

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE D'UNE SÉRIE N-SULFAMOYLOXAZOLIDINONES AVEC DEUX ACCEPTEURS-II

MESSIAD Hanane^{1,2}

1: Unité de recherche en Technologie Industrielle (URTI/CSC), BP1037, site Université Badji Mokhtar, Chaiba, 23000. Annaba,

2: Laboratoire de Chimie Appliquée, Université du 08 Mai 1945, Guelma, 24000, Algérie Université 08 Mai 45. B.P 401 - 24000 Guelma. Algérie. Corresp author: messyadhanene@yahoo.fr

Résumé :

Les complexes de transfert de charge de N-Sulfamoyloxazolidinone avec des accepteurs d'électrons π , TCNE et DDQ ont été mis en évidence par spectrophotométrie UV -Vis à 25 °C. Les résultats montrent que les complexes en milieu de éthanol ont une stœchiométrie 1 :1. Les constantes de stabilité, les coefficients d'extinction molaires ont été calculés. La relation d'Arrhenius est vérifiée avec un coefficient de corrélation $R=0.99$ et les paramètres thermodynamiques d'activation déterminés sont en faveur d'une interaction entre les sulfamides et les accepteurs d'électrons π .

Mots clés : Complexe TC, constant de stabilité, stœchiométrie, N-Sulfamoyloxazolidinone, spectre UV-visible.

1 Introduction

Les complexes moléculaires par transfert de charge jouent un rôle fondamental dans les processus biologiques [1]. En effet, de nombreux travaux se sont focalisés sur l'établissement des relations liant la formation des complexes moléculaires et l'activité biologique des substances [2]. Sur la base de cette hypothèse, il a été établi que plus l'aptitude des substances à la formation des TC est prononcée, plus leur activité biologique n'est importante.

Les N-sulfamoyloxazolidinones, sont une nouvelle classe de produit de structure obtenue par une combinaison entre deux motifs de pharmacophore en même temps, un sulfamide (NH-SO₂-N) et, un hétérocycle oxazolidinone non substitué [2.3] (Fig.1). Ces deux familles de composés qui sont connues en Chimiothérapie par leur activité antibactérienne, notamment sur les cocci Gram-positifs de genre staphylococcus aureus. [4.8]

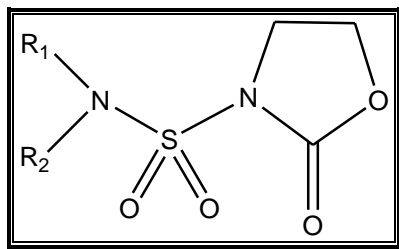


Figure 1 : Structure chimique des N-sulfamoyloxazolidin-2-ones .

Le présent travail se propose de mettre en évidence l'interaction entre sulfamides (Fig.1), en tant que donneurs, et le tétracycano éthylène (TCNE) et dichloro dicyano p- benzoquinone (DDQ), en tant qu'accepteurs.

L'étude en solution a été menée par spectrophotométrie UV Vis en solution de éthanol à 25 °C.

2 Partie expérimentale :

Les composés étudiés sont synthétisés en quatre étapes d'aménagement fonctionnel ; carbamoylation, sulfamoylation, alkylation, et cyclisation[3].

Les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à 25°C à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-530 à double faisceau. Les deux accepteurs d'électron utilisés sont TCNE, recristallisés dans le benzène, et DDQ, recristallisé dans le benzène-chloroforme (2/3).

La préparation des solutions mères des Sulfamides, de 10 ml et de concentration 10^{-5} M dans le méthanol pur. Les solutions des TCNE et DDQ ont été également préparées avec ce même solvant et à la même concentration.

3. Résultats et discussion :

3.1 Mise en évidence de la complexation en solution:

Pour chaque sulfamide (1-2) étudié, le spectre UV-visible est altéré par addition progressive d'un accepteur (TCNE ou DDQ) dans une solution du méthanol. La figure (2,3) montre les spectres d'absorption de 2 composés en solution, en présence des quantités variés des deux accepteurs.

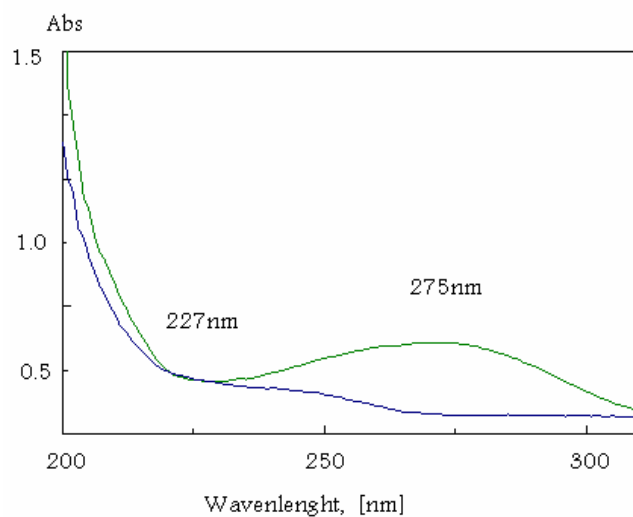


Figure 2 : Spectre d'absorption du composé S1 dans l'éthanol en présence de TCNE

La figure (2) montre que les sulfamides S₁ absorbe à 244nm, un déplacement bathochrome vers une longueur d'onde de 275nm, et un point isobestique est observé à 227nm.

