

REPUBLIQUE ALGERIENNE MOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI –FACULTE DES SCIENCES –DEPARTEMENT DE
CHIMIE –CONSTANTINE

N° d'ordre :
Série :

Mémoire
Présenté devant

L'UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

Pour l'obtention du grade de

MAGISTER

Spécialité : Chimie Organique

Présenté par Mme :
KHEBBAB LEILA

Etude électrochimique de dérivés de l'acide
2-nitrophenyl sulfonyl acétique

Soutenu le : 20 / 04 / 2010

Membres du Jury :

Mr. Brahim KEBABI

Professeur à l'université Mentouri de Constantine.

Mr. Chabane MOUATS

Professeur à l'université Mentouri de Constantine.

Mr. Abdelkrim HAOUAM

Professeur à l'université Mentouri de Constantine.

Mr. Amar MENNOUR

Professeur à l'université Mentouri de Constantine

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

#

AVANT PROPOS

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie Moléculaire, du contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-Chimiques du département de Chimie, sous la direction de Monsieur C. MOUATS, Professeur à l'Université Mentouri de CONSTANTINE. Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon maître le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail et pour la bienveillance dont il a constamment fait preuve à mon égard.

Je remercie très vivement Monsieur B.KEBABI, professeur au département de chimie à l'université Mentouri de CONSTANTINE, d'avoir accepté la présidence du jury et de s'intéresser à nos recherches. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements et ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur H.HAOUAM, professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il nous fait de juger notre travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes très vifs remerciements pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie également Monsieur A.MENNOUR, Professeur à l'université Mentouri de CONSTANTINE, d'avoir accepté de juger ce travail et le prie de croire en ma sincère gratitude.

Je tiens à adresser mes remerciements à toutes mes collègues du tronc commun pour leur soutien moral. Que toute personne, ayant participé à la réalisation de ce travail, trouve ici ma sincère gratitude.

Sommaire

Introduction générale	3
BIBLIOGRAPHIE	6

Première partie

Etude bibliographique

Chapitre I : Techniques d'études utilisées

A-Techniques d'analyse :

I-1- Introduction.....	8
I-2- Polarographie.....	8
I-2-1-Principe.....	8
I-2-2-Facteurs influençant les potentiels de demi- vague $E^{1/2}$	10
I-2-3-La cellule de polarographie	11
I-2-4-Application du potentiel et appareillage	12
I-2-5-Domaine d'électroactivité.....	13
I-2-6-Limites de la polarographie classique.....	15
I-3- Voltampérométrie.....	15
I-3-1- Principe de la voltampérométrie.....	15
I-3-2-Système rapide.....	17
I-3-3-Système lent.....	18
I-3-4-Système quasi-rapide.....	18
I-3-5-Les composants des techniques voltammétriques.....	19
I-4-Electrolyse préparative et coulométrie.....	21
I-4-1-Introduction	21
I-4-2-Les lois de l'électrolyse.....	22
I-4-3-L'électrolyse à potentiel contrôlé	22
I-4-4-Principe de l'électrolyse à potentiel contrôlé.....	23
I-4-5-La cellule d'électrolyse	23
I-4-6-facteurs susceptibles d'influencer les conditions de l'électrolyse.....	24
I-4-7-Composants d'une cellule d'électrolyse	24

B-Techniques instrumentales d'identification

a)-Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	25
b)-Spectroscopie Infra-rouge.....	25

BIBLIOGRAPHIE	27
----------------------------	----

Chapitre II : Etude bibliographique des dérivés nitrés

II-INTRODUCTION.....	29
II-1-Réactions électrochimiques et mécanismes	30
II-1-2-Mécanismes cinétiques	30
II-1-3-Autres mécanismes	32
II-2- Les aryls sulfones.....	33
II-3- Electroréduction des composés nitrés aromatiques	35
II-3-1-Cycle à cinq chaînons.....	36
II-3-2-cycles à six chaînons	37

II-4-Réduction chimique des dérivés du 2 – nitrophénylsulfonyl.....	39
II-5-Intérêt biologique de la benzothiazine.....	40
BIBLIOGRAPHIE.....	42

Deuxième partie

Etude expérimentale

Chapitre III: Protocole de préparation des produits de départ.

III-1- Acide 2-Nitrophényl sulfonyl acétique.....	45
III-2- Ester 2-nitrophényl sulfonyl acétate d'éthyle.....	47
III-3- Phénacyl 2-nitrophényl sulfone.....	49
III-4- 2- nitrophényl sulfonyl acétonitrile.....	51
BIBLIOGRAPHIE.....	53

ChapitreIV: Electroréduction des composés

IV-1-Conditions expérimentales	55
IV-2- Etude électrochimique des composés.....	56
IV -2-1- Acide 2-nitrophényl sulfonyl acétique.....	56
IV-2-1-1-Etude polarographique.....	56
IV-2-1-2-Etude voltammétrique.....	57
IV-2-1-3- Réductions préparatives.....	60
IV-2-1-4-Caractéristiques des produits isolés	69
IV-2-2-Ester 2- nitrophényl sulfonyl acétate d'éthyle.....	71
IV-2-2-1-Etude polarographique.....	71
IV-2-2-2-Etude voltammétrique.....	73
IV-2-2-3- Electrolyses préparatives	75
IV-2-2-4-Caractéristiques des produits isolés.....	81
IV-2-3- Phenacyl 2– nitrophényl sulfone.....	83
IV-2-3-1-Etude polarographique.....	83
IV-2-3-2-Etude voltammétrique.....	85
IV-2-3-3-Réductions préparatives.....	86
IV-2-3-4-Caractéristiques des produits isolés.....	88
IV-2-4- 2-nitrophenylsulfonyl acétonitrile.....	90
IV-2-4-1-Etude polarographique.....	90
IV-2-4-2-Etude voltammétrique.....	92
IV-2-4-3- Réductions préparatives	94
IV-2-4-4-Caractéristiques du produit isolé.....	94
BIBLIOGRAPHIE.....	96

Conclusion générale.....	98
---------------------------------	-----------

Résumés

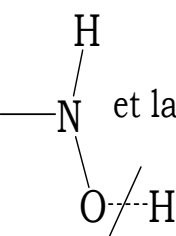
Introduction Générale

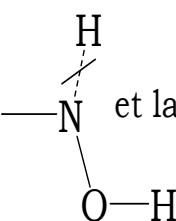
Introduction générale

La préparation d'hétérocycles azotés par réduction chimique de nitrobenzènes a fait l'objet de nombreux travaux [1,2].

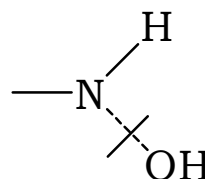
Cependant, si l'obtention du produit de cyclisation de l'aniline est généralement aisée, il n'en est pas de même en ce qui concerne le produit de cyclisation de la phénylhydroxylamine, les réductions chimiques ne sont pas toujours sélectives [2] et conduisent souvent à des mélanges.

La réduction à potentiel contrôlé de nitrobenzènes ortho substitués conduit à un nombre intéressant d'hétérocycles azotés, par le fait de la cyclisation du groupement hydroxylamine suite à l'attaque susceptible sur un substituant ortho convenablement polarisé (de type carboxyle, carbonyle, nitrile...) [3,4].

L'attaque par l'oxygène entraîne une coupure  et la formation d'une liaison C

L'attaque par l'azote entraîne une coupure  et la formation d'une liaison C

La protonation d'une hydroxylamine peut aussi conduire, après déshydratation, à un centre électrophile $-N^+-H$. Il existe donc une troisième possibilité de cyclisation correspondant encore à la formation d'une liaison C-N, mais cette fois après la coupure :



De nombreux travaux et études de synthèse d'hétérocycles azotés ont été réalisés par électroréduction de nitrobenzènes convenablement substitués en position ortho [3.4].

C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail, nous avons envisagé l'électrosynthèse des dérivés de la benzothiazine -1.1- dioxyde à partir de composés o- nitrophényl sulfonyl mono fonctionnalisés.

Le manuscrit présent est divisé en deux parties :

La première partie comprend deux chapitres, la première porte sur l'étude bibliographique des techniques électrochimiques que nous avons utilisées dans notre travail.

Dans le deuxième chapitre nous avons rappelé le comportement électrochimique des dérivés aromatiques nitrés.

Dans la seconde partie (partie expérimentale), nous avons détaillé dans le chapitre trois la synthèse des produits de départ. Dans le chapitre quatre nous avons étudié le comportement électrochimique de nos composés ainsi que leur électroréduction et les caractéristiques des produits isolés.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P.PRESTON et G.TENNAT, Chem., Rev, **72**(6), 627(1972).

[2]A.R.KATAITZKY et .M.LAGOSKI, Chemistry of heterocyclic N-oxides, Academic Press, New York, 81(1971).

[3]H.LUND dans <<Organic Electrochemistry>>, édité par M.M.BAIZER, MARCEL DEKKER, New York, 6ème édition, p107 (1998).

[4] A.TALLEC, L'actualité Chimique, **7**(1977).

Chapitre I

Techniques d'étude utilisées

A-Techniques d'analyse

I-1-Introduction :

L'électrochimie est l'étude des réactions redox associées à des réactions d'échanges d'énergie, sous forme de travail électrique.

Cette discipline a diverses applications dans le domaine de la chimie organique, physique et inorganique, elle repose sur plusieurs techniques, qui sont essentiellement :

La polarographie, la voltammétrie, l'électrolyse et la coulométrie.

I-2- Polarographie :

La polarographie, ainsi nommée par son inventaire nobélisé **Jaroslav Heyrovsky** est une méthode d'analyse réservée à l'étude des oxydations et des réductions des espèces sur une électrode à goutte tombante de mercure [1], dont on fait varier le potentiel proportionnellement d'une manière lente par rapport à une électrode de référence [2].

Le champ d'application de la polarographie a d'abord été celui de la chimie des solutions aqueuses de cations métalliques, parfois complexés. Rapidement, il est apparu que de nombreuses molécules organiques étaient électroréductibles, telles que les sucres, certains aldéhydes, les composés nitrés,, non seulement dans l'eau mais aussi dans un grand nombre de solvants dont les plus utilisés sont le diméthylformamide, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde .

Tandis que d'autres, comme l'acide fluorhydrique anhydre ou l'ammoniac liquide restent d'un emploi délicat.

I -2-1-Principe :

Il consiste à enregistrer les courbes de polarisation (I-E) d'une substance sur une électrode de mercure, c'est une méthode de microélectrolyse [3].

La courbe représentant la variation du courant en fonction des potentiels appliqués entre les électrodes représente « le polarogramme ».

Le polarogramme permet de déterminer les grandeurs caractéristiques de la

méthode qui sont :

-L'intensité limite I_L

-Le potentiel de demi- vague $E_{1/2}$

* L'allure générale d'un polarogramme se trouve dans la figure1:

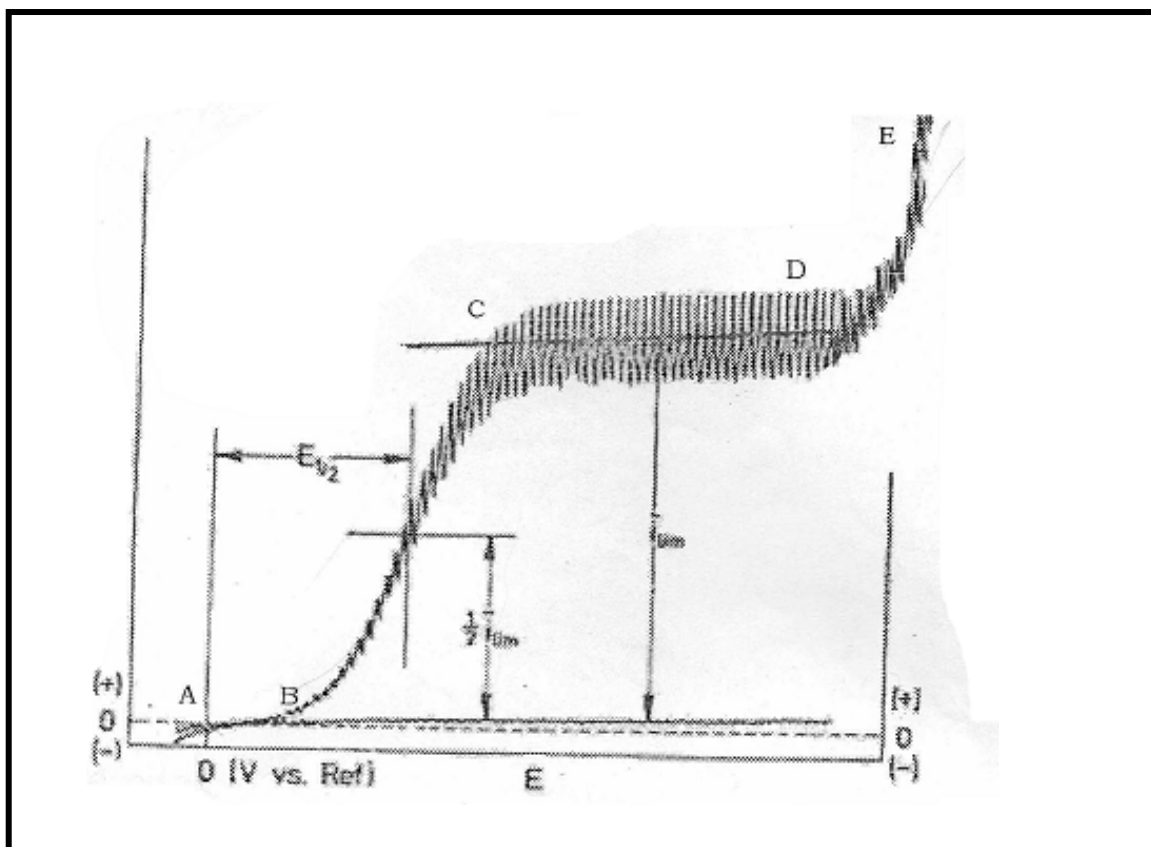


Fig-1-: Allure générale d'un polarogramme

La portion A-B : on n'enregistre pas de valeur concernant le courant car le potentiel n'est pas assez négatif (l'intensité du courant est faible $< 1\mu A$).

La portion B-C : l'intensité du courant croît et elle est limitée par la vitesse du transfert de charge.

La portion C-D : dans cette partie la vitesse de réduction est limitée par la diffusion du substrat d'où on observe un courant i_l qui est proportionnel à la concentration de la substance électroactive ainsi qu'au nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'électrode.

La portion D-E : l'intensité du courant croît très fortement sans atteindre de limite, cette partie représente la décharge.

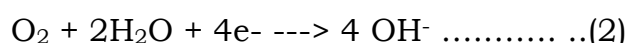
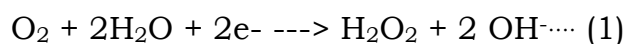
Remarques :

- ❖ La variation périodique de la surface des gouttes de mercure entraîne sur le polarogramme des vibrations (oscillations) du courant.
- ❖ Le domaine de variation du potentiel varie de 1.5 à 3 volts.
- ❖ L'intensité du courant varie selon la concentration.

I-2-2- Facteurs influençant les potentiels de demi- vague $E_{1/2}$:

I-2-2-1-Influence de l'oxygène dissous

L'oxygène dissous, réductible à l'électrode à gouttes de mercure, donne 2 paliers bien distincts correspondant à la réduction de cet élément en 2 étapes selon le processus suivant :



Ceci présente en polarographie un inconvénient sérieux et il est donc nécessaire d'éliminer l'oxygène dissous par barbotage d'azote.

Pendant l'enregistrement, on conservera une atmosphère d'azote au-dessus de la solution.

Toutes les mesures suivantes seront effectuées après barbotage et sous atmosphère d'azote [4].

I-2-2-2- Maximum polarographique :

Très souvent, il apparaît un maximum de courant au début du palier de diffusion qui est gênant pour étudier la vague de réduction.

- ❖ On peut éliminer ce maximum par addition, dans la solution, de petites quantités de substances tensio-actives qui sont absorbées à la surface de l'électrode, comme la gélatine ou le rouge neutre [5].

Remarques :

- ❖ Si le pic d'adsorption subsiste, il faut rajouter quelques gouttes de gélatine.
- ❖ Toutes les mesures seront effectuées en présence de la même quantité de gélatine.

I-2-3-La cellule de polarographie:

La solution à étudier contient une ou plusieurs espèces électro actives à une électrode de mercure dont les concentrations sont inférieures à 10^{-3} M.

I-2-3-1- Electrolytes supports :

Le rôle des électrolytes support est

- D'assurer une bonne conductivité de la solution,
- rendre négligeable le courant de migration des espèces électroactives,
- forme un environnement ionique constant avec la solution à étudier.

I-2-3-2- Electrodes:

- **Une électrode de référence** : c'est une électrode qui possède un potentiel constant, cette électrode est impolarisable (son potentiel est indépendant de l'intensité du courant qui la traverse)

L'électrode de référence que nous avons utilisé est l'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ ($E=241\text{mV}$)

- **Une électrode auxiliaire (anode)** : assure le passage du courant, elle est impolarisable, usuellement en platine et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.
- **Une électrode de travail (cathode)**:c'est l'électrode à goutte tombante de mercure, elle représente le cœur de la polarographie, elle est constituée par un capillaire de faible diamètre (0,2 à 0,5 mm) alimenté par une colonne de mercure, c'est l'électrode la plus couramment utilisée en polarographie, ceci pour différentes raisons :

- Le renouvellement constant de la surface permet d'obtenir des courbes reproductibles du fait de l'élimination totale de la substance déposée.
- Le domaine d'utilisation est très étendu en réduction du fait de la surtension de l'hydrogène (ce qui offre la possibilité d'étudier à des fins analytiques des réactions difficiles à réaliser sur d'autres électrodes).
- L'écoulement régulier du métal qui permet d'obtenir des gouttes reproductibles.
- Le courant est sensible à des phénomènes superficiels.

Remarque :

- Il est fréquent de distinguer l'électrode à goutte de mercure croissante EGMC et l'électrode à goutte de mercure pendante EGMP. En effet, si dans les deux cas la nature de l'électrode est la même, l'utilisation est différente. L'EGMC est seule employée en polarographie classique, alors que l'EGMP sert aux études en polarographie à balayage linéaire et en analyse par redissolution [1].

I-2-4-Application du potentiel et appareillage :

Le potentiel appliqué à l'électrode indicatrice E_{ind} est fourni par un potentiostat conçu pour le désormais classique montage à trois électrodes. La description du fonctionnement d'un tel potentiostat est simple [6]. Le courant ne circule qu'entre les électrodes indicatrice et auxiliaire.

La tension appliquée entre les électrodes indicatrice et de référence est de :

$$E_{ind} - E_{ref} = E_i \pm vt$$

E_{ref} : potentiel de l'électrode de référence,

v : vitesse de balayage des potentiels.

Le signe+ ou - indique que le balayage peut se faire dans le sens anodique

($v > 0$) ou cathodique ($v < 0$) à partir d'un potentiel initial E_i négatif ou positif.

Remarque :

En polarographie, le cas le plus général est celui d'un balayage des potentiels

vers les valeurs progressivement plus négatives.

On représente dans la figure 2 le schéma d'un appareil élémentaire.

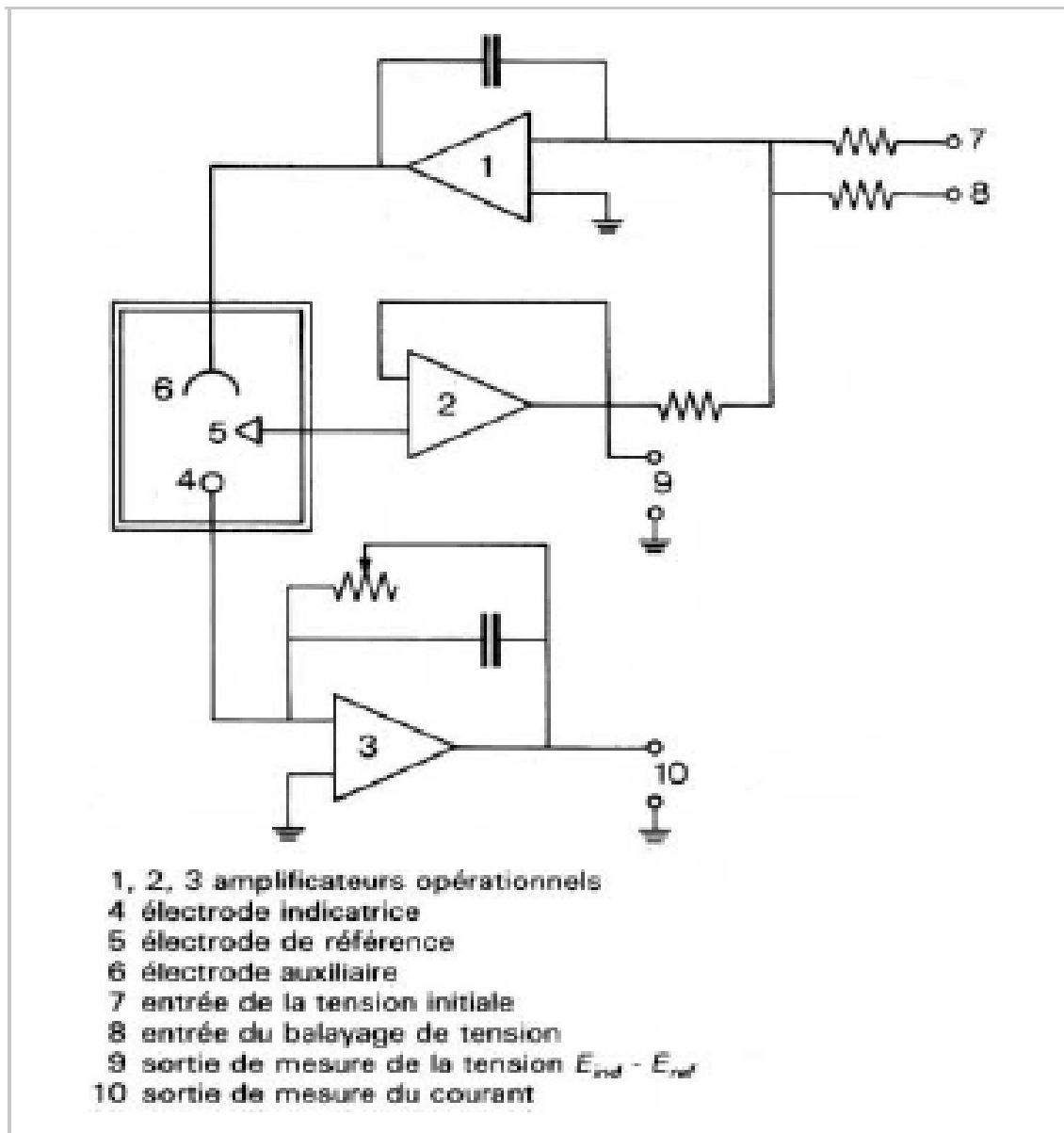


Fig-2- : schéma d'un appareil élémentaire de polarographie.

I-2-5-Domaine d'électroactivité :

Le domaine d'électroactivité est, par définition, la zone de potentiel dans laquelle l'électrode en présence seulement du solvant et de l'électrolyte support

ne donne aucun courant, quelque soit le potentiel appliqué pris dans cette zone.

Dans les conditions polarographiques, il y a toujours un faible courant résiduel, les limites observées sont un peu plus anodiques d'environ 0,1 V si les concentrations en ions halogénures sont inférieures à 10^{-1} mol.L⁻¹.

En règle générale, on adopte la valeur approximative du potentiel qui correspond à l'oxydation ou à la réduction du solvant, ou de l'électrode.

La précision sur ces potentiels est, en fait, de peu d'importance.

La limitation de l'électrode à gouttes de mercure est beaucoup plus intéressante du côté cathodique. En effet, en milieu neutre ou basique et avec un électrolyte support convenablement choisi (Li⁺, K⁺, cation tétraalkylammonium R₄N⁺, etc.), l'électrode peut explorer les potentiels négatifs jusqu'à environ - 2,1 V/ECS, en milieu aqueux. Pour les solvants organiques, il est possible d'atteindre des valeurs encore plus négatives, comme c'est indiqué dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Limites cathodiques d'utilisation de certains solvants avec l'électrode à gouttes de mercure [7].

Solvant	Électrode de référence (1)	Électrolyte support (2)	Limite (V/électrode de référence)
Eau	ECS	KCl	- 2,1
Eau	ECS	PTBA	- 2,7
Méthanol	ECS	PTBA	- 2,5
Acide acétique	ECS	PTEA	- 1,7
Acétonitrile	Ag/AgCl	LiClO ₄	- 3,5
Diméthylformamide	ECS	PTEA	- 3,3
Diméthylsulfoxyde	ECS	PTEA	- 2,8
Nitrométhane	ECS	LiClO ₄	- 1,2
Tétrahydrofurane	Ag/AgCl	LiClO ₄	- 3,6
Chlorure de méthylène	ECS	PTBA	- 1,7

(1) ECS : électrode au calomel, saturée en KCl.
(2) PTBA : perchlorate de tétrabutylammonium.
PTEA : perchlorate de tétraéthylammonium.

I-2-6- Limites de la polarographie classique

- Sensibilité
- La polarographie classique est limitée vers les faibles concentrations de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} M.
- Pouvoir de séparation
 - Pour que deux vagues polarographiques soient dissociables, il faut que la différence entre les potentiels de demi-vague soit supérieure de 100 à 200 mV.

I-3- La voltampérométrie :

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution [8].

Les différentes techniques voltammétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E = f(t)$ est imposé et le signal $i = f(E)$ est mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport i_f/i_c afin d'augmenter la sensibilité.

La technique voltammétrique la plus fréquemment utilisée actuellement est : la voltammétrie cyclique.

La voltammétrie cyclique est un type particulier de mesure électrochimique, dans cette technique l'électrode à goutte de mercure tombante est remplacée par une électrode à goutte fixe, dont on fait varier rapidement le potentiel [2].

I-3-1- Principe de la voltampérométrie :

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation [9].

