2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	4.08×10^{-6}	2.14×10^{-2}	2.45

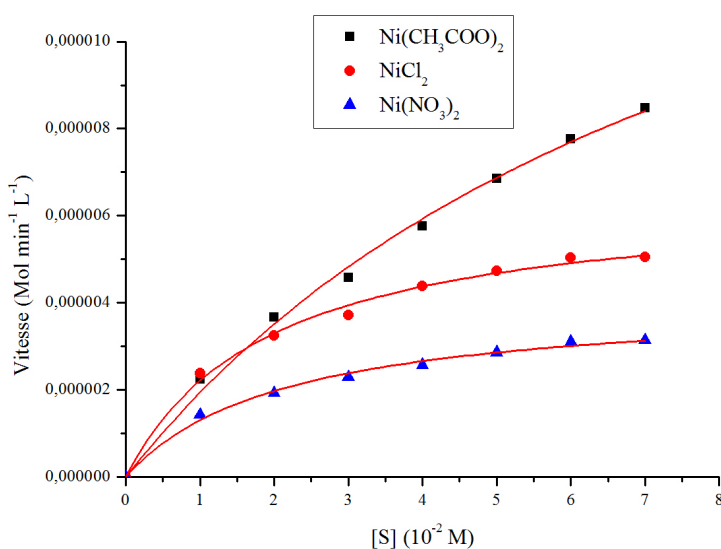


Figure 94: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; rapport L/M 1:1

Avec les sels de cobalt(II)

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL2 avec les sels métalliques de cobalt(II) dans un rapport L/M 1:1, est représentée sur les figures 95-97. Le tableau 14 montre les valeurs d'activités catalytiques.

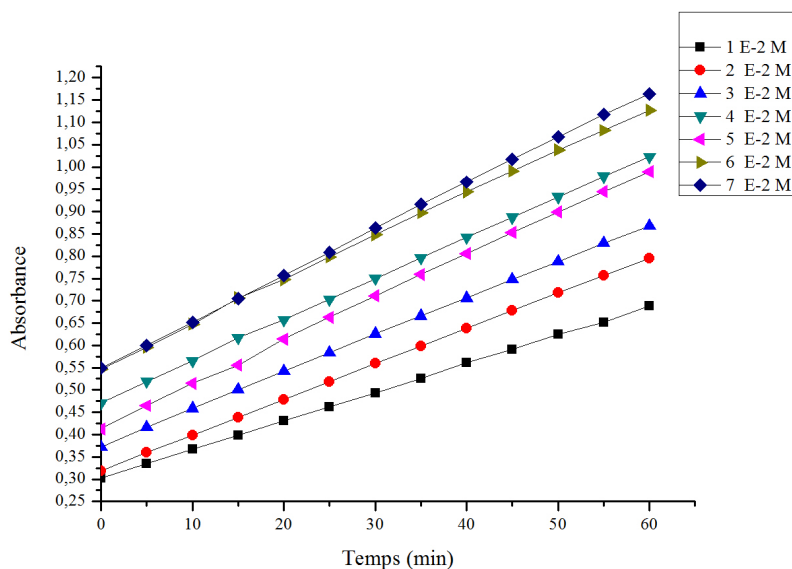


Figure 95: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $\text{L2}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2}$ M, $[\text{catalyseur}]=10^{-4}$ M; rapport L/M 1:1

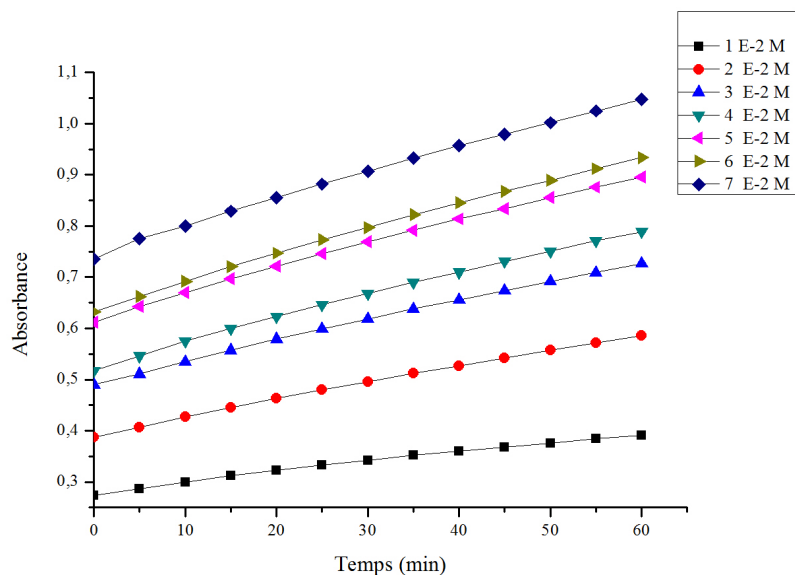


Figure 96: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Co(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

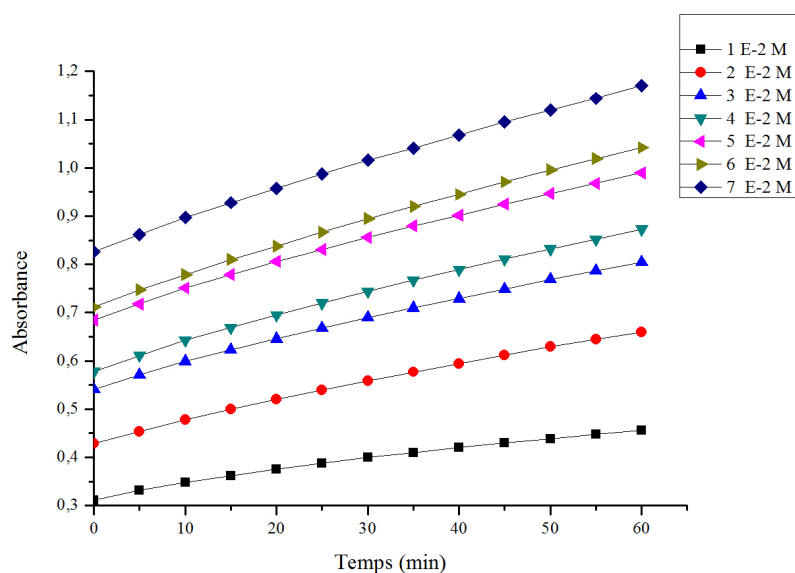


Figure 97: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Co(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

Les figures 95-97 montrent l'effet de la concentration du substrat (3,5-DTBC) sur la réaction d'oxydation, catalysée par les complexes de CL2 : avec l'acétate de cobalt (figure 95), avec le chlorure de cobalt (figure 96) et avec le nitrate de cobalt (figure 97). Selon les résultats du tableau 14 on peut constater qu'avec les trois catalyseurs, la vitesse d'oxydation est plus importante lorsque on augmente la concentration du substrat (3,5-DTBC). On remarque aussi que les catalyseurs CL avec les différents sels métalliques de cobalt, sont actifs vis-a-vis l'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 14: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les sels de cobalt(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$3 \times 10^{-2} \text{ M}$	$4 \times 10^{-2} \text{ M}$	$5 \times 10^{-2} \text{ M}$	$6 \times 10^{-2} \text{ M}$	$7 \times 10^{-2} \text{ M}$
$L2[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1.83×10^{-5}	2.27×10^{-5}	2.49×10^{-5}	2.69×10^{-5}	2.84×10^{-5}	2.88×10^{-5}	2.99×10^{-5}
$L2[\text{Co}(\text{Cl})_2]$	5.62×10^{-6}	9.48×10^{-6}	1.13×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.35×10^{-5}	1.44×10^{-5}	1.49×10^{-5}
$L2[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$	6.86×10^{-6}	1.1×10^{-5}	1.26×10^{-5}	1.4×10^{-5}	1.45×10^{-5}	1.58×10^{-5}	1.64×10^{-5}

L'application de l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09) nous a permis de calculer les paramètres cinétiques pour les trois complexes (Tableau 15). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 98) avec l'ordre d'efficacité catalytique suivant: $L2[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ($V_{\text{max}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 8.6 \text{ h}^{-1}$) suivi de

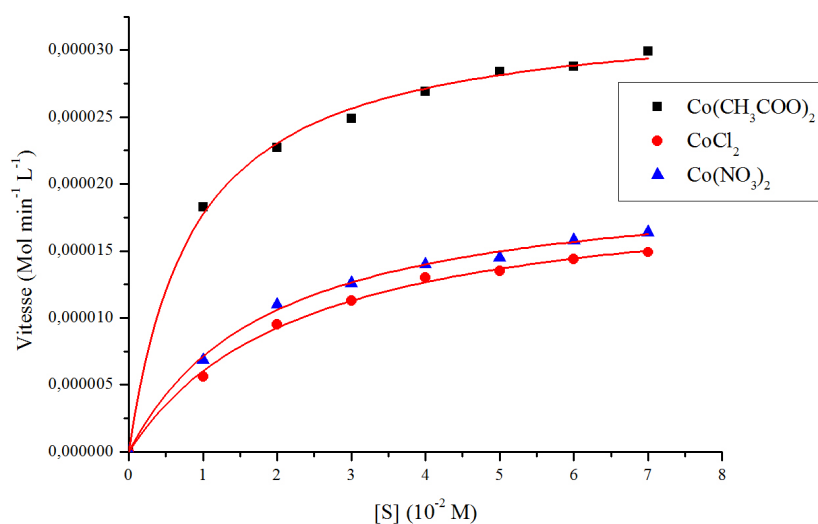


Figure 98: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; rapport L/M 1:1

$L2[Co(NO_3)_2]$ ($V_{max} = 2.06 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 12.36 \text{ h}^{-1}$) puis $L2[Co(Cl)_2]$ ($V_{max} = 2 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 12 \text{ h}^{-1}$).

Tableau 15: Paramètres cinétiques des complexes CL2 avec les sels de cobalt(II) (L/M 1:1)

Complexe	V_{max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)
$L2[Co(CH_3COO)_2]$	3.3×10^{-5}	8.6×10^{-3}	19.8
$L2[Co(Cl)_2]$	2×10^{-5}	2.33×10^{-2}	12
$L2[Co(NO_3)_2]$	2.06×10^{-5}	1.9×10^{-2}	12.36

3.1.c Ligand L3

Avec les sels de cuivre(II)

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL3 avec les sels métalliques de cuivre(II) dans un rapport L/M 1:1, est représentée sur les figures 99-101. Le tableau 16 montre les valeurs d'activités catalytiques.

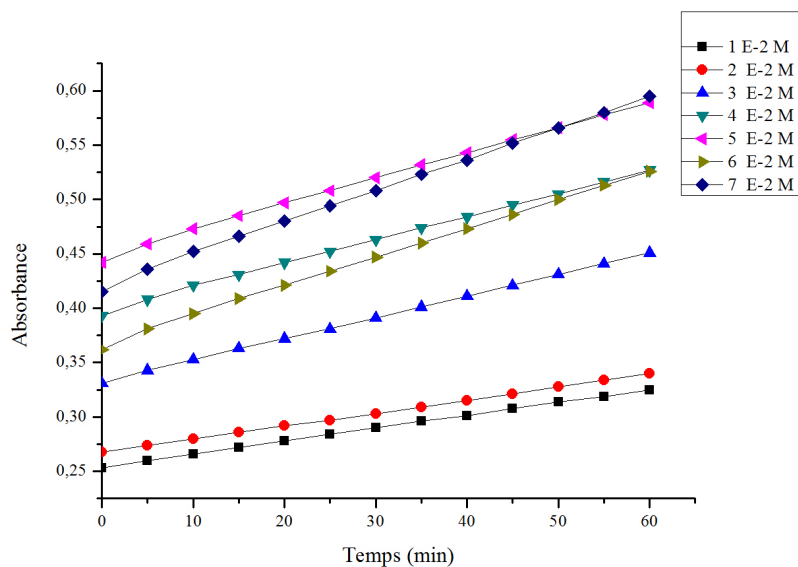


Figure 99: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S] = 10^{-2} - 7 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[catalyseur] = 10^{-4} \text{ M}$; rapport L/M 1:1

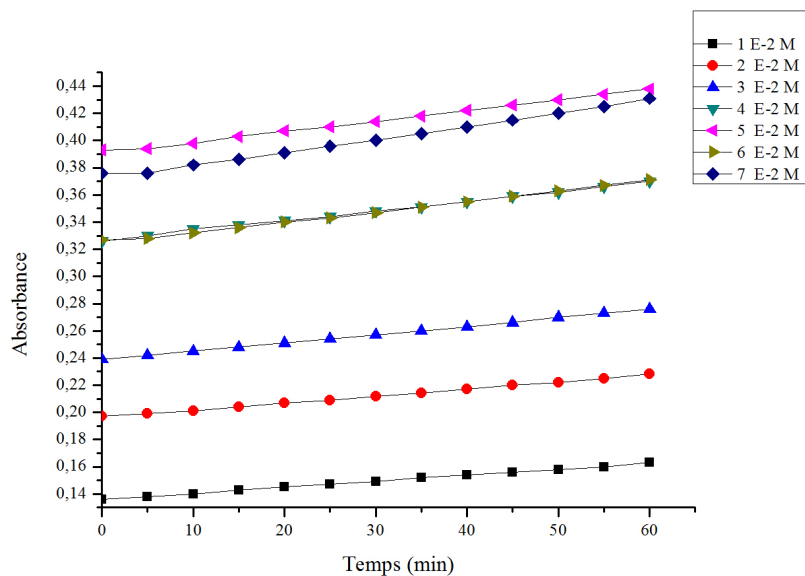


Figure 100: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Cu(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

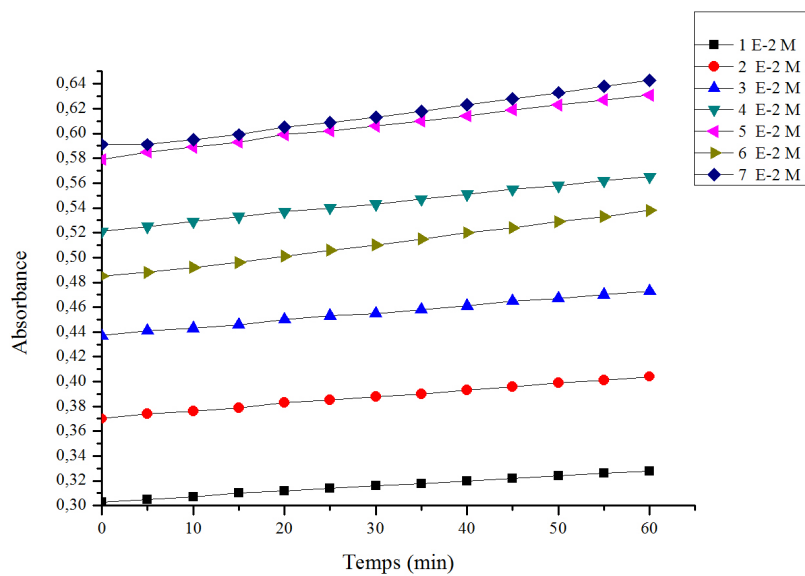


Figure 101: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Cu(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

Les figures 99-101 montrent l'évolution de l'absorbance du 3,5-DTBQ en fonction de temps pour les 7 différentes concentrations du substrat (3,5-DTBC) catalysée par le complexe CL3 avec l'acétate de cuivre (figure 99), avec le chlorure de cuivre (figure 100) et avec le nitrate de cuivre (figure 101). Selon les résultats du tableau 16 on peut constater qu'avec les trois catalyseurs, la vitesse d'oxydation est plus importante lorsque on augmente la concentration du substrat (3,5-DTBC). On note que les trois catalyseurs CL3 avec les différents sels métalliques de cuivre présentent des activités catalytiques importantes pour l'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 16: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les sels de cuivre(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$3 \times 10^{-2} \text{ M}$	$4 \times 10^{-2} \text{ M}$	$5 \times 10^{-2} \text{ M}$	$6 \times 10^{-2} \text{ M}$	$7 \times 10^{-2} \text{ M}$
$L3[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	3.19×10^{-6}	4.74×10^{-6}	5.93×10^{-6}	7×10^{-6}	7.86×10^{-6}	8.43×10^{-6}	9.16×10^{-6}
$L3[\text{Cu}(\text{Cl})_2]$	1.01×10^{-6}	1.48×10^{-6}	1.76×10^{-6}	2.1×10^{-6}	2.14×10^{-6}	2.3×10^{-6}	2.52×10^{-6}
$L3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$	1.19×10^{-6}	1.62×10^{-6}	1.85×10^{-6}	2.1×10^{-6}	2.41×10^{-6}	2.52×10^{-6}	2.58×10^{-6}

En appliquant l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09) nous avons pu déterminer les paramètres cinétiques des trois complexes (Tableau 17). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 102) avec l'ordre d'efficacité suivant: $L3[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ($V_{\text{max}} = 1.38 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 7.8 \text{ h}^{-1}$) suivi de $L3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ ($V_{\text{max}} = 3.3 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 1.98 \text{ h}^{-1}$) puis $L3[\text{Cu}(\text{Cl})_2]$ ($V_{\text{max}} = 3.27 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 1.96 \text{ h}^{-1}$).

