

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
UFAS (ALGERIE)

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie Département de Génie des Procédés Pour
l'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT SCIENCES

Option: Electrochimie

Par

Mme ALIOUANE ZAIDI NABILA

THEME

**Synthèse, Caractérisation de nouveaux complexes des molécules des
phosphonates et étude de leurs propriétés électrochimiques.**

Soutenue le 24/11/2010

Devant la commission d'examen:

B. NESSARK	Pr.	E. Chimie	U.F.A. SETIF	Président
S. CHAFAA	Pr.	Ch. Physique	U.F.A. SETIF	Rapporteur
O. DUVAL	Pr.	Ch. Organique	U. ANGERS	Co- Rapporteur
M. BOUNEKHEL	Pr.	Ch. Organique	U.F.A. SETIF	Examineur
M. BENAMOR	Pr.	Ch. Analytique	U.A.M. BEJAIA	Examineur
L. MAKHLOUFI	Pr.	E. Chimie	U.A.M. BEJAIA	Examineur
G. BOUET	Pr.	Ch. Coordination	U. ANGERS	Examineur invité

AVANT PROPOS

Le sujet de cette thèse fait partie de l'axe de recherche développé par le professeur Salah CHAFAA sur les dérivés de l'acide phosphonique, il a été réalisé au sein du laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes (LEMMC) département de génie des procédés faculté de technologie, université FERHAT ABBAS Sétif.

La purification et la caractérisation des molécules synthétisés sont effectuées en collaboration avec le laboratoire SONAS (Substances d'Origine Naturelles et Analogues Structuraux), dans le cadre d'une convention entre les deux laboratoires signée par le professeur S. CHAFAA (LEMMC), U.F. ABBAS Sétif, et le professeur G. BOUET (SONAS), Université d'Angers.

Les propriétés inhibitrices de corrosion de ces molécules sur l'acier ont été étudiées en collaboration avec le laboratoire d'électrochimie de l'université M.A. Bejaia, dirigé par le professeur B. SAIDANI.

J'adresse tout d'abord mes remerciements au Professeur Salah CHAFAA qui a dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir intégré dans son laboratoire et pour avoir mis à ma disposition sa longue expérience notamment au niveau des traitements numériques et interprétations des données expérimentales à l'aide des logiciels bien développés, il a fait preuve à la fois d'une grande patience et d'un esprit critique rigoureux.

Que le professeur Olivier DUVAL trouve ici ma gratitude pour avoir bien voulu Co-diriger ce travail malgré son emploi du temps très surchargé. Merci pour votre détermination et vos compétences qui ont permis de mener à bien la caractérisation des molécules présentées dans cette thèse.

Je tiens également à exprimer mes plus hautes reconnaissances à Monsieur B. NESSARK, professeur à l'université de Sétif, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur M. BOUNEKHEL, professeur à l'université de Sétif, pour avoir accepté de faire partie du jury, sa compréhension et ses conseils scientifiques sur la partie synthèse d'alcools.

Je suis également très reconnaissante au professeur M. BENAMOR de l'université M.A de Béjaia, qui, malgré ces nombreuses occupations, a accepté de faire partie du jury de ce travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur L. MAKHLOUFI, professeur à l'université de Béjaia, pour bien vouloir accepté de faire partie du jury malgré son emploi du temps chargé.

J'adresse un grand merci au professeur Gilles BOUET qui a contribué à l'aboutissement de cette thèse. Merci pour votre compétence, votre détermination, votre disponibilité, votre soutien sans faille.

Je remercie Docteur Jean-Jacques HELESBEUX pour son aide en synthèse organique.

Je remercie également Docteur Houa MAKHLOUFI pour son aide pour l'étude de l'inhibition contre la corrosion.

A tous mes amis, collègues de laboratoire de la Faculté des Sciences de l'université de Béjaia et de Sétif, j'aimerais également vous offrir mon amicale reconnaissance pour votre présence, gentillesse et appui qui ont su égayer ces années de travail.

AVANT PROPOS.....	1
INTRODUCTION GENERALE.....	8
I. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE.....	10
I.1 Synthèse des dérivées d'acides phosphonique.....	11
I.2 Synthèse des dérivées d'alcools.....	26
I.3 Principes théoriques des équilibres en solution.....	30
I.3.1. Notion des Complexes.....	30
I.3.2. Equilibre en solution.....	31
I.3.2.1 Constantes d'acidité.....	32
I.3.2.2 Constantes de formation des complexes.....	33
I.4 Domaines d'application des phosphonates.....	35
II. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS SUR LA SYNTHESE.....	37
II.1.1 Réactifs.....	39
II.1.2 Méthodes de purification.....	39
II.1.3 Synthèses.....	41
II.1.3.1 Synthèse du 4-(4-hydroxybenzyl)-2,6-bis(hydroxyméthyl)phénol (3a) et 4,4'- méthylène bis[2-(hydroxyméthyl)phénol] (3b).....	42
II.1.3.2 Synthèse du 4-[4-hydroxy-3-(hydroxyméthyl) benzyl]-2,6-Bis(hydroxyméthyl) phénol. 4.....	43
II.1.3.3 Synthèse du 4,4'-méthylène bis [2,6-bis (hydroxyméthyl) phénol] 5.....	45
II.2 Procédure générale de synthèse des dérivés d'acides phosphonique.....	46
II.2.1 Méthodes de purifications.....	47
II.2.3 Synthèses.....	49
II.2.3.1 Synthèse du octométhyl {méthylène bis [(2-hydroxy-5, 1, 3-phénylène) bis méthylène]} tétraphosphonate 6.....	49
II.2.3.2 Synthèse de l'acide {Méthylènebis [(2-hydroxy-5, 1, 3-phénylène) bisméthylène]} tétraphosphonique 7.....	50
II.2.3.3 Synthèse de l'acide {5-[4-hydroxy-3, 5-bis(phosphonomeéthyl)benzyl]-2-hydroxy benzyl} phosphonique 8.....	58
II.2.3.4 Synthèse de l'acide {[2-hydroxy-5-(4-hydroxybenzyl)-1, 3-phénylène] bis (méthylène)} bis phosphonique 9 et l'acide {Méthylène bis [(2-hydroxy-5, 1-phénylène) méthylène]} bis phosphonique 10.....	63

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUE DES MOLECULES SYNTHETISEES	69
III.1 Méthode potentiométrique	70
III.1.1. Etude de l'acidité des molécules	71
III.1.1.1. Description des programmes utilisés pour le traitement des résultats:	71
III.1.1.2 Préparation des solutions.....	72
III.1.2. Courbes de neutralisation	73
III.1.3. Etapes de déprotonation:	76
a- Modèle théorique	76
b- Processus de déprotonation.....	77
III.1.4. Les courbes de distribution	79
III.2 Etude des propriétés rédox du ligand 7. par Voltampérométrie cyclique	82
- Influence des paramètres opératoires.....	83
a- Influence de la vitesse de balayage:	83
b- Influence du nombre de cycles:	84
c- Influence du pH:.....	85
III.3 Conclusion.....	86
IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES.....	87
IV.1. Etude des propriétés complexantes	88
IV.1.1 Préparation des solutions	88
IV.1.2. Complexation de l'ion Fe ³⁺	89
IV.1.2.1 Courbes de neutralisation.....	89
IV.1.2.2 Constantes de stabilité.....	90
IV.1.2.3 Courbes de répartition des complexes du Fe(III):.....	93
IV.1.3 Complexation de l'ion Cu(II) avec les ligands 9, 8 et 7	96
IV.1.3.1 Courbes de neutralisation:.....	96
IV.1.3.2 Constantes de stabilité du complexe:	97
IV.1.3.3 Courbe de distribution des espèces	99
IV.2. Etude des propriétés rédox du complexe du cuivre:	102
- Influence des paramètres opératoire	103
a- Influence de la vitesse balayage:.....	103
b- Influence du nombre de cycle:.....	103

c- Influence du pH:.....	104
IV.3.Conclusion	105
V. PROTECTION CONTRE LA CORROSION DE L'ACIER AU CARBONE PAR LE	
LIGAND 7.....	106
V.1 Dispositifs expérimentaux.....	107
V.1.1 Cellules, montages et électrolyte.....	107
V.1.2 Techniques électrochimique.....	108
V.2. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique de	
l'acier en milieu NaCl	109
V.2.1. Etude gravimétrique	109
V.2.2. Variation du potentiel libre de corrosion.....	110
V.2.3. Courbes de polarisation:.....	111
V.2.4. Mesure d'impédance électrochimique.....	114
V.3. Composition et caractérisation de la surface.....	116
V.3.1. Caractérisation par le MEB	116
V.3.2. Diffraction des rayons X	121
V.3.3. Caractérisation par l'infrarouge.....	122
V.4.Conclusion.....	123
Conclusion Générale	125
Bibliographie.....	129

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les travaux menés par l'équipe de Von Beyer et Hofmann en 1897 sur l'acide 1-Hydroxyéthane (1,1-diylbisphosphonique) (HEDP) furent le point de départ d'un grand nombre de travaux sur les acides phosphoniques, couramment appelés les phosphonates. Il a été ensuite montré par Schwarzenbach en 1945, que les acides phosphoniques ont des propriétés chélatantes très efficaces. Ce sont des composés contenant une ou plusieurs fonction C-PO(OH)₂ où C-PO(OR)₂ (avec R=alkyl, aryl). Les perspectives d'application qu'ouvre cette génération de matériaux suffisent à justifier le nombre important de travaux réalisés ces dernières années sur ces matériaux.

Par ailleurs, ils sont caractérisés par leur bonne stabilité chimique et leur solubilité élevée dans l'eau, ce qui permet leur usage dans la production de l'huile, dans la formulation de détergents. Ils furent essentiellement utilisés dans l'industrie en tant qu'agent détartrant et dans l'inhibition de la corrosion. Ce n'est que durant ces dernières années que les phosphonates ont été utilisés dans le traitement de pathologies associées au métabolisme osseux tel que le traitement des complications liées au cancer des os et l'hypercalcémie. Ils interviennent également dans la médecine comme agent antiviral.

Les études antérieures montrent que les groupements phosphonates jouent un rôle très important dans le processus de complexation en tant qu'entité donneur plus efficace que les groupements carboxylates. La présence du noyau aromatique augmente le pouvoir complexant de ces molécules. La stabilité des complexes d'acide phosphonique augmente avec l'augmentation du nombre de groupement phosphonique dans le ligand.

L'objectif de ce travail est double; dans un premier temps, la synthèse de nouveaux systèmes complexants a été réalisée. Pour augmenter le nombre de site de complexation nous avons synthétisé de nouvelles molécules dont le nombre de groupement phosphonates varie de un à quatre groupements. Nous avons utilisé comme produit de départ le 4,4'-méthylènediphénol afin de rendre la molécule flexible. Nous avons en second lieu étudié les propriétés de complexation de ces molécules vis-à-vis des ions (Fe³⁺, Cu²⁺). Ces éléments ont été pris comme des ions candidats modèles dans ce travail. La détermination potentiométrique à l'aide des électrodes indicatrices des ions H⁺, constitue donc le principal

outil d'analyse. Et enfin nous avons testé l'action inhibitrice d'une molécule contre la corrosion de l'acier.

Le plan adopté, pour la présentation de nos résultats, est organisé comme suit:

- Dans le premier chapitre, nous faisons une mise au point bibliographique sur la synthèse des molécules dérivées d'acides phosphoniques et d'alcools ainsi que leurs complexes. Nous présentons succinctement des éléments généraux sur les équilibres en solution. Nous présentons également les domaines d'application des molécules d'acides phosphoniques.
- Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la synthèse et la caractérisation des molécules dérivées d'alcool et les molécules dérivées de phosphonates par les différentes techniques d'analyses (IR, RMN(H; C; P), SM et DSC). Nous décrivons brièvement les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la purification de ces molécules (Chromatographie sur couches minces (CCM), Chromatographie liquide à basse pression (CLBP) et Chromatographie liquide à hautes performances à phases inverse (CLHP)).
- Le troisième chapitre a porté sur l'étude des propriétés acide-base des trois molécules à l'aide des titrages potentiométriques avec l'électrode de pH combinée. La stoechiométrie et les constantes d'acidité de trois acides (**8** et **9**) ont été ensuite déterminées en utilisant deux programmes Superquad et Haltafal. Une caractérisation électrochimique de l'acide par voltampérométrie cyclique est représentée dans ce même chapitre.
- Le quatrième chapitre de ce travail est consacré à l'étude des propriétés complexantes des trois acides avec les ions Fe(III) et du Cu(II) par la méthode potentiométrique. Les constantes de stabilité ont été également déterminées. A la fin, une étude électrochimique du système **7**/Cu(II) a été réalisée par voltampérométrie cyclique.
- Le chapitre V décrit l'application du produit **7** dans l'inhibition à la corrosion.

Ce travail se termine par une conclusion et des perspectives de l'étude.

Chapitre I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Synthèse des dérivées d'acides phosphonique

Historiquement, la première méthode de génération de la liaison carbone phosphore est décrite 103 ans auparavant (1897) par Michaelis et Becker [1]. Elle se fait par une phosphorylation nucléophile du carbone saturé par le sel dialkylphosphites. Un an plus tard, Michaelis et Kaehne découvrent la phosphonylation nucléophile du carbone saturé par la réaction d'un ester de phosphore trivalent avec un halogénure d'alkyl [2]. Cette dernière réaction est explorée profondément par Arbuzov [3, 4] et maintenant est largement employée pour la synthèse des phosphonates. Depuis 1949, la littérature étendue sur la réaction de Michaelis-Arbuzov a été résumée sur plusieurs revues [5-7]. En plus de ces deux réactions de phosphorylation nucléophile, l'addition du phosphore trivalent au groupement carbonyle, sous des conditions thermique ou bien basique, les réactions d' Abramov [8-10] et Pudovik [11] constituent deux autres importantes procédures de synthèse de la formation de la liaison C-P.

Les études antérieures montrent que les groupements phosphonates jouent un rôle très important dans le processus de complexation en tant qu'entité donneur plus efficace que les groupements carboxylates. La présence du noyau aromatique augmente le pouvoir complexant de ces molécules. Dans cet axe nous citons quelques travaux antérieurs concernant la synthèse et les propriétés complexantes des dérivés d'acide phosphonique.

En 1967 Carter et *al* [12] ont étudié d'une part la synthèse de l'acide nitrilotri(méthylène phosphonique) N-Oxide (ONTMP) et d'autre part les propriétés acides et complexante vis à vis des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} . L'ONTMP est préparé par la réaction de l'acide nitrilotri-(méthylène phosphonique) avec H_2O_2 sous des conditions contrôlées. L'acide nitrilotri-(méthylène phosphonique) a été synthétisé par Moedritzer et Irani [13] en utilisant l'acide ortho phosphorique, formaldéhyde et une amine par la réaction de type Mannich schéma 1:



Schéma 1. Schéma de la synthèse de l'acide nitrilotri(méthylène phosphonique acide) N-Oxide (ONTMP)

K. S. Rajan et al [14] ont synthétisé l'acide éthylène diamine -N,N'-diacétique-N,N'-di(méthylène phosphonique) (EDADMP) avec un rendement de 50%. Ils ont étudié le pouvoir acide et complexant vis-à-vis des cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} , en utilisant la potentiométrie. Au terme de cette étude une structure du complexe métal – ligand en solution aqueuse a été suggérée en se basant sur la comparaison de leurs constantes de stabilité avec leurs ligands analogues.

L.I.Tikhonova [15] a étudié le pouvoir acide et complexant de l'acide 2,2'-diamino-diethyl éther,N,N',N'-tétraméthylphosphonique (DEETPA) vis à vis des ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} et Ce^{3+} en milieux aqueux et à une force ionique de 0.1M. Ces travaux ont abouti ,à la formation de quatre complexes avec les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} (MH_2X^4 , MHX^5 , MX^6 et M_2X^4) et un seul avec Y^{3+} et Ce^{3+} (MX^5). Par ailleurs, il a montré que les chélatants avec les ions bivalents sont plus stables que ceux des trivalents.

N. Ockerbloo et A.E. Martell [16] ont également tenté de chiffrer le pouvoir chélatant de l'acide amino-méthylène phosphonique-N,N diacétique et confirmé les stabilités des complexes 1:1 obtenus avec de nombreux métaux.

Une étude comparative des constantes de stabilités par Schwarzenbach [17] de l'acide nitrilotri-acétique (NTA), a mis en évidence la formation de complexes tétradentates. Ce résultat a été relaté également par Chaberek et Martell [18] pour l'acide 2-hydroxyéthyliminodiacétique (2-HIMDA).

L'association d'un groupement phénolique et de groupements phosphoniques augmente le pouvoir complexant de la molécule. Ainsi Eplattenier et al [19] ont mesuré des stabilités plus importantes pour les complexes avec l'acide N,N-bis(2-hydroxybenzyl)-éthylènediamine diacétique (HBEDA) qu'avec l'EDTA. Ils ont concluent que celles relatives au ligand N,N-éthylène bis(2-hydroxyphényl)glycine) (EHPG) sont intermédiaires

entre HBEDA et EDTA. Ces différences peuvent s'expliquer en terme de nombre plus ou moins important de sites donneurs (groupe phénolique) dans ces molécules.

Après avoir synthétiser les ligands acide d'éthylène diamine-N,N'-di(méthylènegosphinique) (E.D.D.P.I), l'acide d'éthylènediamine-N,N,N',N'-tétra(méthylènegosphinique) (E.D.T.P.I) et l'acide éthylènediamine-N,N'-di(méthylènegosphonique) (E.D.D.P.O), Motekaitis et al [20] ont déduit la stochiométrie de l'interaction entre les propriétés acido-basique et l'ion métallique à partir des données potentiométrique. Par ailleurs, ils ont déduit la structure probable des chélates formés et ils les ont comparés avec ceux trouvé pour les ligands analogues. Les interactions entre les charges de répulsion entre deux ou plusieurs groupements phosphonates liés au même ion métallique sont exploitées.

S. Lacour et al [21] ont déterminé les constantes de stabilités des complexes formés par deux acides phosphoniques HEDP et ATMP avec les cations métalliques, Al(III), Cr(III) et Fe(III) par potentiométrie à 25°C et à une force ionique constante (KNO₃; 0.1 mol l⁻¹) en utilisant un programme informatique Martell et Motekaitis. Les courbes de distribution des espèces formées ont montré que les trois cations sont complexés dans un domaine de pH entre 5 et 9. L'étude des différents rapports cation/ligand a montré que les deux ligands forment des complexes anioniques, protoniques et non protoniques, solubles dans certaines conditions. Pour le ligand HEDP des complexes ternaire sont obtenus Lorsque les cations Al(III) et Cr(III) sont présents en excès, des espèces faiblement solubles sont formées. Par ailleurs deux complexes insolubles (AlH₃X_(s), Cr₂X_(s)) avec ATMP sont identifiés par SEM/EDAX. Les espèces avec le Fe(III) forment un précipité qui prédomine la solution.

V. Bohmer et al. [22] ont synthétisé une série de chélatants acide à base de phénol substitué en ortho par un ou deux groupements méthyl phosphonique à une distance intramoléculaire avec la méthode d'Arbusov. La synthèse de ces composés se fait selon le schéma 2:

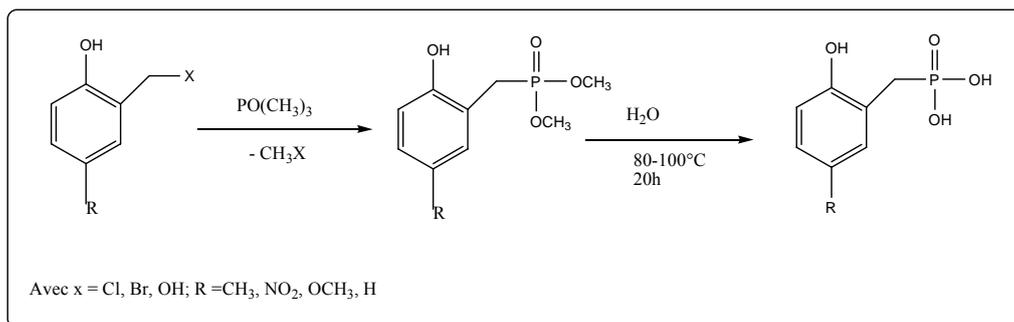


Schéma 2: Schéma de la synthèse 2,6-bis (dihydroxyphosphonyl) méthyl, 4 méthyl phénol (P26M4)

Le rendement global de la phosphorylation et par conséquent l'hydrolyse de l'ester intermédiaire est entre 40 et 80%. Ces molécules ont permis la mise en évidence des résines échangeuses de cation [23] presque complètement stables dans les conditions acide et basique.

Ainsi, les propriétés acides de ces ligands et le pouvoir complexant de certains ligands vis-à-vis de quelques métaux de transition et alcalino-terreux ont été déterminés par Chafaa et al [22, 24, 25]. Ils ont constaté que ces chélatants ont une stabilité intéressante vis-à-vis des métaux utilisés. En plus ils ont déterminé les propriétés spectroscopiques (UV-Vis) des deux chélatants [24, 26], L'analyse des spectres d'absorption dans l'UV-Vis a permis de caractériser les propriétés acides de ces molécules. Les valeurs des constantes d'acidité des deux chélatants du 4-mono (dihydroxyphosphonyl)méthyl,phénol (P4) et de 2,6-bis (dihydroxyphosphonyl) méthyl, 4 méthyl phénol (P26M4) sont regroupées dans le tableau suivant:

Chélatants	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	pK _{a4}	pK _{a5}
P4	1.93	7.43	10.05		
P26M4	1.6	2.33	6.36	8.08	11.86

Quant à Benghanem et al, ils ont étudié le pouvoir complexant [27] et le comportement électrochimique [28] de ces chélatants vis-à-vis des ions métalliques Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) et Cd(II) dans différents milieux: aqueux (H₂O), diméthylformamide (DMF) et diméthylsulfoxyde (DMSO).

De leur côté, E. Bentouhami et al [29-32] ont comparé l'acidité des mêmes chélatants synthétisés par Bohmer et ils ont étudié le pouvoir complexant de ces molécules vis-à-vis des lanthanides (III) par les méthodes pH-métrique et spectrophotométrique UV-visible. La formation des espèces 1:1 partiellement protoné $[MLH_x]$ et totalement déprotoné $[ML]$ ainsi que les espèces hydroxylé $[ML(OH)_x]$ a été mise en évidence. La sélectivité de la complexation des lanthanides avec ces ligands est discutée.

Xin-min Gan et al [33] ont préparé les ligands trifonctionnel $[(HO)_2P(O)CH_2]_2 C_6H_2(R)OH$, (**5-H4**) ($R = CH_3, Br$) avec un bon rendement, en utilisant la réaction Arbusov avec le triéthylphosphite ($P(OEt)_3$) et le 4-R-2,6-bis(chlorométhyl) phénols suivi par l'hydrolyse en milieu acide (schéma 3). Ils sont caractérisés par les techniques IR et RMN. Le ligand **5-H4-CH₃** forme des complexes avec les lanthanides sous forme cristalline. Ces complexes sont caractérisés par la méthode de diffraction des rayons X. Une structure lamellaire 2D dans le plan a été mise en évidence.

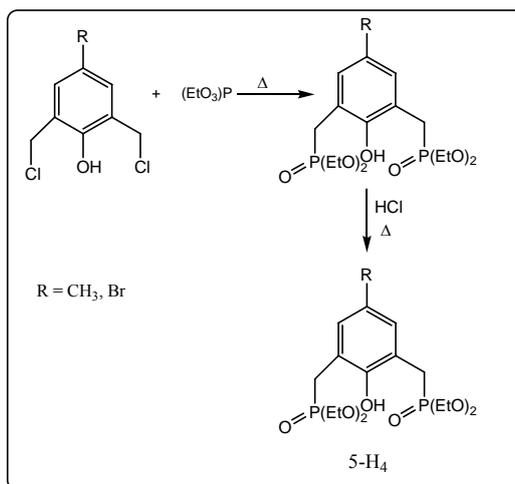


Schéma 3. Schéma de la synthèse des ligands trifonctionnels $[(HO)_2P(O)CH_2]_2 C_6H_2(R)OH$, (5-H4**)**

R. T. Paine et al [34] ont synthétisé 2,6-Bis (diphényl phosphinométhyl) phénol P,P'-Dioxydes, $[Ph_2P(O)CH_2]_2 C_6H_2(R)OH$, avec $R = H$ (**2a**), Br (**2b**), Me (**2c**), ^tBu (**2d**), avec la réaction d'Arbusov entre Ph_2POEt et les dérivés de phénol $(ClCH_2)_2 C_6H_2(R)OH$.

K. Kothari et al [35] ont synthétisé un nouveau dérivé cyclique tétraphosphonate (CTMP) par la réaction de type de Mannich en utilisant l'acide orthophosphorique, le

cyclam et la formaldéhyde en milieu acide HCl concentré schéma4. Ce ligand forme un complexe avec le ^{186}Re avec un rendement de 98% à pH=2.

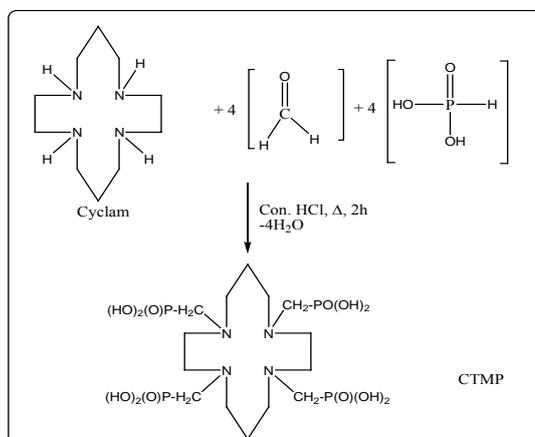


Schéma 4. Schéma de la synthèse un nouveau dérivé cyclique tétraphosphonate (CTMP)

T. Das et al [36] eux aussi ont synthétisé deux ligands cyclique tétraaminométhylène phosphonate (DOTMP et CTMP) en utilisant la réaction de type Mannich en milieu fortement acide selon le schéma 5 et leurs complexes avec l'élément radionucléaire ^{177}Lu pour la thérapie des douleurs osseuses dues à des métastases..

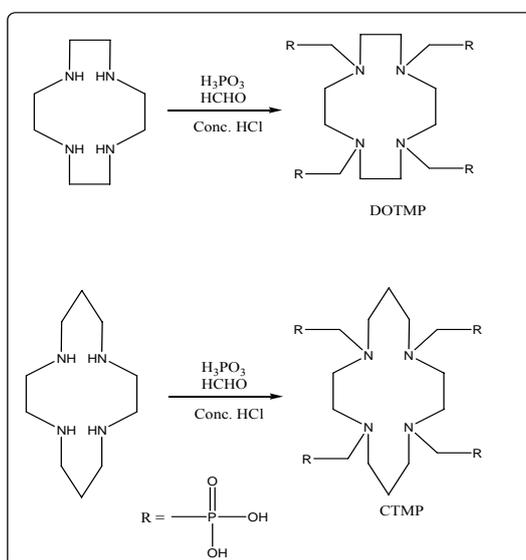


Schéma 5. Schéma de la synthèse deux ligands cyclique tétraaminométhylène phosphonate (DOTMP et CTMP)

M.A. Majali et al [37] ont synthétisé le propylène diamine tétra méthylène phosphonate (PDTMP) en modifiant la méthode reporté pour la synthèse de l'EDTMP suivant la figure

6. La complexation du ligand synthétisé avec ^{153}Sm est réalisée en variant différents paramètres et le complexe est caractérisé radio chimiquement. Les études de biodistribution ont montré que l'absorption osseuse chez le rat était de 2% par g de l'os, qui a été retenu jusqu'à 48 h. L'absorption par les autres organes a été insignifiante, sauf par le foie, qui a montré un peu plus d'absorption.

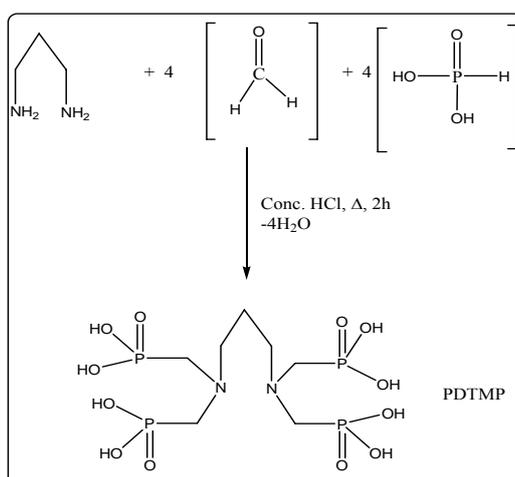


Schéma 6. Schéma de la synthèse le propylène diamine tétra méthylène phosphonate (PDTMP)

Quant à S. Banerjee et al [38], ils ont développé le même travail de Majali en synthétisant quatre aminométhyl phosphonates (éthylènediamine tétraméthylène phosphonate (EDTMP), diéthylène triamine pentaméthylène phosphonate (DTPMP), hexaméthylènediamine tétraméthylène phosphonate (HMDTMP) et BDTMP suivant le schéma réactionnel 7. Ils ont étudié leur complexation avec les éléments de transition ^{99}Tc et ^{186}Re . Les rendements de complexation de ^{99}Tc et ^{186}Re sont estimés à 90-97%. Les complexes de ^{99}Tc sont stables plus que 4h par contre celles de ^{186}Re sont stables plus que 3 à 8 jours à une température de 4°C .

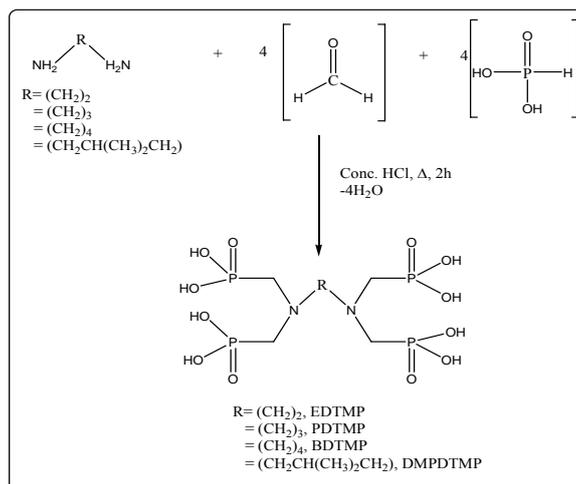


Schéma 7. Synthèse des quatres aminomethyl phosphonates

B. Boutevin et al [39] ont synthétisé pour la première fois le monomère diméthyl vinylbenzyl phosphonate (VBP) suivant deux méthodes; l'une suivant la réaction de Michaelis-Arbuzov et l'autre suivant la réaction Michaelis-Becker.

La réaction d'Arbuzov exige généralement l'addition d'un réactif à un autre à une température bien déterminée. L'addition d'un excès de triméthylphosphite ($\text{P}(\text{OMe})_3$) par rapport au chlorure de vinylbenzyl (VBC) à une température de 95°C pendant trois jours conduit à la formation de VBP avec un rendement de 72%(Schéma 8):

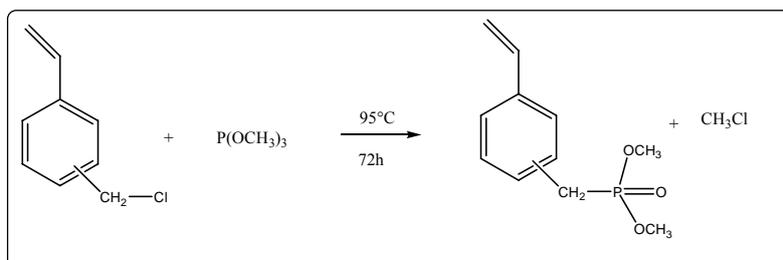


Schéma 8. Schéma de synthèse du monomère diméthyl vinylbenzyl phosphonate (VBP)

Plusieurs étapes de purification ont été faites pour obtenir le VBP et le VBC purs. Pour le VBP, la première étape a consisté à éliminer le $\text{P}(\text{OMe})_3$ par évaporation sous une pression de 20mmHg et la seconde étape a été obtenue, sur une colonne chromatographique de silice. Par contre pour le VBC la première étape est obtenue par distillation (0.01mmHg). Vu la lenteur de la réaction, ils ont utilisé la réaction de Michaelis-Becker qui est réalisée en deux étapes et à une faible température (0°C):

La première étape consiste à préparer le sel phosphonique à partir dialkyl hydrogène phosphonate et l'hydrure de sodium. La seconde étape consiste en l'addition de ce sel phosphonique à l'halogénure alkyl suivant le mécanisme de la substitution nucléophile schéma 9. Après purification sur une colonne chromatographique de silice le produit est obtenu à 75%.

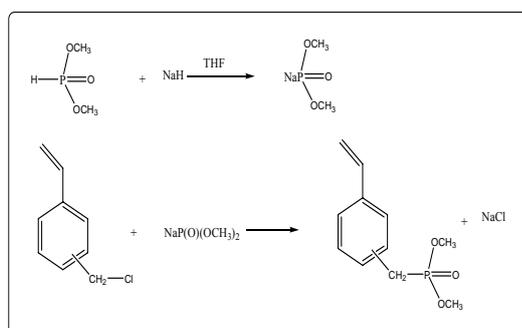


Schéma 9. Schéma de synthèse du monomère diméthyl vinylbenzyl phosphonate (VBP)

S. Zheng et al [40] ont trouvé une simple méthode de convertir l'alcool benzylique riche en électron en phosphonate par le traitement de l'alcool dans le triéthylphosphite en utilisant un équivalent de l'iode à une température appropriée selon le schéma 10:

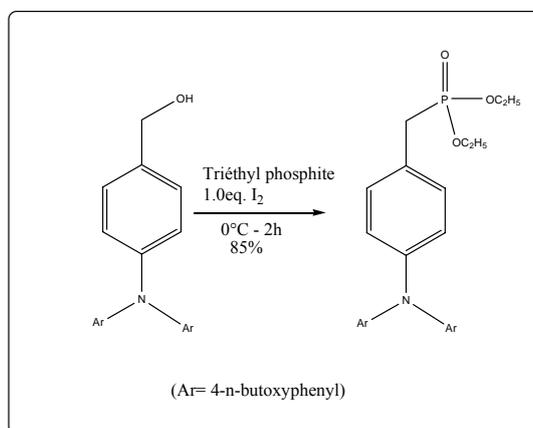


Schéma 10. Synthèse d'un dérivé riche en électron en phosphonate

E. Gumienna-Kontecka et al [41] ont étudié la complexation du système bisphosphonates (1-phenyl-1-hydroxyméthylène bisphosphonate (L) et son diester (schéma 11) vis à vis des ions Cu²⁺ par la méthode potentiométrique et la RPE. Ils ont trouvé que ces ligands ont un pouvoir complexant très efficaces vis à vis des ions Cu²⁺ conduisant à la formation des espèces monomériques et dimériques. Les deux groupements phosphonates

sont des sites de complexation basique pour les ions Cu^{2+} . L'implication des ions hydroxyles dans le métal de coordination est également probable, surtout quand un groupement phosphonate est protégé par l'ester de diméthyle. Comme le métal est lié aux groupements phosphonates, ils sont relativement volumineux (six oxygènes) et leur charge négative au-dessus de pH 4 est élevée (quatre par ligand). L'espèce équimolaire est un complexe qui domine à pH physiologique.

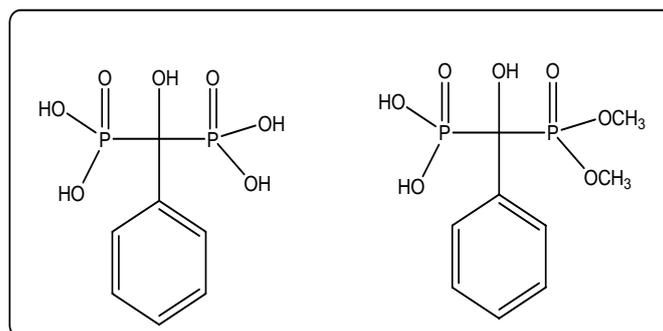


Schéma 11. Schémas de bisphosphonates

Quand à B. Kurzak et al, ils ont déterminé par pH-métrie les constantes de stabilité et la stœchiométrie des complexes de cuivre [42] et des cations Mg(II) , Co(II) et Ni(II) [43] à 25°C et à une force ionique de 0.20 mol dm^{-3} (KCl).avec sept ligands aminodiphosphonates $[\text{RN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2, \text{L}]$ de structure décrite si dessous. Les résultats montrent que les ligands L de **1-6** forment des espèces équimolaires $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})]$, $[\text{M}(\text{HL})]^-$, $[\text{ML}]^{2-}$ et l'hydroxyde $[\text{MOHL}]^{3-}$; avec le cuivre forme deux hydroxydes $[\text{CuH}_{-1}\text{L}]$ et $[\text{CuH}_{-2}\text{L}]$ dans un domaine de pH de 3-11.5. La présence de l'espèce $[\text{M}(\text{H}_3\text{L})]^-$ à des faibles pH est observée seulement pour le ligand **7** (schéma 12). En comparant les résultats des constantes et les données spectroscopiques (UV-VIS), ils ont pu établir que la liaison entre les ligands et les cations métalliques se forme entre les groupements phosphonates d'une manière monodentate ou bidentates. La liaison entre (PO_3^{2-}) et Ni^{2+} est à 222-211 nm.

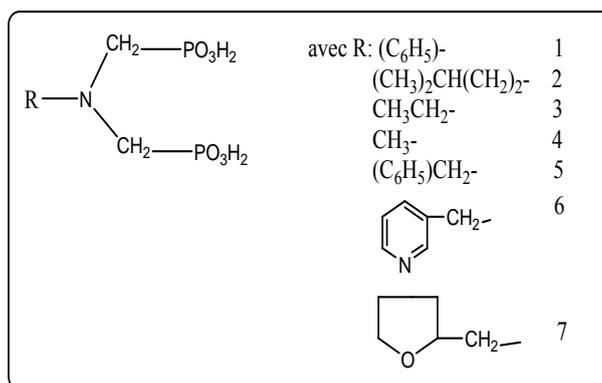


Schéma 12. Schéma des ligands aminodiphosphonates [RN(CH₂PO₃H₂)₂, L]

E. Matczak-Jon et al ont étudié par potentiométrie et spectroscopie RMN d'une part la complexation des ligands acides aminométhane-1,1-diphosphonique [44] et d'autre part celle des ligands acides piperyd-1-yl-méthane-1,1-diphosphonique[45] vis-à-vis des cations Zn(II), Mg(II) et Ca(II). Ces ligands (schéma 13) présentent une forte tendance à former des espèces protonées sur une large gamme de pH. La formation de liaisons de six chélates impliquant les oxygènes des deux groupements phosphonates pour l'acide aminométhane-1,1-diphosphonique, conduit à la formation de complexes polynucléaires avec le Zn (II) et Mg (II) alors que avec Ca (II) tend à former des espèces insolubles. Par contre pour les acides piperyd-1-yl-méthane-1,1-diphosphonique et leurs dérivés forment des complexes solubles multinucléaires de types [M₃(HL)₂] et [M₃(HL)₃]³⁻ avec Zn²⁺ ou [M₂(H₂L)₂] avec Ca²⁺ et Mg²⁺. L'espèce formée basée sur les dimères consiste en un arrangement de deux molécules liées par de fortes liaisons symétriques d'hydrogène.

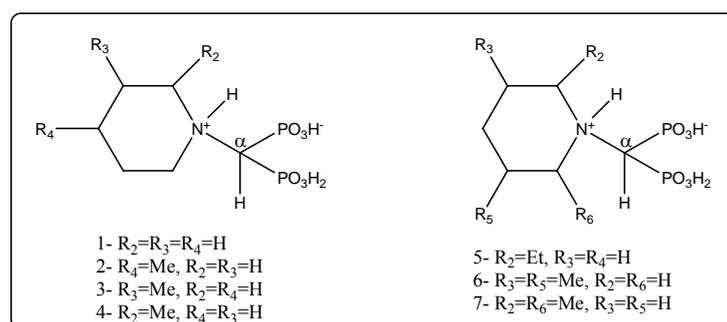


Schéma 13. Schéma des ligands acides aminométhane-1,1-diphosphonique

S. W. Annie Bligh et al ont synthétisé un nouveau ligand hexa macrocyclique (schéma 14) avec quatre méthylène-phosphonates en utilisant la réaction de Mannich [46]. Le comportement de protonation de ce macrocycle a été suivi par la spectroscopie ³¹P et

RMN¹H. Ils ont trouvé que le schéma de protonation de ce ligand est le même que celui correspondant à l'amine macrocyclique. Le spectre RMN¹H du complexe avec le lanthanide (III) en solution aqueuse indique qu'il présente seulement une des cinq configurations possibles. A l'état solide la structure cristalline de ce nouveau ligand par pont hydrogène. Par contre le complexe La(III) a une structure à dix coordinats dans le plan avec les six azotes donneurs. D'autres travaux ont été faits par les mêmes auteurs [47-49] en utilisant les ligands de dialkyl α -hydroxyiminophosphonates et de tétradentate amino phosphonates. Ils ont montré la formation de complexes neutre avec les lanthanides par contre avec le cuivre, l'étude révèle cinq coordinats.

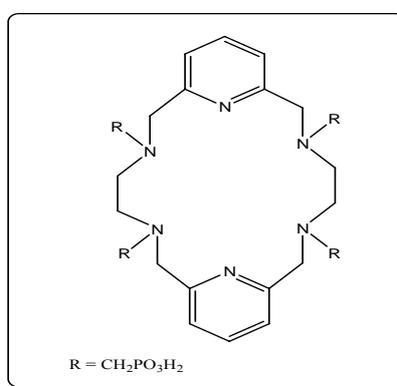


Schéma 14. Synthèse un nouveau ligand hexa macrocyclique

S. Bouhsina et al [50] ont étudié la complexation de l'acide 1-hydroxyéthane-1, 1-diphosphonique avec le cuivre par la pH-métrie et la spectroscopie (UV-Vis et RPE). Les résultats montrent la formation des complexes trinucéaire [Cu₃A₃]₆ et des espèces mononucléaire 1,1 et 1,2. Ce ligand est un chélatant dont la complexation implique les quatre atomes d'oxygène des deux phosphonates. La fonction OH alcoolique reste dans sa forme protonée.

L. Chruscinski et al [51] ont étudié par potentiométrie et spectroscopie le pouvoir complexant des acides phosphonique dérivés de la pyridine, imidazole et pyrazole vis-à-vis des ions Cu²⁺; Ils ont constaté que l'implication des amines hétérocycliques augmentent considérablement le pouvoir chélatant des phosphonates. Le ligand le plus efficace est l' amino-phosphonate.

P. Panwar et al [52] ont synthétisé le ligand tétraphosphonate 5-amino-1,3-bis(éthylamine-(N,N-diméthyl diphosphonique acide) acétamide) benzène (IPTMP) à partir

de l'ester 5-nitroisophthalatediméthylester suivant le schéma 15. Ces molécules ont été utilisées dans la détection des éléments radionucléides pour cibler le diagnostique et la thérapie. Ce ligand multidentate est caractérisé par des techniques spectroscopiques qui sont très efficaces pour contrôler les propriétés complexantes avec l'ion ^{99m}Tc et pour donner une stabilité élevée in vitro et in vivo.

