

## Propriétés physico-chimiques des dioxydes méthyle et phényle de thio-urée en solution aqueuse

Lehimena CLEMENT<sup>1\*</sup> et JAOFARA<sup>2</sup>

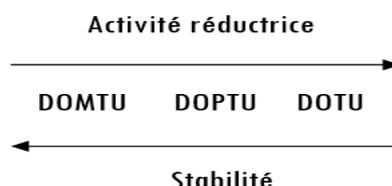
<sup>1</sup> *Faculté des Sciences, Université d'Antsiranana, BP 0, 201 Antsiranana, Madagascar*

<sup>2</sup> *Institut de Technologies de Chimie d'Ivanovo, Russie*

\* Correspondance, courriel : [ramandroc@gmail.com](mailto:ramandroc@gmail.com)

### Résumé

Le présent travail a pour but d'étudier les propriétés physico-chimiques, la stabilité et la capacité réactive, des dérivés de dioxyde de thio-urée (DOTU), des dioxydes méthyle et phényle de thio-urée (DOMTU et DOPTU), dans la solution aqueuse. Les résultats obtenus ont montré, que l'existence de substituant, méthyle ou phényle, sur le groupe fonctionnel amine de dioxyde thio-urée entraîne une augmentation de la stabilité et une diminution de l'activité réductrice de cette substance dans cette solution selon les ordres de progression suivants :

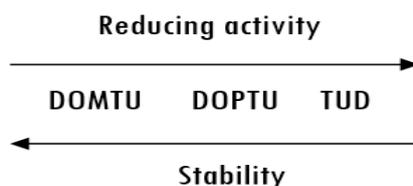


**Mots-clés :** *dioxyde de thio-urée, stabilité, activité réductrice, solution aqueuse.*

### Abstract

**Physico-chemical properties of the dioxides methyl and phenyl of thiourea in the aqueous solution**

The purpose of this work is to study the physico-chemical properties, stability and reactive capacity of thio-urea dioxide derivatives, dioxides methyl and phenyl of thiourea (DOMTU and DOPTU) in the aqueous solution. The results obtained have shown that the existence of a substituent, methyl or phenyl, on the amine functional group of thiourea dioxide leads to an increase in the stability and a reduction in the reducing activity of this substance in this solution according to the orders of progression :



**Keywords :** *thiourea dioxide, stability, reducing activity, aqueous solution.*

## 1. Introduction

Le dioxyde de thio-urée (DOTU) est largement utilisé comme réducteur dans des différentes sphères de la technologie de chimie [1]. C'est un réducteur industriel vert, qui a été exploré pour la première fois comme un co-agent de chimioluminescence efficace [2]. Cette substance industrielle bon marché et non toxique a été démontrée comme être un agent réducteur efficace pour l'oxyde de graphite [3]. Il a reçu une attention considérable en tant que catalyseur efficace pour la formation de liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatomes [4 - 6] en raison de sa nature écologique, de la facilité à le manipuler et de sa réactivité élevée. Cette substance est un catalyseur organique efficace et réutilisable pour la synthèse rapide des dérivés de pyrano-4,3-b pyranne dans certains milieux aqueux [7]. Pourtant certaines propriétés physico-chimiques de ses dérivés, les dioxydes méthyle et phényle de thio-urée, n'ont pratiquement pas été étudiées. Il existe seulement des informations sur la synthèse et le potentiel d'oxydoréduction de ces analogues de DOTU [8 - 10]. Le présent travail a pour but d'étudier les propriétés physico-chimiques, la stabilité et la capacité réactive des dérivés de dioxyde de thio-urée les plus simples, alkyle- et aryle substitués dethio-urée : - méthyle et phényle de thio-urée (DOMTU et DOPTU) dans la solution aqueuse.

## 2. Matériel et méthodes

### 2-1. Matériel

Les matériels suivants ont été utilisés pour cette recherche :

- Réactifs utilisés :
  - Dioxyde de thio-urée ;
  - Méthyle de thio-urée ;
  - Phényle de thio-urée ;
  - Molybdate de sodium ;
  - Peroxyde d'hydrogène ;
  - Eau distillée ;
  - Dioxan ;
  - Solution buffer de Robinson-Britton ;
  - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ;
  - Trilon B ;
  - Formaldéhyde ;
  - Bichromate de potassium ;
  - Iode.
- Appareils de mesures utilisés :
  - Specord M80, 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  pour les analyses spectroscopiques IR ;
  - Radiopan S / EX pour les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) ;
  - OH-105 pour les analyses polarographiques ;
  - PH-mètre ;
  - Verrerie de laboratoire.