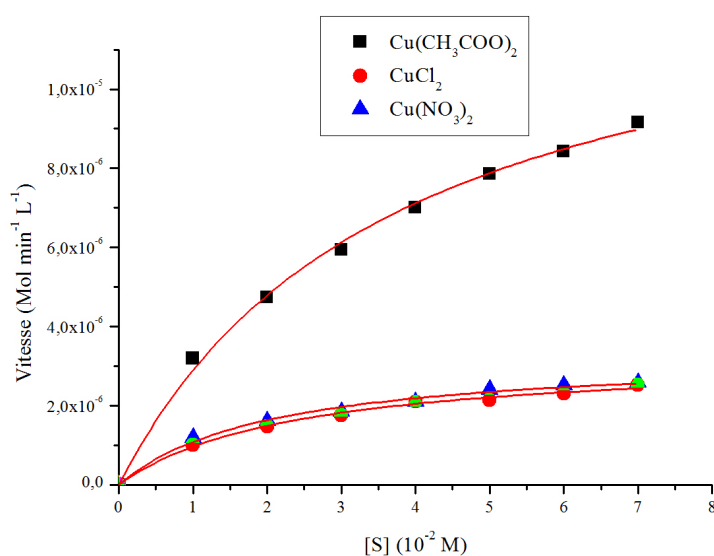


Figure 102: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; rapport L/M 1:1

Tableau 17: Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec les sels de cuivre(II) (L/M 1:1)

Complexe	V_{\max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)
$L3[Cu(CH_3COO)_2]$	1.38×10^{-5}	3.8×10^{-2}	7.8
$L3[Cu(Cl)_2]$	3.27×10^{-6}	2.39×10^{-2}	1.96
$L3[Cu(NO_3)_2]$	3.3×10^{-6}	2×10^{-2}	1.98

Avec les sels de nickel(II)

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL3 avec les sels métalliques de nickel(II) dans un rapport L/M 1:1, est représentée sur les figures 103-105. Le tableau 18 montre les valeurs d'activités catalytiques.

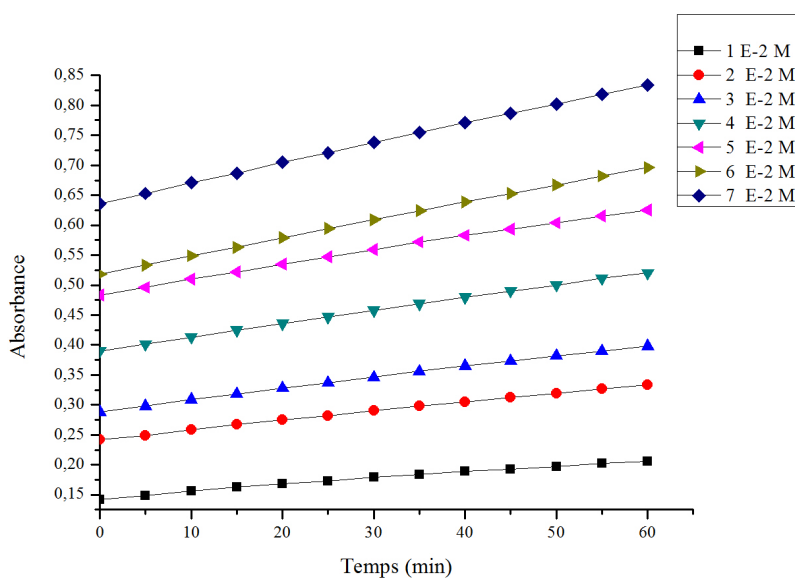


Figure 103: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

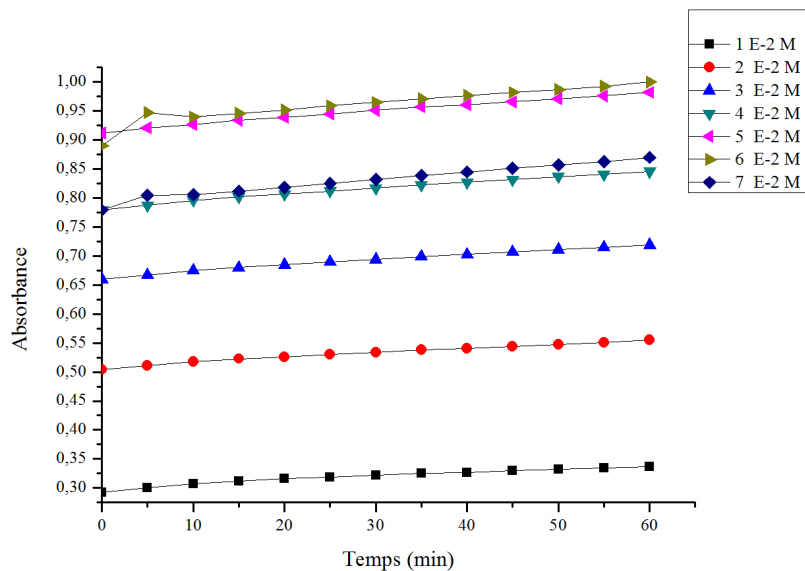


Figure 104: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L3[Ni(Cl)₂], [S]=10⁻² – 7x10⁻² M, [catalyseur]=10⁻⁴ M; rapport L/M 1:1

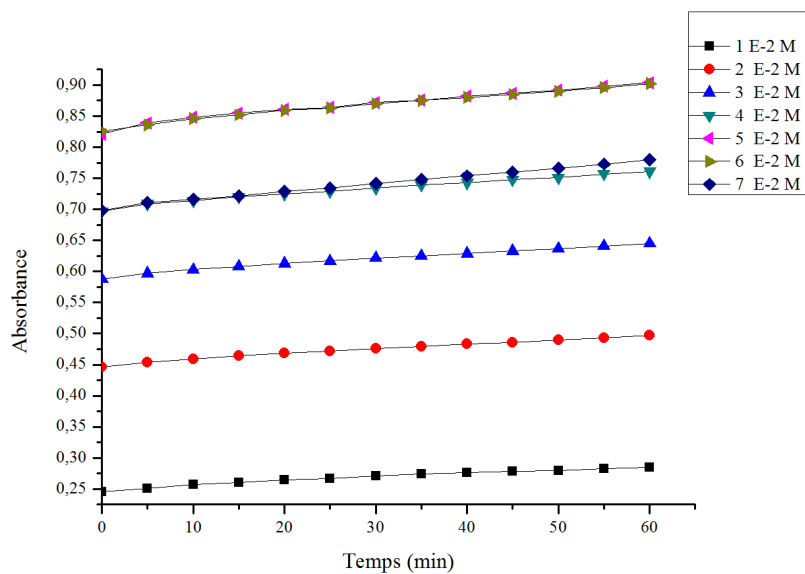


Figure 105: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par L3[Ni(NO₃)₂], [S]=10⁻² – 7x10⁻² M, [catalyseur]=10⁻⁴ M; rapport L/M 1:1

Les figures 103-105 montrent l'effet de la concentration du substrat (3,5-DTBC) sur la réaction d'oxydation, catalysée par les complexes CL3; avec l'acétate de nickel (figure 103), avec le chlorure de nickel (figure 104) et avec le nitrate de nickel (figure 105). Les résultats obtenus (Tableau 18) montrent bien pour les trois catalyseurs, que la valeur de la vitesse de la réaction est proportionnelle à la valeur concentration du substrat. On note aussi que les trois complexes CL3 préparé avec les sels nickel présentent des activités catalytiques importantes pour l'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 18: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les sels de cuivre(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$3 \times 10^{-2} \text{ M}$	$4 \times 10^{-2} \text{ M}$	$5 \times 10^{-2} \text{ M}$	$6 \times 10^{-2} \text{ M}$	$7 \times 10^{-2} \text{ M}$
$L3[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	3.05×10^{-6}	4.57×10^{-6}	5.6×10^{-6}	6.71×10^{-6}	7.57×10^{-6}	8.4×10^{-6}	9.24×10^{-6}
$L3[\text{Ni}(\text{Cl})_2]$	1.7×10^{-6}	2.19×10^{-6}	2.67×10^{-6}	2.95×10^{-6}	3.24×10^{-6}	3.52×10^{-6}	3.71×10^{-6}
$L3[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	2×10^{-6}	2.51×10^{-6}	2.8×10^{-6}	3.09×10^{-6}	3.38×10^{-6}	3.66×10^{-6}	3.89×10^{-6}

En appliquant l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09), nous avons pu déterminer les paramètres cinétiques des trois complexes (Tableau 19) et les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 106), le catalyseur le plus actif étant $L3[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ($V_{\text{max}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 9 \text{ h}^{-1}$) suivi de $L3[\text{Ni}(\text{Cl})_2]$ ($V_{\text{max}} = 4.7 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 2.82 \text{ h}^{-1}$) puis $L3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ ($V_{\text{max}} = 4.5 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 2.7 \text{ h}^{-1}$).

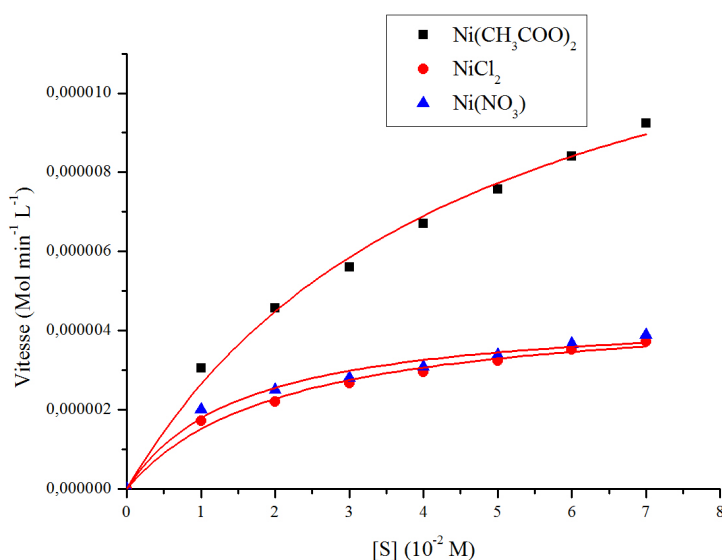


Figure 106: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; rapport L/M 1:1

Tableau 19: Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec les sels de nickel(II) (L/M 1:1)

Complexe	V_{\max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)
$L3[Ni(CH_3COO)_2]$	1.5×10^{-5}	4.6×10^{-3}	9
$L3[Ni(Cl)_2]$	4.7×10^{-6}	2.1×10^{-2}	2.82
$L3[Ni(NO_3)_2]$	4.5×10^{-6}	1.5×10^{-2}	2.7

Avec les sels de cobalt(II)

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL3 avec les sels métalliques de cobalt(II) dans un rapport L/M 1:1, est représentée sur les figures 107-109. Le tableau 20 montre les valeurs d'activités catalytiques.

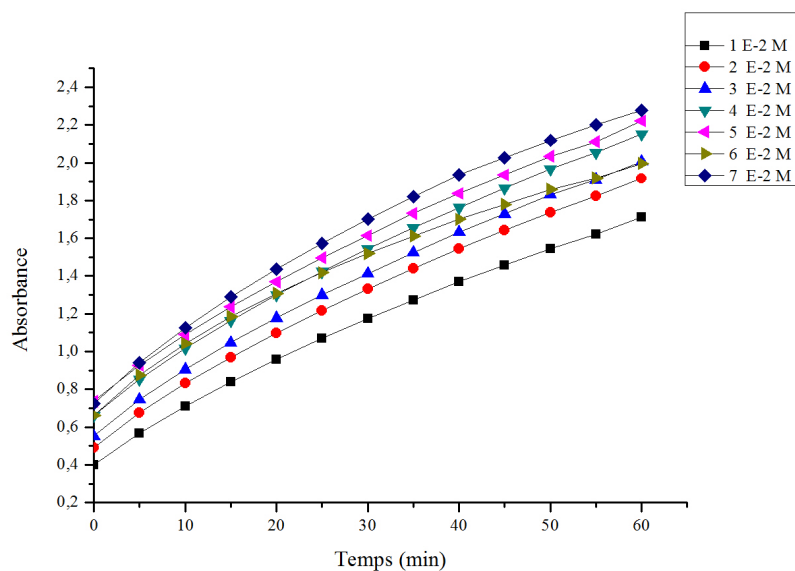


Figure 107: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Co(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

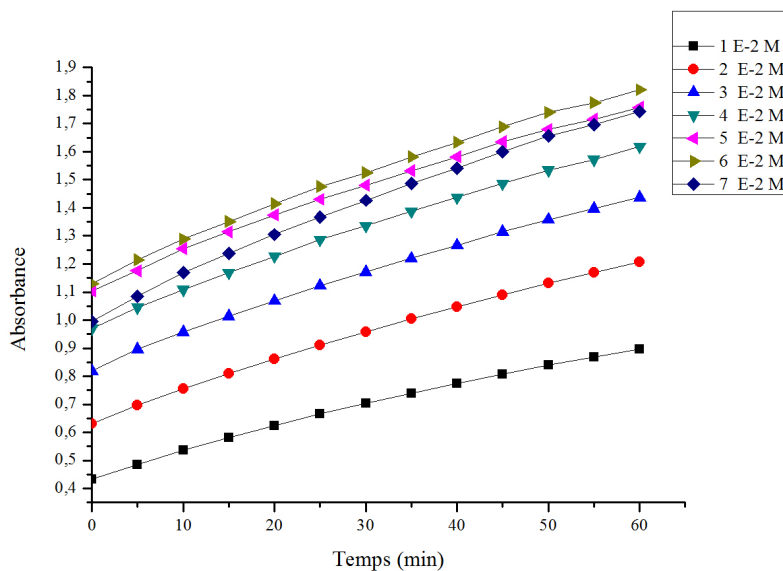


Figure 108: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Co(Cl)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

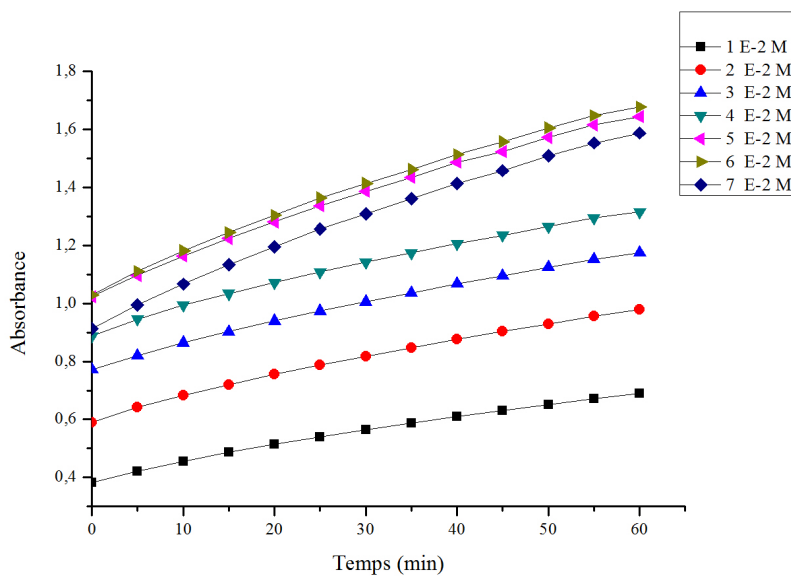


Figure 109: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Co(NO_3)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:1