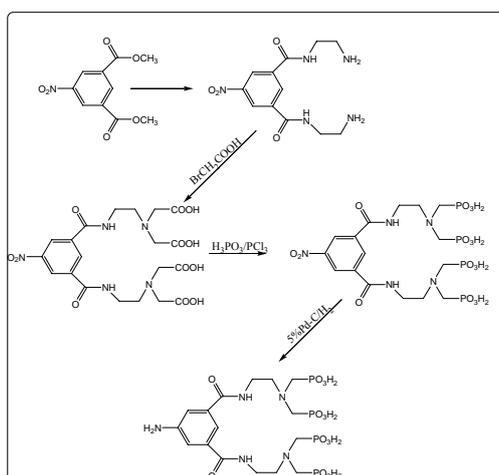


Schéma 15. Synthèse tétraphosphonate 5-amino-1,3-bis(éthylamine-(N,N-diméthyl diphosponique acide) acétamide) benzène (IPTMP)

M. Kirihata et al [53] ont décrit une nouvelle approche de synthèse de l'acide (\pm)-(E)-2-amino-5-phospono-3-pentenoïque (E-APPA). En utilisant la réaction d'Arbusov(schéma 16) , ils ont fait réagir le composé **10** avec le triéthylphosphite dans du benzène à 60°C en présence de l'iode de sodium en donnant le composé **11** avec un rendement de 25%. La déprotection du composé **11** est achevé avec 6N de HCl à 120°C pendant 20h pour donner un produit brut (E-APPA (I)) qui est purifié sur une colonne de résine à échange d'ions. Le rendement du produit purifié est de 90%.

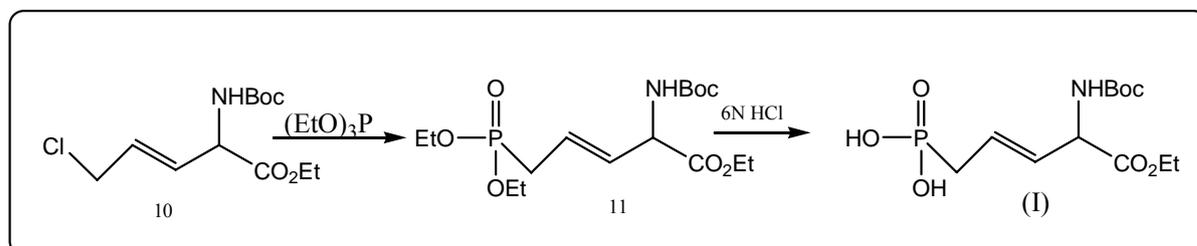


Schéma 16. Synthèse de l'acide(±)-(E)-2-amino-5-phospono-3-pentenoïque (E-APPA)

B.C. Barja et al [54] ont étudié la complexation du fer(III) avec l'acide méthylphosphonique (MPA) et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) à l'état solide pour former les complexes $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeOH}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectivement. En solution aqueuse, le ligand (MPA) forme des complexes protonés mononucléaires (1:1) de structure monodentate. Par contre le ligand (AMPA) forme un complexe déprotoné.

M. Mato-Iglesias et al [55] ont étudié expérimentalement la stabilité des complexes en solution de deux nouveaux ligands (L^2 et L^3) avec les lanthanides. L'étude potentiométrie a été faite pour déterminer les constantes de protonation des ligands et les constantes de stabilité des complexes avec Gd^{III} et avec les ions métalliques Zn^{II} et Cu^{II} . Les constantes de stabilité du complexe GdL^2 sont très élevées pour qu'elles soient déterminées directement par pH-métrie par contre pour le ligand L^3 la constante de stabilité du complexe est assez faible de l'ordre de ($\log_{\text{GdL}^3}=17.62$). Due à la présence du groupement de phosphonate, différentes espèces protonées peuvent être détectées au delà de $\text{pH} \cong 8$ pour les deux ligands avec les métaux étudiés.

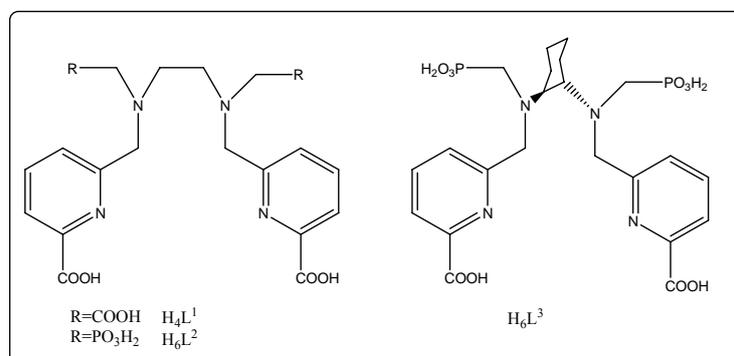


Schéma 17. Schéma des ligands L^2 , L^3

J. Zeevaart et al [56] ont étudié la complexation des métaux radioactifs ^{166}Ho et ^{153}Sm avec le ligand; *N,N*-diméthylène phosphonate-1-hydroxy-4-mino propylidène diphosphonate (APDDMP). Ce ligand est synthétisé à partir de 1-hydroxy-3-aminopropylidène diphosphonate (APD). Ce travail est effectué dans l'idée que les particules ^{166}Ho émetteurs de particules β associées à des ligands tels que les phosphonates APD et APDDMP pourraient avoir une utilisation en radiopharmaceutique dans le traitement du cancer des os. Ainsi, les constantes de formation des complexes de APDDMP

avec les importants ions métalliques du plasma du sang; Ca^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+} et avec les lanthanides trivalents Ho^{3+} et Sm^{3+} sont mesurées par potentiométrie à 37°C et à une force ionique de $I=150\text{mM}$ de plasma de sang.

D'autre part, l'étude potentiométrique et spectroscopique (UV-vis) d'une série des molécules d' amino phosphonates dérivées de péridine (L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 , L_6 , L_7 et L_8), réalisée par Lipinski et al [57] en présence de Cu(II) en milieu aqueux à force ionique 0.1 M (KNO_3) et $T = 25^\circ\text{C}$, a montré que les dérivés de pyridine amino phosphonates sont des chélatants très efficaces vis-à-vis du cuivre et ils sont comparables aux imidazole amino-phosphonates.

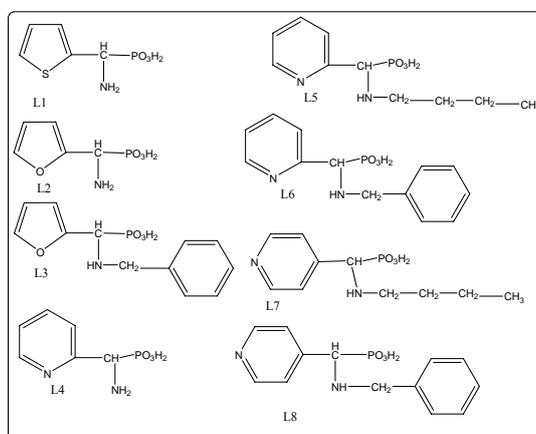


Schéma 18. Schéma des dérivés d' amino phosphonates

Récemment, Joanna Gałęzowska et al [58] ont étudié la complexation des deux acides 2,2'-(éthylenedi-imino) bis (3-pyridylphosphonique) – L^2 et 2,2'-(éthylenedi-imino) bis (2-pyridyl-phosphonique) – L^3 vis-à-vis des ions Cu(II) , Ni(II) et Zn(II) par potentiométrie et par spectroscopie UV-Vis (schéma 19). Les résultats obtenus, montrent que ces deux ligands ont un pouvoir complexant important.

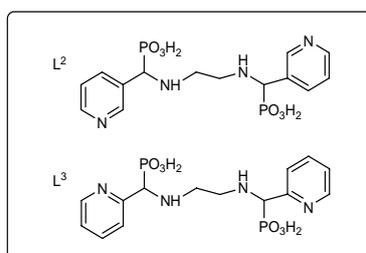


Schéma 19. Schéma des deux acides 2,2'-(éthylenedi-imino) bis (3-pyridylphosphonique) – L^2 et 2,2'-(éthylenedi-imino) bis (2-pyridyl-phosphonique) – L^3

Des dérivés d'aminophosphonates ont été synthétisés par Zahed Karimi-Jaberi [59] en utilisant une voie différente de celle proposée auparavant [60, 61]. La synthèse de ces dérivés est basée sur la réaction de condensation entre le triméthylphosphite, l'aldéhyde et l'amine en présence d'un catalyseur d'acide borique (10%) comme indiqué au schéma 20. Ainsi l' α -Aminophosphonates est synthétisé rapidement et les rendements obtenus sont très satisfaisants.

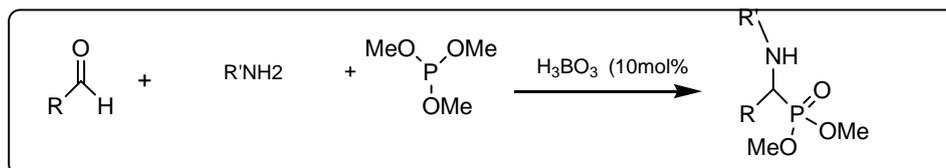


Schéma 20. Synthèse des dérivés d'aminophosphonates

Très peu d'articles sur le comportement électrochimique des dérivées de phosphonates sont recensés dans la littérature. Plusieurs chercheurs dans notre laboratoire ont étudié les propriétés électrochimiques des composés P4 et P26M4 (P4; 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl, phénol et P26M4; 2,6-bis (dihydroxyphosphonyl) méthyl, 4 méthyl phénol) et leurs complexes vis-à-vis des cations [28, 62, 63]. Ils ont montré que ces ligands sont des espèces électroactives à pH initial.

Les phosphonates étant habituellement synthétisés à partir des dérivés d'alcool, nous donnerons dans ce qui suit un aperçu sur leur synthèse.

1.2 Synthèse des dérivées d'alcools

Une voie de synthèse a été explorée afin de synthétiser les dérivées d'alcools; à savoir l'alcool tétrasubstitué **5**, l'alcool trisubstitué **4**, les alcools disubstitués **3a**, **3b** et l'alcool monosubstitué **2** (schémas 21). Elle consiste à faire réagir du bisphénol **1** et de la formaldéhyde en présence d'un catalyseur.

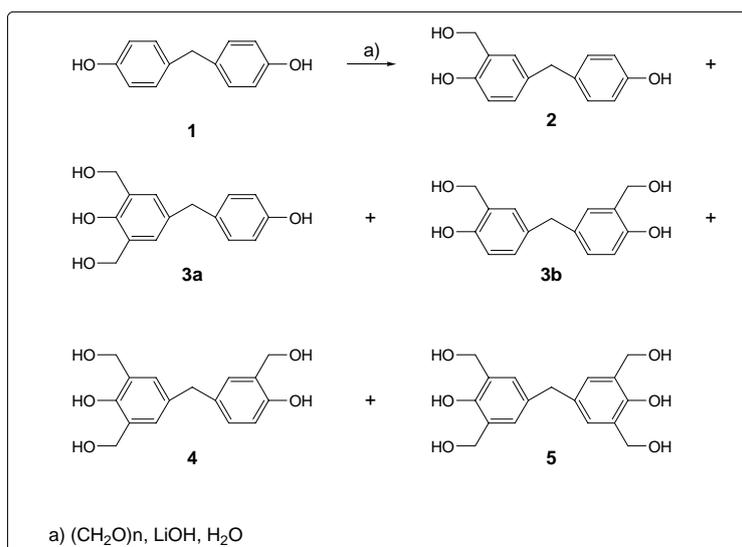


Schéma 21. Synthèse de dérivés d'alcools

Ces dérivés d'alcools ont également été synthétisés à partir de la réaction entre le phénol et la formaldéhyde dans différents milieux basiques par divers auteurs.

Ainsi, le composé **5** (3,3',5,5'-tétraméthylol-4,4'-dihydroxydiphénylméthane) est préparé pour la première fois par Seebach [64] et reporté par Martin [65, 66]. L'étude de la vitesse de formation des deux composés 3,3',5,5'-tétraméthylol-4,4'-dihydroxydiphénylméthane et 2,4,6-triméthylolphénol reste incomplète. Cependant d'après Martin le composé **5** n'est pas formé lors de la neutralisation du triméthylolphénate de sodium par l'acide, mais il est formé sous des conditions alcalines.

Le même composé tétraméthylol a été obtenu par Imoto and Oshima [67] en utilisant NaOH, BaOH, MgOH, LiOH comme catalyseur. En 1952 Freeman a synthétisé le composé **5** à partir d'un mélange d'1mole de phénol, 1.1mole de NaOH (50%) et 3.6moles de formol pendant 5jours à température ambiante avec un rendement de 20% [68].

Perrin et *al* quant à eux ont synthétisé le composé **5** [69] en utilisant une solution phénate (le phénol et une solution de NaOH (10M)) et une solution de formaldéhyde (45%). Le mélange conduit à la formation du composé **5** (3,3',5,5'-tétraméthylol-4,4'-dihydroxydiphénylméthane) et le 2,4,6-triméthylolphénol avec un rendement de 15 et 30% respectivement.

Les composés **3b** et **5** sont synthétisés par Grenier-Loustalot *et al.*[70] par l'auto condensation du composé 2,4-Dihydroxyméthylphénol et le composé 2,4,6-triméthylolphénol respectivement selon le mécanisme réactionnel du schéma 22:

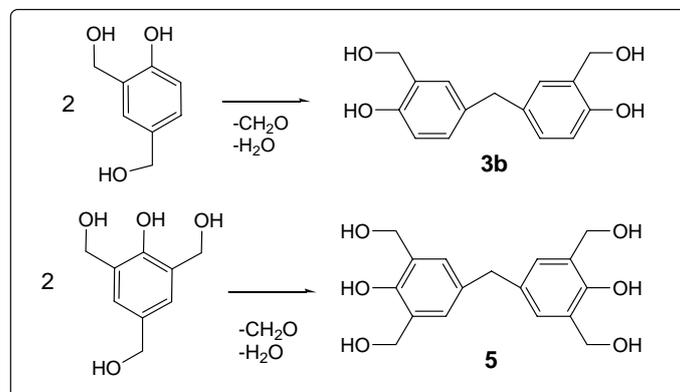


Schéma 22. Synthèse du composé 3,3',5,5'-tétraméthylol-4,4'-dihydroxydiphénylméthane

L'analyse par HPLC du mélange obtenu après condensation du 2,4-dihydroxyméthylphénol indique la formation de plusieurs composés. Le composé majoritaire **3b** obtenue avec 11% de rendement est difficile à identifier par RMN¹³C. Par contre la condensation du 2,4,6-triméthylolphénol conduit à la formation de trois produits. L'analyse par RMN¹³C identifie le composé **5** avec un rendement de 29%. Cette étude montre que la réaction du formaldéhyde libéré lors de la condensation avec le phénol substitué dépend de plusieurs facteurs. En particulier, la réaction des deux groupes entre eux peut être de deux types; l'une entre le carbone aromatique non substitué en *ortho* ou en *para*, et l'autre avec le carbone du méthylène du groupement hydroxyméthyl. En plus de la différence dans la nature du groupe, leurs positions dans le cycle aromatique sont prédominantes et la réaction dans la position *para* est favorisée. Ainsi le troisième facteur qui participe dans le mécanisme et la cinétique de la réaction est la constante d'ionisation du phénol qui augmente avec la substitution et favorise la formation des phénates.

B. Kalé,dkowski et J. Hetper [71] ont également synthétisé le composé **5** en utilisant le phénol comme produit de départ avec le formol et l'hydroxyde de tétraéthylammonium comme catalyseur. Cette réaction conduit à la formation du composé 2,4,6-triméthylolphénol et la condensation de ce composé forme le composé **5** selon le mécanisme réactionnel du schéma 23. A travers les résultats obtenus, ils ont pu conclure

que l'activité du catalyseur hydroxyde tétraalkylammonium est faible par rapport à l'hydroxyde de sodium.

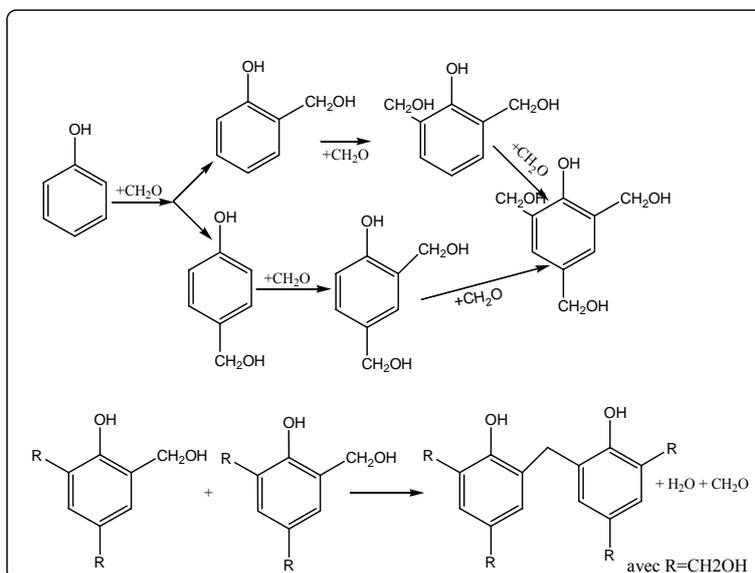


Schéma 23 : Synthèse du composé 5

Le type de catalyseur influe également sur la vitesse de la réaction du phénol et la formaldéhyde et sur les propriétés des alcools obtenus; Ainsi, Peer [72] a mis en évidence que la substitution du phénol avec la formaldéhyde en position *ortho* par rapport à la position *para* augmente avec la nature de l'hydroxyde de cation c'est à dire suivant la séquence $K > Na > Ba > Sr > Ca > Mg$.

D'autre part, Grenier-Loustalot et al [73] ont conclu que la vitesse de la disparition du phénol du mélange réactionnel dépend de la valence du métal du catalyseur. D'après cette étude les catalyseurs sont classés en deux familles NaOH, KOH et LiOH, Ba(OH)₂, Mg(OH)₂. Les catalyseurs NaOH et KOH ont un comportement similaire par contre LiOH, Ba(OH)₂ et Mg(OH)₂ modifient considérablement la vitesse de la réaction.

Ces auteurs ont également [74] synthétisé les composés **2**, **3b**, **4** et **5** à partir de la réaction du système de mélange des monomères 2-hydroxyméthylphénol et 4-hydroxyméthylphénol et du formaldéhyde dont le rapport est de 1:1 à une température de 60°C en utilisant l'hydroxyde de sodium comme catalyseur (pH=8). D'après les résultats obtenu par HPLC et RMN¹³C; ils ont pu montrer que le carbone aromatique en position *para*

est plus réactif avec la formaldéhyde (CH_2OH) que la position ortho. Les réactions de condensation conduisent à la formation des composés avec des ponts de méthylène.

De même dans le travail de G. Astarloa et al [75-77], le composé **5** a été trouvé dans le mélange réactionnel du phénol et le formaldéhyde en utilisant deux types de catalyseurs : l'hydroxyde de sodium et le triéthylamine sous une température de 80°C , un rapport de 1.8 du phénol et formaldéhyde et à un $\text{pH} = 8$. Ils ont trouvé que le mélange réactionnel catalysé par le triéthylamine conduit à la formation élevée du composé substitué en position *ortho*. Par contre la présence de l'hydroxyde de sodium favorise la formation des composés substitués en position *para* ce qui conduit à la formation du composé **5**.

La synthèse directe du tétrahydroxyméthyl phénol **5** et dihydroxyméthyl phénol **3b**, utilisant le Bis(4-hydroxyphenyl) méthane (bisphénol) **1** et l'hydroxyde de sodium comme catalyseur et à température ambiante a été décrite pour la première fois par K. Lenghaus et al [78] et J. Gao et al [79] respectivement.

I.3 Principes théoriques des équilibres en solution

I.3.1. Notion des Complexes

La plupart des métaux sont à un certain degré susceptibles de former des complexes avec les matières organiques. Par ailleurs, les métaux de transition ont des applications analytiques très importantes.

Ces éléments jouent un rôle physiologique fondamental dans l'organisme. Le fer par exemple joue un rôle capital dans le renouvellement des globules rouges et dans la respiration cellulaire. Le cuivre quant à lui est connu pour former des complexes très stables avec les ligands phosphonates.

En chimie, plus particulièrement en chimie inorganique un complexe est un édifice poly atomique constitué d'un cation central (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci.

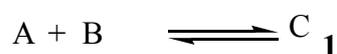
Les ligands sont de différents types: parmi les plus courants on trouve des molécules comme l'eau H₂O ou l'ammoniac NH₃ ou des anions comme les chlorures Cl⁻, les cyanures CN⁻, les hydroxydes OH⁻. En première approximation, la capacité d'un ligand à se lier à un métal est corrélée à sa nucléophilie dans les réactions organiques. Les molécules ou les ions possédants deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination, de tels ligands sont alors bidentés, tridentés, quadritentés et plus généralement multidentés.

Parmi les composés de coordination les plus importants, on cite les chélates qui sont des coordinats multidentés formant des structures cycliques en se fixant au métal par une ou plusieurs dents. Les chélates se distinguent essentiellement des autres catégories des complexes par leur grande stabilité due à l'existence d'un ou plusieurs cycles dans leurs structures. Les complexes sont très stables si le rayon ionique (r_i) de l'ion central est petit.

Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique (et qui sont plus abondant sur Terre) tels que le fer le manganèse, le zinc, le cuivre; le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6.

1.3.2. Equilibre en solution

De façon générale, l'équilibre d'une réaction



Abstraction faite du solvant, est caractérisé par une constante d'équilibre globale thermodynamique β^* .

$$\beta^* = (C)/(A).(B) = f_C.[C] / f_A.f_B.[A][B] \quad 2$$

Dans cette expression (i), [i] et f_i désignent respectivement l'activité, la concentration et le facteur d'activité de l'espèce i. Les coefficients d'activité sont en général difficiles à calculer. De plus, ils dépendent de la nature et de la concentration des autres espèces en solution, ce qui rend difficile la compilation des tables universelles. Cependant il est possible de lever cette difficulté dans deux cas précis:

- a) lorsque la force ionique, $\mu=1/2\Sigma C_i Z_i^2$, tend vers zéro – cas d'une solution infiniment diluée- avec C_i concentration de l'espèce i et Z_i sa charge, alors f_i tend vers 1 et les activités des espèces tendent vers concentrations. On aura dans ce cas:

$$\beta^* = [C]/[A][B] \quad 3$$

- b) lorsque la force ionique $\mu=1/2\Sigma C_i Z_i^2$ est maintenue constante par l'emploi d'un électrolyte support introduit en concentration au moins dix fois supérieure à celle

des espèces présentes, les facteurs d'activité seront constants au cours de l'avancement de la réaction: Il est possible de définir une nouvelle constante globale d'équilibre «apparente» β , fonction des seules concentrations réelles des espèces réagissantes en solution et ayant pour expression:

$$\beta = [C]/[A][B] \quad 4$$

Il est important de signaler que les constantes apparentes β , que nous déterminons expérimentalement, sont non seulement fonction du solvant et de la température comme β^* mais aussi des conditions expérimentales choisies, comme par exemple la nature et la concentration de l'électrolyte support.

1.3.2.1 Constantes d'acidité

Les équilibres étudiés à 25°C et à force ionique constante, font intervenir des ligands H_nL pour lesquels la valeur de n est 6 ou 8 ou 10 pour les acides di-, tri et tétraphosphonique respectivement.

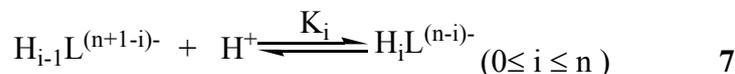
Les équilibres de protonation sont exprimés par l'équation générale suivante:



et la constante apparente globale de formation de l'espèce protonée $H_iL^{(n-i)-}$ s'écrit:

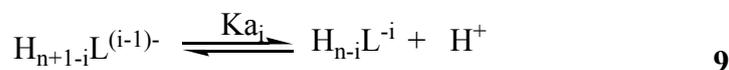
$$\beta_i = [H_iL^{(n-i)-}] / [H^+]^i \cdot [L^{n-}] \quad 6$$

Le traitement numérique des courbes de neutralisation en fonction du pH conduit au logarithme des constantes globales de protonation desquelles découlent les valeurs des constantes étagées de protonations K_i relatives à l'équilibre:



caractérisé par $K_i = [H_iL^{(n-i)-}] / [H_{i-1}L^{(n+1-i)-}] \cdot [H^+] \quad 8$

Si l'on veut adopter les grandeurs utilisées dans la pratique courante, le pouvoir acide d'un polyacide H_nL est exprimé par les dissociations successives de l'espèce complètement protonée. Les pK_{a_i} , que nous retiendrons par la suite, correspondent à l'équilibre 9.



$$\text{Avec } K_{ai} = \frac{[H_{n-i}L^{i-1}] \cdot [H^+]}{[H_{n+1-i}L^{(i-1)-}]} = K_i^{-1} \quad \mathbf{10}$$

C'est ainsi que, pour un ligand porteur de six fonctions acides $H_{10}L$

$$\text{Log}K_1 = \text{pKa}_{10}; \text{Log}K_2 = \text{pKa}_9$$

$$\text{Log}K_3 = \text{pKa}_8; \text{Log}K_4 = \text{pKa}_7$$

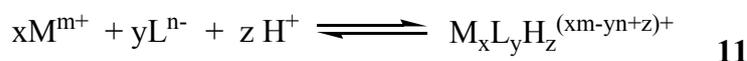
$$\text{Log}K_5 = \text{pKa}_6; \text{Log}K_6 = \text{pKa}_5$$

$$\text{Log}K_7 = \text{pKa}_4; \text{Log}K_8 = \text{pKa}_3$$

$$\text{Log}K_9 = \text{pKa}_2; \text{Log}K_{10} = \text{pKa}_1$$

1.3.2.2 Constantes de formation des complexes

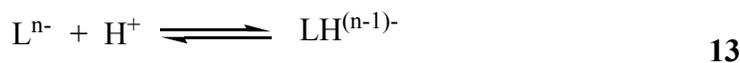
Les équilibres étudiés font intervenir les ligands H_nL et des cations métalliques M^{m+} , centres coordinateurs susceptibles de former des complexes mono ou polynucléaires, plus ou moins protonés. Si les coefficients stœchiométriques du métal M, du ligand L et du proton H sont respectivement x, y et z, l'écriture la plus générale de l'équilibre global est décrite par:



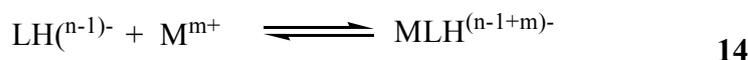
En présence d'un électrolyte support permettant de stabiliser les facteurs d'activité, la constante globale apparente

$$\beta_{xyz} = \frac{[M_xL_yH_z^{(xm-yn+z)+}]}{[M^{m+}]^x [L^{n-}]^y [H^+]^z} \quad \mathbf{12}$$

L'équilibre global de formation du complexe $M_xL_yH_z$ peut être décrit comme une somme d'équilibres successifs de protonation et de complexation par le ligand protoné. Par exemple, si $x = y = z = 1$:



Caractérisé par β_1 et K_1 ($i=1$)



Caractérisé par K_{MLH}^{LH}

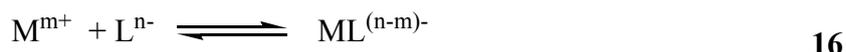
On obtient la relation:

$$\beta_{111} = K_1 \cdot K_{MLH}^{LH} \quad \mathbf{15}$$

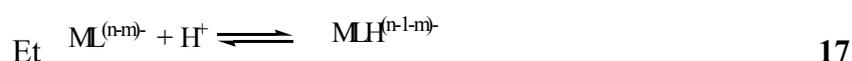
K_{MLH}^{LH} étant la constante de l'équilibre de formation de MLH à partir de LH selon **15**.

On peut aussi considérer les équilibres comme sommes de réactions de complexation du cation par le ligand totalement déprotoné, et de réactions de protonation de ce dernier.

Ainsi pour $x = y = z = 1$,



Caractérisé par β_{110} ,



Caractérisé par K_{MLH}^{LH}

$$\beta_{111} = \beta_{110} \cdot K_{MLH}^{LH} \quad \mathbf{18}$$

K_{MLH}^{LH} étant la constante de l'équilibre de formation de MLH à partir de ML selon **17**.

En milieu basique, l'équilibre **11** fait intervenir un coefficient z négatif. Par exemple, pour $x = y = 1$ et $z = -1$, l'équilibre s'écrit:



Et la constante globale β_{11-1} est définie par le rapport:

$$\beta_{11-1} = [MLH_{-1}^{(m-n+1)+}][H^+] / [M^{m+}][L^{n-}] \quad \mathbf{20}$$

On peut également définir une constante

$$\beta_{MLOH} = [MLOH^{(m-n-1)-}] / [M^{m+}][L^{n-}][OH^-] \quad \mathbf{21}$$

Relative à l'équilibre



β_{11-1} est relié à β_{MLOH} par la relation.

$$\beta_{11-1} = \beta_{MLOH} \cdot K_w \quad \mathbf{23}$$

où K_w est le produit ionique de l'eau. K_w , égal à 10^{-14} à 25°C en milieu aqueux à force ionique nulle; Il varie avec la température, le solvant et la force ionique du milieu.

I.4 Domaines d'application des phosphonates

La synthèse des phosphonates a précédé leur découverte dans les organismes d'environ une soixantaine d'années. Ils sont caractérisés par leur bonne stabilité chimique et leur solubilité dans l'eau, ce qui permet leur usage dans la production de l'huile, dans la formulation de détergents et dans l'inhibition de l'entartrage et de la corrosion dans les circuits de refroidissement [80, 81].

Ils sont également importants d'un point de vue biologique [82, 83], leur utilité clinique dans la lutte contre l'activité microbienne leur confère un intérêt croissant [84, 85].

Ainsi, quelque brevets [86, 87] ont décrit l'utilisation d'un produit pharmaceutique constitué par un complexe de technétium, de rhénium ou d'yttrium comportant un ligand tétraphosphonate pour pouvoir réaliser un bon contraste entre l'os et les tissus mous, sans avoir de captation hépatique et pour la préparation d'agents à base de technétium pour la scintigraphie osseuse.

Une revue bibliographique a été consacrée au sort des phosphonates dans l'environnement. [88]. Ainsi, la toxicité des phosphonates vis-à-vis des organismes aquatiques est faible [89], leur facteur de bioconcentration dans les poissons est très faible, ils sont très peu absorbés par l'appareil gastro-intestinal et une très grande quantité de la dose absorbée est excrétée par les reins. Leur toxicité vis-à-vis de l'être humain est elle aussi très faible, vu que les phosphonates sont utilisés dans le traitement de plusieurs maladies [90, 91]

Dans le milieu naturel, les bactéries jouent un rôle primordial dans le processus de biodégradation des phosphonates. Le premier phosphonate naturel identifié était le 2-aminoethylphosphonique acide [92]. Il a été trouvé dans les membranes des plantes et animaux. Grâce à la présence des phosphonates naturels dans l'environnement, les bactéries ont développées le pouvoir de métaboliser les phosphonates en sources nutritives.

Dans le cadre de l'inhibition du phénomène de corrosion, l'examen de la bibliographie amène à constater que les phosphonates sont en général de bons inhibiteurs [93]. Ils sont généralement des inhibiteurs anodiques, ils inhibent surtout dans les milieux neutres et légèrement alcalins en présence de l'oxygène dissout. Les phosphonates sont de bons agents complexants, ils forment facilement des complexes avec différents ions métalliques, ces complexes ont souvent la propriété d'avoir une faible constante de solubilité et leur formation à l'interface peut inhiber la dissolution métallique.

Par ailleurs, la formation d'une liaison stable M-O-P a déjà été mise en évidence dans le cas d'alkyl-N-aminodiméthylphosphonate sur l'acier [94]. Cette liaison a fait l'objet de quelques travaux, qui ont montré que les groupements phosphoniques réagissent fortement avec les oxydes, essentiellement par la formation des liaisons stables M-O-P [95].

AMAR et coll. [96, 97] étudié l'action inhibitrice sur la corrosion du fer de l'acide piperidin-1-yl-phosphonique (APP) et de l'acide (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonique (APPP) dans NaCl 3%, et ont montré que ces inhibiteurs déplaçaient le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, donc ils agissaient plutôt comme des inhibiteurs cathodiques, et qu'ils protégeaient le fer par adsorption sur les sites actifs.

Dans une autre étude, consacrée à l'inhibition de la corrosion d'un acier dans l'eau de mer naturelle par le thiomorpholin-4-phosphonique acide (TMPA) et le morpholin-4-méthyl-phosphonique acide (MPA) ces auteurs [98], ont rapporté le caractère mixte de ces inhibiteurs. En effet les courbes de polarisation ont montré une inhibition des processus anodique et cathodique. Néanmoins le caractère anodique est beaucoup plus marqué.

La plupart des phosphonates sont combinés avec d'autres inhibiteurs afin d'augmenter leur efficacité [99, 100]. Les phosphonates sont considérés comme des polyphosphates de type organique. Certains auteurs, comme Borne [101] et Fiaud [102] considèrent leur action comme cathodique, d'autres comme anodique [103, 104] et d'autres comme mixte [105, 106]. Les phosphonates les plus utilisés sont: l'acide amino tri-méthylphosphonique et l'acide diphosphonique [107].

Chapitre II

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS SUR LA SYNTHESE

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS SUR LA SYNTHÈSE

D'après les généralités présentées dans le chapitre précédent, il nous est apparu que le nombre de groupements phosphonates des ligands joue un rôle important dans la complexation des métaux. Il est donc nécessaire de procéder à une synthèse générale d'une nouvelle famille de molécules dérivées de phosphonates.

La synthèse générale de ces molécules à partir des alcools correspondant est réalisée selon les trois étapes suivantes:

- i) la réaction entre le phénol et le formaldéhyde en présence d'un catalyseur alcalin LiOH;
- ii) la réaction de Michaelis-Arbuzov impliquant la réaction entre les alcools correspondant et le trialkyl phosphite pour plusieurs heures à 90 C;
- iii) l'hydrolyse de l'ester intermédiaire est réalisée pendant 30h à 90°C.

II.1 Procédure générale de Synthèse des molécules dérivées d'alcool

L'alcool 4,4'-méthylènebis [2,6-bis(hydroxyméthyl)phénol] **5** est synthétisé à partir du phénol [68, 69, 74]. En premier temps nous avons tenté de réaliser la réaction directe avec le phénol, mais les résultats obtenus n'étaient pas satisfaisants. Nous avons alors dans un second temps remplacé le phénol par le composé diphenolique bis (4-hydroxyphényl) méthane **1** comme réactif de départ. Dans ce cas la substitution se produit en position ortho et ortho' et le rendement de la réaction est satisfaisant ce qui confirme les résultats trouvés par ailleurs [78].

Le choix du catalyseur étant très important, nous avons opté pour l'hydroxyde de lithium en nous appuyons sur les travaux de Grenier-Loustalot et al [73]. Le schéma réactionnel de la synthèse des alcools est décrit suivant la figure 1.

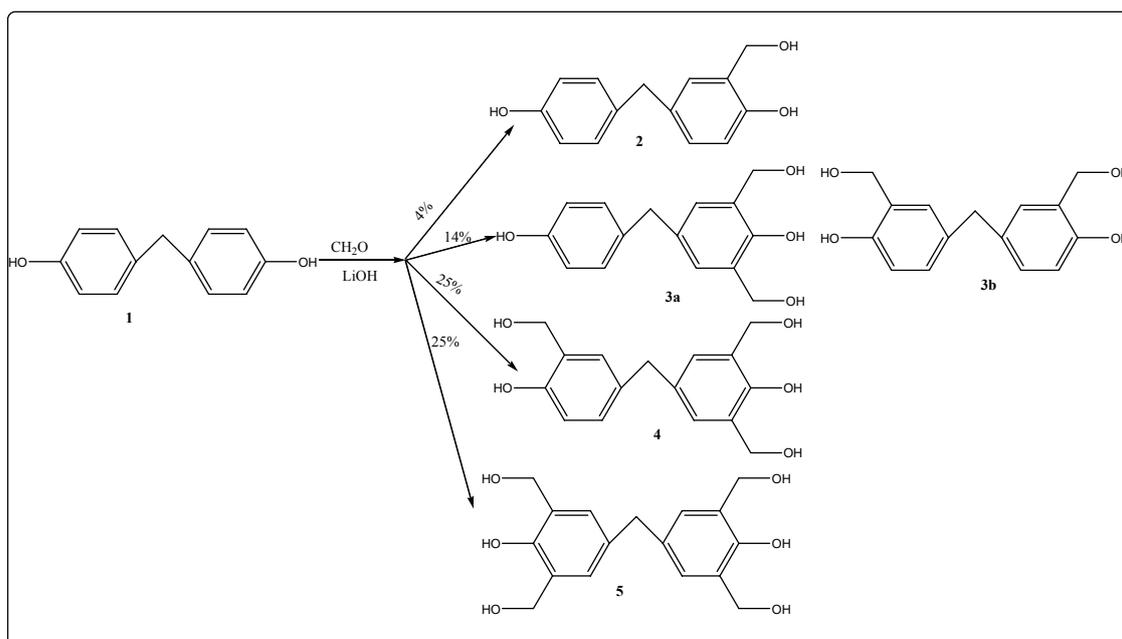


Figure 1. Schéma réactionnel de l'addition de formaldéhyde et le bisphénol

Plusieurs essais ont été faits pour synthétiser ces dérivés d'alcools à cause de la réactivité élevée du formaldéhyde avec le bisphénol. La synthèse est très sensible à la température, à la quantité du formaldéhyde et à la nature du type de catalyseur.

II.1.1 Réactifs

Tous les réactifs utilisés étaient de qualité analytique de source Sigma-Aldrich. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau doublement désionisée obtenue par un système de Millipore-Q. Les solvants utilisés sont de source Aldrich chemical.

II.1.2 Méthodes de purification

Chromatographie sur couches minces (CCM). Les analyses en CCM ont été réalisées avec des plaques recouvertes de gel de silice (0,25 mm, Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI). La révélation a été effectuée par une lampe UV.

Chromatographie Liquide à Basse Pression (CLBP). La CLBP est une méthode de chromatographie liquide préparative permettant de séparer des mélanges en quantités importantes. La phase stationnaire est disposée dans une colonne en verre, et celle-ci forme un gel en présence de la phase mobile liquide. Le mélange à séparer est élué par gravité par

la phase mobile (une pompe à basse pression peuvent éventuellement être utilisée). De même pour la CCM, la phase stationnaire est choisie selon les mélanges à séparer, parmi des phases normales ou des phases inverses. La phase mobile est une nouvelle fois choisie en fonction de sa polarité; toutefois, elle n'est plus obligatoirement isocratique, mais au contraire souvent constituée d'un mélange de solvants qui évolue au cours du temps: le gradient du solvant le plus polaire permet une augmentation de la polarité de la phase mobile dans le temps. Ceci à pour but d'améliorer les séparations.

La colonne chromatographique a été remplie avec de gel de silice 60 (0,040-0,063mm, SDS).

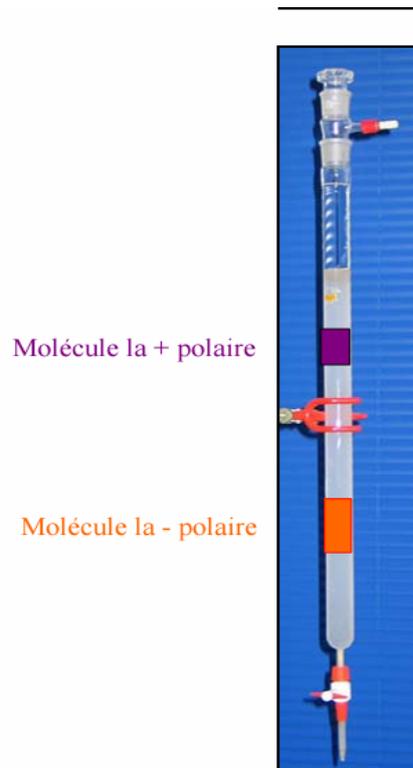


Figure 2. Colonne de CLBP avec gel de silice

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil JEOL GSXWB à 270MHz (^1H); à 67.5 MHz (^{13}C) et 109.38 MHz (^{31}P), et les déplacements chimique (δ) sont exprimés par partit par million par rapport à un référence tétramethylsilane (Me_4Si) (^1H , ^{13}C) ou bien l'acide phosphorique (H_3PO_4)(^{31}P). (Service commun d'analyse et spectroscopie, Université d'Angers).

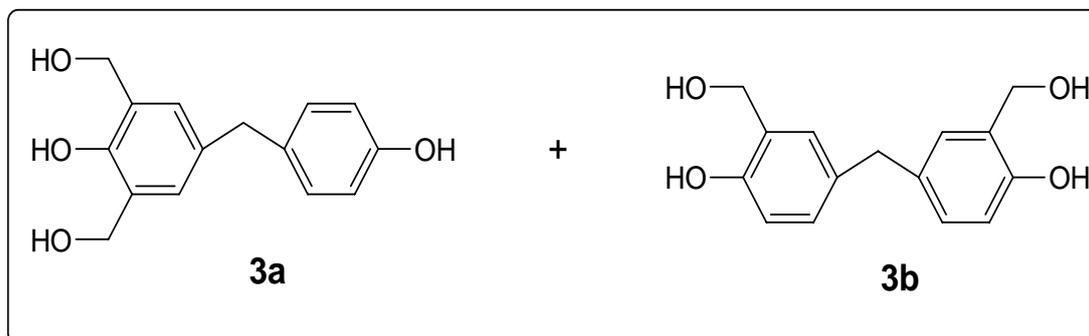
Les spectres de masse à faible résolution sont enregistrés sur un appareil de marque Jeol JMS 700 B/E en mode négatif ESI (ESI, ion source température: 200°C, électron énergie: 80 eV, accélérateur voltage: 8 keV). Les échantillons sont dissout dans un mélange CH₃CN/H₂O (50/50).

Les points de fusion ont été déterminés par un appareil Buchi 510. Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker FT IR Vector 22 entre 4000 et 100cm⁻¹. Des pastilles de KBr ont été utilisées.

II.1.3 Synthèses

Dans un ballon muni d'un agitateur, on place 1mole (2g) de bis(4-hydroxyphenyl méthane) **1**, 1mole de LiOH (0.48g) dilué dans 2.3ml d'eau et 4moles de formaldéhyde aqueux 37%. Le mélange est agité magnétiquement à température ambiante pendant 24h et l'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. En fin de réaction, le mélange est neutralisé par une solution d'H₂SO₄ (1N) puis on extrait à l'acétate d'éthyle (10ml). La phase organique est séchée avec de Na₂SO₄ puis évaporé à une température au dessous de 40°C, des problèmes ont été rencontrés lors de l'évaporation (risque de polymérisation). En chromatographie sur couche mince (CCM), le produit obtenu est présenté par quatre taches correspondant aux mélanges de l'alcool tétrasubstitué **5** (25%), de l'alcool trisubstitué **4** (25%), de l'alcool disubstitué **3a** et **3b** (14%) et monosubstitué **2** (4%) (Figure 1). Le mélange obtenu est purifié sur une colonne de silice avec un gradient d'élution de dichlorométhane/ acétate d'éthyle de 40% à 100% d'acétate d'éthyle. Le composé **3a** et **3b** est difficilement séparable en chromatographie sur colonne de part de leur structure très proche, l'obtention d'un mélange de deux isomères ne pose pas de problèmes pour la suite de la synthèse comme nous le verrons un peu plus loin.