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltamogrammes. (figure3)

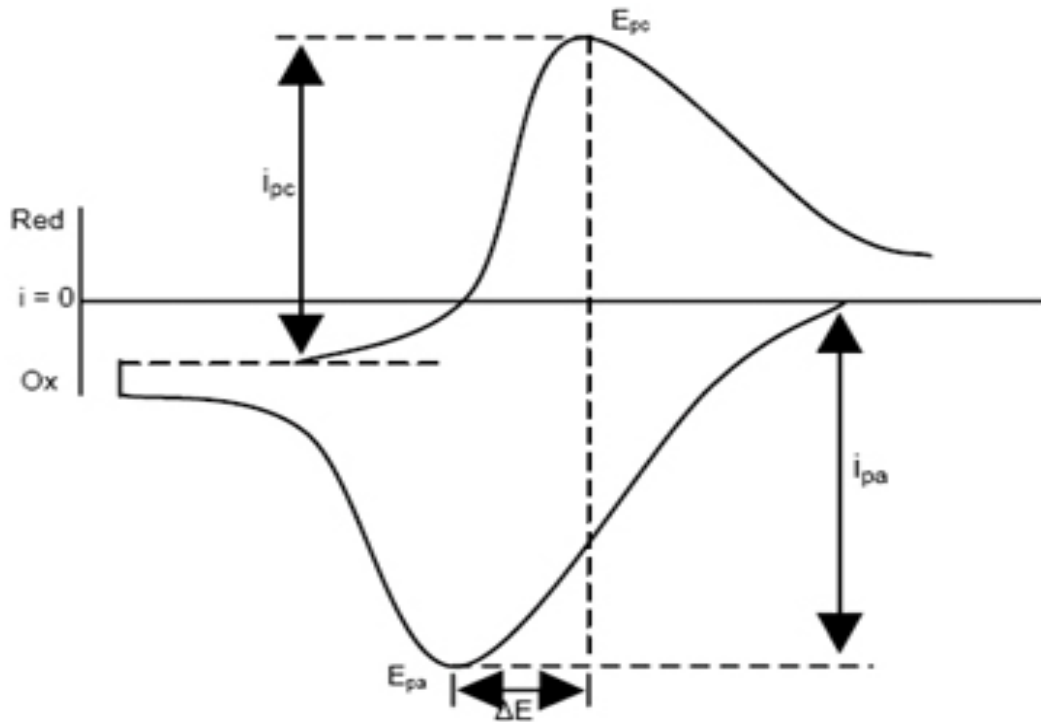


Fig-3-: Aspect général d'un voltampérogramme.

Les coordonnées (E_p , i_p) du pic de voltammétrie donnent des indications sur :

- Le mécanisme de la réaction électrochimique
- La concentration des espèces

La courbe enregistrée lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique présente l'allure d'un pic et non d'une vague.

L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution.

En effet, arrivée à une valeur de potentiel E_p , pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon $t_{1/2}$ car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode.

Afin d'analyser les caractéristiques expérimentales obtenues sur nos systèmes, nous rappellerons simplement les expressions donnant les courants en régime de diffusion pure dans les trois cas possibles que nous pouvons rencontrer suivant les conditions opératoires adoptées : systèmes rapide, lent et quasi-rapide.

I-3-2-Système rapide

Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes.

$$j = -n.F.c_{Ox}^{sol} \cdot (\pi.D_{Ox})^{1/2} \left(\frac{n.F}{R.T} \cdot v\right)^{1/2} \cdot \chi(\sigma.t) \quad (3)$$

La densité de courant j sera exprimée en A/cm² si D est exprimé en cm²/s, v en V/s et la concentration c en mol/cm³, à 25°C, $\chi(\sigma.t)$ est une fonction de E , D est exprimé en cm²/s.

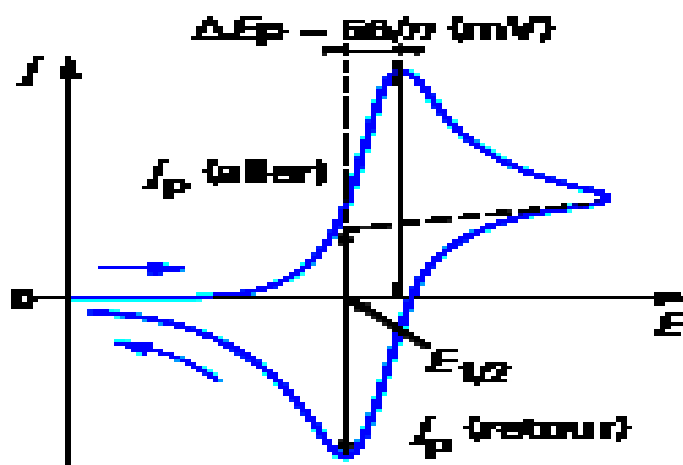


Fig-4-: Allure d'un voltampérogramme cas d'un Système rapide

I-3-3-Système lent

Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer et si le système est vraiment lent, on peut prendre l'approximation de Tafel. , après intégration nous obtenons l'équation suivante:

$$j = -n.F.c_{Ox}^{sol} . (\pi.D_{Ox})^{1/2} \left(\frac{\alpha.n.F}{R.T} . v\right)^{1/2} . \chi\left(\frac{\alpha.n.F}{R.T} \sigma.t\right) \quad (4)$$

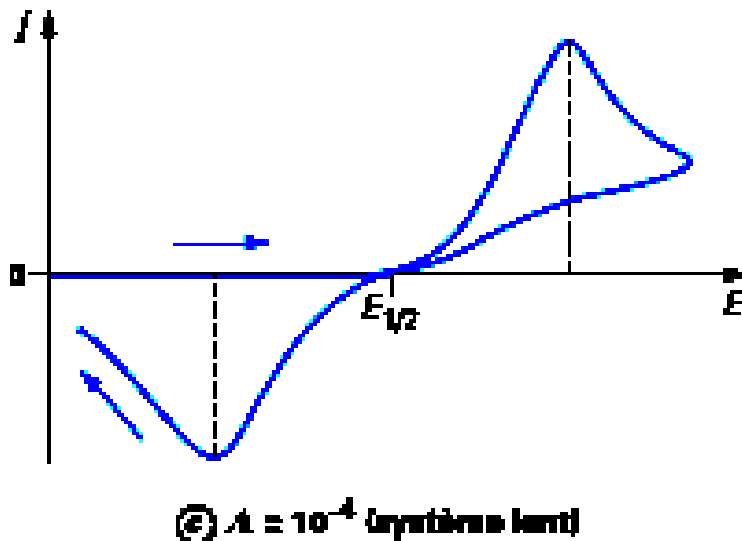


Figure-5 : Allure d'un voltampérogramme cyclique cas d'un système lent

I-3-4-Système quasi-rapide

Dans le cas d'un système quasi-rapide, il est nécessaire de prendre en compte la relation inverse et donc de prendre en compte la relation de

Butler-Volmer complète. Les développements théoriques ont été développés par plusieurs auteurs [10, 11].

Rappelons que le courant est donné par la relation

$$j = -n.F.c_{Ox}^{sol} . D_{Ox}^{1/2} . \left(\frac{n.F}{R.T} . v \right)^{1/2} . \psi(E) \quad (5)$$

Où ψ est une fonction tabulée pour différentes valeurs de $(E - E_{1/2})$.

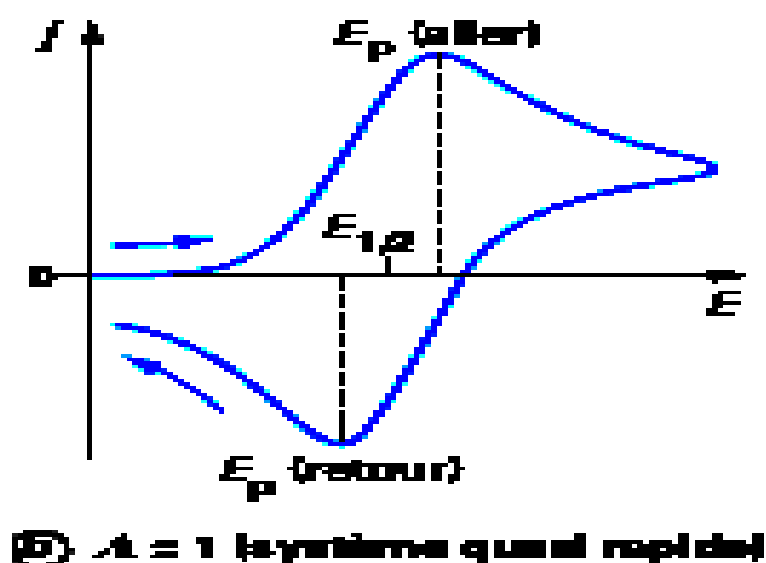


Fig-6- : allure d'un voltampéromètre cas d'un système quasi-rapide

I-3-5-Composants des techniques voltammétriques :

Les unités de base d'un analyseur voltammétrique sont :

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

Les trois électrodes sont:

- une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice).
- une électrode de référence.
- une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).

- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

I-3-5-1-Les électrodes :

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le coeur de tout système voltammétrique

. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltamétrie sont :

- Les électrodes de Hg sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendante (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode) ; électrode Hg (MFE: Mercury Film Electrode).
- Les électrodes solides, formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, ou de carbone vitreux.
-
- Dans la figure 7 nous présenterons le schéma d'un appareil élémentaire de voltamétrie

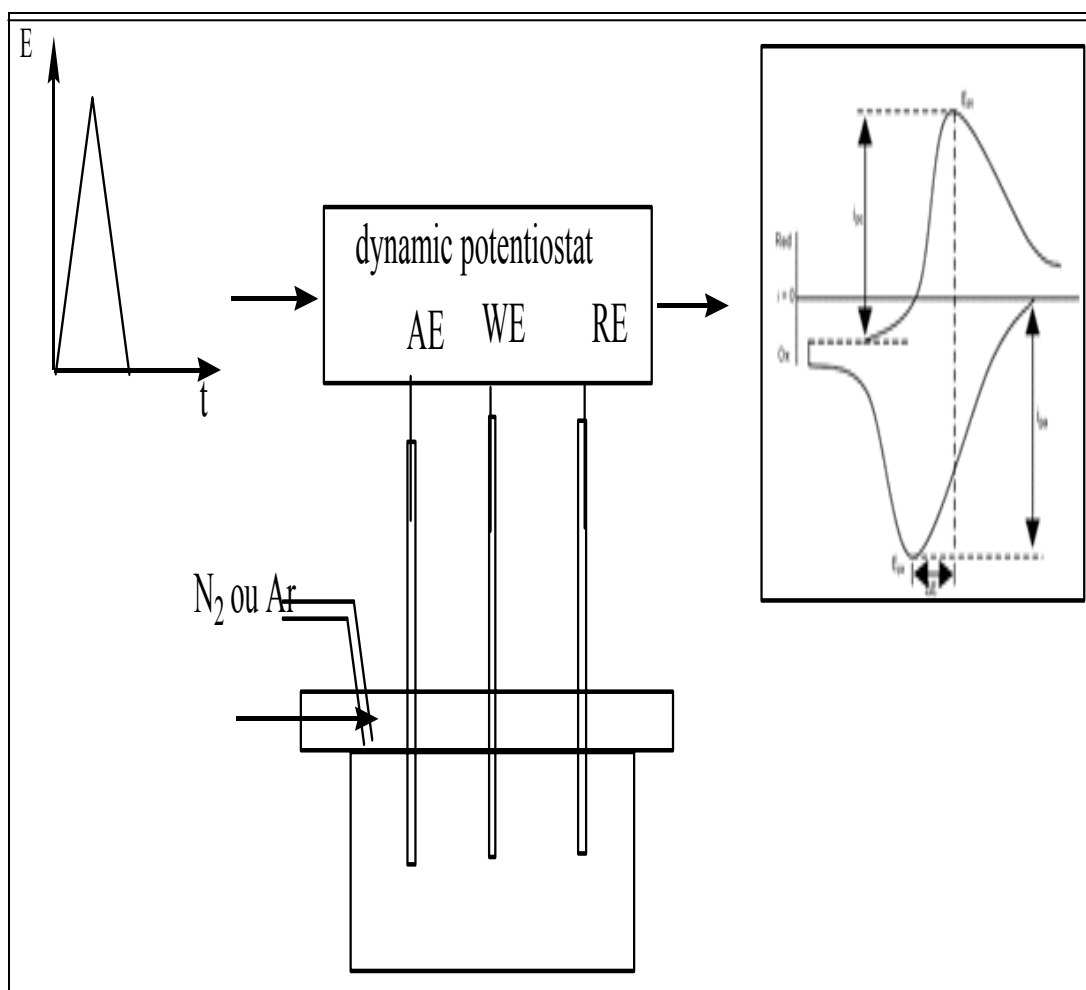


Fig-7- : appareil élémentaire de voltammétrie [9].

I-4-Electrolyse préparative et coulométrie :

I-4-1-Introduction

La réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans la cellule d'électrolyse est endo énergétique (c'est-à-dire qu'elle absorbe de l'énergie) et nécessite donc l'utilisation d'un générateur de courant électrique. L'électrolyse est localisée à la surface des électrodes : à l'anode se produit l'oxydation du réducteur le plus fort présent dans la solution ; à la cathode se produit la réduction de l'oxydant le plus fort présent dans la solution.

En fonction de la composition de la solution à électrolyser, on observera au voisinage de l'anode soit l'oxydation des anions de l'électrolyte, soit l'oxydation de l'anode elle-même, soit encore l'oxydation des molécules d'eau ou du solvant si on est en milieu non aqueux. Parallèlement, on observera au voisinage de la cathode soit la réduction des cations de l'électrolyte, soit la réduction des molécules d'eau ou du solvant si on est en milieu non aqueux.

I-4-2-Les lois de l'électrolyse :

Les lois de l'électrolyse ont été énoncées par Michael Faraday en 1833.

1^{ère} loi : la quantité d'électrons mise en jeu à l'anode est rigoureusement la même que celle mise en jeu à la cathode.

2^e loi : la quantité de matière d'une substance formée ou consommée respectivement par la réduction à la cathode ou par l'oxydation à l'anode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé la cellule électrolytique au cours de la réaction. Cette proportionnalité, démontrée par Faraday au XIX^e siècle, est énoncée alors sous forme de loi entre la quantité d'électricité Q (exprimée en coulombs) et la différence de potentiel aux électrodes ΔE , soit :

$Q = - nF\Delta E$ (où n est le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday).

I-4-3-L'électrolyse à potentiel contrôlé :

C'est une réaction d'oxydoréduction provoquée par l'application d'un courant électrique, elle peut être mesurée à des fins préparatives, analytiques ou séparatives, on opère à un potentiel fixé ; les applications de cette méthode sont diverses et touchent de nombreux domaines, compte tenu de la grande pureté des produits et de la simplicité de mise en œuvre.

Les électrolyses sont souvent contrôlées par coulométrie: on mesure la quantité d'électricité Q utilisée pour électrolyser une masse m du substrat électro actif :

$$Q = n \times F \times \frac{m}{M} \quad (6)$$

n : désigne le nombre des électrons échangés

F : est le nombre de faraday (ou mole d'électrons)

La coulométrie peut être aussi utilisée pour déterminer m ou n , si l'un des deux est connu.

Il est alors indispensable dans les deux cas de réaliser une électrolyse totale.

I-4-4-Principe de l'électrolyse à potentiel contrôlé:

La cellule dans laquelle on effectue l'électrolyse est séparée en deux compartiments à l'aide d'un diaphragme le plus souvent en verre fritté ou en membrane échangeuse d'ions.

Cette cellule est alimentée par un potentiostat qui engendre entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, une force assez suffisante pour l'établissement d'une différence de potentiel (ddp) permettant le passage d'une intensité i dans le circuit de l'électrolyse.

I-4-5-La cellule d'électrolyse :

Le fonctionnement correct d'une cellule d'électrolyse à potentiel contrôlé obéit aux deux critères essentiels:

- la symétrie des électrodes : L'électrode de travail E_T parallèle à l'électrode auxiliaire E_{aux} parallèle à la paroi qui sépare les deux compartiments.
- Une agitation uniforme sur toute la surface de l'électrode de travail.

L'oxygène dissous dans les solutions donne des vagues gênantes, il est donc nécessaire de désoxygéner les solutions à l'aide d'un barbotage d'azote de grande pureté.

Il est conseillé avant l'introduction du substrat de procéder à une pré électrolyse à potentiel élevé (cette opération permet de débarrasser la solution des impuretés électroactives)

La solution à électrolyser est identique à celle utilisée en polarographie, cependant son volume est plus important (de 5 à 10 fois supérieur, selon la cellule disponible).

Le potentiel de travail choisi est déterminé après une étude polarographique préalable.

I-4-6-Les facteurs susceptibles d'influencer les conditions de l'électrolyse

I-4-6-1-Influence du pH :

Lorsque le pH augmente la vague de l'hydrogène se déplace vers les valeurs cathodiques, la vague de l'oxygène se déplace dans le même sens.

Dans les milieux basiques ou neutres, la décharge du cation alcalin intervient sur le mercure avant celle du proton (la vague de l'hydrogène étant remplacée par celle de l'alcalin).

I-4-6-2-Influence de la concentration de la substance réductible :

Lorsque la concentration de la substance augmente, les potentiels de demi-vague se déplacent vers des valeurs plus cathodiques.

I-4-7-Composants d'une cellule d'électrolyse :

- La cathode est une nappe de mercure de 1 cm environ d'épaisseur [12]
- l'anode est démontable, elle est constituée d'un fil de platine enroulé sous forme d'une spirale reposant sur un support en téflon.
- les deux compartiments sont séparés par un disque de verre fritté qui constitue le fond du puits anodique démontable.
- le volume d'électrolyte est d'environ 140 cm³.

B- Techniques instrumentales d'identification

Après avoir procédé à la réduction et la synthèse organique nous passerons à l'identification de la structure des produits obtenus qui se fait par :

Une technique directe qui utilise un appareil à fusion, où on mesure le point de fusion du produit obtenu, et on le compare à celui de la littérature.

Une autre analyse plus performante : analyse spectroscopique. Son principe est basé sur l'interaction entre un photon et un atome ou plus, parmi ces techniques on a utilisé les suivantes :

a)-Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

(RMN) :

La résonance magnétique nucléaire sert principalement pour la détermination structurale de composés moléculaires chimiques.

Le phénomène de la RMN correspond également à une absorption d'énergie par des noyaux de certains atomes présents dans la molécule (^{13}C , ^1H , ^{31}F , ...).

Cette technique est fondée sur l'absorption de radiations électromagnétiques dans le domaine des fréquences radio, de 4MHz à 750MHz environ, ce qui correspond à des longueurs d'ondes de 75m à 0.4 m. Le processus d'absorption à ces longueurs d'ondes implique les noyaux et non plus les électrons [13].

Le spectre est un diagramme présentant des signaux ou des pics de résonance émis par certains noyaux présents dans l'échantillon.

Cette technique fait appel au spin des noyaux qui permet d'expliquer le comportement des atomes dans un milieu où règne une direction privilégiée.

Il ne faut donc pas avoir de spin nul pour étudier un atome en RMN et Il ne faut pas que A (nucléon) et Z (proton) soient tous deux paire, sinon il n'y a pas de spin (donc pas de RMN)
On ne peut pas avoir donc de RMN pour C (A=12, Z=6) ; Hé (A=4, Z=2) ; O (16, 8) ; Si (28, 14) ; S (32,16)..... par exemple.

b)-Spectroscopie Infra-rouge

Le domaine **infrarouge** utilisé en analyse organique est compris entre 660 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} (soit des longueurs d'onde comprises entre 2.5 et 15 μm). L'énergie apportée par les photons à ces longueurs d'onde modifie les énergies

de vibrations et de rotation. L'énergie électrique est inchangée. Pour qu'il y ait une absorption IR, il doit y avoir une variation du moment dipolaire de la molécule. Les molécules diatomiques symétriques (O_2 , N_2 ...) n'absorbent pas dans l'infrarouge.

L'infrarouge apporte des informations sur la structure fonctionnelle des molécules.

On rencontre 2 types de vibration :

- vibration de valence ou d'allongement (stretching).
- vibration de déformation (bending).

Les vibrations de valence sont celles qui demandent le plus d'énergie (partie gauche du spectre)

L'interprétation des spectres **infrarouge** nécessite la connaissance des bandes d'absorption.

i)-La section de droite (<1500 cm^{-1}) : elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées. Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres IR (aux même positions et intensités relatives), on peut conclure qu'il s'agit de spectres d'un même composé.

La nature des bandes qui se retrouvent dans cette région du spectre révèle peu d'informations structurelles.

ii)-La section de gauche (>1500 cm^{-1}) : comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C=O, O-H, NH, C=C, C-C, C-N et NO_2 est généralement évidente et procure une information structurale importante. Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon très détaillée les absorptions CH vers 3000 cm^{-1} puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région [14].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] techniques de l'ingénieur, Voltampérométrie, P : [2125], [2126] [2127], [2128], (2008).
- [2] E .LAVIRON, Bull. Soc. Chim. Fr., 2325(1961).
- [3] POINTEAU.J.Bonastre ;<<Eléments de polarographie>>, Journal of Chromatography A, **34**,191-198, (1985).
- [4] STELLAN HJEREN<<High performance electrophoresis elimination electroendosmosis and solute adsorption>>,(2006).
- [5]MENDHAN.DENNEY, BARNES.THOMAS, <<Analyse chimique quantitative de Vogel>> 6^{ème}ed. (2008).
- [6]A.TALLEC, l'actualité chimique. **7**,(1977).
- [7]BAISER (MM)-Organic electrochemistry, M.Dekker.INC 1993.
- [8]B.TREMILLON, Electrochimie analytique et réactions en solution Tome2 Paris ; Ed. Masson et Cie p83, (1993).
- [9]K .GROSSER<< Cyclic voltammetry simulation and analysis of réactions mechanism VCH [1993].
- [10]W.H .REINMUTH. "Nernst-controlled currents in hanging -drop polarography ", J.Am.chem.soc,**79** , ,6358,(1957).
- [11] H.MATSUDA, Y, AYABE, Zur theorie der handles-Sevcikishen "Kathodenstrahl-plarographie", Zeit-Eleektrochem, **59**, 494. (1955).
- [12]C.MOINET, D.PPELTIER, Bull. Soc. Chim. Fr. 690 (1969).
- [13]C.N.BANWELL et EM.Mc.CASH<<Fundamentales of molecular spectroscopy>>4eme ed; (1994).
- [14]R.N.PRASAA et K.TIETJE, Can.J. Chem., **44** 1247 (1966).

Chapitre II
Etude bibliographique
Des dérivés nitrés

II-INTRODUCTION

Ce que nous appelons électrochimie organique aujourd'hui a été développé par l'école tchèque (Czech) de polarographie, ses éléments ont montré que les réactions à la surface d'une électrode de plusieurs composés organiques sont associées à des réactions chimiques qui apparaissent en solution. Néanmoins la polarographie était connue particulièrement pour sa capacité de détecter les intermédiaires à courte durée de vie dans les différentes réactions qui se passent à la surface d'une électrode.

Plusieurs chercheurs ont contribué au traitement théorique des mécanismes en traitant les réactions chimiques du 1^{er} et du 2^{eme} ordre, les résultats ont été largement utilisés dans l'élucidation des mécanismes réactionnels, en incluant la dimérisation réductive électrolytique.

Les réactions de clivage, incluant plusieurs radicaux- anions et cations, sont des exemples où l'électrochimie a joué un rôle très important, ces réactions se réalisent en deux étapes **[1]**:

- Formation de l'espèce réactive
- Suivie par clivage.

L'impact de l'électrochimie organique sur la chimie organique synthétique a une grande histoire qui a commencé avec la réaction de KOLBE, dans les débuts des années 1900, les méthodes électrochimiques des transformations oxydatives et réductives des groupements fonctionnels étaient activement recherchées.

Dans une cellule électrochimique chaque étape d'oxydation sur l'anode doit être accompagnée par une réduction sur la cathode.

Durant une oxydation, ou une réduction, tout ce qui évolue sur la surface de l'électrode est en effet une consommation du réactif. La réaction peut être contrôlée pour donner le produit désiré.

La première espèce réactive à générer est soit un ion radical ou un radical formé par clivage de la liaison σ . Le premier radical formé peut être converti

plus tard en ion par transfert électronique. Ainsi l'électrochimie organique nécessite une étude des réactions des radicaux et des ions intermédiaires. Le transfert électronique sur la surface de l'électrode reste une réaction ou l'intermédiaire subit une réaction chimique dans la solution.

Les transformations qui font intervenir plusieurs transferts électroniques, peuvent généralement être réalisées par des oxydants ou des réducteurs chimiques ; mais la méthode électrochimique présente souvent des avantages du point de vue sélectivité, souplesse de mise en œuvre et elle est quelquefois moins onéreuse.

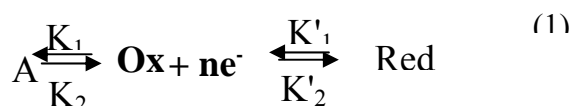
II-1-Réactions électrochimiques et mécanismes :

II-1-2-Mécanismes cinétiques :

Dans de nombreux cas, le transfert électronique n'est pas la seule étape intervenant dans la transformation de l'espèce Ox en l'espèce Red, comme on vient de le voir pour les systèmes rapides (réversibles) et lents (irréversibles). Les diverses étapes qui peuvent être dénombrées sont représentées par la lettre C si elles sont de nature chimique et par la lettre E s'il y a transfert électronique. Ainsi trouve-t-on désormais une nomenclature concise représentant le mécanisme global : C-E ; E-C-E, par exemple.

II-1-2-1-Mécanisme : C-E :

Le mécanisme C-E peut être représenté par le schéma réactionnel suivant :



Avec A : forme non électroactive en équilibre avec une forme électroactive Ox,

K : constante d'équilibre définie par :

$$K = K_1/K_2 \quad (2)$$

En général, on distingue deux cas extrêmes dans le comportement des systèmes présentant un mécanisme C-E.

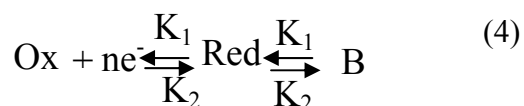
Le premier cas est celui pour lequel la constante K est faible ($<10^{-3}$) et où K_1 est aussi faible ($K_1 K < 2 \cdot 10^{-4}$). La transformation de l'espèce A en espèce Ox est alors extrêmement lente et apparaît comme négligeable à l'échelle du temps de la mesure polarographique. Il s'ensuit que le courant n'est alors gouverné que par la concentration initiale en espèce Ox et peut être faible (de l'ordre de 5 à 20 % de la valeur maximale qu'il aurait en l'absence de réaction chimique préalable).

Le second cas est celui pour lequel K est faible ($<10^{-3}$), mais K_1 grand (>1). Le courant est contrôlé par la vitesse de transformation de l'espèce A en espèce Ox et son ordre de grandeur dépend de celui de K_1 . Le cas limite est celui pour lequel K étant très grand, la vague polarographique n'est plus influencée par la cinétique de conversion de A en Ox, et le mécanisme C-E est alors assimilable à un mécanisme E pur gouverné par K_1 et K_2 , qui sont les paramètres du seul transfert électronique. Le polarogramme observé est en tout point similaire à celui d'un système simple, excepté une variation notable de l'intensité. Le courant limite mesuré au plateau de la vague dépend alors de K et K_1 selon :

$$i_{\text{lim}} = n F A C_{\text{Ox}}^0 \Gamma_{\text{Ox}}^{1/2} (v / l)^{1/2} \quad (3)$$

II-1-2-2-Mécanisme E-C :

Le mécanisme E-C est décrit par le schéma :

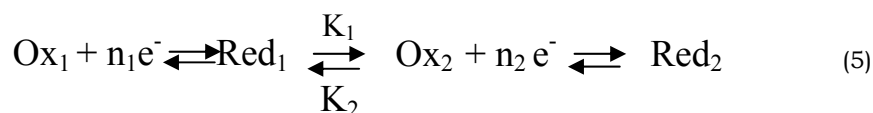


En réalité, le schéma n'est pas simple, car Red ne se transforme pas spontanément en B, mais plutôt sous l'action d'un réactif ; c'est le cas du proton sur les radicaux anions lors de l'étude de substances organiques.

Toutefois, l'excès du réactif annexe permet de se replacer dans les conditions décrites par l'équation réactionnelle (4).