Les figures 107-109 montrent l'évolution de l'absorbance du 3,5-DTBQ en fonction de temps pour les 7 différentes concentrations du substrat (3,5-DTBC) catalysée par le complexe CL3, avec l'acétate de cobalt (Figure 107), avec le chlorure de cobalt (Figure 108) et avec le nitrate de cobalt (Figure 109). Selon les résultats du tableau 20, on peut constater qu'avec les trois catalyseurs, la valeur de la vitesse augmente proportionnellement à celle de la concentration du substrat (3,5-DTBC). On remarque aussi que les catalyseurs CL3 avec les différents sels métalliques de cobalt, sont actifs vis-a-vis l'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 20: Vitesses d'oxydation du 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les sels de cobalt(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$3 \times 10^{-2} \text{ M}$	$4 \times 10^{-2} \text{ M}$	$5 \times 10^{-2} \text{ M}$	$6 \times 10^{-2} \text{ M}$	$7 \times 10^{-2} \text{ M}$
$L3[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	7.99×10^{-5}	8.66×10^{-5}	8.94×10^{-5}	9.13×10^{-5}	9.03×10^{-5}	9.2×10^{-5}	9.32×10^{-5}
$L3[\text{Co}(\text{Cl})_2]$	2.56×10^{-5}	3.1×10^{-5}	3.36×10^{-5}	3.49×10^{-5}	3.59×10^{-5}	3.76×10^{-5}	3.9×10^{-5}
$L3[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$	1.63×10^{-5}	2.06×10^{-5}	2.48×10^{-5}	2.78×10^{-5}	3.17×10^{-5}	3.46×10^{-5}	3.58×10^{-5}

L'application de l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09) nous a permis de calculer les paramètres cinétiques pour les trois complexes (Tableau 21). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 110) avec l'ordre d'efficacité catalytique suivant: $L3[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ($V_{\text{max}} = 9.5 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 57 \text{ h}^{-1}$) suivi par

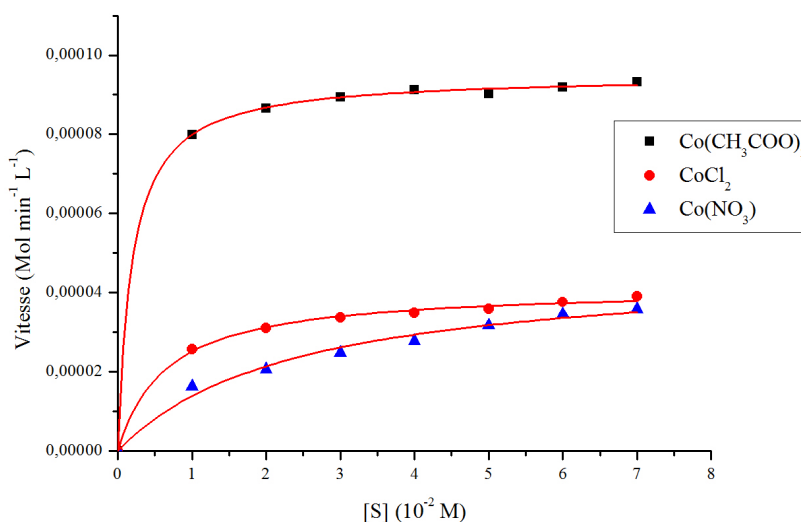


Figure 110: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; rapport L/M 1:1

$L3[Co(NO_3)_2]$ ($V_{max} = 4.7 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 28 \text{ h}^{-1}$) puis $L3[Co(Cl)_2]$ ($V_{max} = 4.13 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 24.8 \text{ h}^{-1}$).

Tableau 21: Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec les sels de cobalt(II) (L/M 1:1)

Complexe	V_{max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)
$L3[Co(CH_3COO)_2]$	9.5×10^{-5}	1.9×10^{-3}	57
$L3[Co(Cl)_2]$	4.13×10^{-5}	6.5×10^{-3}	24.8
$L3[Co(NO_3)_2]$	4.7×10^{-5}	2.4×10^{-2}	28

En comparant les valeurs des résultats des activités catalytiques des 3 ligands avec les différents sels de cuivre, de cobalt et de nickel, il apparaît que l'activité la plus élevée est toujours celle de l'acétate. L'acétate étant un contre-ion plus volumineux que le nitrate et chlorure, peut créer donc plus d'encombrement stérique autour du centre métallique, qui peut affecter son environnement^{117,118}. Ceci conduit à un site actif plus approprié pour favoriser la réaction d'oxydation^{78-80,119}. À la lumière de ces résultats, nous avons choisi pour la suite du travail réalisé, l'utilisation des sels d'acétate pour les 3 métaux, Cuivre, nickel et cobalt.

3.2) Oxydation du 3,5-DTBC avec un rapport Ligand/Metal 2:1

3.2.a Ligand L1

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL1 avec les acétates de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) dans un rapport L/M 2:1, est représentée sur les figures 111–113. Le tableau 22 montre les valeurs d'activités catalytiques.

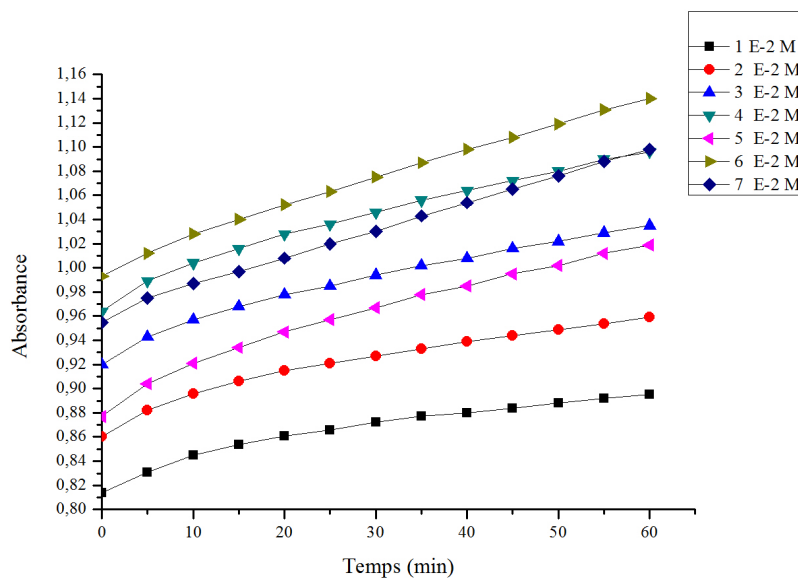


Figure 111: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L_{12}[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2}$ M, $[catalyseur]=10^{-4}$ M; rapport L/M 2:1

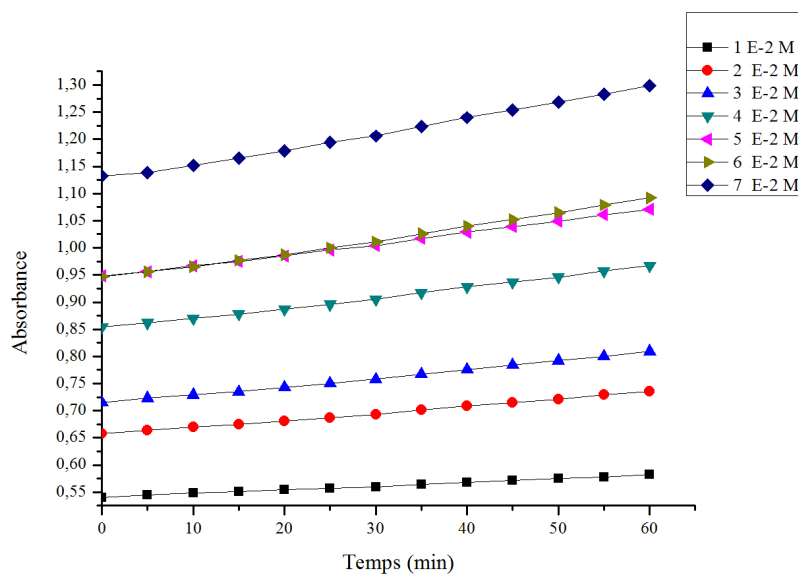


Figure 112: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L_{12}[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2}$ M, $[catalyseur]=10^{-4}$ M; rapport L/M 2:1

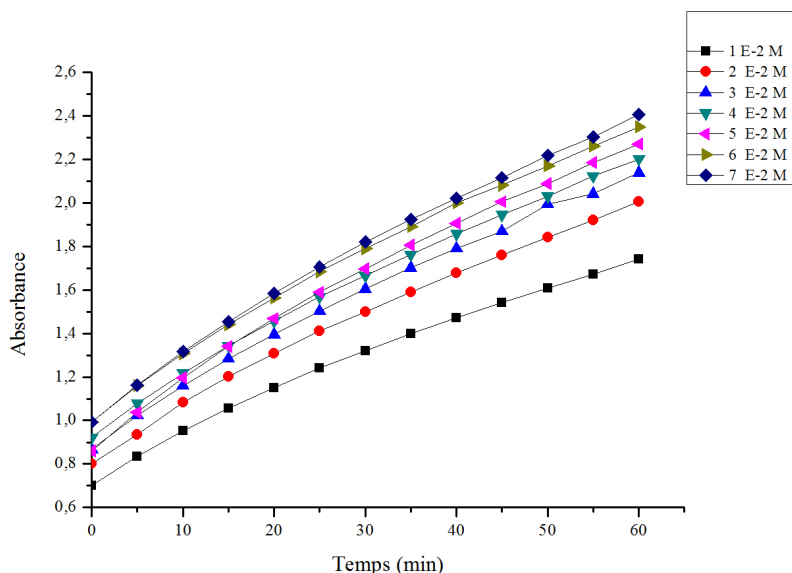


Figure 113: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1_2[Co(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1

Tableau 22: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($mol.L^{-1}.min^{-1}$) (L/M 2:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} M$	$2 \times 10^{-2} M$	$3 \times 10^{-2} M$	$4 \times 10^{-2} M$	$5 \times 10^{-2} M$	$6 \times 10^{-2} M$	$7 \times 10^{-2} M$
$L1_2[Cu(CH_3COO)_2]$	8.85×10^{-6}	1.02×10^{-5}	1.05×10^{-5}	1.14×10^{-5}	1.08×10^{-5}	1×10^{-5}	9.14×10^{-5}
$L1_2[Co(CH_3COO)_2]$	6.75×10^{-5}	7.65×10^{-5}	7.92×10^{-5}	8×10^{-5}	8.34×10^{-5}	8.53×10^{-5}	8.78×10^{-5}
$L1_2[Ni(CH_3COO)_2]$	2.1×10^{-6}	3.24×10^{-6}	3.81×10^{-6}	4.57×10^{-6}	5.49×10^{-6}	5.71×10^{-6}	6.3×10^{-6}

Les figures 111-113 montrent l'évolution de l'absorbance du 3,5-DTBC en fonction de temps pour les 7 différentes concentrations du substrat catalysée par le complexe CL1, avec acétates de cobalt(II), cuivre(II) et nickel(II) dans un rapport L/M 2:1. Selon les valeurs de vitesse résumées dans le tableau 22, tous les complexes sont capables de catalyser la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC.

Les paramètres cinétiques des trois complexes ont été calculés (Tableau 23) à l'aide des équations de Michaelis-Menten (Eq 09 et Eq 10). Les résultats montrent que le complexe $L1_2[Cu(CH_3COO)_2]$ ($V_{max} = 1.8 \times 10^{-5} mol min^{-1} L^{-1}$, $K_{cat} = 10.8 h^{-1}$) suit le modèle de l'inhibition par excès du substrat, dans ce cas une augmentation puis et une diminution de l'activité catalytique au-delà de la concentration $[s] = 4 \times 10^{-2} M$, les autres complexes suivent le modèle simple de

Michaelis-Menten (Figure 114) $L1_2[Ni(CH_3COO)_2]$ ($V_{max} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 6 \text{ h}^{-1}$), $L1_2[Co(CH_3COO)_2]$ ($V_{max} = 8.95 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 53.7 \text{ h}^{-1}$) étant le plus actif.

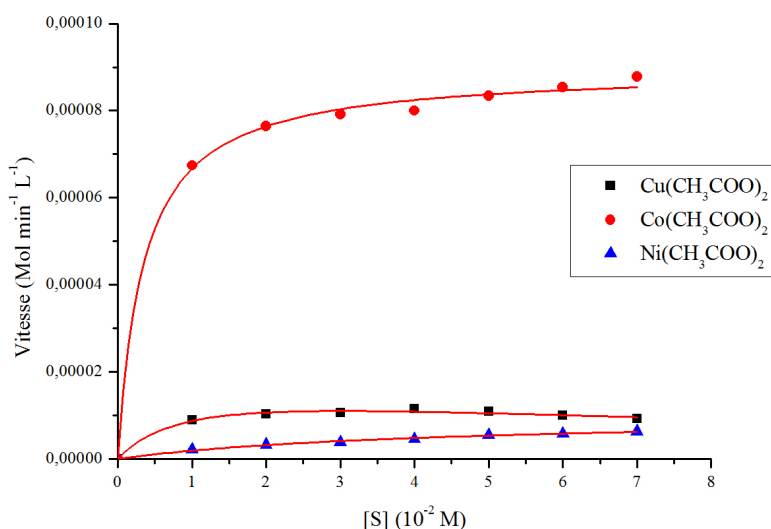


Figure 114: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2$; rapport L/M 2:1

Tableau 23: Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 2:1)

Complexe	V_{max} ($\text{mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$)	K_M (mol L^{-1})	K_{cat} (h^{-1})	K_i (mol L^{-1})
$L1_2[Cu(CH_3COO)_2]$	1.8×10^{-5}	1×10^{-4}	10.8	9×10^{-4}
$L1_2[Co(CH_3COO)_2]$	8.95×10^{-5}	3.4×10^{-3}	53.7	-
$L1_2[Ni(CH_3COO)_2]$	1×10^{-5}	4.4×10^{-2}	6	-

3.2.b Ligand L2

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL2 avec les acétates de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) et de rapport L/M 2:1, est représentée sur les figures 115–117. Le tableau 24 montre les valeurs d'activités catalytiques.