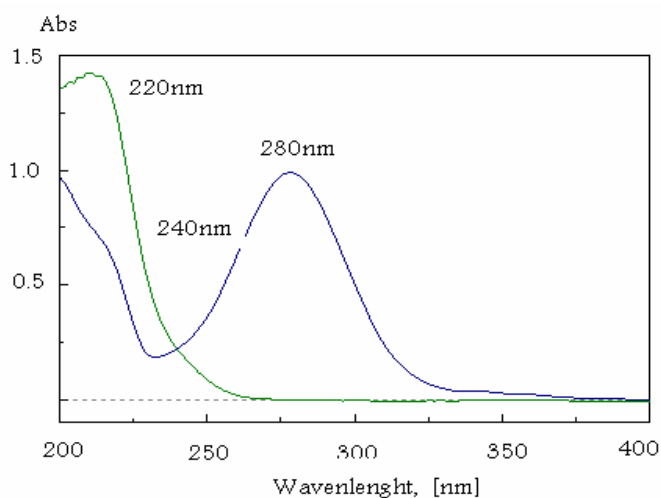


Figure 3: Spectre d'absorption du composé S1 dans l'éthanol en présence de DDQ

La figure(3) montre que le sulfamideS2 absorbe à 220nm, un déplacement bathochrome vers une longueur d'onde de 280nm, et un point isobestique est observé à 240nm.

3.2. Détermination de la stoechiométrie et des constantes de stabilité des complexes de TC:

La stoechiométrie des complexes a été déterminée par la méthode des rapports molaires .En traçant les valeurs de l'absorbance en fonction des rapports molaires, le point d'intersection correspond au rapport formé. Les résultats montrent que le rapport molaire est de 1:1.

Les constantes de stabilité ont été Déterminées par la relation de Benesi Hildebrand, Les constantes de stabilité des complexes des sulfamides sont récapitulées dans le tableau suivant:

Tableau 1 - Constantes de stabilité ($J.mol^{-1}$) des complexes.

C	$K.10^3 (J.mol^{-1})$		$\epsilon 10^3$	
	TCNE	DDQ	TCNE	DDQ
TC1	$6,5.10^2$	$5,6.10^3$	123,15	164,85
TC2	$1,5.10^3$	$9,6.10^3$	10,69	25,45

3.3 Détermination des paramètres thermodynamiques des complexes de TC:

Les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔG° et ΔS°), liés à la formation des complexes TC entre les sulfamides avec les deux accepteurs TCNE et DDQ, ont été évalués à partir du spectre mesurés aux différentes températures : 10, 15, 25,30 et 35°C. Les valeurs de l'enthalpie ΔH° et les valeurs de l'entropie ΔS° sont déterminées par l'équation de Van't Hoff.

Le calcul de l'enthalpie libre de la réaction de formation du complexe de TC se fait à partir de la relation:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 2 - les paramètres thermodynamiques des complexes de TC.

C	-ΔH° (KJ.mol ⁻¹)		-ΔS° (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)		-ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	
	TCNE	DDQ	TCNE	DDQ	TCNE	DDQ
TC1	64,31	59,71	141,47	114,42	22,15	25,64
TC2	54,58	72,53	120,77	143,22	18,59	19,85

Les enthalpies de complexation montrent que la formation des complexes de TC entre les cyclosulfamides et ces accepteurs, sont de nature exothermique.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° deviennent généralement plus négatives lorsque les constantes de stabilité des complexes augmentent.

4. Conclusion :

En solution la formation des complexes de transfert de charge a été visualisée par spectrophotométrie UV vis, les constantes de stabilité des complexes de stœchiométrie 1:1 ont été déterminées la stabilité des complexes dépend de la nature du donneur, les paramètres thermodynamiques révèlent que la formation du complexe TC est un phénomène spontané, exothermique se passant avec diminution de l'entropie.

5. Références:

- [1] KADRI, M.; DJEMIL, R.; Abdaoui, M.; Jean-Yves Winum, Frédéric COUTROT, Jean-Louis Montero. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 1, 2005, 889-894
- [2] Abdaoui, M.; Dewynter, G.; Montero, J.L., *Tetrahedron Lett*, vol 37, 32, 1996, 5695-5698.
- [3] Dewynter, G.; Abdaoui, M.; Toupet, L.; Montero, J.L., *Tetrahedron Lett*, vol 38, 50, 1996, 8691-8694.
- [4] Hintermann, T.; Seebach, D. *Helv. Chim. Acta*, 81, 1998, 2093
- [5] R. Kung, R. Ventakaraman, S. Ruan, and W.C. Groutas, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 8, 539, 1998.
- [6] W.-C. Groutas, R. Kung, S. Ruan, R. Ventakaraman, T.M. Truong, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 8, 539, 1998