

Républiques Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Faculté des Sciences
Département de Chimie
N° :...../2021



Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Organique

MEMOIRE
En vue de l'obtention du
DIPLOME DE MASTER ACADEMIQUE

Thème

**Etude théorique de la réaction d'oxydation du
Thioéther à base de la β -D-Glucosamine**

Présenté par: M^{elle}. Cherifa ZEKRAOUI

Soutenu le .../09/2020 devant le jury composé de :

M^{me}. S. ZIDANE

Mr. H. BOULEGHLEM

Mr. N. LAIB

Université Mohamed BOUDIAF - M'sila

Université Mohamed BOUDIAF - M'sila

Université Mohamed BOUDIAF - M'sila

Présidente

Rapporteur

Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

Résumé :

Dans ce travail nous avons mise en évidence une recherche bibliographique dans la première partie sur les sucres aminés particulièrement à la glucosamine et à certains dérivés.

L'autre partie consacrée à la recherche sur les réactions d'oxydations en chimie organique .

Mots Clés : sucres amines , glucosamine ,réaction d'oxydation ,thioether ,soufre.

المخلص

في هذا العمل ، قمنا بتسليط الضوء في الجزء الأول في البحث البييوغرافي عن السكريات الأمينية ، خاصة الجلوكوزامين و بعض مشتقاته.

لجزء الآخر مخصص للبحث في تفاعلات الأكسدة في الكيمياء العضوية.

الكلمات المفتاحية: سكر أميني ، جلوكوزامين ، تفاعل أكسدة ، ثيوثير ، كبريت...

Abstract

Abstract:

In this work, we highlighted in the first part of the bibliographic research on amino sugars, especially glucosamine and some of its derivatives.

The other part is dedicated to researching oxidative reactions in organic chemistry.

Keywords: amino sugar, glucosamine, oxidative reaction, thioether, sulfur

Dédicace

*Je remercie **Dieu** de nous avoir aidé et éclairé à accomplir cet humble mémoire.*

A toi mon cher papa Aissa, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie, puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de vous.

A toi ma chère maman Hadda un énorme merci à toi d'être toujours là à mes côtés depuis mon enfance ,que dieu vous procure bonne santé et long vie.

Mes frères Abd el moumen , Ramzi, Abd el aziz qui N'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

A les oncles Fadila, Barkahoum, Aicha, Djamila, Houria, Daloula et saliha, je vous aime très fort.

A mes cousins Razika, Amel, Hakima, Karima, Chahira, Sabrin. Ainsi que tout l'équipe que toutes les membres de ma famille.

A tous mes amis qui sont toujours à mes côtés Youcef, fatima, siham, hadjer, marwa, Racha, bouchra , Randa, ikram, nadia, ibtisem et sara.



Cherifa

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions dieu de nous avoir donné de la force et de nous avoir aidés à être persévérant pour bien mener notre projet de fin d'étude.

Le travail présenté dans cette mémoire a été réalisé au département de chimie de la faculté des sciences de l'Université de M'sila, sous la direction du DrBOULEGHLEM Houcine, nos plus grande gratitude va à notre encadreur, pour sa disponibilité et la confiance qu'elle nous a accordée.

Nos remerciements sont adressés au président du jury lede nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions également le pour nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce modeste travail.

Nos remerciements à tous nos professeurs, aux doctorants et ingénieurs du laboratoire et tous les personnels du département de chimie.

Un merci est également adressé à tous nos camarades de classe ainsi qu'à tous les étudiants de la promotion de chimie organique 2020.



Merci

LISTE DES SCHEMAS

Introduction Générale

Structure chimique de la *D*-Mannosamine, de la *D*-galactosamine et *D*Glucosamine. 1

CHAPITRE I : β -D Glucosamine et Leur dérivés

Schéma. I.1.structure de la chitine (forme chaise) 3

Schéma. I.2.Structure de β -*D*-GlcN (forme chaise). 4

Schéma. I.3.Structure de β -*D*-Chlorhydrate glucosamine. 5

Schéma. I.4.structure de la sulfate de Glucosamine. 5

Schéma. I.5.Structure de *N*-acétyl-Glucosamine. 6

Schéma. I.6.Mutarotation entre les formes α , ouverte et β de la *D*-glucosamine 7

Formes pyranose et furanose .

Schéma. I.7.Equilibre entre les formes pyranose et furanose de l' (α) *D*-glucosamine. 8

CHAPITRE II: Réactions d'oxydation

Schéma II.1. oxydation de cyclohexane en benzène	12
Schéma. II.2. Mécanisme de l'oxydation au chrome	13
Schéma. II.3. Mécanisme de l'oxydation de Swern	13
Schéma. II.4. Mécanisme de l'oxydation de Moffat	14
Schéma. II.5. Mécanisme de l'oxydation de Dess-Martin	14
Schéma. II.6. Lap réparation du réactif de Dess-Martin à partir de l'acide ortho-iodo benzoïque	15
Schéma. II.7. Oxydation des 1,4-diols en lactones	15
Schéma. II.8. Réactions d'oxydation d'alcool directement en dérivé carbonyle insaturé.	16
Schéma. II.9. Oxydation de l'alcool en dérivé carbonyle et formée IBA	16
Schéma. II.10. L'oxydation de l'alcool en dérivé carbonyle par action $Al(OiBu)_3$	16
Schéma. II.11. Mécanisme d'oxydation de l'alcool en dérivé carbonyle	17
Schéma. II.12. réactions d' <u>époxydation</u> directe et indirecte	18
Schéma. II.13. Réaction d' <u>époxydation de Sharpless</u>	18
Schéma. II.14. Réaction d'époxydation sur les alcènes	18
Schéma. II.15. Réactions d'époxydation des alcools allyliques	19
Schéma. II.16. Réaction d'oxydation de Cyclohexylbenzène en l'acide cyclohexanecarboxylique	19
Schéma. II.17. Réaction d'oxydation (méthoxyméthyl) benzène en le benzoate de méthyle.	19
Schéma. II.18. l'oxydation de 1-phenylpentane-3-yl benzoate en 4(benzoyloxy)hexanoic acide	20

Schéma. II.19. Réaction d'oxydation de butane-2,3-diol en acetaldehyde	20
Schéma. II.20. Réaction d'oxydation de 2,3-diméthylbut-2-ène en acetaldehyde	20
Schéma. II.21. Oxydation de cyclohexane-1,2-diol par $\text{Pb}(\text{OAc})_3$	21
Schéma. II.22. Réaction d'oxydation de prop-1-ene-1,2-diyldibenzene en (acetophenone, benzaldehyde) et 1,2-diphénylpropane-1,2-diol	21
Schéma. II.23. oxydation de Lemieux-Von Rudloff	22
Schéma. II.24. Réaction Coupure d'une double liaison C-C de l'ozone	22
Schéma. II.25. Réaction d'oxydation de acide benzoïque en propylbenzène et toluène	23
Schéma. II.26. Réaction d'oxydation de toluène en benzaldéhyde	23
Schéma. II.27. Réaction d'oxydation de Wacker	23
Schéma. II.28. Mécanisme du procédé Wacker	24
Schéma. II.29. Oxydation de amine en carbonyle	24
Schéma. II.30. Oxydation de Amine en dérivé gem-dihalogéné	24
Schéma. II.31. Oxydation du soufre en sulfone	26
Schéma. II.32. structure de (S) sulfoxyde et (R) sulfoxyde	26
Schéma. II.33. Réaction d'oxydation de Baeyer-Villiger	26
Schéma. II.34. Mécanisme d'oxydation de Baeyer-Villiger	26
Schéma. II.35. Oxydation de thioéther en sulfone	27
Schéma. II.36. Oxydation des thioéther Cyclique	27

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I:β-D–Glucosamine et Leur dérivée

Tableau. I.1:	Propriétés physico-chimiques de D-Glucosamine	6
---------------	---	----------

CHAPITRE II :Généralités sur les Réactions d'oxydation

Tableau. II.1 :	l'état d'oxydation des différentes fonctions en chimie organiques	11
Tableau. II.2 :	Les composés chromés sont classés du plus oxydant au moins oxydant	12
Tableau. II.3 :l	les façons de formations de l'époxyde	17

LISTE DES ABREVIATIONS

Réactifs et Solvants

Gluc-6-P	Glucosamine-6-phosphate
GlcN	Glucosamine
(GlcNHCl)	Chlorhydrate de Glucosamine
(GS)	Sulfate de Glucosamine
(GlcNAc)	N-acétyl-Glucosamine
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
CrO ₃	Trioxyde de chrome
PCC	Chlorochromate de pyridinium
PDC	Dichlorochromate de pyridinium
DMF	N,N-diméthylformamide
DMP	Periodinane de Dess-Martin
IBX	L'acide 2-iodoxybenzoïque

DMSO	Diméthylsulfoxyde
H ₂ O	L'eau
<u>CH₂Cl₂</u>	Dichlorométhane
Na ₂ S ₂ O ₃	Thiosulfate de souduim
NaHCO ₃	Bicarbonate de soduim
<u>Ac₂O</u>	L'anhydride acétique
KBrO ₃	Bromate de potassuim
TSOH	Acide paratoluénesulfonique
AcOEt	Acétate d'éthyle
CH ₃ CN	L'acétonitrile
Al(Oi-Bu) ₃	Triisobutylaluminium
RCO ₃ H	Peracide
Mcpba	Acide métachloroperbenzoïque
CF ₃ O ₃ H	Acide trifluoropéracétique
TBHP	Hydroperoxyde de tertbutyle
Ti(O/Pr) ₄	Titanium isopropoxide
SiO ₂	Le dioxyde de silicium
RuCl ₃	Chlorure de ruthénium
NaIO ₄	Periodat de sodium
CCl ₄	Le tétrachlorométhane
HIO ₄	Acide périodique
Pb(OAc) ₄	Acétate de plomb
KMno ₄	Le parmanganate de potassium
OsO ₄	Tétroxyde d'osmium
LiAlH ₄	L'aluminohydrure de lithium
NaBH ₄	Le tétrahydruroborate de sodium
BH ₃	Le Borane
Zn	Zinc
H ₂ O ₂	Peroxyde de d'hydrogène
NH ₃	L'ammoniac
CrO ₂ Cl ₂	Chlorure de chromyle
PdCl ₂	Chlorure de palladium(II)
CuCl ₂	Chlorure de cuivre(II)

AcOH	L'acide acétique
RCO ₃ H	Peracide
AgNO ₃	Le nitrate d'argent
Na ₂ S ₂ O ₈	Le persulfate de sodium
S	Soufre
O ₂	Dioxygène
SO ₃	Trioxyde de soufre
CHCl ₃	Chloroforme
Autres	
α	Alpha
β	Béta

SOMMMAIRE

Résumé	I
Abstract	Ii
الملخص	Iii
Dédicace	Iv
Remerciement	V
Liste des Schémas	Vi
Liste des tableaux	Vii
Liste des abréviations	Viii
Sommaire	Ix
Introduction générale	1

CHAPITRE I: β-D-Glucosamine et Leur dérivée

I-1 Introduction	3
I-2 Historique	3
I-3 Définition du glucosamine	4
I-3-1 Chlorhydrate de glucosamine	4
I-3-2 Sulfate de Glucosamine	5
I-3-3 N-acétyl-Glucosamine	5
I-4 Propriétés de <i>D</i> -Glucosamine	6
I-4-1 Propriétés physico- chimiques de <i>D</i> -Glucosamine	6
I-4-2 Propriétés conformationnelles	6
I-5 Utilisation du glucosamine	8
I-6 Synthèse de la glucosamine	8
I.7. Conclusion	9

CHAPITRE II: Généralité sur les Réactions d'oxydation

I- introduction	10
II- Réactions d'oxydation	10
II-1- Les réactions faisant intervenir le départ d'atomes d'hydrogène	12
II.1.1. réactions d'oxydation des alcools	12
II.1.2. Oxydation au chrome	12
II.1.3. Oxydation de Swern	13
II.1.4. Oxydation de Moffat	13
II.1.5. Oxydation de Dess-Martin	14
II.1.6. Oxydation de d'Oppenauer	16
II.1.7. Réactions d'époxydation	17
II.2. Réactions impliquant la nature d'une liaison C-C	19
II.2.1. Coupure de la liaison C-C dans le cas des diols	20
II.2.2. Rapidité de la réactions pour plusieurs diols	21
II.2.3. Coupure d' une double liaison C-C pour l'ozone	22
II.3. Réactions impliquant le remplacement d'un hydrogène par un oxygène	22
II.3.1. Oxydation des composés aromatiques	22
II.3.2. Oxydation des oléfines en aldéhydes ou cétone	23
II.3.3. Oxydation des amines en dérivés carbonylés	24

II.4.Réaction ou un oxygène est ajouté au substrat	25
II.4.1.Réaction d'oxydation du soufre	25
II.4.2.Oxydation du soufre en sulfoxyde et en sulfone	25
II.4.3.Réactions de Baeyer-villiger	26
II.4.4.Réactions d'oxydation de thioéther	26
II.4.5.Réactions d'oxydation de thioéther cycliques	27
II.5.Réactions de couplage oxydant	28
II.6.Conclusion	28
Conclusion générale	29
Référence	30



Introduction général

Introduction générale:

La synthèse organique est une branche de la chimie qui est concernée par la création des composés organiques à l'aide de réactions organiques, parmi ces réactions se trouve la réaction d'oxydation.