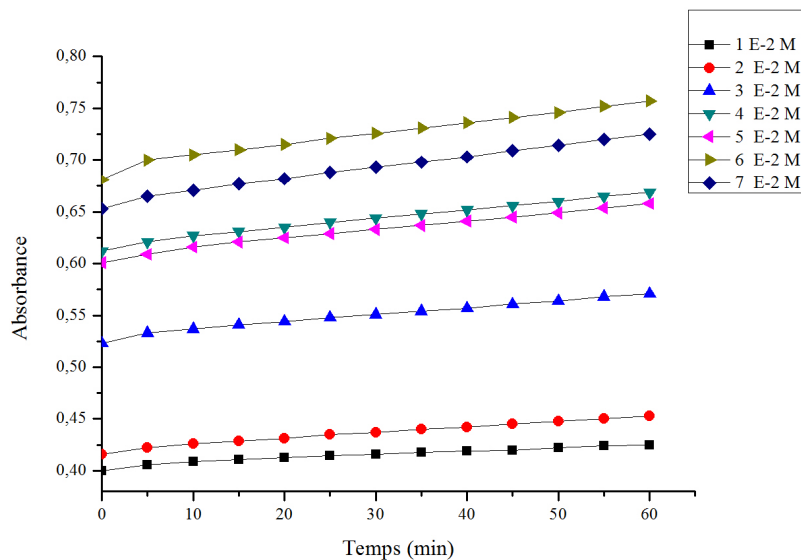


Figure 115: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L_2[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1

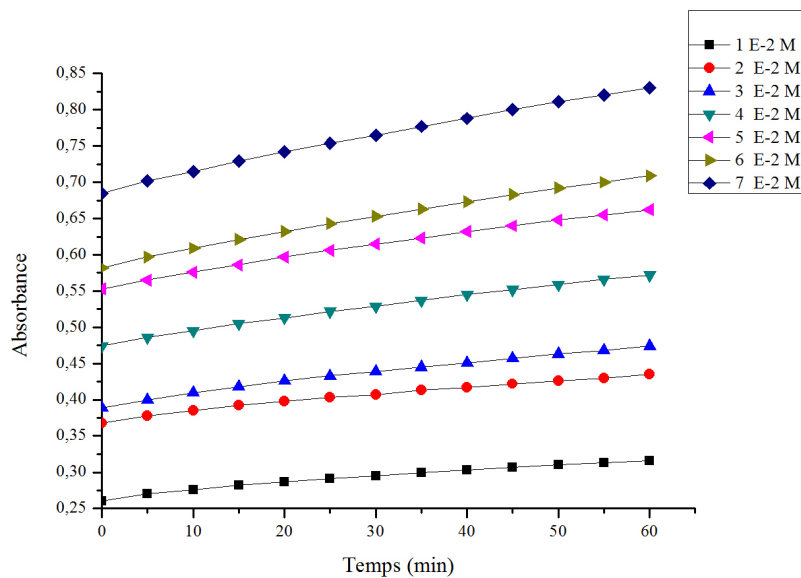


Figure 116: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L_2[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1

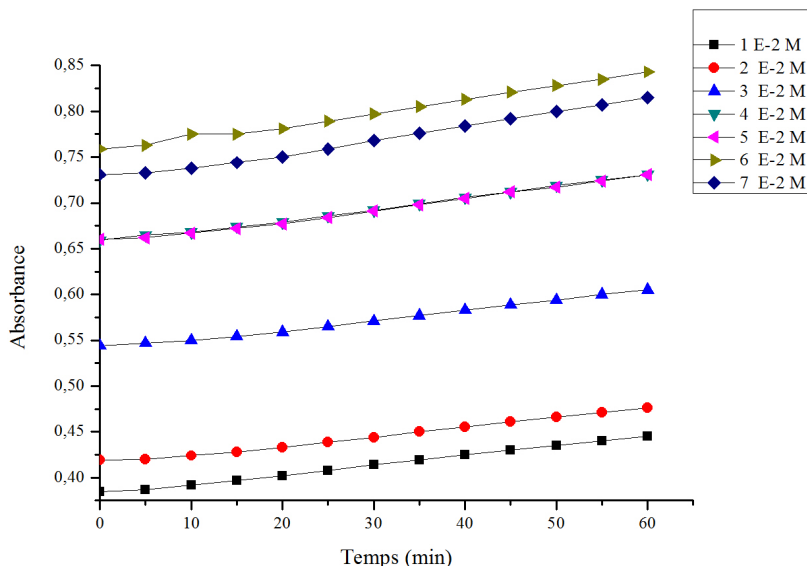


Figure 117: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L_2[Co(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1

Les figures 115–117 montrent l'effet de la concentration du substrat (3,5-DTBC) sur la réaction d'oxydation, catalysé par les complexes CL2: avec l'acétate de cobalt(II), de cuivre(II) et de nickel(II) de rapport L/M 2:1. Le tableau 24, montre que la valeur de la vitesse d'oxydation des trois catalyseurs, la vitesse d'oxydation varie proportionnellement avec la valeur de la concentration du substrat (3,5-DTBC). On remarque aussi que ces derniers sont actifs vis-a-vis de l'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 24: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($mol.L^{-1}.min^{-1}$) (L/M 2:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} M$	$2 \times 10^{-2} M$	$3 \times 10^{-2} M$	$4 \times 10^{-2} M$	$5 \times 10^{-2} M$	$6 \times 10^{-2} M$	$7 \times 10^{-2} M$
$L_2[Cu(CH_3COO)_2]$	1.85×10^{-6}	2.85×10^{-5}	3.42×10^{-6}	3.61×10^{-6}	4.28×10^{-6}	4.85×10^{-6}	5.14×10^{-6}
$L_2[Co(CH_3COO)_2]$	2.29×10^{-6}	2.57×10^{-6}	2.86×10^{-6}	3.14×10^{-6}	3.38×10^{-6}	3.43×10^{-6}	3.52×10^{-6}
$L_2[Ni(CH_3COO)_2]$	2.67×10^{-6}	4.25×10^{-6}	5.29×10^{-6}	5.9×10^{-6}	6.29×10^{-6}	6.97×10^{-6}	7.62×10^{-6}

L'application de l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09) nous a permis de calculer les paramètres cinétiques pour les trois complexes (Tableau 25). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 118), le catalyseur le plus efficace étant $L_2[Ni(CH_3COO)_2]$ ($V_{max} = 1.05 \times 10^{-5} mol min^{-1} L^{-1}$ $K_{cat} = 6.3 h^{-1}$) suivi de

$L_2[Cu(CH_3COO)_2]$ ($V_{max} = 7.4 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 4.56 \text{ h}^{-1}$) puis du $L_2[Co(CH_3COO)_2]$ ($V_{max} = 3.8 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 2.28 \text{ h}^{-1}$).

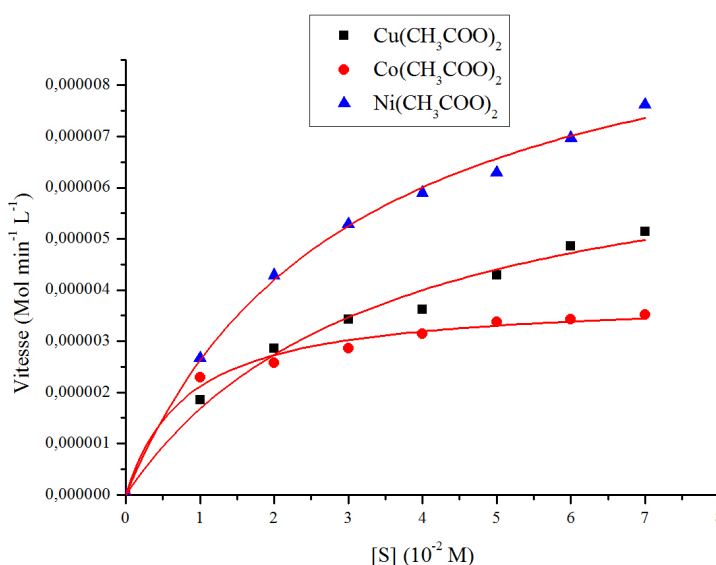


Figure 118: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2$; rapport L/M 2:1

Tableau 25: Paramètres cinétiques des complexes CL2 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 2:1)

Complexe	V_{max} ($\text{mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$)	K_M (mol L^{-1})	K_{cat} (h^{-1})
$L_2[Cu(CH_3COO)_2]$	7.4×10^{-6}	3.4×10^{-2}	4.56
$L_2[Co(CH_3COO)_2]$	3.8×10^{-6}	8.2×10^{-3}	2.28
$L_2[Ni(CH_3COO)_2]$	1.05×10^{-5}	3×10^{-2}	6.3

3.2.c Ligand L3

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL3 avec les acétates de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) de rapport L/M 2:1, est représentée sur les figures 119-121. Le tableau 26 montre les valeurs d'activités catalytiques.

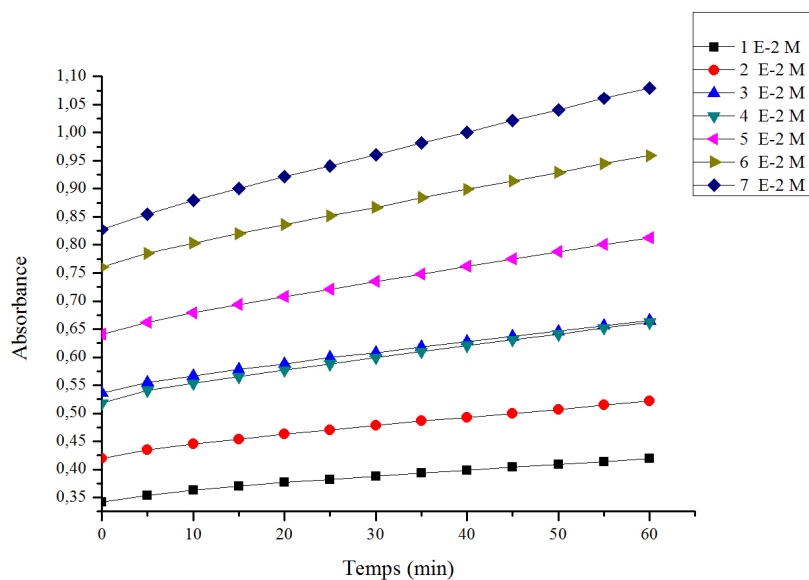


Figure 119: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3_2[Cu(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1

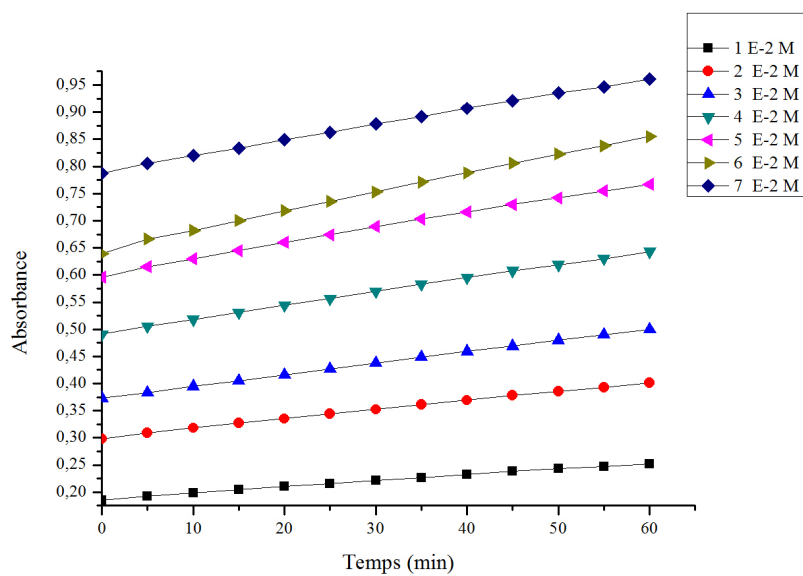


Figure 120: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3_2[Ni(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1

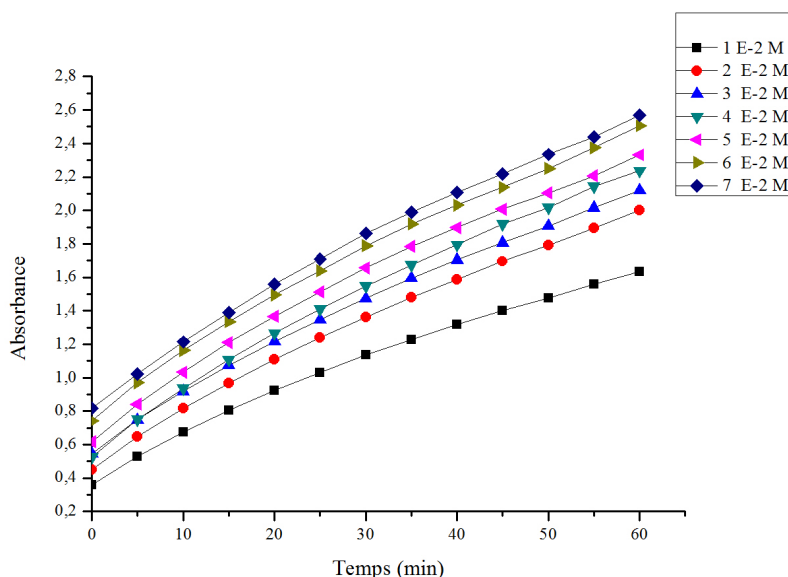


Figure 121: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L_3[Co(CH_3COO)_2]$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 2:1

Les figures 119–121 montrent l'évolution de l'absorbance de la réaction l'oxydation du 3,5-DTBC en fonction de temps pour les 7 différentes concentrations catalysés par les complexes CL3, avec l'acétate de cobalt(II), cuivre(II) et nickel(II) avec un rapport L/M 2:1. Les résultats obtenus (Tableau 26) montrent, pour les trois catalyseurs, qu'une augmentation de la concentration du substrat varie proportionnellement à une augmentation de la vitesse de l'oxydation. On note que les trois complexes sont actifs vis-à-vis de l'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 26: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($mol.L^{-1}.min^{-1}$) (L/M 2:1)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} M$	$2 \times 10^{-2} M$	$3 \times 10^{-2} M$	$4 \times 10^{-2} M$	$5 \times 10^{-2} M$	$6 \times 10^{-2} M$	$7 \times 10^{-2} M$
$L_3[Cu(CH_3COO)_2]$	4.57×10^{-6}	6.47×10^{-6}	8×10^{-6}	8.95×10^{-6}	1×10^{-5}	1.14×10^{-5}	1.3×10^{-5}
$L_3[Co(CH_3COO)_2]$	6.06×10^{-5}	8.42×10^{-5}	9.17×10^{-5}	9.73×10^{-5}	1.07×10^{-4}	1.08×10^{-4}	1.09×10^{-4}
$L_3[Ni(CH_3COO)_2]$	3.81×10^{-6}	5.52×10^{-5}	6.29×10^{-6}	7.62×10^{-6}	8.91×10^{-6}	1×10^{-5}	9.43×10^{-6}

L'application l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09), nous a permis de déterminer les paramètres cinétiques des trois complexes (Tableau 27). Les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 122), le catalyseur le plus actif étant $L_3[Co(CH_3COO)_2]$ ($V_{max}= 1.26 \times 10^{-4} mol min^{-1} L^{-1}$ $K_{cat}= 75.6 h^{-1}$) suivi par

$L3_2[Cu(CH_3COO)_2]$ ($V_{max} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 11.4 \text{ h}^{-1}$) puis $L3_2[Ni(CH_3COO)_2]$ ($V_{max} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{cat} = 8.4 \text{ h}^{-1}$) qui a la plus faible activité.

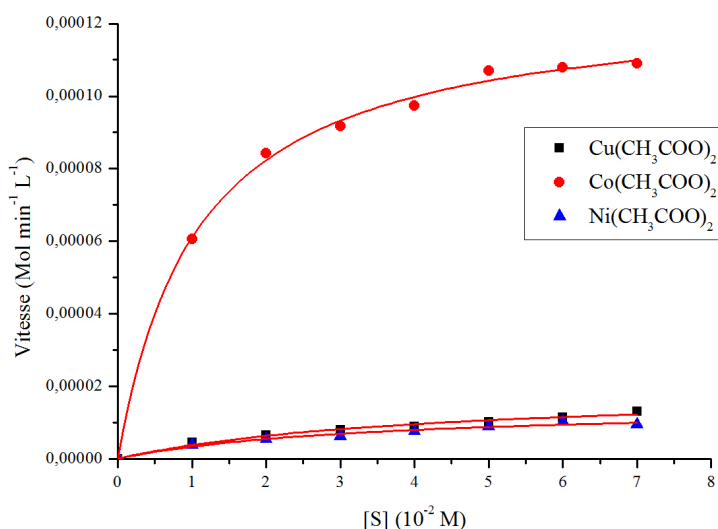


Figure 122: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2$; rapport L/M 2:1

Tableau 27: Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 2:1)

Complexe	V_{max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)
$L3_2[Cu(CH_3COO)_2]$	1.9×10^{-5}	4.1×10^{-2}	11.4
$L3_2[Co(CH_3COO)_2]$	1.26×10^{-4}	1×10^{-2}	75.6
$L3_2[Ni(CH_3COO)_2]$	1.4×10^{-5}	3.4×10^{-2}	8.4

3.3) Oxydation du 3,5-DTBC avec un rapport Ligand/Metal 1:2

3.3.a Ligand L1

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL1 avec les acétates de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) de rapport L/M 1:2, est représentée sur les figures 123–125. Le tableau 28 montre les valeurs d'activités catalytiques.