### 2-2. Méthodes

Les synthèses des dioxydes méthyle- et phényle de thio-urées ont été réalisées selon une méthode connue [9, 10] par oxydation de thio-urée correspondante dans la solution mixte d'eau - dioxan à 5°C. Les

produits de l'oxydation ont été identifiés par les méthodes d'analyse iodométrique [11] et spectroscopique IR [8, 10] (Specord M 80, 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Le dioxyde de thio-urée a été obtenu par recristallisation de produit de marque A dans l'eau. Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été obtenus sur l'appareil de marque Radiopan S / EX ; les concentrations des substances ont été variées dans les limites de 0,001 - 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$ . Les recherches polarographiques ont été réalisées sur l'appareil OH-105. L'électrode de référence - concentrée au calomel, fond - solution buffer de Robinson - Britton. L'éthylène diamine tetra-acétate de fer (III) ( $\text{FeEdta}^-$ ) a été préparé à partir de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  pure et le trilon B pur ; ce dernier a été pris en 1,5 - 2 fois plus pour empêcher la formation de dépôt de fer, la concentration de  $\text{FeEdta}^-$  obtenue a été contrôlée par titrage avec le bichromate de potassium. La cinétique de la réduction de l'éthylène diamine tetra-acétate de fer a été suivie par la méthode polarographique à potentiel constant - 0,9 V [12]. En expérience parallèle, a aussi été contrôlée par la méthode iodométrique la variation, en fonction de temps, de la concentration du réducteur.

### 3. Résultats et discussion

Par la méthode iodométrique a été étudiée la stabilité des solutions des dioxydes de thio-urée à différents pH. Le **Tableau** suivant présente la variation des dioxydes de thio-urée lors du processus de leur dissociation à  $T = 298\text{K}$  et  $\text{pH} = 1,8$ .

**Tableau 1 :** *Variation de la concentration des dioxydes de thio-urée lors de processus de leur dissociation à  $T = 298\text{ K}$  et  $\text{pH} = 1,8$*

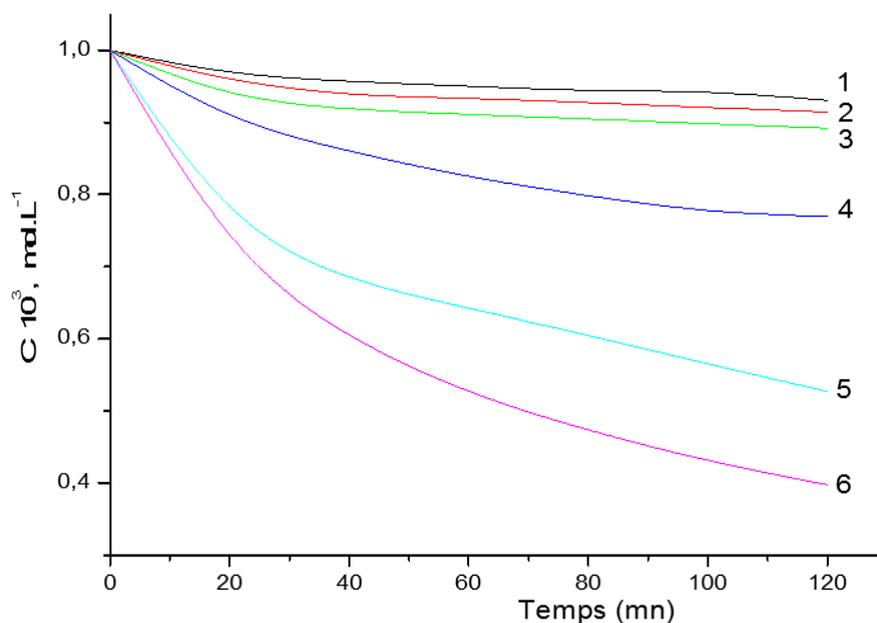
Temps; (mn)	$[\text{DOMTU}] \times 10^3$ ; ( $\text{mole.L}^{-1}$ )	$[\text{DOPTU}] \times 10^3$ ; ( $\text{mole.L}^{-1}$ )	$[\text{DOTU}] \times 10^3$ ; ( $\text{mole.L}^{-1}$ )
0	1,00	1,00	1,00
20	0.97	0.96	0.93
40	0.96	0.94	0.91
60	0.95	0.93	0.91
80	0.94	0.92	0.90
100	0.94	0.92	0.90
120	0.93	0.91	0.89