II.1.3.1 Synthèse du 4-(4-hydroxybenzyl)-2,6-bis(hydroxyméthyl)phénol (**3a**) et 4,4'-méthylene bis[2-(hydroxyméthyl)phénol] (**3b**)



Le mélange **3a** et **3b** est obtenu après séparation par chromatographique avec un rendement de 14%. Le spectre de masse indique une seule valeur de masse pour ce mélange isomère (MS -ESI [M-H] 259.0028). Le spectre RMN ^1H (fig.3) de l'isomère asymétrique **3a** montre un pic vers 4.69ppm dont le rapport est de un tiers que celui du **3b** (4.62ppm). En plus dans la région des aromatiques le spectre de **3a** présente deux singulets correspondant au deux protons non couplés par rapport au composé **3b** qui possède un système ABX.

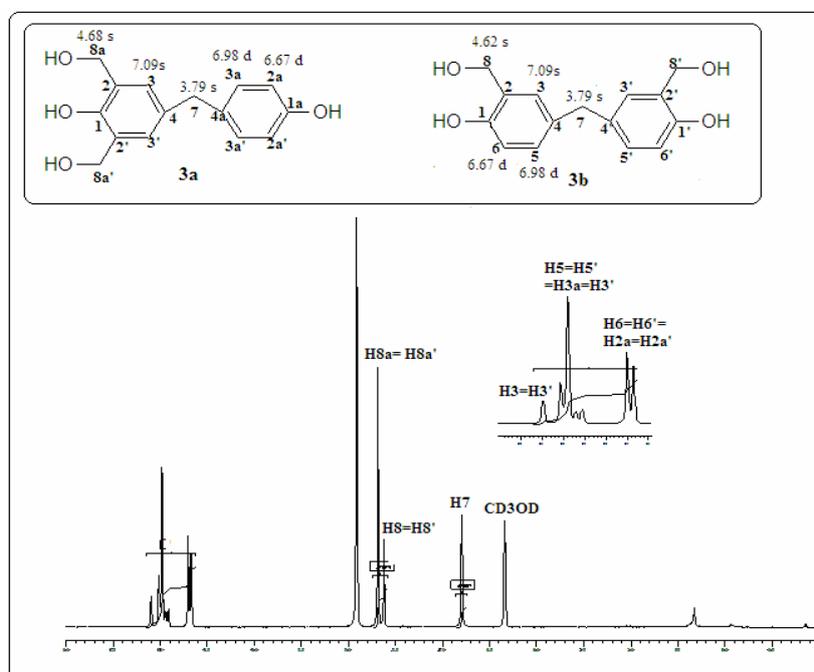


Figure 3. Spectre RMN ^1H du mélange **3a** et **3b**

En plus le spectre RMN¹³C (fig4) montre dans la région de 160 à 150 ppm trois pics caractérisant les trois carbones aromatiques liés à la fonction OH du mélange **3a** et **3b**.

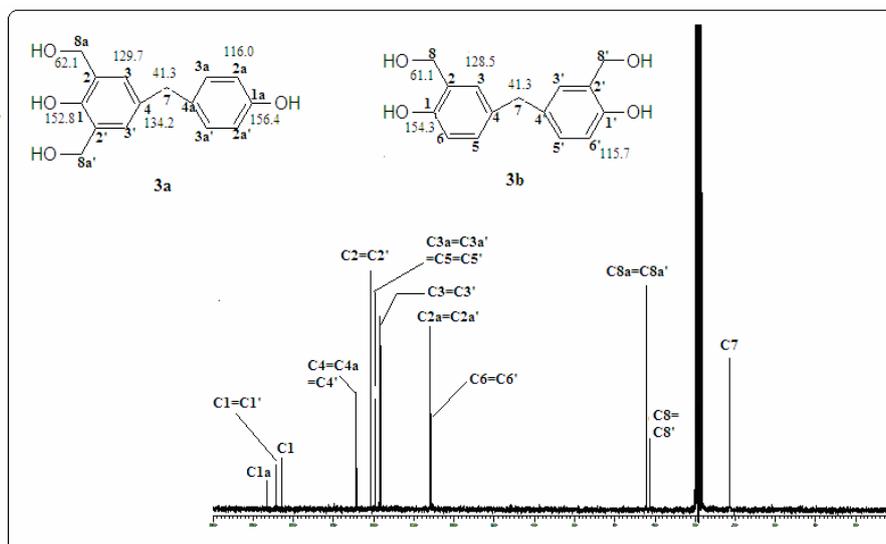
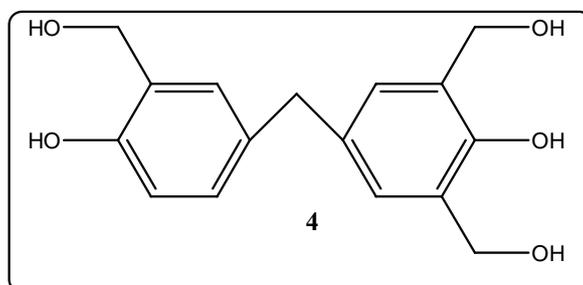


Figure 4. Spectre RMN¹³C du mélange **3a** et **3b**

II.1.3.2 Synthèse du 4-[4-hydroxy-3-(hydroxyméthyl) benzyl]-2,6-Bis(hydroxyméthyl) phénol. **4**



Le composé **4**, isolé sous forme de poudre blanche est obtenu avec un rendement de 25% et un point d'ébullition de 136°C. Son analyse par spectrométrie de masse MS(EI) indique un ion moléculaire [M-H]⁻ à m/z 289.0434 pour une formule brut en C₁₆H₁₈O₅ (calculée 289.12). L'examen de la région aromatique du spectre RMN¹H (fig.5) met en évidence cinq protons aromatiques à δ_H 7.11 (1H); 7.00 (3H) et 6.68 ppm (1H).

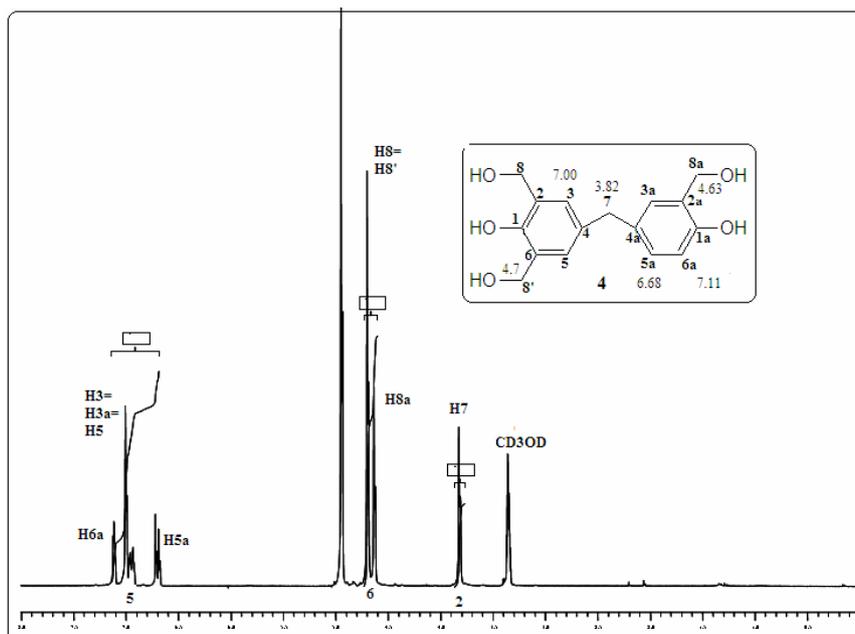


Figure 5. Spectre RMN¹H du composé 4

Le spectre RMN-¹³C (fig.6) montre trois signaux à δ_C 116.1, 128.8 et 129.9 ppm qui sont associés à ces cinq protons aromatiques

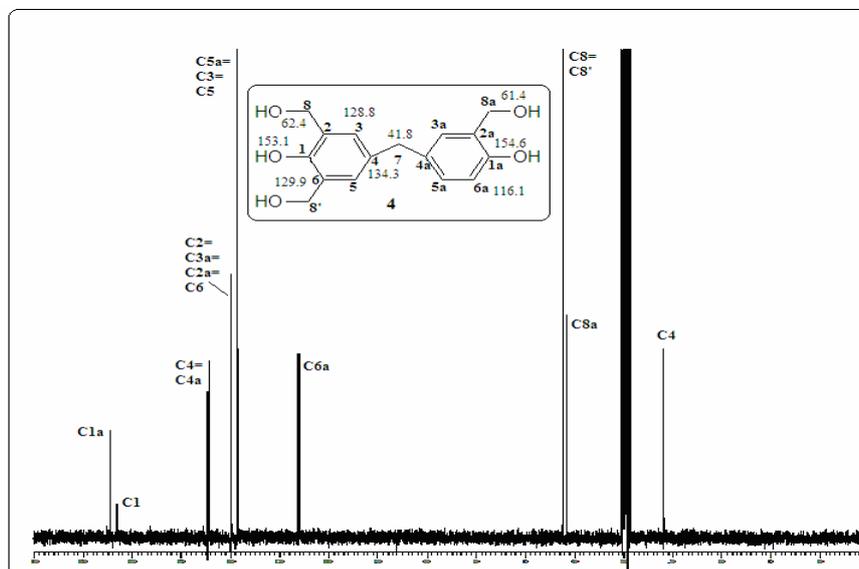
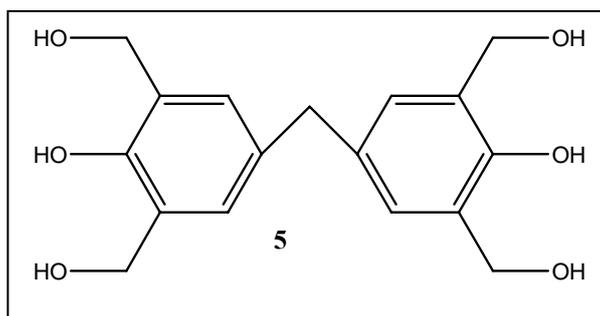


Figure 6. Spectre RMN¹³C du composé 4

Le spectre IR du composé **4** présente une bande large correspondant à la fonction OH située à 3416cm^{-1} . On observe une bande de vibration à 1072cm^{-1} correspondant à la fonction $\text{CH}_2\text{-OH}$.

II.1.3.3 Synthèse du 4,4'-méthylene bis [2,6-bis (hydroxyméthyl) phénol] 5



Le composé 5, également isolé sous forme de poudre blanche avec un rendement de 25%, présente un point de fusion de 155°C (20%) Ce résultat est identique à celui trouvé dans la littérature [78]. Son analyse par MS (EI) montre un ion moléculaire $[M-H]^-$ à m/z 319.1197 (calculée. 319.13) de formule brute pour la molécule en $C_{17}H_{28}O_6$.

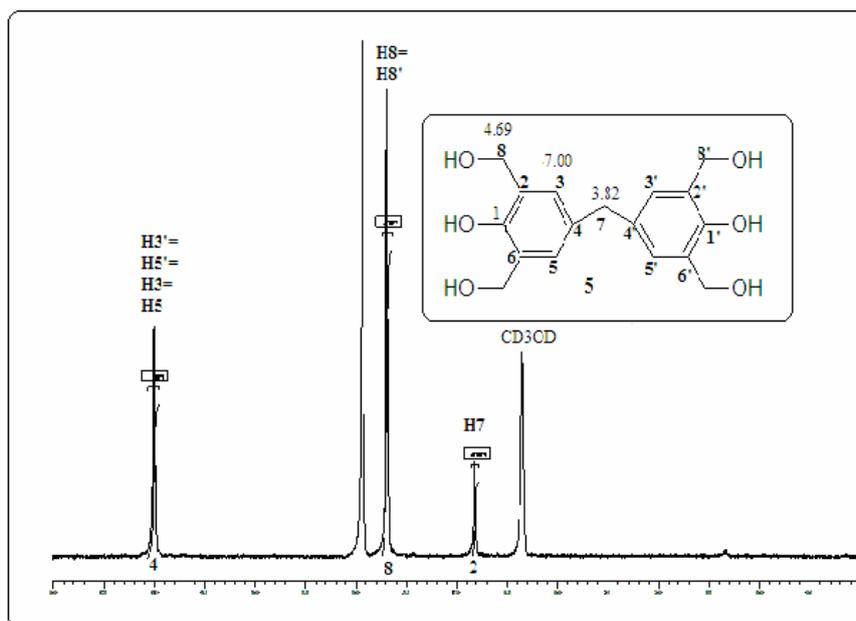


Figure 7. Spectre RMN¹H du composé 5

On observe sur le spectre RMN-¹H (fig.7) trois singulets s'intégrant respectivement à 4H aromatiques, 8H d'un alcool primaire et 2H d'un méthyle.

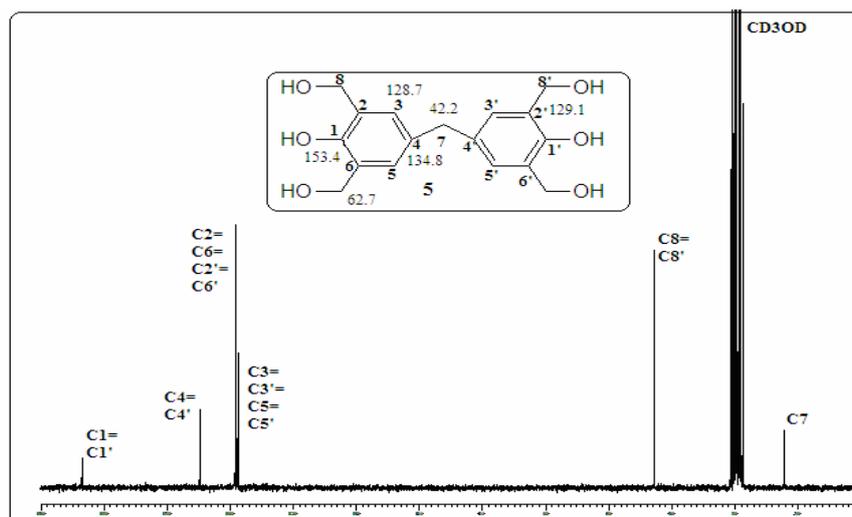


Figure 8. RMN¹³C du composé 5

Ainsi, sur le spectre RMN¹³C (fig. 8), les quatre protons aromatiques sont liés aux quatre carbones aromatiques à un déplacement de 128.7ppm. Ce spectre RMN reflète bien la symétrie de la molécule.

Le spectre IR du composé 5 montre une bande large correspondant à la fonction OH située à 3482cm⁻¹ et une bande à 1070cm⁻¹ correspond à la fonction CH₂OH.

II.2 Procédure générale de synthèse des dérivés d'acides phosphonique

Pour les acides benzylphosphonique principalement avec le groupement phénolique en position ortho, relatif au groupement phosphonométhyl, la réaction directe de l'alcool o-hydroxybenzyl avec le trialkylphosphite est une réaction nucléophile [108].

Suivant la réaction de Michaelis-arbuzov, chaque fraction (0.1mol) est introduite dans un ballon de 100ml muni d'un réfrigérant. 0.105mol de triméthyl phosphites est ajouté par nombre de CH₂OH en une seule portion et chauffé progressivement à 80°C pendant 4h. L'excès de triméthylphosphite est évaporé sous pression réduite en lavant avec l'éther éthylique. L'ester obtenu est alors hydrolysé en chauffant dans un mélange méthanol / eau dans un tube fermé à 90°C.

Par la suite, le tétra alcool 5 est mélangé avec un léger excès de triméthylphosphite (fig. 9), chauffé progressivement à 80°C pendant 4h jusqu'à l'arrêt de l'évolution du méthanol.

Le produit réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec un gradient d'éluant MeOH/ acétate d'éthyle (20/80): pour donner l'ester **6** avec un rendement de 3%. Comme ce rendement est très faible, nous avons utilisé le produit **6** sans aucune purification. L'ester **6** brut est chauffé dans un mélange méthanol / eau dans un tube fermé sous pression à 90°C pour 30h. L'acide tétraphosphonique **7** obtenu est purifié par HPLC, utilisant la colonne préparative C₁₈ avec un système d'éluant (solution d'acide formique 0.1%/ Acétonitrile; 90/10). Le composé **7** est finalement caractérisé par RMN-¹H, ¹³C et ³¹P, IR et SM.

La même procédure est appliquée pour le composé **4** qui donne l'acide triphosphonique **8**. Le mélange diacide **9** et **10** obtenu à partir du mélange d'alcool **3a** et **3b** est purifié par la même procédure conduisant à des rendements de 65 et 25% respectivement.

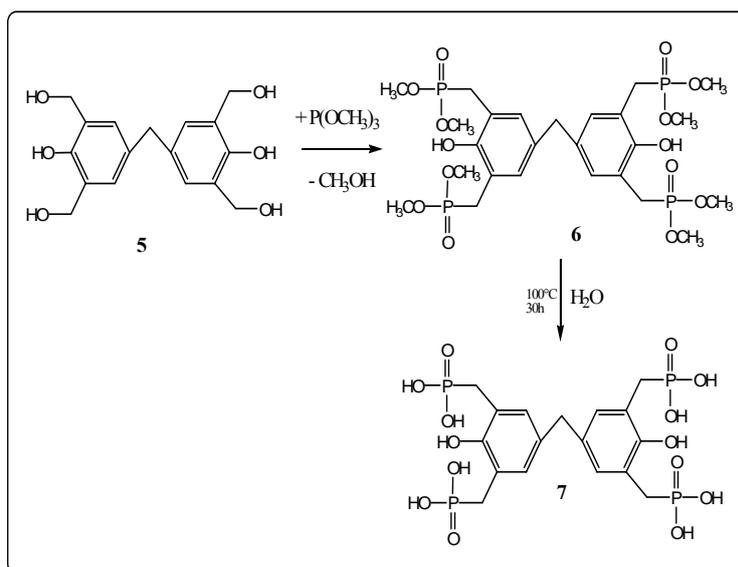


Figure 9. Mécanisme de la phosphonilation du composé **7**

II.2.1 Méthodes de purifications

Les phosphonates étant des molécules très polaires du fait de la présence de la fonction POH, les chromatographies sur silice sont délicates à mettre en oeuvre. Nous avons utilisé des éluant très polaires (dichlorométhane/méthanol 85/15 avec 1% d'acide acétique). Malgré cela,

tout le produit est resté figé dans la silice. Nous avons donc entrepris de purifier la molécule par chromatographie liquide à haute pression à phase inverse.

Chromatographie Liquide à Hautes Performances (CLHP) à phase inverse. Afin de mettre au point la méthode préparative, il était d'abord nécessaire de déterminer des conditions analytiques adéquates. À cette fin, différents solvants, couramment utilisés en CLHPa, ont été expérimentés. Il a été trouvé que le mélange binaire Acétonitrile, eau acidifié 1% (ACN : H₂O) (10 :90) est celui qui procure la meilleure résolution des produits avec une résolution de 2,14. Par contre, le temps de séparation est trop élevé (70 min/séquence).

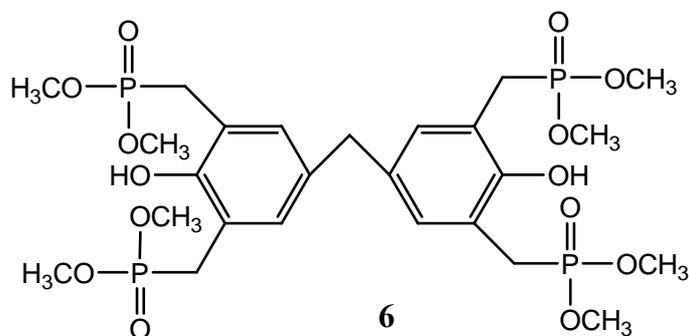
La mise au point de la méthode a été réalisée avec un appareil chromatographique de marque Hewlett-Packard équipé d'un détecteur SpectroMonitor D (LDC) UV (190-400 nm) relié à un ordinateur équipé du logiciel 1100 HPLC. Les essais ont été réalisés sur une colonne RP-18 KRMASIL 5 μ - 100Å; 250×20 mm (Interchim, France). Le débit a été réglé à 4 mL/min. Les solutions (2mL injectés; 40 mg/mL dans L'eau) ont été injectées et la détection a été réalisée à 234 nm. Le schéma de l'appareillage est représenté sur la figure 10:



Figure 10. Appareillage la CLHP

II.2.3 Synthèses

II.2.3.1 Synthèse du octométhyl {méthylène bis [(2-hydroxy-5, 1, 3-phenylène) bis méthylène]} tétraphosphonate **6**



Dans un ballon de 100ml muni d'un réfrigérant; on place 0.1mol du composé **5**; 4 fois 0.102 mole de triméthyle phosphite est ajouté en une seul portion. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 4h. Après évaporation du méthanol formé au cours de la réaction; l'excès du triméthyl phosphite est éliminé par évaporation et en lavant avec de l'éther. Le résidu est purifié par chromatographique sur colonne de silice avec un système de solvant 20/80 méthanol/acétate d'éthyle. Le rendement global est de 3%; le produit obtenu est un gel de couleur jaune:

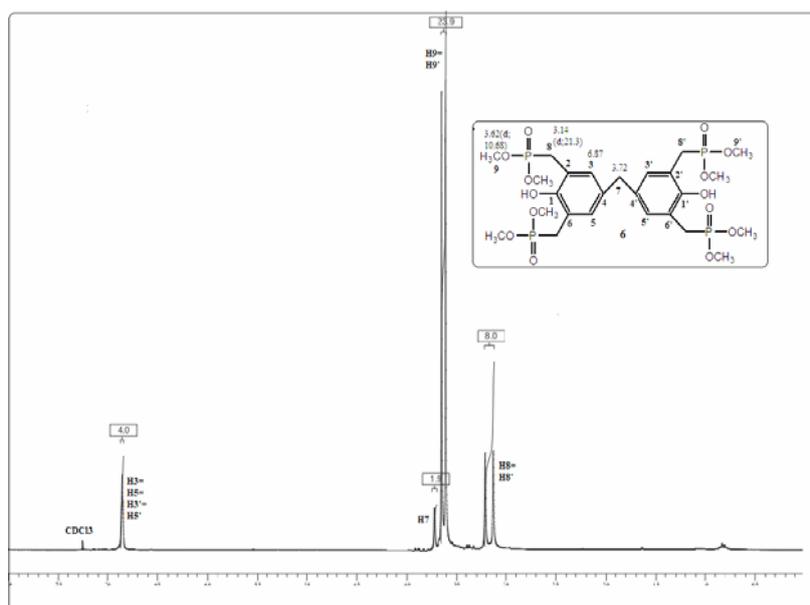


Figure 11. Spectre RMN¹-H du composé **6**

Le composé **6** est isolé sous forme visqueuse avec un rendement très faible de 3%. Ce faible rendement peut être expliqué par la réaction du composé brut avec la silice. Le spectre de masse indique un pic moléculaire de 687.0150 uma (calc. 687.13) correspondant à une formule brute de $C_{25}H_{40}O_{14}P_4$. L'analyse du spectre RMN- 1H (fig. 11) de ce composé en présence du chloroforme déteurée indique la présence d'un doublet de constante de couplage de 21.36Hz. Ceci est expliqué par le couplage entre le phosphore et le proton [109]. Ce spectre présente aussi un doublet vers 3.62 ppm de constante de couplage de 10.68Hz. Il traduit le couplage des protons des méthoxyles et le phosphore.

Le spectre RMN ^{13}C (fig. 12) montre aussi un doublet à 27.7ppm de constante de couplage de 137.0Hz traduisant le couplage du carbone et du phosphore.

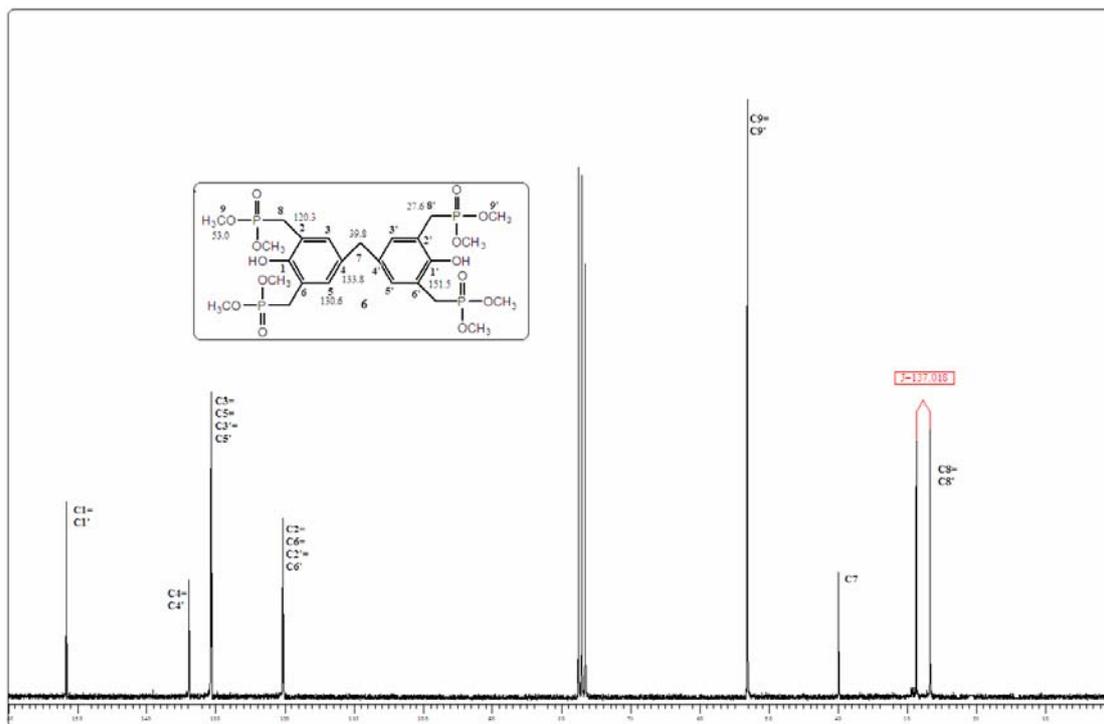
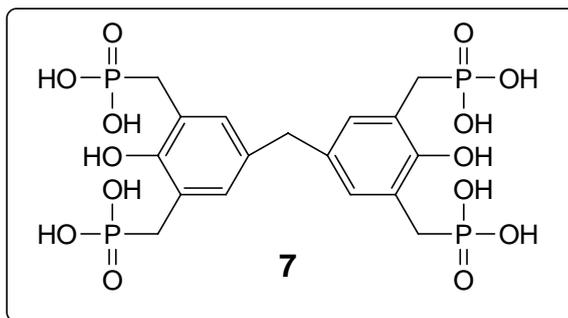


Figure 12. RMN ^{13}C du composé 6

II.2.3.2 Synthèse de l'acide {Méthylènebis [(2-hydroxy-5, 1, 3-phenylène) bisméthylène]} tétraphosphonique **7**



L'ester **6** obtenu est dissout dans un mélange méthanol/eau, le mélange est chauffé dans un tube scellé à 90°C pendant 30h. Le solvant est évaporé, le composé désiré est obtenu comme un solide de couleur beige à un rendement de 80%. L'analyse par IR montre une bande à 1218 cm⁻¹ caractérisant la fonction P=O et une bande à 930cm⁻¹ correspondant à la fonction P-OH.

Le spectre RMN ¹H du composé **7** en présence de D₂O (fig.13) présente un doublet caractérisant le couplage du phosphore et le proton dont la constante de couplage est de 20.2Hz, situé à 3.1ppm et s'intègre pour huit protons. En plus le spectre RMN¹³C présente un doublet caractérisant le couplage du phosphore et le carbone dont la constante est de 131.8Hz (fig. 14).

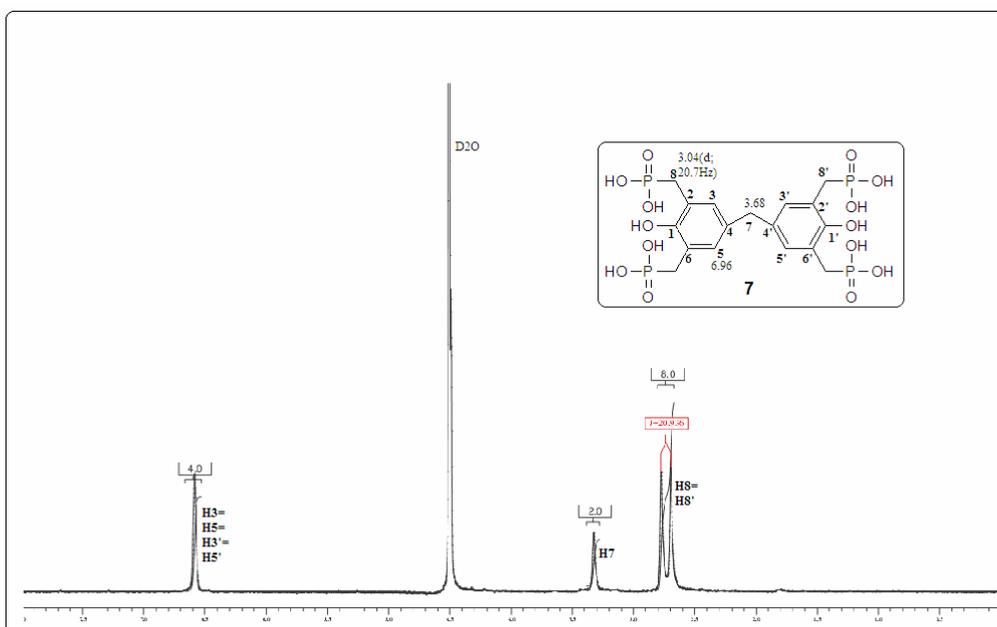


Figure 13. Spectre RMN-¹H du composé **7**

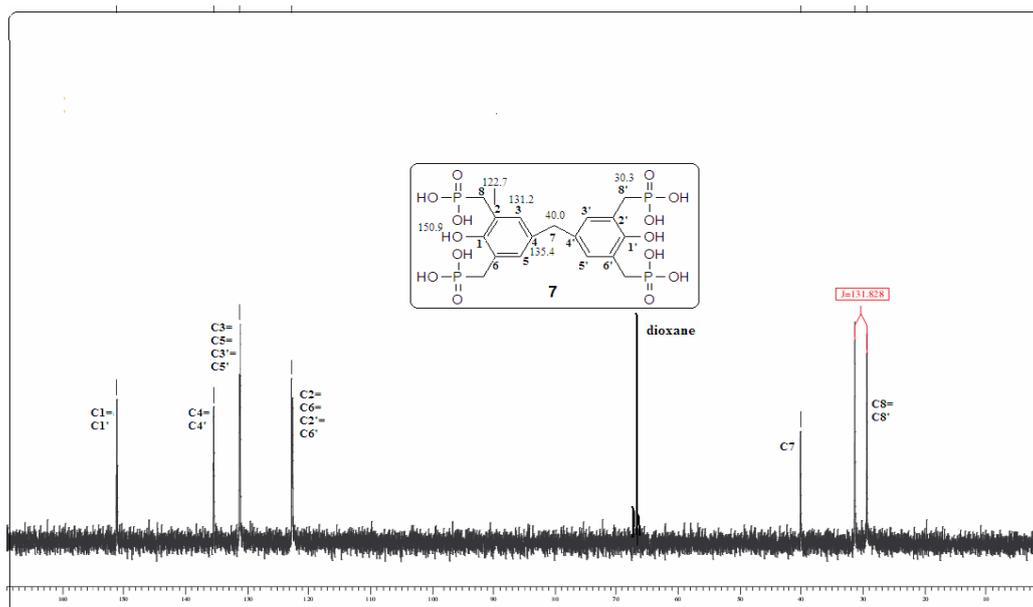


Figure 14. Spectre RMN-¹³C du composé 7

Vu le rendement très faible de l'ester obtenu après purification, on a hydrolysé l'ester brut avant d'être purifié par chromatographie liquide à haute performance HPLC à cause de sa forte polarité. Elle a été effectuée grâce à une colonne préparative en phase inverse C₁₈ de type Kromasil et de dimension 250*20mm. La phase mobile utilisée est constituée d'un mélange d'eau ultra pur milliQ et 0.1% d'acide formique et d'acétonitrile avec un pourcentage d'élution de 95% eau et 5% d'acétonitrile. La détection s'est effectuée grâce à un détecteur UV-Vis à 254nm et à 435nm.

Le chromatogramme obtenu (fig. 15) nous montre l'efficacité de la séparation.

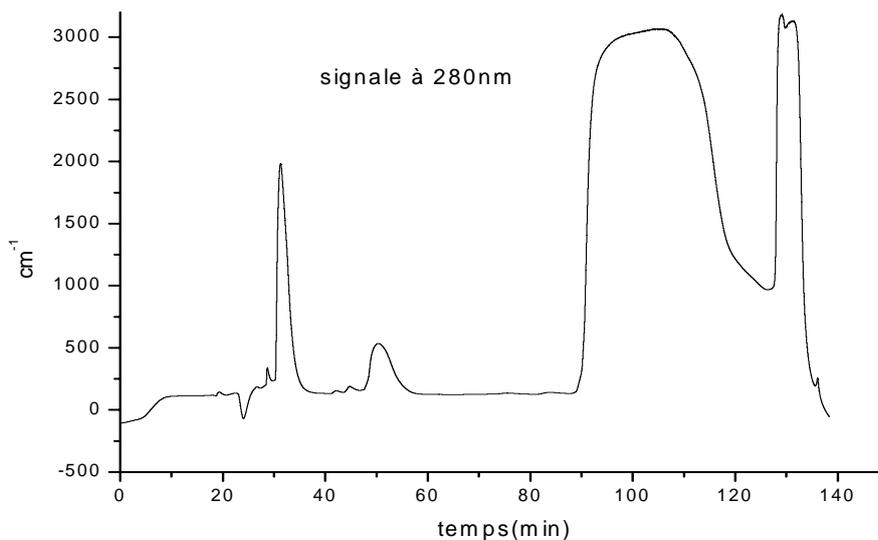


Figure 15. Chromatogramme de purification du composé 7

Le pic du produit désiré est apparu à un temps de rétention de 90-125min avec une absorbance maximale UV à 280nm. Les fractions récupérées sont collectées et analysées par la spectroscopie RMN. Le produit est obtenu avec un rendement de 76%.

Le pic apparu à un temps de rétention de 126-133min correspond aux produits secondaires. D'après N. Pelaprat et al [110]; Ces produits secondaires correspondent aux composés d'hydrolyses $\text{H-PO}(\text{OCH}_3)_2$; d'oxydations $\text{O=P}(\text{OCH}_3)_3$ et des isomères $\text{CH}_3\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$

Le spectre de la RMN du phosphore (fig.16) nous montre un seul pic situé à 25.88 ppm par rapport H_3PO_4 prise comme référence ce qui indique que les quatre phosphores sont bien équivalents.

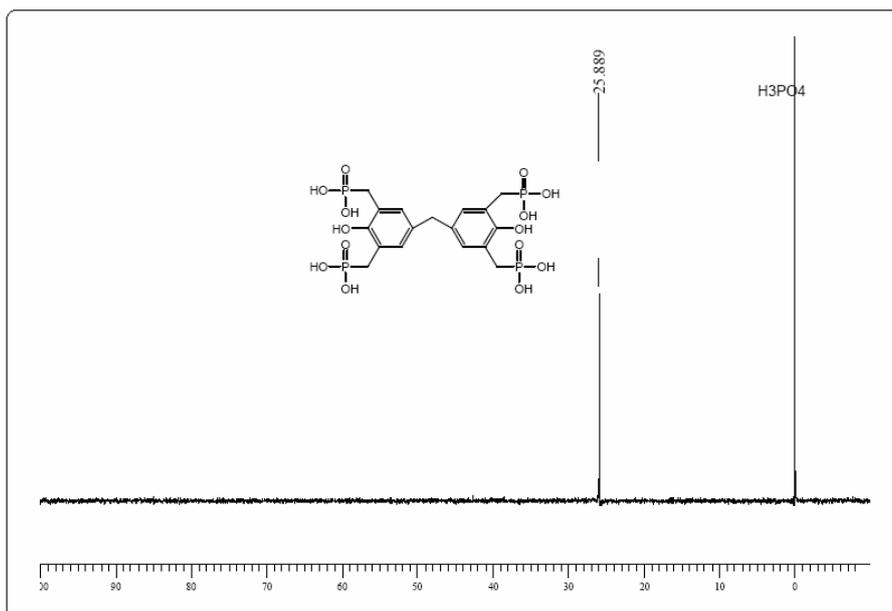


Figure 16. Spectre RMN- ^{31}P du composé 7

Le spectre IR a été également enregistré. Celui-ci présente les bandes de vibration les plus importantes caractérisant la fonction du phosphore. Le spectre montre une bande large à 1652 cm^{-1} et une forte bande à 1218 cm^{-1} qui caractérisent respectivement les fonctions POH et P=O; Les bandes de vibrations à 1106, 930 et 994 caractérisent la fonction P-OH.

Les mesures de DSC sont effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel Setaram DS92 connecté à un contrôleur CS32. Les analyses sont réalisées avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 20 à 400°C , sous un flux d'azote avec un débit de $5.10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (mesuré dans des conditions standard, à 25°C). Les échantillons, d'une masse d'ordre 1mg sont placés dans des nacelles en aluminium fermées par un couvercle embouti.

L'analyse DSC va nous renseigner sur les modifications du composé **7** qui se produisent avant sa décomposition en produits volatils. Le thermogramme obtenu est présenté dans la figure 17. On constate un départ d'eau à 170°C et un changement de phase à 250°C qui est traduit par un pic exothermique. On peut dire que la molécule est stable jusqu'à la température de 250°C .

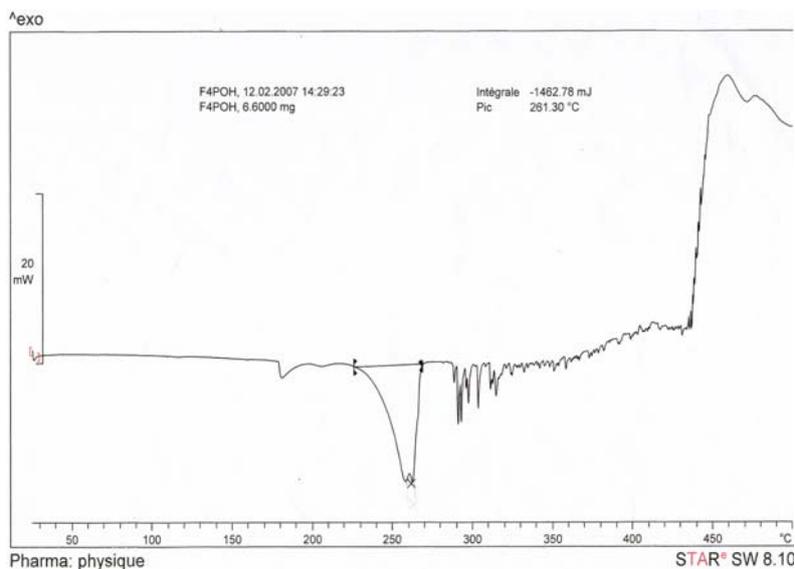


Figure 17. Spectre DSC du composé 7

La spectroscopie de masse a servi à identifier et à vérifier la pureté du composé **7**. En mode d'ionisation négative ESI-MS figure 18; l'ion moléculaire à $m/z = 575.9$ correspond à la masse de l'ion $[M-H]^-$ est observé. Aucune fragmentation de l'ion $[M-H]^-$ n'est observée. L'intensité élevée du fragment à 286.9 correspond à la double charge négative de l'ion $[M-2H]^{2-}$ indique la deuxième déprotonation d'un groupement phosphonate. De plus, la présence des fragments à partir de l'ion $[M-2H]^{2-}$ correspond à $m/z = 277.9$; 268.9; 259.89 et 250.85 indique la perte successive d'une à quatre molécules d'eau.

La présence de l'ion à $m/z = 190.9$ correspond à la triple charge négative de l'ion, indiquant la troisième déprotonation du composé. La fragmentation à partir de l'ion $[M-3H]^{3-}$ conduit à la formation des ions à $m/z = 184.9$; 178.9 et 172.84 indique aussi la perte d'une à trois molécules d'eau. Les pics observés à $m/z = 596.9$ et 618.9 correspondent à la masse des ions $[M-2H+Na]^-$ et $[M-3H+2Na]^-$, ceci montre la substitution du proton par le sodium. Ces ions ne participent pas à la déshydratation.

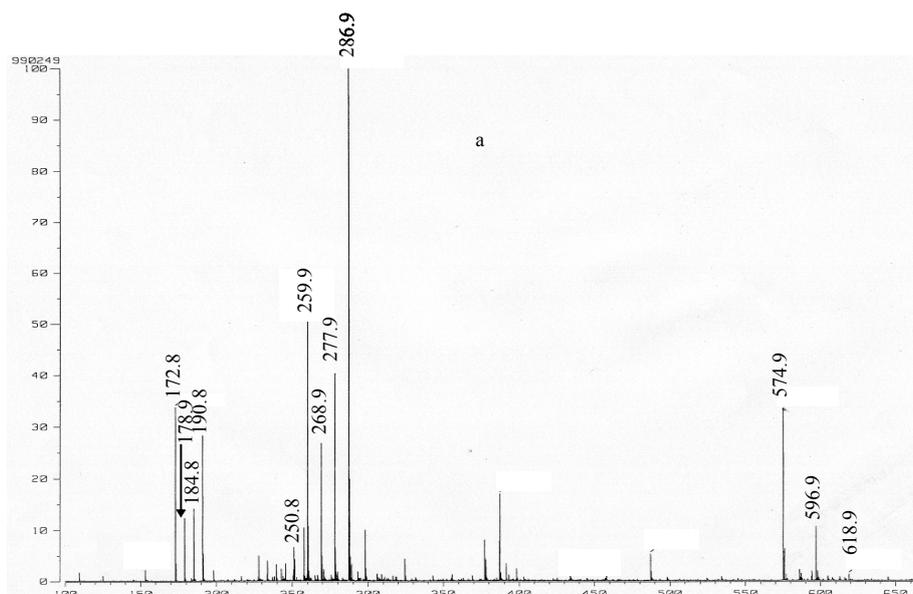


Figure 18. Spectre de masse en mode négatif du composé 7

En se basant sur les travaux de Ortega-gadea et al [111] et Huikko et al [112, 113], nous proposons un mécanisme théorique illustrant les divers fragments résultant de la déprotonation et la déshydratation de l'acide 7 (fig.19). La perte en eau peut être expliquée d'une part par la déshydratation d'un groupement phosphonate qui conduit à la formation du groupement $-PO_2$ par une liaison intramoléculaire entre le phosphonate et l'hydroxyle et d'autre part par la réaction entre l'hydroxyle OH restant du groupement phosphonate et le proton phénolique qui conduit à la formation d'une liaison intermoléculaire C-O-P formant un cycle à cinq coté. Eventuellement, ce processus donne la formation du cycle oxaphosphole [114-116].