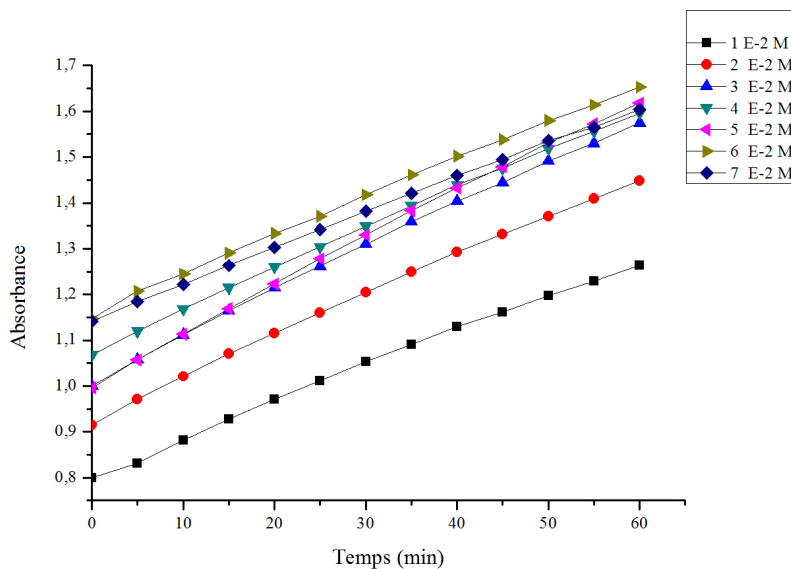


Figure 123: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Cu(CH_3COO)_2]_2$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2}$ M, $[catalyseur]=10^{-4}$ M; rapport L/M 1:2

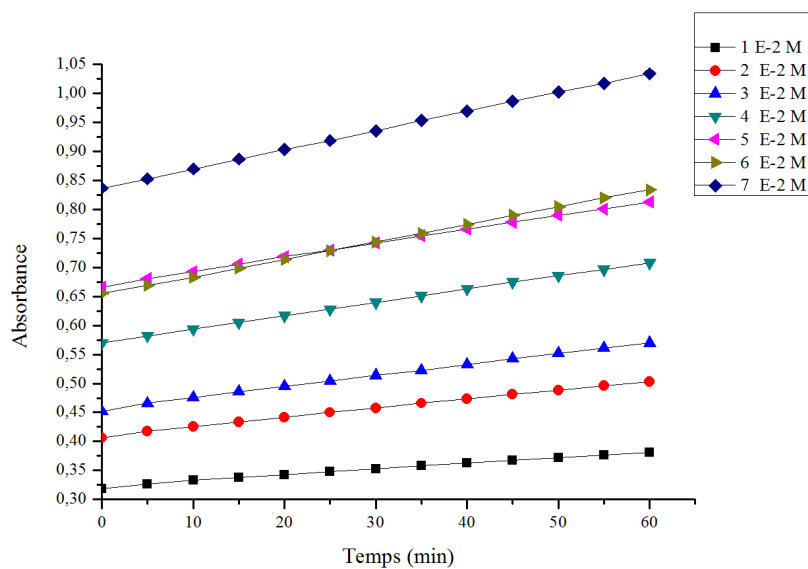


Figure 124: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Ni(CH_3COO)_2]_2$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2}$ M, $[catalyseur]=10^{-4}$ M; rapport L/M 1:2

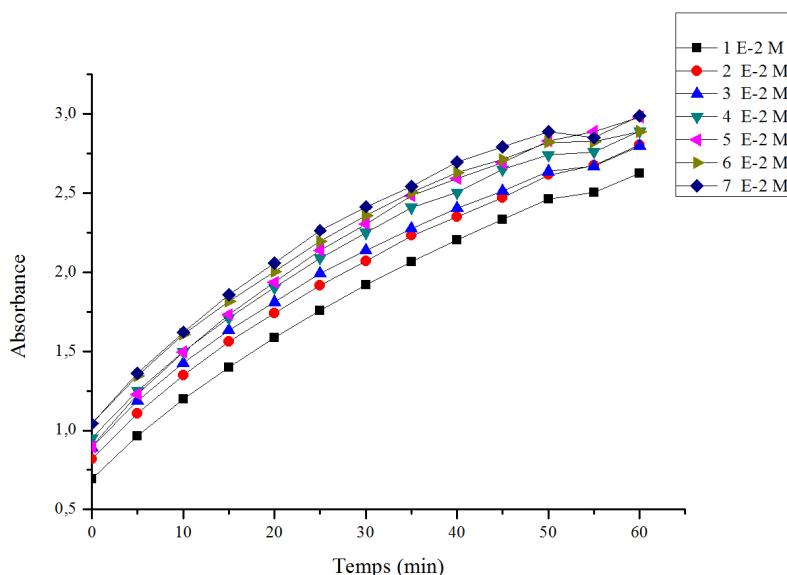


Figure 125: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L1[Co(CH_3COO)_2]_2$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2}$ M, $[catalyseur]=10^{-4}$ M; rapport L/M 1:2

Les figures 123–125 montrent l'effet de la concentration du substrat (3,5-DTBC) vis-à-vis de la réaction d'oxydation, catalysé par les complexes CL1; avec les acétates de cobalt(II), cuivre(II) et nickel(II) de rapport L/M 1:2. Selon les résultats du tableau 28, on peut constater que les 3 complexes sont capables de catalyser la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 28: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL1 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (L/M 1:2)

Complexe/[S]	1×10^{-2} M	2×10^{-2} M	3×10^{-2} M	4×10^{-2} M	5×10^{-2} M	6×10^{-2} M	7×10^{-2} M
$L1[Cu(CH_3COO)_2]_2$	2.42×10^{-5}	2.8×10^{-5}	3×10^{-5}	2.91×10^{-5}	2.96×10^{-5}	2.56×10^{-5}	2.28×10^{-5}
$L1[Co(CH_3COO)_2]_2$	1.44×10^{-4}	1.52×10^{-4}	1.53×10^{-4}	1.56×10^{-4}	1.59×10^{-4}	1.61×10^{-4}	1.66×10^{-4}
$L1[Ni(CH_3COO)_2]_2$	3.62×10^{-6}	5.33×10^{-6}	6.48×10^{-6}	6.67×10^{-6}	7.31×10^{-6}	8.38×10^{-6}	9.52×10^{-6}

Les paramètres cinétiques ont été calculés (Tableau 29) à l'aide des équations de Michaelis-Menten (Eq 09). Les résultats ont révélé que le complexe $L1[Cu(CH_3COO)_2]_2$ ($V_{\max} = 5.95 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$, $K_{\text{cat}} = 35.7 \text{ h}^{-1}$) suit le modèle de l'inhibition par excès du substrat, mais les autres complexes suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 126) $L1[Ni(CH_3COO)_2]_2$ ($V_{\max} = 1.22 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$, $K_{\text{cat}} = 7.32 \text{ h}^{-1}$), $L1[Co(CH_3COO)_2]_2$ ($V_{\max} = 1.64 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$, $K_{\text{cat}} = 98.4 \text{ h}^{-1}$) ce dernier étant le plus actif.

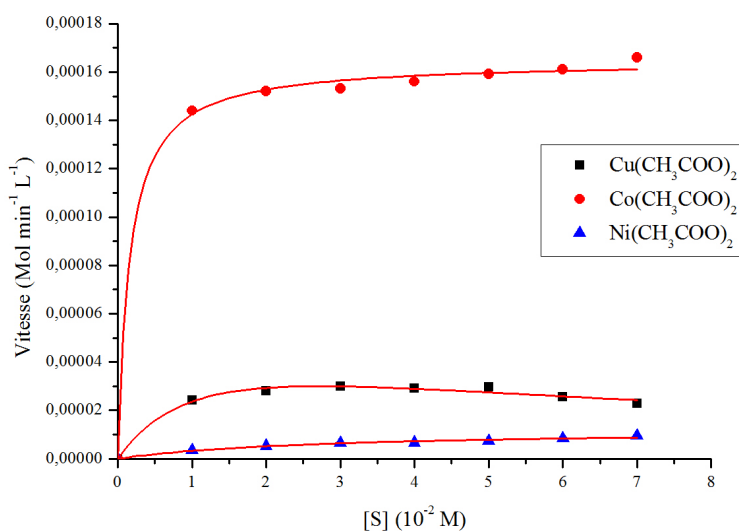


Figure 126: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL1 avec $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; rapport L/M 1:2

Tableau 29: Paramètres cinétiques des complexes CL1 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 1:2)

Complexe	V_{\max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)	K_i (mol L ⁻¹)
$L1[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$	5.95×10^{-5}	1.3×10^{-4}	35.7	5.5×10^{-4}
$L1[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$	1.64×10^{-4}	1.5×10^{-3}	98.4	-
$L1[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$	1.22×10^{-5}	2.7×10^{-2}	7.32	-

3.3.b Ligand L2

L'étude de l'évolution de la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL2 avec les acétates de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) de rapport de coefficient stœchiométrique L/M 1:2, est représentée sur les figures 127–129. Le tableau 30 montre les valeurs d'activités catalytiques.

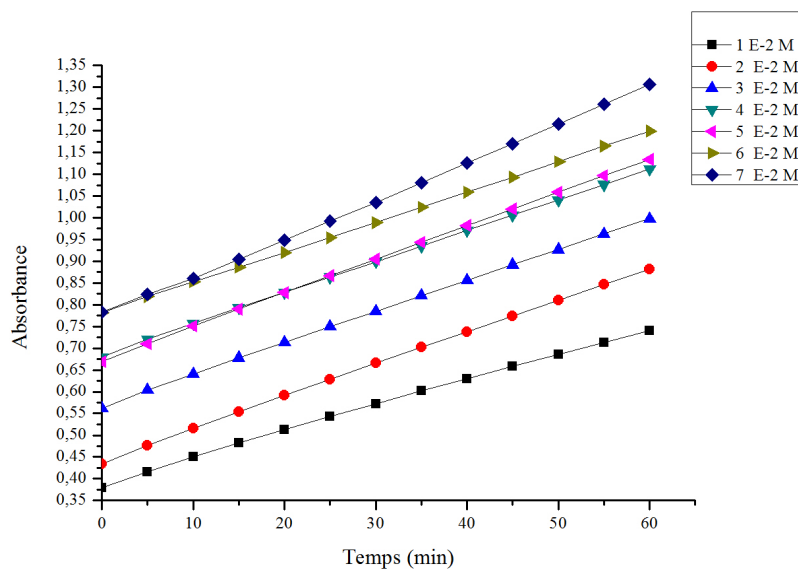


Figure 127: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Cu(CH_3COO)_2]_2$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:2

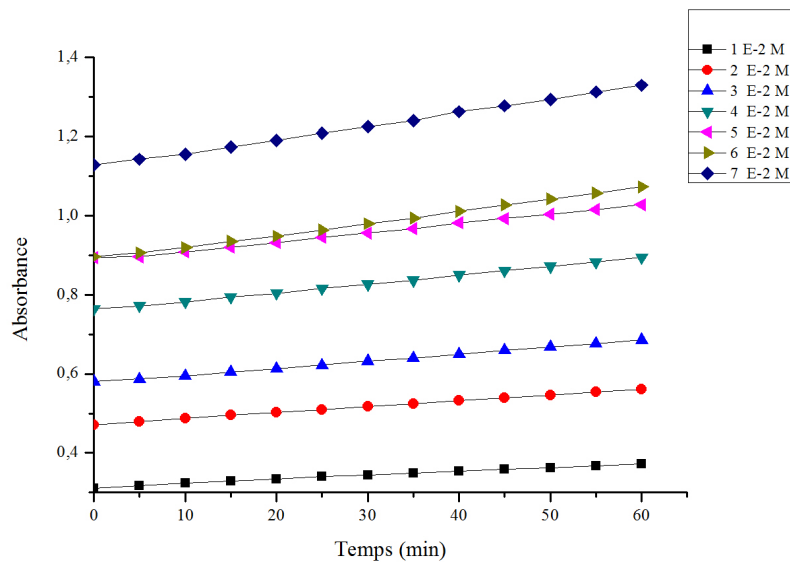


Figure 128: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Ni(CH_3COO)_2]_2$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:2

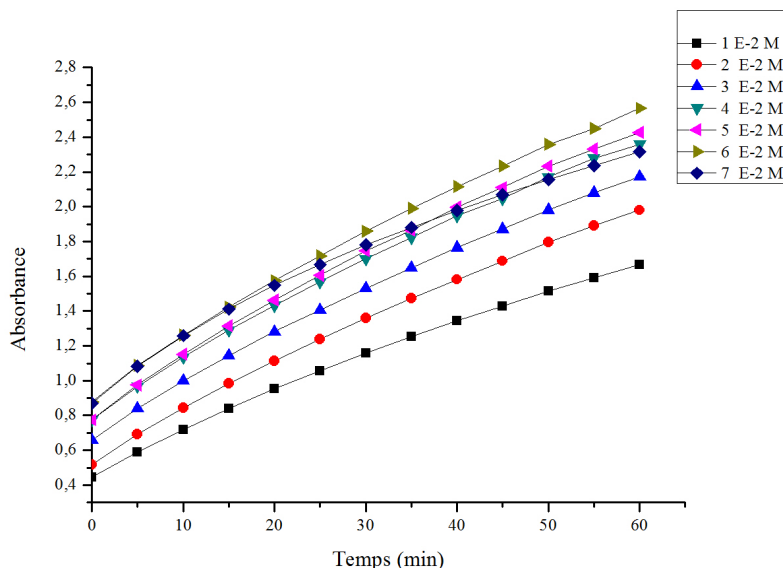


Figure 129: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L2[Co(CH_3COO)_2]_2$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:2

Les figures 127–129 montrent l'évolution de l'absorbance de l'oxydation du 3,5-DTBC en fonction de temps pour les 7 différentes concentrations catalysées par les complexes CL2; avec l'acétate de cobalt(II) (Figure 127), de cuivre(II) (Figure 128) et de nickel(II) (Figure 129), de rapport L/M 1:2. Les résultats du tableau 30, montrent que la valeur de la concentration du substrat varie dans le même sens que celle de la vitesse de l'oxydation. On note aussi que les 3 complexes sont capables de catalyser la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 30: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL2 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($mol.L^{-1}.min^{-1}$) (L/M 1:2)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} M$	$2 \times 10^{-2} M$	$3 \times 10^{-2} M$	$4 \times 10^{-2} M$	$5 \times 10^{-2} M$	$6 \times 10^{-2} M$	$7 \times 10^{-2} M$
$L2[Cu(CH_3COO)_2]_2$	1.82×10^{-5}	2.12×10^{-5}	2.12×10^{-5}	2.22×10^{-5}	2.34×10^{-5}	1.93×10^{-5}	2.4×10^{-5}
$L2[Co(CH_3COO)_2]_2$	5.82×10^{-5}	7.81×10^{-5}	8.54×10^{-5}	9.39×10^{-5}	9.84×10^{-5}	1×10^{-4}	1.03×10^{-4}
$L2[Ni(CH_3COO)_2]_2$	3.29×10^{-6}	4.43×10^{-6}	4.86×10^{-6}	5.71×10^{-6}	5.9×10^{-6}	6.5×10^{-6}	8.86×10^{-6}

En appliquant l'équation de Michaelis-Menten (Eq 09), nous avons pu déterminer les paramètres cinétiques des trois complexes (Tableau 31) et les résultats montrent que ces derniers suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 130). avec l'ordre d'efficacité catalytique suivant : $L2[Co(CH_3COO)_2]_2$ ($V_{max} = 1.18 \times 10^{-4} mol\ min^{-1}L^{-1}$ $K_{cat} = 70.8\ h^{-1}$) suivi par $L2[Cu(CH_3COO)_2]_2$

($V_{\max} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 15 \text{ h}^{-1}$) puis $\text{L2}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ ($V_{\max} = 7.93 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 4.76 \text{ h}^{-1}$).

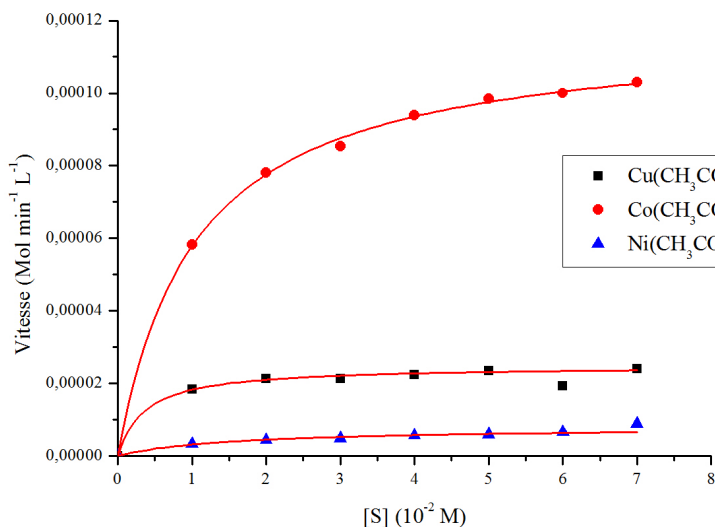


Figure 130: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL2 avec $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; rapport L/M 1:2

Tableau 31 : Paramètres cinétiques des complexes CL2 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 1:2)

Complexe	V_{\max} ($\text{mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$)	K_M (mol L^{-1})	K_{cat} (h^{-1})
$\text{L2}[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$	2.5×10^{-5}	3.6×10^{-3}	15
$\text{L2}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$	1.18×10^{-4}	1×10^{-2}	70.8
$\text{L2}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$	7.93×10^{-6}	1.57×10^{-2}	4.76

3.3.c Ligand L3

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC en présence des complexes CL3 avec les acétates de cuivre(II), de nickel(II) et de cobalt(II), de rapport L/M 1:2, est représentée sur les figures 131–133. Le tableau 32 montre les valeurs d'activités catalytiques.