On donne dans le **Tableau** ci-après la variation des dioxydes de thio-urée lors du processus de leur dissociation à  $T = 298\text{K}$  et  $\text{pH} = 9,00$ .

**Tableau 2 :** *Variation de la concentration des dioxydes de thio-urée lors du processus de leur dissociation à  $T = 298\text{ K}$  et  $\text{pH} = 9.00$*

Temps; (mn)	$[\text{DOMTU}] \times 10^3$ ; ( $\text{mole.L}^{-1}$ )	$[\text{DOPTU}] \times 10^3$ ; ( $\text{mole.L}^{-1}$ )	$[\text{DOTU}] \times 10^3$ ; ( $\text{mole.L}^{-1}$ )
0	1,00	1,00	1,00
20	0.90	0.76	0.71
40	0.85	0.68	0.60
60	0.82	0.64	0.52
80	0.80	0.60	0.47
100	0.77	0.56	0.43
120	0.76	0.53	0.40

Les courbes représentatives des données du **Tableau 1** et du **Tableau 2** ci-dessus sont illustrées sur la **Figure 1** suivante.



**Figure 1 :** Variation de la concentration de dioxyde de thio-urée lors du processus de sa dissociation ;  $[Red]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 298 K ; 1 - 3 - pH = 1,8 ; 4 - 6 - pH = 9,00. 1,4 - DOMTU ; 2,5 - DOPTU ; 3,6 - DOTU

De la **Figure 1** on voit, que tous les dioxydes de thio-urée substitués étudiés sont moins stables en milieu basique, qu'en milieu acide. Le composant le plus stable est le dioxyde méthyle de thio-urée. Par la méthode de RPE dans la solution basique (pH = 10,00) de DOTU et de DOPTU à température ambiante, on a détecté l'ion radical  $\dot{S}O_2^-$  (le facteur g = 2,0058) [13], la concentration duquel augmente pendant quelques heures et puis diminue lentement. Dans la solution basique de DOMTU, on a pu observer le  $\dot{S}O_2^-$  à la température de 45°C et plus. Sur les polarogrammes de DOPTU dans le milieu basique, de même que dans le cas de DOTU [14], on enregistre trois ondes : anodique ( $E_{1/2} = -0,50 \text{ V}$ ), anodique ( $E_{1/2} = -0,75 \text{ V}$ ) et cathodique ( $E_{1/2} = -1,25 \text{ V}$ ), (température 25 - 40°C). La comparaison de nos données avec celles de la littérature [14] nous amène à conclure, que la première onde est attribuée à l'oxydation de l'ion  $S_2O_4^{2-}$ , la deuxième et la troisième correspondent à l'oxydation et à la réduction de l'ion radical  $\dot{S}O_2^-$ . Il faut souligner, qu'à des conditions similaires la hauteur d'onde dans les solutions de DOTU est un peu plus haute, que dans les solutions de DOPTU. Dans les solutions basiques de DOMTU les ondes de  $S_2O_4^{2-}$  et de  $\dot{S}O_2^-$  à t = 25 - 40°C n'ont pas été enregistrées. L'activité réductrice des dioxydes de thio-urée a été observée par l'étude de ses réactions avec l'éthylène diamine tétra-acétate de fer (FeEdta<sup>-</sup>). Le **Tableau** suivant présente la variation de la concentration de FeEdta<sup>-</sup> en fonction de temps lors du processus de sa réduction par les dioxydes de thio-urée à T = 303K, pH = 9.00 avec ajout de CH<sub>2</sub>O ( $[CH_2O] = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