II-1-2-3-Mécanisme E-C-E :

Le mécanisme E-C-E est représenté par le schéma :

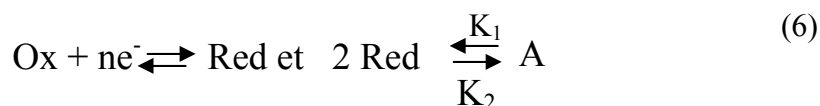


Mathématiquement, le mécanisme E-C-E se révèle très complexe. On rapportera seulement les résultats essentiels. D'un point de vue qualitatif, le mécanisme E-C-E se traduit par deux vagues dont la séparation dépend de l'écart existant entre les deux potentiels de demi-vague $(E_{1/2})_1$ et $(E_{1/2})_2$. Cependant, le fait qu'une vague polarographique soit déformée ne permet pas de diagnostiquer un mécanisme E-C-E de façon simple.

II-1-3-Autres mécanismes :

II-1-3-1-Mécanisme de dimérisation :

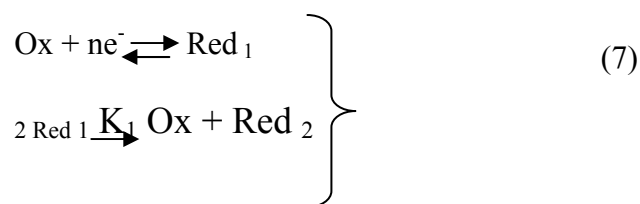
Le schéma réactionnel de dimérisation est :



Pour qu'il y ait une notable influence du processus de dimérisation, il faut que K_1 soit assez élevé. D'abord résolu par Hanus en reprenant le concept de la couche réactionnelle, le problème l'a été de façon exacte par Hanus et Koutecky [2] en tenant compte de l'expansion de la goutte. Il est également supposé que la dimérisation est rapide (K_1 grand) et irréversible.

II-1-3-2-Mécanisme de dismutation

Le mécanisme de dismutation est représenté par le schéma suivant :



Ce mécanisme s'observe surtout avec les radicaux libres formés en électrochimie organique [3], auquel cas la constante K_1 est élevée, car la stabilité des radicaux est faible.

La solution exacte du problème relative aux courants moyens est due à Koutecky et Koryta [4] et s'écrit :

$$\frac{I_{\text{dis}}}{I_{\text{lim}}} = F(a^0) \quad (8)$$

Avec I_{dis} courant moyen de dismutation.

Et avec a^0 tel que $a_0 = 2C_{\text{ox}}^0 k_1 t$

Plus la constante K_1 est grande, plus le rapport est supérieur à 1, ce qui s'explique par le fait que la concentration apparente de l'espèce Ox est supérieure à ce qu'elle aurait été en l'absence de dismutation.

II-2- Les aryles sulfones

L'introduction de groupements sulfonylés sur le cycle benzénique est connue pour conférer à de telles structures de nouvelles propriétés chimiques et électrochimiques.

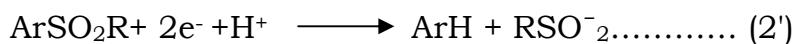
En effet les aryles sulfones étaient connus pour fournir un radical-anion par réduction électrochimique. [5]

Selon Morner [6] les sulfones aromatiques se coupent cathodiquement selon un processus à deux électrons (biélectroniques).

Cette réduction électrochimique des sulfones aromatiques sur électrode de mercure conduit à la rupture d'une des deux liaisons carbone-soufre selon un mécanisme biélectronique.



Ou

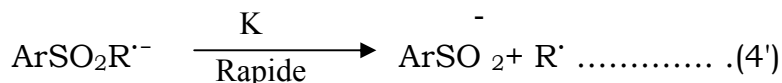


Le mécanisme du type (1') est obtenu lorsque le noyau aromatique n'est pas substitué par des groupements fortement donneurs et en l'absence de problème stérique en ortho.

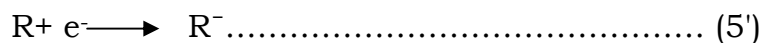
Ainsi un autre mécanisme a été mis en évidence par P. LUMAN et ses collaborateurs [7] le mécanisme est analogue au mécanisme de substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}2$

Cependant la réduction des sulfones ArSO_2R se fait généralement par processus de coupure bioélectronique, où l'étape déterminante est la réaction chimique de coupure du radical anion issu du premier transfert de charge :

Premier transfert de charge :



Second transfert de charge homogène ou hétérogène



Et/ou



Les réactions (3') et (7') se font le plus souvent en milieu aprotique (solvant diméthylformamide pur, par exemple).

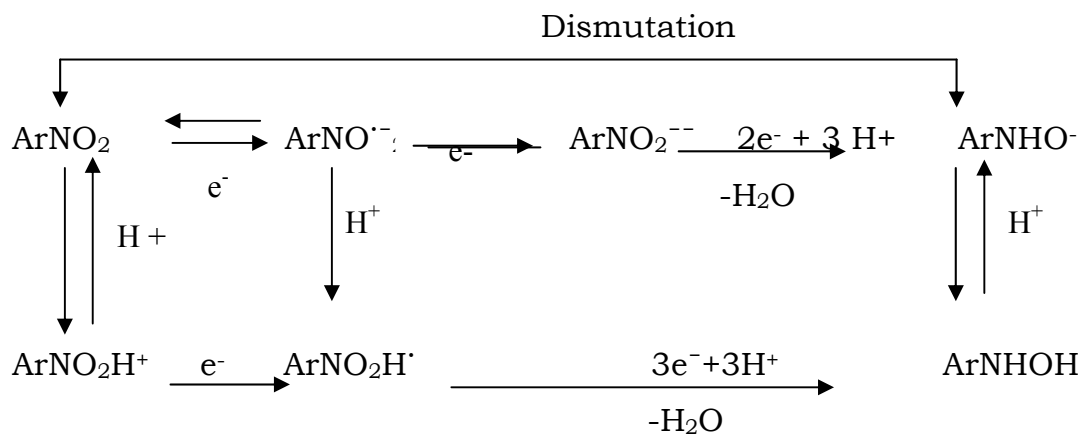
De telles réactions ont été vérifiées [**8, 9,10**] par mesures coulométriques, isolement des produits de coupure RH et aussi par mise en évidence de la formation de l'anion aryle sulfinate Ar SO_2^- (traitement des produits de mélange avec des électrophiles tels que les halogénures d'alkyles et identification de la sulfone correspondante) .

II-3- Electroréduction des composés nitrés aromatiques :

De nombreuses études ont été consacrées à l'étude de l'électroréduction des dérivés nitrés aromatiques qui sont utilisés pour l'accès à des hétérocycles [**11, 12, 13**]. Il n'est donc pas étonnant que la préparation de dérivés hétérocycliques azotés se fait par électroréduction de nitrobenzènes, convenablement substitués en ortho ; leur réduction électrochimique réalisée à un potentiel contrôlé en milieu protique, constitue la méthode parfaite de la préparation des phénylhydroxylamines :

Le groupement - NHOH, par son caractère nucléophile [14], est susceptible de réagir sur des fonctions carboxyles, carbonyles ou nitrile.

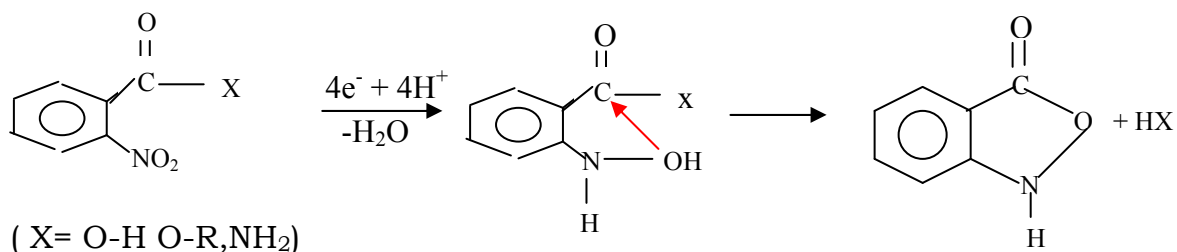
Le schéma suivant rassemble les différents intermédiaires réactionnels le plus souvent envisagés [14'] :



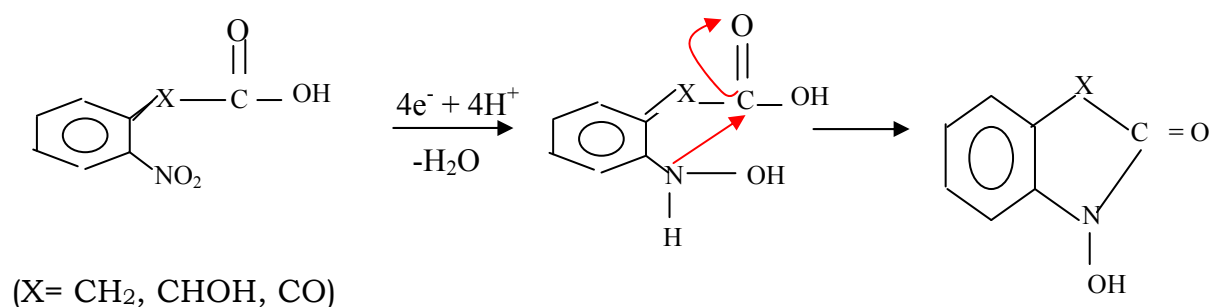
Les hétérocycles à cinq chaînons peuvent être obtenus de la cyclisation avec formation d'une liaison « C-O » ou bien « C-N »
 -Nous donnerons quelques exemples :

II-3-1-Cycle à cinq chaînons

II-3-1-1-Condensation sur la fonction carboxyle :



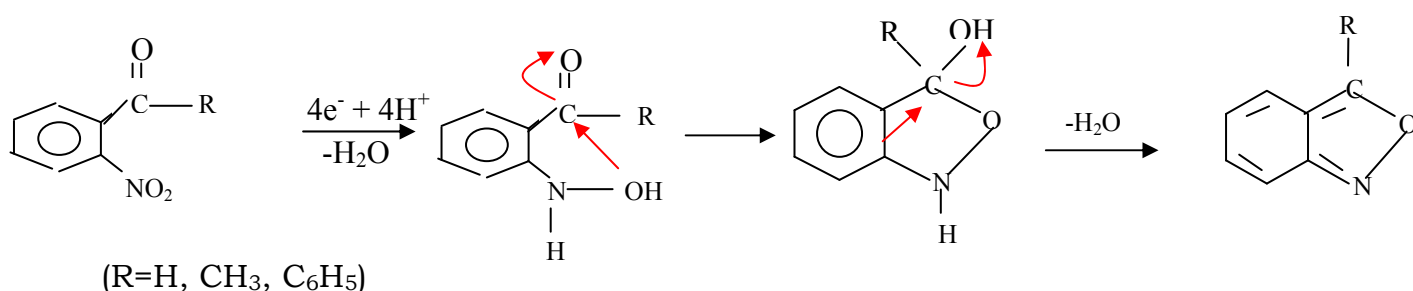
dans le cas où le substituant est du type carboxyle, il se forme une benzisoxazolone [**11**],



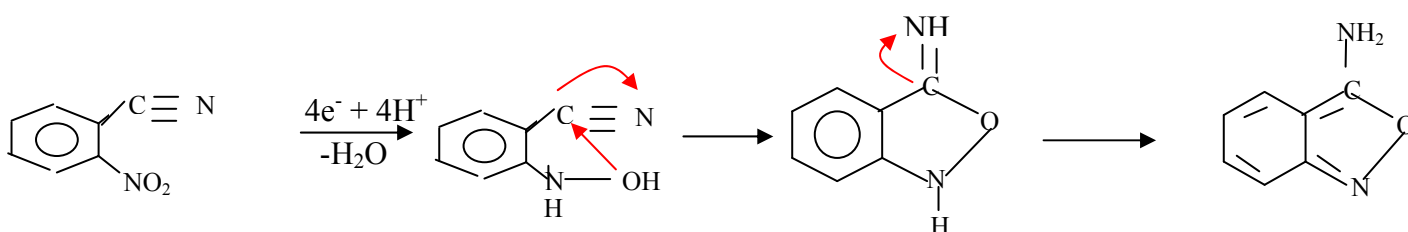
Les essais effectués en milieu acide ou en milieu neutre sur les différents acides ou les amides correspondants [15] montrent qu'il y a formation d'acides hydroxamiques cycliques.

II-3-1-2-Condensation sur une fonction carbonylée :

En général il y a formation d'anthraniles [11]



II-3-1-3-condensation sur une fonction nitrile :

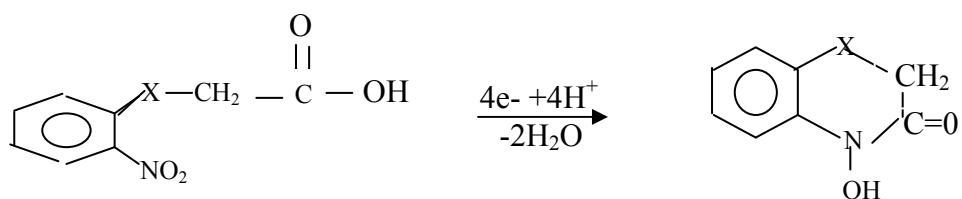


La cyclisation s'effectue probablement par l'intermédiaire d'une forme imine qui se réarrange spontanément en amino-3 anthranile [16]

II-3-2-Cycles à six chaînons :

Les hétérocycles à six chaînons peuvent être obtenus de la cyclisation de l'hydroxylamine sur un groupement carboxyle, carbonyle ou nitrile.

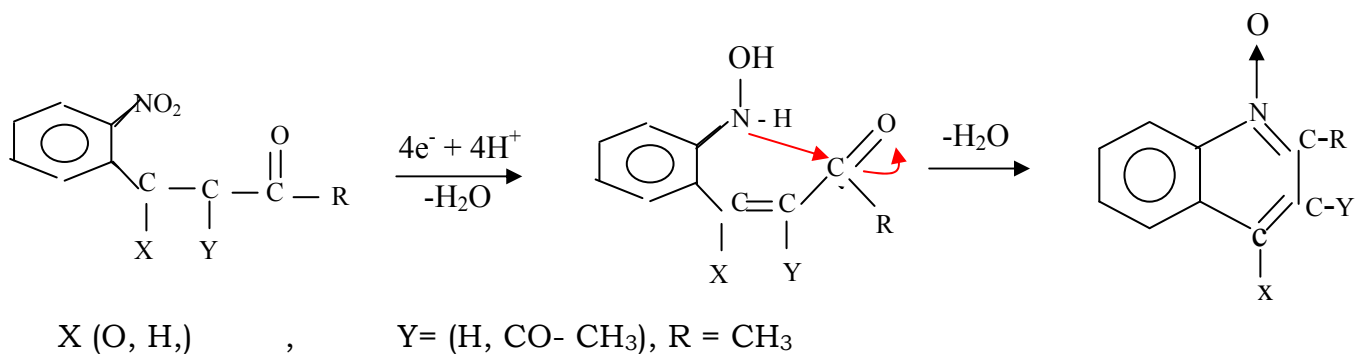
II-3-2-1- condensation sur une fonction carboxylée :



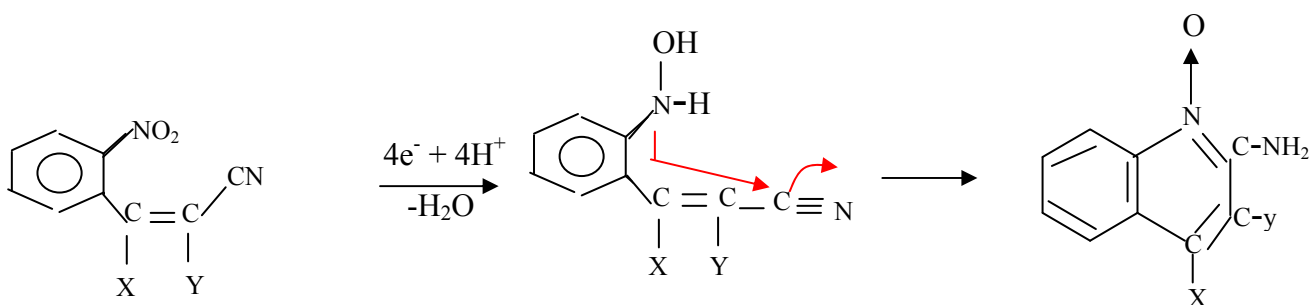
(X= O, S, CO) [16a, 16b, 16c]

II-3-2-2-condensation sur une fonction carbonylée :

Les hétérocycles à six chaînons, existent préférentiellement sous forme N-oxyde [16a].



II-3-2-3-condensation sur une fonction nitrile :



La condensation de l'hydroxylamine se fait par attaque nucléophile de l'azote sur un groupement nitrile, on a en général la formation de :

amino quinoleine- N-oxyde [16a].

II-4-Réduction chimique des dérivés du 2 – nitrophenylsulfonyl :

La réduction chimique des dérivés du 2- nitrophenylsulfonyl par voie classique n'est pas sélective et conduit à des mélanges difficiles à séparer.

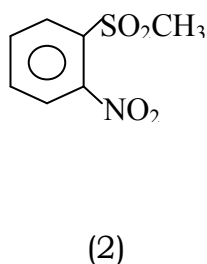
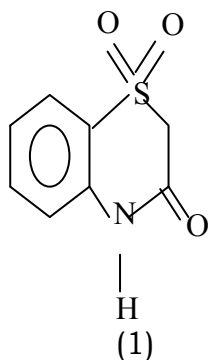
Cependant les réductions réalisées par voie chimique ont montré qu'il est impossible d'obtenir les produits de cyclisation au stade correspondant à 4 électrons.

Des produits de réduction ont été obtenus au stade correspondant à 6 électrons mais avec des rendements très bas en utilisant des réactifs très coûteux.

Ainsi a été obtenue la benzothiazine suivante :

3,4 -dihydro-3-oxo-2H-4benzothiazine-1,1-dioxyde

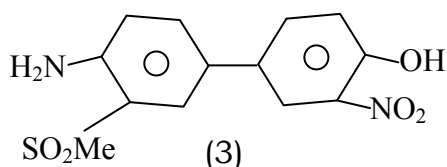
NEILSON et AL [17] ont obtenu le composé en utilisant du borohydrure de sodium sur palladium mélangé avec du charbon, avec de l'acide 2-nitrophénylsulfonyl acétique :



L'obtention du lactame (1) a été préparée par : CAVA et BLAKE [18] par réduction de l'acide nitrophényl acétique (ou l'ester méthylique correspondant), avec l'acide chlorhydrique et du fer mais le rendement était très bas .

Par contre la réaction de l'acide 2- nitrophenyl avec une solution de NaOH donne un mélange constitué de :

- ✓ La 2- méthyle sulfonyl nitrobenzène composé (2)
- ✓ La méthyle sulfonyl aniline et des traces de la Méthyle sulfonyl – 3 nitro- 4- amino – 4- hydroxybiphenyl composé(3)



On peut également préparer le composé (3) en mélangeant : la methyl-2-nitro phénylsulfonyl acétate, le fer en poudre dans l'éthanol contenant HCl concentré [19,20,21].

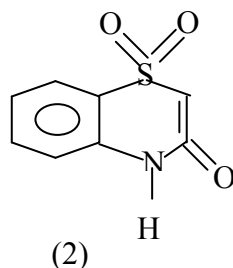
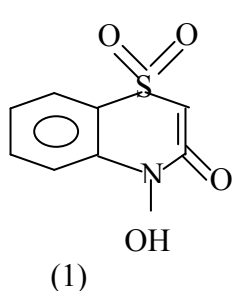
On peut donc dire que l'obtention du lactame se fait dans un milieu acide mais en milieu basique le dérivé nitré subit une coupure, ou bien une duplication.

II-5-Intérêt biologique de la benzothiazine :

D'une manière générale les dérivés de la benzothiazine 1,1- dioxyde occupent une place importante en pharmacologie.

Ils sont utilisés autant que traitement pour la prévention des dérives mnémocognitifs associés à l'âge, aux syndromes anxieux ou dépressifs aux maladies d'Alzheimer et aux séquelles de l'épilepsie [22] .

Cependant il est connu que certains acides hydroxamiques cycliques, parmi eux les composés suivant :



sont de puissants réactifs *in vitro* de l'acétylcholinestérase inhibés par diisopropyl phosphorfluoridate (DFP) ils peuvent être mieux actifs que la pyridine -2- aldoxime méthiodde (2- PAM) spécialement le composé (1) qui est deux fois mieux actif et deux fois autant qu'inhibiteur que la 2- PAM.

En tant que calmants, il est nécessaire d'élargir les études de leur réactivité pour l'inhibition du cholinestérase essentiellement inhibée par les composés phospho-organiques

Cependant il a été impossible de démontrer une quelconque réactivité significative par le composé (1) ou (2) sur l'acétyle - cholinestérase (sérum cholinestérase) après inhibition par iso-propyl phosphorfluoridate (sarin).

Quoique ces composés, en combinaison avec l'atropine, renforcent la protection des souris contre le poison de sarin mieux que l'atropine toute seule, il est intéressant d'étudier la chimie de plusieurs de ces acides hydroxamiques et les dérivés de la benzothiazine [23].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DENNIS H.EVANS, abs. 752, 205th meeting, the Electrochemical society, Inc, 2004.
- [2] HANUS .V et KOUTECKY .J – Correction for spherical diffusion to the Ilkovic equation- Phys., **2**, 50 (1953).
- [3]CAUQUIS .G et PARKER.V.D – Methods for the elucidation of organic Electrochemical reactions-, chapitre II, p. 93-154, bibl. (110 réf.).
- [4] KOUTECKY.J et KORYTA .J– Einfluss der durch Dismutation hervorgerufenen Regeneration des Depolarisators auf die polarographische- Chem. Comm, **20**, p. 423 (1955).
- [5] DELAUNAY JAQUES; SIMONET J.; 96 REN1 0134, p. 105 (1996) .
- [6]C.P.MASCHEMEYER,H.TANNEBEREGE et METSHINER.Z. Chem,Leipzig,21(1981)
- [7]G.M.BADGER et al, J.Chem, Soc **2** 2624(1957)
- [8]L.HORNER, Chem, Ber, **86**,1961(1956)
- [9] R.GERDIL et E.A.LUCKEN, Mol, Phys., **9** 529(1965)
- [10]F.D.E.JONG et M.JANSSEN, J, Chem, Soc, PERKIN, trans, 2572 (1972)
- [11] A.TALLEC, l'actualité chimique. 7, (1977)
- [12] J. SIMONET, L'actualité chimique, 19, (1982)
- [13] J. SIMONET et G.LEGUILLANTON, Bull.Soc.Chem.Fr., 221, (1986).
- [14] S.MERZOUKI, mémoire de magister, juin (2005).
- [14']W.KEMULA et T.M.KRYGOWSKY dans Encyclopedia of Electrochemistry édité par A.J.BARD et H.LUND,MERCEL DEKKER,New York, vol XIII,p78(1993).
-] [15] A.TALLEC, MENNERREAU et G.ROBIC, C.R ,Acad.Sci.,**273**,1378, (1963)
- [16] J.SIECKER, C.MOUATS, R.HASARD, A.TALLEC, Electrochemica Acta., **40**, 1669(1995).
- [16a]R.HAZARD, M.JUBAULT, C.MOUATS et A.TALLEC, Ellectrochimca.Acta, **33**,1935, (1988).
- [16b]R.HAZARD, M.JUBAULT, C.MOUATS et A.TALLEC, Ellectrochim.Acta.,

31,489,(1986).

[16c]C.MOUATS,R.HAZARD,E.RAOULT,A.TALLEC,,Bull.Soc.Chim.Fr.,**71**,131,(1994).

[17] T.NEILSON, H.C.S.WOOD et A.G.WYLIE, J. Chem. Soc, 371(1961)

[18] M.P.CAVA et C.E.BLAKE, J.Amer. Chem. Soc, **78**, 5444(1956)

[19]J.BOLSENS.J.A.C.Th.BROUWERS et J.H.CHOUFFOER, Rec. Trav. Chim, **73**,819, (1954).

[20] R.N.PRASAD et K.TIETJE, Chem, **44**,1247(1966).

[21] R.T.COULTTS et D.G.WIBBERLY, J, Chem, Soc, **46**,10(1963).

[22] VIALE G.B. MORGAGNI, 65, 50134 Florence, Italie, **30**, Pages 752-757, (1999).

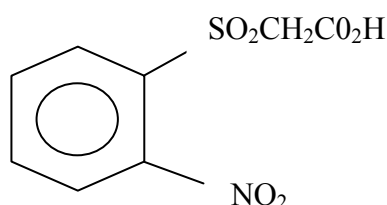
[23] J.BARD.Anal, Chim, **35** ,1125 (1963).

Chapitre III

Protocole de préparation Des composés de départ

III-Protocole de préparation des produits de départ

III-1- Acide 2-Nitrophényl sulfonyl acétique

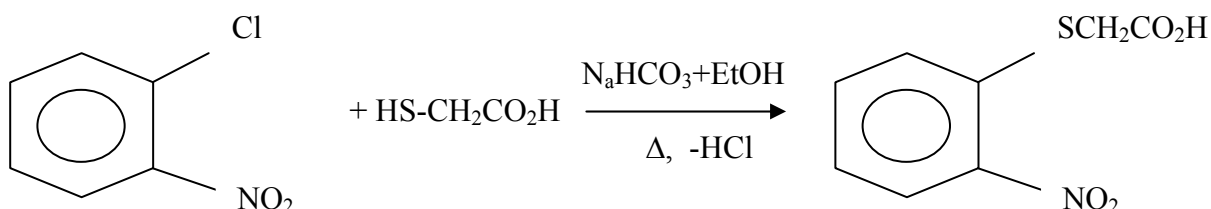


Acide 2-Nitrophényl sulfonyl acétique

Ce composé est préparé par oxydation de l'acide 2-nitrophénylthio acétique qui lui-même est préparé de deux façons différentes :

Méthode A :

A 3,2 g d'ortho chloronitrobenzène , on ajoute 1,6 g d'acide thioacétique et 4g d'hydrogène carbonate de sodium (NaHCO₃) dans environ 150 cm³ d'éthanol aqueux à 50 % , on porte à reflux pendant 3 heures. L'alcool est évaporé et le résidu est dilué par 200 cm³ d'eau chaude ; en acidifiant la solution à froid, l'acide 2-nitrophenyl thioacétique précipite sous forme de fines aiguilles jaunes ; recristallisé dans l'eau, il fond à 163 C°[1].