Ces réactions sont utilisées pour construire de nouvelles molécules organiques comme les médicaments, les additifs alimentaires...etc. [1]

La chimie des sucres simples a été développée à la fin du XIX^e siècle par Emil Fischer [2] et les structures en cycle ont été déterminées par Haworth [3, 4] et collègues de travail. Depuis lors, les glucides ont attiré l'attention des scientifiques et des connaissances sur leur activité biologique ont été progressivement élargies. Cependant, leur utilité synthétique était omise en faveur des acides aminés, des vitamines, des terpènes ou des alcaloïdes. Récemment, le changement de situation et au cours de la dernière décennie [5-8], elle permet de reconnaître les oses aminés, également appelés osamines, une fonction amine primaire (NH₂) remplace l'un des hydroxyles de l'ose parent.

Ces molécules présentent toutes les propriétés chimiques des oses (pouvoir réducteur, cyclisation, mutarotation...etc.), les trois oses aminés les plus fréquemment rencontrés en biologie sont, la *D*-mannosamine, la *D*-galactosamine et la *D*-glucosamine [2]

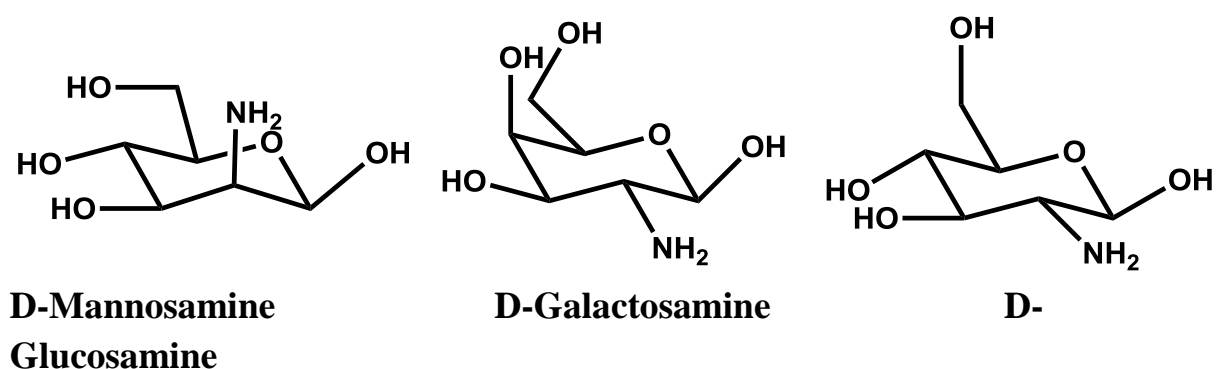


Figure (1) : Structure chimique de la *D*-Mannosamine, de la *D*-galactosamine et *D*Glucosamine.

Les travaux que nous avons traités dans ce mémoire se situent dans le cadre de la synthèse de sulfone à partir de l'oxydation du thioéther et le dérivé de β -D-glucosamine *N*-acétyl.

Les travaux qui ont été réalisés au cours de cette étude sont déroulés en un seul parties qui comporte deux chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre on a parlé sur la réactivité chimique et l'activité pharmacologique et biologique des D-Glucosamines et leurs dérivés .
- ✓ Dans la deuxième chapitre on a parlé sur la réaction d'oxydation en chimie organique .

Chapitre I

Chapitre I : β -D Glucosamine et Leur dérivés**I.1.Introduction :**

Les sucres aminés ce sont des mucopolysaccharides que l'on trouve dans le sol, combinés, entre autre, avec des mucopeptides et des mucoprotéine .

Certains sucres aminés sont des polysaccharides insolubles en milieux alcalins et sont désignés par le mot « chitines ».

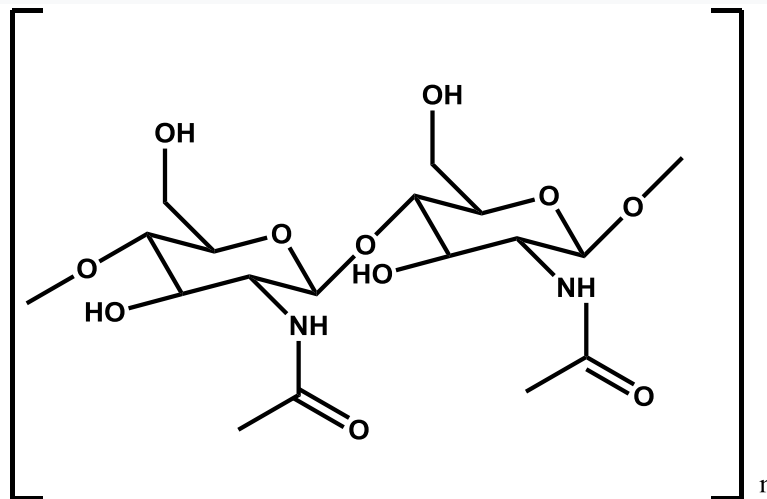
Chitine :

Schéma.1.1.structure de la chitine (forme chaise)

Cette substance est un polymère de N_acétylglucosamine et se trouve dans les parois cellulaires des bactéries et des mycéliums de champignons. 5 à 10 % de l'azote de la couche de surface du sol est sous forme de sucres aminés. Les deux composés les plus abondants étant la D-glucosamine et la D-galactosémie[9].

I.2.Historique :

En 1969, des médecins allemands faisaient état, pour la première fois, de l'utilisation clinique de la glucosamine pour traiter des patients souffrant d'arthrose.

La substance thérapeutique était alors injectée directement dans les articulations atteintes ou administrée par voie intraveineuse ou intramusculaire. À la fin des années 1970, une firme italienne (Rotta Research Laboratorium) a mis au point des comprimés de sulfate de glucosamine, ce qui facilitait l'administration de cette substance.

D'abord très populaire en Europe, la glucosamine a gagné les faveurs du public nord-américain et japonais. Les ventes mondiales étaient estimées à 2 milliards \$ en 2008 (dont environ 872 millions aux États-Unis et 300 millions au Japon).

I.3.Définition du glucosamine :

La D-glucosamine (2-amino-2-désoxy-D-glucose) est un sucre aminé, monosaccharidique, commun qui est dérivés de la chitine, qui est trouvés dans les coquilles d'animaux invertébrés marins.

Sa structure est simple qui correspond à une molécule de glucose portant une fonction amine en C2 (Schéma 3) , Il s'agit d'une amine glycosylée que l'on trouve à l'état naturel dans le corps. Transformée dans l'organisme en Gluc-6-P. Il est largement utilisé dans pays en tant que supplément diététique et il a été constaté que glucosamine est liée à l'atténuation des douleurs articulaires chez les Arthrose [10].

Elle se présente généralement sous la forme de sulfate de glucosamine, mais on en trouve également sous la forme de chlorhydrate de glucosamine (Schéma I.3). Il importe de faire la distinction entre les diverses formes de glucosamine car elles n'ont pas nécessairement toutes les mêmes effets [11].

La glucosamine est classée parmi les agents dits « chondroprotecteurs ». Elle est utilisée comme substrat pour la synthèse des glucosaminoglycanes et des protéoglycanes

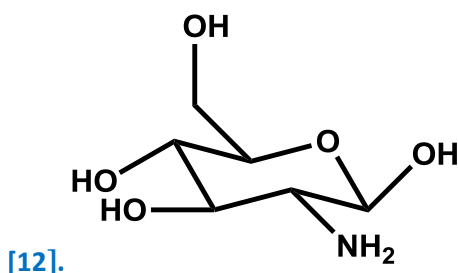


Schéma. I.2. Structure de β -D-GlcN (forme chaise).

Les principaux composés dont GlcN sont le chlorhydrate de Glucosamine (GlcNHCl), le sulfate de Glucosamine (GS) et N-acétyl-Glucosamine (GlcNAc)

I.3.1Chlorhydrate de glucosamine:

D-glucosamine chlorhydrate (GlcNH₂.HCl) est un monosaccharide aminé endogène synthétisé à partir de glucose qui est utile dans le traitement de maladies des articulations chez les humains et les animaux.

Le chlorhydrate de glucosamine a été choisi à la place de sulfate de glucosamine pour un certain nombre de raisons. La forme de chlorhydrate est plus concentrée que la forme de sulfate, et la forme de chlorhydrate contient sensiblement moins de sodium par dose efficace que la forme de sulfate.

Le sulfate de glucosamine est stabilisé avec du chlorure de sodium (sel de table) et peut contenir jusqu'à 30% de sodium. Ceci est une considération pour les personnes qui veulent réduire leur apport alimentaire en sodium.

Le chlorhydrate de glucosamine offre la promesse de la même efficacité que le sulfate de glucosamine, la glucosamine est pas absorbé intact avec son transporteur. Le corps ne se soucie pas comment il arrive glucosamine tant qu'il est bio disponible. [13,14].

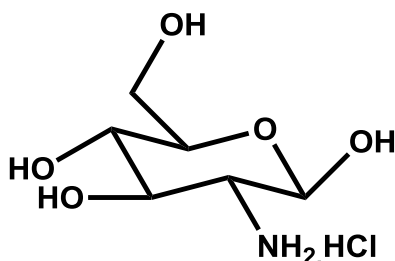


Schéma. I.3. Structure de β -D-Chlorhydrate glucosamine

I.3.2. Sulfate de Glucosamine :

Il s'agit d'un monosaccharide (sucre) de forme hexagonale, d'où son nom d'hexosamine. C'est une substance naturelle, retrouvée de façon ubiquitaire dans l'organisme puisqu'elle entre dans la composition des protéoglycanes en général .

Pratiquement toutes les recherches scientifiques portent sur le sulfate de glucosamine. C'est pourquoi la plupart des marques l'utilisent sous cette forme, y compris la quasi-totalité des marques qui ont enregistré la glucosamine comme médicament [15].

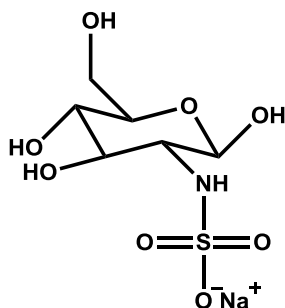


Schéma. I.4. structure de sulfate de glucosamine

I.3.3.N-acétyl-Glucosamine :

La N-acétylglucosamine répond à divers noms scientifiques ,tels que 2-acétamino-2-désoxy-B-D-glucose, 2-(acétylamino)-2-désoxy-D-glucose , N-acétyl-D-glucosamine ,et encore GlcNac .est un monosaccharide ou ose modifié qui partage le même squelette que le glucose .

La N-acétylglucosamine est modifiée sur le carbone n°2 ou la fonction alcool est remplacée par un groupement N-acétyl constitué d'une fonction amide et de squelette de l'acide acétique.c'est donc le résultat de la condensation entre la glucosamine et l'acide acétique.

La N-acétylglucosamine assure de nombreuses fonctions au sien de notre organisme d'ailleurs ,c'est le compose organique les plus abondant dans les êtres vivants [16].

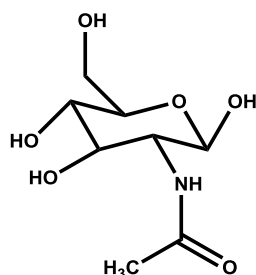


Schéma. I.5. structure de la N-acétylglucosamine

I.4.Propriétés de D-Glucosamine :**I.4.1. Propriétés physico- chimiques de D-Glucosamine :****TABLEAU.I.1 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE D-GLUCOS AMIN**

Nom de IUPAC	3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i> -3- Amino-6-(hydroxyméthyl)oxane-4,5-triol
Synonyme	2-Amino-2-déoxy- <i>D</i> -glucose
Formule brute	C ₆ H ₁₃ NO ₅
Masse Molaire	179.17g/mol
Temperature de fusion	150°C
Pka	6,91 à 37°C

I.4.2. Propriétés conformationnelles :

La glucosamine est un carbohydrate aminé qui possède différentes conformations, où se la forme ouverte représentées par la représentation de Fisher et les formes cycliques anomères α et β représentée par la forme de chaise ou la forme d'Haworth [17].