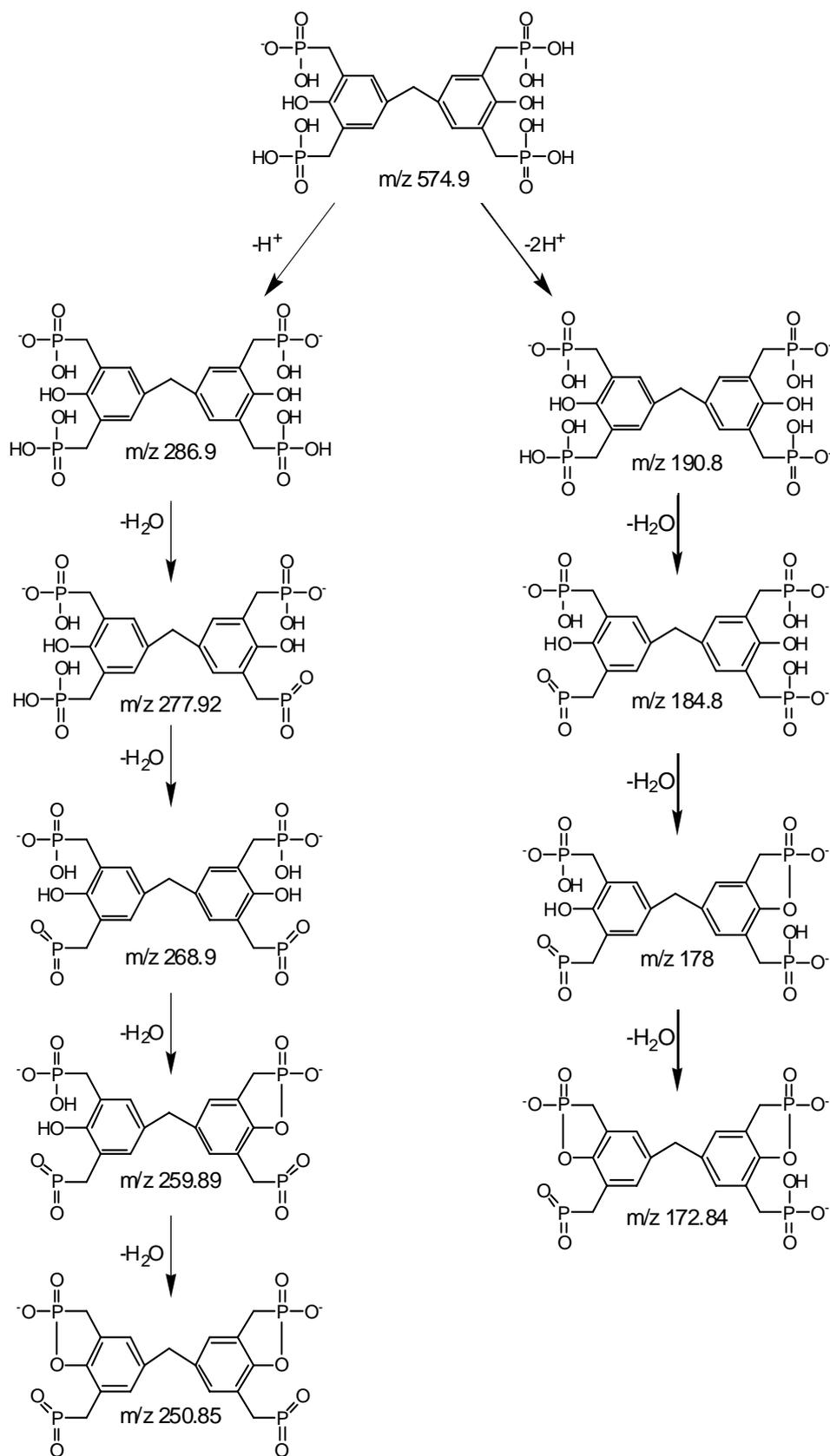
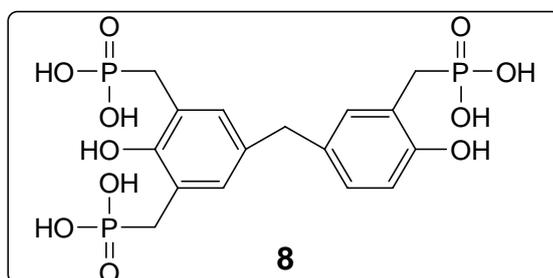


Figure 19. Mécanisme de fragmentation du composé 7

II.2.3.3 Synthèse de l'acide {5-[4-hydroxy-3, 5-bis(phosphonomethyl)benzyl]-2-hydroxy benzyl} phosphonique 8



La synthèse de l'acide 8 est effectuée de la même manière que l'acide 7; 0.1 mole de l'alcool 4 est dissout avec 0.3 mole de triméthyl phosphite sous agitation et à 80°C pendant quatre heure. L'ester obtenu est hydrolysé avec de l'eau à une température de 90°C pendant 30h. Après évaporation; le produit obtenu est purifié par HPLC par la même colonne à phase inverse, avec un système d'éluion de 90% eau acidifiée et 10% d'acétonitrile et avec un débit de 3ml/min. Le chromatogramme est représenté sur la figure 20.

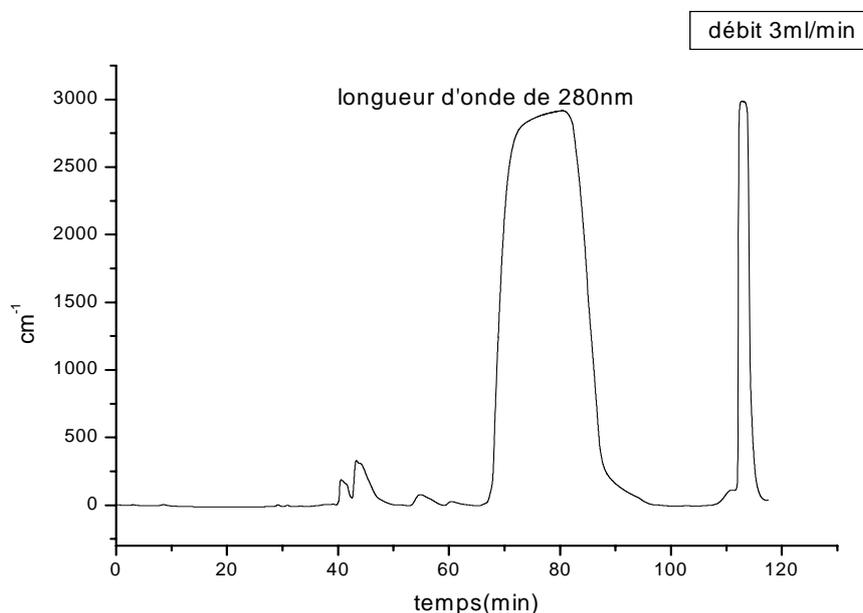


Figure 20. Le chromatogramme de purification du composé 8

Le pic du produit désiré est apparu à un temps de rétention de 68-98min avec une absorbance maximale UV à 280nm. Les fractions récupérées sont collectées et analysées par la spectroscopie RMN. Le rendement est de 64%.

Le spectre RMN du phosphore montre deux pics situés respectivement vers 26.05 et 26.47ppm par rapport à H_3PO_4 qui correspondent aux 2 phosphores équivalent appartenant à l'un des 2 cycles aromatiques et l'autre phosphore appartenant au deuxième cycle (fig.21)

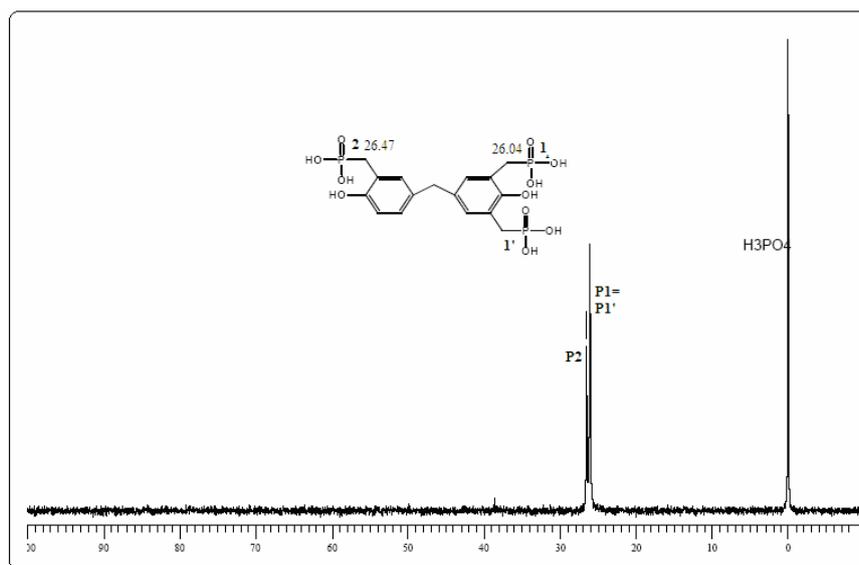


Figure 21. Spectre RMN³¹P du composé 8

Cependant, le spectre RMN-¹H du produit (Fig. 22) indique notamment la présence d'un signal entre 6.98 et 6.7 ppm s'intégrant pour deux protons aromatiques et deux doublets intégrant chacun pour deux protons; le spectre présente un doublet caractérisant le couplage du phosphore et le proton dont la constante de couplage est de 20.18, situé à 3.1ppm et s'intègre pour six protons. Le spectre RMN-¹³C (fig. 23) présente deux signaux caractérisant le couplage du phosphore avec le carbone dont les constantes de couplages sont de 78.89Hz et 77.85Hz correspondant respectivement au P₁ et P_{2,2'}

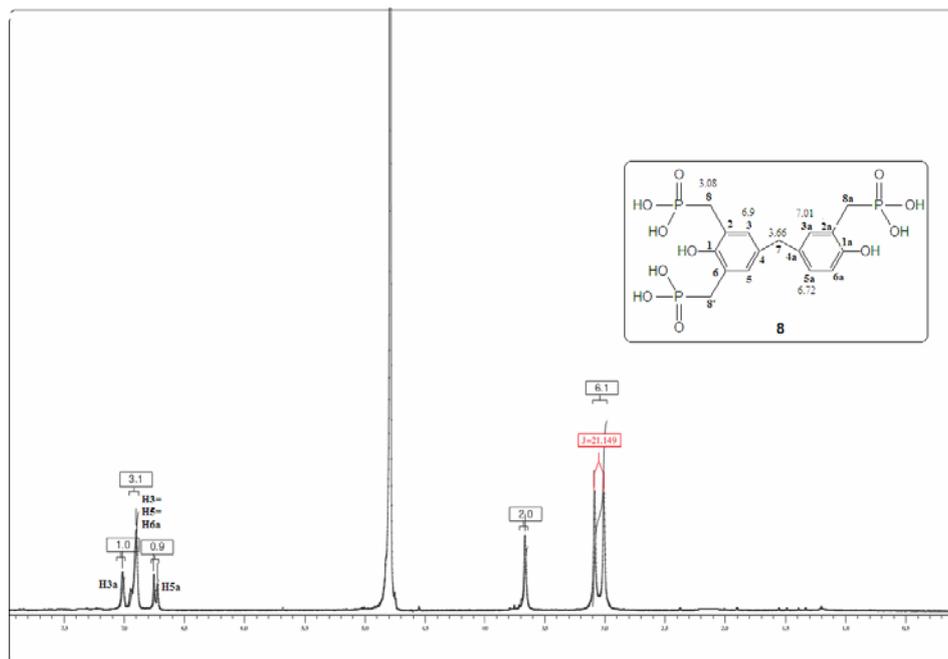


Figure 22. Spectre RMN ^1H du composé **8**

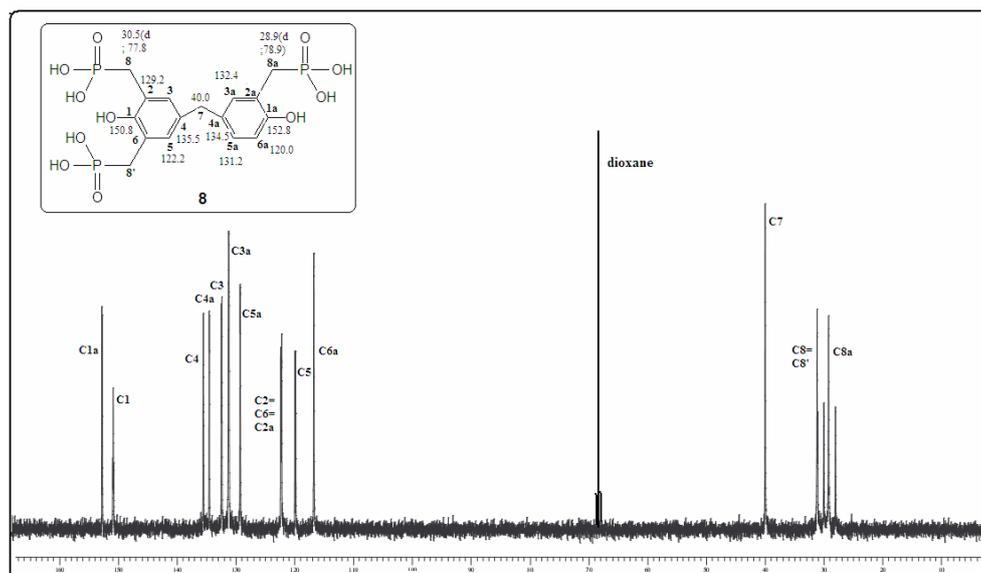


Figure 23. Spectre RMN- ^{13}C

Le spectre IR du composé **8** présente une bande de vibration large à 1650cm^{-1} correspondant à la fonction POH et un pic à 1199cm^{-1} caractérisant la fonction P=O. De fortes bandes caractérisant la liaison P-OH sont situées à 1094 , 993 et à 955cm^{-1} .

Le chromatogramme thermique du composé **8** est représenté dans la figure 24. Le départ de l'eau se manifeste par un pic exothermique situé à 150°C et au delà de 200°C le composé subit plusieurs changement de phase.

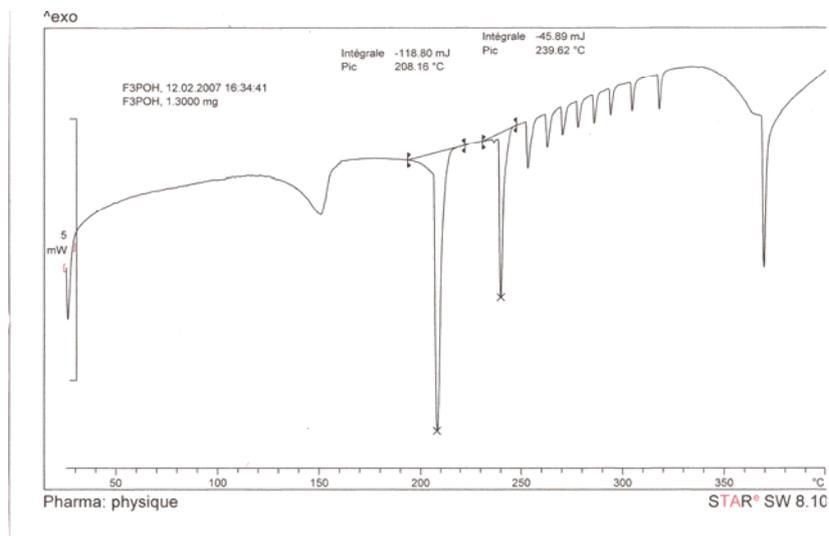


Figure 24. Chromatogramme DSC du composé **8**

Un comportement similaire est observé pour le composé **8**. Le pic correspond à l'ion moléculaire $[M-H]^-$ est observé à $m/z=480.8$ avec une abondance de 100%. Le pic observé à 239.7 correspond à la masse de l'ion $[M-2H]^{2-}$ ceci montre la deuxième déprotonation du composé. La fragmentation de cet ion conduit à la formation des ions à 221.7, 230.7, 221.7 indiquant aussi la perte d'une à trois molécules d'eau. La triple charge négative de l'ion n'est pas observée pour ce composé. Les pics observés à $m/z = 502.8$ et 524.8 correspondent à la masse des ions $[M-2H+Na]^-$ et $[M-3H+2Na]^-$, ceci montre la substitution du proton par la sodium. Ces ions aussi ne participent pas à la déshydratation (fig. 25)

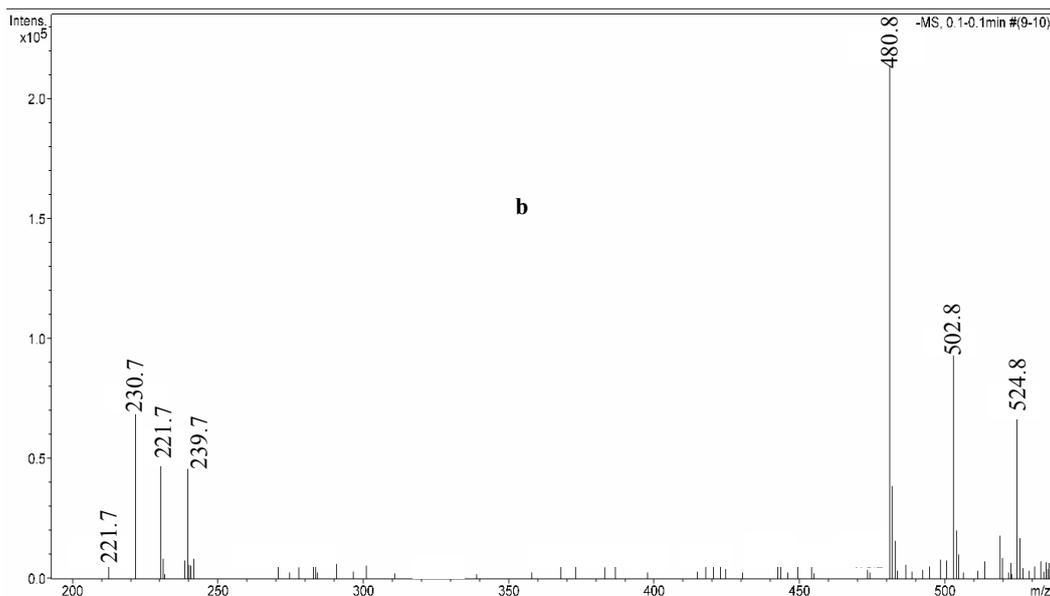


Figure 25. Spectre de masse en mode négatif du composé **8**

Les différents fragments présentés sur la figure 25 peuvent être expliqués par le schéma représenté dans la figure 26:

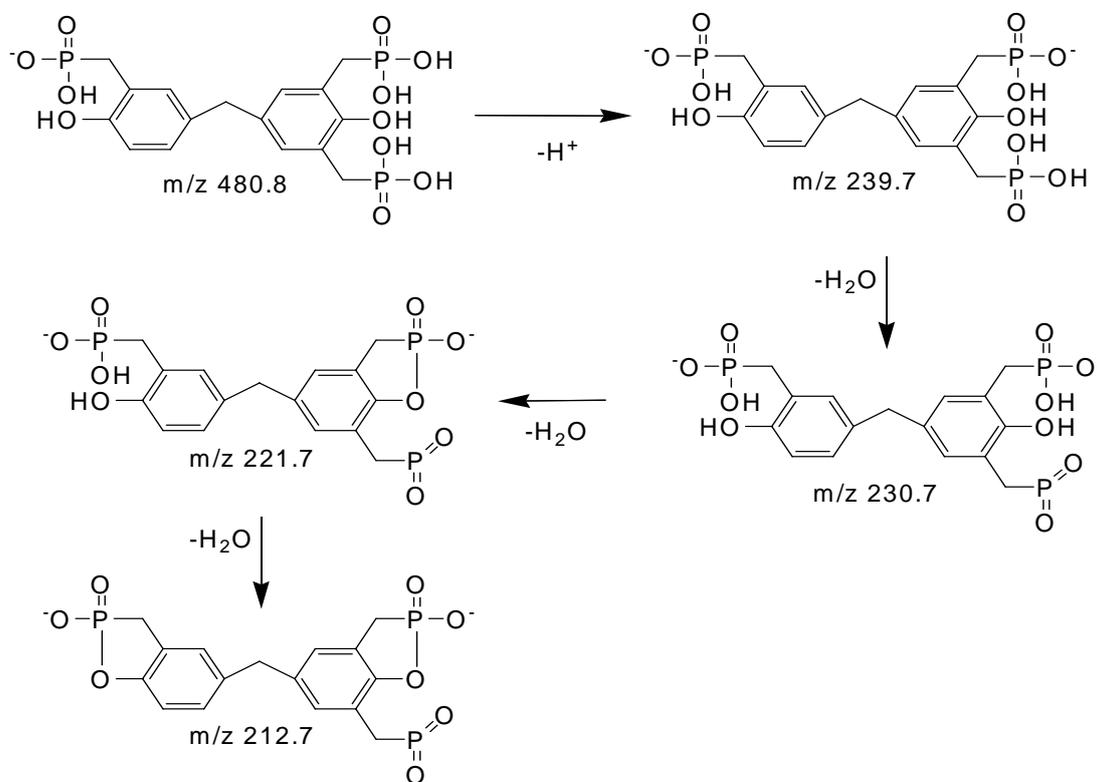
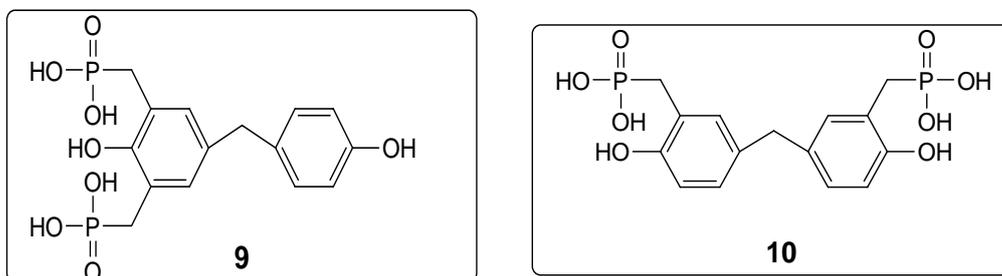


Figure 26. Schéma du mécanisme de fragmentation du composé **8**

II.2.3.4 Synthèse de l'acide {[2-hydroxy-5-(4-hydroxybenzyl)-1, 3-phénylène] bis (méthylène)} bis phosphonique 9 et l'acide {Méthylène bis [(2-hydroxy-5, 1-phénylène) méthylène]} bis phosphonique 10



La même procédure est appliquée aux mélanges d'alcools **3a** et **3b**. L'acide obtenu est purifié par HPLC sur une colonne à phase inverse C₁₈ avec un système d'éluion 90/10 (solution aqueuse d'acide formique pH=3/Acétonitrile) avec un débit de 2ml/min (Fig. 27).

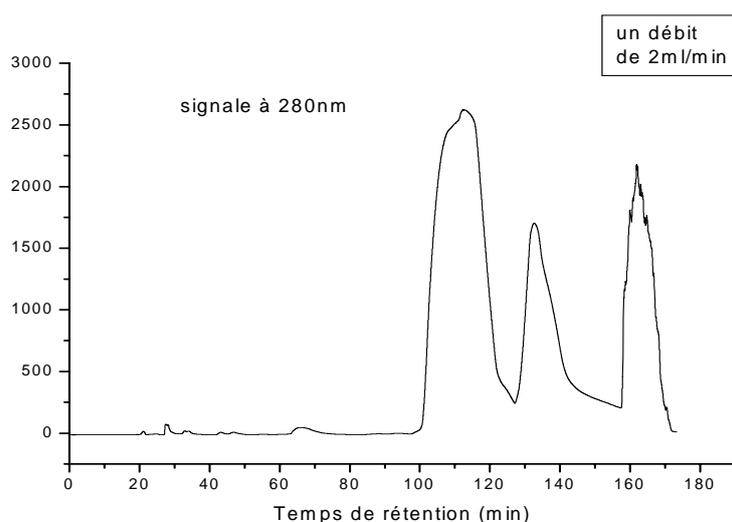


Figure 27. Chromatogramme HPLC des composés 9 et 10.

L'analyse de ce chromatogramme montre l'existence de deux produits reflétés par deux pics qui apparaissent à des temps de rétention l'un à 98-126min et l'autre à 127-140min avec une absorption maximal en UV à 280nm. Ces deux fractions sont collectées séparément et analysée par la spectroscopie RMN, pour donner deux composés. Le produit majoritaire est obtenu avec un rendement de 65% et l'autre avec un rendement de 25%. Les données RMN-³¹P des deux fractions obtenues ne permettent pas d'affirmer si les deux

groupement phosphonate appartient au même cycle aromatique ou bien chaque groupement est lié à chaque cycle aromatique. Ils présentent un seul pic de phosphore indiquant que la molécule est symétrique (fig. 28).

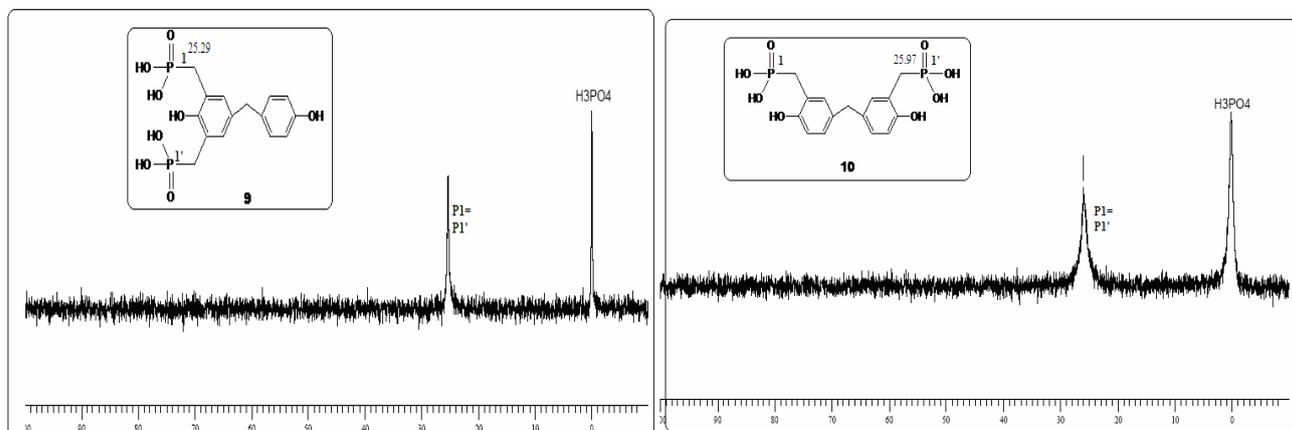


Figure 28. Spectre RMN-³¹P des deux dérivés d'acide 9 et 10

L'analyse du spectre RMN-¹H (fig. 29) de la fraction apparue à 98-126min montre un singulet situé à 6.82 ppm s'intégrant à deux protons aromatiques et deux doublets situés à 7 et à 6.7ppm; par contre le spectre RMN¹H (fig. 30) de la fraction apparue à 128-150min montre un changement dans les déplacements des pics; le singulet est situé à 6.94ppm et les doublets sont situés à 6.87 et 6.71ppm.

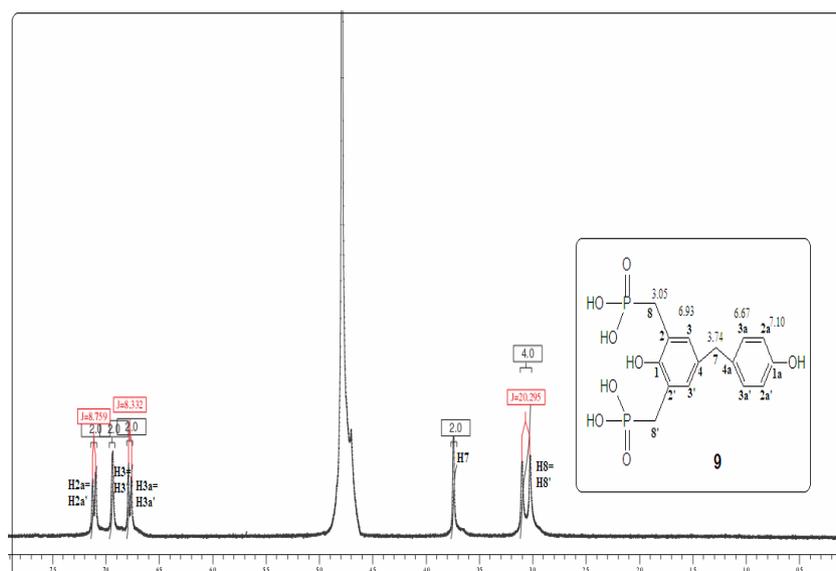


Figure 29. Spectre RMN-¹H du composé 9

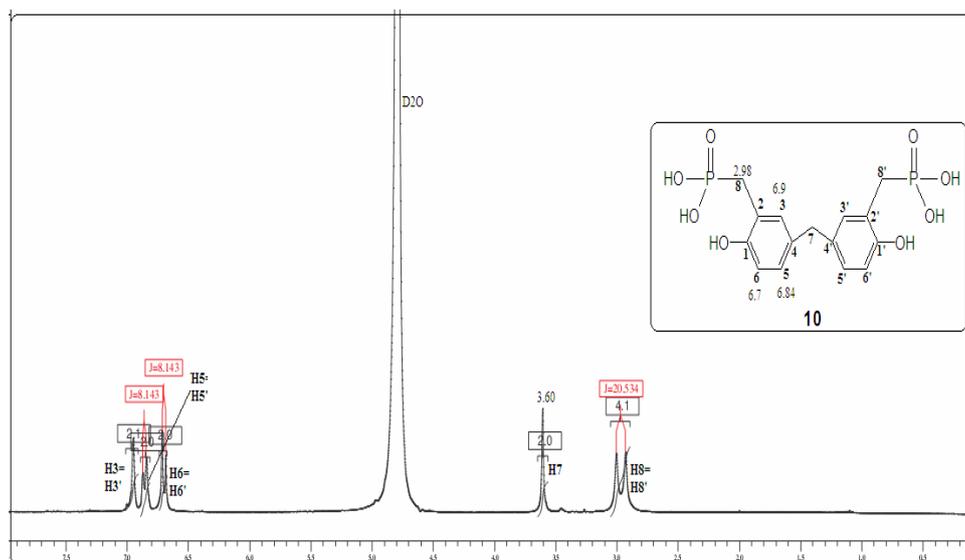


Figure 30. Spectre RMN- ^1H du composé **10**

Sur le spectre RMN ^{13}C du composé **9** (fig. 31), on remarque deux signaux à 150 et à 154.2ppm caractérisant la non substitution du deuxième noyau aromatique par contre le composé **10** (fig.32) possède un signal à 152.6ppm.

On remarque aussi un couplage entre le carbone et le phosphore avec une constante de couplage de 131.82 et 132.12Hz pour les composés **9** et **10** respectivement.

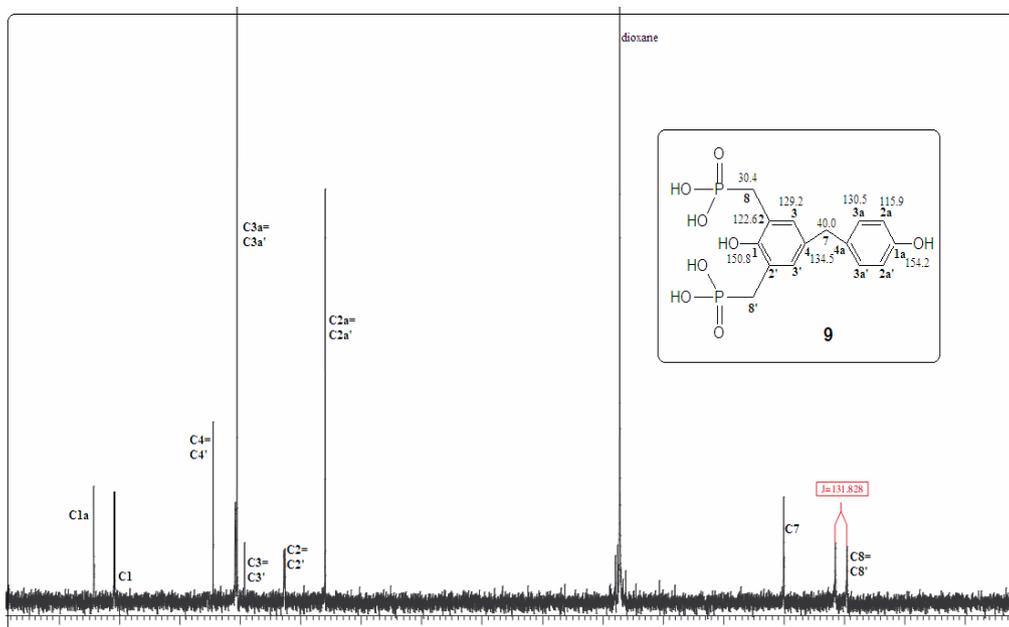


Figure 31. Spectre RMN ^{13}C du composé **9**

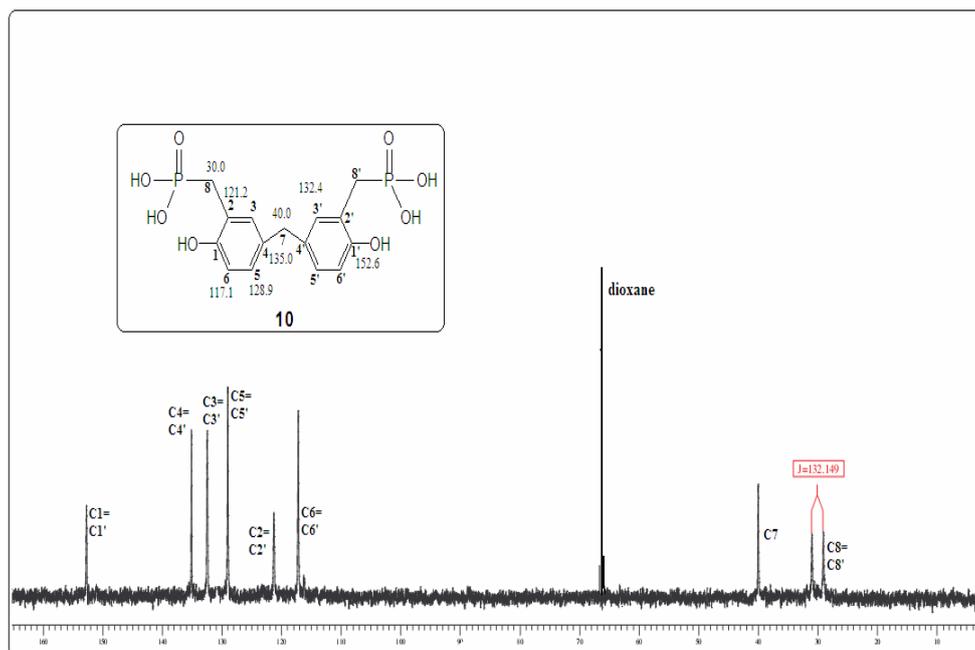


Figure 32. Spectre RMN¹³C du composé 10

Le spectre IR du composé 9 présente une bande large située à 1611cm^{-1} caractérisant la fonction POH. La fonction P=O se traduit par la bande située à 1150cm^{-1} ; Les pics situés à 1019 et à 951cm^{-1} correspondent à la fonction P-OH.

Cependant le spectre IR du composé 10 montre deux bandes à 1634 et à 1166cm^{-1} correspondant respectivement aux fonctions POH et P=O. Les bandes situées à 1100 , 999cm^{-1} caractérisent la fonction P-OH.

Les deux chromatogrammes donnés par la DSC des deux composés 9 et 10 sont représentés dans la figure 33. Aucune modification de phase (chromatogramme a) n'est observée pour le composé 9. Un pic de faible intensité est situé à 129°C correspondant à une perte en eau. Par contre le composé 10 (chromatogramme b) présente deux pics endothermiques, l'un à 165°C et l'autre à 220°C . On peut dire qu'il est stable jusqu'à la température 160°C

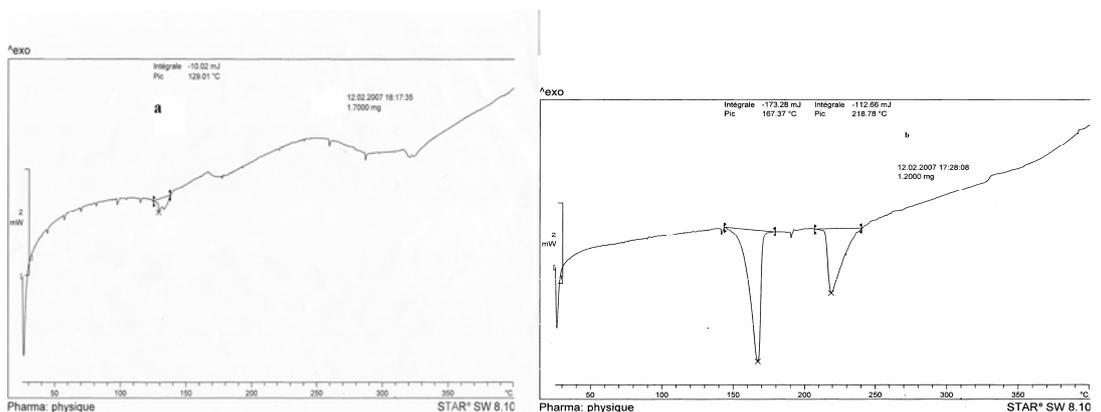


Figure 33. Chromatogramme de DSC (a: composé 9; b: composé 10)

Sur le spectre de masse du composé 9 (Fig. 34), nous constatons la présence d'un seul pic indiquant la masse moléculaire de l'ion $[M-H]^-$ à $m/z= 386.8$ ppm. Aucune fragmentation n'est observée. Ceci montre que la position des deux groupements phosphonates sur le même noyau aromatique donne au composé une structure relativement stable.

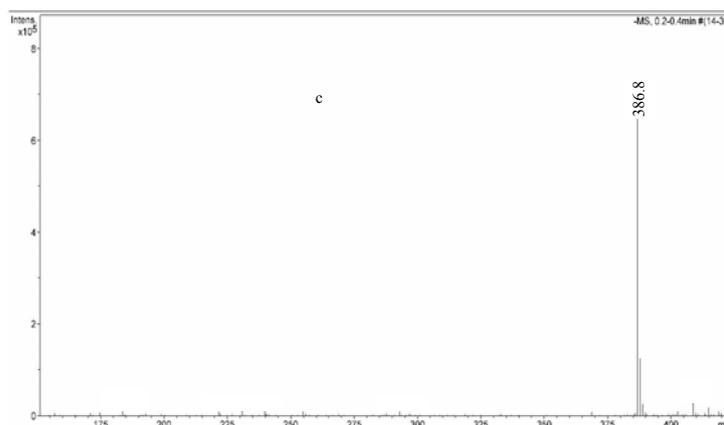


Figure 34. Spectre de masse du composé 9

Par contre le composé 10 présente un comportement similaire que les composés 7 et 8. On observe sur le spectre de masse (Fig. 35) de ce composé un pic à $m/z= 386.8$ correspondant à l'ion moléculaire $[M-H]^-$. Cet ion ne subit aucune fragmentation. La présence du pic à 192.7 correspond à la double charge négative $[M-2H]^{2-}$ indiquant la deuxième déprotonation du composé. La fragmentation de cet ion conduit à la formation des ions à $m/z = 183.7$ et 174.7 indiquant aussi la perte d'une à deux molécules d'eau. Le pic observé à 408.8 correspond à la formation de l'ion $[M-2H+Na]^-$.

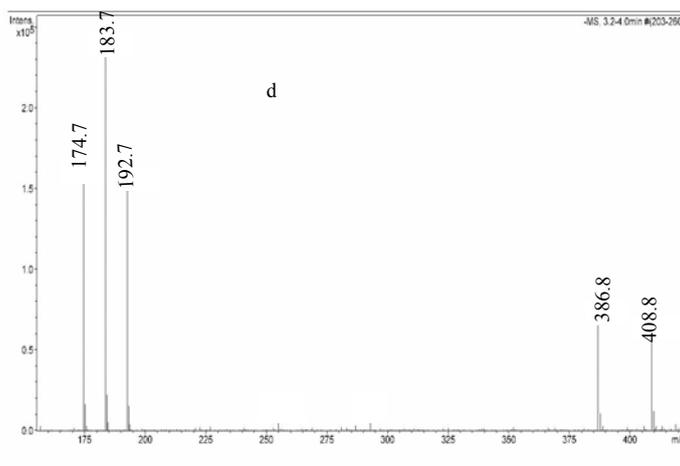


Figure 35. Spectre de masse du composé 10

La figure 36 présente la fragmentation du composé 10. On remarque sur ce schéma que la déshydratation ne conduit pas à la formation de composés avec le groupement PO₂.

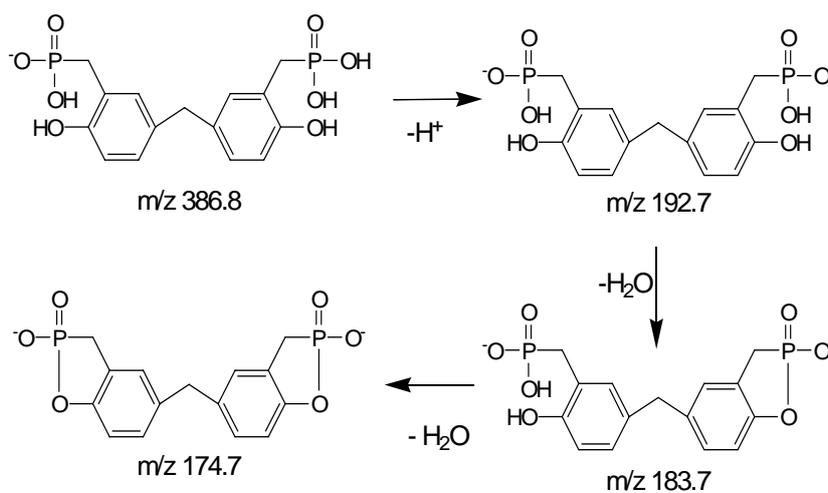


Figure 36. Schéma du mécanisme de fragmentation du composé 10

Chapitre III

*RESULTATS
EXPERIMENTAUX SUR LES
PROPRIETES
ELECTROCHIMIQUE DES
MOLECULES
SYNTHETISEES*

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUE DES MOLECULES SYNTHETISEES

Dans ce chapitre, nous présentons les mesures et les résultats obtenus sur les propriétés acides et rédox de ces trois molécules par la méthode potentiométrique et par voltamétrie cyclique.

Le caractère acide est quantifié par la détermination des pK_{ai} successifs (i variant de 1 à n); constantes de déprotonation des acides H_nL selon les relations décrites au chapitre I. Ces constantes sont obtenues en traitant l'information contenue dans les courbes de neutralisation acide base par le programme SUPERQUAD.