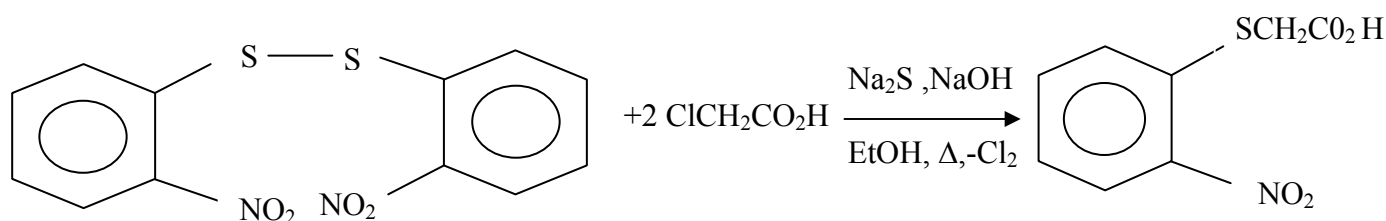


Méthode B :

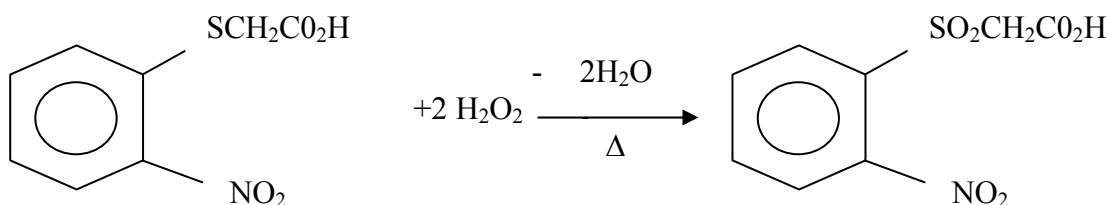
30 g du 2-2'- dinitro diphenyl disulfure sont chauffés à reflux avec 100 cm³ d'alcool dans un bain d'eau et additionnés par petites portions d'une solution aqueuse concentrée de 14 g de sulfure de sodium (Na₂S) et 8 g de soude caustique, on obtient une solution rouge brune foncée que l'on dilue avec un demi litre d'eau tiède, on refroidit et on filtre. Le filtrat clair sera neutralisé avec 12g de carbonate de sodium.

Une solution de 20 g d'acide monochloracétique (ClCH₂CO₂H) dans environ 100 cm³ d'eau est additionnée et réchauffée rapidement dans un bain - marie , un brusque changement de couleur jaune brun est opéré , on obtient un précipité qu'on recristallise dans l'acide acétique ; il fond à 163- 164 °C [2] .

Nous avons essayé les deux méthodes : il s'avère que la méthode B donne de meilleurs rendements (75%).



On met 25 g d'acide 2- nitrophenyl thiocacétique dans 200 cm³ d'acide acétique glacial avec 75 cm³ de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). On chauffe pendant 5 heures à 70 °C, un excès de H₂O₂ est ajouté. Le produit est séparé et lavé avec de l'eau et recristallisé dans l'eau, F = 176 °C, le rendement de la réaction est de 85%.



Lit F=175 -176°C [3].

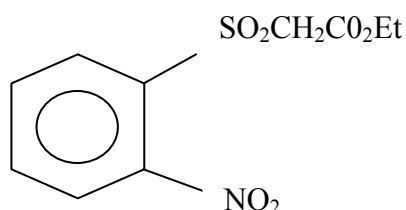
Nous avons établi des spectres IR et RMN pour comparer les pics avec ceux des produits de réduction.

IR (KBr) : $\nu_{\max} = 1681,8 \text{ cm}^{-1}$ (C=O) , 1512 et 1335 cm^{-1} (-SO₂CH₂-)

$\nu_{\text{OH}} = 3541,1 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_2} = 1589$ et 1450 cm^{-1}

RMN ¹H (CDCl₃) δ_{ppm} : 4,2 (2H, s, CH₂) , 9,5 (H, s , OH).

III-2- Ester 2-nitrophényl sulfonyl acétate d'éthyle :



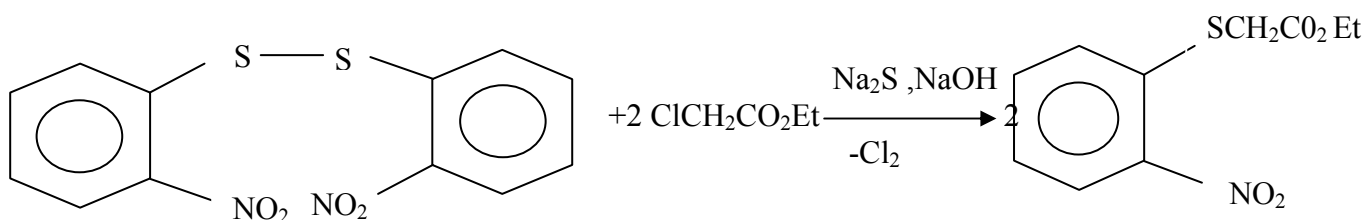
Ester 2-nitrophényl sulfonyl acétate d'éthyle

On prépare d'abord le 2-nitrophényl thioacétate d'éthyle.

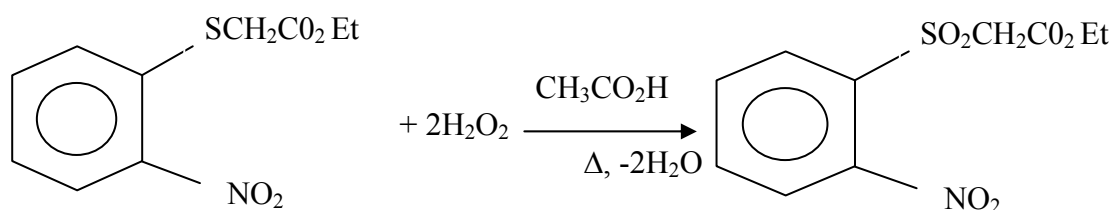
30 g du 2-2'- dinitro diphényl disulfure sont chauffés à reflux avec 100 cm³ d'éthanol dans un bain d'eau et additionnés par petites portions d'une solution aqueuse concentrée de 14 g de Na₂S et 8g de soude, on obtient une solution rouge brune foncée que l'on dilue avec un demi litre d'eau tiède ; on refroidit et on filtre.

Le filtrât clair est neutralisé avec 12 g de carbonate de calcium ; on ajoute après une solution de 20g de chloracétate d'éthyle (ClCH₂CO₂Et) dans 100 cm³ d'eau, et on chauffe doucement dans un bain marie, on obtient un précipité jaune qu'on recristallisé dans l'éthanol.

F=56 – 57 °C, lit [4] F = 55-56°C.



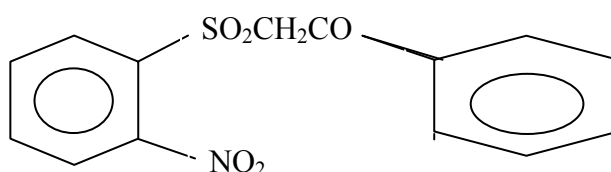
Au précipité précédent, qui est le 2-nitrophenyl thioacétate d'éthyle on ajoute 200 cm³ d'acide acétique glacial et environ 80 cm³ de peroxyde d'hydrogène. Après 4 heures de reflux à 70 °C, la solution est concentrée et ensuite neutralisée par KOH jusqu'à PH =6, il se forme un précipité jaune qu'on recristallise dans l'eau (F= 80 °C) lit. **[3]** F=75 -77 °C, le rendement est de 70 %.



Spectre IR (KBr) : $\nu_{\text{NO}_2} = 1519$ et 1342 cm^{-1} .

$\nu_{\text{C=O}} = 1728,1 \text{ cm}^{-1}$.

III-3- Phénacyl 2-nitrophényl sulfone



Phénacyl 2-nitrophényl sulfone

Le composé est préparé par oxydation du 2-nitrophenyl thioacétophénone que l'on obtient comme suit :

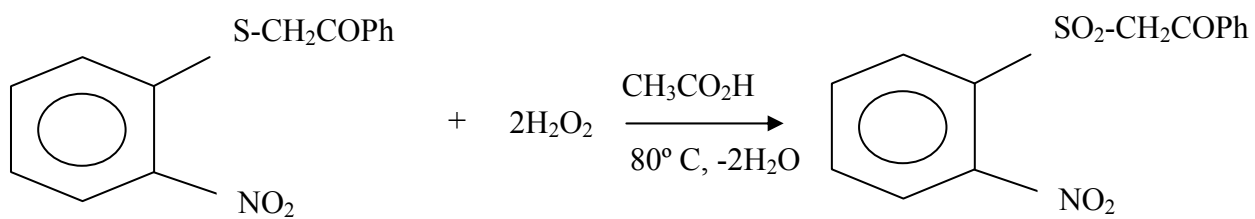
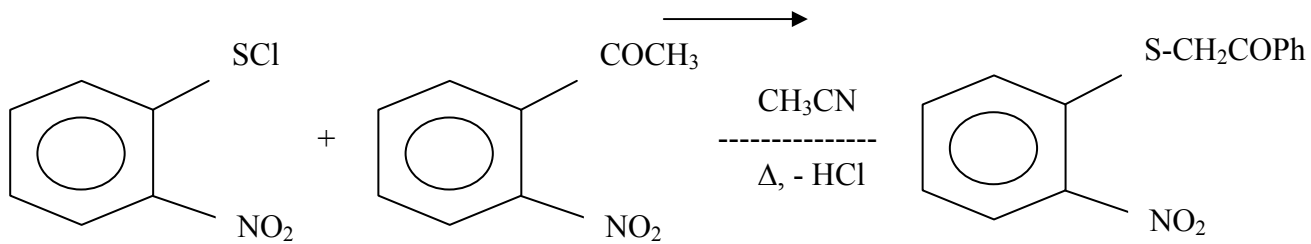
5g de chlorure de 2-nitrophényl sulphényle et un excès d'acétophénone (15g) sont solubilisés dans environ 10 cm³ d'acétonitrile, le tout est chauffé à reflux pendant 4 à 5 heures, l'acétonitrile est évaporé et le mélange obtenu est refroidi pendant une demi-heure .

Le 2-nitrophenyl thioacétophénone précipite sous forme de cristaux verdâtres, F= 147 °C (méthanol) , lit [5] donne F=145 -146 °C (chloroforme + hexane) , le rendement est de 85 % .

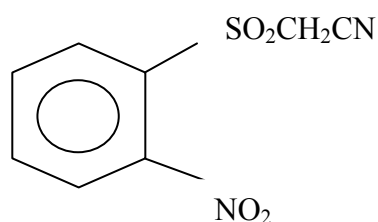
4 g du 2-nitrophenyl acétophénone sont dissous dans 40 cm³ d'acide acétique glacial et 10 cm³ d'anhydride acétique, le mélange est chauffé à 80 °C ; 10 cm³ de peroxyde d'hydrogène sont ajoutés progressivement goutte à goutte dans un bain marie pendant 15 minutes.

La solution est laissée refroidir, un précipite se forme, on le recristallise dans l'éthanol aqueux qui nous donne le phenacyl 2- nitrophenyl sulfone F= 136,5 – 137, 5 °C lit [6], F = 135°C, le rendement est de 80 %.

Spectre IR (KBr) : $\nu_{C=O} = 1705 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NO_2} = 1512 \text{ et } 1303 \text{ cm}^{-1}$.



III-4- 2- nitrophényl sulfonyl acétonitrile



2- nitrophényl sulfonyl acétonitrile

Nous n'avons pas pu trouver la synthèse de ce composé dans la littérature, alors nous nous sommes inspirés de la méthode de synthèse de l'acide pour le préparer [1].

Le procédé de synthèse de ce composé a été décrit par (TRAVERSO et RIOLO) [7]: 30 g du 2-2` dinitro diphenyle disulfure sont chauffés à 80 ° C et additionnées par petites portions d'une solution de Na₂S et 8 g de soude ; on obtient une solution rouge foncée que l'on dilue avec un demi litre d'eau tiède, on refroidit et on filtre.

Au filtrat on ajoute deux fois 2,5 g de chloracétonitrile, en agitant et refroidissant après 2 heures à température ambiante et 2 heures dans la glace. On filtre le précipité qui s'est formé et on le recristallise dans l'éthanol F= 117° C.

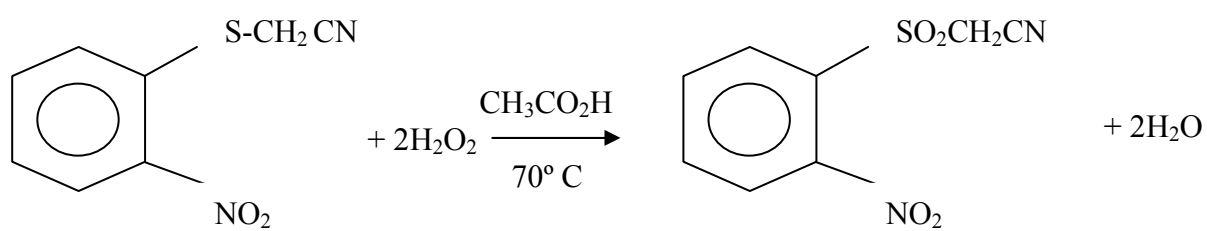
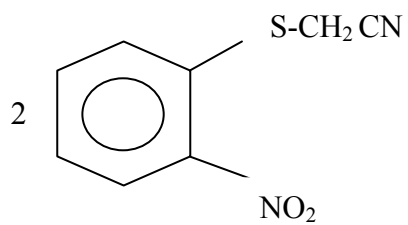
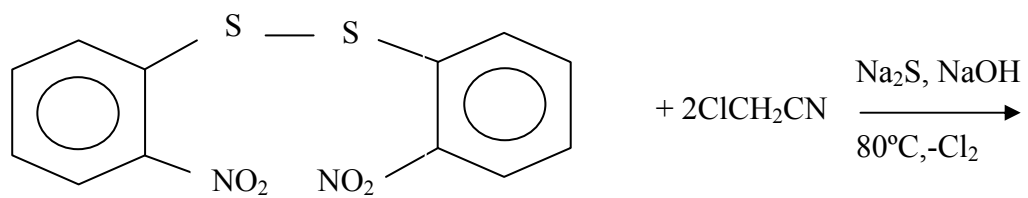
Oxydation :

6 g du 2-nitrophenyl thioacétonitrile et 40 cm³ d'acide acétique glacial et 10 cm³ d'anhydride acétique sont chauffés à 70 °C, on ajoute 20 cm³ de peroxyde d'hydrogène goutte à goutte pendant trois quart d'heure, le précipité est recristallisé dans l'éthanol F=150 °C.

Spectre IR (KBr) : $\nu_{\text{CN}} = 2245 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_2} = 1512 \text{ et } 1335 \text{ cm}^{-1}$.

$$\nu_{\text{SO}_2\text{CH}_2} = 1396 \text{ et } 1265,2 \text{ cm}^{-1}$$

RMN₁, (CDCl₃) δ_{ppm} : 4,1 (2H, s, CH₂) , 6,5 – 8 (4H, m , aromatiques).



BIBLIOGRAPHIE

- [1]** G.M.BADGER et al, J.Chem. Soc., **2**, 6242 (1957).
- [2]** A, K CLAASZ, Chem. Ber., **45**, 1015 (1912).
- [3]** K.B.SHAW et R.K.MILLER, Can, J. Chem., **48(9)** ,1394 (1970).
- [4]** A.CLASSZ, Chem. Ber., **380**, 303(1911).
- [5]** R.T.COUTTS, S. J. MATHIAS et H.W.PEEL, Can.J.Chem., **48(2)** 448 (1970).
- [6]** C.TRUITT et al, J.Amer.Chem. Soc., **71**, 3511 (1949).
- [7]** G.TRAVERSO et C.B.RIOLO, Anal. Chim., (Rome), **45**, 668(1965).

Chapitre IV

Electroréduction des composés

IV-1-Conditions expérimentales.

a- Appareillage

Le montage qu'on a utilisé est à trois électrodes et il comprend :
La cellule de mesure Tacussel PRG5 qui comporte une double enveloppe.
On plonge dans cette cellule :

une électrode de travail (ET) : EGM

une électrode de référence (Réf) : ECS

une contre-électrode (CE) : fil de platine

Le compartiment inférieur est rempli avec du mercure.

La cellule doit comprendre une arrivée d'azote.

Un potentiostat, permet d'imposer à l'électrode de travail un potentiel connu relativement à l'électrode de référence.

Avant chaque mesure, la cellule de mesure est nettoyée avec un mélange sulfonitrique, puis à l'eau distillée et, enfin, séchée à l'acétone.

Le courant d'azote est maintenu au-dessus de la solution pendant la durée de l'expérience.

b- Solutions

Nous préparons trois solutions à partir d'une solution (V à V) d'un solvant (éthanol) et d'une solution d'électrolyte-support.

Nous y ajoutons 3 ml de gélatine (substance fortement adsorbable) afin d'éviter les maxima.

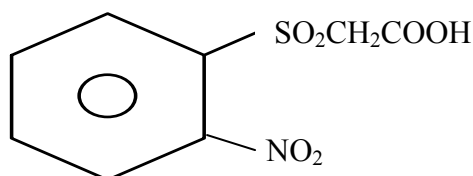
c- Electrolytes-support:

Les électrolytes support utilisés sont :

- Acide sulfurique à 0.5 Mole/L. (pH=0) : H_2SO_4
- Tampon acétique à 0.5 Mole/L. (pH=4,75) : (CH_3COOH , CH_3COONa)
- Tampon ammoniacal à 0.5 Mole/L. (pH=9,25) : (NH_4Cl , NH_3)

IV-2- Etude électrochimique des composés :

IV -2 -1- Acide 2-nitrophenylsulfonyle acétique :



Composé I

IV-2-1-1-Etude polarographique :

a) Dans l'éthanol :

Quelque soit l'électrolyte support utilisé, le polarogramme présente une première vague à 4 électrons, et elle correspond à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine.

✓ **En milieu acide sulfurique :**

La deuxième vague enregistrée est à 6 électrons, la troisième est située à proximité du front de décharge, elle a un caractère cinétique.

✓ **En milieu tampon acétique :**

On observe une seconde vague à 4 électrons.

✓ **En milieu tampon ammoniacal :**

Le polarogramme présente trois vagues, la seconde est à 4 électrons et la troisième est à 2 électrons.

Remarque :

Aucun changement n'a été observé pour les solutions laissées pendant 24 heures.

La hauteur anormalement élevée des deuxièmes vagues peut être attribuée à une coupure de la sulfone de départ.

b) Dans le méthanol :

On a observé que dans le milieu acide sulfurique et le méthanol le dérivé nitré change de comportement, puisque le polarogramme montre l'existence que d'une seule vague à 4 électrons.

Les potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau-1- : Potentiels de demi-vague dans l'éthanol.

Electrolyte+éthanol (1-1)	1 ^{ère} vague (4 é)	2 ^{ème} vague	3 ^{ème} vague
H ₂ SO ₄ 0.5 mol.L ⁻¹	-0,14	-0,70	-
Tampon acétique	-0,48	-1,16	-
Tampon ammoniacal	-0,64	-1,31	-1,2

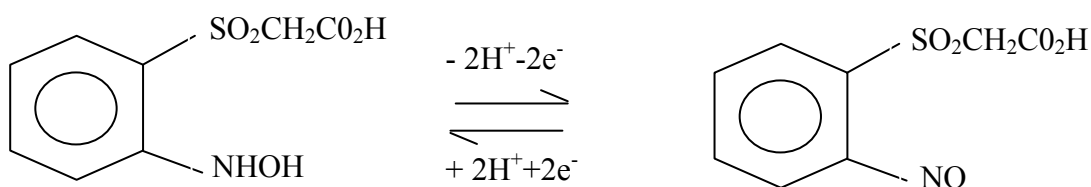
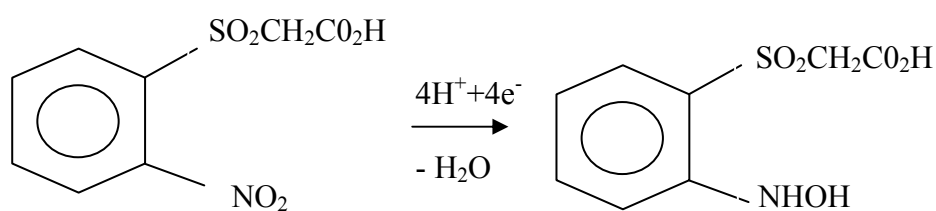
IV-2-1-2-Etude voltammétrique :

Les voltammogrammes enregistrés dans un milieu tampon acétique à une vitesse de balayage du potentiel 200 mVs⁻¹ présente (figure1) :

Au premier balayage vers les potentiels cathodiques, il apparaît un pic auquel on attribue la réduction à $4e^-$ du dérivé nitré II en phénylhydroxylamine ($E_{1/2} = -0,48V/ECS$).

Au balayage retour vers les potentiels anodiques, apparaît un pic qui correspond à l'oxydation de la phénylhydroxylamine formée en nitroso ($E_{1/2} = +0,01V/ECS$).

Enfin un second balayage vers les potentiels cathodiques fait apparaître un pic correspondant à la réduction du nitroso lui-même formé en phénylhydroxylamine ($E_{1/2} = -0,03V/ECS$).



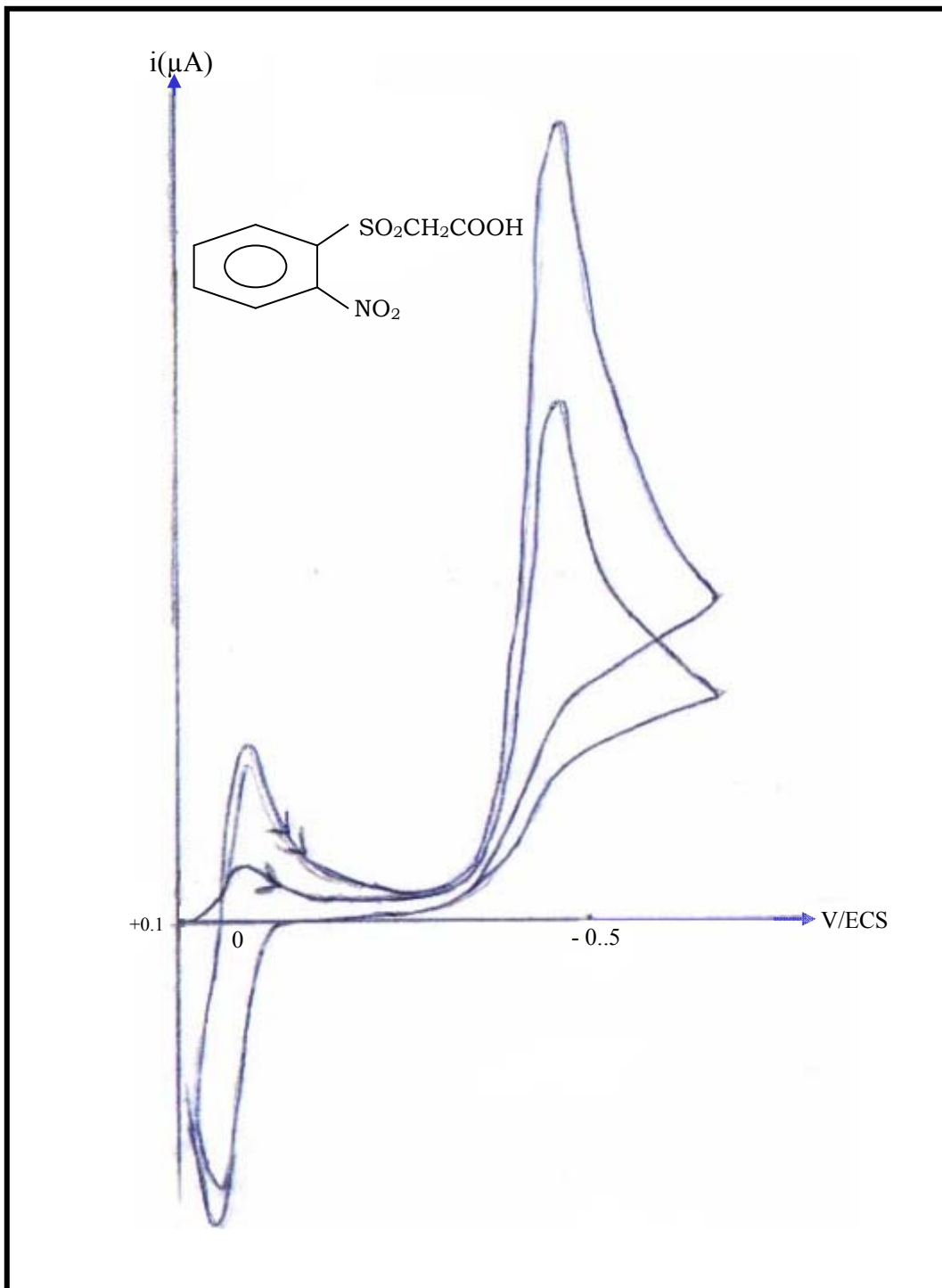


Figure1 : Voltammogramme du dérivé nitré I dans le tampon acétique à $v=200 \text{ mV/s}$

IV-2-1-3 – Réductions préparatives :

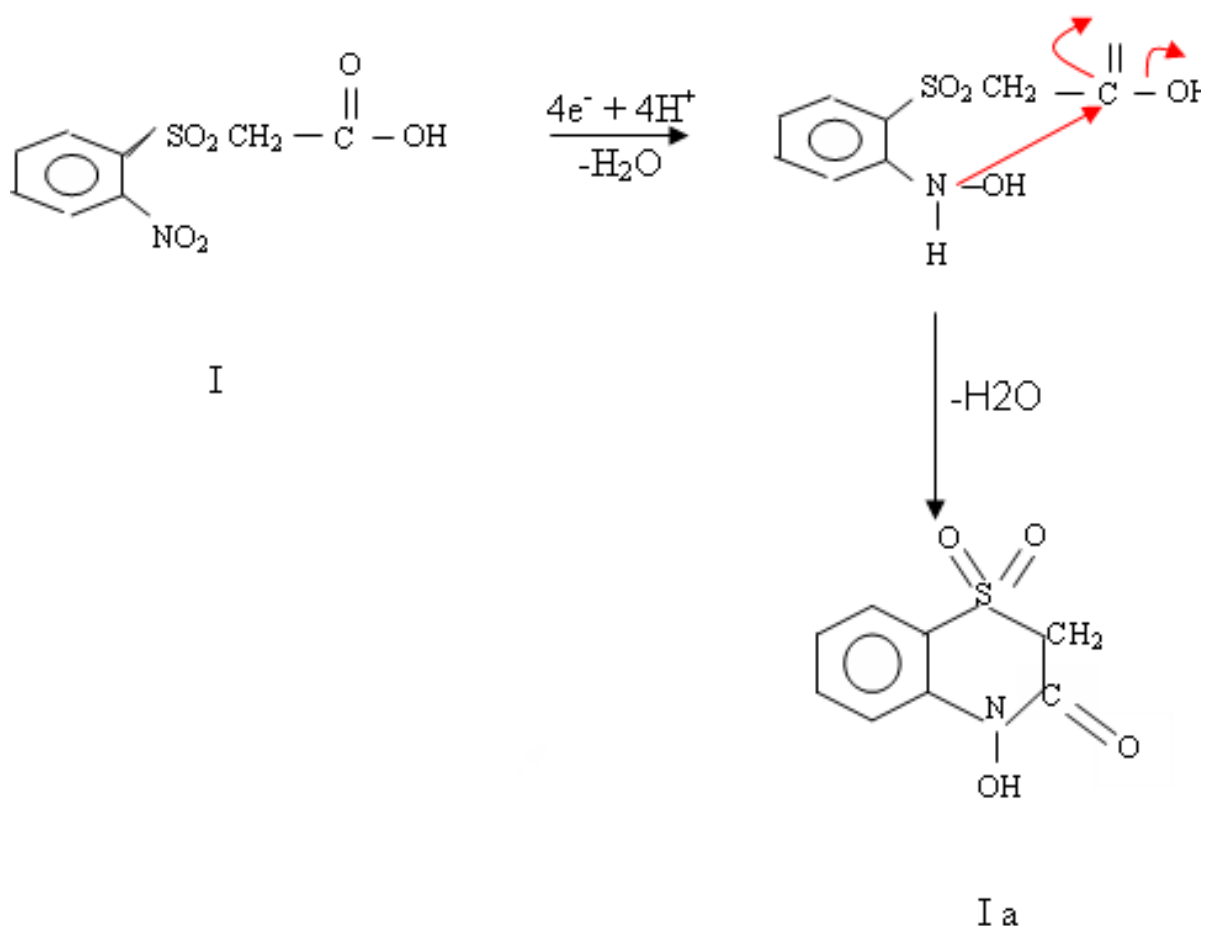
✓ **Electrolyse en milieu acide sulfurique (H_2SO_4 0.5 mol.L⁻¹) + éthanol.**

a) L'électrolyse effectuée à -0,3V/ECS, correspondant au palier de la première vague, consomme 4 électrons par mole de substrat, (figure2).