**Tableau 3 :** Variation de la concentration de FeEdta<sup>-</sup> en fonction de temps lors du processus de sa réduction par les dioxydes de thio-urée à T = 303K, pH = 9.00 avec ajout de CH<sub>2</sub>O ;  
 ([CH<sub>2</sub>O] = 3.10<sup>-4</sup> mole.L<sup>-1</sup>) ; [Réd]<sub>0</sub> = 9,00.10<sup>-4</sup> mole.L<sup>-1</sup>

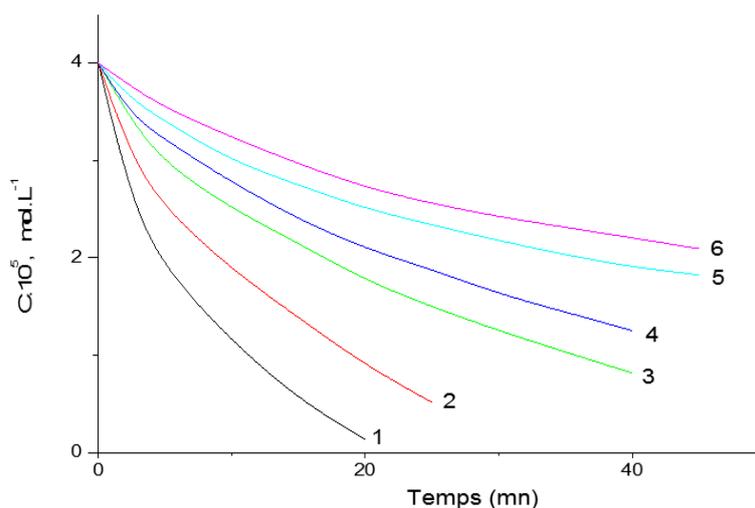
Réducteur (Réd)	DOMTU	DOPTU	DOTU
Temps ; (mn)	[FeEdta <sup>-</sup> ] x 10 <sup>5</sup> ; (mole.L <sup>-1</sup> )		
0	4,00	4,00	4,00
5	1,88	2,97	3,40
10	1,14	2,50	2,99
15	0,54	2,15	2,75
20	0,13	1,77	2,50
25		1,50	2,34
30		1,25	2,18
35		1,03	2,03
40		0,82	1,90
45			1,82

Le **Tableau** suivant présente la Variation de la concentration de FeEdta<sup>-</sup> en fonction de temps lors du processus de sa réduction par les dioxydes de thio-urée à T = 303K, pH = 9.00 sans ajout de CH<sub>2</sub>O).

**Tableau 4 :** Variation de la concentration de FeEdta<sup>-</sup> en fonction de temps lors de processus de sa réduction par les dioxydes de thio-urée à T = 303 K, pH = 9.00 et sans ajout de CH<sub>2</sub>O ;  
 [Réd]<sub>0</sub> = 9,00.10<sup>-4</sup> mole.L<sup>-1</sup>

Réducteur (Réd)	DOMTU	DOPTU	DOTU
Temps ; (mn)	[FeEdta <sup>-</sup> ] x 10 <sup>5</sup> ; (mole.L <sup>-1</sup> )		
0	4,00	4,00	4,00
5	2,50	3,21	3,54
10	1,88	2,78	3,24
15	1,39	2,40	2,96
20	0,90	2,10	2,72
25	0,51	1,88	2,56
30		1,63	2,42
35		1,44	2,31
40		1,25	2,20
45			2,10

Les courbes représentatives des données du **Tableau 3** et du **Tableau 4** ci-dessus sont illustrées sur la **Figure 2** suivante.