III.1 Méthode potentiométrique

Nous décrivons brièvement ci-après la méthode pH-métrique utilisée pour mesurer les variations de pH des solutions aqueuses des molécules dérivées d'acide phosphonique.

Toutes les mesures ont été réalisées dans une cellule de verre à double paroi de 100ml et à cinq orifices permettant l'entrée de l'électrode de verre combinée, du tube de dégazage et du capillaire du titrant. La cellule régularisée à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, remplie de l'échantillon de mesure est purgée et maintenue sous atmosphère d'argon à pression atmosphérique pour éviter la carbonation. Les additions de la solution de NaOH sont effectuées par l'intermédiaire d'une micro burette de type ABU901 programmable à partir d'un titreur automatique Tim 900 (titralab 90) pour délivrer des ajouts pouvant être abaissés jusqu'à 1 μl . L'ensemble est assisté par un microordinateur permettant l'acquisition et le traitement des données par le logiciel Superquad. Les valeurs de pH mesurées sont affichées avec trois chiffres après la virgule. Ce système de titration automatique conduit à la fois à l'enregistrement de sa courbe différentielle qui permet de préciser les coordonnées des points d'équivalence ainsi que l'impression des valeurs du pH en fonction du volume de base ajouté. Ces valeurs sont exploitées dans le traitement numérique effectué par Superquad.

Toutes nos expériences ont été effectuées en milieux perchlorate de sodium à l'aide d'une électrode de verre combinée. Elle est constituée de deux compartiments de référence concentriques (référence interne et référence externe) dans lesquels plongent deux

électrodes Ag/AgCl. La jonction entre la référence externe et la solution de mesure est assurée par un joint fritté. Afin de limiter les potentiels de jonction, le liquide de remplissage de l'électrode (liquide de référence) a été remplacé par le mélange NaClO₄ 0.09M/ NaCl 0.01M de même force ionique celle de la solution de mesure c'est à dire 0.1M et saturé avec AgCl solide à l'obscurité pendant trois d'agitation.

L'étalonnage de l'électrode a été effectué par la calibration en concentration de l'électrode de verre, à pH=2 et pH=3 respectivement à l'aide de solutions 10⁻²M et 10⁻³M de HCl. Les pH mesurés ont été corrigés des potentiels de jonction, qui varient selon une loi exponentielle d'après Haeringer et Schwing [117]. Cette loi permet d'exprimer la valeur du pH vrai par:

$$pH_{\text{vrai}} = pH_{\text{mesuré}} + a + b \cdot 10^{-pH_{\text{mesuré}}}$$

Les valeurs des coefficients a et b sont déterminées lors de la standardisation effectuée à l'aide des solutions HCl de pH=2 et 3.

III.1.1. Etude de l'acidité des molécules

III.1.1.1. Description des programmes utilisés pour le traitement des résultats:

Le traitement numérique de nos données expérimentales $pH = f(V)$ a été effectué par le programme SUPERQUAD [118]. C'est un programme de calcul qui a été développé pour le traitement numérique des données potentiométriques ($E = f(V)$) ou pH-métrie ($pH = f(V)$) pour des systèmes comportant un seul métal, un seul ligand, plusieurs métaux, une seule électrode et plusieurs électrodes. Il utilise la méthode des moindres carrés pour minimiser la fonction d'optimisation choisie E ou pH afin d'affiner les concentrations des espèces réagissantes et les constantes d'acidité des ligands et de formation des complexes.

La méthode des moindres carrés utilisée cherche à rendre minimale la somme des carrés des écarts absolus entre les concentrations observées C_{iobs} et calculées C_{ical} des espèces plus ou moins protonées.

$$S = \sum (C_{\text{iobs}} - C_{\text{ical}})^2$$

En plus, le Superquad permet d'affiner les valeurs des constantes en minimisant les valeurs de δ et S où δ est l'écart type obtenu pour N valeurs mesurées de E ou pH définies par la relation suivante:

$$\delta^2 = \delta_E^2 + (\delta_E/\delta_V)^2 \delta_V^2$$

Où δ_E et δ_V sont les variances estimées des lectures de l'électrode et du volume et δ_E/δ_V la pente de la courbe de titration. Comme il permet également de donner les courbes de distribution $\alpha=f(\text{pH})$ traduisant le degré de formation de chaque espèce présente en solution.

Lomozik et coll [119] ont montré que le programme Superquad a de meilleures performances de capacité de stockage des données expérimentales que d'autres programmes de calcul tels que MINQUAD [120], SCOGS [121]. L'exactitude des résultats et la fiabilité obtenue par ce programme sont prouvés par de nombreux articles publiés dans plusieurs journaux.

La modélisation de la solution selon Superquad conduit à des modèles regroupant des ensembles d'espèces dont l'existence est théoriquement probable. Le modèle ainsi retenu doit vérifier deux critères: $1 < \delta < 3$ et $S < 12.60$ pour une confiance minimale de 95%.

Le programme Haltafal [122] permet le calcul pour un ensemble de constantes (de protonation et / ou de complexation) et pour un domaine de concentration donné, le pourcentage de formation de chaque espèce présente en solution en fonction de E ou pH. La répartition graphique des résultats numériques obtenus conduit aux courbes de distribution ($\delta = f(\text{pH})$) caractérisant leur domaine d'existence et de prédominance. En plus, le programme offre des avantages majeurs en permettant la simulation des expériences et l'optimisation des conditions de mesure les plus favorables.

III.1.1.2 Préparation des solutions

- Solutions et milieux ioniques étudiés

Compte tenu de leur solubilité dans l'eau en générale supérieure à 10^{-2} M, les molécules étudiées, parfaitement stables vis-à-vis de l'hydrolyse, peuvent être facilement dissoutes. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bi distillée pour éviter la carbonatation. Les tests de solubilité effectués montrent que pour tous les ligands des concentrations de 1M peuvent être atteintes en milieu aqueux.

- Solutions mères:

* sel de fond: une quantité adéquate de perchlorate de sodium $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilisé comme électrolyte support, recristallisé dans l'eau, a été pesée pour faire une solution mère 1M.

* Base: Nous avons utilisé pour toutes les analyses une solution de soude NaOH 1M comme solution titrante.

* Ligands: Les solutions mères des ligands d'acide di, tri et tétraphosphonique (H_6L ; H_8L et H_{10}L) ont été préparées par pesée. La concentration de ces solutions a été choisie égale à 0.1M.

- Solutions de mesure

Pour accéder aux solutions de mesure, différents volumes adéquats de solutions mères des ligands ont été dilués dans des fioles jaugées aux concentrations de travail désirées.

Les concentrations analytiques des espèces réagissantes sont en général les suivantes:

Molécule 9: $[\text{H}_6\text{L}] = 10^{-2}\text{M}$ et $[\text{H}_6\text{L}] + [\text{NaClO}_4] = I = 0.1\text{M}$

Molécule 8: $[\text{H}_8\text{L}] = 10^{-2}\text{M}$ et $[\text{H}_8\text{L}] + [\text{NaClO}_4] = I = 0.1\text{M}$

Molécule 7: $[\text{H}_{10}\text{L}] = 10^{-2}\text{M}$ et $[\text{H}_{10}\text{L}] + [\text{NaClO}_4] = I = 0.1\text{M}$

Le fait que la concentration en ligand soit la même dans toutes les fioles ceci nous permet de comparer directement les différentes courbes de titrage.

III.1.2. Courbes de neutralisation

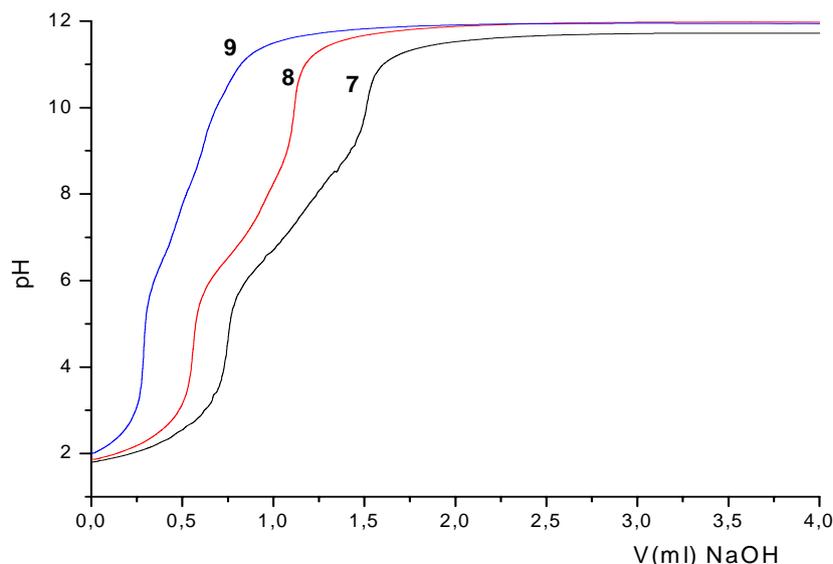


Figure 37. Courbes de neutralisations des différents ligands (7, 8, 9) en solution aqueuse ($C_{\text{ligands}}=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$, $I=0.1\text{mol.L}^{-1}$, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Sur la figure 37 sont représentées les courbes de neutralisations des composés **7**, **8** et **9**. On constate une nette différence d'acidité entre les composés et ceci par la diminution du pH au cours de la neutralisation.

Pour le diacide **9**, la courbe de titrage montre un saut de pH plus fort est situé entre le volume 288 et 468 μl et la neutralisation d'une fonction OH nécessite un volume de 180 μl . Par ailleurs le volume 288 μl correspondant au début du premier saut apparut sur la courbe a été utilisé pour la neutralisation simultanée des deux premières fonctions d'acidités. La différence de volume noté, indique que l'acidité a été partiellement déprotonée; Ce phénomène permet de conclure que les deux premiers pK_a sont presque les mêmes.

Pour le triacide **8**, chaque fonction d'acidité nécessite un volume de 360 μl alors que chaque fonction du tétraacide **7** nécessite un volume de 390 μl du même titrant. Ces valeurs permettent de prévoir que le pouvoir acide de ces trois composés suit la séquence suivante: **7** > **8** > **9**.

Le traitement numérique effectué par le programme Superquad [118] des données $\text{pH} = f(V)$ des différents composés a conduit à la détermination des constantes d'acidité exprimée

en unité de log, autrement dit, des pK_{ai} . Les résultats sont regroupés dans le tableau 1. Chaque valeur est la moyenne arithmétique de cinq essais expérimentaux.

Tableau 1: Valeurs des $\log\beta_{i1}$ des acides 7, 8 et 9 ($C_L=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$, $C_{NaOH}=1\text{mol.L}^{-1}$; $t=25^\circ\text{C}$ et $I=0.1\text{mol.L}^{-1}$)

Composés	espèces	Log β_{ai}	pK_{ai}	Critères	Domaine de pH	
7	$H_{10}L/H_9L^-$	48.48 ± 0.03	1.77			
	H_9L^-/H_8L^{2-}	46.64 ± 0.03	1.77			
	H_8L^{2-}/H_7L^{3-}	44.94 ± 0.03	2.10			
	H_7L^{3-}/H_6L^{4-}	42.86 ± 0.03	2.26			
	H_6L^{4-}/H_5L^{5-}	40.60 ± 0.02	3.26	S = 9.67	1.70 – 10.00	
	H_5L^{5-}/H_4L^{6-}	37.34 ± 0.02	6.14	$\sigma = 1.37$		
	H_4L^{6-}/H_3L^{7-}	31.20 ± 0.02	6.54			
	H_3L^{7-}/H_2L^{8-}	24.66 ± 0.02	7.42			
	H_2L^{8-}/HL^{9-}	17.24 ± 0.02	8.38			
	HL^{9-}/L^{10-}	8.92 ± 0.01	8.92			
8	H_8L/H_7L^-	38.01 ± 0.01	1.94			
	H_7L^-/H_6L^{2-}	36.06 ± 0.01	1.94			
	H_6L^{2-}/H_5L^{3-}	34.11 ± 0.03	2.20			
	H_5L^{3-}/H_4L^{4-}	32.09 ± 0.02	2.98	S = 9.2		1.85 – 9.50
	H_4L^{4-}/H_3L^{5-}	29.12 ± 0.02	6.16	$\sigma = 1.06$		
	H_3L^{5-}/H_2L^{6-}	22.96 ± 0.02	6.54			
	H_2L^{6-}/HL^{7-}	16.42 ± 0.02	7.57			
	HL^{7-}/L^{8-}	8.85 ± 0.02	8.85			
9	H_6L/H_5L^-	38.70 ± 0.07	2.12			
	H_5L^-/H_4L^{2-}	36.58 ± 0.04	2.39	S = 11.76	2.00 – 11.00	
	H_4L^{2-}/H_3L^{3-}	34.19 ± 0.03	6.13	$\sigma = 1.74$		
	H_3L^{3-}/H_2L^{4-}	28.06 ± 0.03	7.67			
	H_2L^{4-}/HL^{5-}	20.39 ± 0.02	9.51			
	HL^{5-}/L^{6-}	10.88 ± 0.02	10.88			

III.1.3. Etapes de déprotonation:

a- Modèle théorique

Des études antérieures ont été faites sur des composés de structures phénol o-méthylphosphonique [24], pour décrire les interactions et la formation des liaisons hydrogène intermoléculaires impliquant le groupement phénolique et le groupement phosphonique. Quelques représentations de type d'interactions sont reportées sur le schéma de la figure 38 et leurs propriétés caractéristiques peuvent être résumées par plusieurs modèles théoriques:

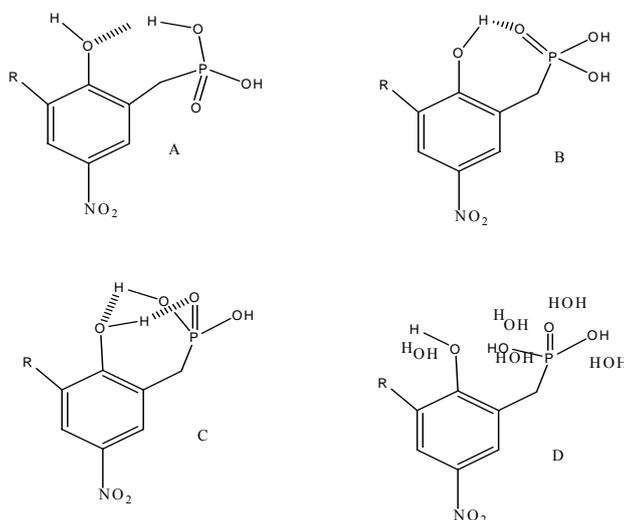


Figure 38. Schéma des liaisons hydrogène intermoléculaires: modèles théorique

- dans le modèle A, l'un des groupements P-OH constitue le donneur de proton et le groupement phénolique –OH est l'accepteur;
- dans le modèle B, le groupement phénolique –OH est le donneur et l'oxygène du groupement phosphoryl P=O est l'accepteur;
- le modèle C est une combinaison entre les structures A et B: deux liaisons hydrogène de polarité réversible sont envisagées. Ce type d'interactions est proposé dans la conformation en cône dans le cas des calixarènes [123]
- la représentation du modèle D signifie que l'acide phosphonique et le groupement phénolique –OH sont inclus dans un groupe de molécules d'eau dans lequel les interactions pourraient être transmises par une maille de liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène

intermoléculaires sont encore plus importantes dans les anions qui peuvent alors être stabilisées par une compensation partielle de la charge négative.

b- Processus de déprotonation

Suivant les études spectrophotométriques faites sur la molécule de l'acide Bis phosphonique [26] et les valeurs des pK_{ai} calculées par Superquad pour l'acide **7**, nous avons pu définir les différentes étapes de déprotonation de cet acide (fig.39):

- La valeur 3.54 calculée pour l'espèce $H_{10}L$ est supérieure à la valeur 2.08 trouvée pour l'espèce H_8L^{2-} ce qui correspond à la somme des deux premiers pK_a de cet acide exprimées par l'équilibre $H_{10}L \rightleftharpoons H_8L^{2-} + 2H^+$. Ceci est en accord parfait avec le résultat expérimental présenté par la courbe **7** de la figure 37.

- La seconde et la troisième étapes correspondent à la première déprotonation des deux autres groupements d'acide phosphonique suivant les équilibres: $H_8L^{2-} \rightleftharpoons H_7L^{3-} + H^+$ avec une constante de 2.08 et $H_7L^{3-} \rightleftharpoons H_6L^{4-} + H^+$ de constante égale à 2.26. La différence entre ces deux valeurs n'est pas significative et caractérise presque les mêmes acidités. Ceci est dû à la symétrie de la molécule. Cet effet peut avoir lieu seulement si chaque proton des groupements phosphonate appartient à un noyau phénolique différent occupant la même position. A cette étape, chaque groupement acide phosphonique a perdu un proton et l'anion H_6L^{4-} devient symétrique.

- L'étape 4 conduit à la déprotonation indifférente de l'un des groupements phosphonates (la 2^{ème} fonction OH) de l'anion tétravalent. Elle est exprimée par l'équilibre $H_6L^{4-} \rightleftharpoons H_5L^{5-} + H^+$ avec une constante de 3.26. Cette valeur est faible par rapport au pK_a de la deuxième acidité de l'acide phosphorique ($pK_a = 7.2$). Ceci peut être expliqué par la forte protonation de l'anion H_6L^{4-} .

- Dans l'étape 5, la déprotonation du second groupement phosphonate est localisée sur le même noyau aromatique plus chargé ce qui justifie le saut de la valeur de pK_a de 3.26 à 6.14. Cette étape est traduite par l'équilibre $H_5L^{5-} \rightleftharpoons H_4L^{6-} + H^+$.

- La sixième et la septième étape correspondent à la déprotonation des deux dernières fonctions OH des deux groupements phosphonique restant dans des deux autres noyaux aromatiques. Les charges négatives (-7 et -8) de l'anion obtenu sont tellement élevées ce qui rend la déprotonation difficile. Ces deux étapes sont exprimées par les deux équilibres $H_4L^{6-} \rightleftharpoons H_3L^{7-} + H^+$ et $H_3L^{7-} \rightleftharpoons H_2L^{8-} + H^+$ avec des pK_a égaux à 6.54 et 7.42 respectivement

- Enfin, la huitième et la neuvième étape correspondent à la déprotonation des fonctions OH des deux groupement phénolique reflétant les équilibres $H_2L^{8-} \rightleftharpoons HL^{9-} + H^+$ et $HL^{9-} \rightleftharpoons L^{10-} + H^+$. Leurs valeurs de pK_a sont respectivement égales à 8.38 et 8.92.

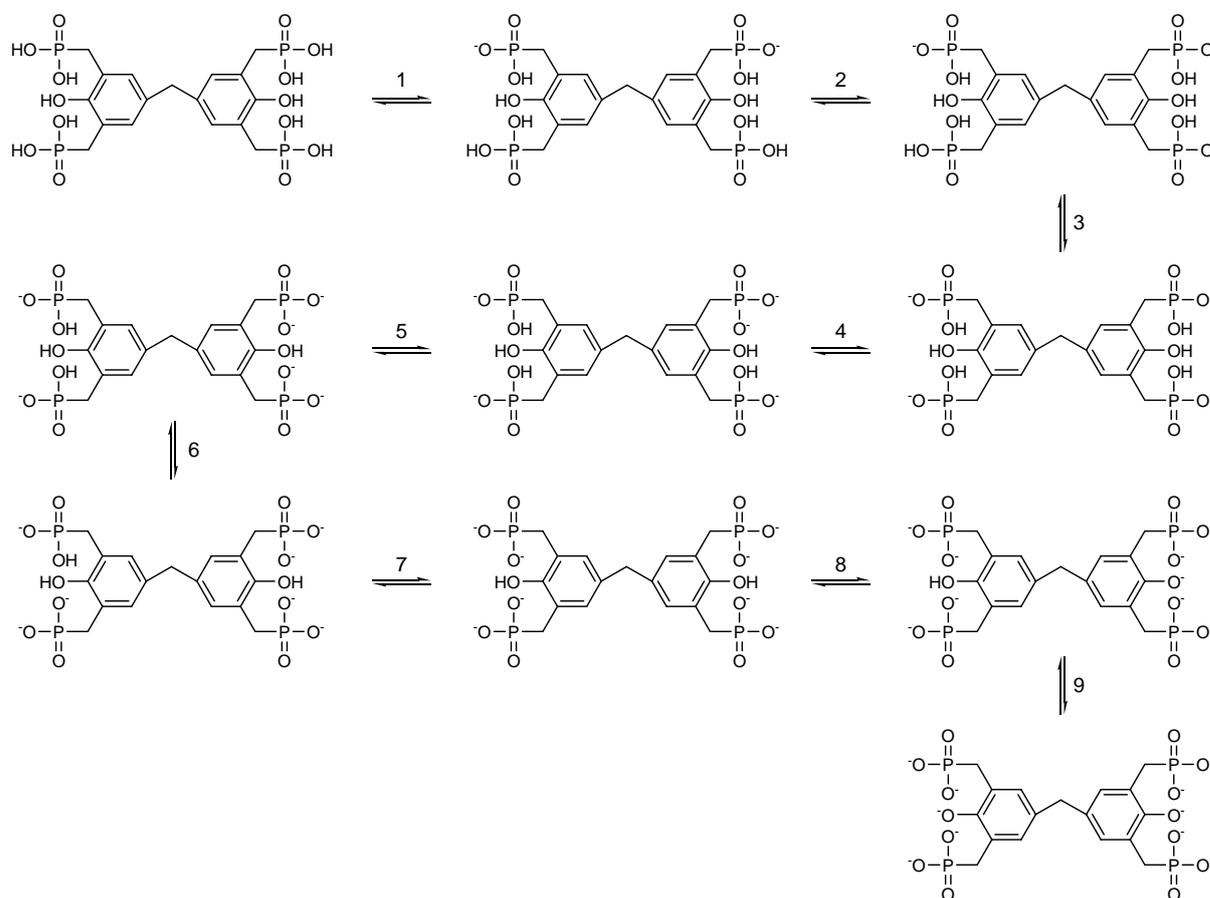


Figure 39. Schéma du processus de déprotonation de l'acide 7

Le comportement de l'acide **8** est le même que **7**. Les trois premières valeurs de pK_a sont légèrement plus élevées que celles du composé **7** mais elles restent du même ordre de grandeurs. Celles-ci correspondent à la première déprotonation de chaque groupement

d'acide phosphonique. La valeur $pK_a = 2.98$ pour la quatrième déprotonation est presque identique à celle obtenue pour la cinquième déprotonation du composé **7**. Les deux dernières constantes relatives aux groupements acide phosphonique sont les mêmes pour les deux acides.

Finalement, les valeurs de pK_a relatives aux groupements phénolique sont largement identiques bien que la première est plus faible que l'autre (5.57 par rapport à 8.38). Les deux premières acidités du composé **9** sont légèrement plus élevées (2.12 et 2.39) que ceux des deux composés cités précédemment. La seconde déprotonation de chaque acide phosphonique conduit aux deux valeurs de pK_a de 6.13 et 7.67 respectivement. Ces valeurs sont proches de celles de l'acide orthophosphorique par contre elles sont élevées par rapport aux deux autres composés. Finalement, le groupement phénolique au près du groupement d'acide phosphonique présente une valeur de pK_a de 9.5 par contre la dernière fonction OH a une valeur de 10.88, légèrement plus élevée que le phénol (= 9.9). Ces résultats montrent que le pouvoir acide varie selon la séquence suivante: **7** > **8** > **9**.

La comparaison de nos résultats avec ceux trouvés avec l'acide 2-hydroxy 5-méthyl phenyl 1,3-diméthylphosphoniques acide [22]: $pK_{a1} = 1.46$, $pK_{a2} = 2.47$, $pK_{a3} = 6.51$, $pK_{a4} = 8.31$, $pK_{a5} = 11.88$ indique que nos valeurs sont élevées (sauf pK_{a1}). Ceci montre que nos ligands avec deux noyaux aromatique ont un pouvoir plus acide.

III.1.4. Les courbes de distribution

Nous avons représenté sur la figure 40, les courbes de répartition des différentes espèces plus ou moins protonées en fonction de pH, dans nos conditions expérimentales. La représentation graphique du degré de formation en fonction de pH, $\alpha = f(\text{pH})$, où α est calculé par le programme HALTAFAL [122] à partir des constantes d'acidité des espèces acides, permet de déterminer le domaine, la prédominance et le pH de formation maximum de chaque espèce

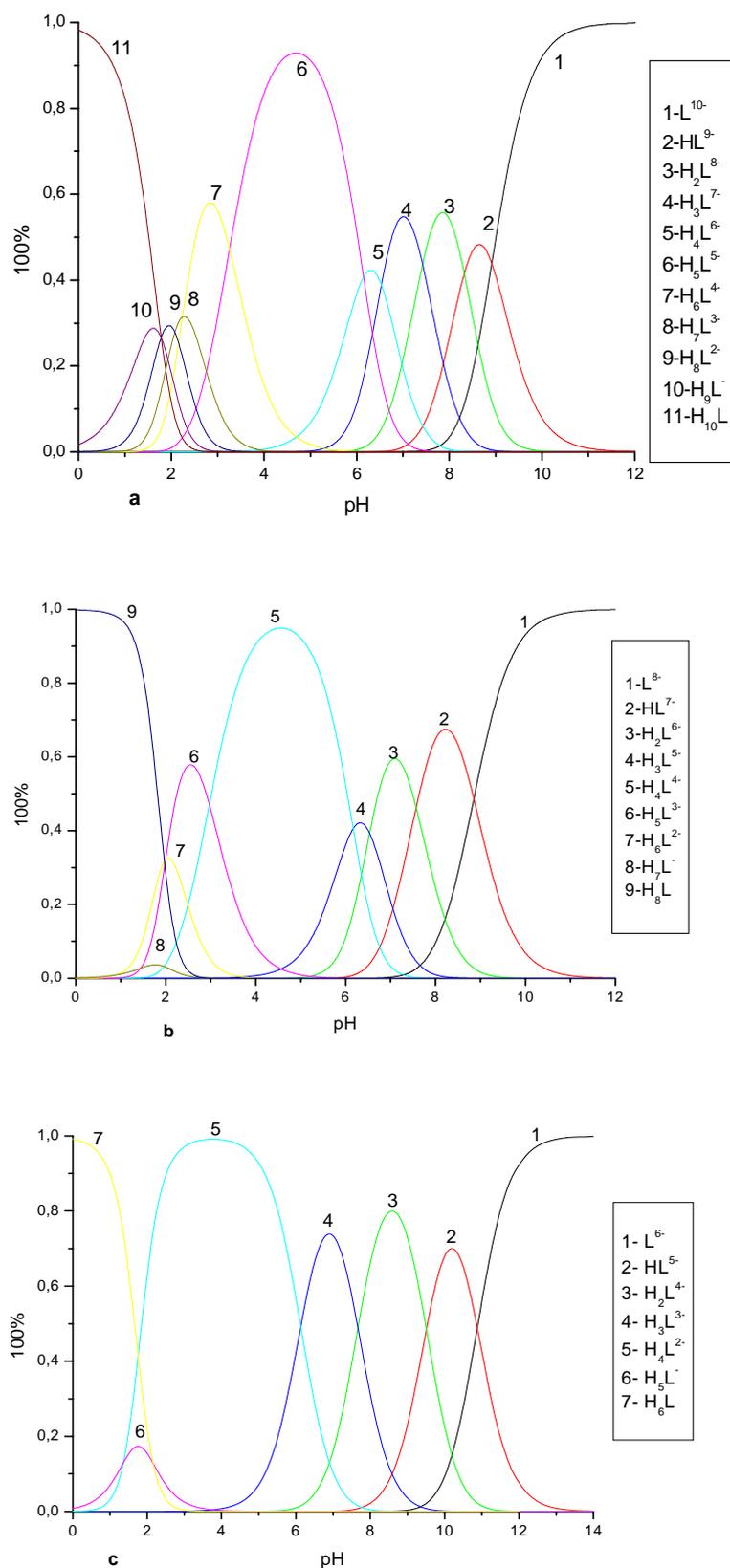


Figure 40. Courbes de formation des espèces acides des différents ligands en solution aqueuse ($C_{\text{ligands}}=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$, $\mu=0.1\text{mol.L}^{-1}$ NaClO_4 , $t=25^\circ\text{C}$) a-7, b-8 et c-9

D'après la figure 40 on constate que le pourcentage des espèces neutres de chaque composé diminue rapidement sauf pour le composé **8**, il est stable jusqu'à pH = 1.

Il est possible de comparer la prédominance des espèces possédant le même nombre de protons pour les trois ligands. L'espèce H_6L du composé **9** est prédominante dans le domaine de forte acidité (0–1.77) avec un $\alpha_{\max} = 100\%$ pour un pH = 0. La prédominance de H_6L^{2-} (**8**) n'est pas significative ($\alpha_{\max} = 33\%$) à pH = 2.04. par contre l'espèce H_6L^{4-} (**7**) atteint un $\alpha_{\max} = 53\%$ à pH = 2.87.

La présence de l'anion H_5L^- (**9**) avec un $\alpha_{\max} = 17\%$ n'est pas significatif à un pH = 1.75. dans le domaine de pH allant de 1.97 à 2.97, l'espèce H_5L^{3-} (**8**) est formé jusqu'à un pourcentage de 58%. Finalement, l'espèce H_5L^{5-} (**7**) est stable à partir du pH = 3.22 jusqu'à 6.20, atteint un maximum de 91% à un pH = 4.67.

Les espèces possédant quatre protons H_4L^{2-} (**9**) et H_4L^{4-} (**8**) prédominent dans le même domaine de pH de 2.39 à 6.16 avec le même taux de pourcentage (99%) à pH = 4.30. D'autre part la prédominance de l'espèce H_4L^{6-} (**7**) n'est pas significative avec un $\alpha_{\max} = 38\%$ pour un pH = 6.31.

Les espèces H_3L^{3-} (**9**) et H_3L^{7-} (**7**) prédominent dans un large domaine de pH que H_3L^{5-} (**8**) avec un tau de formation de 74 et 40% à pH = 6.93 et 6.33 respectivement. Les espèces H_2L^{4-} (**9**) ($\alpha_{\max} = 79\%$), H_2L^{6-} (**8**) ($\alpha_{\max} = 58\%$) et H_2L^{8-} (**7**) ($\alpha_{\max} = 55\%$) atteignent leur formation maximale à des pH égaux à 8.5, 7.11 et 7.83 respectivement. Les trois anions HL^{5-} (**9**), HL^{7-} (**8**) et HL^{9-} (**7**) présentent la même stabilité dans le même domaine de pH avec $\alpha_{\max} = 69$ (pH = 10.13), 67 (pH = 8.23) et 47 % (pH = 8.68) respectivement.

Finalement, les espèces totalement déprotonés apparaissent dans le milieu alcalin et atteint 100% de formation pour des valeurs de pH très élevés (12-14).

III.2 Etude des propriétés rédox du ligand **7**. par Voltampérométrie cyclique

L'étude des propriétés électrochimiques du ligand a été effectuée par voltampérométrie cyclique dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à 25°C sous atmosphère inerte assuré par l'azote qui sert à chasser l'oxygène gazeux qui pourrait être électroactif. Cette cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction des trois électrodes:

- Electrode de travail est une électrode à disque en platine.
- Electrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS).
- Contre électrode est un fil de platine.

L'enregistrement des courbes intensité-potentiel est assuré par un potentiostat type voltalab32 (Radiometer) assisté par un micro-ordinateur.

Avant de caractériser le comportement électrochimique du ligand, nous avons jugé utile d'examiner le domaine d'électroactivité de l'électrolyte support, et selon le voltamperogramme figure 41 obtenu à la vitesse de balayage 100 mV/s, à une concentration de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M et à force ionique de LiClO_4 0.1M. On a observé que le domaine exploitable est limité de -1100 à +1200 mV/ECS.

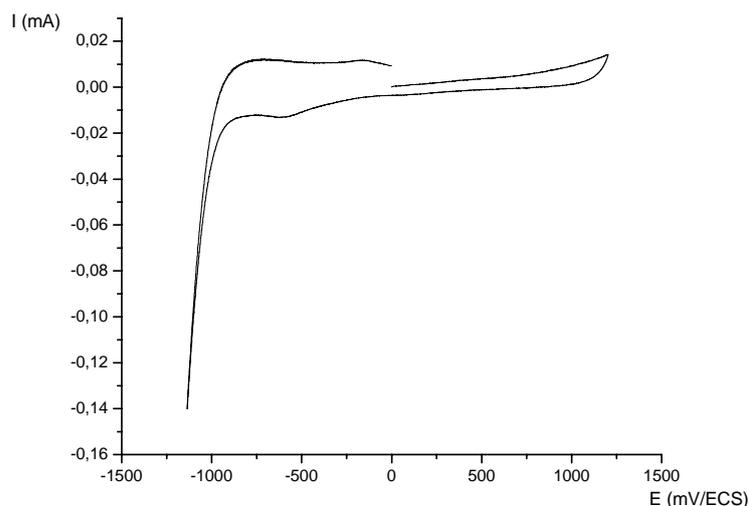
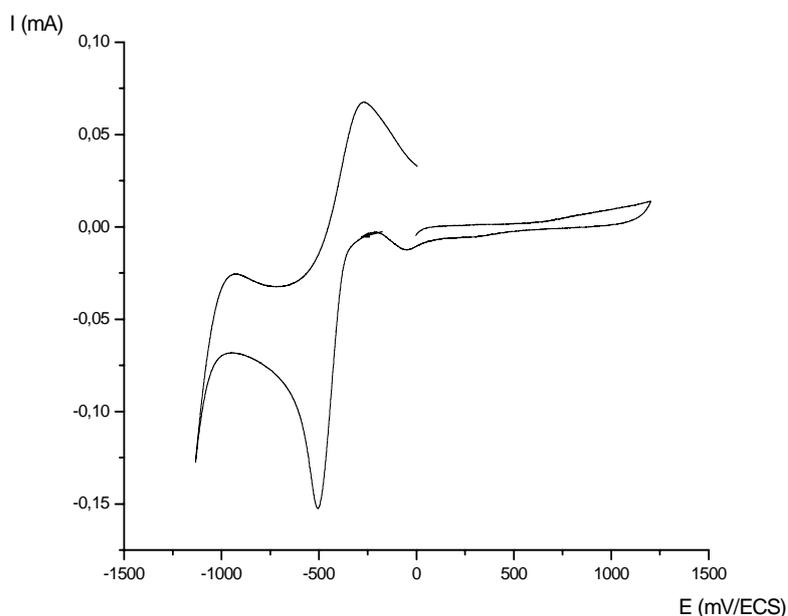


Figure 41: Domaine d'électroactivité de l'électrolyte support $\text{H}_2\text{O-LiClO}_4$; $I = 0.1\text{M}$, $v = 100\text{mV/s}$

Le comportement électrochimique de la solution du ligand **7** à une concentration de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $I = 0.1 \text{M}$ a été étudié par voltampérométrie cyclique dans une zone de potentiel allant de -1000 à $+1200 \text{mV/ECS}$. La figure 42 illustre l'allure du voltampérogramme obtenu à $v=100 \text{mV/s}$. Il est caractérisé par un pic cathodique très intense à -509mV/ECS attribué à la réduction des groupements phosphonates du chélatant, un pic anodique observé au balayage retour à -250mV/ECS attribué à la réoxydation du chélatant. Au-delà de 0mV/ECS aucun pic n'est observé signe que les groupements phosphonique ne s'oxydent pas dans ce domaine de potentiel.

En comparant ces résultats avec ceux trouvés par Benghanem [28], on constate que ce ligand a le même comportement que le P26M4 mais dans notre cas on n'observe pas de pic d'oxydation du OH phénolique.



**Figure 42. Voltampérogramme cyclique du ligand 7 à $c=2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $I=0.1 \text{M}$
 $v=100 \text{mV/s}$, $E_T=\text{Pt}$, $E_A=\text{Pt}$, $E_R=\text{ECS}$ en milieu aqueux et $\text{pH}=2.38$**

- Influence des paramètres opératoires

a- Influence de la vitesse de balayage:

Afin d'étudier la cinétique de la réaction électrochimique du ligand, nous avons varié la vitesse de balayage. Les voltampérogrammes cycliques correspondants à différentes vitesses de balayage ($v=100, 50, 25$ et 10mV/s) figure 43, du ligand seul enregistré dans un

domaine de potentiel allant de -1100 à $+1200$ mV/ECS, montrent que le pic cathodique se déplace vers les valeurs négatives et le pic anodique vers des valeurs positives en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage, ceci indique que le chélatant se réduit difficilement selon un processus électrochimique suivi d'une étape cinétique.

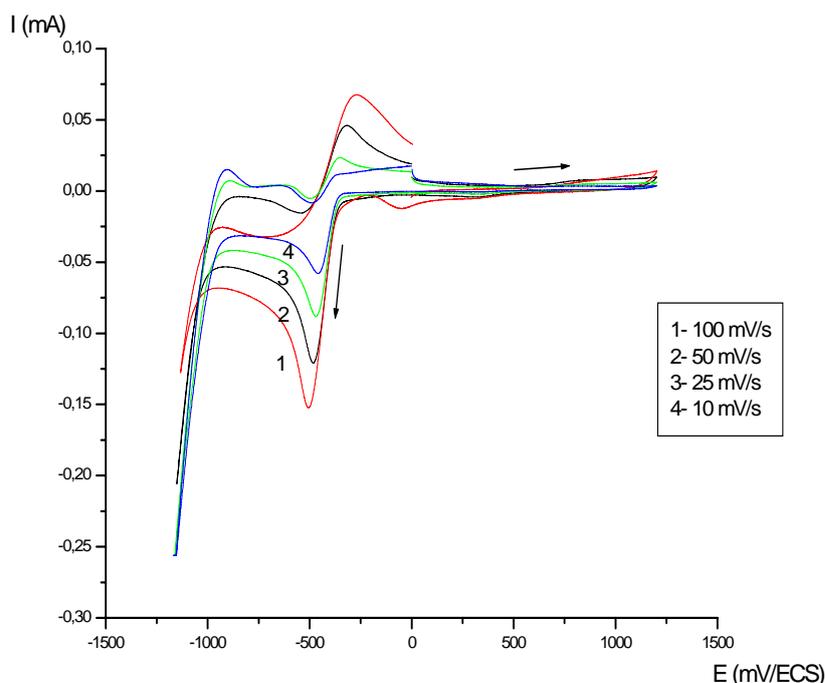


Figure 43: Voltampérogramme cyclique du ligand 7 à $c=2.5 \cdot 10^{-3}$ M, $I=0.1$ M en fonction de la vitesse de balayage, $E_T=Pt$, $E_A=Pt$, $E_R=ECS$ en milieu aqueux et $pH=2.38$

b- Influence du nombre de cycles:

En effectuant un balayage successif sur la même plage de tension et à une vitesse de 100 mV/s, figure 44, on constate une augmentation du pic anodique avec le nombre de cycles, ce qui indique probablement la formation d'un polymère. On remarque aussi, l'apparition d'un nouveau pic d'oxydation vers -800 mV/ECS dès le deuxième balayage; ce dernier persiste malgré plusieurs balayages, cela est dû probablement à la présence d'une nouvelle espèce qui s'oxyde plus facilement que le ligand.

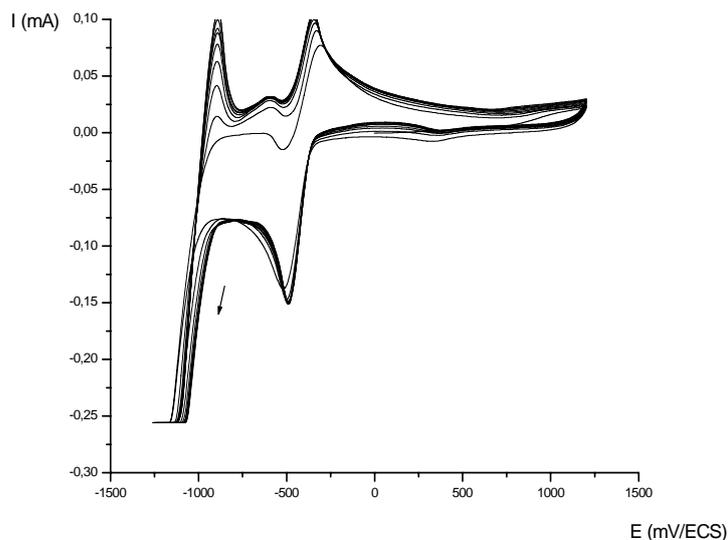


Figure 44: Voltampérogramme cyclique du balayage successif du ligand 7 à pH = 2.38, $C = 2.5 \cdot 10^{-3}$ et à $v = 100\text{mV/s}$

c- Influence du pH:

Les voltampérogrammes du ligand seul correspondants à différents pH ($\text{pH}_i = 2.38, 6, 9.15, \text{ et } 11$) à une vitesse de balayage de 100 mV/s (fig.45) enregistrés dans un domaine de potentiel allant de -1100 à $+1200 \text{ mV}$ montrent que le comportement électrochimique du ligand devient moins électroactifs vers des pH basiques. Ce qui indique la disparition des couples redox du ligand. Ceci peut être expliqué par le fait que dans ces conditions nous avons une déprotonation totale de la molécule comme nous l'avons montré par potentiométrie. On remarque aussi qu'un pic d'oxydation apparaît à -900 mV/ECS au fur et à mesure le pH augmente. Lors de l'expérience nous avons constaté un changement de couleur du jaune clair à pH initial vers le jaune foncé à pH basique ceux-ci est dû à la présence des nouvelles espèces plus au moins déprotonés.

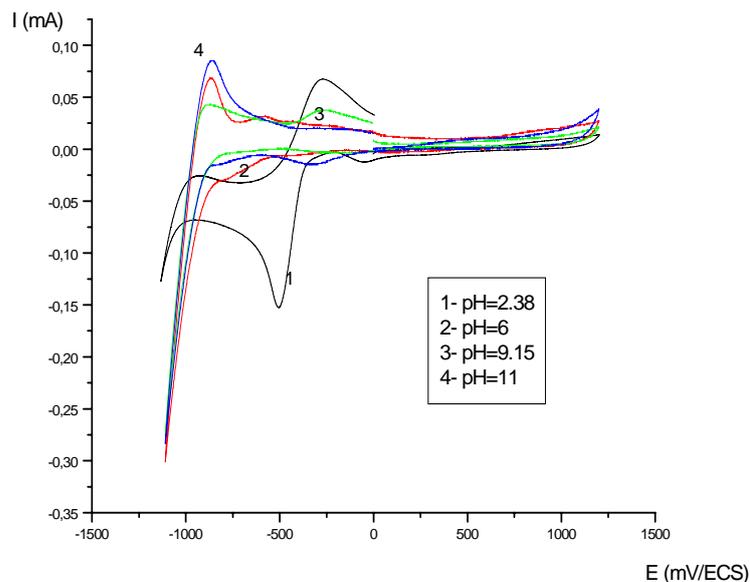


Figure 45: Voltampérogrammes cyclique du ligand en fonction du pH et à $v = 100\text{mV/s}$

III.3 Conclusion

L'étude potentiométrique de ces trois molécules a montré que le pouvoir acide augmente avec le nombre du groupement POH c'est-à-dire que le pouvoir acide varie selon la séquence suivante: $\underline{7} > \underline{8} > \underline{9}$.