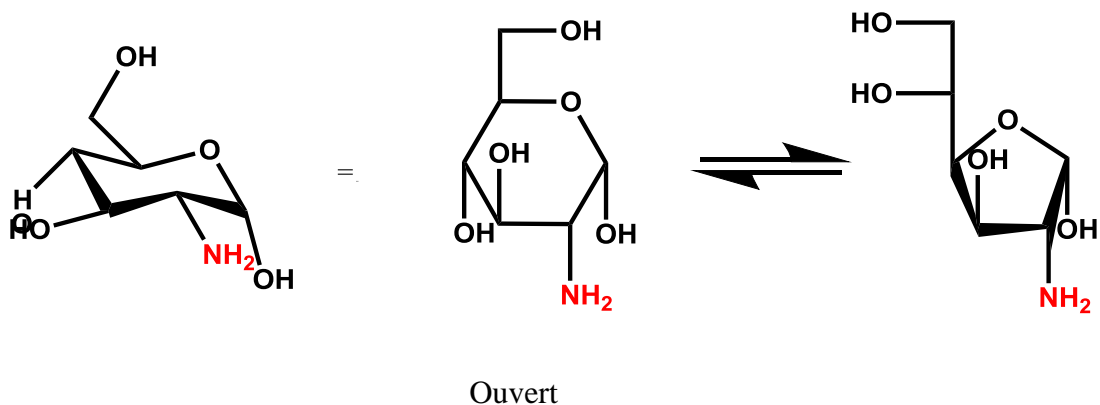
La forme anomère :

La glucosamine est un carbohydrate aminé qui possède différentes conformations. Un équilibre existe entre sa forme ouverte et ses formes cycliques anomères α et β .

La forme α est celle où le groupement OH du carbone anomérique C1 est du côté opposé au groupement CH₂OH en C5 et la forme β qui est celle où le groupement OH en C1 est du même côté.

Le passage d'un anomère à un autre par l'ouverture du cycle est un phénomène spontané appelé mutarotation (**Figure .6**)

Pour représenter un ose sous sa forme linéaire, nous adoptons généralement la représentation de Fischer. Dans le cas des formes cycliques, la représentation sous forme chaise (1) et (5) peut être employée.

**Schéma. I.6. Mutarotation entre les formes α , ouverte et β de la D-glucosamine**

Plusieurs études ont montré que les formes anomériques de la glucosamine ou de monosaccharides tels que le glucose pouvaient être identifiées et séparées en HPLC [18-20] ou en électrophorèse capillaire [21]. Ces études ont permis de déterminer les proportions de chacune des formes en équilibre.

Ainsi, alors que dans le cas du glucose il a été montré que la forme prédominante est la forme β (64%), suivie de la forme α (36 %) et de la forme linéaire (< 0.1 %), dans le cas de la glucosamine, une étude en électrophorèse capillaire après dérivation de la glucosamine par la

fluorescamine [21] a montré que la forme prédominante est la forme α . Ces proportions sont toutefois dépendantes des conditions de pH et de température utilisées.

Formes pyranose et furanose:

la glucosamine peut se trouver sous forme pyranose (cycle à 6), qui est la forme la plus stable, ou sous forme furanose (cycle à 5). L'équilibre est majoritairement déplacé vers la formation de la forme pyranose. Une autre représentation des formes cycliques est généralement employée pour mettre en évidence ces deux conformères : il s'agit de la représentation de Haworth. Sur la (Figure .7) sont représentées les formes pyranoses (représentation chaise et représentation de Haworth) et la forme furanose (représentation de Haworth) de l' α D-glucosamine.

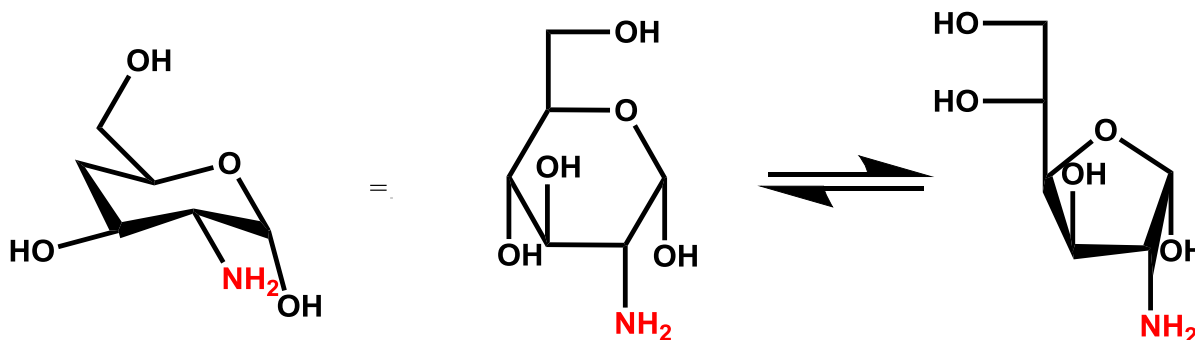


Schéma. I.7. Équilibre entre les formes pyranose et furanose de l' α D-glucosamin

Par conséquent, la glucosamine possède différents isomères dont la conformation et la proportion sont à prendre en compte lorsque l'on veut complexer la glucosamine. Dans le cas où un seul isomère est requis pour effectuer une réaction, il est possible de bloquer une conformation en protégeant le groupement hydroxyle du carbone anomérique par un groupement méthyle (groupement protecteur).

I.5. Utilisation du glucosamine:

À l'heure actuelle, la glucosamine s'utilise pour lutter contre les symptômes de l'arthrose. Elle contribue au soulagement des douleurs. Mais elle permet aussi de rétablir une partie de la mobilité des articulations affectées par la maladie. On l'utilise le plus souvent pour traiter l'arthrose du genou et de la hanche.

Son efficacité est moindre en ce qui concerne l'arthrose vertébrale. On peut également utiliser cette molécule pour ralentir la progression de la maladie. Et même pour éviter (ou retarder) une intervention chirurgicale de remplacement (implantation d'une prothèse).

Enfin, la glucosamine est couramment utilisée sur les athlètes victimes de blessures

souvent associée avec de la chondroïtine, une substance dont les effets sont proches de la glucosamine ou bien parfois avec des oméga 3 comme de l'huile de krill au sein de différents compléments alimentaires utilisés pour prévenir ou lutter 9++699contre les problèmes d'articulations[22].

I.6.Synthèse de la glucosamine:

La glucosamine est un amino-monosaccharide (2-amino-2-deoxy- α -D-glucose) synthétisé de façon endogène chez l'homme et l'animal à partir du glucose ,On retrouve la glucosamine physiologiquement dans de nombreux tissus, notamment le cartilage articulaire et le liquide synovial [24].En effet, une fois transformée en N-acétylglucosamine.

la glucosamine agit comme précurseur des sous-unités disaccharidiques des glycosaminoglycanes comme l'acide hyaluronique ou le sulfate de kératane. L'isomérisation convertit la glucosamine en galactosamine, composant structural du sulfate de chondroïtine et du sulfate de dermatane.

La glucosamine est principalement trouvée sous forme de glucosamine-6-phosphate dans le corps. Le sulfate de glucosamine est synthétisé à partir de la chitine, obtenue à partir des fruits de mer [25].

Conclusion :

Au cours de ce chapitre nous présenter l'intérêt biologique de la glucosamine et leurs dérivée ,ses propriété physicochimique , conformationnelles ,et son utilisation dans le traitement de l'arthrose .

Chapitre II

Chapitre II : Généralité sur les réactions d'oxydation

1. Introduction :

Cet chapitre couvre une variété des réactions d'oxydations, lesquelles, demeurent importantes en synthèse organique. À cet effet,

une réaction d'oxydation constitue l'une des étapes clés pour introduire un groupe fonctionnel dans un substrat lors d'une synthèse organique. Par exemple, l'oxydation des alcools permet de générer des groupes fonctionnels correspondants tels que les aldéhydes et les cétones au niveau des substrats qui peuvent être des alcanes, des alcènes ou des systèmes aromatiques.

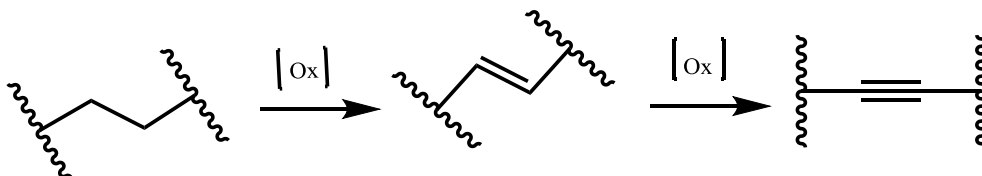
En d'autres termes, une réaction d'oxydation peut être définie comme étant une réaction organique qui entraîne une diminution de la densité électronique au niveau du carbone soit par formation d'une liaison entre le carbone et l'atome le plus électronégatif tel que l'oxygène, l'azote ou un halogène, soit par rupture d'une liaison entre le carbone et l'atome le moins électronégatif, en l'occurrence un atome d'hydrogène[26].

II. Réactions d'oxydation :

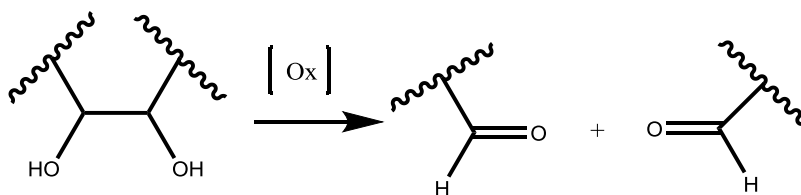
Une oxydation est une réaction chimique au cours de laquelle une espèce chimique (atome, molécule ou ion) perd un ou plusieurs électrons.

Les réactions d'oxydation en chimie organique sont classées selon 5 catégories :

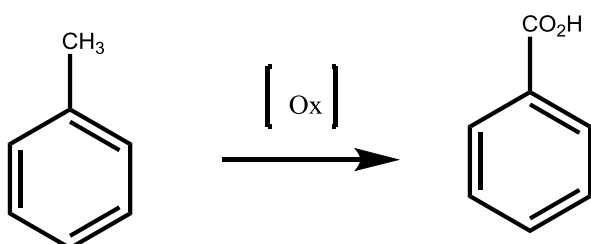
- ✓ Les réactions faisant intervenir le départ d'atomes d'hydrogène :



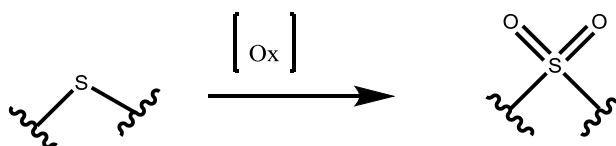
- ✓ Les réactions impliquant la rupture d'une liaison C - C :



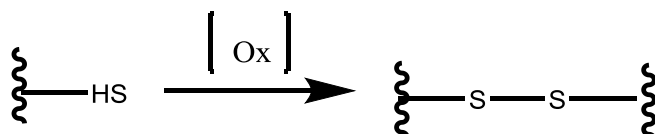
- ✓ Les réactions impliquant le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome d'oxygène :



- ✓ Les réactions dans lesquelles un atome d'oxygène est ajouté au substrat :



- ✓ Les réactions de couplage oxydant :



Le tableau ci-dessous résume l'état d'oxydation des différentes fonctions en chimie organiques. Les fonctions sont classées des moins oxydées vers les plus oxydées .