Par traitement de la solution, après électrolyse, on a pu isoler un composé dont l'analyse spectrale montre qu'il s'agit de la

3,4 dihydro - 4 - hydroxy - 3 - oxo - 2H - 1,4 benzothiazine-1,1dioxyde (Ia)

Elle correspond à la cyclisation de la phenylhydroxylamine formée par électroréduction du dérivé nitré I.



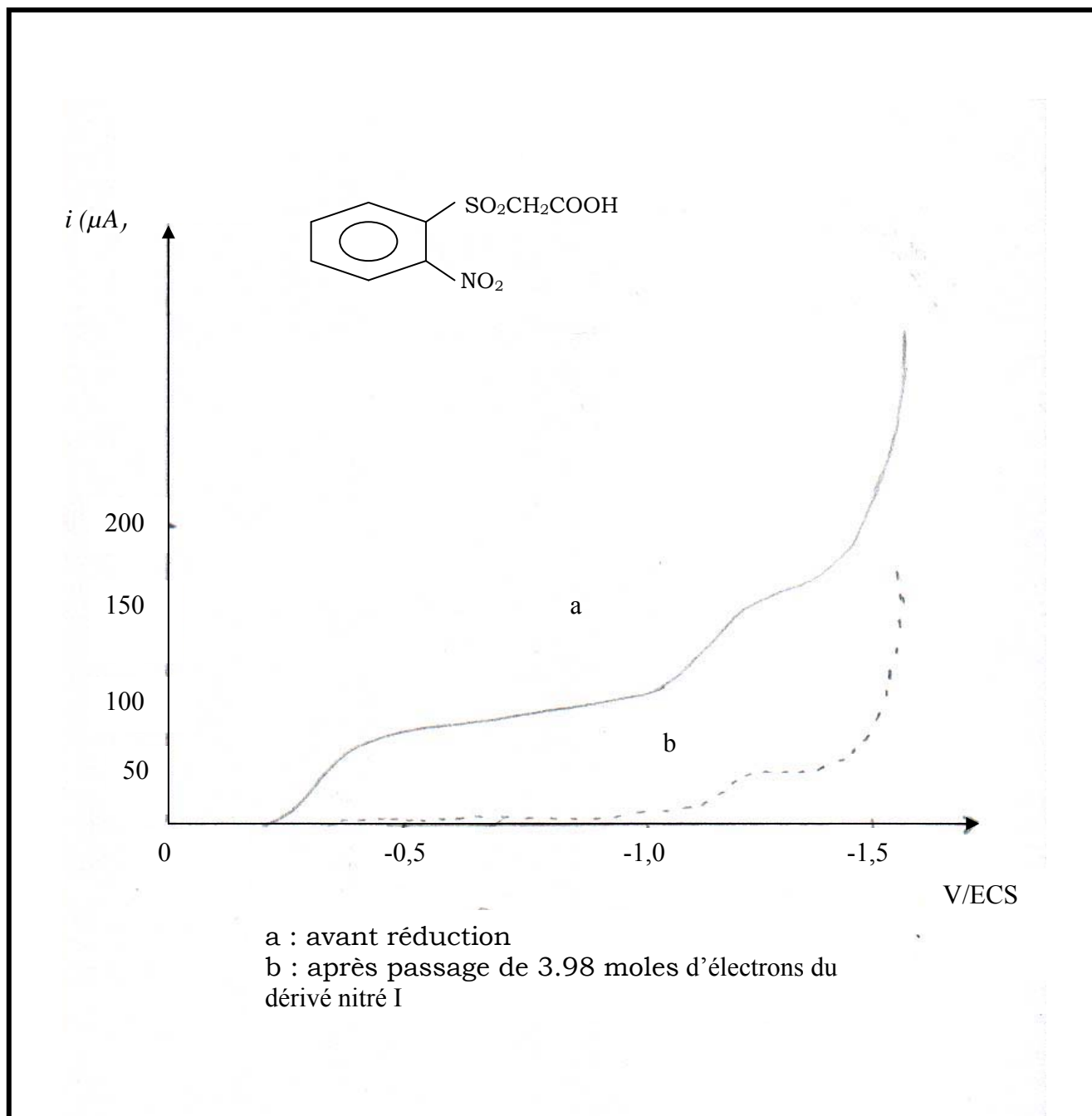
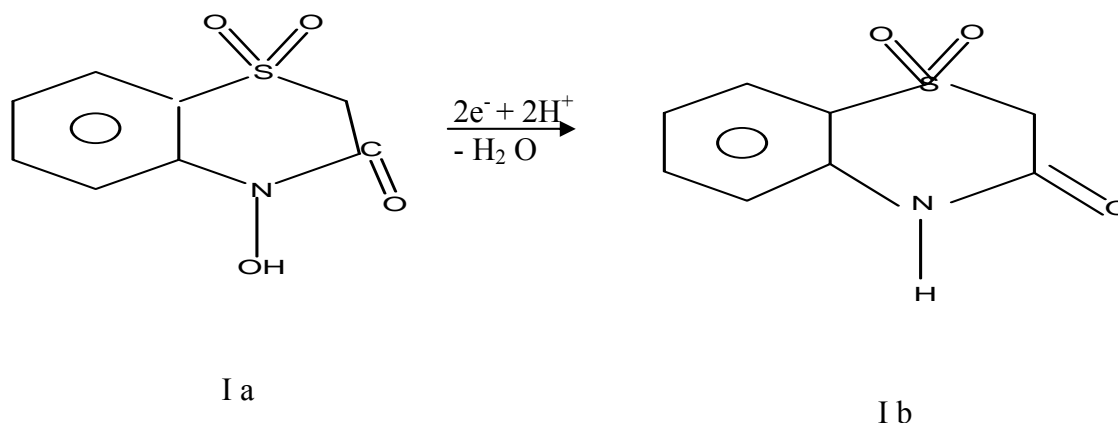


Figure 2: Réduction de l'acide 2-nitrophenyl acétique I ($2,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ + éthanol (1-1) à $E_t = -0.3 \text{ V/ECS}$

Ce composé ($F = 164 - 165^\circ\text{C}$) est stable dans les conditions utilisées, il est réductible à potentiel très négatif ($E_{1/2} = -1,13 \text{ V/ECS}$).

La hauteur de sa vague polarographique correspond à deux électrons : la réduction préparative n'a pas été effectuée mais on peut penser qu'elle conduit à la benzothiazine correspondante I_b.



Sur la (figure 3) nous avons représenté :

Le polarogramme du dérivé nitré I avant réduction (courbe a) : on notera le décalage des potentiels par rapport aux $E_{1/2}$ polarographiques, mesurés en solution diluée.

b) la réduction à un potentiel plus négatif ($E_t = -0,7V/ ECS$) correspondant à $E_{1/2}$ de la seconde vague consomme 6 électrons par mole de substrat.

Sur un polarogramme enregistré en fin de réduction on observe une vague ($E_{1/2} = -1,1V/ECS$).

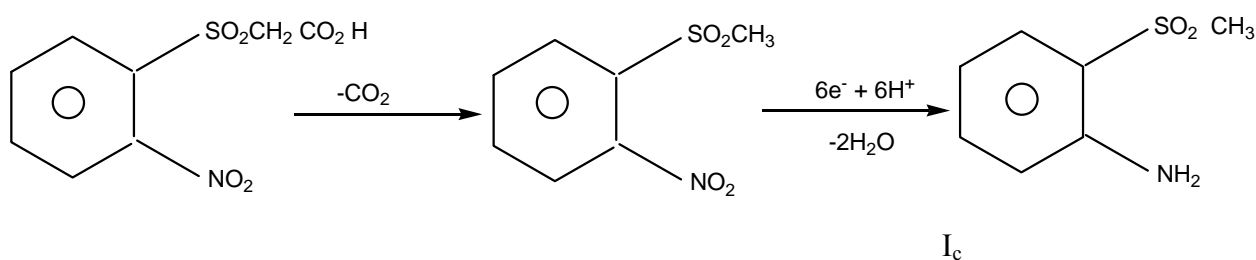
Après évaporation de l'éthanol, la solution laisse précipiter un composé qui fond à 163°C (brut).

Les spectres (IR et RMN) effectués sur l'échantillon montrent qu'il s'agit d'un mélange de 3 produits, la recristallisation dans l'acide acétique donne un composé blanc qui fond à 210°C, l'analyse spectrale nous confirme qu'il s'agit de I_b.

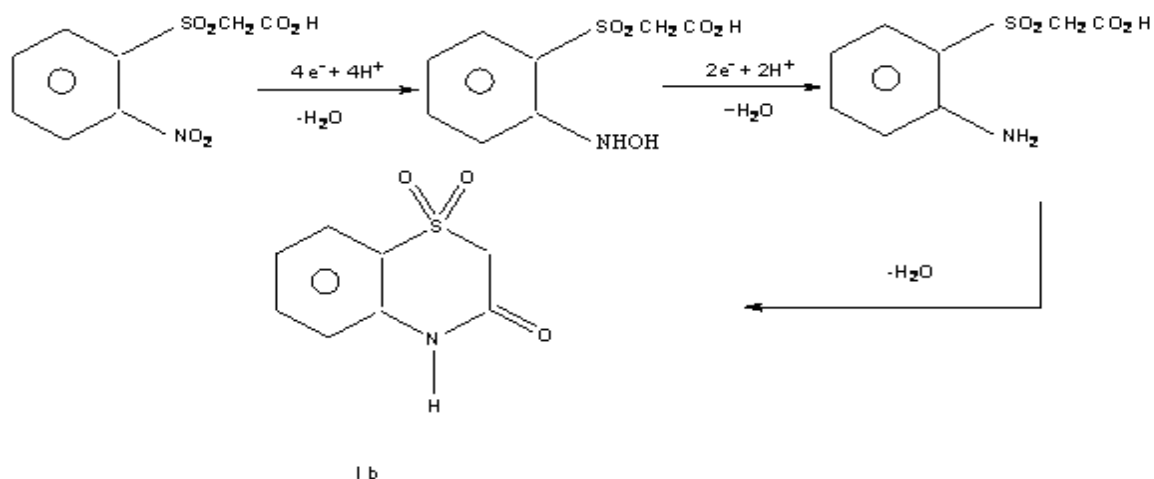
A coté de celui-ci, on isole l'aniline I_c , $F = 95^\circ\text{C}$ (lit **[1]** $F = 83 - 84^\circ\text{C}$) et un composé qu'on a pas pu analyser.

Le substrat de départ subit la réduction et en même temps une coupure. La méthyl-2-sulfonyl aniline résulte de la coupure de I puis de sa réduction :

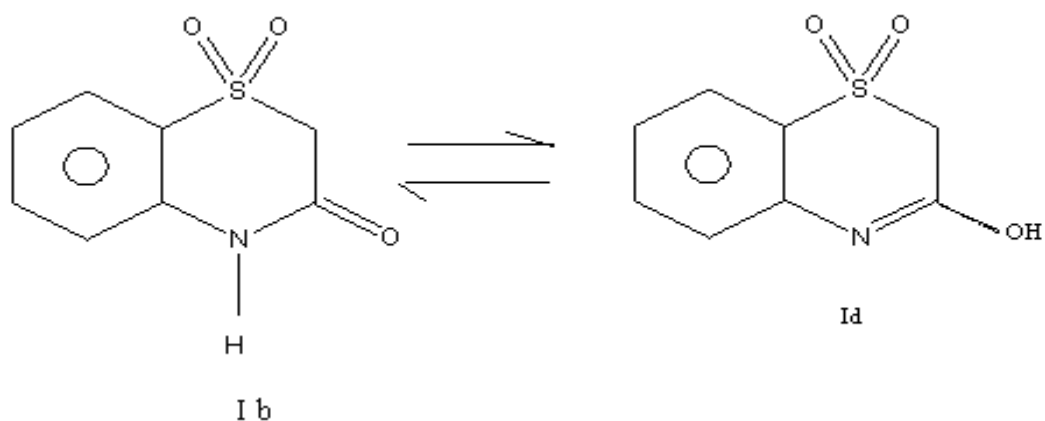
Ce qui implique une possibilité de décarboxylation du dérivé I et la formation de I_c qui en résulte.



La 3,4 - dihydro - 3 - oxo - 2H - 1,4- benzothiazine - 1,1 dioxyde résultant de la réduction du dérivé nitré I à 6 électrons se forme suivant le mécanisme :



Le lactame I_b peut être en équilibre avec l'hétérocycle I_d :



- D'où l'attribution des pics IR et RMN du brut isolé.

L'extraction à l'éther du filtrat permet d'isoler des traces du lactame I_d (identifié par son spectre RMN sur le brut) et une huile verdâtre (étant donné la quantité infime de cette huile, nous n'avons pas essayé de l'analyser).

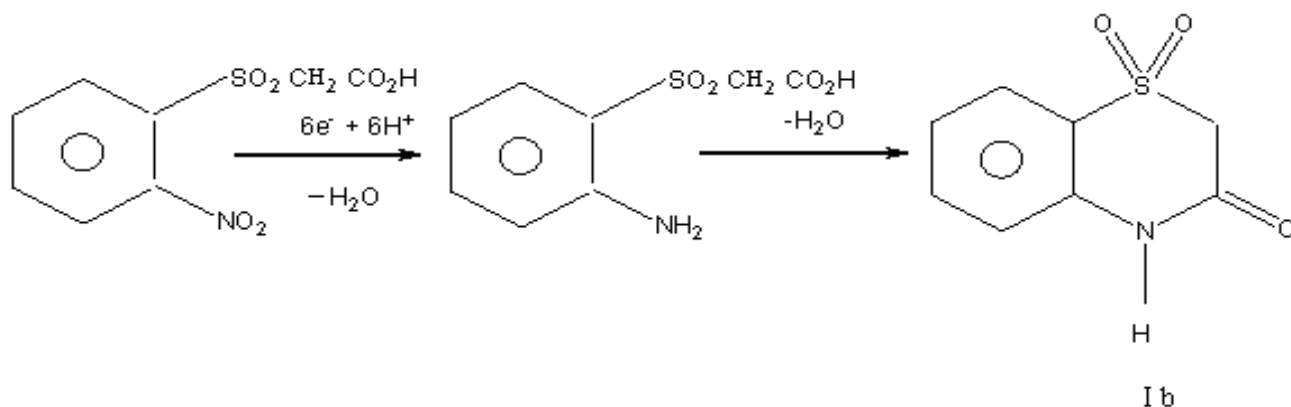
✓ **En milieu tampon ammoniacal (TAM) + éthanol (1-1) :**

La réduction, réalisée à un potentiel de -1,1 V/ECS, consomme un peu plus de 6 moles d'électrons par mole de substrat.

Au cours de l'électrolyse, il apparaît sur le polarogramme une vague d'oxydation de l'hydroxylamine qui ne se cumule pas étant donné qu'en fin d'électrolyse il ne reste plus d'hydroxylamine (elle est réductible).

L'évaporation de l'éthanol et la concentration de la solution, puis l'extraction à l'éther donne un précipité blanc, qui s'avère un mélange des composés I_b ; I_c et I_d.

Le filtrat est soumis à une acidification par HCl concentré, on obtient un produit à F = 210°C (AcOH) qui n'est autre que le dérivé I_b résultant de la réduction de I à 6 électrons.



✓ **En milieu tampon acétique (TAC) :**

L'électrolyse effectuée à -0,5V/ECS consomme un peu plus de 4 électrons, ce qui correspond à une dismutation limitée de la phenylhydroxylamine, qui s'accumule d'une manière importante en solution, comme l'indique la hauteur relative de sa vague d'oxydation sur les polarogrammes enregistrés en cours et en fin d'électrolyse (figure 3). On peut également conclure que la vitesse de cyclisation est faible.

Dans une expérience coulométrique, nous avons procédé après réduction et sans l'isoler, à l'oxydation anodique de l'hydroxylamine résiduelle (E_T=+0,1V/ECS) puis on a laissé la solution s'oxyder à l'air pendant une semaine tout en enregistrant des polarogrammes.

Sur le polarogramme de fin de réduction on constate un amorcement d'une vague de réduction à - 0,5 V/ECS et une hauteur sensible de vague

d'oxydation, après 18 heures à l'air libre, on notera une diminution de la hauteur de la vague d'oxydation, avec une vague de réduction à $-0,1V/ECS$ dont la hauteur est égale à la vague du produit non réduit (c'est donc la vague de réduction de l'oxygène).

Après 42 heures, on constate une diminution de la moitié de la hauteur de la vague d'oxydation et l'apparition d'une seconde vague à $-0,3V/ECS$ et la hauteur de la vague du produit non réduit à $-0,5V/ECS$ qui a augmenté sensiblement.

Après 3 jours, la vague d'oxydation est très importante ainsi que la vague de réduction à $-0,5V/ECS$ qui s'est décalée un peu vers $-0,7V/ECS$ et la hauteur de la vague de réduction à $-0,1V/ECS$ qui est restée constante, on fait la même observation après une semaine.

On peut en déduire par analogie avec le comportement de l'acide 2 - nitrophenylsulfonylacétique I_f en milieu tampon acétique [2], la formation du dérivé azoxy I_e mais aussi l'accumulation de l'acide 2 - nitrophénylsulfonylacétique I_f , la condensation nitroso-hydroxylamine conduisant à l'azoxy (voir schéma-1-)

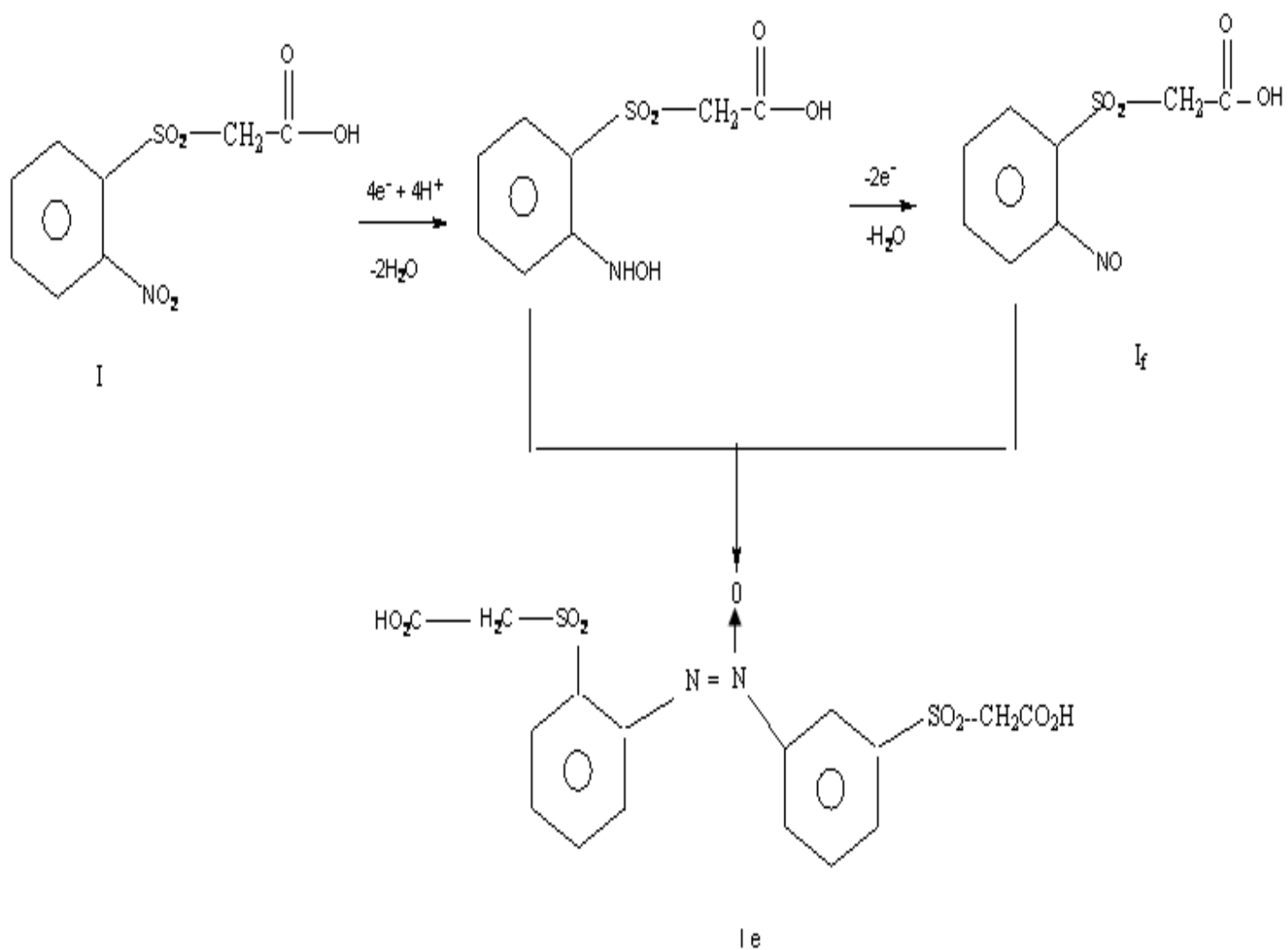


Schéma 1 : Comportement du composé I en milieu tampon acétique

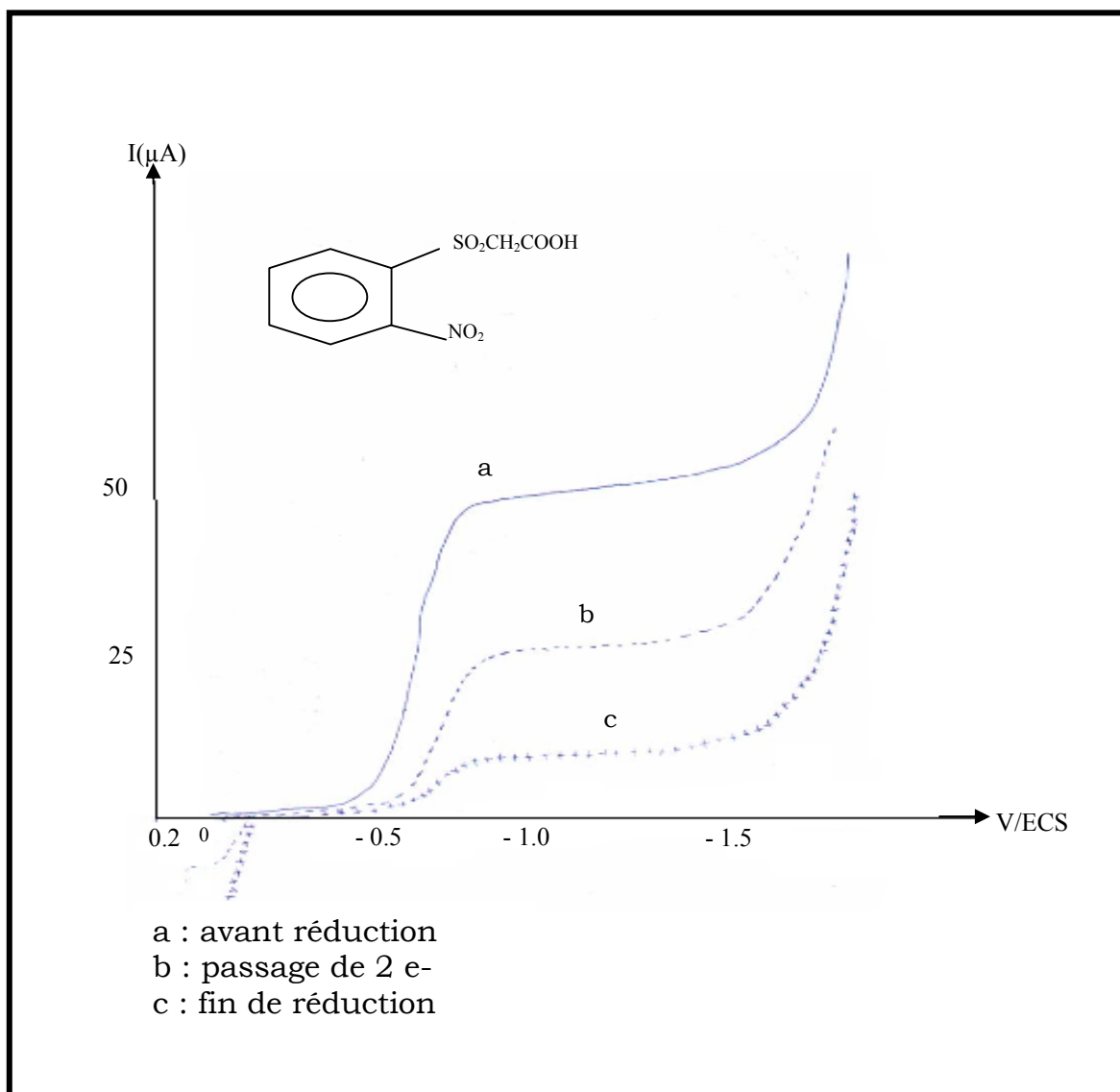
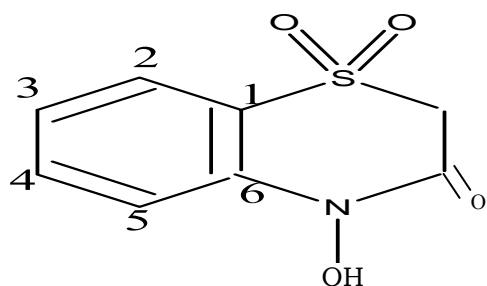


Figure 3 : Réduction de I dans TAC +éthanol à $E_t = -0.5\text{V}/\text{ECS}$

IV-2-1-4- Caractéristiques des produits isolés

- 3,4 – dihydro – 4 – hydroxy – 3 – oxo – 2H – 1,4 benzothiazine 1,1-dioxyde :Ia

F= 164-165C° (ethanol)



RMN¹H (CDCl₃) δppm: 2, 2(1H,s OH) échangeable

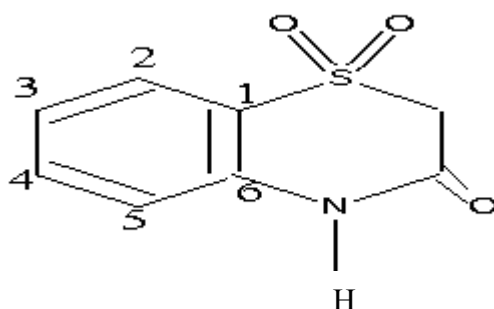
avecD₂O. ;4,4(2H,s,CH₂) ;7,5-8,5(4H,m,C₆H₄).