D'après les courbes de répartitions des espèces de ces trois molécules en fonction du pH on constate que dans un même domaine de pH un taux de formation d'espèce est presque de 100%. Ce résultat est particulièrement intéressant pour l'étude de la complexation, puisqu'il permet de prévoir le degré de protonation des complexes métallique et suggère leurs domaines d'existence en fonction du pH.

L'étude par voltampérométrie de la molécule $\underline{7}$ nous montre que cette molécule est électroactive et qu'elle possède un couple rédox.

Chapitre IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES

Dans ce chapitre nous allons présenter les mesures et les résultats obtenus sur les propriétés complexantes de ces molécules par analyse et exploitation numérique des courbes de neutralisation acide base en fonction du pH par potentiométrie. Nous présentons aussi les propriétés rédox de la molécule **7** et son complexe avec le cuivre par voltampérométrie.

La connaissance des constantes de stabilité des complexes de cations métalliques permet de caractériser le pouvoir complexant de ces molécules. Ces constantes sont obtenues en traitant l'information contenue dans les courbes de neutralisation acide base.

Afin d'étudier le pouvoir complexant des trois acides synthétisés précédemment, nous avons choisi deux cations l'un bivalent Cu^{2+} et l'autre trivalent Fe^{3+} sachant que ces deux cations forment des complexes stables avec d'autres ligands.

IV.1. Etude des propriétés complexantes

IV.1.1 Préparation des solutions

- Solutions mères:

* Sel de fond: une quantité adéquate de perchlorate de sodium $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilisé comme électrolyte support, recristallisé dans l'eau, a été pesée pour faire une solution mère 1M.

* Base: Nous avons utilisé pour toutes les analyses une solution de soude NaOH 1M ou 0.01M comme solution titrante.

* Ligands: Les solutions mères des ligands d'acide di, tri et tétraphosphonique ont été préparées par pesée. La concentration de ces solutions a été choisie égale à 0.1M.

* Métal: les solutions des cations Cu(II) et Fe(III) ont été obtenus à partir des chlorures cuivriques $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et ferreux $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Solutions de mesure

Pour accéder aux solutions de mesure, différents volumes adéquats de solutions mères des ligands ou des cations ont été dilués dans des fioles jaugées aux concentrations de travail désirées. Dans le cas de mesures effectuées en vue de l'étude de la complexation, l'ion métallique est rajouté en dernier dans le mélange et la courbe de titrage est immédiatement déterminée.

Les concentrations analytiques des espèces réagissantes ont été en général les suivantes:

Complexe: $[H_6L] = [M] = 10^{-4}M$ et $[H_6L] + [M] + [NaClO_4] = I = 0.1M$

$[H_8L] = [M] = 10^{-4}M$ et $[H_8L] + [M] + [NaClO_4] = I = 0.1M$

$[H_{10}L] = [M] = 10^{-4}M$ et $[H_{10}L] + [M] + [NaClO_4] = I = 0.1M$

IV.1.2. Complexation de l'ion Fe^{3+}

IV.1.2.1 Courbes de neutralisation

La formation des complexes du Fe(III) est étudiée par potentiométrie pour les trois composés **7**, **8** et **9**.

Les courbes de neutralisation par la soude à $10^{-2}M$ des solutions des différents ligands, en absence et en présence du cation Fe(III) en rapport 1:1 sont représentées sur la figure 46.

Dans tous les cas, la présence du cation Fe(III) entraîne un abaissement important de pH avant même le début du dosage par rapport à la courbe du titrage du ligand en absence du cation Fe(III). Ce qui suggère la formation de complexes résultant de la réaction de compétition entre le fer et les protons des ligands.

Par ailleurs, la convergence des courbes des systèmes **9**/Fe et **8**/Fe avec les courbes de leurs ligands seuls indique que le contenu des solutions est le même par contre la divergence entre le ligand **7** et le système **7**/Fe qui se poursuit jusqu'à la fin du dosage indique qu'une partie des OH ajoutés participe à la formation éventuelle des complexes hydroxylés. Comme il est attendu, l'acidité des trois ligands suit l'ordre suivant: **7** > **8** > **9**.

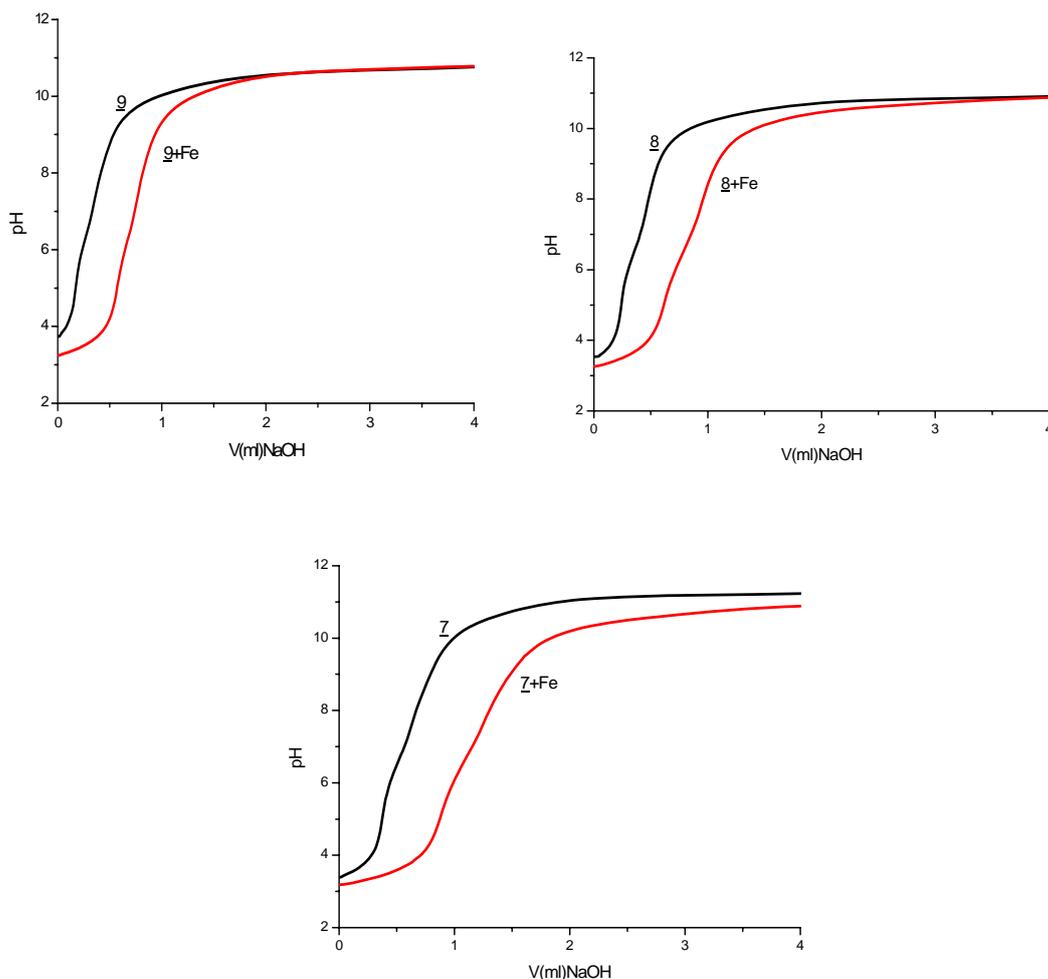


Figure 46: Courbes de neutralisation des différents ligands en absence et en présence du Fe(III) en milieu aqueux à $c_L=c_M=10^{-4}$ mole/l, $I=0.1$ mole/l et $T=25^\circ\text{C}$.

IV.1.2.2 Constantes de stabilité

Le traitement numérique effectué par le programme Superquad [118] des données $\text{pH}=f(V)$ des différents systèmes a conduit à la mise en évidence des complexes de Fe(III) formés en solution et à la détermination de leurs constantes de stabilité exprimée en unité de log, regroupées dans le tableau 2.

On constate que les ligands **9**, **8** et **7** ont l'affinité de former respectivement 5, 6 et 10 complexes. Parmi eux deux complexes mono et di-hydroxylés ont été identifiés pour les

ligands **7** et **8** alors que pour le ligand H_6L , un seul complexe monohydroxylé est identifié ceci est en bon accord avec les constatations illustrés par les courbes de dosage.

D'après le tableau, on constate que la stabilité des complexes non protonés FeL varie dans l'ordre suivant $FeL^{3-} > FeL^{5-} > FeL^{7-}$ ceci est dû probablement à l'effet stéréochimique des ligands produit par la présence de 2, 3 et 4 groupement phosphonique respectivement.

On remarque que la constante de formation du complexe FeL pour le ligand **9** est de l'ordre de 9 qui est donc 1 unité log plus élevée que celles des complexes homologues des ligands **8** et **7**. Cela peut être relié à un effet de charge; FeL étant un complexe tri anionique (FeL^{3-}) pour **9**, penta anionique pour **8** (FeL^{5-}) et heptaanionique (FeL^{7-}) pour **7**.

A partir du tableau, on peut estimer une valeur moyenne de $\log\beta_{111}$ du **9** à 18.14 ce qui équivaut à une constante de protonation de FeL^{3-} en $FeLH^{2-}$ de $18.14 - 8.99 = 9.15$.

En ce qui concerne **8**, $\log\beta_{111}$ moyen est de 15.59, ce qui équivaut à une constante de protonation de FeL^{5-} en $FeLH^{4-}$ de $15.59 - 8.12 = 7.47$. Pour le ligand **7**, $\log\beta_{111}$ moyen est de 16.47 ce qui correspond à une constante de protonation de FeL^{7-} en $FeLH^{6-}$ de $16.47 - 8.08 = 8.39$ moins forte que **9** et plus forte que **8**, ce qui traduit un effet de charge.

$\log\beta_{112}$ pour le ligand **9** est de 26.15; ce qui correspond à une constante de protonation de $FeLH^{2-}$ en $FeLH_2^-$ de $26.15 - 18.14 = 8.01$ plus petite que la première constante de protonation, probablement pour des raisons électrostatique.

Pour le ligand **8**; $\log\beta_{112}$ moyen est égale à 22.77, soit une constante de protonation de $FeLH^{4-}$ en $FeLH_2^{3-}$ de $22.77 - 15.59 = 7.18$. Pour le ligand **7**; $\log\beta_{112}$ moyen est égale à 23.88, soit une constante de protonation de $FeLH^{6-}$ en $FeLH_2^{5-}$ de $23.88 - 16.47 = 7.41$, valeur du même ordre de grandeur que la première constante de protonation du ligand H_8L . $\log\beta_{113}$ moyen, pour **9** est égale à 32.42 qui correspond à une constante de protonation de $FeLH_2^-$ en $FeLH_3$ de $32.42 - 26.15 = 6.27$ plus petite que la deuxième protonation. Pour **8**; $\log\beta_{113}$ moyen est égale à 28.20, qui correspond à une constante de protonation de $FeLH_2^{3-}$ en $FeLH_3^{2-}$ de $28.2 - 22.77 = 5.43$ plus petite que la deuxième protonation. Pour **7**; $\log\beta_{113}$

moyen est égale à 30.58, correspond à une constante de protonation de FeLH_2^{6-} en FeLH_3^{5-} de $30.58 - 23.88 = 6.7$.

Tableau 2 Constantes de stabilités des complexes des différentes ligands en solution aqueuse ($C_{\text{ligands}} = C_{\text{Fe(III)}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Ligand	Espèces	$\log \beta_{1i}$	Critères	Domaine de pH
7	$[\text{FeL(7)}]^{7-}$	8.08 ± 0.01		
	$[\text{FeL(7)H}]^{6-}$	16.47 ± 0.01		
	$[\text{FeL(7)H}_2]^{5-}$	23.88 ± 0.01	$S = 7.47$	3.5 - 10.2
	$[\text{FeL(7)H}_3]^{4-}$	30.58 ± 0.01	$\sigma = 0.32$	
	$[\text{FeL(7)H}_4]^{3-}$	36.63 ± 0.01		
	$[\text{FeL(7)H}_5]^{2-}$	41.41 ± 0.01		
	$[\text{FeL(7)H}_6]^-$	47.05 ± 0.01		
	$[\text{FeL(7)H}_7]$	50.76 ± 0.01		
	$[\text{FeL(7)(OH)}]^{8-}$	-5.43 ± 0.02		
$[\text{FeL(7)(OH)}_2]^{9-}$	-15.49 ± 0.04			
8	$[\text{FeL(8)}]^{5-}$	8.12 ± 0.01		
	$[\text{FeL(8)H}]^{4-}$	15.59 ± 0.01		
	$[\text{FeL(8)H}_2]^{3-}$	22.77 ± 0.01	$S = 7.5$	3.3 - 8.0
	$[\text{FeL(8)H}_3]^{2-}$	28.20 ± 0.01	$\sigma = 0.72$	
	$[\text{FeL(8)(OH)}]^{6-}$	-0.90 ± 0.13		
	$[\text{FeL(8)(OH)}_2]^{7-}$	-10.55 ± 0.12		
9	$[\text{FeL(9)}]^{3-}$	8.99 ± 0.01		
	$[\text{FeL(9)H}]^{2-}$	18.14 ± 0.01	$S = 7.17$	3.2 - 9.3
	$[\text{FeL(9)H}_2]^-$	26.15 ± 0.01	$\sigma = 0.99$	
	$[\text{FeL(9)H}_3]$	32.42 ± 0.01		
	$[\text{FeL(9)(OH)}]^{4-}$	-0.53 ± 0.01		

Enfin pour le ligand **7**, $\log\beta_{114}$ moyen est égale à 36.63 correspond à une constante de protonation de FeLH_3^{5-} en FeLH_4^{4-} de $36.63-30.5=6.05$; $\log\beta_{115}$ moyen est égale à 41.41 correspond à une constante de protonation de FeLH_4^{4-} en FeLH_5^{3-} de $41.1-36.63= 4.78$ valeur nettement plus faible.

L'ensemble de ces constantes protonations de chaque type de complexe est reporté dans le tableau 3.

Tableau3. les constantes de protonation de chaque type de complexes

ligands	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{112}$	$\log\beta_{113}$	$\log\beta_{114}$	$\log\beta_{115}$	$\log\beta_{116}$	$\log\beta_{117}$
H ₆ L	9.15	8.01	6.27				
H ₈ L	7.47	7.18	5.43				
H ₁₀ L	8.39	7.41	6.7	6.13	4.78	5.48	3.71

On remarque que les constantes de protonation sont aussi plus élevées pour le ligand **9** et ligand **8** que le ligand **7**. Dans tous les cas les valeurs de $\log\beta_{11Z}$ diminuent en passant de $\log\beta_{111}$ à $\log\beta_{117}$ ce qui s'explique par l'effet de charge [25, 29].

Les constantes d'hydrolyse $\log\beta_{11-1}$ des complexes FeL sont égales à -0.53, -0.5 et -0.85 pour les ligands **9**, **8** et **7** respectivement; Les constantes $\log\beta_{11-2}$ sont de l'ordre de grandeurs de -9.83 pour **8** et -10.62 pour **7**.

IV.1.2.3 Courbes de répartition des complexes du Fe(III):

Les courbes de formation des divers complexes de chaque ligand en fonction du pH à partir des résultats potentiométriques déterminés par Haltaffal sont représentées sur la figure 47:

Le ligand **7** se distingue par son affinité de former un complexe de type MLH_7 en milieu d'acidité forte avec un taux exceptionnel de 95% à $\text{pH}=1.83$. La formation de ce complexe est prouvée par le changement de couleur qui vire vers le gris et par la conductivité du mélange ($1.2\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) clairement différente de celle du ligand seul

($0.96\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) et du métal ($0.86\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) mesurée dans les mêmes conditions de travail. La prédominance de ce complexe dans le domaine de pH allant de 0.5 à 3.5 est un avantage majeur qui permet pratiquement le travail en absence de toute autres espèces, signalant que le complexe MLH_7 se décompose au delà du $\text{pH}=3$ en libérant une quantité du métal. En milieu basique le complexe FeL domine dans le domaine entre 9 et 11.8 avec un taux de formation de 95%.

Pour le ligand **8**, les complexes ne commencent à se former qu'à partir de $\text{pH}=3$; l'espèce majoritaire entre 6 et 10 est le complexe FeL qui est de l'ordre de 65%. Au delà de pH 10, l'espèce $\text{FeL}(\text{OH})_2$ est majoritaire et atteint 100% à pH 11.

Pour le ligand **9** on observe une prédominance de l'espèce MLH_2 dans la zone de pH allant de 6.5 à 8 formée à 61% à $\text{pH}=7.3$. MLH_3 est une espèce qui reste minoritaire, sa formation restant inférieure à 30%. Au-delà de pH 10 le complexe $\text{FeL}(\text{OH})_5^-$ est majoritaire.

Quelques auteurs ont observé la formation des espèces hydroxylé solubles et insolubles avec les ions métallique trivalent ce qui modifié les réactions de complexation [124]. Par contre dans notre cas, avec un rapport molaire de 1:1 on n'a pas observé d'espèce insoluble jusqu'au pH 13. Nos ligands polyphosphoniques montrent un pouvoir complexant plus élevé que les ligands aliphatiques [21].

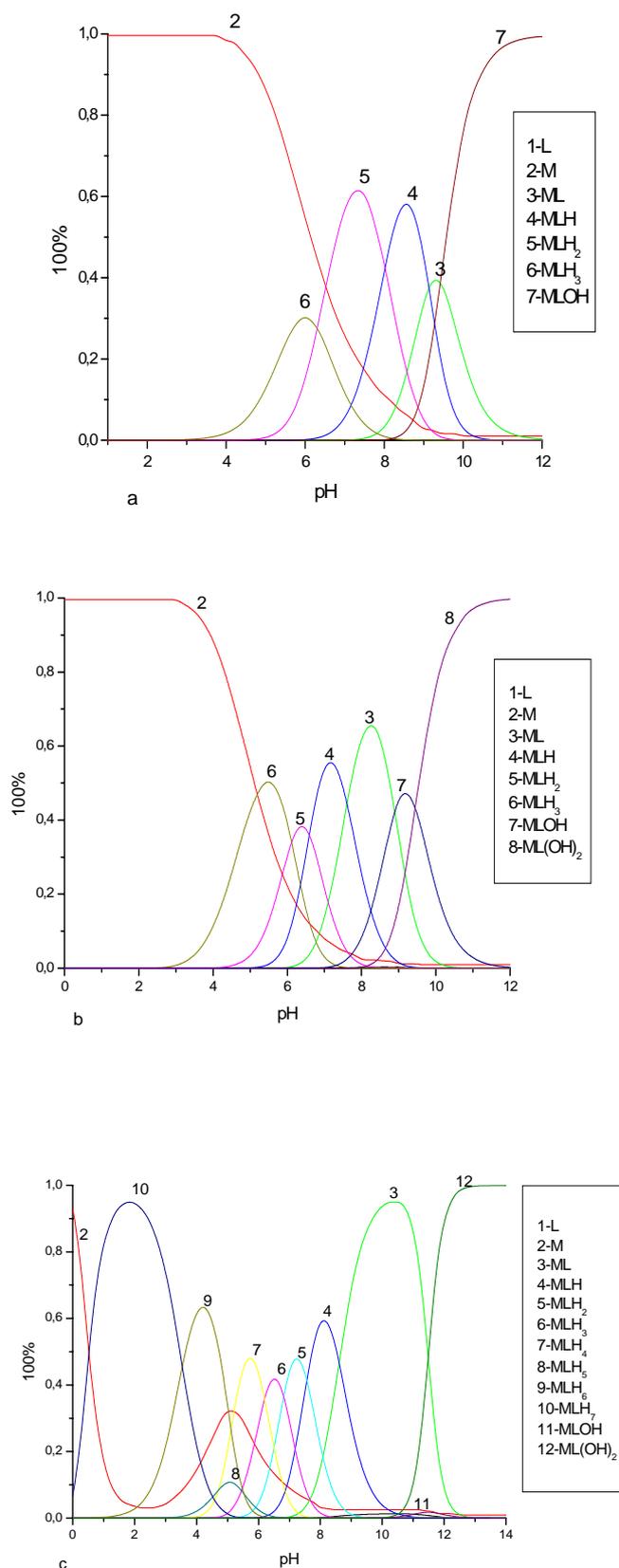


Figure 47. Courbes de formation des complexes du Fe(III) avec les ligands en solution aqueuse: ($C_L=C_M=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu=0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$, $T=25^\circ\text{C}$) a-9; b-8; c-7

IV.1.3 Complexation de l'ion Cu(II) avec les ligands 9, 8 et 7

IV.1.3.1 Courbes de neutralisation:

Les courbes de neutralisation sont reportées sur la figure 48 pour les ligands 9, 8 et 7. La superposition des courbes de neutralisation en absence et en présence du cation Cu(II) montre des divergences importantes dans le domaine de pH exploité. Ainsi en présence du cation, un abaissement de pH global important est remarqué, ce qui suggère la formation de complexes très stables.

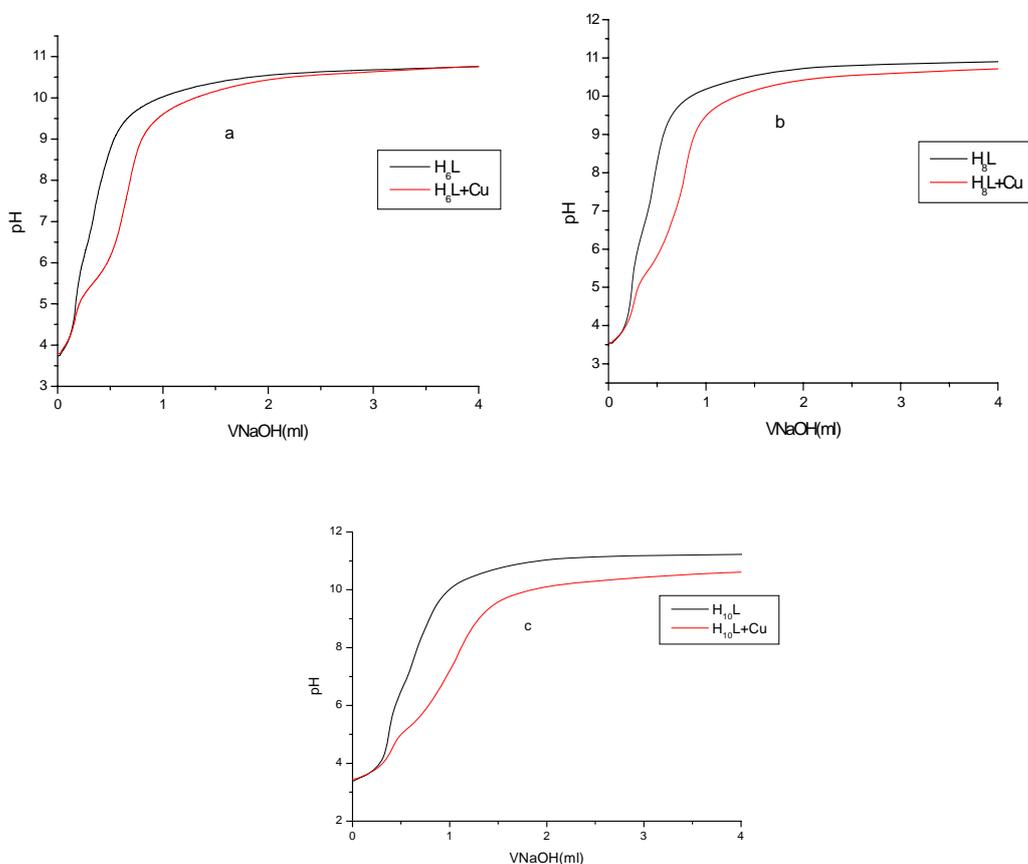


Figure 48. Courbes de neutralisation des différents ligands en absence et en présence du Cu(II) en milieu aqueux à $c_L=c_M=10^{-4}$ mole/l, $I=0.1$ mole/l et $T=25^\circ\text{C}$ a-9, b-8 et c-7

La diminution du pH s'explique par le fait que le métal participe à une réaction de compétition avec le proton ou la fixation du métal Cu à l'acide conduit à la libération des protons en plus dans la solution, produisant ainsi une chute de pH. Par ailleurs dans tous les cas cet abaissement se poursuit au-delà du volume de NaOH versée; ce qui traduit la

formation en plus des complexes plus ou moins protonés de type $M_xL_yH_z$, celle des complexes métalliques hydroxylés $M_xL_y(OH)_z$ qui seront identifiés par la suite grâce aux calculs de modélisation.

IV.1.3.2 Constantes de stabilité du complexe:

Le traitement des données $pH=f(V)$ a été effectué par un programme Superquad; Ce programme teste les différents modèles proposés en calculant les constantes de stabilité des complexes éventuellement formés. D'après les critères de validité d'un modèle donné, le meilleur doit avoir les petites valeurs de déviation standard, de sigma et de la somme des carrés absolus entre les concentrations initiales C_i observées et calculées des complexes. Les logarithmes des constantes de stabilité apparentes globales caractérisant les équilibres concernés, ont été calculés à l'aide du programme Superquad donnés dans le tableau 4. Les valeurs reportées dans ce tableau représentent la moyenne arithmétique de cinq résultats expérimentaux.

La complexation de l'ion Cu(II) par **9** se traduit par la formation de quatre espèces à un pH inférieur à 10; CuL^{4-} ; $CuLH^{3-}$; $CuLH_2^{2-}$ et $CuL(OH)^{5-}$. Dans le cas du ligand **8**, les résultats de calculs ont conduit à retenir le modèle CuL^{6-} ; $CuLH^{5-}$; $CuLH_2^{4-}$ et $CuL(OH)_2^{8-}$ d'autre part le ligand **7** forme plusieurs complexes avec le cuivre à un pH inférieur à 8.5. Le modèle retenu est constitué par CuL^{8-} ; $CuLH^{7-}$; $CuLH_2^{6-}$; $CuLH_3^{5-}$; $CuLH_4^{4-}$; $CuLH_5^{3-}$; $CuLH_6^{2-}$; $CuL(OH)^{10-}$ et $CuL(OH)_2^{11-}$.

De même pour le cuivre; la stabilité des complexes non protonés CuL varie dans l'ordre $CuL^{4-} > CuL^{8-} > CuL^{6-}$. La structure symétrique des ligands **9** et **7** favorise la formation des complexes plans stables. Dans le cas du ligand **8**, le troisième groupement phosphonate conduit à une structure non symétrique et la constante de stabilité du premier complexe est plus faible que ce lui de la structure stable.

Tableau 4. Constantes de stabilités des complexes des différents ligands en solution aqueuse ($C_{\text{ligands}}=C_{\text{Cu(II)}}=10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$, $\mu=0.1\text{mol.L}^{-1}$ NaClO₄, T=25°C)

Ligands	cation	espèces	log β	Domaine de pH exploité
9	Cu	CuL ⁴⁻	11.51±0.01	3.75 à 10.03
		CuLH ³⁻	20.47±0.01	
		CuLH ₂ ²⁻	27.59±0.01	
		CuL(OH) ⁵⁻	-0.53±0.01	
8	Cu	CuL ⁶⁻	8.03±0.06	3.61 à 9.3
		CuLH ⁵⁻	15.75±0.03	
		CuLH ₂ ⁴⁻	22.14±0.03	
		CuL(OH) ₂ ⁸⁻	-11.23±0.12	
7	Cu	CuL ⁸⁻	10.68±0.06	3.44 à 8.5
		CuLH ⁷⁻	17.83±0.06	
		CuLH ₂ ⁶⁻	24.91±0.06	
		CuLH ₃ ⁵⁻	31.36±0.17	
		CuLH ₄ ⁴⁻	37.11±0.11	
		CuLH ₅ ³⁻	42.35±0.06	
		CuLH ₆ ²⁻	47.6±0.12	
		CuL(OH) ¹⁰⁻	-0.67±0.15	
		CuL(OH) ₂ ¹¹⁻	-6.00±0.15	

Comme on a observé avec les composés du Fe(III), La stabilité la plus élevés est obtenue avec le ligand **9**. Le complexe CuL⁸⁻ est plus stable que CuL⁶⁻. Par contre Le complexe FeL⁵⁻ est plus stable que FeL⁷⁻. Cette différence est due à l'affinité du cation Cu(II) à se complexer avec une géométrie plane dans le cas des ligands de structure symétrique comme les ligand **7** et **9**. Finalement, les constantes de stabilité suivent les séries d'Irving-Williams [125, 126] c'est-à-dire les complexes avec Cu(II) sont plus stables que ceux avec le Fe(III).

Les constantes de protonation des complexes du Cu(II) sont regroupées dans le tableau 5. Les valeurs de $\log\beta_{111}$ et de $\log\beta_{112}$ sont plus faibles pour le ligand **8** par rapport aux ligands **7** et **9**.

Tableau 5. Constantes de protonation de chaque type de complexe

ligands	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{112}$	$\log\beta_{113}$	$\log\beta_{114}$	$\log\beta_{115}$	$\log\beta_{116}$
H ₆ L	8.96	7.12				
H ₈ L	7.72	6.39				
H ₁₀ L	7.15	7.08	6.45	5.75	5.24	5.25

IV.1.3.3 Courbe de distribution des espèces

Les valeurs de ces constantes de stabilité ont été exploitées dans le calcul du degré de formation de chaque complexe. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbes sur la figure 49.

Pour tous les ligands, la répartition des complexes est plus équilibrée sur l'ensemble de la zone de pH considérée: on peut cependant délimiter un domaine restreint de pH pour lequel chacun des complexes est prédominant.

Comme le fer, le cuivre a une affinité de former des complexes avec le ligand **7** de type CuLH_6^{-2} en milieu acide fort avec un taux exceptionnel de 95% à pH=2.7 ce qui permet d'appliquer ce type de chélatant dans la récupération de ce métal même dans des milieux d'acidité forte d'où l'intérêt pratique très important. La prédominance de ce complexe est observée dans la zone de pH allant de 1.38 à 5.25 signalant aussi que ce complexe se décompose au delà du pH= 3 en libérant une quantité du métal. Le complexe totalement déprotoné ML se forme dans la zone de pH allant de 6.3 à 8 avec un degré de formation de 78% à pH de 7.95.

Le complexe majeur mis en évidence dans le système Cu(II)/**8** est le $\text{CuL}(\text{OH})_2^{-8}$ dont la formation débute à pH=8.5 et atteint un pourcentage de 100% à la limite du pH de la zone exploitée (pH=10). Le complexe CuL^{-6} est observé entre pH 6 et 11 et atteint une formation maximale de 89% à pH=8.86.

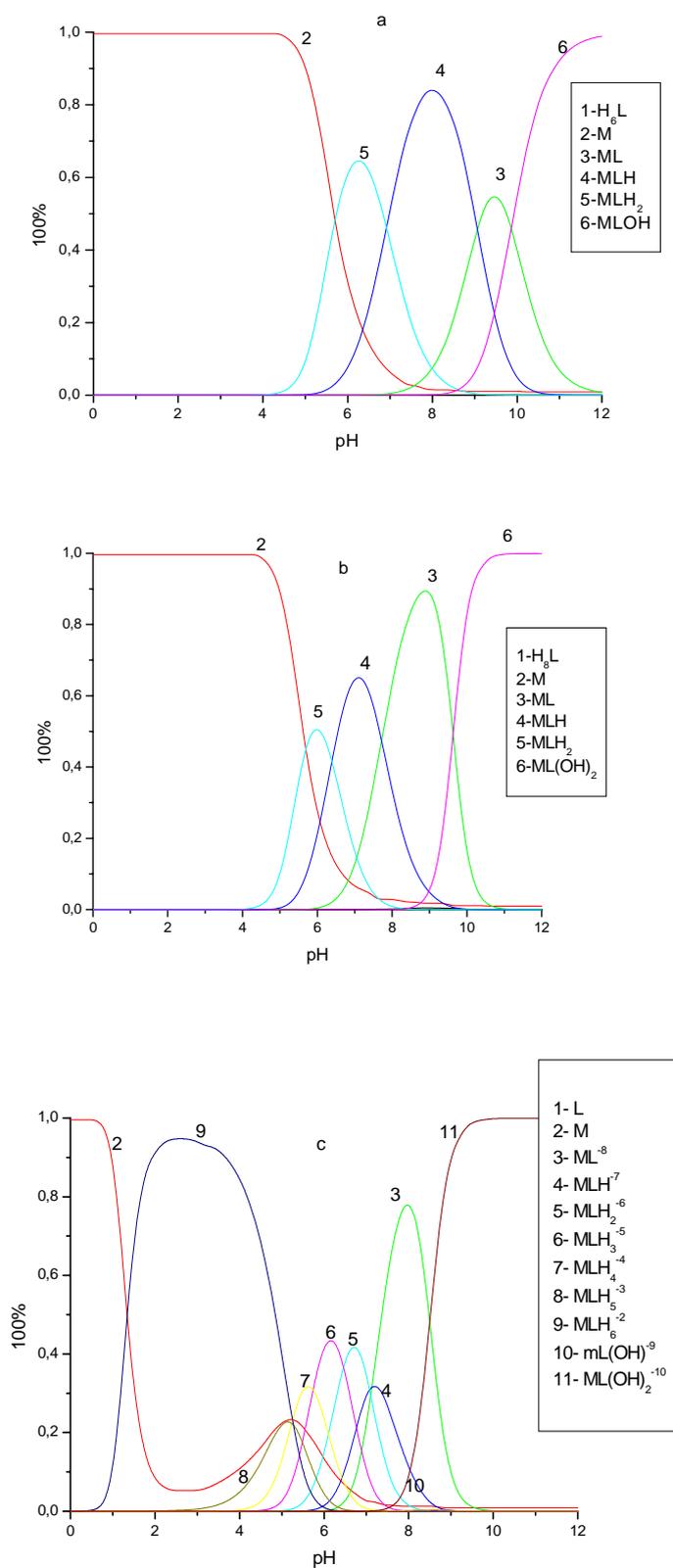


Figure 49. Courbes de formation des complexes du Cu(II) avec les ligands en solution aqueuse: ($C_{\text{ligands}}=C_{\text{cation}}=10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$, $\mu=0.1\text{ mol.L}^{-1}$ NaClO₄, T=25°C) a-9; b-8; c-7

Par contre pour le système Cu(II)/**9**, le complexe majeur observé dans la zone de basicité forte est $\text{CuL}(\text{OH})^{-5}$ avec un taux de 100% à pH=11; Le complexe CuLH^4 formé dans la zone de pH allant de 5.20 à 10.49 atteint un degré maximum de 83%. Aucune espèce hydroxylé insoluble n'a été observé dans notre cas alors que certains travaux ont reporté la formation de produits insolubles [50].

La présence de plusieurs groupements d'acides phosphonique augmente la stabilité des complexes avec le cuivre. Quelques constantes de stabilité sont données dans le tableau 6. Dans tous les cas, les valeurs de $\log\beta$ sont plus élevées avec deux groupements phosphonique qu'avec un seul groupement. Ces trois nouveaux ligands décrivent dans cette étude montrent que ce sont des chélatants puissants principalement le ligand **7** pour lequel on a obtenu des complexes avec un rendement très élevé dans le milieu acide.

Tableau 6. Constantes de stabilité des complexes de Cu(II) avec différents acides phosphonique

Ligands	Ref.	Complexes	$\log \beta$
4-Mono(dihydroxy-phosphonyl) methyl phenol	[117]	ML	7.69
2,6-Bis(dihydroxy-phosphonyl) methyl 4-methyl phenol	[127]	MLH	14.45
		ML	12.76
Ethylene diamine (tetramethylene phosphonic) acid	[20]	MLH	20.48
		ML	7.99
2-Mono(dihydroxy-phosphonyl) methyl phenol	[128]	ML	11.50
1-Phenyl-1-hydroxymethylene bisphosphonate	[129]	ML	10.98
1-Phenyl-1-hydroxymethylene bisphosphonate diester	[129]	MLH	20.20
		ML	4.18

Dans les deux cas, les constantes de protonation des complexes diminuent avec l'augmentation de la constante de stabilité. Pour une constante de stabilité élevée on a une forte liaison de coordination. C'est-à-dire quand l'ion métallique est fortement lié, le proton n'est pas capable de fixer le cation et la constante de stabilité est faible.

IV.2. Etude des propriétés rédox du complexe du cuivre:

Les voltampérogrammes cyclique de la solution du ligand en absence et en présence de Cu(II) de concentration équimolaire de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ enregistré entre -1000 et +1500mV/ECS à pH initial 2.01 et à $v=100 \text{mV/s}$ sont représentés respectivement sur les figures 50a et 50b. En comparant les deux courbes on remarque que dans la région anodique de la courbe a, le pic observé aux environs de -250mV est déplacé vers 164mV (courbe b). Pour le complexe nous observons l'apparitions d'un nouveau pic vers 532mV qui correspond au couple Cu(III)/Cu(II). Cette valeur est similaire à celle trouvée par la référence [130]. Le potentiel du couple Cu(III)/Cu(II) est plus positif que celle trouvé avec le complexe thiosemicarbazone [131] indiquant que ce complexe est plus stable à l'état Cu(III). Dans la région cathodique de la courbe a, le pic enregistré vers -509mV est déplacé vers -174mV (courbe b). La aussi nous observons sur la courbe b l'apparition d'un nouveau pic situé aux environs de -910mV qui peut être attribuable au couple rédox Cu(II)/Cu(I).

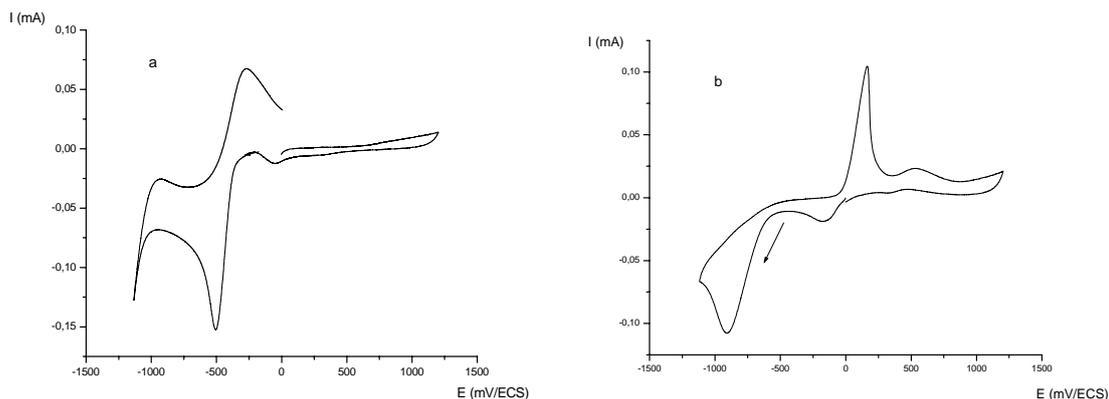


Figure 50. Voltampérogrammes cyclique en absence (a) et en présence de Cu^{2+} (b) dans $\text{H}_2\text{O}-\text{LiClO}_4$ à $\text{pH}=2.01$, $C=2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et à $v=100 \text{mV/s}$

- Influence des paramètres opératoire

a- Influence de la vitesse balayage:

Les voltampérogrammes cycliques du mélange ligand/ Cu^{2+} correspondants à différentes vitesses de balayage ($v= 100, 50, 25, 10\text{mV/s}$) (fig.51) enregistré dans un domaine de potentiel exploité, montrent qu'au fur et à mesure de la diminution de la vitesse de balayage, les potentiels des pics anodiques se déplacent vers les valeurs négatives, par contre les potentiels des pics cathodiques se déplacent vers des valeurs positives.

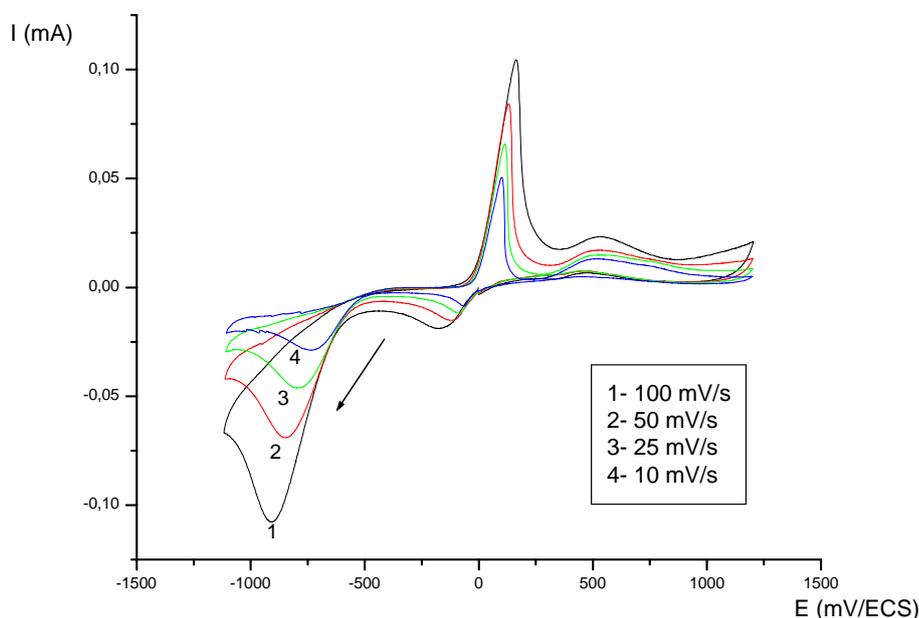


Figure 51: Voltampérogramme cyclique du complexe 7/ Cu^{2+} dans $\text{H}_2\text{O-LiClO}_4$ en fonction de la vitesse de balayage à $c=2.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ et à $\text{pH} = 2.01$

b- Influence du nombre de cycle:

Le balayage successif représenté par la figure 52 enregistré dans le domaine de potentiel allant de -1100 à $+1200$ mV/ECS et à une vitesse de balayage $v= 100$ mV/s montre un déplacement du 2ème pic de réduction vers des valeurs positives en fonction du nombre du cycle. Ceci indique qu'il y a une interaction entre le métal et le ligand. De plus une diminution du premier pic d'oxydation est observée.