Tableau. II.1 : l'état d'oxydation des différentes fonctions en chimie organique

II.1. Les réactions faisant intervenir le départ d'atomes d'hydrogène

Les moins oxydés		Les plus oxydés	
$R-H$	$R-O-$	$R-C(=O)H$	$R-C(=O)X$
$R-Métal$	$R-N$	$R-C(=O)R_1$	$R-CH(X)-C(=O)R_1$
\equiv	$R-S-$	$R-C(OR_1)_2$	
	$R-X$	$R-C(SR_1)_2$	
	>C=C<	$R-C(SR_1)_2$	

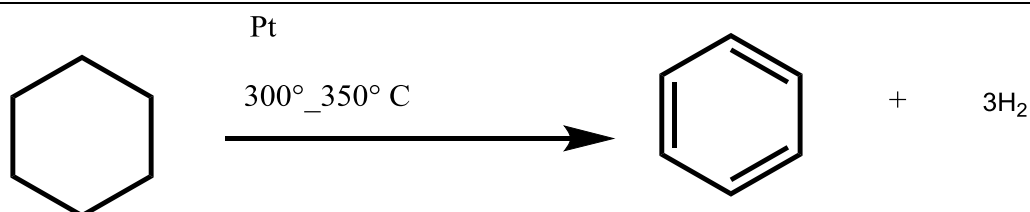
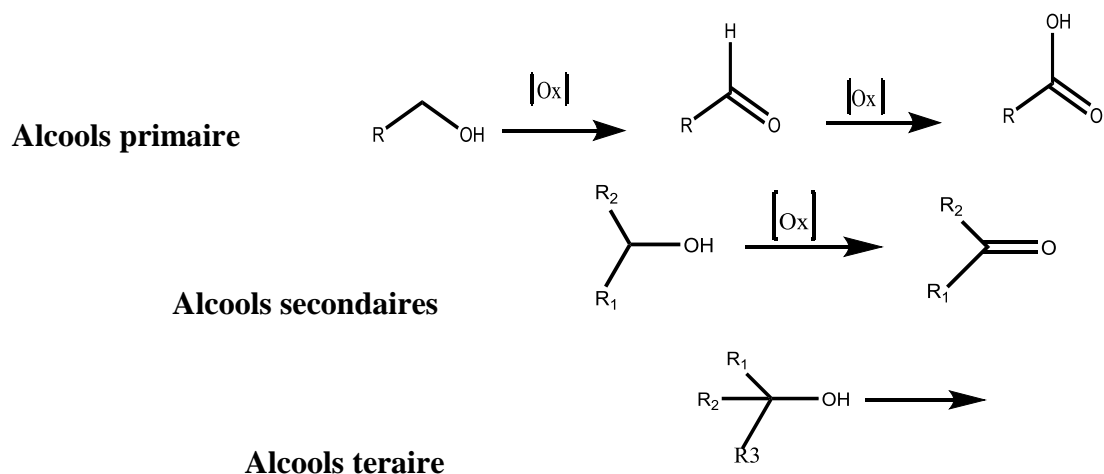


Schéma II.1. oxydation de cyclohexane en benzène.

Il est à noter que la réaction se fait d'autant mieux que l'on part du cyclohexène ou du cyclohexadiène. La réaction conduit à un composé aromatique c'est-à-dire un gain d'énergie. La réaction se fait en présence d'un composé capable de réagir avec l'hydrogène formé, évitant à celui-ci de réagir avec le composé aromatique formé.

Les réactions d'oxydation les plus connues faisant intervenir le départ d'atomes d'hydrogène sont les réactions d'oxydation des alcools :

II.1.1. Réaction d'oxydation des alcools :



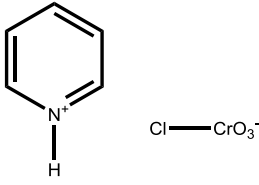
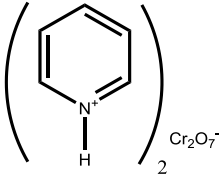
Pour faire ces oxydations il existe un très grand nombre d'agents d'oxydation, dont voici un bref résumé :

II.1.2. Oxydation au chrome :

A noter que le chrome est un composé toxique et polluant donc on l'utilise de moins en moins. Les composés chromés suivants sont classés du plus oxydant au moins oxydant.

Les plus oxydants oxyderont les alcools primaires directement en acides carboxyliques, tandis que les moins oxydants permettront de s'arrêter à l'aldéhyde.

Tableau. II.2. Les composés chromés sont classés du plus oxydant au moins oxydant

Abréviation	Nom / Notes	Formule développée
H ₂ SO ₄ /CrO ₃	Réactif de Jones	
CrO ₃ /Pyridine	Réactif de Collins	
PCC	Pyridinium ChloroChromate	
PDC, DMF	Pyridium Dichromate : dans ce cas on va jusqu'à l'acide carboxylique	

PDC/CH ₂ Cl ₂	Dans ce cas on s'arrête l'aldéhyde	
-------------------------------------	------------------------------------	--

Mécanisme de l'oxydation au chrome : c'est un mécanisme faisant intervenir une élimination.

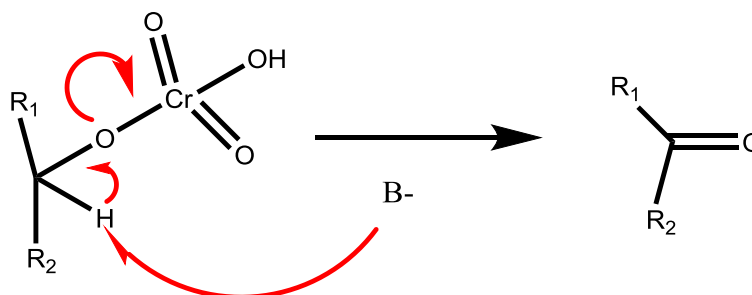


Schéma. II.2. Mécanisme de l'oxydation au chrome

II.1.3. Oxydation de Swern :

l'oxydation de Swern permet d'oxyder les alcools primaires en aldéhyde sans risque d'avoie la formation d'acide carboxylique .Les alcools secondaire sont, quant à eux, oxydés en cétone.

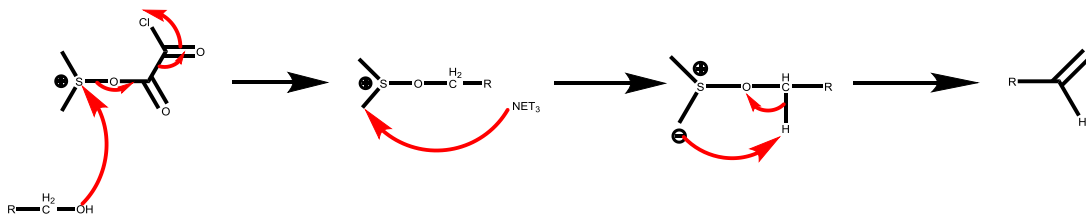


Schéma. II.3. Mécanisme de l'oxydation de Swern

II.1.4. Oxydation de Moffat :

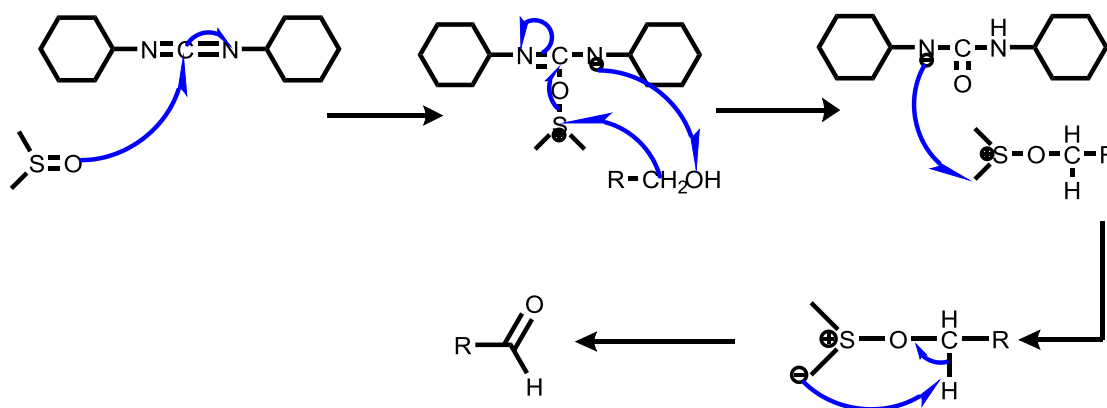


Schéma. II.4. Mécanisme de l'oxydation de Moffat

II.1.5. Oxydation de Dess – Martin :

Le réactif de Dess – Martin permet d'oxyder un alcool en dérivé carbonylé. Il est couramment utilisé pour oxyder les alcools primaires en aldéhyde, mais il existe quelques exemples d'oxydation d'alcools secondaires en cétones. Le détail du mécanisme est donné au chapitre sur les alcools.

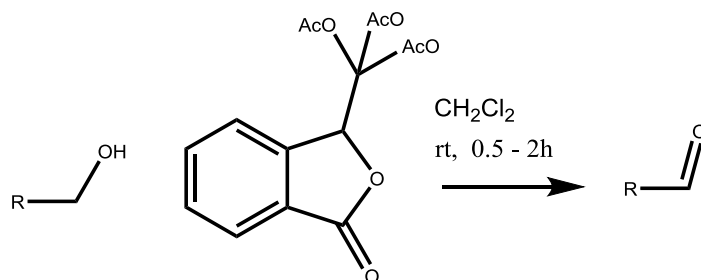


Schéma. II.5. Mécanisme de l'oxydation de Dess-Martin

Plusieurs avantages sont à noter :

- ✓ Large gamme de solvants d'utilisation (Dichlorométhane, Toluène, Benzène, ...).
- ✓ Ce sont des conditions d'oxydation douces, il n'y a pas de risque d'épimérisation d'un centre en α de l'alcool.
- ✓ Le traitement de la réaction est facile, il suffit d'hydrolyser par $NaHCO_3$ et $Na_2S_2O_3$.
- ✓ Contrairement aux oxydations de Swern et Moffat, c'est inodore

La préparation du réactif de Dess - Martin (DMP pour **D**ess - **M**artin **P**eriodinane) se fait à partir de l'acide ortho-iodo benzoïque :

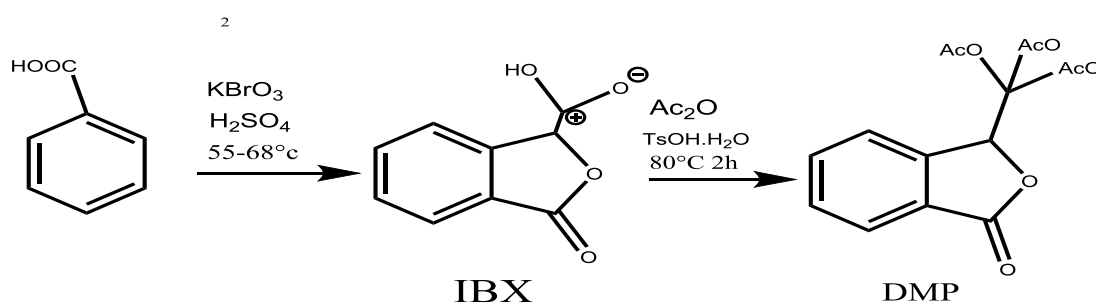


Schéma. II.6. La préparation du réactif de Dess-Martin à partir de l'acide ortho-iodo benzoïque

Récemment, Santagostino et ses collaborateurs ont apportés une modification à la première étape cette préparation. En effet, ils préconisent l'utilisation de 1.3 équivalent d'oxone ($2KHSO_5/KHSO_4/K_2SO_4$) dans l'eau à $70^\circ C$ pendant 3 heures. Cette méthode présente un

avantage considérable, puisqu'elle permet de s'affranchir de l'utilisation de KBrO_3 qui est un agent cancérigène et surtout on évite la formation de Br_2 qui est très toxique.

A noter que l'IBX, formé au cours de la préparation, peut lui aussi être utilisé comme agent d'oxydation. Néanmoins ce réactif présente l'inconvénient de ne pouvoir s'utiliser que dans le DMSO, d'un autre côté des mélanges avec des cosolvants (THF, AcOEt, CH_3CN , ...) sont possibles.

Cependant ce réactif d'oxydation est très intéressant à deux égards .

- ✓ L'IBX est capable d'oxyder des alcools sur des substrats comportant des fonctions amines et sulfures, ce qui n'est pas toujours le cas du DMP.
- ✓ L'IBX est capable d'oxyder un diol-1,2 en dicétone ou en céto-alcool, alors que LA plupart du temps le DMP rompt la liaison C-C des diols-1,2.

Dans le même ordre d'idée il est possible d'oxyder, avec l'IBX, des diols 1,4 ce qui conduit à l'obtention de lactols. Ce qui était jusqu'à alors impossible en une seule étape.