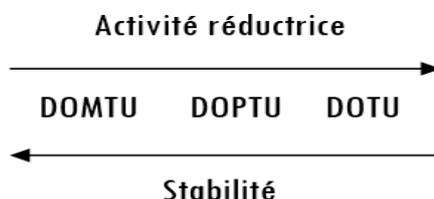


**Figure 2 :** Variation de la concentration de FeEdta<sup>-</sup> lors du processus de sa réduction par DOTU (1,2) ; par DOPTU (3,4) ; par DOMTU (5,6) ;  $[FeEdta]_0 = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[Réd]_0 = 9,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 303 K,  $pH = 9,00$ . 1,3, 5 - sans ajout de  $CH_2O$  ; 2,4,6 -  $[CH_2O] = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Sur la **Figure 2** on montre des exemples de courbes cinétiques. Si  $C_{réduct.} \gg C_{FeEdta^-}$  on observe une réaction de premier ordre sur les deux réactifs. Les énergies d'activation des réactions sont égales à  $78 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (DOTU),  $67 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (DOPTU) et  $104 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (DOMTU). Par ajout de formaldéhyde dans le milieu réactionnel, la vitesse de la réaction diminue sensiblement (**Figure 2**). La **Figure 2** montre, que le DOTU a la plus grande activité réductrice.

#### 4. Conclusion

Les résultats des études sur la stabilité des solutions des dioxydes de thio-urée et sur la cinétique des réactions de réduction avec leurs participations nous permettent de faire des conclusions suivantes : L'introduction de substituant méthyle ou phényle sur le groupe fonctionnel amine de dioxyde de thio-urée entraîne une diminution de l'activité réductrice et une augmentation de la stabilité du composant. On obtient les ordres suivants, selon les mesures, de l'augmentation de l'activité réductrice et de la stabilité des dioxydes de thio-urée :



Les antipodes entre la stabilité et l'activité réductrice de ces dioxydes de thio-urée, et aussi l'influence inhibitrice de l'ajout de formaldéhyde sur le processus de la réduction de FeEdta<sup>-</sup>, témoignent que dans la réaction avec oxydation participent les produits de dissociation de ces composants. Ceux-ci peuvent être les ions  $HS \dot{O}_2^-$  et les ions radicaux  $\dot{S}O_2^-$  [1]. Les résultats obtenus par cette étude permettent de prévoir le mécanisme des réactions avec la participation de ces dioxydes de thio-urée et par conséquent permettent de les optimiser.

### Références

- [1] - SERGEI V. MAKAROV, ATTILA K. HORVÁTH, RADUSILAGHI-DUMITRESCU, Sodium dithionite, rongalite and thiourea oxide, Chemistry and Application, New Jersey : *World Scientific*, (2016)
- [2] - WENYUEGAO, WENJING QI, JIANPING LAI, LIMING QI, SaadatMajeedand GuobaoXu, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 1620 - 1623
- [3] - JIANCHUAN WANG, TIANNAN ZHOU, HUA DENG, FENG CHEN, KE WANG, QIN ZHANG, QIANG FU, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 101 (2013) 171 - 6
- [4] - S. VERMA, S. KUMAR, S. L. JAIN, B. SAIN, *OrgBiomolChem*, 9 (20) (2011) 6943 - 8
- [5] - S. KUMAR, S. L. JAIN, B. SAIN, *RSC Advances*, 2 (2012) 789
- [6] - S. VERMA, S. L. JAIN, *Tetrahedron Lett*, 53 (2012) 6055
- [7] - MAJIDGHASHANG, SYED SHEIK MANSOOR, KRISHNA MOORTHYASWIN, *Chinese journal of catalysis*, 35 (2014) 127 - 133
- [8] - W. WALTER, G. RANDAU, *Liebigs Ann. Chem.*, Bd. 722, S. 80, (1969)
- [9] - E. I. IAROVENKO, R. P. LATOVSKY, *Journal de la chimie organique*, T. 6, 5<sup>e</sup> édition, (1970) 947 p.
- [10] - D. DE FILIPPO et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, (1972) 1500 p.
- [11] - I. G. CHAFRAN, A. G. STEPANOVA, L. I. PANKRATEVA, *Travaux IREA*, 25<sup>e</sup> édition, (1963) 215 p.
- [12] - Y. V. POLENOV et al., *Nouvelles des Universités. Chimie et technologie chimique*, T. 24, 5<sup>e</sup> édition, (1981) 577 p.
- [13] - P. ETKINS, M. SIMONS, *Spectres RMN et structures des radicaux organiques*. Editions Mir, (1970) 312 p.
- [14] - V. V. BUDANOV, I. N. SOKOLOV, B. N. MELNIKOV, *Nouvelles des Universités. Chimie et technologie chimique*, T. 19, 2<sup>e</sup> édition, (1976) 240 p.