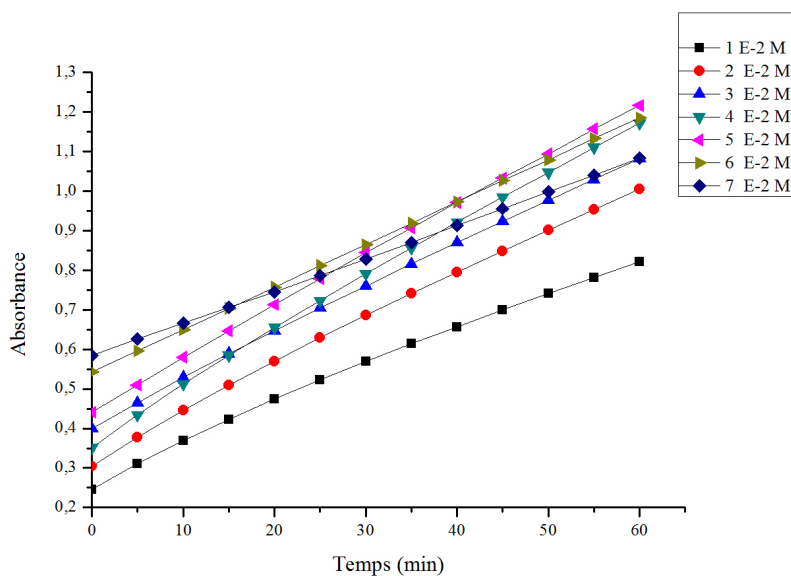


Figure 131: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Cu(CH_3COO)_2]_2$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:2

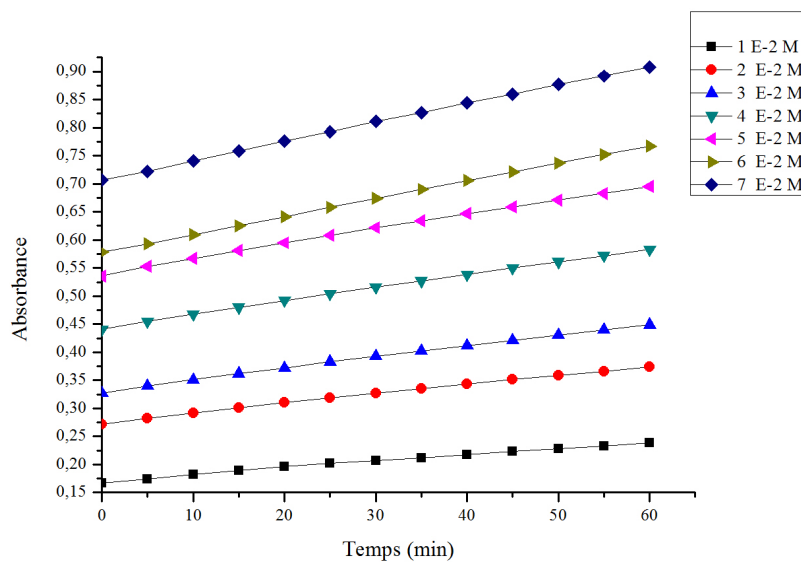


Figure 132: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Ni(CH_3COO)_2]_2$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:2

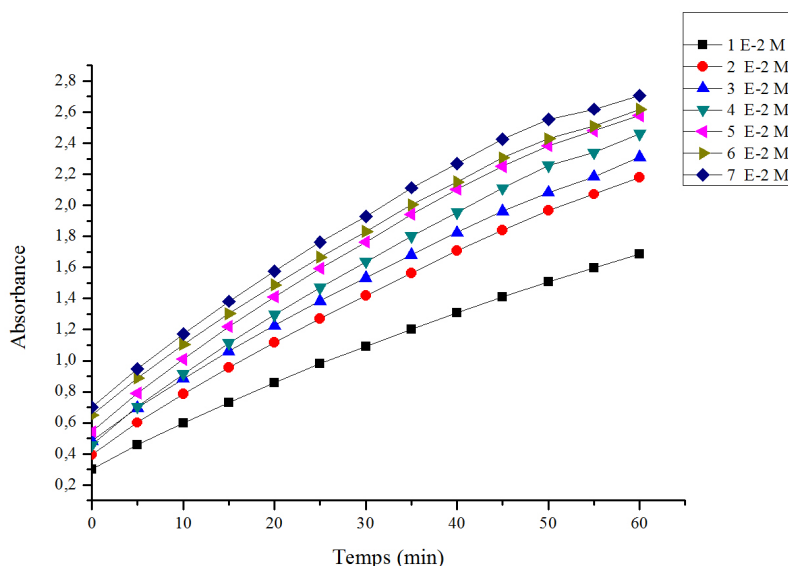


Figure 133: Evolution de l'absorbance d'oxydation du 3,5-DTBC à température ambiante catalysée par $L3[Co(CH_3COO)_2]_2$, $[S]=10^{-2} - 7 \times 10^{-2} M$, $[catalyseur]=10^{-4} M$; rapport L/M 1:2

Les figures 131–133 représentent l'évolution de l'absorbance de l'oxydation du 3,5-DTBC en fonction de temps pour les 7 différentes concentrations catalysés par les complexes générés in situ avec le ligand L3 et les acétates de cobalt(II), cuivre(II) et nickel(II), de rapport L/M 1:2. Les valeurs des vitesses résumées dans le tableau 32 montrent, que tous les 3 complexes générés sont capables de catalyser la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC.

Tableau 32: Vitesses d'oxydation de 3,5-DTBC catalysé par les complexes CL3 avec les acétates de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) ($mol.L^{-1}.min^{-1}$) (L/M 1:2)

Complexe/[S]	$1 \times 10^{-2} M$	$2 \times 10^{-2} M$	$3 \times 10^{-2} M$	$4 \times 10^{-2} M$	$5 \times 10^{-2} M$	$6 \times 10^{-2} M$	$7 \times 10^{-2} M$
$L3[Cu(CH_3COO)_2]_2$	3.07×10^{-5}	3.62×10^{-5}	3.82×10^{-5}	3.90×10^{-5}	3.69×10^{-5}	3.05×10^{-5}	2.38×10^{-5}
$L3[Co(CH_3COO)_2]_2$	7.96×10^{-5}	1×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.24×10^{-4}	1.25×10^{-4}	1.25×10^{-4}
$L3[Ni(CH_3COO)_2]_2$	4.19×10^{-6}	5.52×10^{-6}	6.67×10^{-6}	7.43×10^{-6}	8.57×10^{-6}	8.95×10^{-6}	9.71×10^{-6}

Les paramètres cinétiques des trois complexes ont été calculés (Tableau 33) à l'aide des équations de Michaelis-Menten (Eq 09 et 10) et les résultats ont révélé que le complexe le plus actif est $L3[Cu(CH_3COO)_2]_2$ ($V_{max} = 1.64 \times 10^{-4} mol min^{-1} L^{-1}$ $K_{cat} = 98.4 h^{-1}$) et qu'il suit le modèle de l'inhibition provoquée par l'excès de substrat, au-delà d'une certaine concentration

(dans ce cas, $[s] = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$), les autres complexes suivent le modèle simple de Michaelis-Menten (Figure 134) $L3[Co(CH_3COO)_2]_2$ ($V_{\max} = 1.41 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 84.6 \text{ h}^{-1}$), $L3[Ni(CH_3COO)_2]_2$ ($V_{\max} = 1.27 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 7.62 \text{ h}^{-1}$).

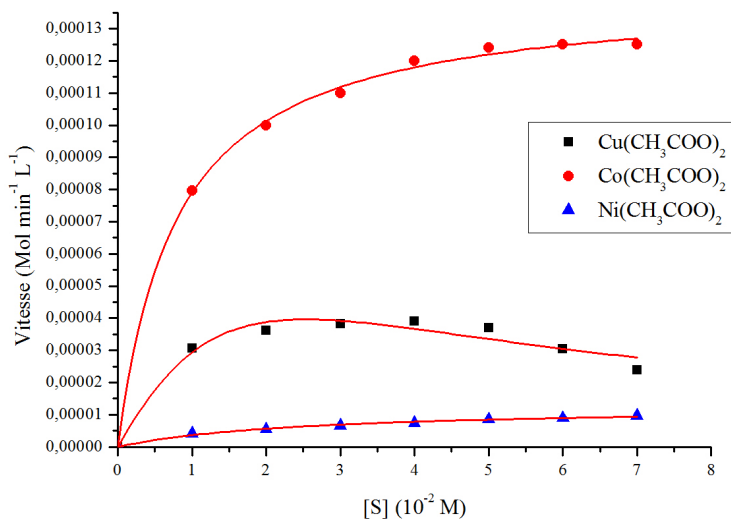


Figure 134: Vitesse initiale de l'oxydation du 3,5-DTBC catalysée par des complexes CL3 avec $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2$; rapport L/M 1:2

Tableau 33: Paramètres cinétiques des complexes CL3 avec l'acétate de cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) (L/M 1:2)

Complexe	V_{\max} (mol min ⁻¹ L ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)	K_i (mol L ⁻¹)
$L3[Cu(CH_3COO)_2]_2$	1.64×10^{-4}	4×10^{-4}	98.4	2×10^{-4}
$L3[Co(CH_3COO)_2]_2$	1.41×10^{-4}	7.9×10^{-3}	84.6	-
$L3[Ni(CH_3COO)_2]_2$	1.27×10^{-5}	2.5×10^{-2}	7.62	-

Les complexes in situ, dérivés des ligands L1, L2 et L3 et utilisés comme des catalyseurs de la réaction d'oxydation du 3,5-DTBC, ont fait l'objet de différentes tests :

L'effet du rapport de concentration Complexe – substrat sur l'efficacité catalytique, allant de 1:100 jusqu'à 1:700.

L'étude de l'effet du sel métallique sur l'efficacité catalytique a montré que les acétates donnaient toujours les meilleurs résultats pour chacun de ces ligands, ce qui est dû à la planéité de ces molécules. Nous avons également constaté que le cobalt était le meilleur candidat des acétates par rapport au cuivre et au nickel, pour la catecholase. Ceci peut être expliqué par la structure électronique ¹²⁰⁻¹²² et la taille de ce métal qui est la plus grande :RCo > RNi > RCu, impliquant une structure moins encombrante qui facilite la fixation du substrat. En plus, le cobalt caractérisé par une grande affinité envers l'oxygène, par rapport au nickel et au cuivre, ce qui facilite l'oxydation^{22,123}.

Afin de tester les meilleurs catalyseurs in situ, l'effet du rapport de coefficient stœchiométrique, ligand – métal, a été étudié et trois valeurs ont été choisit; 1:1, 1:2 et 2:1.

Nous remarquons que les résultats dépendent de la structure des ligands. Le rapport Ligand /Métal 1:1, donne l'ordre d'efficacité catalytique suivant: L1> L3> L2. En ce qui concerne les autres rapports (1:2, 2:1), on commence à voir le contraste pour les activités catalytiques qui devient dépendant du type de ligand. Bien que l'explication exacte ne soit pas très claire et nécessite des études plus approfondies, une tentative d'éclaircissement initiale, basée sur nos observations, peut la relier à la structure, à la taille et aux substituants sur le ligand lui-même qui pourraient affecter la géométrie et la taille du site actif du complexe, modifiant ainsi ses interactions avec le substrat ¹²⁴. Finalement, le catalyseur le plus actif est celui préparé avec L1 et l'acétate de cobalt (II) avec un rapport 1:1 L1[Co(CH₃COO)₂] ($V_{\max} = 2.25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ $K_{\text{cat}} = 135 \text{ h}^{-1}$).

Tableau 34: Paramètres cinétiques des complexes CL1, CL2 and CL3 avec l'acétate de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec les différents rapports.

Complex	V_{\max} (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	K_M (mol L ⁻¹)	K_{cat} (h ⁻¹)	K_i (mol L ⁻¹)
L1[Cu(CH ₃ COO) ₂]	1.98 x10 ⁻⁵	2.7 x10 ⁻²	11.9	-
L1[Cu(CH ₃ COO) ₂] ₂	5.95 x10 ⁻⁵	1.3 x10 ⁻⁴	35.7	5.5 x10 ⁻⁴
L1 ₂ [Cu(CH ₃ COO) ₂]	1.8 x10 ⁻⁵	1 x10 ⁻⁴	10.8	9 x10 ⁻⁴
L2[Cu(CH ₃ COO) ₂]	1.14 x10 ⁻⁵	6.64 x10 ⁻²	6.84	-
L2[Cu(CH ₃ COO) ₂] ₂	2.5 x10 ⁻⁵	3.6 x10 ⁻³	15	-
L2 ₂ [Cu(CH ₃ COO) ₂]	7.4 x10 ⁻⁶	3.4 x10 ⁻²	4.56	-
L3[Cu(CH ₃ COO) ₂]	1.38 x10 ⁻⁵	3.8 x10 ⁻²	7.8	-
L3[Cu(CH ₃ COO) ₂] ₂	1.64 x10 ⁻⁴	4 x10 ⁻⁴	98.4	2 x10 ⁻⁴
L3 ₂ [Cu(CH ₃ COO) ₂]	1.9 x10 ⁻⁵	4.1 x10 ⁻²	11.4	-
L1[Co(CH ₃ COO) ₂]	2.25 x10 ⁻⁴	1.14 x10 ⁻⁴	135	6.22 x10 ⁻⁴
L1[Co(CH ₃ COO) ₂] ₂	1.64 x10 ⁻⁴	1.5 x10 ⁻³	98.4	-
L1 ₂ [Co(CH ₃ COO) ₂]	8.95 x10 ⁻⁵	3.4 x10 ⁻³	53.7	-
L2[Co(CH ₃ COO) ₂]	3.3 x10 ⁻⁵	8.6 x10 ⁻³	19.8	-
L2[Co(CH ₃ COO) ₂] ₂	1.18 x10 ⁻⁴	1 x10 ⁻²	70.8	-
L2 ₂ [Co(CH ₃ COO) ₂]	3.8 x10 ⁻⁶	8.2 x10 ⁻³	2.28	-
L3[Co(CH ₃ COO) ₂]	9.5 x10 ⁻⁵	1.9 x10 ⁻³	57	-
L3[Co(CH ₃ COO) ₂] ₂	1.41 x10 ⁻⁴	7.9 x10 ⁻³	84.6	-
L3 ₂ [Co(CH ₃ COO) ₂]	1.26 x10 ⁻⁴	1 x10 ⁻²	75.6	-
L1[Ni(CH ₃ COO) ₂]	1.8 x10 ⁻⁵	7 x10 ⁻²	10.8	-
L1[Ni(CH ₃ COO) ₂] ₂	1.22 x10 ⁻⁵	2.7 x10 ⁻²	7.32	-
L1 ₂ [Ni(CH ₃ COO) ₂]	1 x10 ⁻⁵	4.4 x10 ⁻²	6	-
L2[Ni(CH ₃ COO) ₂]	1.9 x10 ⁻⁵	8.82 x10 ⁻²	11.4	-
L2[Ni(CH ₃ COO) ₂] ₂	7.93 x10 ⁻⁶	1.57 x10 ⁻²	4.76	-
L2 ₂ [Ni(CH ₃ COO) ₂]	1.05 x10 ⁻⁵	3 x10 ⁻²	6.3	-
L3[Ni(CH ₃ COO) ₂]	1.5 x10 ⁻⁵	4.6 x10 ⁻³	9	-
L3[Ni(CH ₃ COO) ₂] ₂	1.27 x10 ⁻⁵	2.5 x10 ⁻²	7.62	-
L3 ₂ [Ni(CH ₃ COO) ₂]	1.4 x10 ⁻⁵	3.4 x10 ⁻²	8.4	-

Compte tenu de toutes les données que nous avons collectées dans cette étude et de la façon dont différents ligands et rapports affectent l'efficacité catalytique des catalyseurs *in situ*, on en déduit une relation structure-activité. Il est également intéressant de noter qu'à notre connaissance, nous sommes les premiers à signaler le comportement d'inhibition par excès de substrat se produisant lors d'une réaction catalytique avec des molécules synthétiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de la thèse est de synthétiser de nouveaux complexes biomimétiques, en s'inspirant des métalloenzymes et d'évaluer leur performance catalytique pour l'oxydation du 3,5-ditertiobutylcatechol (3,5-DTBC).