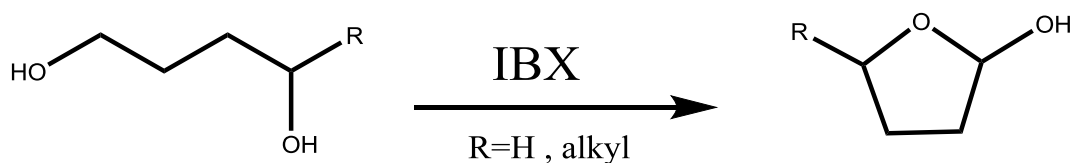


Schéma. II.7. Oxydation des 1,4-diols en lactones

Le grand avantage de l'IBX réside dans le fait de pouvoir oxyder des aminoalcools en dérivés amino-carbonylés et ceux-ci que l'on ait des amines primaires, secondaires, ou tertiaires. Dans le cas des amines primaires et secondaires, il est nécessaire de recourir à l'addition de 1-1.15 équivalent d'acide trifluoroacétique pour protoner l'azote. Dans le cas des amines tertiaire, bien que la protonation soit inutile, il est néanmoins conseillé d'y recourir afin de diminuer le temps de réaction.

L'autre avantage de l'IBX réside dans le fait qu'il puisse faire des réactions d'oxydation d'alcool directement en dérivé carbonylé insaturé.

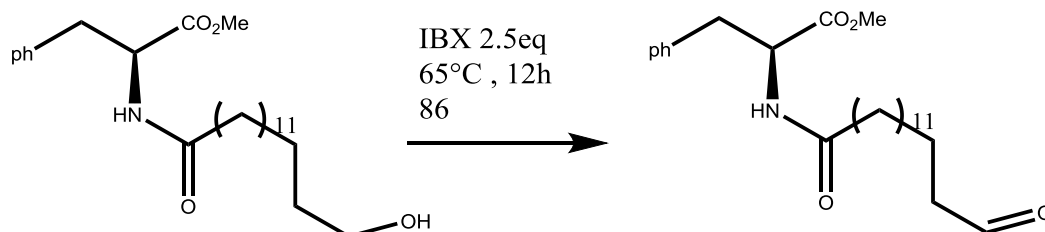


Schéma. II.8. Réactions d'oxydation d'alcool directement en dérivé carbonylé insaturé.

Pour cela il est nécessaire d'ajouter un excès d'IBX, en effet l'opération se fait en deux étapes. La première consiste en une oxydation de l'alcool en dérivé carbonylé, et forme en même temps l'IBA (issu de la réaction de l'IBX avec l'alcool). L'IBA est un produit issu de l'oxydation, mais n'est pas une espèce oxydante. L'excès d'IBX permet donc se fixer sur la forme énol du carbonyle pour conduire à nouveau à la formation d'IBA mais aussi du Carbonyle Insaturé. Cette réaction n'est possible que si En général, la base est un hydrogène

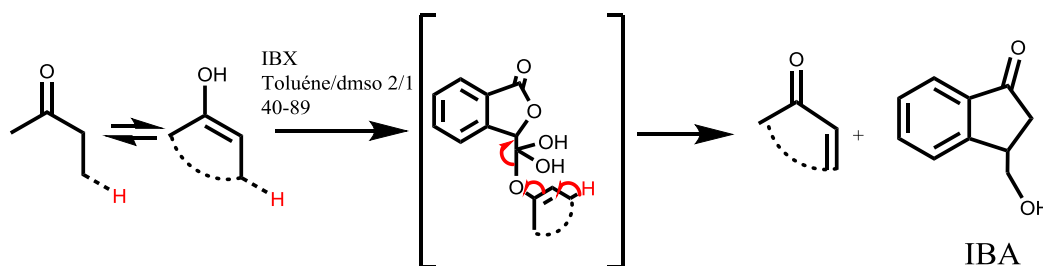


Schéma. II.9. Oxydation de l'alcool en dérivé carbonylé et formée IBA

II.1.6. Oxydation d'Oppenauer :

Cette réaction permet d'oxyder un alcool en dérivé carbonylé (cétone ou aldéhyde) par action d'une base ($\text{Al}(\text{O}i\text{-Bu})_3$) en présence d'une cétone (ici l'acétone). A noter que dans cette réaction, la cétone est réduite alors que l'alcool est oxydé.

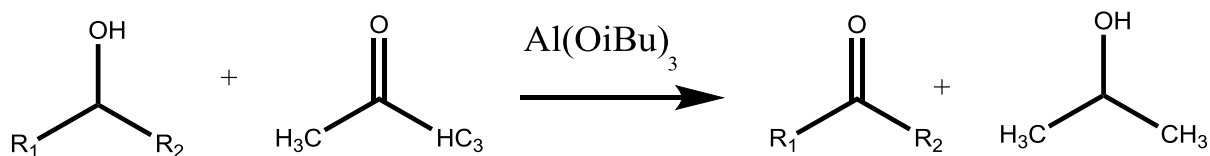


Schéma. II.10. Réaction d'oxydation de l'alcool en dérivé carbonylé par action $\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_3$

Mécanisme :

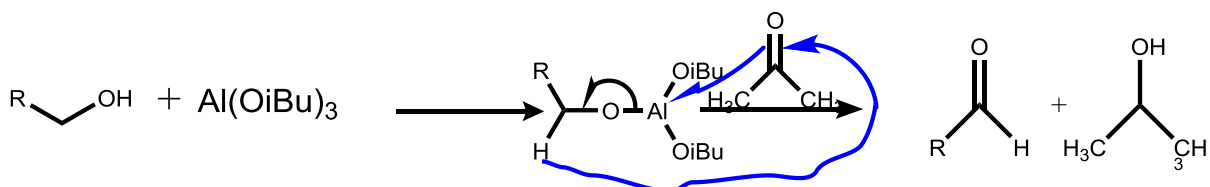


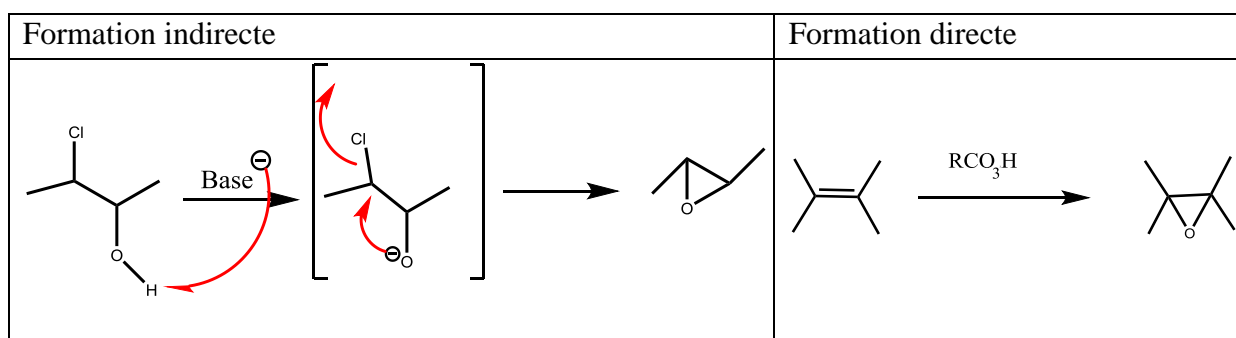
Schéma. II.11. Mécanisme d'oxydation de l'alcool en dérivé carbonylé

Le même type de réaction existe aussi sous le nom de réduction de Meerwein – Pongorf Vedleg et permet de réduire un carbonyle en alcool en présence d'un alcool (souvent l'isopropanol).

II.1.7. Réactions d'époxydation :

Les époxydes peuvent être formés de deux façons, soit par action d'un agent d'oxydation sur une double liaison, soit par substitution nucléophile intramoléculaire.

Tableau. II.3 : les façons de formations de l'époxyde



Le mécanisme invoqué lors de la formation directe est un mécanisme de type électrophile. Il est possible d'accélérer la réaction en enrichissant la double liaison à l'aide de groupes donneurs d'électrons. En revanche si on a des groupes attracteurs d'électrons, alors la réaction est plus difficile avec les peracides usuels et il est nécessaire d'avoir recours à des peracides plus exotiques.

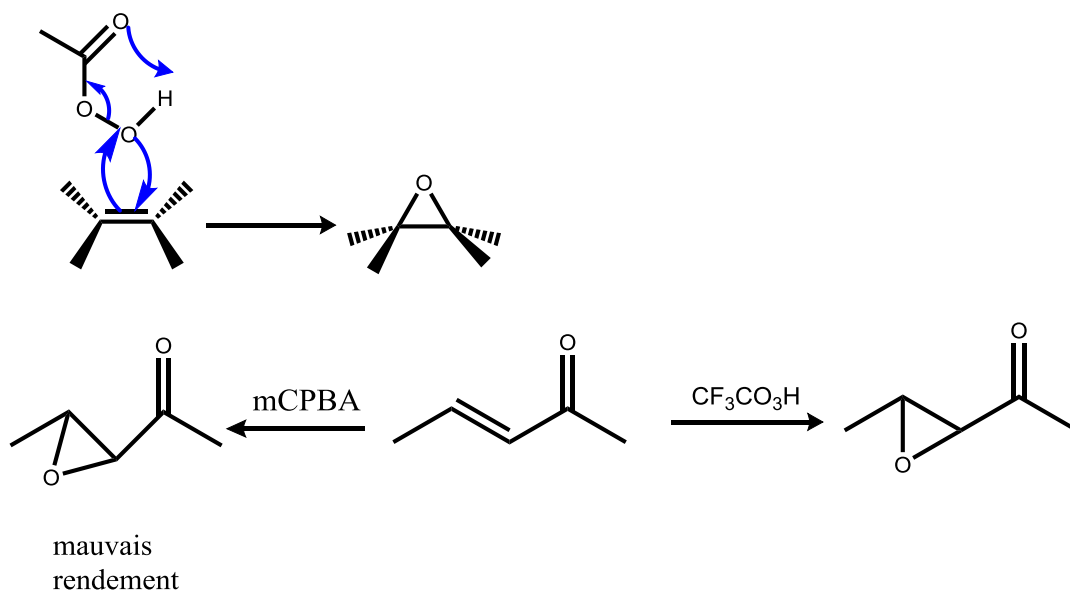
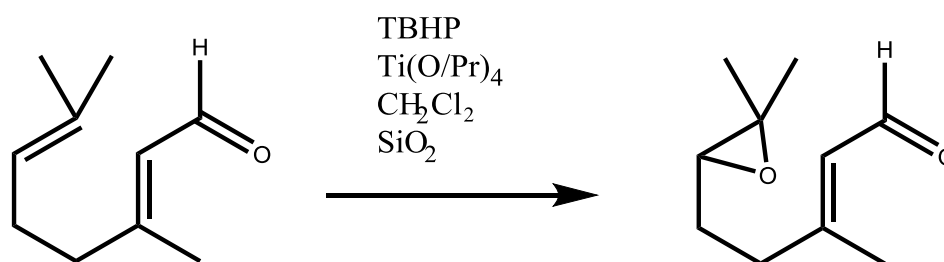


Schéma. II.12. réactions d'époxydation directe et indirecte

Les peroxydes sont eux aussi de très bons agents d'époxydation : TBHP



Chapitre II

Schéma. II.13. l'époxydation de Sharpless *réactions d'oxydation*

En effet dans le cas suivant l'utilisation d'un peroxyde permet d'oxyder la double liaison la plus riche en électrons, mais de plus si l'on avait utilisé *-un peracide une autre réaction compétitive aurait eu lieu.

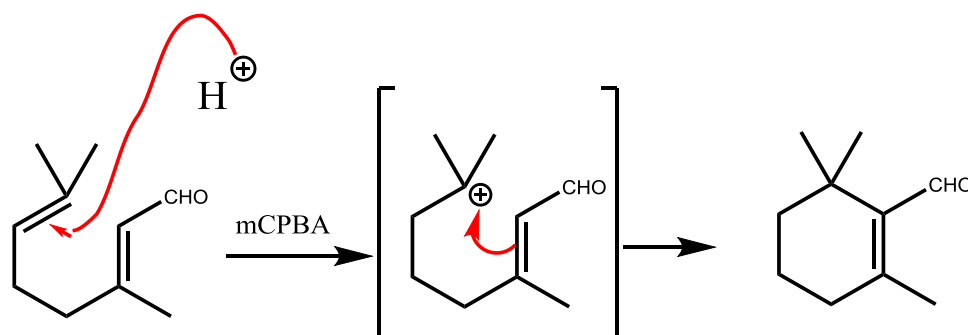


Schéma. II.14. Réaction d'oxydation de 3,7-diméthyl-octa-2,6-dienal

Un dernier cas semble extrêmement intéressant, c'est le cas des alcools allyliques. En effet, il est possible d'oxyder ces alcools (voir l'époxydation de Sharpless dans le chapitre sur les alcools), mais surtout, par action d'une base on peut former un alcoolate qui va pouvoir réagir sur l'époxyde, c'est ce que l'on appelle le réarrangement de Payne .