RMN¹³C(CDCl₃) δppm :191(c=o),63,5(-CH₂-SO₂-),136(C₁),142.2(C₆) ;125-135(C₂-C₅)

SpectreIR (kBr): νOH=3448,5cm⁻¹(large), νC=O =1681,1cm⁻¹,

ν SO₂CH₂-=1342,1203 et 1026 cm⁻¹.

- 3,4-dihydro-3-oxo-2H-1,4-benzothiazine-1,1-dioxide Ib



F=210°C (cristaux blancs) (AcOH)

Lit [1] F=207-208°C

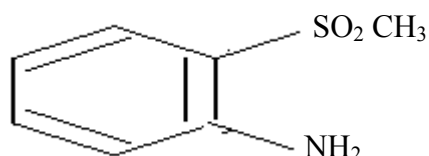
RMN¹³C(CDCl₃) δppm :3,6(1H,s,NH) échang avec D₂O 4,4(2H,s,CH₂),6,8-7,9(4H,m,C₆H₄)

RMN¹³C(CDCl₃) δppm :168(C=O), 63(-CH₂SO₂-);136(C₁) 156(C₆),

Spectre IR (KBr) :νNH=3193cm⁻¹, νC=O=1728cm⁻¹

- Méthyl-2- sulfonylaniline Ic:

F = 95°C (ACOH) lit [1] 83 -84°C

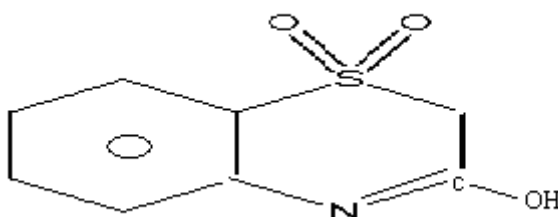


RMN ¹H (CDCl₃) δppm : 1,4 (3H, s, CH₃) ; 3,4(2H, s, NH₂) échangeable avec D₂ O, 6.8 – 7.9 (4H, m, C₆H₄).

RMN¹³ C (CDCl₃) δppm: 14,7 (CH₃), 132 (C₁),160(C₆), 115-130(C₂-C₅)

- 3 hydroxy – 2H – 1,4 – benzothiazine – 1,1 dioxyde Id

F = 137°C (ETOH).



RMN¹H (CDCl₃) δppm :9,4 (1H, s, OH) échangeable avec

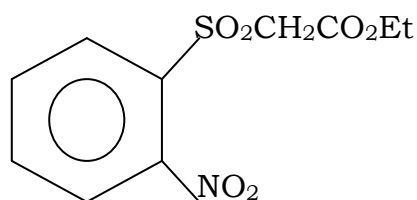
D₂ O, 4,4 (2H, s, CH₂); 6,6 – 7,8 (4H, m, C₆H₄).

RMN¹³ C (CDCl₃) δppm . 63 – (-CH₂ - SO₂⁻), 136(C₁),

117 – 130 (C₂ – C₅)160 (C₆),166(C₇).

Spectre IR (KBr): νOH = 3448cm⁻¹ (large), νC = N = 1581cm⁻¹
νSO₂.CH₂⁻ = 1072 - 1473cm⁻¹.

IV-2-2-Ester 2- nitrophenyl sulfonyl acétate d'éthyle :



composé-II

IV-2-2-1-Etude polarographique.

a- dans l'éthanol.

✓ En milieu acide sulfurique .

Le polarogramme enregistré montre la présence de deux vagues : la première est à 4 électrons et elle correspond à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine (figure 4). La seconde vague est à 4 électrons.

✓ En milieu tampon acétique :

Le polarogramme présente une seule vague à 4 électrons, correspondant à la réduction du composé II en hydroxylamine.

✓ En milieu tampon ammoniacal ;

Comme en solution acide sulfurique, la première et la seconde vague sont à 4 électrons et elle correspondent à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine.

Les potentiels de demi-vague sont rassemblés dans le tableau -2-.

Tableau-2- : Potentiels de demi-vague du composé II dans l'éthanol.

Electrolyte+ ethanol(1-1)	1 ^{ère} vague	2 ^{ème} vague
H ₂ SO ₄ 0.5 mol.L ⁻¹	-0,1	-1,18
Tampon acétique	-0,33	-
Tampon ammoniacal	-0,51	-1,91

b) Effet du solvant :

Les valeurs des $E_{1/2}$ obtenues avec le méthanol sont très voisines de celles obtenues avec l'éthanol. ce qui nous pousse à se contenter de l'éthanol comme solvant.

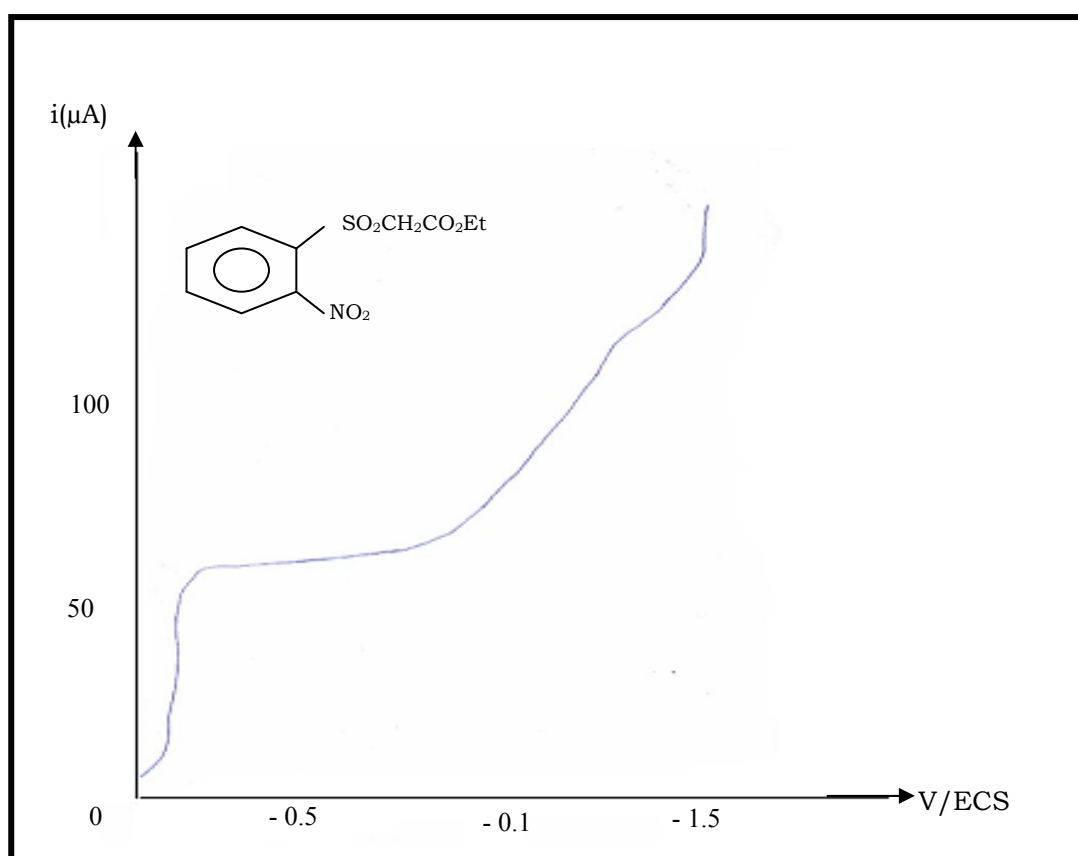


Figure 4 : Polarogramme du dérivé nitré II dans H₂SO₄ 0.5mol/L + éthanol (1-1)

IV-2-2-2-Etude voltammétrique :

Le voltammogramme enregistré dans le tampon acétique à une vitesse de balayage de 200mVs^{-1} , on obtient (figure 5) :

Au premier balayage vers les potentiels cathodiques, il apparaît un pic auquel on attribue la réduction à $4e^-$ du dérivé nitré II en phénylhydroxylamine ($E_{c1} = -0,47\text{V/ECS}$).

Au balayage retour vers les potentiels anodiques, apparaît un pic qui correspond à l'oxydation de la phénylhydroxylamine formée en dérivé nitroso ($E_a = +0,05\text{V/ECS}$).

Enfin un second balayage vers les potentiels cathodiques fait apparaître un pic correspondant à la réduction du nitroso formé en phénylhydroxylamine ($E_{c2} = -0,02\text{V/ECS}$).

On remarque que le potentiel du pic de réduction du nitroso (E_{c2}) est supérieur au potentiel de réduction du nitré de départ ; le nitroso étant facilement plus réductible que le dérivé nitré.

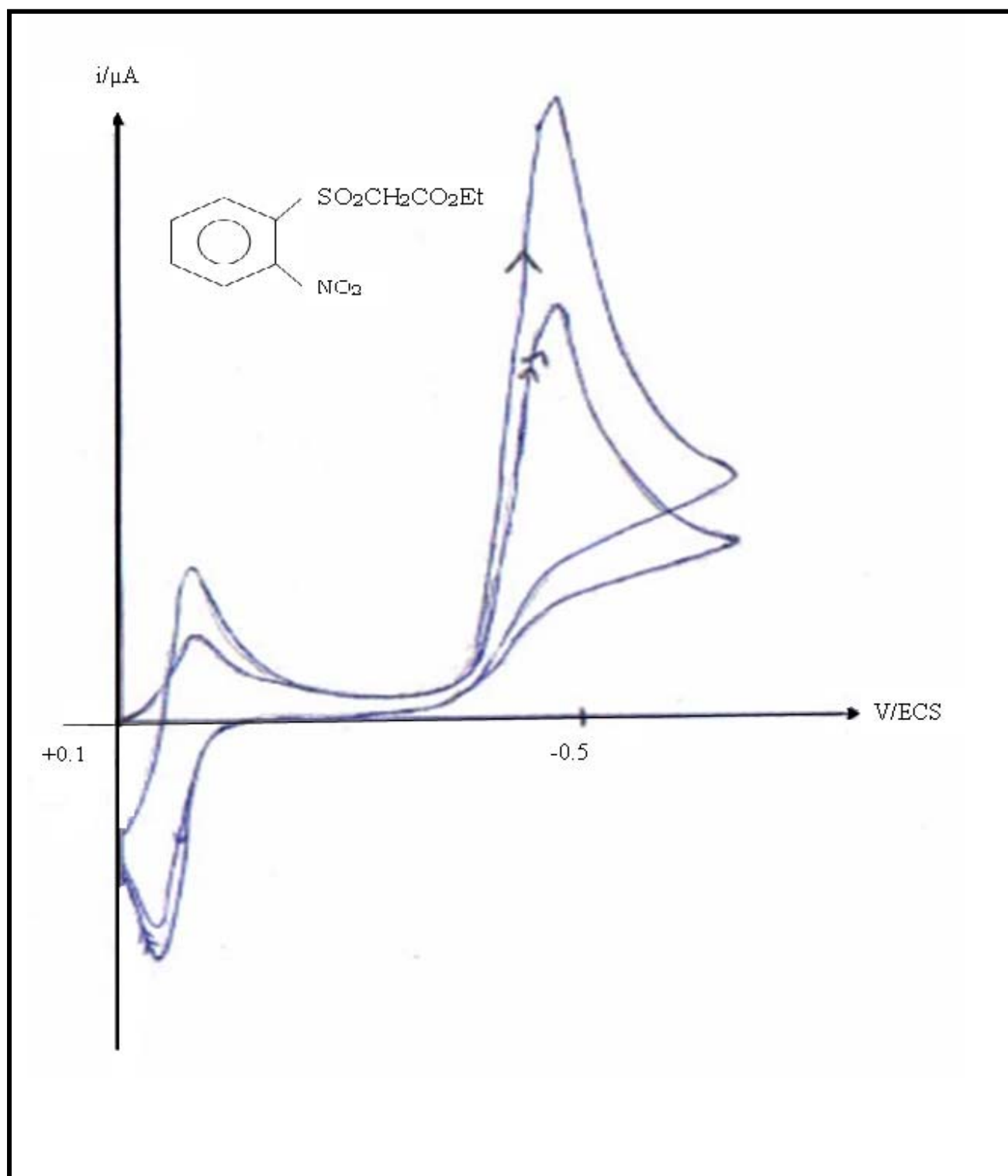


Figure 5 : Voltammogramme du dérivé nitré II dans le tampon acétique à $v=200 \text{ mV/s}$

IV-2-2-3- Electrolyses préparatives :

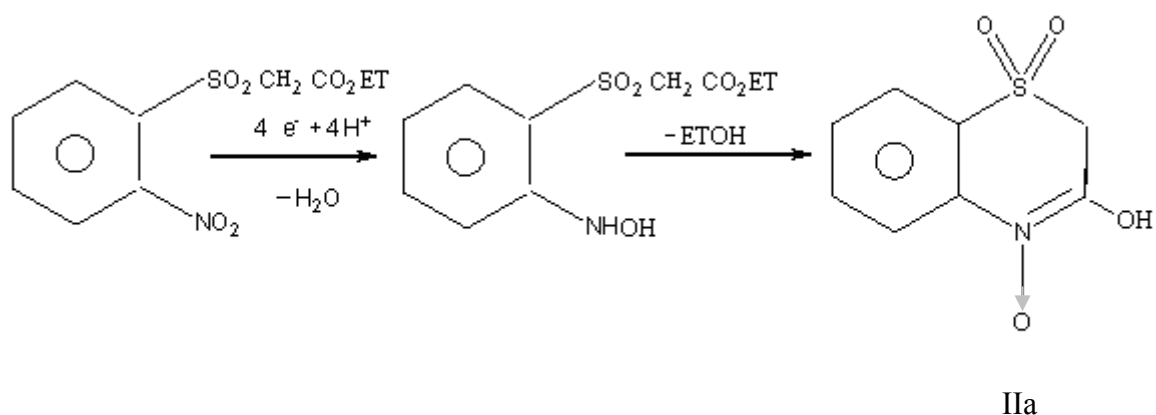
✓ **Electrolyse en milieu acide sulfurique :**
(H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹+ éthanol (1/1))

a)- l'électrolyse réalisée à un potentiel de -0,2 V/ECS correspondant au palier de la première vague polarographique, consomme 4 électrons par moles de substrat .

En fin de réduction le prolaragramme enregistre une seconde vague à 2 électrons (figure 6).

Après évaporation de l'éthanol , une huile orange décante , cette huile est soluble dans le méthanol, l'analyse spectrale des spectres IR et RMN montre qu'il s'agit de la :

3-hydroxy-2H-1,4 benzothiazine -1,1-dioxide-N-oxyde



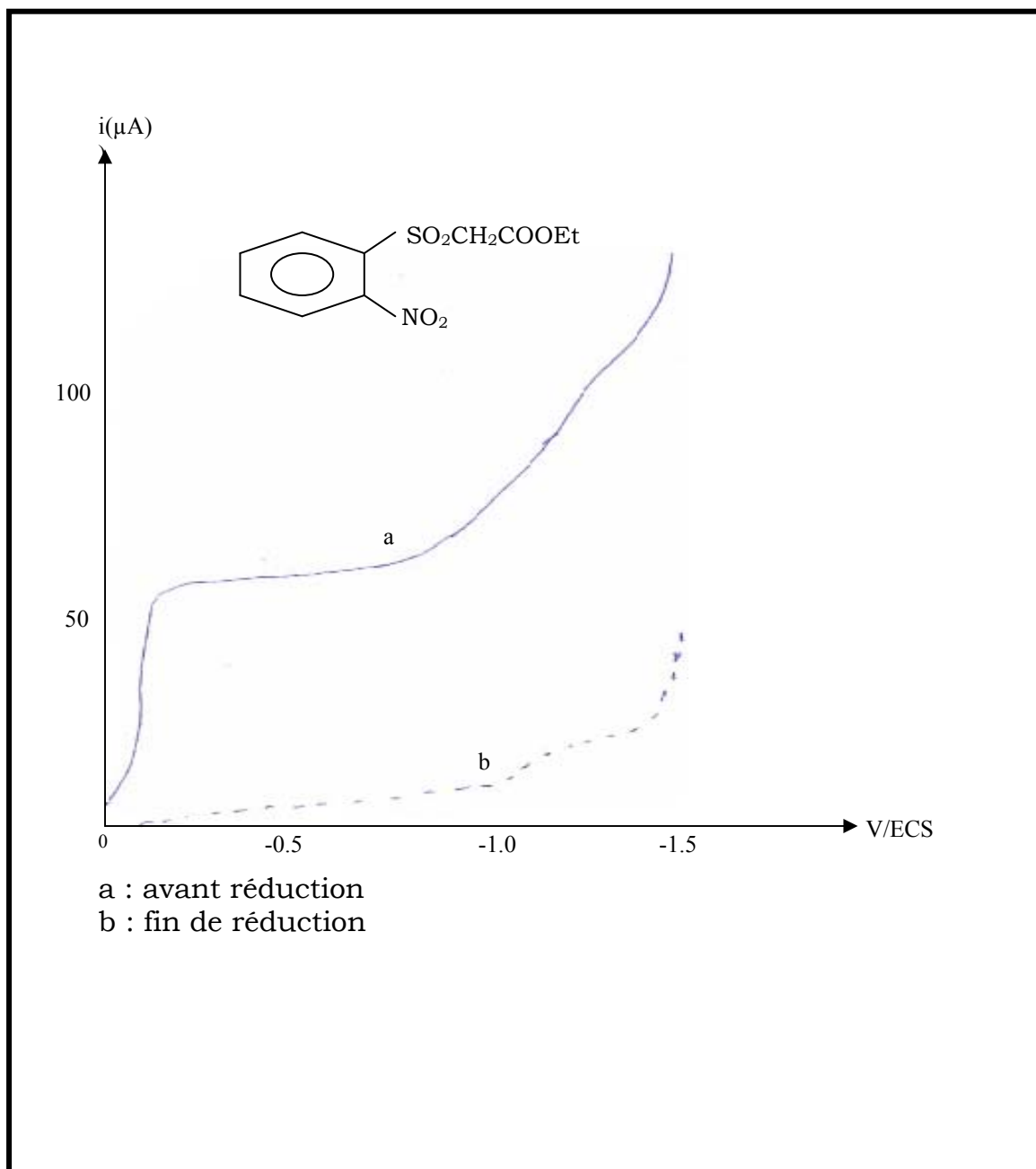
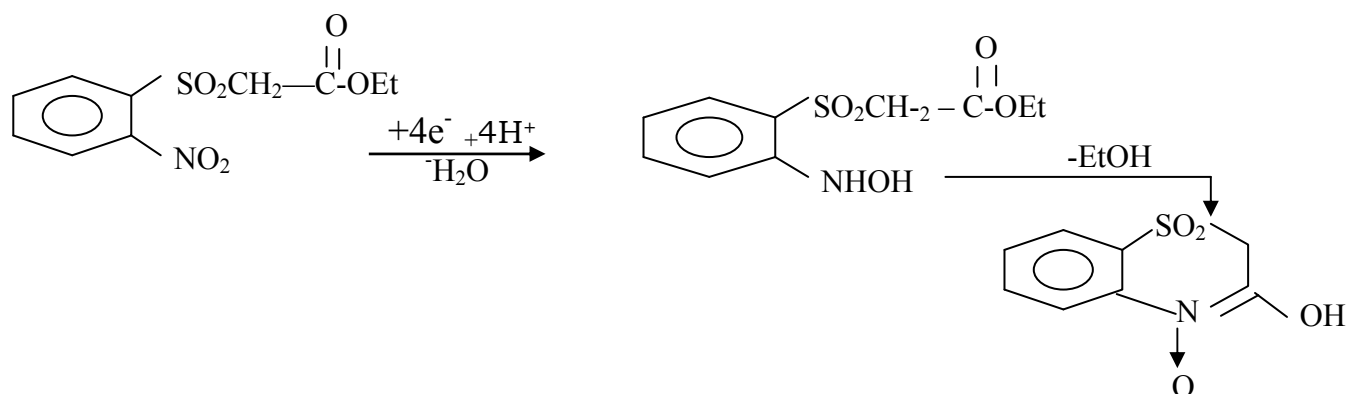


Figure 6: Réduction du composé II dans H₂SO₄
 0.5mol.L⁻¹ + éthanol à E_t=-0.2V/ECS

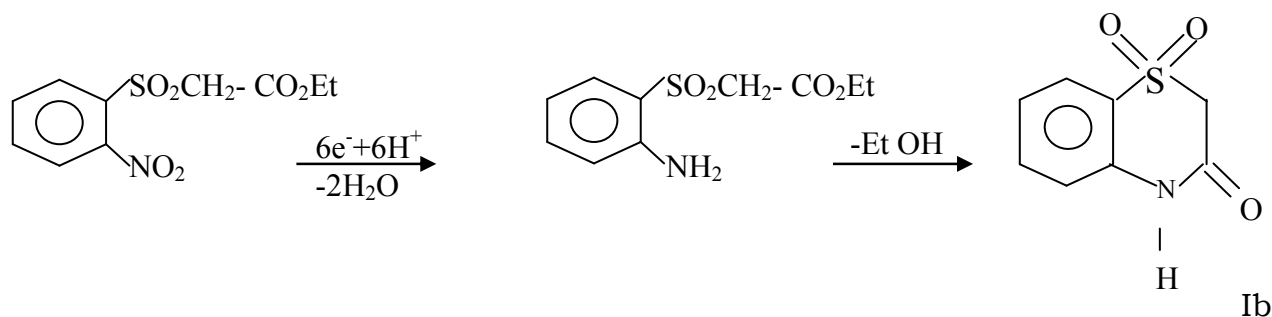
Ce composé est obtenu par la cyclisation de l'hydroxylamine formée par l'électroréduction du composé II :



b) Une électrolyse effectuée à un potentiel plus négatif $E_t = -0,9V/ECS$, après évaporation et concentration de la solution, un composé blanc précipite, on le recristallise dans l'eau, il fond à $(F=215C^\circ)$ en fin de réduction, il n'existe aucun produit réductible (figure 7), il s'agit de la :

- 3,4 dihydro -3-oxo2H-1,4- benzothiazine-1,1-dioxide Ib

Ib est donc obtenu par réduction directe à 6 électrons de l'ester.



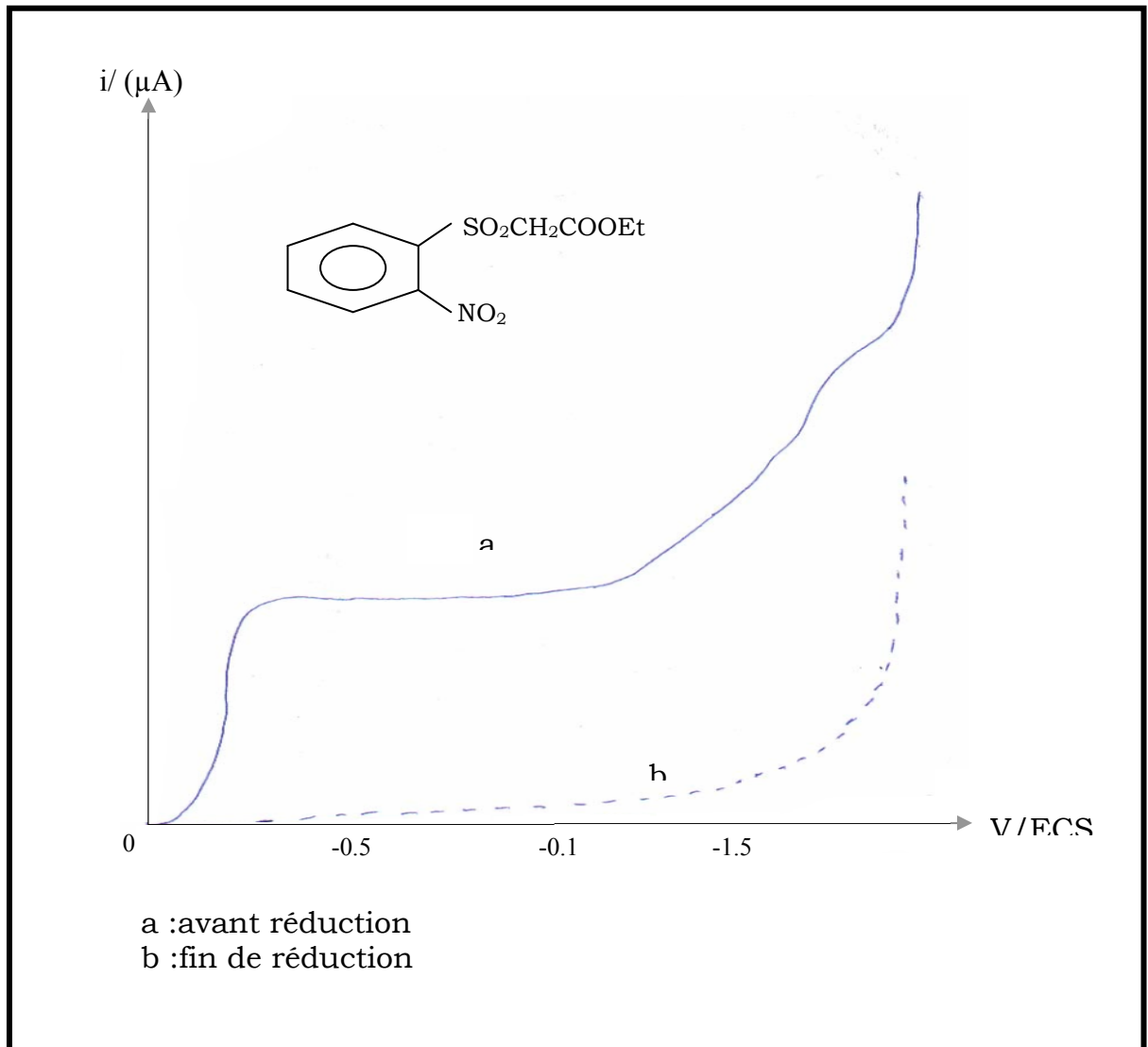


Figure 7: Réduction de II dans H₂SO₄ 0.5mol/l + éthanol (1-1) mol.L⁻¹ à -0.9 V/ECS

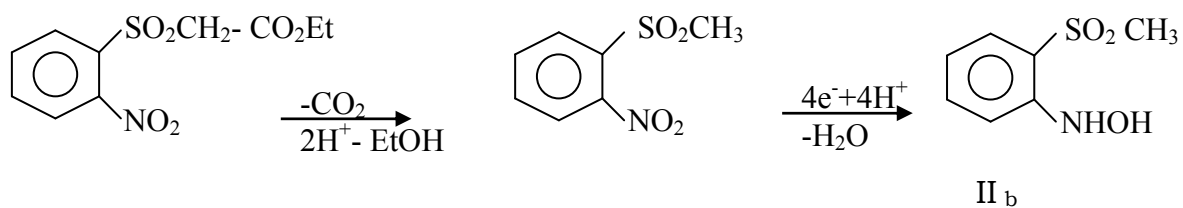
✓ **En tampon ammoniacal + éthanol (1-1)**

Pour un potentiel de réduction $E_t = -1,0V/ECS$, les résultats coulométriques sont de 4 électrons par mole de substrat.