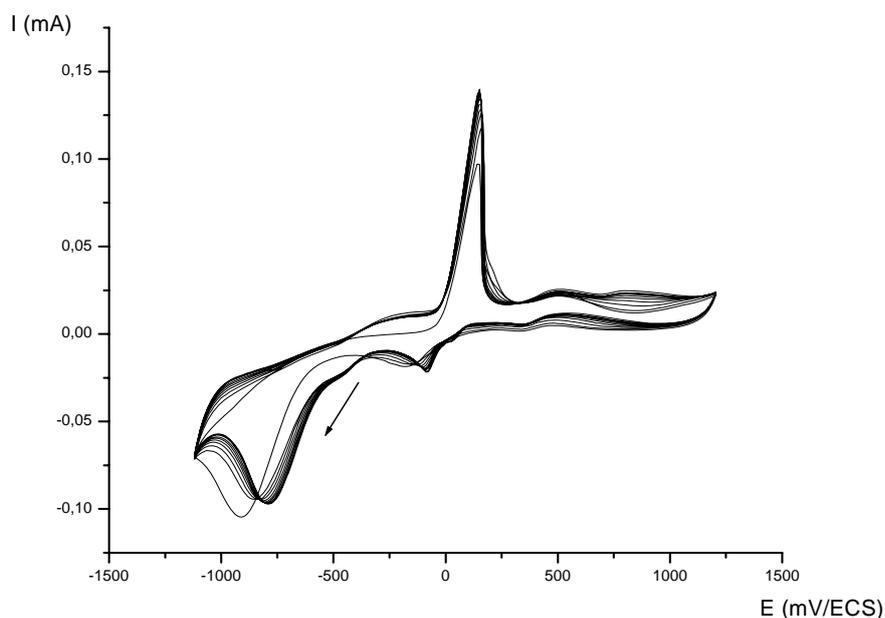


Figure 52: Voltampérométrie cyclique du balayage successif du complexe à pH = 2.01, $c = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et à $v = 100 \text{ mV/s}$

c- Influence du pH:

Les voltampérométries du complexe à différents pH sont enregistrées sur la figure 53 et à $v = 100 \text{ mV/s}$, nous remarquons la disparition totale des pics d'oxydation du complexe en milieu basique et l'apparition d'un pic de réduction vers -273 mV/ECS , lors de l'ajout de NaOH nous avons remarqué une évolution de la couleur de la solution du mélange. A pH initial la solution est transparente, à pH = 4; elle est devenue jaune claire, à pH = 6 jaune foncé, à pH = 9 vert olive et à pH = 11 vert claire ce qui met en évidence la formation de plusieurs espèces en fonction du pH.

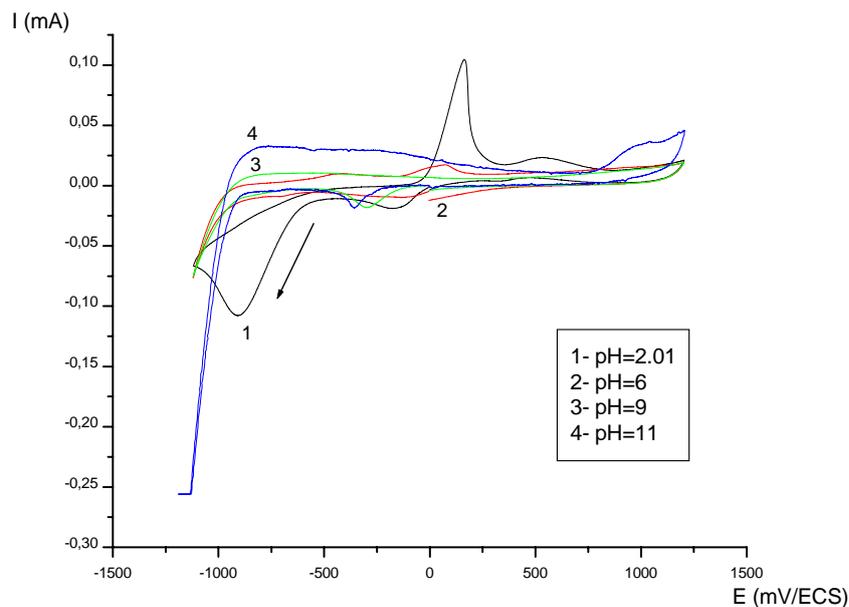


Figure 53: Voltampérogramme cyclique du complexe L/Cu²⁺ en fonction du pH et à v =100mV/s

IV.3.Conclusion

D'après l'étude potentiométrique, ces trois nouveaux acides phosphonique **7**, **8** et **9** ont un pouvoir complexant très fort vis-à-vis des cations Fe(III) et Cu(II) en milieu acide et en milieu alcalin. De plus les espèces formées sont solubles, aucun précipité n'est observé en milieu alcalin. Ces ligands peuvent être utilisés pour fixer les ions Fe(III) et Cu(II) pour le traitement des eaux par exemple parce qu'ils ont une très forte affinité pour ces ions en milieu très acide ou bien très basique.

Chapitre V

PROTECTION CONTRE LA CORROSION DE L'ACIER AU CARBONE PAR LE LIGAND 7

V. PROTECTION CONTRE LA CORROSION DE L'ACIER AU CARBONE PAR LE LIGAND 7

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude de l'effet inhibiteur de l'acide tétraphosphonique **7**, dissous dans l'eau, ajouté à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans NaCl à 3%.

V.1 Dispositifs expérimentaux

V.1.1 Cellules, montages et électrolyte

a- Cellule électrochimique à trois électrodes

Les essais électrochimiques ont été menés à l'aide d'une électrode en acier à disque tournant de surface 0.196 cm^2 ; la vitesse de rotation est fixée à 1000 tr/mn; la vitesse de balayage à 1mV/s.

Afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats, l'électrode de travail est polie après chaque manipulation avec du papier émeri de grade 600-1200. Cette électrode est nettoyée avec de l'eau distillée puis séchée, elle est ensuite plongée dans la solution agressive. Les courbes de polarisation cathodiques est anodiques sont tracées après une demi heure d'immersion au potentiel de corrosion, temps jugé suffisant pour atteindre un état stationnaire. On effectue une mesure d'impédance électrochimique après deux heures d'immersion au potentiel de corrosion, cette mesure n'affectant pas le système (les signaux utilisés sont de faibles amplitudes (10mV)), des diagrammes d'impédance pour des temps d'immersion plus longs sont ensuite tracés.

Le dispositif expérimental permettant de tracer les courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance est un montage classique à trois électrodes Figure 54 (électrode de travail, contre électrode en platine, et l'électrode de référence au calomel saturé).

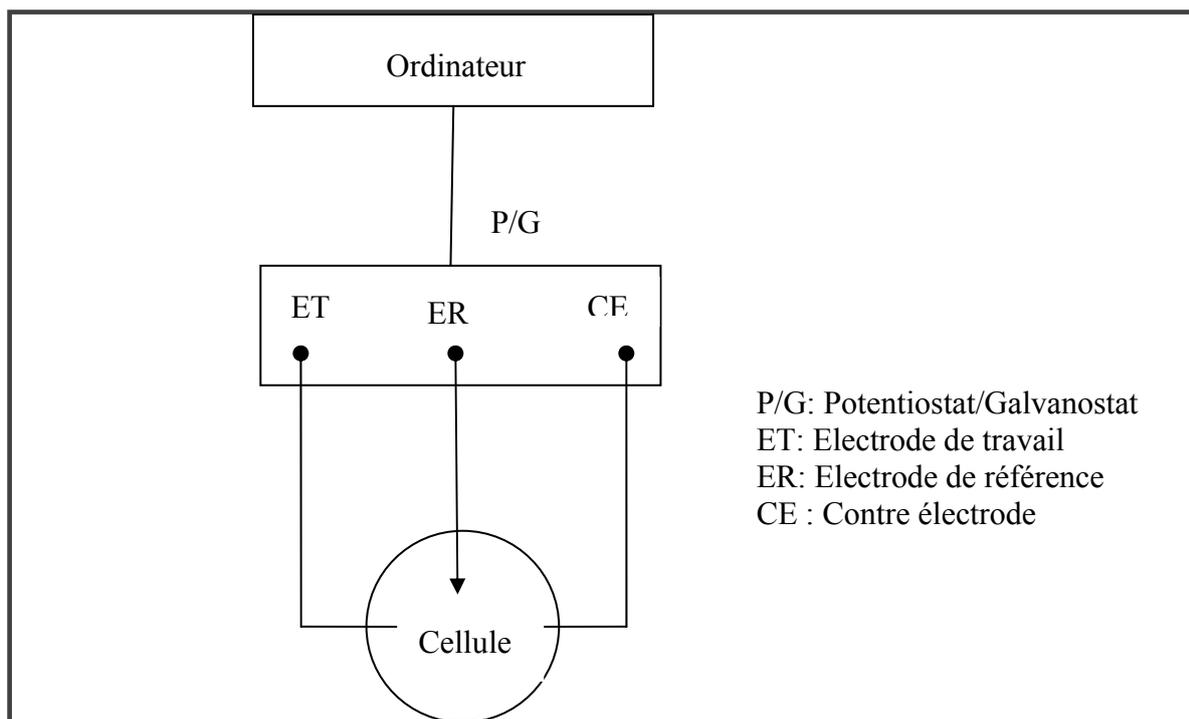


Figure 54. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques

b- Milieu électrolytique

La solution agressive est une solution aérée de chlorure de sodium à 3%, de pH initial égal à 5.7 et ajusté jusqu'à 7. Ce milieu est choisi car sa composition est proche de celle rencontrée dans les circuits de refroidissement.

En présence de l'inhibiteur, le pH est ajusté avec de la soude pour obtenir la valeur de 7. Le choix de ce pH n'est pas arbitraire, car lorsqu'on ajoute l'inhibiteur qui est un acide il fait diminuer le pH du milieu et l'acidité porte en général une certaine agressivité au milieu. Dans notre travail on cherche à mesurer l'efficacité des acides phosphoniques sans tenir compte de la diminution du pH que peut apporter ces inhibiteurs dans le milieu, sans oublier de mentionner que la dissociation du proton du groupement phosphonate est nécessaire pour l'inhibition de la corrosion par les acides phosphoniques.

V.1.2 Techniques électrochimique

Deux montages ont été utilisés pour les mesures électrochimiques; le premier est constitué d'un système potentiostat/galvanostat de type Tacussel PGP201 gouverné par un micro

ordinateur HP avec le logiciel Voltmaster. Le deuxième est constitué d'une unité électronique Autolab et un système analyseur réponse en fréquence (FRA) PGSTAT30 gouverné par un micro ordinateur.

V.2. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique de l'acier en milieu NaCl

V.2.1. Etude gravimétrique

Les mesures de la perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. L'efficacité inhibitrice calculée à partir de cette méthode est donnée par la relation:

$$E(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

Où W_0 et W représentent respectivement les valeurs de la perte de masse du fer après quatre jours d'immersion dans la solution NaCl 3% en absence et en présence de l'inhibiteur. Le tableau 7 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) calculées par gravimétrie pour différentes concentrations en ligand **7**.

Tableau 7. Évaluation des efficacités inhibitrices à partir des mesures gravimétriques pour l'acier dans NaCl 3% avec addition de la molécule 7 à différentes concentrations

Concentration en 7 (mol/L)	0	10^{-3}	5.10^{-4}	10^{-4}	5.10^{-5}
Efficacité inhibitrice (%)	-	95	90.1	75.64	60.85

L'analyse des résultats du tableau 7 montre clairement que la molécule **7** possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3%. Cette efficacité croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, ce qui est certainement dû à l'augmentation de la surface recouverte par les molécules de l'acide adsorbées.

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes d'inhibition mis en jeux et ne prends pas en compte le paramètre d'agitation. Donc ces résultats doivent être suivis par les mesures électrochimiques, qui elles, nous permettent d'avoir accès à la vitesse de réaction et aux différents paramètres physiques décrivant l'état du système.

V.2.2. Variation du potentiel libre de corrosion

Les courbes chronopotentiométriques $E_{(i=0)} = f(t)$ sont obtenues après trente minutes d'immersion.

La figure 55 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps pour différentes concentrations d'acide tétraphosphonique 7.

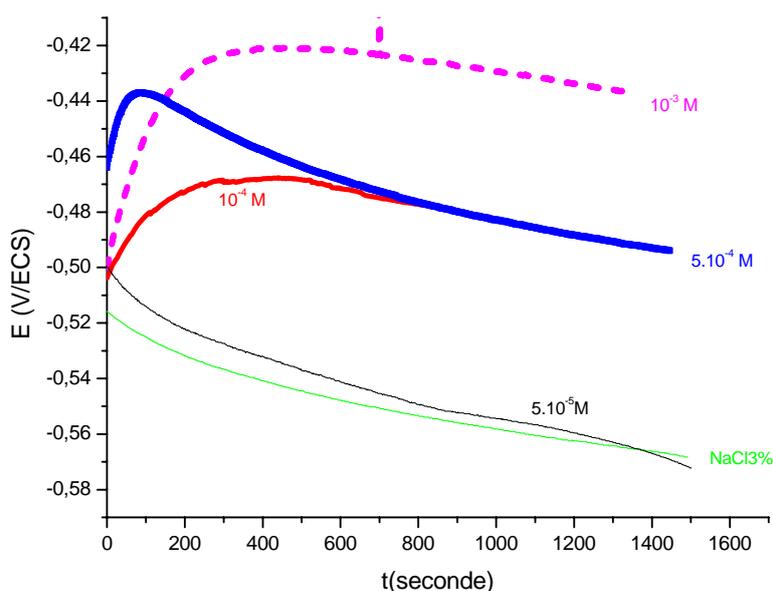


Figure 55. Évolution du potentiel d'abandon de l'acier dans NaCl 3% avec et sans l'acide 7 à température ambiante, vitesse de rotation 1000 tour/min

La connaissance de l'évolution du potentiel d'un métal dans une solution permet de prévoir sa tendance à se corroder. Même si les renseignements ne sont que qualitatifs, nous

pouvons observer des comportements très différents entre la solution à blanc et celle contenant la molécule à différentes concentrations.

Sans l'acide phosphonique, la courbe indique initialement un déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives. Ce fait est expliqué par la dégradation continue et la dissolution du métal. L'évolution du potentiel est généralement attribuée à la modification de l'état de surface de l'échantillon. Un état quasi-stationnaire est ensuite établi. Cette stabilisation peut être expliquée par un processus de blocage de la surface grâce aux produits de corrosion.

En présence de l'acide phosphonique, le potentiel de corrosion évolue vers les valeurs positives, cet anoblissement est d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. Un déplacement du potentiel vers le sens positif peut être associé à une accélération de la réaction de réduction (réaction cathodique), soit à une inhibition de la réaction d'oxydation (réaction anodique). À l'inverse, le déplacement du potentiel d'abandon dans le sens négatif peut correspondre soit à une accélération de la réaction d'oxydation, soit à une inhibition de la réaction de réduction. Cependant, il est généralement observé qu'une évolution du potentiel dans le sens positif correspond à la formation d'une couche protectrice, alors que le déplacement vers des valeurs négatives est souvent associé à la réorganisation de la couche superficielle dans une configuration moins résistante vis-à-vis de la corrosion. L'évolution des courbes chronopotentiométriques suggère la formation d'une couche protectrice due à l'adsorption du phosphonate.

Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon semblent montrer que la surface métallique est progressivement protégée dans le cas de la solution contenant l'inhibiteur, alors que pour la solution à blanc, la surface n'offre pas de résistance au phénomène de corrosion. Ces constatations restent qualitatives et doivent, par la suite, être confirmées par d'autres mesures.

V.2.3. Courbes de polarisation:

Le tracé des courbes de polarisation anodiques et cathodique en absence et en présence de l'acide 7 a été effectué en mode potentiostatique.

Les courbes obtenues sont donc tracées à une vitesse de balayage de 1 mV/s, en partant du potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs pour les branches cathodiques et vers

des potentiels plus positifs pour les branches anodiques. Avant toute manipulation, l'électrode est maintenue préalablement immergée une demi-heure au potentiel de corrosion pour faire tendre le système électrochimique vers un état stationnaire. Nous avons adopté cette procédure pour nous rapprocher le plus possible des conditions réelles de fonctionnement de l'électrode de l'acier et en prenant compte de l'effet des produits de corrosion. Les courbes de polarisation obtenues pour l'acier en présence de l'acide tétraphosphonique pour une vitesse d'agitation égale à 1000 tr/mn sont montrées sur la figure 56. A titre comparatif, les courbes sans la molécule **7** sont également présentées.

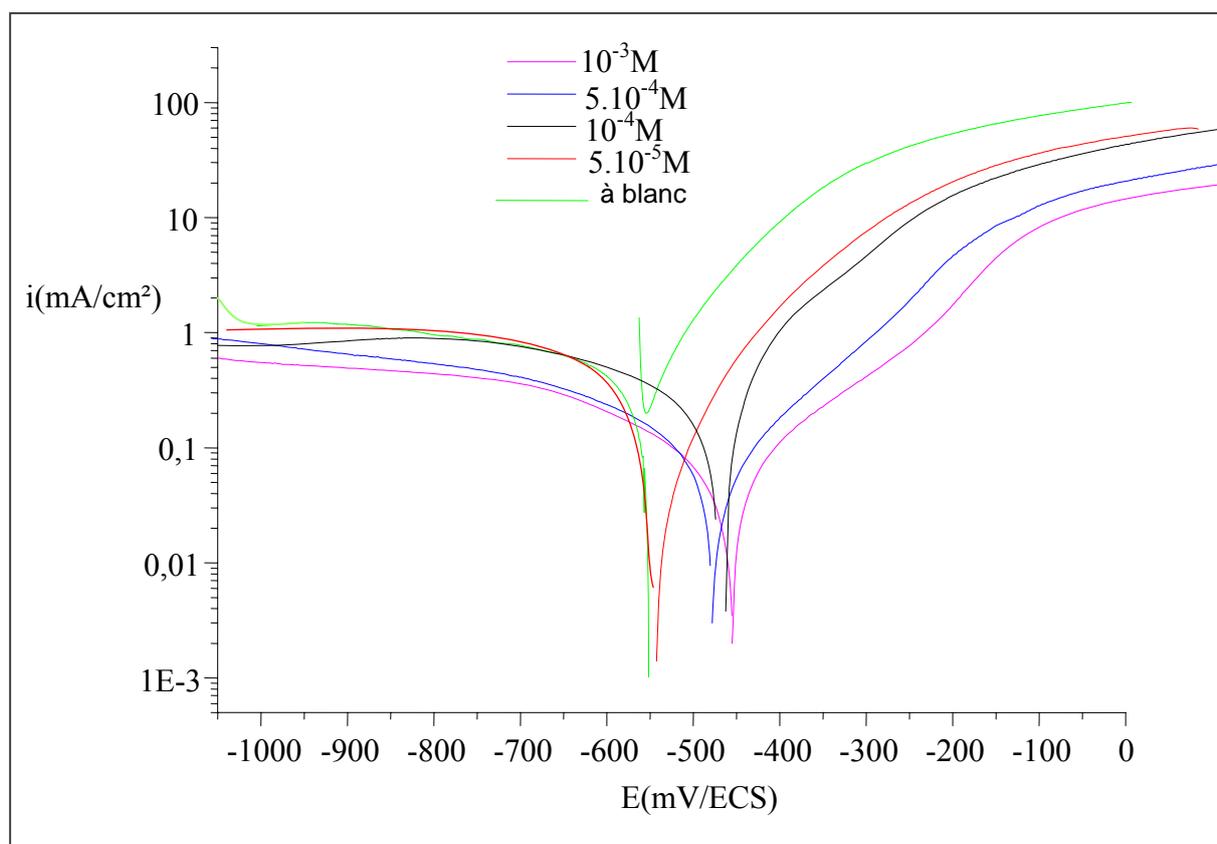
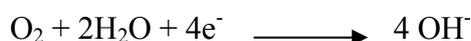
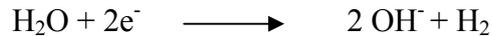


Figure 56 Courbes de polarisation obtenues après 30mn d'immersion au potentiel de corrosion en présence et en absence de la molécule **7**. Vitesse de rotation 1000 tr.mn⁻¹. Vitesse de balayage 1 mV/seconde

En absence de la molécule **7**, Nous constatons que la courbe cathodique fait apparaître un plateau de courant dans un large domaine de potentiel, de -600 à -1000 mV. Ce palier est attribuable à la réaction de réduction de l'oxygène:



A partir de -1000 mV, la densité de courant augmente de façon exponentielle. Cette élévation est liée à la réaction de réduction de l'eau selon la réaction:



La courbe anodique traduit la dissolution du métal selon la réaction:



L'ajout de l'inhibiteur induit une diminution importante du courant anodique. Aux fortes concentrations les courants cathodiques diminuent également. Nous remarquons aussi un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la surface recouverte par les molécules d'acide phosphonique adsorbées. Cette adsorption pouvant être le résultat de la formation d'un complexe fer-phosphonate [132]. Nous constatons également l'existence d'un palier de passivité entre -400 et -250mV notamment aux fortes concentrations, signe de la formation d'un film protecteur. Au-delà de -200 mV environ, on assiste à une augmentation du courant qui peut être expliqué par la désorption de l'inhibiteur [133].

Dans le domaine cathodique, l'ajout de l'inhibiteur influe très peu sur le courant partiel cathodique. Ces résultats indiquent que l'acide agit essentiellement sur la réaction anodique et peut être considéré comme inhibiteur anodique.

Pour les faibles concentrations en inhibiteur, on a remarqué le développement de la corrosion localisée. Ce comportement est observé habituellement pour les inhibiteurs anodiques et il s'intensifie dans des solutions contenant des ions agressifs comme les chlorures.

Les pouvoirs inhibiteurs peuvent être calculés à partir de la relation:

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100$$

Où i_0 et i correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Ces courants ont été déterminés par intersection des tangentes cathodiques et anodiques au niveau du potentiel de corrosion.

Tableau 8. i_{corr} et constantes de Tafel cathodiques et anodiques et taux de protection pour les différentes concentrations en inhibiteur dans une solution de NaCl 3%

Concentration en Z (mol.L ⁻¹)	I_{corr} (mA/cm ²)	b_a (mV/déc)	b_c (mV/déc)	E (%)
0	0.416	109	412	–
10^{-3}	0.051	130	185	87.74 %
5.10^{-4}	0.094	119	301	77.4 %
10^{-4}	0.176	83	230	57.69 %
5.10^{-5}	0.201	141	280	51.68 %

L'examen des valeurs des pentes anodiques et cathodiques reportées sur le tableau 8 montre une légère augmentation des pentes anodiques et une diminution des pentes cathodiques, signe d'une modification des processus anodiques et cathodiques en présence de l'inhibiteur.

V.2.4. Mesure d'impédance électrochimique

Afin d'approfondir notre étude nous avons fait appel à la méthode des impédances électrochimiques. Les mesures sont effectuées en mode potentiostatique, avec un signal sinusoïdale d'amplitude de 10mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 0.01Hz. Les diagrammes d'impédance en coordonnées de Nyquist et de Bode sont représentés dans les figures 57, et 58 respectivement.

En présence de l'acide tétraphosphonique, nous constatons une augmentation de l'impédance totale signe de l'inhibition de la corrosion. Les diagrammes d'impédance sont caractérisés par une seule boucle capacitive. Le diamètre de celle-ci augmente avec la concentration en acide ajoutée; la résistance de polarisation, définie par la limite basse fréquence des diagrammes d'impédance augmente aussi. Cela traduit une diminution de la vitesse de corrosion lorsque le film protecteur a une épaisseur et une morphologie adéquate.

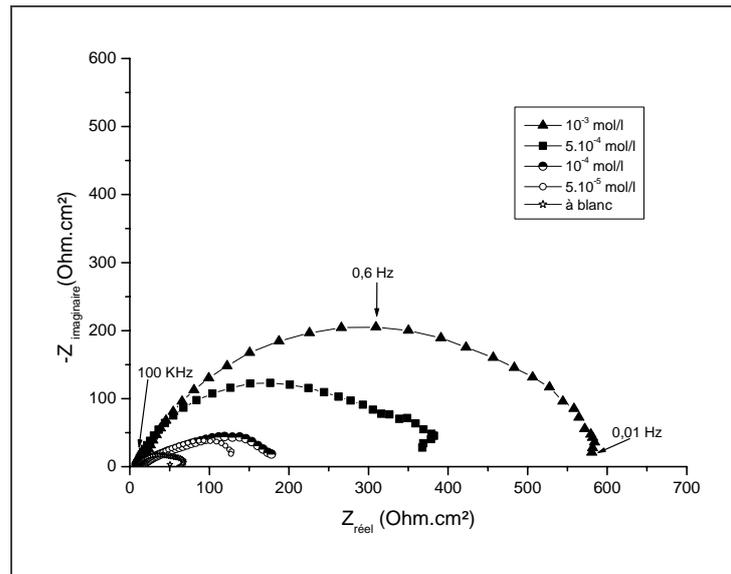


Figure 57. Tracés d'impédance électrochimiques de l'acier en présence de l'acide 7 à différentes concentrations

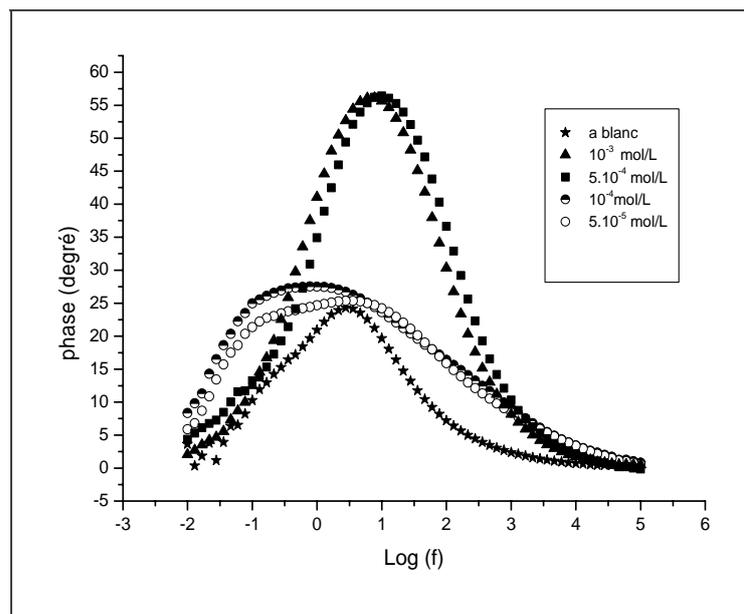


Figure 58. Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Bode.

Comme on peut le constater sur les courbes de Bode (figure (58)) une seule constante de temps due à la capacité d'interface est mise en évidence notamment aux fortes concentrations. Dans ces conditions, les valeurs de la phase demeurent très élevées dans un large domaine de fréquence. Ce qui indique la formation d'un film uniforme et protecteur sur la surface de fer. On constate que la courbe se déplace vers la droite ce qui traduit le fait qu'en présence de

l'inhibiteur l'influence de la fréquence sur l'angle de la phase aux hautes fréquences diminue. Un résultat semblable a été constaté par KALMAN [134].

L'évolution des valeurs (tableau 9) de la résistance de polarisation en fonction de la concentration en acide tétraphosphonique montre que la molécule a un effet inhibiteur de la corrosion, puisque pour toutes les concentrations, la valeur de la résistance de polarisation est supérieure à celle de la solution à blanc. Les valeurs de n sont nettement inférieures à 1 et rendent compte de la forme très aplatie des diagrammes d'impédance. Les valeurs de C_{dl} sont faibles en présence de l'inhibiteur et sont en accord avec la présence d'un film protecteur sur la surface du métal formé par le phosphonate.

Tableau 9. Différentes valeurs caractéristiques déduites par ajustement des paramètres du circuit équivalent

Concentration en Z (mol/L)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	n	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	$E(\%)$
0	7.82	82	0.65	349.48	-
10^{-3}	12.66	566.44	0.78	43.87	85.52
5.10^{-4}	12	372.4	0.77	63.77	77.98
10^{-4}	11.4	226.5	0.44	131.63	63.79
5.10^{-5}	7.84	196	0.43	223.97	58.16

La valeur faible de la résistance de l'électrolyte dans NaCl 3% exempte d'inhibiteur, est liée à l'apport d'ion Fe^{2+} en solution résultant de la dissolution métallique. Cette valeur qui augmente en présence de l'acide Z , est directement liée à l'augmentation de la résistance de polarisation, indiquant que si la résistance de polarisation augmente, le phénomène de corrosion est moins important et la quantité d'ions Fe^{2+} qui passe en solution, plus faible.

V.3. Composition et caractérisation de la surface

V.3.1. Caractérisation par le MEB

L'appareil de microscope électronique à balayage utilisé est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDAX). Cet appareil nous permet, par la même occasion, de faire une analyse qualitative par rayons X des divers éléments présents dans l'échantillon.

Des plaques en acier de dimensions (2×1) cm² ont été immergées dans les solutions agressives avec et exemptes d'inhibiteurs pour différents temps d'immersion, des images ont ensuite été prises ainsi que leur microanalyse à l'aide d'un microscope de type FEI QUANTA commandé par un micro-ordinateur.

L'état de surface de la plaque de fer après opération du polissage aux papiers abrasifs à grosseur de grains dégressifs ainsi que sa composition sont présentés sur la figure 59. L'analyse de cette surface par microscopie électronique à balayage montre uniquement les rayures de polissage mécanique.

Après avoir pris connaissance de la morphologie de la plaque de fer exempte de toute forme d'attaque de corrosion, nous avons examiné l'état de surface des plaques ayant séjourné dans le milieu agressif en absence et en présence de l'inhibiteur pour différents temps d'immersion.

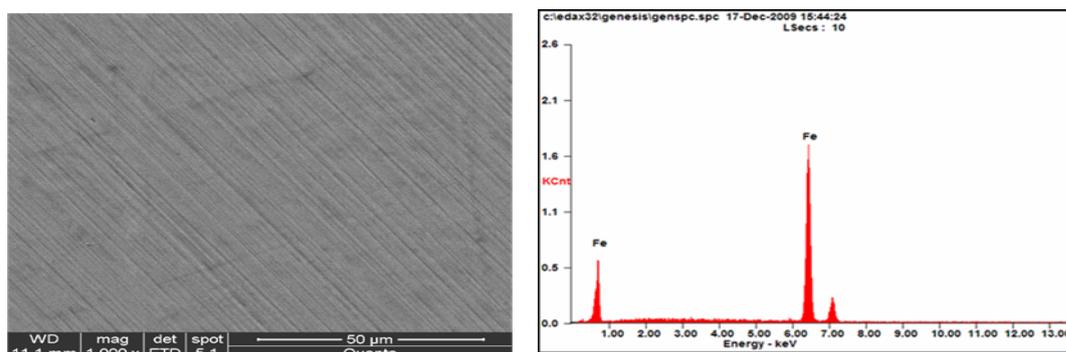


Figure 59 Etat de la surface et la composition d'une plaque de fer observée par le MEB avant manipulation.

Les figures 60 et 61 montrent les photographies de la surface des plaques en fer après une journée (Fig.60) et quatre jours (Fig.61) d'immersion dans la solution NaCl 3% exempte et avec la molécule 7 à la concentration 5.10^{-4} mol/L.

Les figures 60a et 61a montrent la morphologie de la couche de produits de corrosion formée après une journée et quatre jours d'immersion dans la solution de NaCl 3% .On peut observer sur la surface des taches noires correspondant aux piqûres de corrosion, ainsi que des zones grises et blanches qu'elles, correspondent aux pellicules d'oxydes de fer. En l'absence d'inhibiteur, la couche d'oxyde développée sur la surface du fer n'est pas homogène présentant un dépôt filamenteux. L'analyse EDX réalisée sur cette zone révèle la

présence d'oxygène et de fer (figure 61c₁). Ceci doit correspondre vraisemblablement à la structure d'un composé d'oxyde/hydroxyde de fer.

Les figures 60b et 61b montrent la morphologie de la couche formée après une journée et quatre jours d'immersion dans la solution contenant $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de l'acide 7. La surface est recouverte d'un film inhibiteur sous forme d'un gel dense et continu.

L'analyse EDX réalisée en différentes zones révèle la présence de carbone, de phosphore, du fer, et de l'oxygène et de chlorure de sodium (fig. 61c₂). La présence du phosphore et du carbone est témoins de la présence de la molécule sur la surface du métal. La présence de NaCl laisse penser que le film inhibiteur bloque l'attaque par les ions chlorures. La présence d'oxygène et de fer suggère la présence d'oxyde/hydroxyde de fer. Sur la contribution des oxydes-hydroxydes de fer dans la construction du film inhibiteur et confortent l'hypothèse de la formation d'un complexe entre les ions Fe^{2+} et de l'acide tétraphosphonique.

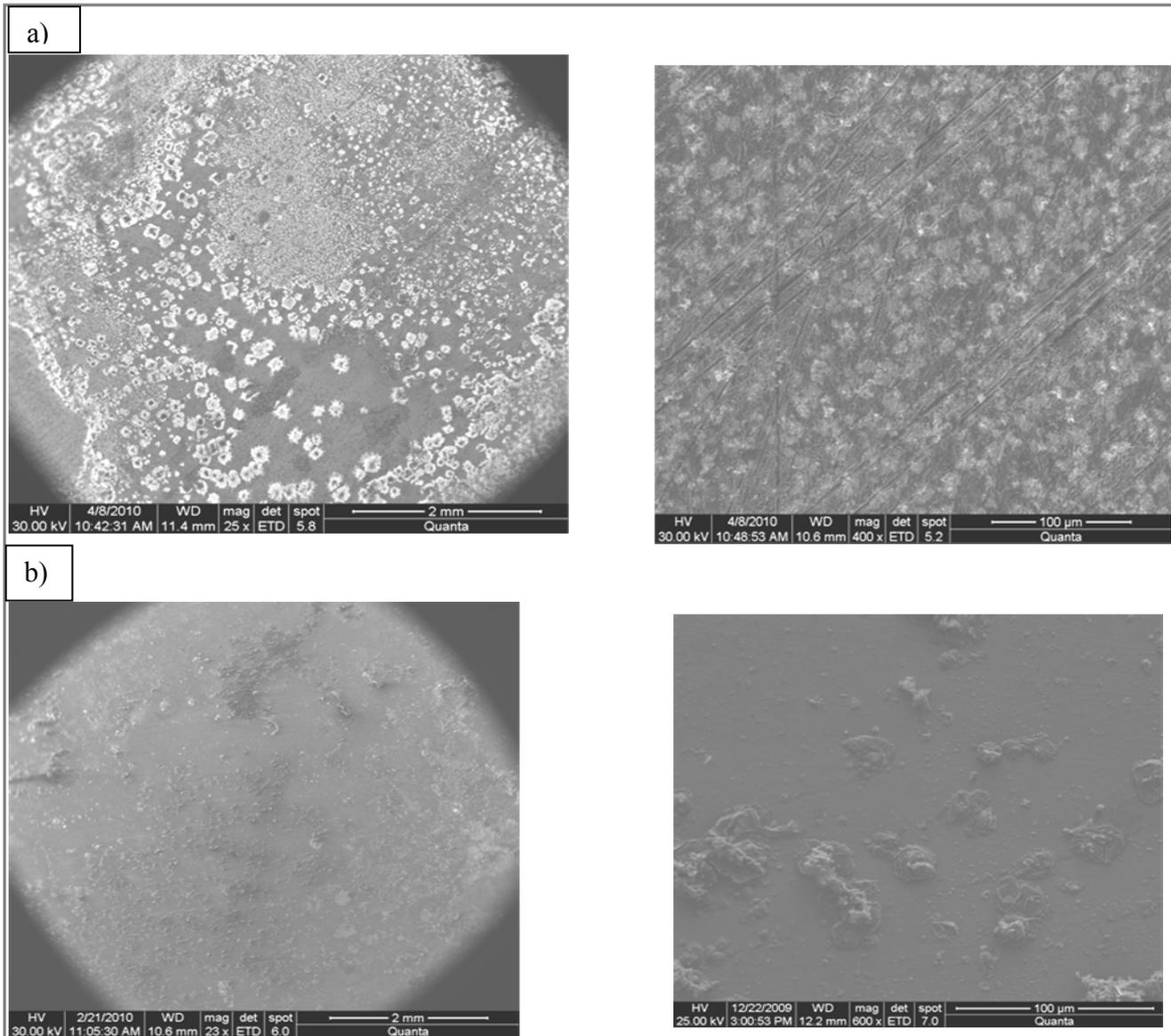


Figure 60. *Etat de la surface des plaques de fer observée par le MEB après une journée d'immersion dans NaCl 3% sans inhibiteur (a) et avec inhibiteur $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L (b).*

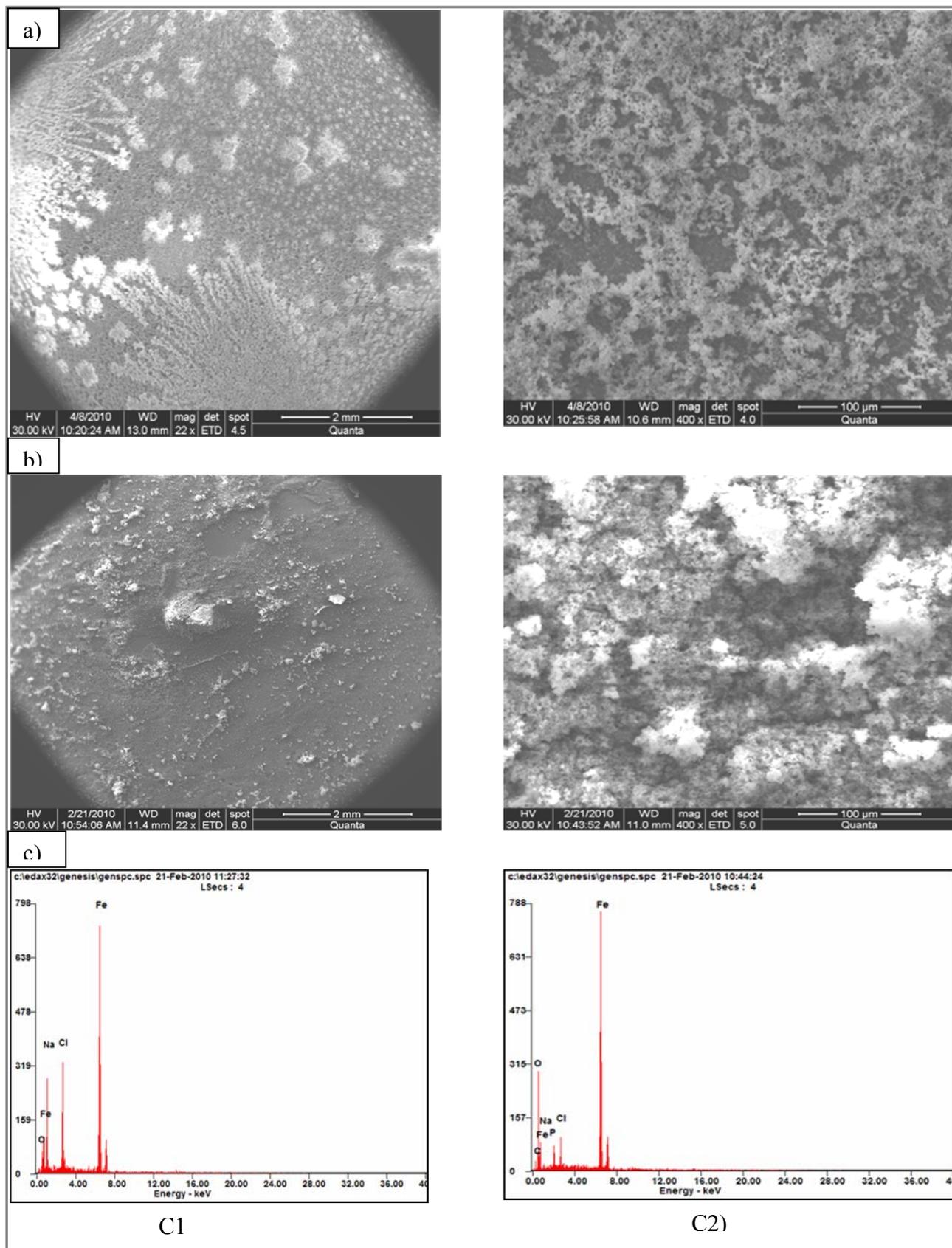


Figure 61. *Etat de la surface des plaques de fer observée par le MEB après quatre jours d'immersion dans NaCl 3% sans inhibiteur (a) et avec inhibiteur 5.10^{-4} mol/L (b) et les spectres EDX correspondants (c1) sans inhibiteur et (c2) avec inhibiteur*

V.3.2. Diffraction des rayons X

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type «Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical θ - θ ». Il est doté d'un tube à anticathode de Cu, un PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatter Slit) et une plateforme Spinner. La tension utilisée est de 45 kV et le courant est de 30mA.

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur une plaque de fer immergée dans NaCl 3% pendant 72 heures en absence et en présence de l'acide tétraphosphonique 7 sont respectivement présentés sur les figures 62 et 63.

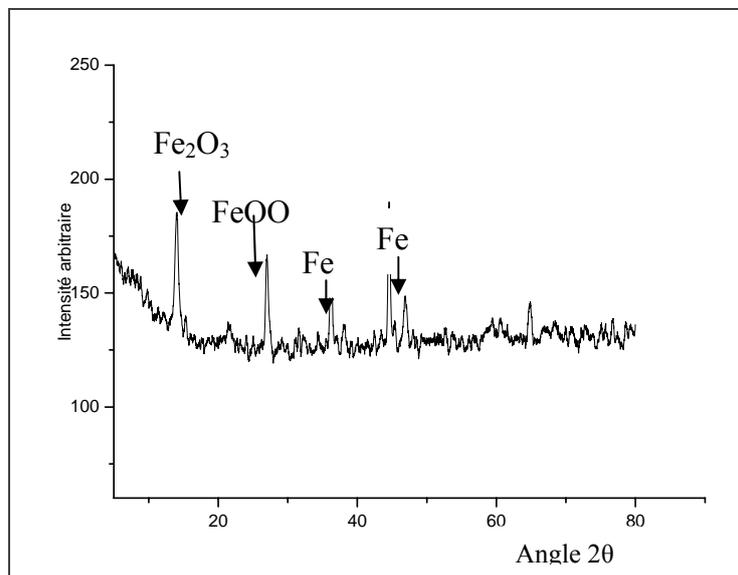


Figure 62: Diagramme DRX d'une plaque en fer immergée dans NaCl 3%.

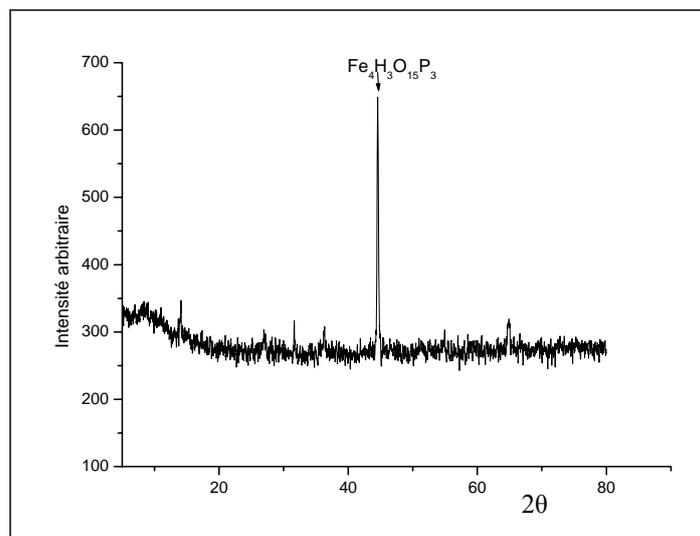


Figure 63: Diagramme DRX d'une plaque en fer immergée dans NaCl 3% en présence de 7

Sans inhibiteur (fig. 62), Le diagramme des rayons X obtenu comporte des raies de diffraction correspondant à chaque forme cristallisée des composés du fer. Les pics aux angles 2θ égale à $36,29$ et $44,5^\circ$ sont caractéristiques du fer, et les pics observés à 14° et 27° montrent que le dépôt est constitué de la magnémité (Fe_2O_3) et de lépidocrocite (FeOOH) respectivement.