Pour ce faire, quatre nouveaux ligands, L1, L1s, L2 et L3, ont été préparés et caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques telles que la RMN ^1H et ^{13}C , l'infrarouge, la masse et la DRX du monocristal pour les structures qui ont diffracté les rayons x.

L'activité catécholase in situ de L1, L2 et L3 réalisée sur le 3,5-DTBC a été étudiée avec des métaux de transition : cuivre(II), de nickel(II) et de cobalt(II) et différents rapports ligand/Métal (1:1, 1:2, 2:1).

Les vitesses de réaction d'oxydation ont été analysées avec les équations de Michaelis-Menten et les paramètres cinétiques ont été calculés. Les résultats montrent que tous les complexes in situ ont pu catalyser l'oxydation du 3,5-DTBC. Cependant, les complexes acétate-sel métallique présentent toujours l'activité catécholase la plus élevée.

La cinétique des réactions d'oxydation a été analysée par le modèle de Michaelis-Menten. Les données ont montré que certains complexes adhéraient au modèle simple de Michaelis-Menten, alors que d'autres adhéraient au modèle de l'inhibition par excès de substrat.

L'activité catécholase et le modèle cinétique de ces composés sont influencés par plusieurs paramètres tels que:

- Type de ligand
- Concentration de substrat
- Type de métal
- La nature du contre-ion du métal
- Rapport ligand/métal (L/M)

Des données collectées de cette étude, on remarque que ces facteurs affectent la géométrie et l'efficacité catalytique des catalyseurs, d'où une relation structure-activité. Le catalyseur le plus actif est celui préparé avec L1 et l'acétate de cobalt (II) avec un rapport 1:1.

Il faut noter que le comportement d'inhibition par excès de substrat lors d'une réaction catécholase avec des molécules synthétiques, n'est pas connu à notre connaissance dans la littérature.

L'ensemble des résultats obtenus représentent une contribution à la compréhension du fonctionnement des complexes de coordination pour la catalyse de l'oxydation du 3,5-DTBC. Ces derniers, démontrent la viabilité de notre approche et confirment que les complexes des métaux de transition à base de thiosemicarbazone ont un avenir prometteur dans le domaine de la catalyse biomimétique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Stamatatos, T. C. & Rentschler, E. Organic chelate-free and azido-rich metal clusters and coordination polymers from the use of Me₃SiN₃: a new synthetic route to complexes with beautiful structures and diverse magnetic properties. *Chem. Commun.* **55**, 11–26 (2019).
2. Aromí, G., Aguilà, D., Gamez, P., Luis, F. & Roubeau, O. Design of magnetic coordination complexes for quantum computing. *Chemical Society Reviews* **41**, 537–546 (2012).
3. Bar, A. K., Pichon, C. & Sutter, J. P. Magnetic anisotropy in two- to eight-coordinated transition-metal complexes: Recent developments in molecular magnetism. *Coord. Chem. Rev.* **308**, 346–380 (2016).
4. Ciofini, I. & Daul, C. A. DFT calculations of molecular magnetic properties of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews* **238–239**, 187–209 (2003).
5. Xu, Z. A selective review on the making of coordination networks with potential semiconductive properties. *Coordination Chemistry Reviews* **250**, 2745–2757 (2006).
6. Di Bella, S. Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes. *Chemical Society Reviews* **30**, 355–366 (2001).
7. Guerchais, V., Ordronneau, L. & Le Bozec, H. Recent developments in the field of metal complexes containing photochromic ligands: Modulation of linear and nonlinear optical properties. *Coordination Chemistry Reviews* **254**, 2533–2545 (2010).
8. Zuo, J. & You, X. Chemical studies on the nonlinear optics of coordination compounds. *Chinese Science Bulletin* **46**, 178–184 (2001).
9. Souza, M. A. *et al.* The antimicrobial activity of lapachol and its thiosemicarbazone and semicarbazone derivatives. *Mem. Inst. Oswaldo Cruz* **108**, 342–351 (2013).
10. Kulandaivelu, U. *et al.* Synthesis, antimicrobial and anticancer activity of new thiosemicarbazone derivatives. *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **344**, 84–90 (2011).
11. Konstantinović, S. S., Radovanović, B. C., Sovilj, S. P. & Stanojević, S. Antimicrobial activity of some isatin-3-thiosemicarbazone complexes. *J. Serbian Chem. Soc.* **73**, 7–13 (2008).
12. Kang, I. J. *et al.* Isatin-β-thiosemicarbazones as potent herpes simplex virus inhibitors. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **21**, 1948–1952 (2011).
13. Finkielstein, L. M. *et al.* New 1-indanone thiosemicarbazone derivatives active against BVDV. *Eur. J. Med. Chem.* **43**, 1767–1773 (2008).
14. de Oliveira, J. F. *et al.* Evaluation of anti-inflammatory effect of derivative (E)-N-(4-bromophenyl)-2-(thiophen-2-ylmethylene)-thiosemicarbazone. *Biomed. Pharmacother.* **80**, 388–392 (2016).

15. Volynets, G. P. *et al.* Benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives against replicating and nonreplicating *Mycobacterium tuberculosis*. *J. Antibiot. (Tokyo)*. **72**, 218–224 (2019).
16. Holland, J. P. *et al.* Synthesis, X-ray Crystallography, Spectroelectrochemistry and Computational Studies on Potential Copper-Based Radiopharmaceuticals. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3549–3560 (2008).
17. Reutens, D. C., Bernhardt, P. V, Bhalla, R. & Venkatachalam, T. K. Preparation, crystal structure and biodistribution of gallium thiosemicarbazone complex imaging agents. *PCT Int. Appl.* **60** (2017).
18. Mahalingam, V., Chitrapriya, N., Fronczek, F. R. & Natarajan, K. Dimethyl sulfoxide ruthenium(II) complexes of thiosemicarbazones and semicarbazone: Synthesis, characterization and biological studies. *Polyhedron* **27**, 2743–2750 (2008).
19. Paul, P., Sengupta, P. & Bhattacharya, S. Palladium mediated C-H bond activation of thiosemicarbazones: Catalytic application of organopalladium complexes in C-C and C-N coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **724**, 281–288 (2013).
20. Jing, X. *et al.* Light-driven hydrogen evolution with a nickel thiosemicarbazone redox catalyst featuring Ni \cdots H interactions under basic conditions. *New J. Chem.* **39**, 1051–1059 (2015).
21. Panagiotakis, S. *et al.* Efficient light-driven hydrogen evolution using a thiosemicarbazone-nickel (II) complex. *Front. Chem.* **7**, (2019).
22. Dey, S. K. & Mukherjee, A. Catechol oxidase and phenoxazinone synthase: Biomimetic functional models and mechanistic studies. *Coord. Chem. Rev.* **310**, 80–115 (2016).
23. Koval, I. A., Gamez, P., Belle, C., Selmecezi, K. & Reedijk, J. Synthetic models of the active site of catechol oxidase: Mechanistic studies. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 814–840 (2006).
24. Axelrod, J. & Weinshilboum, R. Catecholamines. *N. Engl. J. Med.* **287**, 237–242 (1972).
25. Houari, B. *et al.* New synthetic material removing heavy metals from aqueous solutions and wastewater. *Arab. J. Chem.* **12**, 5040–5048 (2019).
26. Nehar, O., Louhibi, S., Boukli-Hacene, L. & Roisnel, T. Synthesis and crystal structure of ((E)-{2-[(E)-(4-hydroxynaphthalen-1-yl)methylidene]hydrazin-1-yl} (methylsulfanyl)methylidene)azanium hydrogen sulfate monohydrate. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **72**, 1326–1329 (2016).
27. Hamre, D., Bernstein, J. & Donovan, R. Activity of p-Aminobenzaldehyde, 3-Thiosemicarbazone on Vaccinia Virus in the Chick Embryo and in the Mouse. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **73**, 275–278 (1950).
28. Brockman, R. W., Shaddix, S., Laster, W. R. & Schabel, F. M. Inhibition of ribonucleotide reductase, DNA synthesis, and L1210 leukemia by guanazole. *Cancer Res.* **30**, 2358–68 (1970).

29. Dilworth, J. R. & Hueting, R. Metal complexes of thiosemicarbazones for imaging and therapy. *Inorganica Chim. Acta* **389**, 3–15 (2012).
30. Moore, E. C., Zedeck, M. S., Agrawal, K. C. & Sartorelli, A. C. Inhibition of Ribonucleoside Diphosphate Reductase by 1-Formylisoquinoline Thiosemicarbazone and Related Compounds. *Biochemistry* **9**, 4492–4498 (1970).
31. Domagk, G., Behnisch, R., Mietzsch, F. & Schmidt, H. S. Über eine neue, gegen Tuberkelbazillen in vitro wirksame Verbindungsklasse. *Naturwissenschaften* **33**, 315 (1946).
32. Maiti, A., Guha, A. K. & Ghosh, S. Ligational behavior of two biologically active N-S donors toward oxovanadium(IV) ion and potentiation of their antibacterial activities by chelation to. *J. Inorg. Biochem.* **33**, 57–65 (1988).
33. Singh, R. B., Garg, B. S. & Singh, R. P. Analytical applications of thiosemicarbazones and semicarbazones: A review. *Talanta* **25**, 619–632 (1978).
34. Ebenso, E. E., Ekpe, U. J., Ita, B. I., Offiong, O. E. & Ibok, U. J. Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. *Mater. Chem. Phys.* **60**, 79–90 (1999).
35. Roy, S. *et al.* Synthesis, structural studies and catalytic activity of a series of dioxidomolybdenum(VI)-thiosemicarbazone complexes. *Inorganica Chim. Acta* **474**, 134–143 (2018).
36. Youssef, N. S. *et al.* Thiosemicarbazone copper complexes as competent catalysts for olefin cyclopropanations. *J. Organomet. Chem.* **714**, 94–103 (2012).
37. Straistari, T. *et al.* A Thiosemicarbazone–Nickel(II) Complex as Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *ChemCatChem* **9**, 2262–2268 (2017).
38. Nirmala, M., Manikandan, R., Prakash, G. & Viswanathamurthi, P. Ruthenium(II) complexes of hybrid 8-hydroxyquinoline-thiosemicarbazone ligands: Synthesis, characterization and catalytic applications. *Appl. Organomet. Chem.* **28**, 18–26 (2014).
39. Parker, E. N. *et al.* Synthesis and biochemical evaluation of benzoylbenzophenone thiosemicarbazone analogues as potent and selective inhibitors of cathepsin L. *Bioorg. Med. Chem.* **23**, 6974–6992 (2015).
40. Halder, S. *et al.* Benzaldehyde thiosemicarbazone complexes of platinum: Syntheses, structures and cytotoxic properties. *Polyhedron* **45**, 177–184 (2012).
41. Moise, M. *et al.* Synthesis and biological activity of some new 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole compounds containing a phenylalanine moiety. *Molecules* **14**, 2621–2631 (2009).
42. Lim, S. *et al.* A copper radiopharmaceutical for diagnostic imaging of Alzheimer's disease: a bis(thiosemicarbazonato)copper(ii) complex that binds to amyloid- β plaques. *Chem. Commun.* **46**, 5437 (2010).

43. Hayne, D. J., Lim, S. & Donnelly, P. S. Metal complexes designed to bind to amyloid- β for the diagnosis and treatment of Alzheimer's disease. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6701–6715 (2014).
44. Scovill, J. P. A facile synthesis of thiosemicarbazides and thiosemicarbazones by the transamination of 4-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazide. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **60**, 15–19 (1991).
45. Cunha, S. & Silva, T. L. da. One-pot and catalyst-free synthesis of thiosemicarbazones via multicomponent coupling reactions. *Tetrahedron Lett.* **50**, 2090–2093 (2009).
46. Fouda, A. S., Moussa, M. N., Taha, F. I. & Elneanaa, A. I. The role of some thiosemicarbazide derivatives in the corrosion inhibition of aluminium in hydrochloric acid. *Corros. Sci.* **26**, 719–726 (1986).
47. Palaska, E., Şahin, G., Kelicen, P., Durlu, N. T. & Altinok, G. Synthesis and anti-inflammatory activity of 1-acylthiosemicarbazides, 1,3,4-oxadiazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 1,2,4-triazole-3-thiones. *Farmaco* **57**, 101–107 (2002).
48. Leite, A. C. L. *et al.* Synthesis, docking, and in vitro activity of thiosemicarbazones, aminoacyl-thiosemicarbazides and acyl-thiazolidones against *Trypanosoma cruzi*. *Bioorg. Med. Chem.* **14**, 3749–3757 (2006).
49. Pandeya, S. N., Sriram, D., Nath, G. & Declercq, E. Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide. *Eur. J. Pharm. Sci.* **9**, 25–31 (1999).
50. de Oliveira, J. F. *et al.* Synthesis of thiophene-thiosemicarbazone derivatives and evaluation of their in vitro and in vivo antitumor activities. *Eur. J. Med. Chem.* **104**, 148–156 (2015).
51. Nguyen, D. T., Le, T. H. & Bui, T. T. T. Antioxidant activities of thiosemicarbazones from substituted benzaldehydes and N-(tetra-O-acetyl- β -d-galactopyranosyl)thiosemicarbazide. *Eur. J. Med. Chem.* **60**, 199–207 (2013).
52. De Souza Fonseca, A. *et al.* Síntese e caracterização estrutural do ligante isatina-3-(N4-benziltiossemicarbazona) e do seu complexo de mercúrio(II). in *Química Nova* **33**, 1453–1456 (2010).
53. Barcelos, R. P. *et al.* Thiosemicarbazone derivate protects from AAPH and Cu²⁺-induced LDL oxidation. *Life Sci.* **89**, 20–28 (2011).
54. Barcelos, R. P. *et al.* Isatin-3-N 4-benzilthiosemicarbazone, a non-toxic thiosemicarbazone derivative, protects and reactivates rat and human cholinesterases inhibited by methamidophos in vitro and in silico. *Toxicol. Vitr.* **26**, 1030–1039 (2012).
55. Datta, S., Seth, D. K., Gangopadhyay, S., Karmakar, P. & Bhattacharya, S. Nickel complexes of some thiosemicarbazones: Synthesis, structure, catalytic properties and cytotoxicity studies. *Inorganica Chim. Acta* **392**, 118–130 (2012).