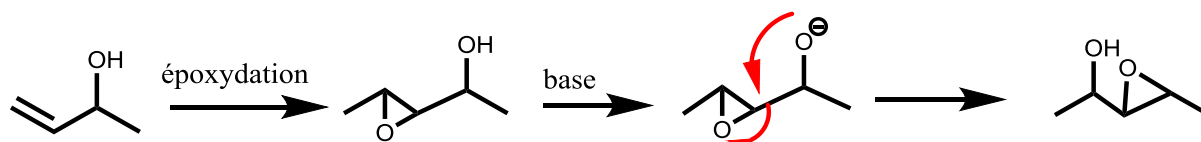


Schéma. II.15. Réactions d'époxydation des alcools allyliques

II.2. Réaction impliquant la rupture d'une liaison C-C :

Oxydation par le tétraoxyde de ruthénium. Cette technique d'oxydation permet de transformer, par exemple, un cycle aromatique en un acide carboxylique.

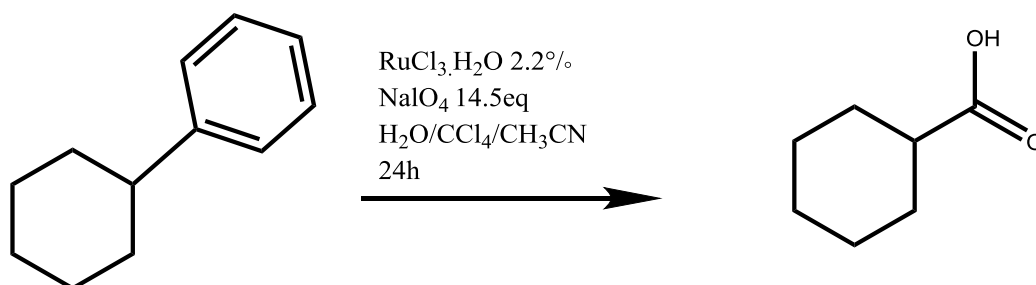


Schéma. II.16. Réaction d'oxydation de Cyclohexylbenzène en l'acide

Chapitre II

cyclohexanecarboxylique

Généralité sur les réactions d'oxydation

Mais il est à noter que d'autres fonctions peuvent aussi subir une oxydation. Dans certaines conditions l'oxydation peut même être chimiosélective.

Dans ce cas le cycle aromatique n'est pas touché et ce à cause de la "faible" quantité de NaIO_4 .

Autre exemple :

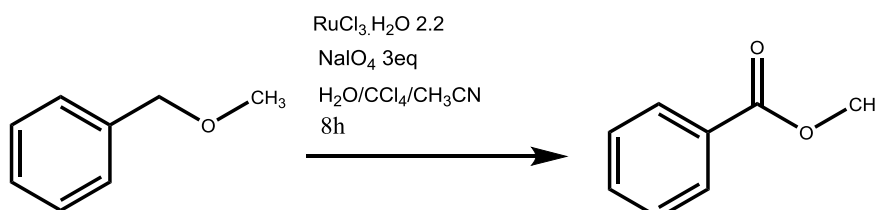
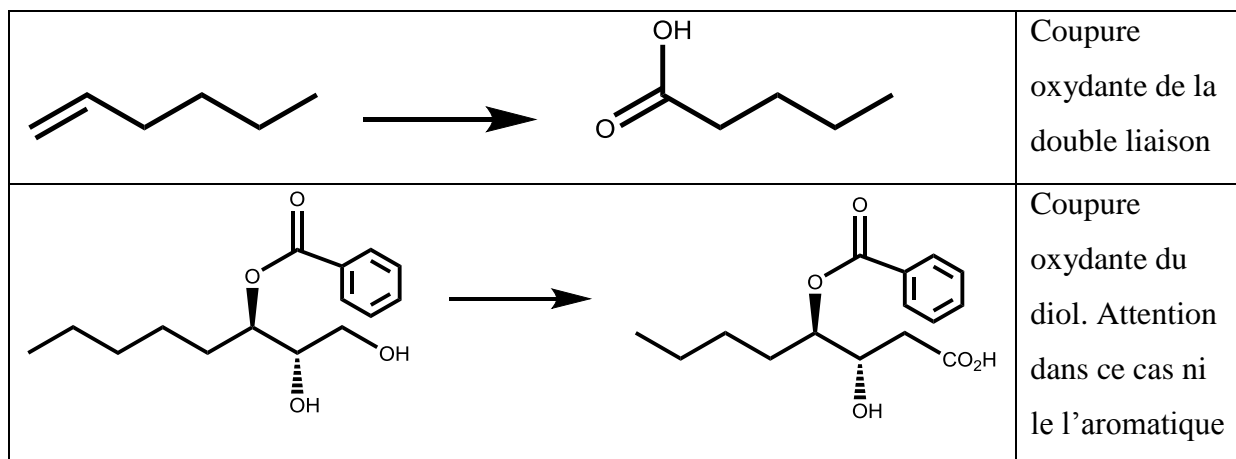


Schéma. II.17. Réaction d'oxydation (méthoxyméthyl) benzène en le benzoate de méthyle

D'autres exemples tout aussi surprenant et utilisant d'autres proportions en $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et NaIO_4 , ont aussi été décrits.



Dans le cas suivant la nature des substituants sur l'aromatique intervient. Dans un cas on a une chaîne aliphatique avec un effet inductif donneur. Dans l'autre cas on a un carbonyle avec un effet mésomère attracteur. L'oxydation est donc chimiosélective.

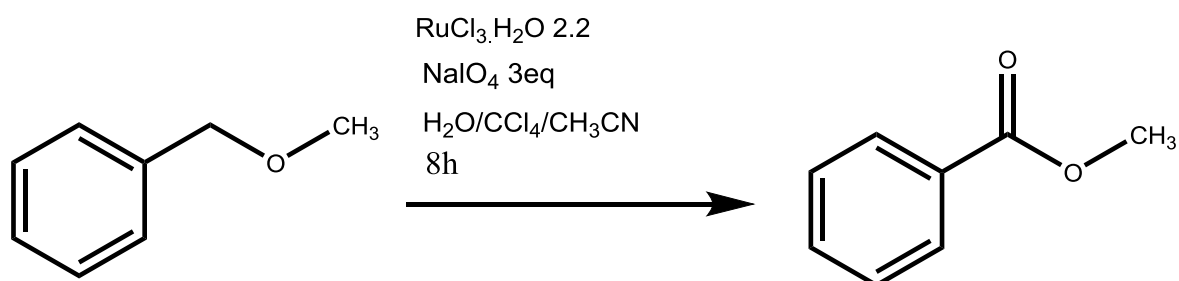


Schéma. II.18. l'oxydation de 1-phenylpentane-3-yl benzoate en 4(benzoyloxy)hexanoic acide

II.2.1. Coupure de la liaison C-C dans le cas des diols :

Chapitre II

Généralité sur les réactions d'oxydation

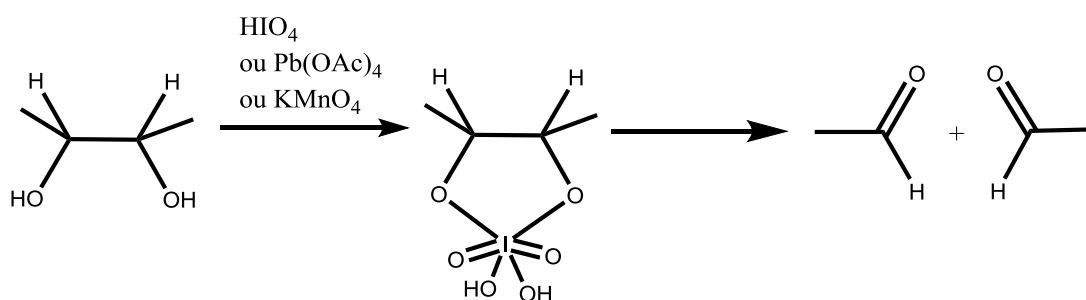


Schéma. II.19. Réaction d'oxydation de butane-2,3-diol en acétaldéhyde

Cas de la coupure oxydante d'une double liaison par action de tétraoxyde d'osmium OsO_4 , à noter que le métal est en quantité catalytique et qu'il est nécessaire de le régénérer en fin de réaction par action de periodate de sodium (NaIO_4).

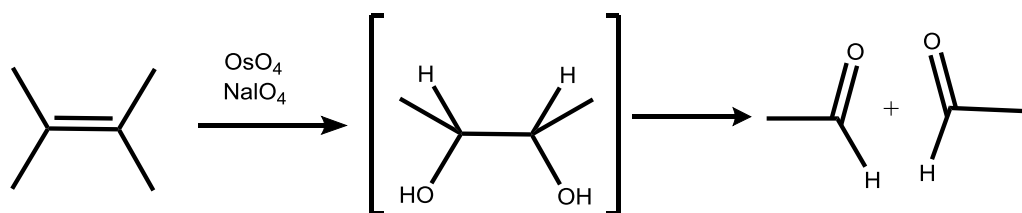


Schéma. II.20. Réaction d'oxydation de 2,3-diméthylbut-2-ène en acétaldéhyde

Mécanisme dans le cas de $\text{Pb}(\text{OAc})_4$: Cette méthode marche bien sur les cycles dans le cas des diols *cis* et *trans* alors que HIO_4 (ou NaIO_4) ne marche que dans le cas des diols *cis* (car il y a formation d'un cycle avec l'iode, ce qui n'est pas le cas pour le plomb).

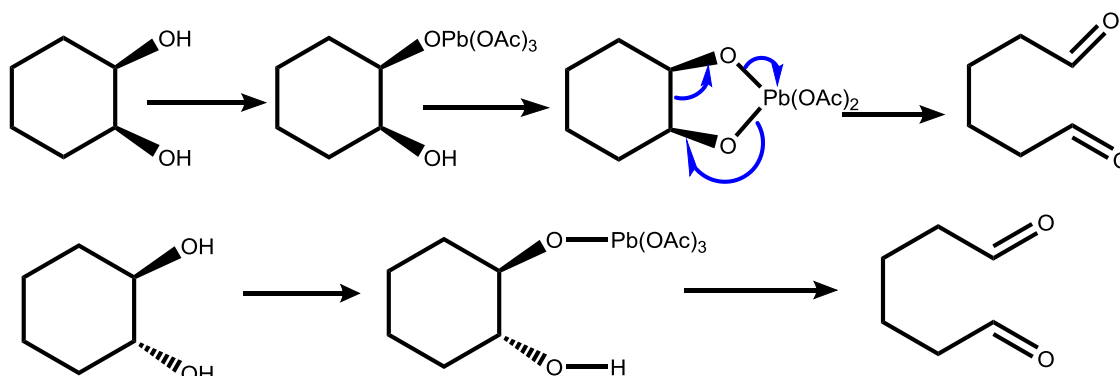
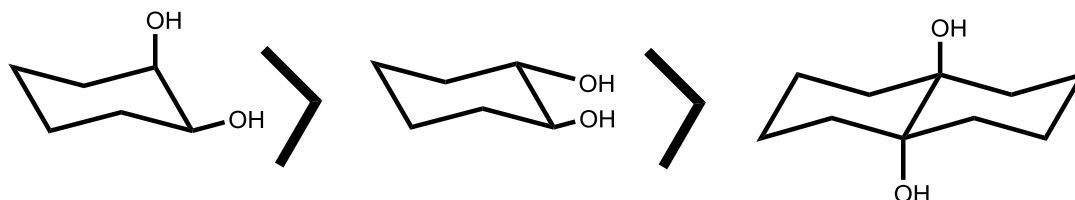


Schéma. II.21. Oxydation de cyclohexane-1,2-diol par $\text{Pb}(\text{OAc})_3$

Chapitre II Généralité sur les réactions d'oxydation
II.2.2. Rapidité de la réaction pour plusieurs diols :



A ce stade il apparaît important de faire un petit résumé: En effet il y a une différence entre dihydroxylation et coupure oxydante de la double liaison. Même si ce sont les mêmes réactifs il existe quelques différences dans les quantités utilisées.