En fin de réduction il apparait une vague sur le polarogramme elle correspond à une réduction à 2 électrons (Figure8).

Après évaporation de l'éthanol la solution donne un précipité de couleur brun orange qui se recristallise dans un mélange de méthanol + eau+ éther de pétrole il sublime à 105°C ,il s'agit donc de la :

(2- méthyl sulfonyl) hydroxylamine résultant de la réduction du composé et de sa decarboxylation :



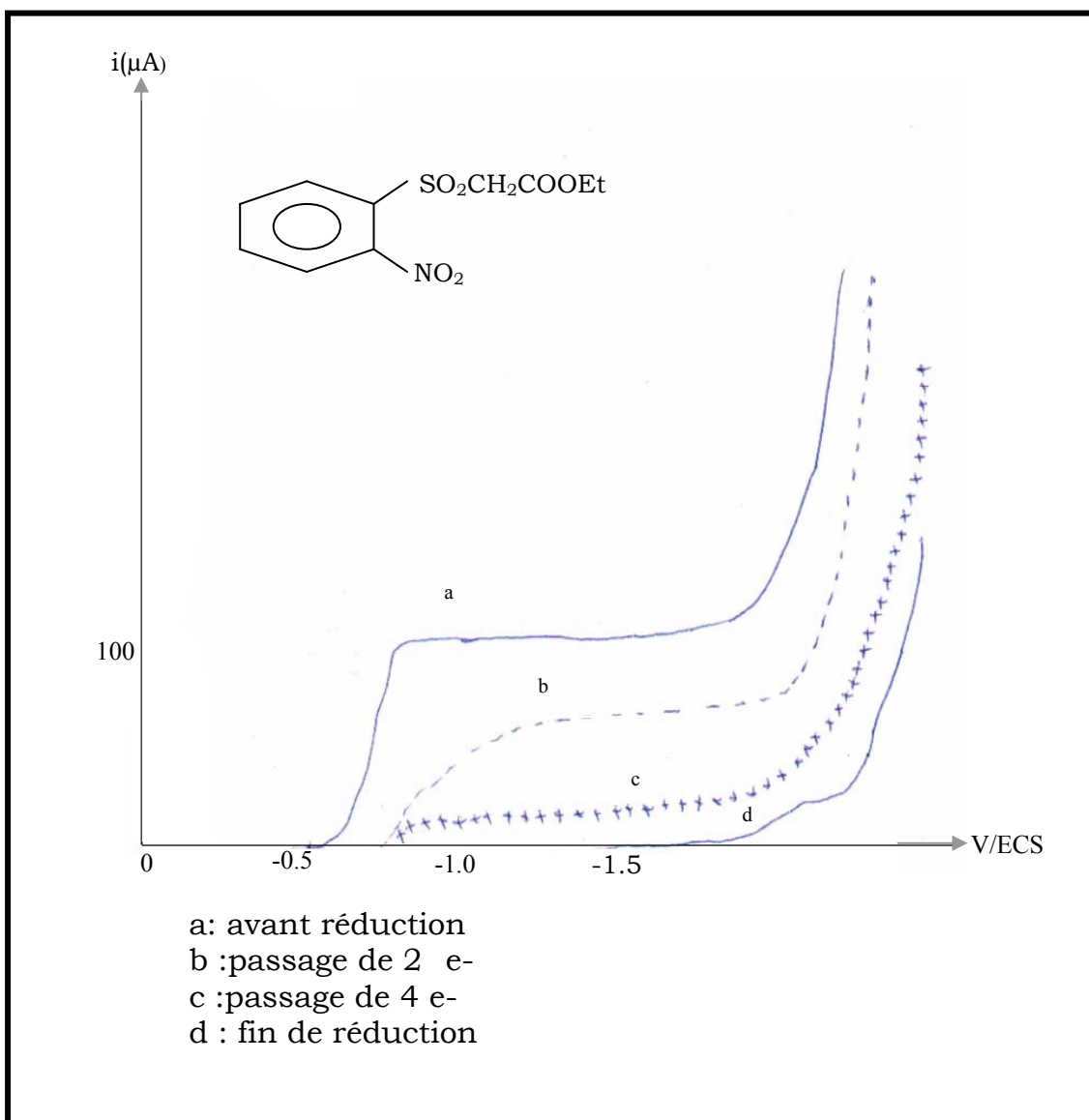


Figure8: Réduction du composé II dans TAM +éthanol (1-1) à $E_t = -0.1V/ECS$

✓

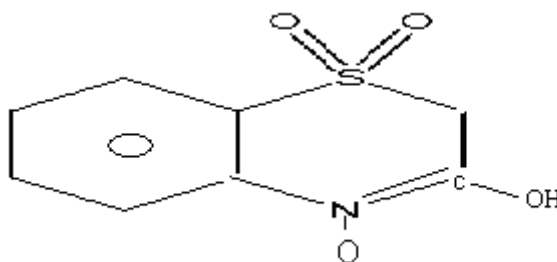
✓ **En tampon acétique+ éthanol (1-1) :**

Une électrolyse réalisée à un potentiel de $-8,0v/ECS$ consomme 4 électrons par mole de substrat, elle conduit à la (2- methyl sulfonyl) hydroxylamine II b.

sur un polarogramme enregistré en fin de réduction il apparaît une vague à 2 électrons donc ce composé est électroactif (figure9).

IV-2-2-4-Caractéristiques des produits isolés :

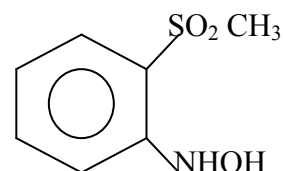
- 3-hydroxy-2H-1,4 benzothiazine -1,1- doxyde- N- oxyde II_a



RMN1H (CDCl₃) δppm ; 6,5-8,2 (4H,m,c₆H₄),9,4(1H,s,OH) échangeable par D₂O,4,6(2H,s,CH₂)

Spectre IR (MeOH) νOH=3433cm⁻¹ (large), νSO₂CH₂=1473 et 1065cm⁻¹
νNO= 1288cm⁻¹ νC-N= 1658cm⁻¹

- N-(2 methyl sulfonyl) hydroxylamine II c



F= 105 (sub) (Ep+ MeOH+ H₂O) lit [1] (102- 103° C)

RMN1H(CDCl₃) δppm: 10,2(1H,s,OH) échangeable par D₂O, 1.3(3H,S,CH₃)
6.9-8.5 (4H,m,C₆H₄), 4.8(1H,s,NH) échangeable par D₂O

spectre IR(KBr): $\nu_{OH} = 3448 \text{ cm}^{-1}$ (large) , $\nu_{NH} = 3193 \text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{SO_2Me} = 1450 \text{ et } 1211 \text{ cm}^{-1}$

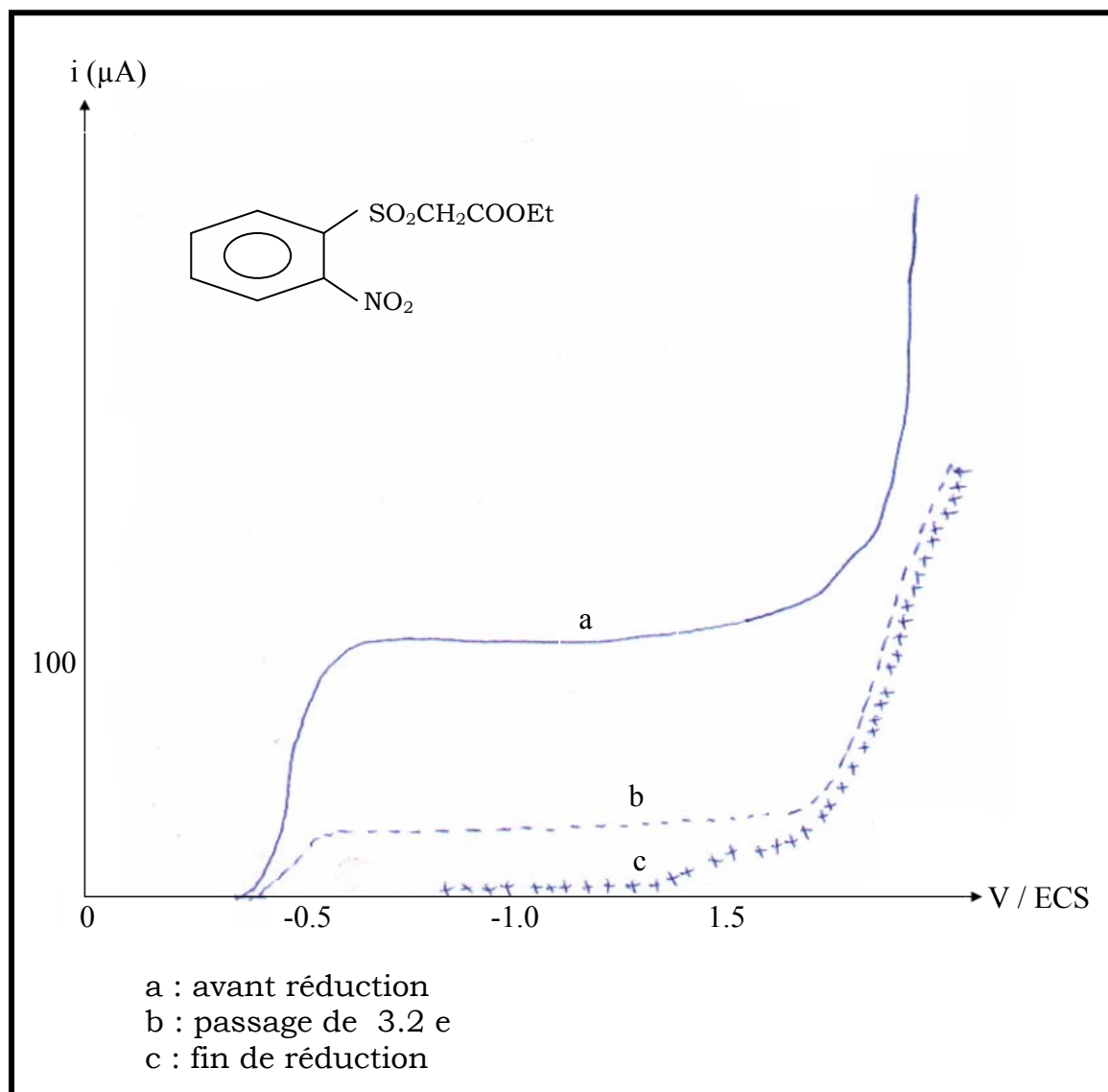
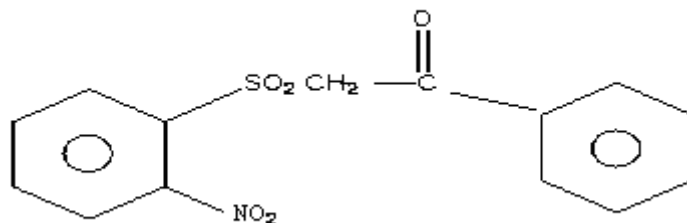


Figure 9 : Réduction de II dans TAC+éthanol (1-1) à $E_t = -0.8 \text{ V/ECS}$

IV-2-3- Phénacyl 2 – nitrophénylsulfone :



Composé-III-

IV-2-3- 1-Etude polarographique :

Le polarogramme présente dans les trois milieux une première vague à 4 électrons.

✓ **En milieu acide sulfurique;**

Nous observons une deuxième vague à 2 électrons suivie d'une troisième également à 2 électrons.

✓ **En tampon acétique :**

Le polarogramme montre l'existence d'une deuxième vague à 2 électrons (figure 10)

✓ **En tampon ammoniacal,**

Une deuxième vague apparaît à 2 électrons.

Les potentiels de demi- vague sont ressemblés dans le tableau -3.

Tableau-3-: Potentiels de demi-vague du composé III.

Electrolyte+ éthanol(1-1)	1ère vague	2ème vague	3 ème vague
H ₂ SO ₄ 0.5 mol.L ⁻¹	-0,02	-0,54	-0,75
Tampon acétique	-0,47	-1,26	-
Tampon ammoniacal	-0,62	-1,31	

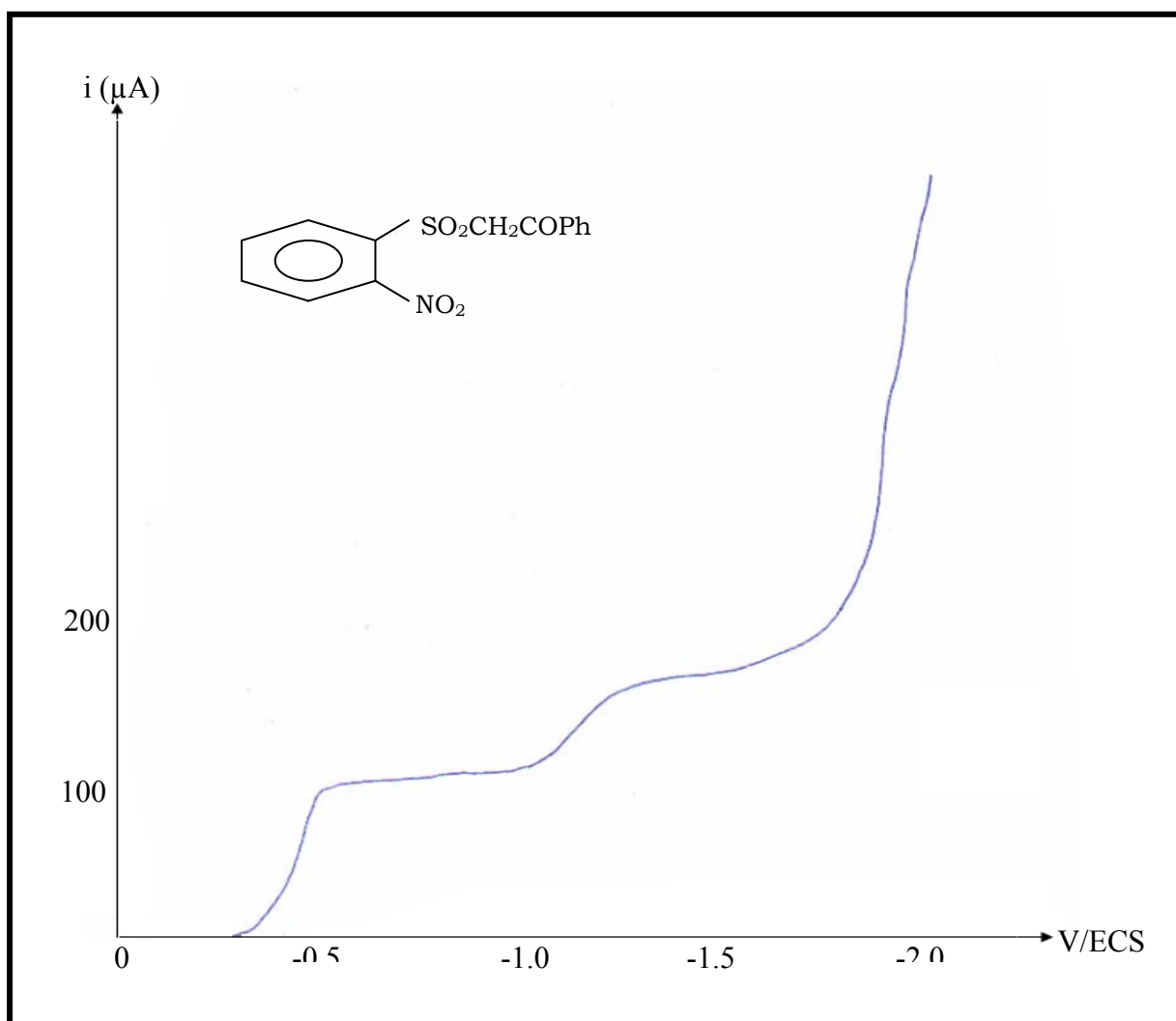


Figure 10 : Polarogramme du dérivé nitré III dans TAC +éthanol (1-1)

IV-2-3- 2-Etude voltammétrique :

Le voltammogramme enregistré dans un milieu tampon acétique à une vitesse de balayage du potentiel de 200mVs^{-1} , on obtient (figure 11) :

Au premier balayage vers les potentiels cathodiques, il apparaît un pic auquel on attribue la réduction à $4e^-$ du dérivé nitré III en phénylhydroxylamine ($E_{c1} = -0,62\text{V/ECS}$).

Au balayage retour vers les potentiels anodiques, apparaît un pic qui correspond à l'oxydation de la phénylhydroxylamine formée en nitroso ($E_a = +0,02\text{V/ECS}$).

Un second balayage vers les potentiels cathodiques fait apparaître un pic correspondant à la réduction du nitroso lui-même formé en phénylhydroxylamine ($E_{c2} = -0,03\text{V/ECS}$).

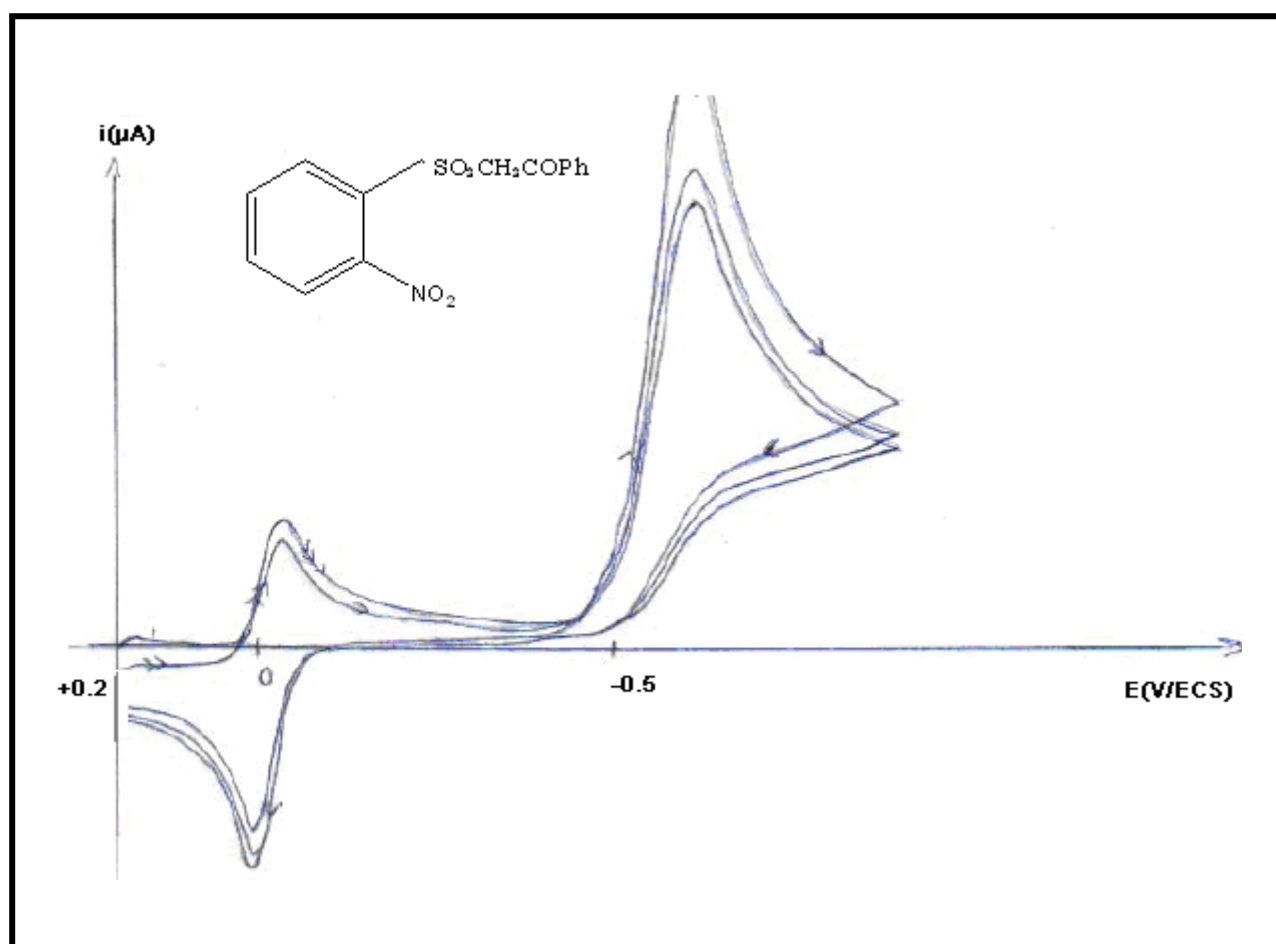


Figure 11: Voltammogramme du dérivé nitré III dans le tampon acétique à $v=200\text{ mV/s}$

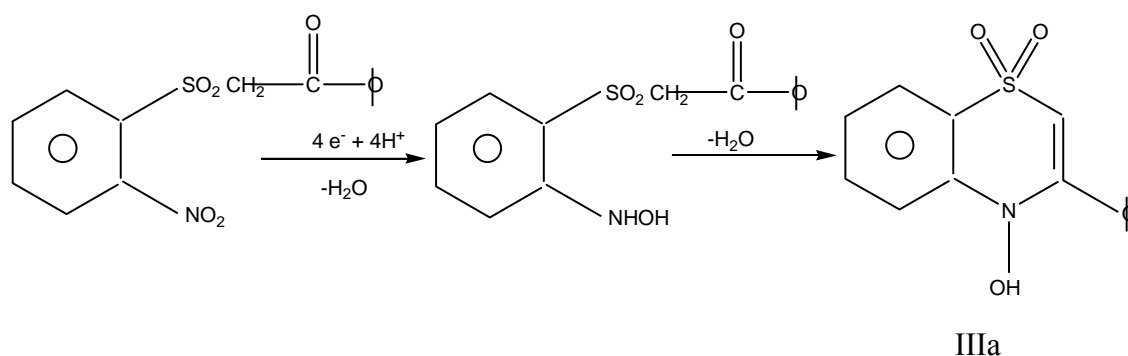
IV-2-3- 3-Réductions préparatives :

✓ **Electrolyse en milieu acide sulfurique (H_2SO_4 0.5 mol.L⁻¹ + éthanol (1/1) :**

a) La réduction réalisée à $-0,2V/ECS$, consomme 4 moles d'électrons par mole de substrat, elle correspond à la première vague polarographique, un composé verdâtre précipite en cellule, récupéré puis recristallisé dans l'éthanol, il fond à $176^\circ C$.

L'analyse spectrale montre qu'il s'agit de la :

4 - hydroxy - 3 - phenyl - 4H - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde : IIIa résultant de la cyclisation de l'hydroxylamine



Il est à noter que ce composé a été déjà obtenu par électroréduction du composé III, il a les caractéristiques suivantes:

F = $176-178^\circ C$ (éthanol+eau)

$E_T = -0,4V/ECS$ [3]

b) la réduction à potentiel plus négatif ($-0,6V/ECS$) consomme 6 électrons par mole de substrat (figure12).

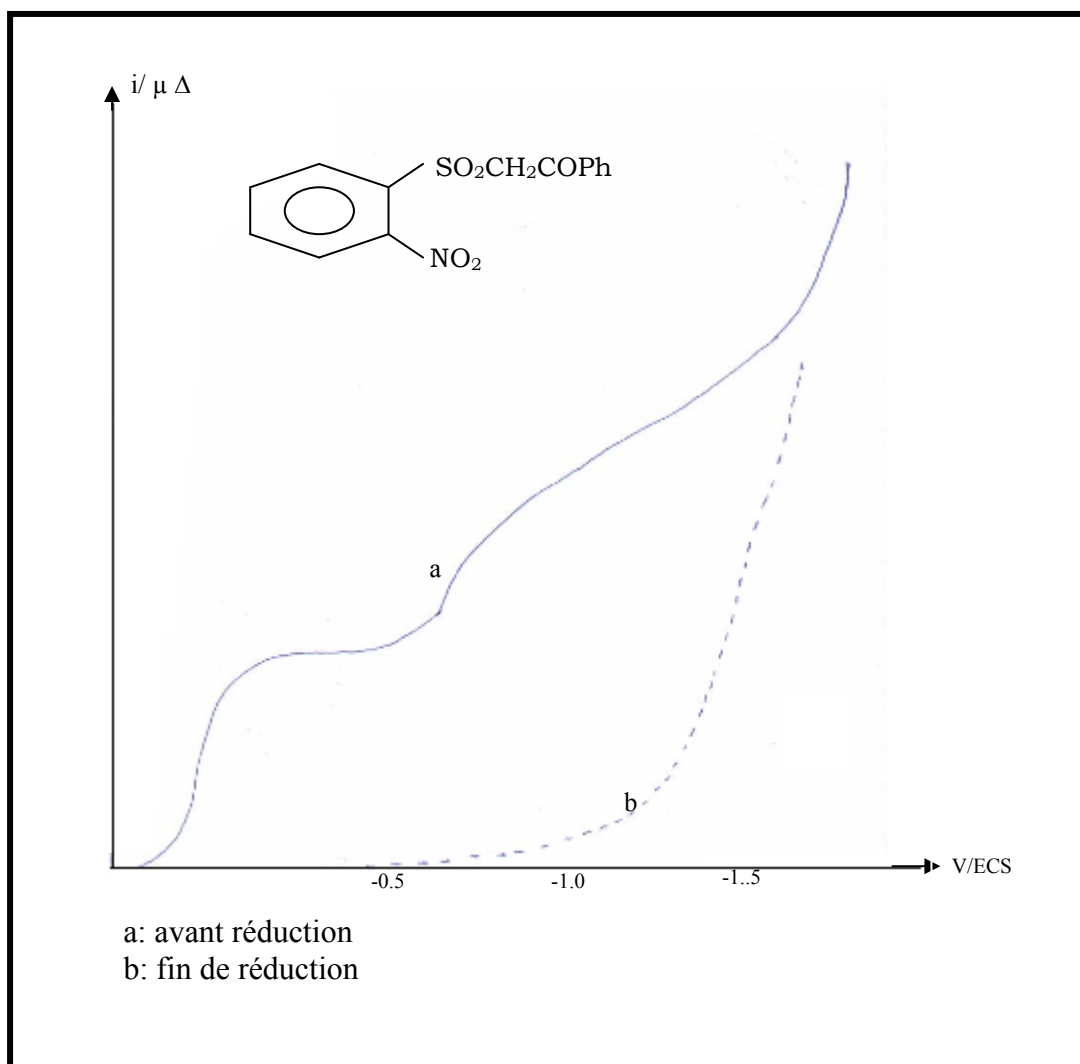
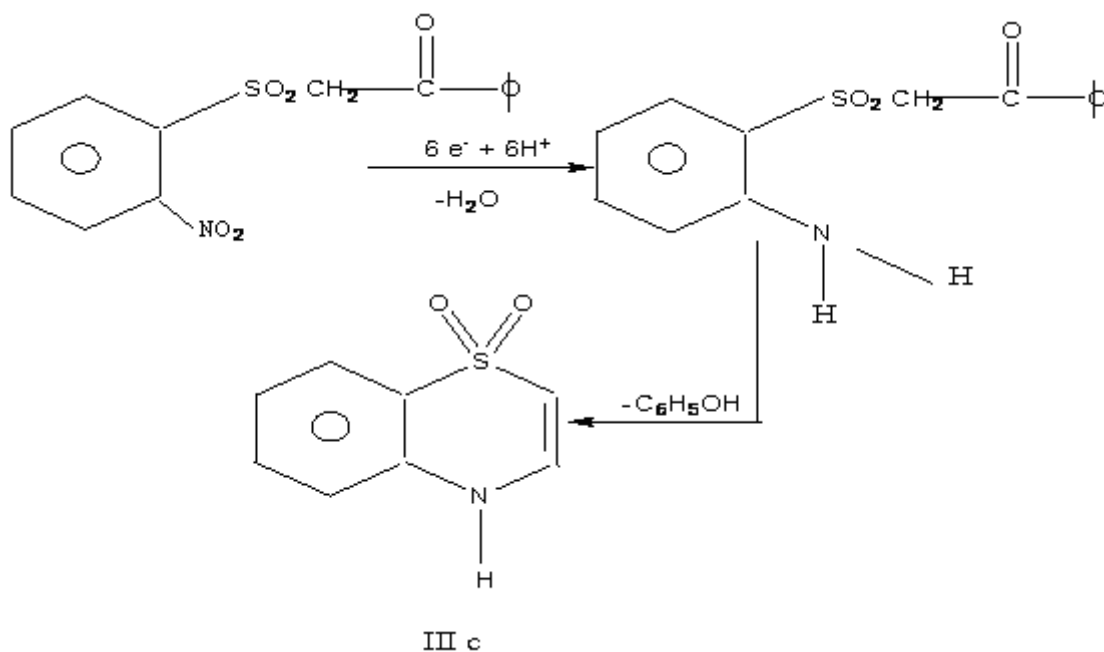


Figure 12 : Réduction de III dans H_2SO_4 0.5mol/l + éthanol à $E_t = -0.6\text{V}/\text{ECS}$

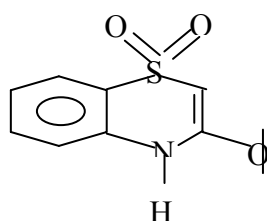
Dans la cellule il se forme un précipité jaune, une fois collecté et séché on le recristallise dans l'éthanol, il fond à $194\text{-}195^\circ\text{C}$, il s'agit de la :

4H -1,4 – benzothiazine-1,1-dioxyde, il résulte de la réduction du dérivé nitré III et de la coupure de la liaison phenyl-carbonyl.