56. Kostas, I. D. *et al.* Microwave-promoted Suzuki–Miyaura cross-coupling of aryl halides with phenylboronic acid under aerobic conditions catalyzed by a new palladium complex with a thiosemicarbazone ligand. *Tetrahedron Lett.* **47**, 4403–4407 (2006).
57. Bakherad, M., Keivanloo, A., Bahramian, B. & Jajarmi, S. Copper- and solvent-free Sonogashira coupling reactions of aryl halides with terminal alkynes catalyzed by 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemi-carbazone-functionalized polystyrene resin supported Pd(II) complex under aerobic conditions. *Appl. Catal. A Gen.* **390**, 135–140 (2010).
58. Tenchiu, A. C. *et al.* Synthesis of a palladium complex with a β -d-glucopyranosyl-thiosemicarbazone and its application in the Suzuki-Miyaura coupling of aryl bromides with phenylboronic acid. *Inorganica Chim. Acta* **435**, 142–146 (2015).
59. Pandiarajan, D. & Ramesh, R. Catalytic transfer hydrogenation of ketones by ruthenium(II) cyclometallated complex containing para-chloroacetophenone thiosemicarbazone. *Inorg. Chem. Commun.* **14**, 686–689 (2011).
60. Ramachandran, R., Prakash, G., Vijayan, P., Viswanathamurthi, P. & Grzegorz Malecki, J. Synthesis of heteroleptic copper(I) complexes with phosphine-functionalized thiosemicarbazones: An efficient catalyst for regioselective N-alkylation reactions. *Inorganica Chim. Acta* **464**, 88–93 (2017).
61. Ramachandran, R., Prakash, G., Viswanathamurthi, P. & Malecki, J. G. Ruthenium(II) complexes containing phosphino hydrazone/thiosemicarbazone ligand: An efficient catalyst for regioselective N-alkylation of amine via borrowing hydrogen methodology. *Inorganica Chim. Acta* **477**, 122–129 (2018).
62. Sivadasan Chettiar, K. & Sreekumar, K. Polystyrene-supported thiosemicarbazone-transition metal complexes: synthesis and application as heterogeneous catalysts. *Polym. Int.* **48**, 455–460 (1999).
63. Pisk, J. *et al.* Charged dioxomolybdenum(VI) complexes with pyridoxal thiosemicarbazone ligands as molybdenum(V) precursors in oxygen atom transfer process and epoxidation (pre)catalysts. *Polyhedron* **33**, 441–449 (2012).
64. Islam, M. *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic activity of a polymer-supported copper(II) complex with a thiosemicarbazone ligand. *Transit. Met. Chem.* **36**, 223–230 (2011).
65. Kochem, A. *et al.* Nickel(ii) radical complexes of thiosemicarbazone ligands appended by salicylidene, aminophenol and aminothiophenol moieties. *Dalt. Trans.* **44**, 12743–12756 (2015).
66. Vijayan, P. *et al.* Nickel(ii) and copper(ii) complexes constructed with N2S2 hybrid benzamidine-thiosemicarbazone ligand: Synthesis, X-ray crystal structure, DFT, kinetic-catalytic and in vitro biological applications. *RSC Adv.* **5**, 103321–103342 (2015).
67. Pisk, J., Daran, J. C., Poli, R. & Agustin, D. Pyridoxal based ONS and ONO vanadium(V) complexes: Structural analysis and catalytic application in organic solvent free epoxidation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **403**, 52–63 (2015).

68. Salavati-Niasari, M. Host (nanocage of zeolite-Y)/guest (manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 12-membered macrocyclic Schiff-base ligand derived from thiosemicarbazide and glyoxal) nanocomposite materials: Synthesis, characterization and catalytic. *J. Mol. Catal. A Chem.* **283**, 120–128 (2008).
69. Manikandan, R. *et al.* Ruthenium(II) carbonyl complexes containing pyridoxal thiosemicarbazone and trans-bis(triphenylphosphine/arsine): Synthesis, structure and their recyclable catalysis of nitriles to amides and synthesis of imidazolines. *J. Mol. Catal. A Chem.* **398**, 312–324 (2015).
70. Mohamed Subarkhan, M. & Ramesh, R. Binuclear ruthenium(III) bis(thiosemicarbazone) complexes: Synthesis, spectral, electrochemical studies and catalytic oxidation of alcohol. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **138**, 264–270 (2015).
71. Tounsi, N. 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).
72. Dey, S. K. & Mukherjee, A. The synthesis, characterization and catecholase activity of dinuclear cobalt(ii/iii) complexes of an O-donor rich Schiff base ligand. *New J. Chem.* **38**, 4985–4995 (2014).
73. Pal, S., Chowdhury, B., Patra, M., Maji, M. & Biswas, B. Ligand centered radical pathway in catechol oxidase activity with a trinuclear zinc-based model: Synthesis, structural characterization and luminescence properties. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **144**, 148–154 (2015).
74. Sarkar, S., Sim, A., Kim, S. & Lee, H. I. Catecholase activity of a self-assembling dimeric Cu(II) complex with distant Cu(II) centers. *J. Mol. Catal. A Chem.* **410**, 149–159 (2015).
75. Santra, A. *et al.* Catechol oxidase mimetic activity of copper(I) complexes of 3,5-dimethyl pyrazole derivatives: Coordination behavior, X-ray crystallography and electrochemical study. *Polyhedron* **113**, 5–15 (2016).
76. Manna, S., Zangrando, E., Puschmann, H. & Manna, S. C. Tetranuclear Schiff base copper(II) complexes: Syntheses, crystal structure, DNA/protein binding and catecholase-like activity. *Polyhedron* **162**, 285–292 (2019).
77. Toubi, Y., Touzani, R., Radi, S. & El Kadiri, S. Synthesis, characterization and catecholase activity of copper (II) complexes with bispyrazole tri-podal Ligands. *J. Mater. Environ. Sci.* **3**, 328–341 (2012).
78. Saddik, R. *et al.* Evaluation of catalytic activity of imidazolo[1,2-a] pyridine derivatives: Oxidation of catechol. *Res. Chem. Intermed.* **38**, 2457–2470 (2012).
79. Boulemche, H. *et al.* Synthesis, X-ray crystallography, computational studies and catecholase activity of new zwitterionic Schiff base derivatives. *J. Mol. Struct.* **1178**, 606–616 (2019).

80. Boyaala, R. *et al.* Biomimetic oxidation of catechol employing complexes formed in situ with heterocyclic ligands and different copper(II) salts. *J. Iran. Chem. Soc.* **15**, 85–92 (2018).
81. Yebdri, S. *et al.* Characterizations of crystalline structure and catalytic activity of zwitterionic imidazole derivatives. *J. Mol. Struct.* **1193**, 45–52 (2019).
82. Klabunde, T., Eicken, C., Sacchettini, J. C. & Krebs, B. Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center. *Nature Structural Biology* **5**, 1084–1090 (1998).
83. Eicken, C., Krebs, B. & Sacchettini, J. C. Catechol oxidase — structure and activity. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **9**, 677–683 (1999).
84. APEX3, SAINT, and SADABS. *APEX3, SAINT, and SADABS* Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2015).
85. Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71**, 3–8 (2015).
86. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).
87. Spek, A. L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65**, 148–155 (2009).
88. Macrae, C. F. *et al.* Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 453–457 (2006).
89. TAKFAOUI, A. Arylations d'hétéroarènes par activation pallado-catalysée de liaison C-H et oxydation du catéchol par des catalyseurs préparés in-situ. (Université Mohammed Premier, 2016).
90. Johnson, K. A. & Goody, R. S. The original Michaelis constant: Translation of the 1913 Michaelis-Menten Paper. *Biochemistry* **50**, 8264–8269 (2011).
91. Johnson, K. A. & Goody, R. S. The original Michaelis constant: Translation of the 1913 Michaelis-Menten Paper. *Biochemistry* **50**, 8264–8269 (2011).
92. Walter, N. G. Michaelis-Menten is dead, long live Michaelis-Menten! *Nature Chemical Biology* **2**, 66–67 (2006).
93. Lineweaver, H. & Burk, D. The Determination of Enzyme Dissociation Constants. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 658–666 (1934).
94. Eadie, G. the Inhibition of Cholinesterase By Physostigmine and Prostigmine. *J. Biol. Chem.* **146**, 85–93 (1942).
95. Dixon, M. & Webb, E. C. Non-inverted versus inverted plots in enzyme kinetics. *Nature* **184**, 1298 (1959).
96. Weinman, S. & Méhul, P. *Toute la biochimie. Toute la biochimie* (DUNOD, 2004).

97. Ayad, M. I. Synthesis, characterization and catechol oxidase biomimetic catalytic activity of cobalt(II) and copper(II) complexes containing N₂O₂ donor sets of imine ligands. *Arab. J. Chem.* **9**, S1297–S1306 (2016).
98. Lente, G. *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology*. (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/978-3-319-15482-4
99. Tian, Y. P. *et al.* Synthesis, Crystal Structure, and Second-Order Optical Nonlinearity of Bis(2-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone)cadmium Halides (CdL₂X₂; X = Br, I). *Inorg. Chem.* **36**, 1247–1252 (1997).
100. Altomare, A. *et al.* SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 115–119 (1999).
101. Herbst-Irmer, R. & Sheldrick, G. M. Refinement of Twinned Structures with SHELXL97. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **54**, 443–449 (1998).
102. Beraldo, H., Lima, R., Teixeira, L. R., Moura, A. A. & West, D. X. Crystal structures and IR, NMR and UV spectra of 4-formyl- and 4-acetylpyridine N(4)-methyl- and N(4)-ethylthiosemicarbazones. *J. Mol. Struct.* **559**, 99–106 (2001).
103. Mendes, I. C. *et al.* Structural and spectral studies of thiosemicarbazones derived from 3- and 4-formylpyridine and 3- and 4-acetylpyridine. *J. Mol. Struct.* **559**, 355–360 (2001).
104. Wu De-Hong, He, C., Duan, C. Y. & You, X. Z. Terephthalaldehyde bis(thiosemicarbazone) bis(dimethylformamide) solvate. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **56**, 1336–1337 (2000).
105. Zhu, J. *et al.* Hydrogen-Bonding-Induced Planar, Rigid, and Zigzag Oligoanthranilamides. Synthesis, Characterization, and Self-Assembly of a Metallocyclophane. *J. Org. Chem.* **69**, 6221–6227 (2004).
106. Houari, B., Louhibi, S., Boukli-Hacene, L., Roisnel, T. & Taleb, M. (E)-2-[(1H-Imidazol-4-yl)methylidene]hydrazinecarbothioamide monohydrate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **69**, o1469–o1469 (2013).
107. Soroceanu, A. *et al.* Copper(II) Complexes with Schiff Bases Containing a Disiloxane Unit: Synthesis, Structure, Bonding Features and Catalytic Activity for Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1458–1474 (2013).
108. Bhattacharyya, S. *et al.* Syntheses, structure and properties of cobalt-(II) and -(III) complexes of pentadentate N₄S ligands with appended pyrazolyl groups: evidence for cobalt(II)-dioxygen reversible binding. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 4677–4682 (2000). doi:10.1039/b005906o
109. Laurie, S. H. & Pratt, D. E. A spectroscopic study of nickel(II)-bovine serum albumin binding and reactivity. *J. Inorg. Biochem.* **28**, 431–439 (1986).

110. Pattanayak, P. *et al.* Synthesis, crystal structures, spectral studies and reactivity of square planar copper(II) complexes containing Schiff base ligand. *J. Coord. Chem.* **66**, 568–579 (2013).
111. Singh, W. M. *et al.* Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production in Aqueous Solution by a Molecular Cobalt Complex. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 5941–5944 (2012).
112. Talukder, P., Datta, A., Mitra, S. & Rosair, G. Square planar complexes of Cu(II) with an N2O donor set of a new Schiff base ligand: Synthesis and structural aspects. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **59**, 655–660 (2004).
113. Zhou, J. L. *et al.* Deprotonation or protonation: The coordination properties, crystal structures and spectra of cobalt (II) complex with 1-(2-pyridylazo)-2-acenaphthequinol ligand. *J. Mol. Struct.* **1134**, 63–66 (2017).
114. Paixão, D. A. *et al.* Crystal structure of two new polymeric copper(II) complexes active against Trypanosoma cruzi. *J. Saudi Chem. Soc.* **22**, 809–815 (2018).
115. Lee, B.-W., Sik Min, K. & Doh, M.-K. Copper(II) complexes with novel chiral amidate ligands. *Inorg. Chem. Commun.* **5**, 163–165 (2002).
116. Chiari, B. *et al.* New pentanuclear mixed valence Co(II)-Co(III) complexes of 'short' salen homologues. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 4672–4677 (2002). doi:10.1039/B206221F
117. Mouadili, A., Attayibat, A., Kadiri, S. El, Radi, S. & Touzani, R. Catecholase activity investigations using in situ copper complexes with pyrazole and pyridine based ligands. *Appl. Catal. A Gen.* **454**, 93–99 (2013).
118. Boussalah, N., Touzani, R., Bouabdallah, I., Kadiri, S. El & Ghalem, S. Synthesis, structure and catalytic properties of tripodal amino-acid derivatized pyrazole-based ligands. *J. Mol. Catal. A Chem.* **306**, 113–117 (2009).
119. Bouabdallah, I., Touzani, R., Zidane, I. & Ramdani, A. Effect of two isomeric tetrapyrazolyl ligands on the catalytic oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol. *J. Iran. Chem. Soc.* **4**, 299–303 (2007).
120. Rüegg, C. & Lerch, K. Cobalt Tyrosinase: Replacement of the Binuclear Copper of Neurospora Tyrosinase by Cobalt. *Biochemistry* **20**, 1256–1262 (1981).
121. Skotland, T. & Flatmark, T. The copper-enzyme dopamine β -monooxygenase: studies on the ability of several metals to inhibit the enzyme activity and to replace the copper. *J. Inorg. Biochem.* **20**, 61–68 (1984).
122. Bleijlevens, B., Shivarattan, T., Sedgwick, B., Rigby, S. E. J. & Matthews, S. J. Replacement of non-heme Fe(II) with Cu(II) in the α -ketoglutarate dependent DNA repair enzyme AlkB: Spectroscopic characterization of the active site. *J. Inorg. Biochem.* **101**, 1043–1048 (2007).
123. Emara, A. A. A., Ali, A. M., El-Asmy, A. F. & Ragab, E.-S. M. Investigation of the oxygen affinity of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with some tetradentate Schiff bases. *J. Saudi Chem. Soc.* **18**, 762–773 (2014).

124. Modak, R., Sikdar, Y., Mandal, S. & Goswami, S. Syntheses, crystal structures and catecholase activity of new dinuclear and cyclic trinuclear mixed valence cobalt (II, III) complexes. *Inorg. Chem. Commun.* **37**, 193–196 (2013).

ملخص

الهدف من عمل هذه الأطروحة هو تحضير محفزات جديدة ، لهذا قمنا بتوليف أربعة سندات من عائلة ثيوسوميكاربازون. و مركباتها التناسقية المولفة في الموقع مع المعادن الانتقالية: النحاس (II) والكوبالت (II) والنيكل (II). تم اختيار السندات سابقة الذكر من اجل مواقعها المانحة التي هي قادرة على تكوين مركبات تناسقية. أظهرت النتائج أن جميع المركبات التناسقية لها نشاط تحفيزي فيما يتعلق بأكسدة الكاتيكول، مع وجود اختلاف في الكفاءة التحفيزية وأيضًا في أنموذج حركية التفاعل . تتبع اغلب المركبات التناسقية الأنموذج البسيط لميكايليس-مانتان ، في حين تتبع بعضها أنموذج التثبيط بواسطة التشبع من الركيزة. يجب أن نذكر أنه على حد علمنا ، نحن أول من يصف سلوك التثبيط بواسطة التشبع من الركيزة مع المركبات الكيميائية المولفة مخبريا بدلاً من الأنزيمات الطبيعية.

كلمات مفتاحية: ثيوسوميكاربازون، سند، الكاتيكول، تحفيز، مركب تناسقي، في الموضوع

Abstract

The objective of the work of this thesis is the preparation of new biomimetic catalysts, for this we have synthesized four thiosemicarbazone ligands, and their in situ complexes with copper (II), cobalt (II) and nickel (II). The choice of ligands was made because of their donor sites capable of forming complexes. The results revealed that all the complexes have catalytic activity towards the oxidation of 3,5-DTBC with a difference in efficiency and kinetic model. Some complexes adhere to the simple Michaelis-Menten model, while others adhere to the model of inhibition by excess of substrate. To our knowledge we are the first to report this behavior accruing with synthetic models rather than with natural enzymes.

Keywords : Thiosemicarbazone, Ligand, 3,5-DTBC, Catechol, Catalysis, Complexes, In situ

Résumé

L'objectif du travail de cette thèse est la préparation de nouveaux catalyseurs biomimétiques, pour cela, nous avons synthétisé quatre ligands dérivés de la thiosemicarbazone. et leurs complexes in situ avec le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II). Le choix des ligands synthétisés a été effectué pour leurs structurés possédants des sites donneurs susceptible de former des complexes. Les résultats ont révélé que tous les complexes ont une activité catalytique vis-à-vis de de l'oxydation du 3,5-DTBC avec une différence de comportement. Certains complexes adhèrent au simple modèle de Michaelis-Menten, alors que d'autres adhèrent à l'inhibition par excès de substrat qui à notre connaissance, nous sommes les premiers à signaler ce comportement avec des modèles synthétiques plutôt qu'avec des enzymes naturels.

Mots-clés: Thiosemicarbazone, Ligand, 3,5-DTBC, Catechol, Catalyse, Complexes, in situ