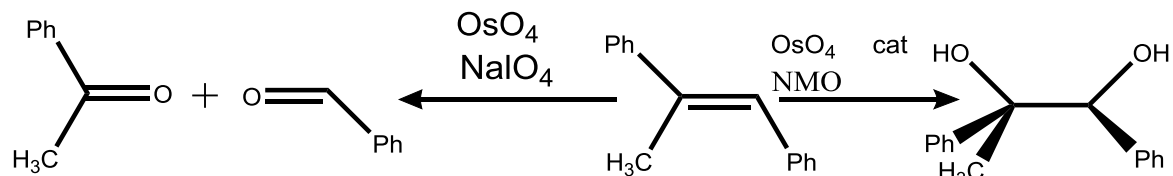


Schéma. II.22. Réaction d'oxydation de prop-1-ène-1,2-diylidibenzène en (acetophenone, benzaldéhyde) et 1,2-diphénylpropane-1,2-diol

La réaction A se fait en deux étapes :

1. Dihydroxylation de la double liaison par OsO_4 , comme dans le cas de **B**.

2. Le diol est ensuite coupé (clivé pour faire plus moderne) par NaIO_4 qui en plus régénère OsO_4 .

Autre exemple (oxydation de Lemieux – Von Rudloff)

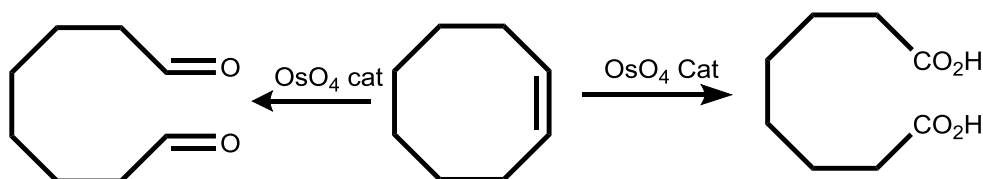


Schéma. II.23. oxydation de Lemieux-Von Rudloff

II.2.3. Coupure d'une double liaison C-C par l'ozone :

Cette réaction a déjà été abordée dans le chapitre sur les alcènes. Dans la première étape il se forme un ozonide, l'ozonide est ensuite réduit pour donner divers dérivés.

En pratique, cette réaction s'effectue à -78°C où l'on fait buller, dans le milieu réactionnel, de l'oxygène contenant de l'ozone (à 3% ou plus). A bout de quelques minutes la solution devient bleue persistante. Ce qui signifie que l'ozone est en excès et que l'ozonide est formé, il ne reste plus alors qu'à le réduire.

Chapitre II

Généralité sur les réactions d'oxydation

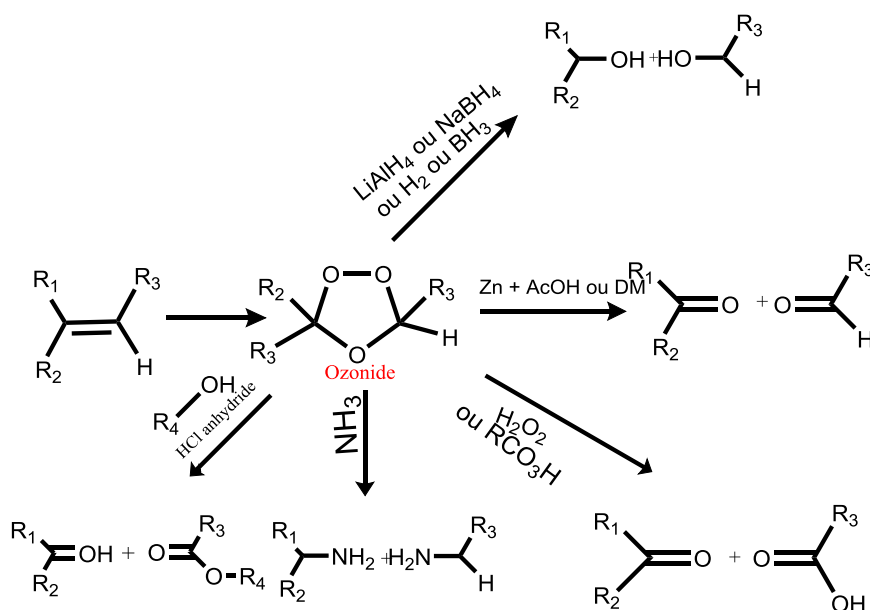


Schéma. II.24. Réaction Coupure d'une double liaison C-C de l'ozone

II.3. Réactions impliquant le remplacement d'un hydrogène par un oxygène :

II.3.1. Oxydation des composés aromatiques :

Dans cette réaction on constate que peu importe la nature de la chaîne latérale (aliphatique), elle est coupée pour donner l'acide benzoïque.

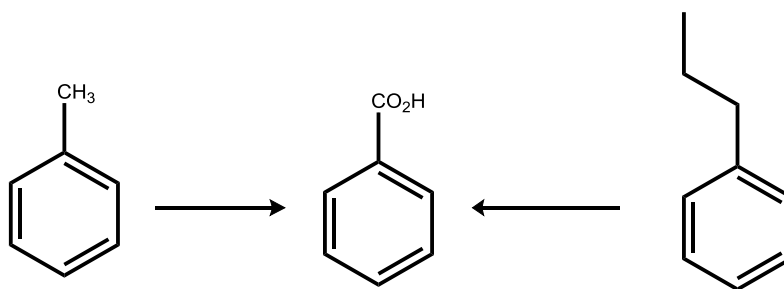


Schéma. II.25. Réaction d'oxydation de l'acide benzoïque en propylbenzène et toluène

Un oxydant plus doux permet quant à lui de s'arrêter à l'aldéhyde :

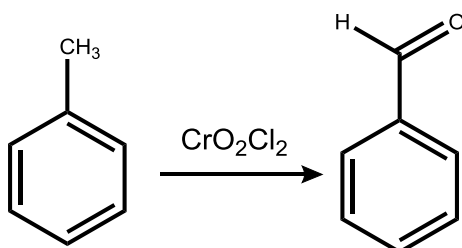


Schéma. II.26. Réaction d'oxydation de toluène en benzaldéhyde

II.3.2. Oxydation des oléfines en aldéhyde ou cétone :

Lorsque l'oléfine est l'éthylène, cette réaction porte le nom de procédé Wacker.

CuCl₂ est un cooxydant qui permet en fin de cycle catalytique de réoxyder le palladium.

Chapitre II

Généralité sur les réactions d'oxydation

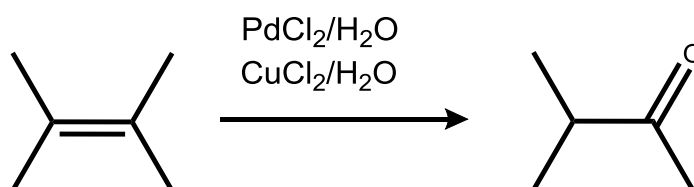


Schéma. II.27. Réaction d'oxydation de Wacker

Mécanisme du procédé Wacker, qui reste adaptable à tout autre type d'oléfines (dans le cas de l'éthylène, on obtient après oxydation l'éthanal) :

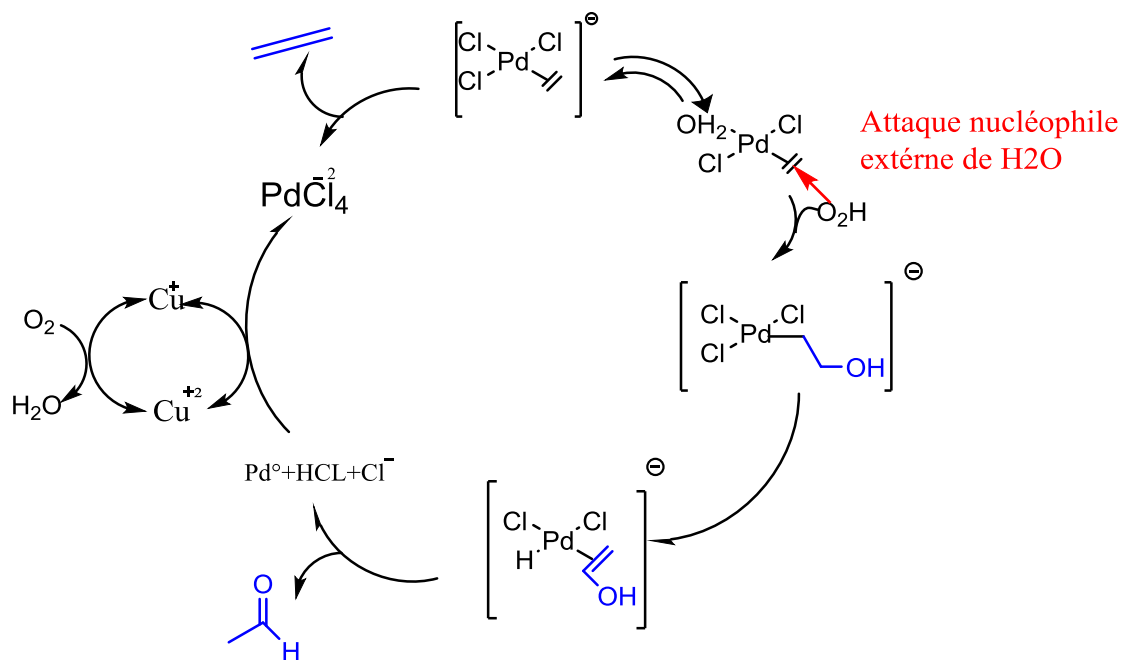


Schéma. II.28. Mécanisme du procédé Wacker

A noter que la réaction marche d'autant mieux que l'on a une oléfine la moins substituée possible. En effet le palladium se coordine le mieux sur une oléfine la moins substituée. De plus la réaction est régiosélective, le groupement hydroxyle (dû à l'introduction de l'eau comme nucléophile externe) vient se mettre sur le carbone le plus substitué.

II.3.3. Oxydation des amines en dérivés carbonylés :

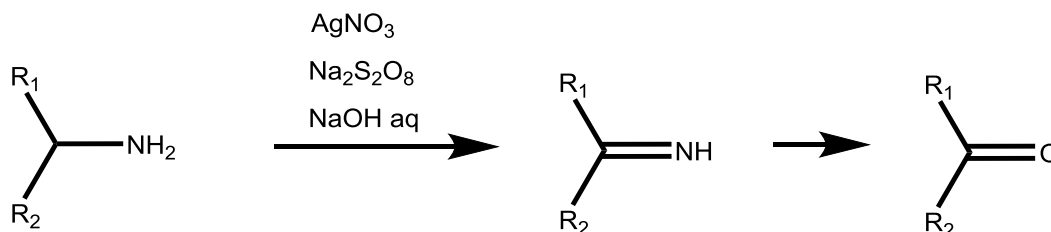


Schéma. II.29. Oxydation de amine en carbonylé

Les amines primaires peuvent être oxydés en imines par action de l'ion Ag^{2+} formé *in situ*. L'imine intermédiaire est alors hydrolysé par NaOH pour donner le carbonylé correspondant.

De la même façon on peut partir d'une amine pour obtenir un dérivé gem-dihalogéné. La seule condition consiste à partir d'une amine primaire avec des chaînes R_1 et R_2 alkyle primaire.

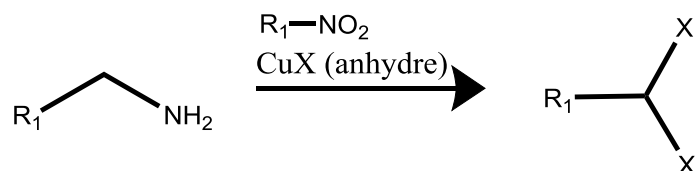


Schéma. II.30. Oxydation de Amine en dérivé gem-dihalogéné

II.4. Réaction où un oxygène est ajouté au substrat :

II.4.1. Réaction d'oxydation du soufre

L'élément chimique soufre existe combiné avec la totalité des autres éléments chimiques, hormis les gaz nobles. Les états d'oxydation les plus communs du soufre sont (sulfures), (corps simple), (dioxyde et dérivés) et (trioxyde et dérivés). Sa combinaison la plus simple avec l'hydrogène est le sulfure d'hydrogène⁸ H₂S, gaz toxique .

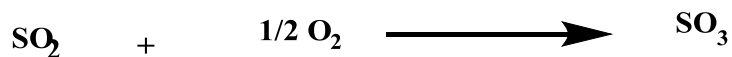


Le soufre existe combiné avec l'oxygène dans plusieurs oxydes, dont le dioxyde de soufre SO₂ et le trioxyde de soufre SO₃, de nombreux oxoacides et dans les oxoanions correspondants.