Après évaporation et extraction à l'éther, on obtient une huile jaunâtre dont l'analyse montre qu'il s'agit de la :

4-dihydro-3-phenyl-4H-1,4-benzothiazine-1,1-dioxyde III_b

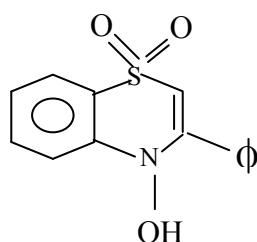


Résultant de la réduction du composé III cette huile a été recristallisée dans du méthanol

F = 275°C.lit [4]; F = 278°C (AcOH)

IV-2-3-4-Caractéristiques des produits isolés :

- 4- hydroxy- 3- phenyl -4H-1,4- benzothiazine – 1,1- dioxyde III_a



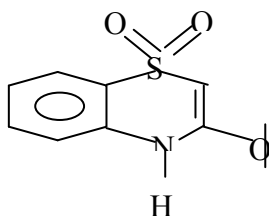
F= 176°C (éthanol) poudre jaune

Lit [3] F = 176-186°C (AcOH)

RMN¹H (CDCl₃) δppm: 2,0 (1H, s, OH) échangeable par D₂O 7,4- 8,5 (9H, m, aromatiques), 8,6 (1H, s, CH).

Spectre IR (KBr): νN-OH= 3417,6 cm⁻¹ (large), νC=C=1519,8cm⁻¹, νSO₂= 1033-1342cm⁻¹

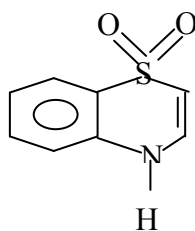
- 4- dihydro - 3- phenyl -4H- 1,4- benzothiazine - 1,1- dioxide III b
F= 276°C (MeOH), lit [4], F= 278°C (AcOH)



RMN¹H (CDCl₃) δppm: 4.8 (1H, s, NH) échangeable par D₂O 7,5- 8,5 (9H, m, aromatiques), 8,4(1H, s, CH).

Spectre IR (KBr): νNH= 3070 cm⁻¹ (large), νC=C=1596,9cm⁻¹, νSO₂= 1018-1365cm⁻¹

- 4H-1,4-benzothiazine-1,1-dioxide IIIc



F= 194-195 C (poudre jaune) (EtOH)

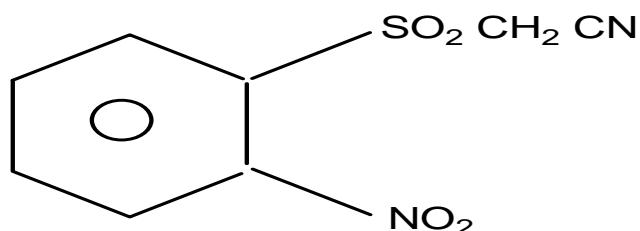
Lit [4] F =196°C (EtOH)

RMN¹H (CDCl₃) δppm: 4,8 (1H,s,NH) échangeable par D₂O 7,2-8 (2H, s, CH₂); (5H(H₃), m,aromatiques) 8,4(1H,d,H₂).

RMN¹³ C (CDCl₃) δppm: 126-134(C aromatiques,C₂,C₃),134,88(C₁),146(C₆)

Spectre IR (KBr) νNH=3085,9 cm⁻¹,νC=C=1512,1 cm⁻¹, νSO₂=1103-1334cm⁻¹

IV-2-4- 2-nitrophenylsulfonyl acétonitrile



Composé IV

IV-2-4-1-Etude polarographique:

a) dans l'éthanol :

Quelque soit l'électrolyte la première vague est à 4 électrons (figure13);

✓ **En milieu acide sulfurique :**

On remarque une deuxième vague à 2 électrons située à la limite de la décharge de l'électrolyte support.

✓ **En milieu tampon acétique :**

On n'obtient pas de seconde vague.

✓ **En milieu tampon ammoniacal**

La seconde vague a un caractère cinétique.

b) dans le méthanol :

Aucun changement n'a été observé en utilisant le méthanol comme solvant.

Les potentiels de demi- vague sont ressemblés dans le tableau suivant.

Tableau-4-: Potentiels de demi-vague du composé IV

Electrolyte+ éthanol(1-1)	1ère vague	2ème vague
H₂SO₄ 0.5 mol.l⁻¹	-0,04	-1,2
Tampon acétique	-0,31	
Tampon ammoniacal	-0,46	-

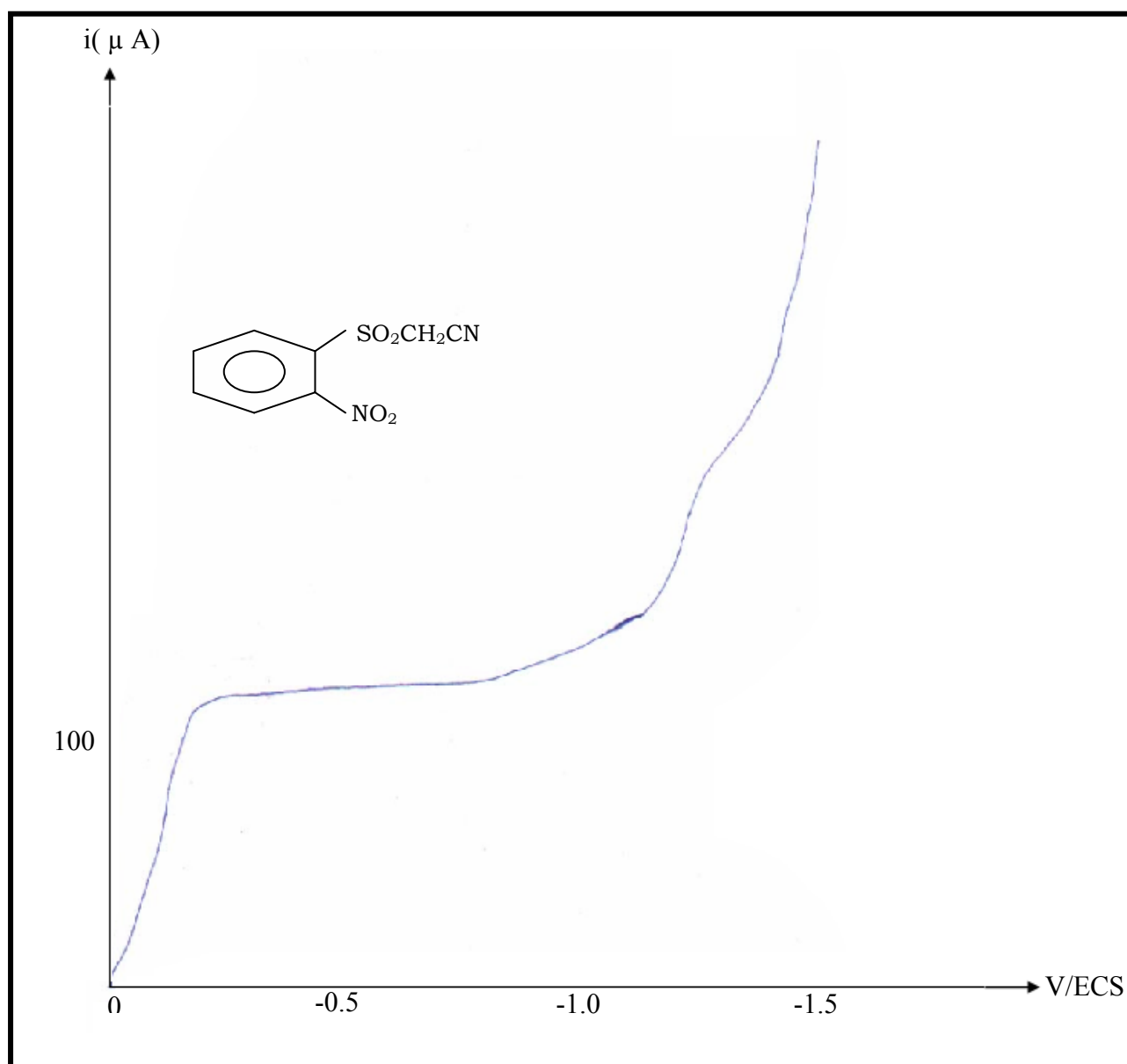


Figure 13 : Polarogramme du dérivé IV, dans
H₂O₄ 0.5 mol.L⁻¹

IV-2-4-2-Etude voltammétrique :

Le voltammogramme enregistré dans un milieu tampon acétique à une vitesse de balayage du potentiel de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, on obtient (figure14) :

Au premier balayage vers les potentiels cathodiques, il apparaît un pic auquel on lui attribue la réduction à $4e^-$ du dérivé nitré II en phénylhydroxylamine ($E_{c1} = -0,47\text{V}/\text{ECS}$).

Au balayage retour vers les potentiels anodiques, apparaît un pic qui correspond à l'oxydation de la phénylhydroxylamine formée en nitroso ($E_a = +0,1\text{V}/\text{ECS}$).

Enfin un second balayage vers les potentiels cathodiques fait apparaître un pic correspondant à la réduction du nitroso lui-même formé en phénylhydroxylamine ($E_{c2} = -0,01\text{V}/\text{ECS}$).

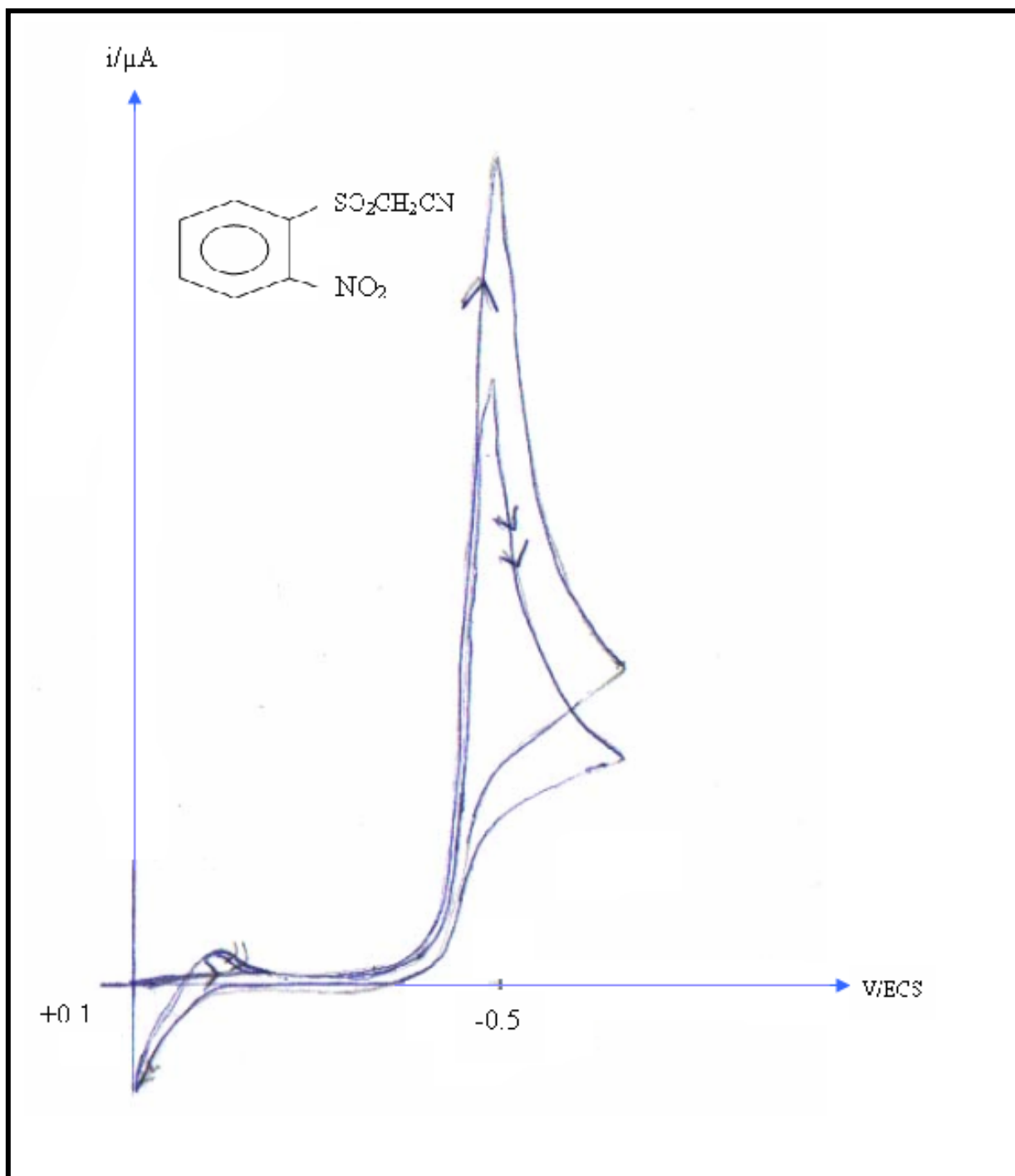


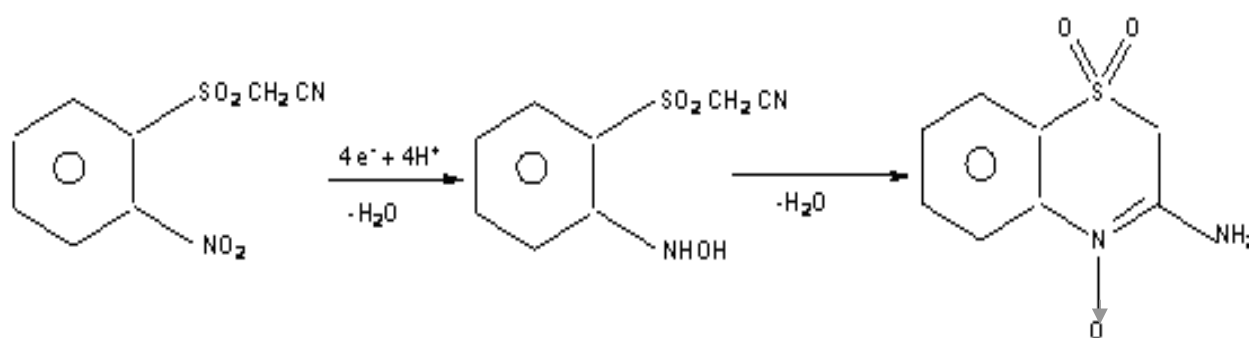
Figure14: Voltammogramme du dérivé nitré IV dans le tampon

IV-2-4-3-Réductions préparatives:

✓ **Electrolyse en milieu acide sulfurique 0.5mol.L⁻¹ + éthanol :**

On effectue une électrolyse à -0,3V/ECS, le bilan coulométrique est à 4 électrons (figure 15), l'hydroxylamine disparaît complètement en fin d'électrolyse. Après le traitement de la solution on obtient la :

3-amino-N-oxyde-2H-1,4-benzothiazine-1,1-dioxyde



IV a

IV-2-4-4-Caractéristiques du produit isolé :

- 3 - amino - N-oxyde - 2H - 1,4 - benzothiazine - 1,1-dioxyde

F = 135°C dec vers 143°C.

RMN¹(H)(CD₃OD)δppm :3,3(2H,s,CH₂),3,9(2H,échangeable par D₂O,NH₂)7,4-8,5(4H,m,C₆H₄)

RHN¹³C (CDCl₃)δpmm: CH₂(73) c aromatiques (125 - 134), C quat (136).

Spectre IR (KBr) : ν NH = 3440 et 3500 cm⁻¹, ν N → O = 1250cm⁻¹

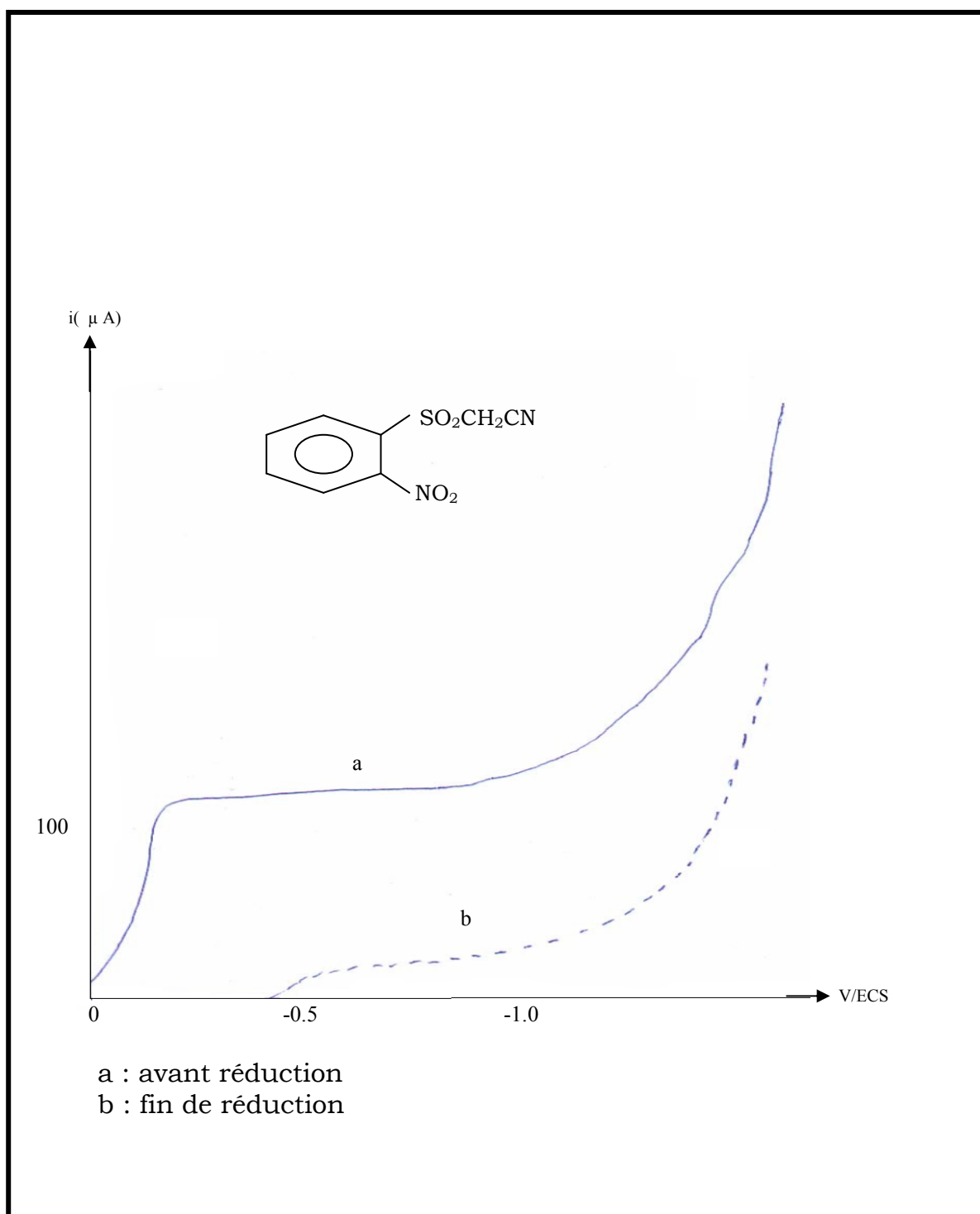


Figure 15 : Réduction du composé IV dans
 H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹ +éthanol (1-1) à
 E_t = -0.3V/ECS

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] K .B.SHAW et R.K.MILLER, Can. J. Chem., **84**, 1394 (1970).
- [2] C.MOUATS, J.JUBEAULT, R.HAZARD, R.TALLEC, Electrochim. Acta ,**40(1)**, 1669 (1995)
- [3] C .P.MASCHMEYER, H.TANNEBEREGE et H.METSHINER, Z .Chem.Leipzig, 21 (1981)
- [4] PAGANI GIORGIO, Gazz. Chim. Ital., **97(12)**, 1804-16 (1967).

Conclusion Générale

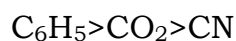
Conclusion :

Le travail que nous avons réalisé démontre que la réduction électrochimique à potentiel contrôlé des o- nitrophenyl sulfonyl constitue une voie d'accès intéressante à des hétérocycles azotés du type benzothiazine -1.1- dioxyde.

Son principal avantage réside dans la possibilité d'obtention sélective du stade de réduction à 4 électrons même si parfois la phenylhydroxylamine est d'une stabilité limitée.

Ainsi, pour tous les composés «étudiés, nous obtenons les benzothiazines -1.1- dioxy des dérivées avec les meilleurs rendements si les électroréductions se font dans le milieu acide sulfurique et ceci quelque soit le stade de réduction (4 ou 6 électrons).

Outre son intérêt synthétique et le classement qualitatif de la réaction des substituant envisagés sur la fonction hydroxylamine :



Cette étude nous a permis de vérifier la théorie de coupure des arylsulfones.

Nous avons pu obtenir : N- (2-méthyl sulfonyl) hydroxylamine en milieu tampon acétique et tampon ammoniacal.

Des études ultérieures spécialement en utilisant une cellule à circulation, permettront la vérification de la rétrocyclisation de la benzothiazine-1,1-dioxyde.

RESUME

Dans ce travail de recherche, nous avons pu étudier le comportement électrochimique de dérivés de l'acide 2-nitro phényl sulfonyl acétique dans le milieu très acide (pH=0, H₂SO₄ 0,5 mol/L), milieu acide (pH=4,75, tampon acétique 0,5 mol/L) et milieu basique (pH=9,25, tampon ammoniacal 0,5 mol/L).

Nous avons aussi étudié l'effet du solvant sur ce comportement, dans l'éthanol et le méthanol. Le comportement est identique dans les deux milieux.

L'étude par voltammétrie cyclique nous a permis de comprendre la cinétique de la cyclisation intramoléculaire.

Nous avons pu montrer qu'il est possible d'accéder à des dérivés de la 1,4- benzothiazine dioxyde, par réduction de composés o-nitro phényl sulfonyles. Le choix des conditions expérimentales est alors déterminant puisque les phénylhydroxylamines intermédiaires sont susceptibles de se dismuter.

Les électrolyses que nous avons réalisées, nous ont permis de vérifier les attributions des vagues polarographiques et de proposer un mécanisme réactionnel pour chaque produit obtenu.

Mots clés :

- Polarographie.
- Electroréduction
- Nitrophényl sulfonyles
- Benzothiazine dioxyde.
- Voltammétrie cyclique.
- Dismutation.

summary

In this research task, we studied the electrochemical behaviour of derivatives of 2-nitrophenyl sulfonyl acetic acid in the very acid medium (pH=0, H₂SO₄ 0, 5 mol/L), acid medium (pH=4, 75, acetic buffer 0, 5 mol/L) and basic medium (pH=9, 25, ammoniacal buffer 0, 5 mol/L).

We also studied the effect of solvent on this behaviour in ethanol and methanol for an identical behaviour.

The cyclic voltammetry shows the kinetic behaviour of compounds.

The second part shows that it is possible to reach derivatives of the 1,4-benzothiazine dioxide, by reduction of 2-nitro phenyl sulfonyl acetic acid derivatives. The choice of the experimental conditions is then determining since the intermediate phenylhydroxylamines are likely to dismutate.

Finally, electrolyses which we carried out enabled us to check attributions of the waves polarographic and to propose a reactional mechanism for each product obtained.

Key words:

- Polarography
- Électroréduction
- Benzothiazine dioxide
- Nitro phenyl sulfonyl
- Cyclic voltammetry
- Dismutation

الخلاصة

إن الهدف المسطر لهذا البحث هو دراسة كهروكيميائية على مشتقات حمض 4-نترو فينيل بروبنويك وحمض 2-نترو فينيل بروبنويك في وسط شديد الحموضة (حمض الكبريتيك 0.5 نظامي). وسط حمضي (محلل منظم من حمض الخل 0.5 نظامي) و وسط قاعدي (محلل منظم من النشادر 0.5 نظامي). كما قمنا بدراسة تأثير المذيب على كل حالة من الحالات السابقة و ذلك باستعمال كل من الأيثانول, الميثانول والأسيتونيتريل.

في الجزء الأول من هذا العمل ، قمنا بدراسة مشتقات حمض 4-نيتروهدروسيناميك. الإرجاع الكهروكيميائي عند فرق كمون مطبق لا تعطي إلا مشتقها الأميني حتى لو اشتغلنا على الموجة البولاروغرافية الأولى.

في الجزء الثاني من هذا العمل استطعنا أن نتحصل على مشتقات كل من الهيدروكينولينون و الأندول عن طريق الإرجاع الكهروكيميائي لمشتقات حمض 2- هيدروسيناميك و ذلك في شروط تجريبية محددة.

في النهاية ، إن جميع التحاليل الكهربائية التي قمنا بها سمحت لنا بمعرفة نوع الموجة البولاروغرافية . كما سمحت لنا بمعرفة آلية التفاعل المطبقة لكل مركب متحصل عليه. الكلمات المفتاحية:

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| المبيرومترية الحلقية - | البولاروغرافية |
| 2-نترو فينيلسلفونيل - | بنزوتيازين ثنائي الأكسيد |
| الإرجاع الكهربائي | التذبذب |