En présence de l'inhibiteur (fig. 63), on constate une diminution de la cristallinité du dépôt, cela est probablement signe que le film formé est fin. Néanmoins, il y'a apparition d'un pic à l'angle 2θ égale à $44,5^\circ$ attribué à un composé de forme $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$. Ce qui indique l'incorporation du composé aux produits de corrosion.

V.3.3. Caractérisation par l'infrarouge

On peut étudier la nature et l'arrangement des molécules d'inhibiteurs à la surface du métal grâce à la spectroscopie infrarouge. Ainsi les spectres obtenus donnent des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de la molécule d'inhibiteurs.

Les spectres infrarouges sont obtenus pour la poudre de la molécule pure et pour le film des produits de corrosion gratté après séjours dans la solution agressive. Les plaques en fer de $(2 \times 1) \text{ cm}^2$, ont été immergé dans la solution de NaCl 3% contenant $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Après 24 heures, les échantillons ont été séchés et le film gratté a été mélangé avec KBr et préparé sous forme de pastille. L'analyse infrarouge est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de type IR AFFINITY SHIMADZU.

Le spectre infrarouge du film gratté pour un temps d'immersion égale à trois jours est représenté sur la figure 65. Le spectre de la molécule **7** pur a été également enregistré (fig. 64). Celui-ci présente les bandes de vibration caractérisant la fonction du phosphore. Ainsi deux bandes sont observées à 1652 cm^{-1} et à 1218 cm^{-1} caractérisant respectivement les fonctions P-OH et P=O; Les bandes de vibrations observées à 1106 , 930 et 994 cm^{-1} caractérisent la fonction P-OH.

Le spectre obtenu pour le film formé sur le fer n'est pas très différent de celui d la molécule pure (fig. 65). On remarque cependant la disparition du pic correspondant à la liaison P=O et l'apparition d'un nouveau pic à 1014 cm^{-1} attribuable à la liaison P-O-Fe [98]. Ceci suggère le transfert du doublet de la liaison P=O vers les ions Fe^{+2} et Fe^{+3} , conduisant à la formation de complexe à la surface métallique [135, 136].

Nous observons également que les bandes caractéristiques des liaisons P-OH sont déplacées de 1652 à 1755 et 1641 cm^{-1} .

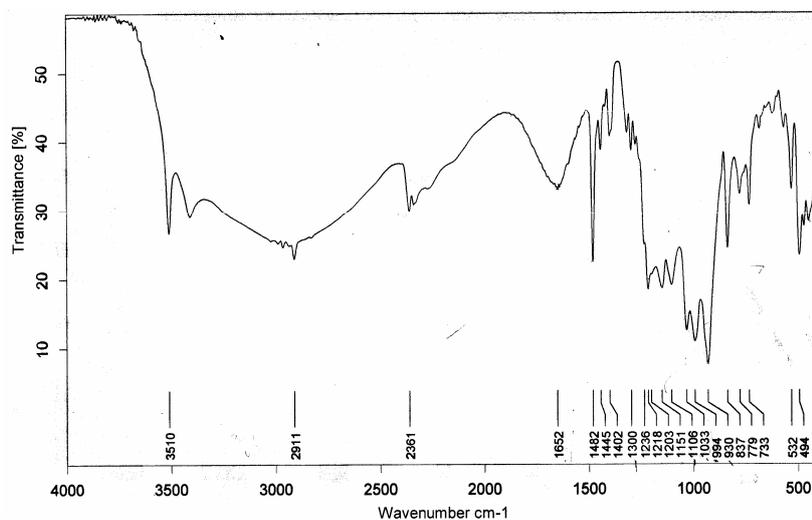


Figure 64. Spectre infrarouge de la molécule 7 pur.

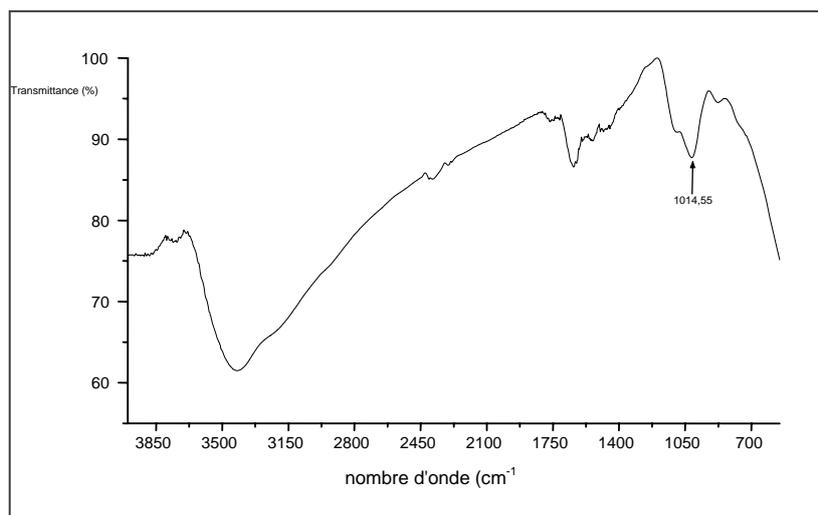


Figure 65. Spectre infrarouge du film gratté

V.4.Conclusion

Les premières approches de l'étude de l'inhibition à la corrosion du chélatant 7 ont été très encourageantes. Cette molécule possède de bonnes propriétés inhibitrices de l'acier dans NaCl 3%. L'étude gravimétrique a révélé une inhibition assez importante de la corrosion qui atteint 95% pour la plus forte concentration considérée (10^{-3} mol/l). Le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de la molécule. Les résultats obtenus à

partir des courbes de polarisation indiquent que cette molécule est un inhibiteur anodique ce qui est en bon accord avec les résultats obtenu par impédance.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé avec succès quatre nouveaux ligands dérivés des phosphonates:

- l'acide {Méthylènebis [(2-hydroxy-5,1,3-phenylène) bisméthylène]} tétraphosphonique **7**
- l'acide {5[4-hydroxy-3,5bis(phosphonométhyl)benzyl]-2-hydroxybenzyl} phosphonique **8**
- l'acide {[2-hydroxy-5(4-hydroxybenzyl)-1,3-phenylene]bis(méthylène)} bisphosphonique **9**
- l'acide {Méthylènebis [(2-hydroxy-5, 1-phenylene) méthylène]} Bis phosphonique **10**

Ces molécules sont purifiées par HPLC en utilisant une colonne préparative C₁₈. Le pic du produit **7** est apparu à un temps de rétention de 50 à 70 min avec un débit de 4ml/min et une absorbance maximale UV à 280nm. Le produit est obtenu avec un rendement de 76%.

Le pic du produit **8** est apparu à un temps de rétention de 68 à 98min avec un rendement de 64% par contre les produits **9** et **10** sont apparus à des temps de rétention maximum de 98 à 126 min et 127 à 140 min avec des rendements de 65% et 25% respectivement.

La structure de ces ligands est confirmée par les différentes techniques d'analyse (¹H, ¹³C et ³¹P RMN, MS, IR).

Nous avons étudié le pouvoir acide et complexant de ces ligands vis-à-vis des cations Cu²⁺ et Fe³⁺ en solution aqueuse par potentiométrie à 25°C et force ionique constante maintenue égale à 0.1mole/l par NaClO₄. Les courbes de titrage pH-métrique ont été interprétées par le programme SUPERQUAD. La complexation a été caractérisée par la nature des complexes formés et leurs constantes globales apparentes de stabilité β_{xyz} relatives aux équilibres $xM^{m+} + yL^{n-} + zH^+ \rightleftharpoons M_xL_yH_z^{(xm-yn+z)+}$ (m=2 ou 3, n=6, 8 et 10). Les courbes de distribution des espèces ont été déterminées par le programme HATAFAL.

Les résultats des propriétés acides des ligands montrent que ces ligands ont un pouvoir acide élevé par rapport à ceux déterminés par Chafaa et al [26]. En effet on a déterminé dix, huit et six constantes d'acidité pour les ligands **7**, **8** et **9** respectivement. Il ressort que le pouvoir acide suit la séquence suivante: **7** > **8** > **9**.

En plus les résultats de la complexation montrent que ces chélatants ont une affinité très élevée de former avec les cations Cu²⁺ et Fe³⁺ des complexes en milieu très acide (0 ≤ pH ≤ 5) Avec le chélatant 7, les complexes [FeL(7)H₇]; [CuL(7)H₆]²⁻ sont obtenus avec une abondance de 95% à des pH = 1.8 et 2.7 respectivement. Nous avons déterminé dix constantes de stabilité pour le système H₁₀L(7)/Fe et neuf pour le système H₁₀L(7)/Cu. Par contre le

chélatant H₈L(8) forme six complexes avec le fer et quatre avec le cuivre. Enfin, cinq constantes de stabilité sont calculées le système H₆L(9)/Fe et quatre pour H₆L(9)/Cu. Les solutions de tous les chélatants en présence des cations sont exemptes de précipités solides au milieu acide et basique.

L'un des résultats le plus important de cette étude est l'affinité de ces nouveaux chélatants à former des complexes de stabilité élevée d'où l'intérêt pratique de ces chélatants en particulier et des phosphonates d'une manière générale dans le traitement des rejets industriels notamment ceux contenant des métaux lourds.

L'étude électrochimique menée par voltampérométrie cyclique du chélatant 7 a montré que c'est une espèce électroactive ayant la propriété de former des complexes avec le cuivre à pH initial.

Les premières approches de l'étude de l'inhibition contre la corrosion du chélatant 7 ont été très encourageantes. Cette molécule possède de bonnes propriétés inhibitrices de l'acier dans NaCl 3%.

L'étude gravimétrique a révélé une inhibition assez importante de la corrosion qui atteint 95% pour la plus forte concentration considérée (10^{-3} mol/l).

L'étude par polarisation potentiodynamique et l'exploitation des droites de Tafel ont mis en évidence l'effet inhibiteur du composé organique (87%). L'inhibiteur étudié est un inhibiteur plutôt anodique, bloquant la dissolution métallique et influant peu sur la réduction de l'oxygène dissous en solution. Il forme une couche sur à la surface du matériau qui incorpore les oxydes-hydroxydes de fer issus de la corrosion du métal.

L'étude du mécanisme d'inhibition par la méthode des impédances électrochimique mesurées au potentiel de corrosion, nous a permis de confirmer l'effet inhibiteur du composé organique, en effet une augmentation importante de l'impédance totale, suivie de la diminution de la capacité de double couche sont signe de l'adsorption de l'acide tétraphosphonique 7 à la surface de l'électrode.

La caractérisation par le MEB couplé avec l' EDX, a permis de mettre en évidence la formation d'un film organique dense et continue incorporant les produits de corrosion sur la surface du fer. La spectroscopie infrarouge a permis de confirmer la formation d'une liaison de type P-O...Fe.

En perspective nous envisageons de poursuivre ce travail dans le cadre de l'inhibition des processus de corrosion et d'entartrage. Nous envisageons également la synthèse d'autres molécules de la famille des phosphonates.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Michaelis, T. Becker, Ueber die Constitution der phosphorigen Säure, *Chem. Ber.* **1897**, *30*, 1003.
- [2] A. Michaelis, R. Kaehne, Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder O-Phosphine, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 1048.
- [3] A. E. Arbuzov, Synthesis of phosphonates by nucleophilic substitution at phosphorus: The SN P(V)Reaction, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1910**, *42*, 395.
- [4] A. E. Arbuzov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *38*, 687.
- [5] G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, *John Wiley & Sons, New York* **1950**.
- [6] G. M. Kosolapoff, The synthesis of phosphonic and phosphinic acids, in Organic Reactions, Adams, R., Ed., *John Wiley & Sons, New York* **1951**, *6*, 273.
- [7] V. A. Shokol, B. N. Kozhushko, *Usp. Khim* **1985**, *54*, 162.
- [8] V. S. D. A. Abramov, *Nauk SSSR* **1954**, *95*, 991.
- [9] F. Ramirez, A. V. Patwardhan, S. R. Heller, Reaction of Triaminophosphines with Oxomalonic Esters, Vicinal Triketones, and o-Quinones. Triaminoxophosphonium Dipolar Ions, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 514.
- [10] F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, Reaction of trialkyl phosphites with aromatic aldehydes: Carbon single bond carbon condensations from the reaction of p-nitrobenzaldehyde and o-nitrobenzaldehyde with trialkyl phosphites—new routes to glycol phosphates, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2067.
- [11] A. N. Pudovik, B. A. Arbuzov, *Zh. Obshch Khim SSSR* **1951**, *21*, 382.
- [12] R. P. Carter, M. M. Crutchfield, R. R. Irani, Nitrilotri(methylenephosphonic acid) N-Oxide and Nitrilotriacetic Acid N-Oxide: Acidity and Complexing of calcium and Magnesium Ions, *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 943.
- [13] K. Moedritzer, R. R. Irani, The direct synthesis of α -Amino methylphosphonic Acids. Mannich-type Reactions with Ortho phosphorous Acid, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1603.
- [14] K. S. Rajan, I. Murase, A. E. Martell, New Multidentate Ligands. VII. Ethylenediamine - N,N'-diacetic-N,N'-di(methylenephosphonic) Acid, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *30*, 4408.
- [15] L. I. Tikhonova, Complexation Formation by 2,2'-Diamino-diethyl Ether-N,N,N',N'-tetramethylphosphonic Acid with Various Alkaline Earth and rare Earth Elements, *Russ. J. Inorg. Chem* **1969**, *14*, 1245.

- [16] N. Ockerbloom, A. E. Martell, Chelating Tendencies of Aminomethylenephosphonic-N,N-diacetic Acid, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2351.
- [17] G. Schwarzenbach, H. Ackerman, P. Ruckstuhl, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *34*, 1492.
- [18] G. Chaberek, A. E. Martell, Stability of Metal Chelates. IV. N,N'-Ethylenediaminediacetic Acid and N,N'-Ethylenediaminediacetic-N,N'-dipropionic Acid, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *87*, 1965.
- [19] F. L. Eplattener, I. Murase, A. E. Martell, New Multidentate Ligands. VI. Chelating Tendencies of N,N'-Di(2-hydroxybenzyl)ethylenediamine-N,N'-diacetic Acid, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 837.
- [20] R. J. Motekaitis, I. Murase, A. E. Martell, New multidentate ligands-XI Synthesis and chelating tendencies of ethylenediamine-N,N'-di(methylenephosphonic) acid, ethylenediamine-N,N,N',N'-tetra(methylenephosphonic) acid and ethylenediamine-N,N'-di(methylenephosphonic) acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 3353.
- [21] S. Lacour, V. Deluchat, J. C. Bollinger, B. Serpaud, Complexation of trivalent cations (Al(III), Cr(III), Fe(III)) with two phosphonic acids in the pH range of fresh waters, *Talanta* **1998**, *46*, 999.
- [22] V. Bohmer, W. Vogt, S. Chafaa, J. Meullemeestre, M. J. Schwing, F. Vierling, 7-(o-Hydroxyphenyl)methylphosphonic acids: Synthesis and Potentiometric Determinations of their pKa Values, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 139.
- [23] W. Vogt, Seminar on new separation chemistry techniques for radioactive waste and other applications, **1990**, Rome, 16-18 mai.
- [24] S. Chafaa, Ph. D. thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (France), **1993**.
- [25] M.-J. Schwing-Weill, S. Chafaa, J. Meullemeestre, F. Vierling, Cation complexation by (o-hydroxyphenyl)methylphosphonic acids. Part 1. Complexation of Ni²⁺ and Zn²⁺. *Journal of Chemical Research, Synopses* **1995**, *6*, 258.
- [26] S. Chafaa, J. Meullemeestre, M. J. Schwing, F. Vierling, V. Bohmer, (o-Hydroxyphenyl)methylphosphonic acids: spectrophotometric determination of their pKa values and of the deprotonation sequence., *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1425.
- [27] F. Benghanem, S. Chafaa, G. Bouet, M. A. Khan, Potentiometric Studies of 4-Mono(dihydroxyphosphonyl)Methyl 4-Methyl phenol complexes with cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) and Cadmium(II), *Phosphorous, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **2001**, *170*, 159.

- [28] F. Benghanem, Thèse de doctorat, université farhat abbas Sétif, **2004**.
- [29] E. Bentouhami, G. Bouet, M. A. Khan, A comparaison of the acidity and the complexing ability of (o-hydroxyphenyl) bis - and (o-hydroxyphyl) mono-methylenephosphonic acids towards lanthanide(III) ions, *Talanta* **2002**, 57, 545.
- [30] E. Bentouhami, G. Bouet, M. A. Khan, Acidity and complexation of (o-Hydroxyphenyl) mono-methylenephosphonic acids towards lanthanide (III) ions, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **2003**, 178, 901.
- [31] E. Bentouhami, Thèse de Doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg, **1997**.
- [32] E. Bentouhami, G. M. Bouet, M.-J. Schwing, M. A. Khan, Potentiometric and UV-Visible Spectrophotometric Studies of the Stability of Thorium(IV) Complexes with (o-Hydroxyphenyl) Mono-and Di-Methylenephosphonic Acids, *J. Solution Chem.* **2006**, 35, 889.
- [33] X.-m. Gan, I. Binyamin, S. Pailloux, E. N. Duesler, R. T. Paine, Formation of a layered framework structure based upon 4-methyl-2,6-bis(methylphosphonic acid) phenol, *The Royal Society of Chemistry Dalton Trans.* **2006**, 3912.
- [34] R. T. Paine, Y.-C. Tan, X.-M. Gan, Synthesis and Coordination Chemistry of 2,6-Bis(diphenylphosphinomethyl)phenol P,P'-Dioxides, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 7009.
- [35] K. Kothari, G. Samuel, S. Banerjee, P. R. Unni, H. D. Sarma, P. R. Chaudhari, T. P. Unnikrishnan, M. R. A. Pillai, 186Re-1,4,8,11-tetraaza cyclotetradecyl-1,4,8,11-tetramethylene phosphonic acid: a novel agent for possible use in metastatic bone-pain palliation, *Nuclear Medicine and Biology* **2001**, 28, 709.
- [36] T. Das, S. Chakraborty, P. R. Unni, S. Banerjee, G. Samuel, H. D. Sarma, M. Venkatesh, M. R. A. Pillai, ¹⁷⁷Lu-labeled cyclic polyaminophosphonates as potential agents for bone pain palliation, *Applied Radiation and Isotopes* **2002**, 57, 177.
- [37] M. A. Majali, A. R. Mathakar, H. H. Shimpi, S. Banerjee, G. Samuela, Studies on the preparation and stability of samarium-153 propylene diamine tetramethylene phosphonate (PDTMP) complex as a bone seeker, *Applied Radiation and Isotopes* **2000**, 53, 987.
- [38] S. Banerjee, G. Samuel, K. Kothari, P. R. Unni, H. D. Sarma, M. R. A. Pillai, Tc-99m and Re-186 complexes of tetraphosphonate ligands and their biodistribution pattern in animal models,, *Nuclear Medicine and Biology* **2001**, 28, 205.

- [39] B. Boutevin, Y. Hervaud, A. Boulahna, E.-M. E. Hadrami, Synthesis of phosphonated styrenic copolymers and their modifications, *Polym. Int* **2002**, *51*, 450.
- [40] S. Zheng, S. Barlow, T. C. Parker, S. R. Marder, A convenient method for the synthesis of electron-rich phosphonates, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7989.
- [41] E. Gumienna-Kontecka, J. Jezierska, M. Lecouvey, Y. Leroux, H. Kozłowski, Bisphosphonate chelating agents Coordination ability of 1-phenyl-1-hydroxymethylene isphosphonate towards Cu^{2+} ions, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *89*, 13.
- [42] B. Kurzak, A. Kamecka, K. Kurzak, J. Jezierska, P. Kafarski, Potentiometric and spectroscopic studies of the copper(II) complexes with some aminodiphosphonic acids in aqueous solution, *Polyhedron* **1998**, *17*, 4403.
- [43] B. Kurzak, A. Kamecka, K. Kurzak, J. Jezierska, P. Kafarski, Potentiometric and spectroscopic studies of the cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) complexes with some aminodiphosphonic acids in aqueous solution, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2083.
- [44] E. Matczak-Jon, B. Kurzak, A. Kamecka, P. Kafarski, Interactions of zinc(II), magnesium(II) and calcium(II) with aminomethane-1,1-diphosphonic acids in aqueous solutions, *Polyhedron* **2002**, *21*, 321.
- [45] E. Matczak-Jon, B. Kurzak, P. Kafarski, A. Wozna, Coordination abilities of piperidyl-methane-1,1-diphosphonic acids towards zinc(II), magnesium(II) and calcium(II): Potentiometric and NMR studies, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1155.
- [46] S. W. A. Bligh, N. Choi, C. F. G. C. Geraldes, S. Knoke, M. McPartlin, M. J. Sangane, T. Woodroffe, A novel hexaaza macrocycle with methylenephosphonate pendant arm: a potential useful chelate for biomedical applications, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4119.
- [47] S. W. A. Bligh, N. Choi, S. Failla, P. Finocchiaro, A. Il'yasov, M. Libertini, C. McGrath, M. McPartlin, T. M. Woodroffe, First Structural Characterisation of an Amino phosphonate Monoester Metal Complex, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3333.
- [48] S. W. A. Bligh, N. Choi, H. R. Hudson, C. M. McGrath, M. McPartlin, Synthesis of the First Lanthanide Complexes of Dialkyl α -Hydroxy iminophosphonates; Ambivalent Ligand Bonding in the Pr^{III} and Nd^{III} Complexes of Diisopropyl α -Hydroxyimino-propylphosphonate (L^1), $[\text{PrL}^1_3\text{Cl}_3]$ and $[\text{NdL}^1_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2335.

- [49] S. W. A. Bligh, N. Choi, C. M. McGrath, M. McPartlina, T. M. Woodroffea, Synthesis and structural properties of metal complexes of dialkyl α -hydroxyiminophosphonates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2587.
- [50] S. Bouhsina, P. Buglyo, E. A. Aad, A. Aboukais, T. Kiss, Formation of oligonuclear complexes between copper(II) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 305.
- [51] L. Chruscinski, P. Mlynarz, K. Malinowska, J. Ochocki, B. Boduszek, H. Kozlowski, Methylphosphonate, hydroxymethylphosphonate and aminomethylphosphonate ligands containing pyridine, pyrazole or imidazole side chains: the coordination abilities towards Cu(II) ions, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 303, 47.
- [52] P. Panwar, S. Singh, N. Kumar, H. Rawat, A. K. Mishra Synthesis, characterization, and in vivo skeletal localization of a new ^{99m}Tc -based multidentate phosphonate chelate: 5-Amino-1,3-bis(ethylamine-(N,N dimethyl diphosphonic acid) acetamido) benzene, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, 15, 1138.
- [53] M. Kirihata, S. Kawahara, I. Ichimoto, H. Ueda, An Effective Synthesis of (\pm)-(E)-2-Amino-5-phosphono-3-pentenoic Acid by Palladium(II)-assisted Migration of the Double Bond, *Agric. Biol. Chem.* **1990**, 54, 753.
- [54] B. C. Barja, J. Herszage, M. d. S. Afonso, Iron(III)-phosphonate complexes, *Polyhedron* **2001**, 20, 1821.
- [55] M. Mato-Iglesias, E. Balogh, C. Platas-Iglesias, E. Toth, A. d. Blas, T. R. Blas, Pyridine and phosphonate containing ligands for stable lanthanide complexation. An experimental and theoretical study to assess the solution structure, *Dalton Trans.* **2006**, 5404.
- [56] J. R. Zeevaart, N. V. Jarvis, W. K. A. Louw, G. E. Jackson, Metal-ion speciation in blood plasma incorporating the tetraphosphonate, N,N-dimethylenephosphonate -1-hydroxy-4-aminopropylidenediphosphonate (APDDMP), in therapeutic radiopharmaceuticals, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2001**, 83, 57.
- [57] R. Lipinski, L. Chruscinski, P. Mlynarz, B. Boduszek, H. Kozlowski, Coordination abilities of amino-phosphonate derivatives of pyridine, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 322, 157.
- [58] J. Galezowska, P. Kafarski, H. Kozlowski, P. Mlynarz, V. M. Nurchi, T. Pivetta, N,N'-Ethylenediaminobis(benzylphosphonic acids) as a potent class of chelators for metal ions, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, 707.

- [59] Z. Karimi-Jzberi, M. Amiri, One-Pot Synthesis of α -Aminophosphonates Catalyzed by Boric Acid at Room Temperature, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *21*, 96.
- [60] S. M. Vahdat, R. Baharfar, M. Tajbakhsh, A. Heydari, S. M. Baghbanian, S. Khaksar, Organocatalytic synthesis of α -hydroxy and α -aminophosphonates, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6501.
- [61] J. Akbari, A. Heydari, A sulfonic acid functionalized ionic liquid as a homogeneous and recyclable catalyst for the one-pot synthesis of α -aminophosphonates, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4236.
- [62] O. S. Boudjamline, Thèse de magistère, Université Farhat Abbas Sétif, **1996**.
- [63] N. Haouas, thèse de magistère, Université Farhat Abbas Sétif, **2004**.
- [64] F. Seebach, Über die Isolierung von Phenol-dialkoholen aus Reaktionsgemischen, *Ber.* **1939**, *72*, 1635.
- [65] R. W. Martin, Sodium Poly-(hydroxymethyl)-phenates, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3952.
- [66] R. W. Martin, Hydroxymethylphenols, *Ber.* **1952**, *73*, 3952.
- [67] M. Imoto, *Private communication-univ. Of-Osaka-Japan*.
- [68] J. H. Freeman, Synthesis of the Polymethylols of Phenol, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6257.
- [69] R. Perrin, R. Lamartine, G. Bernard, Preparation and Characterisation of pure phenol alcohols, *New J. Chem.* **1986**, *10*, 160.
- [70] M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, D. Bedel, Phenolic resins: 4. self-condensation of methylolphenols in formaldehyde-free media, *Polymer* **1996**, *37*, 955.
- [71] B. Kaledkowski, J. Hepter, Synthesis of phenolformaldehyde resole resins in the presence of tetraalkylammonium hydroxides as catalysts, *Polymer* **2000**, *41*, 1679.
- [72] A. Peer, *Rec. Trav. Chim.* **1956**, *78*, 851.
- [73] M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, D. Bedel, Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics., *Polymer* **1996**, *37*, 1363.
- [74] M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, D. Grande, P. Grenier, D. Bedel, Phenolic resins: 3. Study of the reactivity of the initial monomers towards formaldehyde at constant pH, Temperature and catalyst type., *Polymer* **1996**, *37*, 939.
- [75] G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverria, J. L. Egiburu, M. Ormaetxea, I. Mondragon, Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC, *Polymer* **1998**, *39*, 3147.

- [76] G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverria, M. D. Martin, A. M. Etxeberria, I. Mondragon, Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine, *Polymer* **2000**, *41*, 6797.
- [77] G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverria, M. D. Martin, I. Mondragon, Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC. 2. barium hydroxide, *Polymer* **1998**, *39*, 3467.
- [78] K. Lenghaus, G. G. Qiao, D. H. Solomon, The effect of formaldehyde to phenol ratio on the curing and carbonisation behaviour of resole resins, *Polymer* **2001**, *42*, 3355.
- [79] J. Gao, L. Xia, Y. Liu, Structure of a boron-containing bisphenol-F formaldehyde resin and kinetics of its thermal degradation, *Polymer Degradation and stability* **2004**, *83*, 71.
- [80] G. W. Schweitzer, International water Conference Pittsburgh, **1969**.
- [81] R. G. Jonasson, K. Rispler, B. Winchar, W. D. Gunter, Effect of phosphonate inhibitors on calcite nucleation kinetics as a function of temperature using light scattering in an autoclave, *Chem. Geology*. **1996**, *132*, 215.
- [82] H. Allgeier, C. Ang, G. Bold, R. Duthaler, R. Heckendorn, A. Togni, *Chem. Abstr.* **1990**, *122*, 139560.
- [83] T. Kamiya, K. Hemmi, H. Takeno, M. Hascimoto, Studies on phosphonic acid antibiotics. I. Structure and synthesis of 3-(n-acetyl-n-hydroxyamino)propylphosphonic acid (FR-900098) and its n-formyl analogue (FR-31564), *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 95.
- [84] M. Hascimoto, T. Kamiya, K. Hemmi, H. Takeno, Studies on phosphonic acid antibiotics. II. Synthesis of 3-(n-acetyl-n-hydroxyamino)-2(r)-ydroxypropyl phosphonic acid (FR-33289) and 3-(n-formyl-n-hydroxyamino)-1-Image -propenylphosphonic acid (FR-32863), *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 99.
- [85] J. Zhu, X. Lu, *J. Chem. Soc. Commun* **1987**, 1318.
- [86] E. Binderup, H. Ludvig, Derivatives of methylene-bisphosphonic acid, process for their preparation and a pharmaceutical composition, *pattent, WO 86/00902* **1986**, PCT/DK85/00071.
- [87] R. Pasqualini, M. Vidal, M. Vincens, V. Comazzi, H. Mollier, M. Lecayon, Produits radiopharmaceutiques constitués par des complexes tétraphosphonates, *pattent, WO 90/02571* **1990**, PCT/FR89/00473.
- [88] J. Jaworska, H. V. Genderen-Takken, A. Hanstveit, E. v. d. Plassche, T. Feijtel, Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, *Chemosphere* **2002**, *47*, 655.

- [89] V. Hullebusch., E. Chazal., P. Deluchat, Influence of phosphonic acids and EDTA on bacterial copper toxicity, *Toxicol. Environ. Chem.* **2002**, 82, 75.
- [90] H. Fleisch, Bisphosphonates: a new class of drugs in diseases of bone and calcium metabolism, *Recent Results Cancer Res.* **1989**, 116, 1.
- [91] MD. Francis, R. Centener, The development of diphosphonates as significant health care products, *J. Chem.Educ.* **1978**, 55, 760.
- [92] M. Horiguchi, M. Kandastu, Isolation of 2-aminoethane phosphonic acid from rumen protozoa, *Nature* **1959**, 184, 901.
- [93] D.-J. Choi, S.-J. You, J.-G. Kim, Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems, *Materials Science and Engineering A* **2002**, 335, 228.
- [94] I. Fracteur, A. Carnot, S. Zanna, P. Marcus, *Appl. Surf. Sci* **2006**, 252, 2757.
- [95] S. MARCINKO, A.FADEEV.Y, *Langmuir* **2004**, 20, 2270.
- [96] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, A corrosion term inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution, *Journal of electroanalytical chemistry* **2003**, 558, 131.
- [97] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisaz, Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media, *Applied Surface Science* **2006**, 252, 6162.
- [98] H. Amar, T. Braisaz, D. Villemin, B. Moreau, Thiomorpholin-4-ylmethyl-phosphonic acid and morpholin-4-methyl-phosphonic acid as corrosion inhibitors for carbon steel in natural seawater, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 110, 1.
- [99] M. Duprat, F. Moran, F. Dabosi, Some preliminary experiments regarding the corrosion inhibition of a carbon steel by oleylamino-propylene amine with tri (methyl-phosphonic) acid, *Corrosion Science* **1983**, 23, 1047.
- [100] M. Duprat, M. C. Lafont, F. Dabosi, *Electrochim. acta* **1985**, 30, 353.
- [101] A. Al-Borne, *Proceeding of the 7th European Symposium on corrosion Inhibiteur (7SEIC) Ann. Univ. Ferrara* **1990**, 1, 585.
- [102] C. Fiaud, *Journée d'Information et d'Echange organisée par le CEFACOR -Paris-Dec.* **1991**.
- [103] J. L. Roubaty, *JIE 94, Conf. No. 52, Thème Eaux Industrielles, C52* **1994**, 1.

- [104] A. Marshall, B. Greave, B. Lonardo, 11th International Corrosion Congress-Innovation and Technology. Transfer for Corrosion Control, Italy, **1990**, 3, 95.
- [105] P. Thevissen, W. Cleuren, A. Decron, I. Colman, S. Kerremans, *Proceeding of the 7th European Symposium on corrosion Inhibiteur (7SEIC) Ann. Univ. Ferrara* **1990**, 1, 485.
- [106] J. I. Bregman, *Proceeding of the 7th European Symposium on corrosion Inhibiteur (7SEIC) Ann. Univ. Ferrara* **1985**, N°9, Vol.2, 919.
- [107] A. D. Mercer, *Proceeding of the 7th European Symposium on corrosion Inhibiteur (7SEIC) Ann. Univ. Ferrara* **1990**, N.9, Vol.1, 449.
- [108] W. Vogt, Uumlber eine Reaktion von o-Hydroxybenzylalkoholen mit Estern von Saumluren des Phosphors mit der Koordinationszahl 3, *Phosphorous, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1978**, 5, 123.
- [109] <http://membres.lycos.fr/nico911/chorga.html>.
- [110] N. Pelaprat, C. Brondino, G. Rigal, B. Boutevin, Synthèse d'alkylphosphonates à longues chaines hydrocarbonées, modifications chimiques et applications-II. Addition de HP(O)(OET)₂ sur les alcènes et phosphonation direct d'halogénures d'alkyles., *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 761.
- [111] S. Ortega-Gadea, V. Bernabé-Zafon, E. F.Simo-Alfonso, C. Ochs, G. Ramis-Ramos, Characterization of industrial alkylpolyphosphonates by infusion electrospray ionisation-ion trap mass spectrometry with identification of the impurities by tandem capillary zone electrophoresis, *J. Mass Spectrom.* **2006**, 41, 23.
- [112] K. Huikko, T. Kotiaho, J. Yli-Kauhahuoma, R. Kostianen, Electrospray ionisationmass spectrometry and tandem mass spectrometry of clodronate and related bisphosphate and phosphonate compounds, *J. Mass Spectrom.* **2002**, 37, 197.
- [113] K. Huikko, R. Kostianen, Analysis of bisphosphonates by capillary electrophoresis-electrospray ionisation mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **2000**, 872, 289.
- [114] J. I. G. Cadogan, A. H. Cowley, I. Gosney, M. Pkulski, P. M. Wright, S. Yaslac, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1685.
- [115] J. Perez-prieto, R.E.Galian, P. O. Burgos, M. D. C. M. Minana, F. L.-O. M.A. Mirauda, *Org. Lett* **2005**, 7, 3869.
- [116] B. Boduszek, A. Halama, *Phosphorous, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1998**, 143, 151.
- [117] M. Haeringer, J. P. Schwing, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 708.

- [118] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, Superquad: An Improved General Program for Computation of formation constants from Potentiometric Data, *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1195.
- [119] L. Lomozik, M. Jaskolski, A. Gasowska, Comparative Analysis of the Performance of the Computer Programs SCOGS, MINQUAD, and SUPERQUAD in Studies of Complex-Formation Equilibria (CS). *J. Chem. Educ* **1995**, 72, 27.
- [120] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, Miniquad—A general computer programme for the computation of formation constants from potentiometric data, *Talanta* **1974**, 21, 53.
- [121] I. G. Sayce, Computer calculation of equilibrium constants by use of the program SCOGS; a correction, *Talanta* **1971**, 18, 653.
- [122] N. Ingri, W. K. A. Kolowicz, L. G. Sillen, B. Warnquit, High-speed computers as a supplement to graphical methods—VI Haltafall, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures, *Talanta* **1967**, 14, 1261.
- [123] J. Vicens, V. Bohmer, Calixarenes-A Versatile Class of Macrocyclic Compounds. Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- [124] J. R. Duffield, J. R. Johns, F. Marsicano, D. R. Williams, Chemical speciation modelling and thermodynamic database compilation—III. Modelling solid formation and dissolution, *Polyhedron* **1991**, 10, 1121.
- [125] H. Irving, R. J. P. Williams, The effect of time and temperature on potentials measured with the glass electrode, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2890.
- [126] M. A. Khan, G. Bouet, F. Vierling, J. Meullemeestre, J. P. Schwing, *Trans. Met. Chem.* **1996**, 21, 231.
- [127] F. Benghanem, S. Chafaa, G. Bouet, M. A. Khan, Potentiometric Studies of 4-(Monodihydroxyphosphonyl)methyl 4-Methyl phenol complexes with cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) and Cadmium(II), *Phosphorous, Sulfur, Silicon, Relat Elem* **2001**, 170, 159.
- [128] S. Chafaa, Ph. D. thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg (France) **1993**.
- [129] E. Gumienna-Kontecka, J. Jezierska, M. Lecouvey, Y. Leroux, H. Koslowski, Bisphosphonate chelating agents Coordination ability of 1-phenyl-1-hydroxymethylene bisphosphonate towards Cu²⁺ ions, *J Inorg Biochem* **2002**, 89, 13.
- [130] H. Bingol, A. Coskun, E. G. Akgemci, B. Kaya, T. Atalay, New Copper(II) and Nickel(II) Complexes of 4-Morpholinoaceto-phenone Thiosemicarbazone: Structural,

- Electrochemical and Antimicrobial Studies, *Chinese Journal of Chemistry* **2007**, *25*, 307.
- [131] K. H. Reddy, P. S. Reddy, P. R. Babu, Synthesis, spectral studies and nuclease activity of mixed ligand copper(II) complexes of heteroaromatic semicarbazones/thiosemicarbazones and pyridine, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *77*, 169.
- [132] B. Nowack, A. T. Stone, *Environ. Sci. Technol* **1999**, *33*, 3627.
- [133] Z. Montassir, A. S. Shiri, Electrochemical behaviour of Cu–40Zn in 3% NaCl solution polluted by sulphides: Effect of aminotriazole, *Corrosion Science* **2007**, *49*, 1350.
- [134] E. Kalman, B. Varhegy, I. Bako, I. Felhosi, F. H. Karman, S. Shaban, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3357.
- [135] S. ZOR, B. YAZICI, M. ERBIL, inhibition effect of LAB and LABS on iron corrosion in chlorine solutions at different temperature, *Corr. Sci.* **2005**, *47*, 2007.
- [136] S. RAMESH, S. RAJESWARI, Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment, *Corr. Sci.* **2005**, *47*, 151.

Résumé:

Trois nouveaux chélatants di-, tri et tétra-phosphonique acide (H_6L9 , H_8L8 and $H_{10}L7$) sont synthétisés à partir des dérivés d'alcool en trois étapes avec un bon rendement. Ces acides phosphoniques sont isolés et purifiés en utilisant l'HPLC avec une colonne préparative C_{18} . La caractérisation physicochimique de ces nouvelles molécules a été réalisée par différentes méthodes spectroscopiques (1H , ^{13}C et ^{31}P NMR, MS, IR). Les propriétés acido-basiques et complexante de ces composés vis-à-vis $Fe(III)$ et $Cu(II)$ sont déterminées par la titration potentiométrique en solution aqueuse à $25^\circ C$ et à une force ionique (0.1 M, $NaClO_4$). Nous avons déterminé dix, huit et six valeurs de pK_a pour les tétra, tri et di acides phosphonique respectivement. Avec le ligand 7, les espèces $[FeL7H_7]$; $[CuL7H_6]^{2-}$ sont obtenues avec un pourcentage de 95% à $pH = 1.8$ et 2.7 respectivement. Nous avons déterminé dix constantes de stabilité pour le système $H_{10}L7/Fe$ et neuf pour $H_{10}L7/Cu$; six et quatre dans les cas des systèmes de H_8L8/Fe et H_8L8/Cu respectivement. Finalement, cinq constantes de stabilités sont calculées pour le système H_6L9/Fe et quatre pour H_6L9/Cu .

Les premières approches de l'étude de l'inhibition contre la corrosion du chélatant 7 ont été très encourageantes. Cette molécule possède de bonnes propriétés inhibitrices de l'acier dans $NaCl$ 3%.

ABSTRACT:

Three novel potent chelating ligands di-, tri- and tetra-phosphonic acids (H_6L9 , H_8L8 and $H_{10}L7$) were synthesized from four alcohol derivatives obtained in three steps with a good yield. These phosphonic acids were isolated and purified using C_{18} HPLC preparative column. The physicochemical characterizations of these new compounds were carried out using spectroscopic methods (1H , ^{13}C and ^{31}P NMR, MS, IR). The acido-basic and the complexation properties of di-, tri- and tetra-phosphonic acids toward $Fe(III)$ and $Cu(II)$ were determined by potentiometric titration in aqueous media at $25.0 \pm 0.1^\circ C$ with constant ionic strength (0.1 M, $NaClO_4$). We have determined six, ten, and eight pK_a values for the di, tri and tetra-phosphonic acids respectively. In acidic conditions, e.g. $0 \leq pH \leq 5$; iron and copper present a high affinity towards these ligands to give complex species. With the ligand $H_{10}L7$, $[FeL7H_7]$; $[CuL7H_6]^{2-}$ are obtained with a high rate (95 %) at $pH = 1.8$ and 2.7 respectively. We have determined ten stability constants for the $H_{10}L7/Fe$ system and nine for the $H_{10}L7/Cu$ one; six and four in the cases of H_8L8/Fe and H_8L8/Cu systems respectively. Finally, five stability constants were calculated for the H_6L9/Fe system and four for the H_6L9/Cu one. We have not observed any insoluble species in these complexes in acidic medium as well as in alkaline solutions. The first study of the inhibition against the corrosion of the chélatant 7 were very encouraging. This molecule possesses good inhibitive properties of the steel in $NaCl$ 3 %.

ملخص :

ويتم تخليق ثلاثة شيلاتينغ جديد حمض دي ، ثلاثي ورباعي الفوسفونيك - ($H_{10}L7$ و H_8L8 ، H_6L9) من مشتقات الكحول في ثلاث خطوات مع محصول جيد. يتم عزل هذه الأحماض الفوسفونيك وتنقيتها باستخدام HPLC مع عمود C_{18} إعدادي. وقد تحقق الفيزيائي توصيف هذه الجزيئات الجديدة بطرق مختلفة (1H , ^{13}C ^{31}P NMR, MS, IR). يتم تحديد خصائص حمض قاعدة والمعقدة لهذه المركبات وجها لوجه $Fe(III)$ و $Cu(II)$ من قبل titration potentiométrique في محلول مائي عند 25 درجة مئوية وقوة أيونية (0.1 م ، $NaClO_4$). ولقد حددنا عشرة ، ثمانية وستة قيم pK_a ، ثلاثي رباعي الأحماض و- دي الفوسفونيك ، على التوالي. مع 7 $[FeL7H_7]$; $[CuL7H_6]^{2-}$ يتم الحصول عليها مع نسبة 95 ٪ عند 1.8 و 2.7 درجة الحموضة على التوالي. ولقد صممنا عشرة استقرار مستمر لنظام $H_{10}L7/Fe$ وتسعة وأربعة في حالة الأنظمة H_8L8/Fe و H_8L8/Cu على التوالي. وأخيرا ، يتم حساب خمسة ثوابت H_6L9/Fe وأربعة H_6L9/Cu كان النهج الأول للدراسة تثبيط ضد التآكل شيلاتينغ 7 مشجعة للغاية. هذا الجزيء يمتلك خصائص المثبطة جيدة للصلب في 3 ٪ كلوريد الصوديوم.