Le dioxyde de soufre est un gaz dans les conditions normales de température et de pression, Il s'obtient par l'oxydation du soufre avec l'oxygène



Le trioxyde de soufre se dissolvant lentement dans l'eau ,il s'obtient par l'oxydation du dioxyde de soufre avec l'oxygène



Ses combinaisons avec le carbone se trouvent dans le pétrole, les gisements de gaz naturels et dans certains acides aminés.

Généralité sur les réactions d'oxydation

Ses combinaisons avec les métaux sont essentiellement sous formes de sulfures et de sulfates.

But de l'oxydation du soufre :

L'oxydation du soufre permet de produire de l'énergie pour les synthèses et la maintenance cellulaire

II.4.2.Oxydation du soufre en sulfoxyde et en sulfone

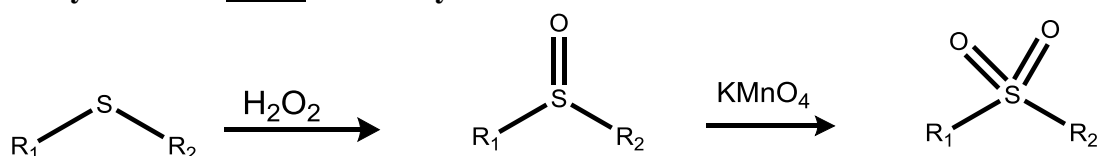


Schéma. II.31.Oxydation du soufre en sulfone

Chose importante à noter, les sulfoxydes sont des composés chiraux. Le soufre du sulfoxyde est un centre asymétrique (ou centre stéréogène), on aura donc deux énantiomères (ou deux diastéréoisomères si la molécule de départ est chirale).

L'oxydation du sulfoxyde en sulfone est plus difficile à faire, c'est pour cette raison que l'on isole facilement les sulfoxydes.

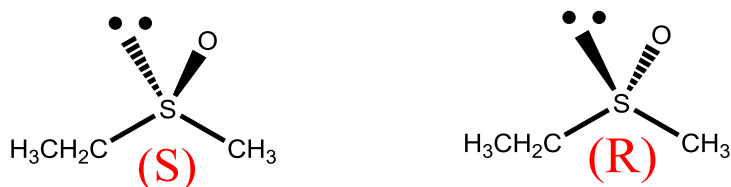


Schéma. II.32.structure de (S) sulfoxyde et (R) sulfoxyde

II.4.3.Réaction de Baeyer-Villiger :

Cette réaction forme un ester et c'est le groupement le plus riche en électrons qui migre. (tertiaire > cyclohexyle > secondaire > phényle > primaire > méthyle). Le réarrangement, aussi appelé migration [1,2], se fait avec une totale rétention de stéréochimie pour les groupes R₁ et R₂.

Schéma. II.33.Réaction d'oxydation de Baeyer-Villiger

Mécanisme de la réaction :

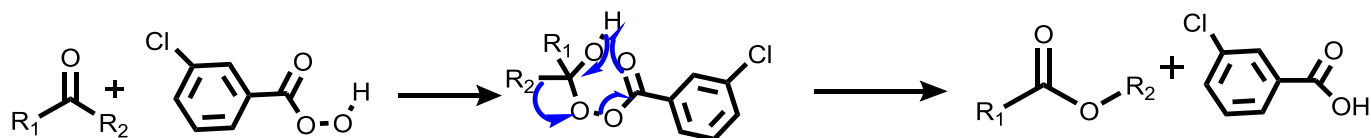


Schéma. II.34. Mécanisme d'oxydation de Baeyer-Villiger

II.4.4. Réaction d'oxydation de thioéther :

Ces oxydations se font en deux étapes : lors de la première étape on passe du thioéther au sulfoxyde, la deuxième étape oxyde le sulfoxyde en sulfone. On note que la seconde oxydation est plus lente que la première. Il existe de nombreux agents d'oxydation, l'eau oxygène par exemple (avec 1 équivalent on forme le sulfoxyde, avec 2 équivalents on forme la sulfone). Le permanganate de potassium permet aussi l'oxydation [27].

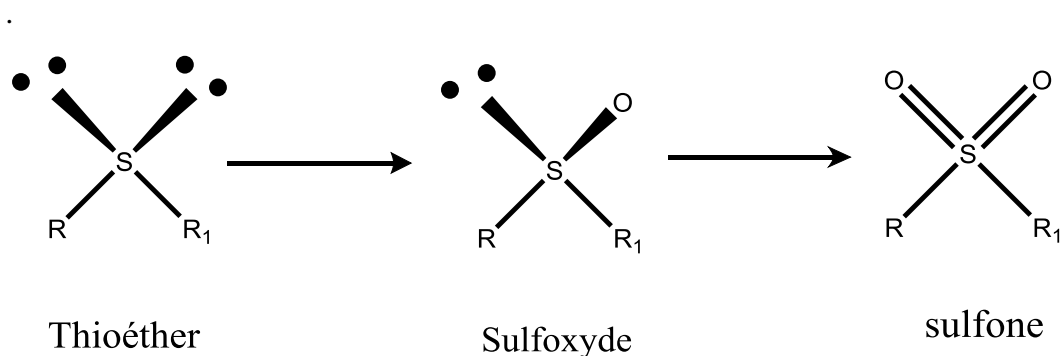


Schéma. II.35. Oxydation de thioéther en sulfone

Cette oxydation a été réalisée en utilisant de le peroxyde d'hydrogène H₂O₂.

II.4.5. Réactions d'oxydation du thioéthers cycliques :

Des thioéthers cycliques ont été oxydés en sulfoxydes avec de bons rendements en utilisant le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou le peroxyde d'azote (N₂O₄), mais la méthode de Greenhalgh pour l'oxydation des thioéthers acycliques substitués par un groupe phényle²² présente deux intérêts supplémentaires. D'une part elle utilise un réactif stable, le complexe peracide Oxone® (hydrogénopersulfate de potassium), d'autre part elle permet d'obtenir sélectivement les sulfoxydes et les sulfones, en modifiant les conditions expérimentales [28].

schéma

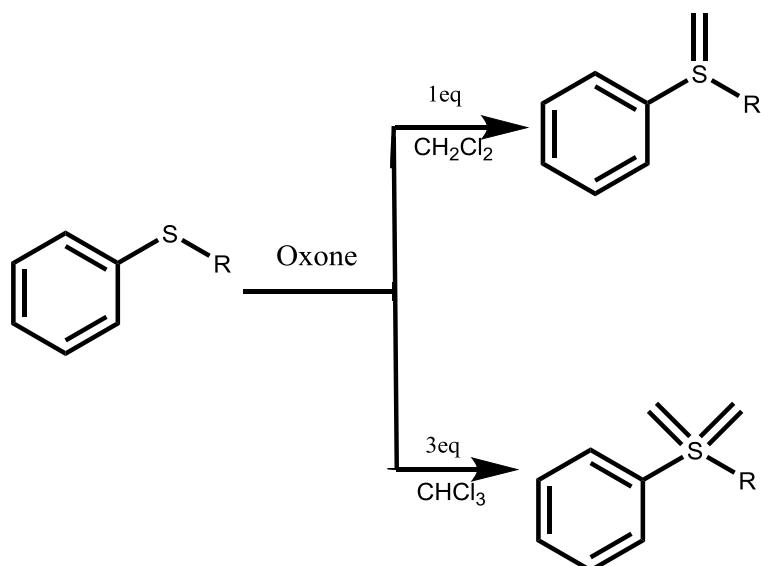


Schéma.II.36. Oxydation des thioéther Cyclique

- peroxyde d'hydrogène H_2O_2

le peroxyde est composé chimique organique ou inorganique est utilisé en tant que tels dans l'industrie pour initier des réaction chimique radicalaire (polymérisation, oxydation, décoloration ,etc) [29]

II.5.Réactions de couplage oxydant :

Les réactions de couplage oxydant les plus répandues sont des réactions de dimérisation [27] :

conclusion :

dans ce chapitre ,nous avons fait une étude bibliographique sur les réactions d'oxydation en chimie organique .

nous avons donné quelques exemples sur les réactions d'oxydation telles que la réaction d'oxydation du soufre et thioéther et les conditions de leur apparition.



Conclusion général

Conclusion Générale :

Conclusion Générale :

L'objectif de ce travail était l'étude de la réaction d'oxydation du thioéther de la dérivée du β -D-Glucosamine. Nous avons présenté une généralité sur β -D-Glucosamine et une petite explication sur les réactions d'oxydation en chimie organique.



***Références
bibliographiques***

Référence bibliographique

Référence bibliographique

- [1].L.kurki ,B.czko “ strategic aplplication of named reaction in organique synthesis” ,pp864,2005
- [2] F.W. Lichtenthaler, *Angew. “Chem. Int. Ed”*, vol.31, pp.1541-1556, **1992**.
- [3] H. D.K. Drew, W-N. Haworth, *J. Chem. Soc*, pp.2303-2310, **1926**.
- [4] W.N. Haworth, E-L. Hirst, A. Learner, *J. Chem. Soc*, pp.1040-1047, **1927**.
- [5] M.M.K. Boysen, *J. Chem. Eur*, vol. 13, pp. 8648-8659, **2007**.
- [6] M. Diéguez, C. Claver, O. Pàmies, *J. Org. Chem. Eur*, pp. 4621-4634, **2007**.
- [7] M. Diéguez, O. Pàmies, C. Claver, « *Chem. Rev* », vol. 104, pp. 3189-3215, **2004**
- [8]. M.Diéguez, O. Pàmies, A. Ruiz, C. Claver, *Coord. « Chem. Rev »*, vol.248, pp.2165-**2004**.
- [9] R. Clivt, « Le Sol : propriétés et fonction » , Ed : *France Agricole*, pp.174- **2003**.
- [10] J. Pesek, M. Matyska, A. Jimena, J. Juan, A. Jo, B. Berioso. » *Analysis of glucosamine using aqueous normal phase chromatograpg »y*, vol.65, p.777, **2016**.
- [11] K. Jamialahmadi, O. Arasteh, M-M Riahi, S. Mehri, B-R Zanjani, G. Karimi. « *Protective effects of glucosamine hydrochloride against free radical-induced erythrocytes damage, Environ. Toxic. Phar. »*, vol.38, p.4, **2014**.
- [12] J. Couture, « *L'utilisation de la glucosamine pour traiter l'arthrose* », Québec Pharmacie, vol.36(9) ; pp.75-79, **2014**.
- [13] J-B. Houpt, R. McMillan, D.Paget-Dellio, A. Russel, H.K. Gahunia, *J. Rheumatology*, vol.25, p. 82, **1998**.
- [14] J-M. Pujalte, E-F. lavore, F-R. Ylescupidéz. *Curr Med Res Opin* , vol.7(2), pp. 110-114, **1980**.
- [15] La Lettre du Rhumatologue - n° 260 - mars 2000
- [16]Levin RM,Krieger NN,Winzler Rj. « Tolérence à glucosamine et l'acétylglucosamine chez l'homme »,pp.927-932,**1961**

[17] S. Rahal, « Chimie des produits naturels et des êtres vivants », *Office. Pub. Univ*, p.166, **2016**.

[18]. K. Brunt,*J. Chromatogr*;N°267, pp.347-354,**1983**

[19]. D.Schumacher, L. W.Kroh, « *Food Chem* » ,N°.54 (4), pp.353-356,**1995**

[20]. J. O.Baker, M. E. Himmel, *J.Chromatogr.*, N°357, pp.161-181,1986

[21]. A. M.Skelley, R. A.Mathies.*J. Chromatogr*,N°1132 (1-2), pp.304-309,2006

[22]. B. Haraoui, M-D. FRCPC, B-Sc. M. Ouellet, «*La glucosamine dans le traitement de l'arthrose ; efficace ?* », *Le clinicien.*, **2003**.

[23].

[24] . I.SETNIKAR ,L. ROVATI,«Absorption, distribution, metabolism and excretion of glucosamine sulfate *Arzneimittelforschung*» , N°51 (II),pp. 699-725,**2001**

[25].K. NEIL,J. CARON , M.ORTH , « The role of glucosamine and chondroitin sulfate in treatment for and prevention of osteoarthritis in animals »,pp.1079-1088,**2005**

[26]. ISSN, *European Journal of Scientific Research*

Vol. 109 ,N° 1 August, pp.25-75,**2013**

[27] N.Rabasso « chimie organique hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique »,pp185-226,**2009**

[28]] R .P.Greenhalgh,synlen,pp235-236,**1992**

[29] J.Lemarquand,j.triolet,department risques chimique et biologiques,INRS ,Paris,N°186 ,**2002**