

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

OPTION: Génie électrochimique

Présenté par :

M^{me}. YEKHLEF Radhia *Ep.* BENAMGHAR

Thème

**SYNTHESE DE NOUVEAUX COMPOSES DE L'ACIDE
PHOSPHONIQUE ET MISE EN ÉVIDENCE DE LEUR
ACIDITE, AFFINITE DE CHÉLATION ET DE LEURS
PROPRIETES INHIBITRICES DE CORROSION**

Soutenu le: .30/06 /2012

Devant le Jury

N.CHELLALI	Pr.	C.U. B.B.A	Président
S. CHAFAA	Pr.	U.F.A.SETIF	Rapporteur
M.BOUNKHEL	Pr.	U.F.A.SETIF	Examineur
D.CHOUDER	M.C.A.	U.F.A.SETIF	Examinatrice



Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie des Matériaux moléculaires et des Complexes (LEMMC) de l'université Ferhat ABBAS de Sétif.

Tout d'abord, Je tiens à remercier Dieu miséricordieux qui m'a donné de patience et de courage pour mener à terminer ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur le Professeur CHAFAA Salah pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et à lui exprimer par la Même occasion ma plus vive reconnaissance pour les nombreux conseils

Et encouragements qu'il a su me prodiguer et pour l'intérêt qu'il a Toujours consacré à mes travaux. Ainsi que pour son côté humain et professionnel.

Je tiens à remercier également aux membres du jury qui

Ont accepté de juger ce travail :

Je remercie vivement Monsieur Pr. N.CHLALI pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Monsieur Le Pr. M.BOUNKHEL a bien voulu participer au jury, je le pris de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent à Madame Le Dr D.CHOUDER pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de ce mémoire.

Je remercie également l'équipes du Laboratoire d'Electrochimie des matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC) de l'UFA-Sétif sous la direction Du Pr S. CHAFAA, en particulier Melle F.BOUDJEMAA et Mme S.RECHIDI

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mon Mari BENAMGHAR Abdelkader qui a joué le rôle décisif dans ce mémoire en me donnant un environnement idéal.

Sans oublier mes petites filles Maram, Raghad, Razane de leur patiences après que leur mère et son souci pour eux, demandant à Dieu Tout-Puissant de leur faire prendre conscience des élèves assidus.

Mes remerciements s'adressent également à toute la famille, Mon père, Mes frères, et Mes sœurs pour leurs encouragements inconditionnés

J'adressé mes sincères remerciement à toutes les personnes qui m'ont aidée dans la réalisation de ce travail, que ce soit de près ou de loin.

Merci à tous.....



Dédicace

*Je dédie ce modeste travail
à la mémoire de mon adorable et Ma très chère mère, Que Dieu
l'accueille dans son Vaste Paradis.*

A mon très cher père.

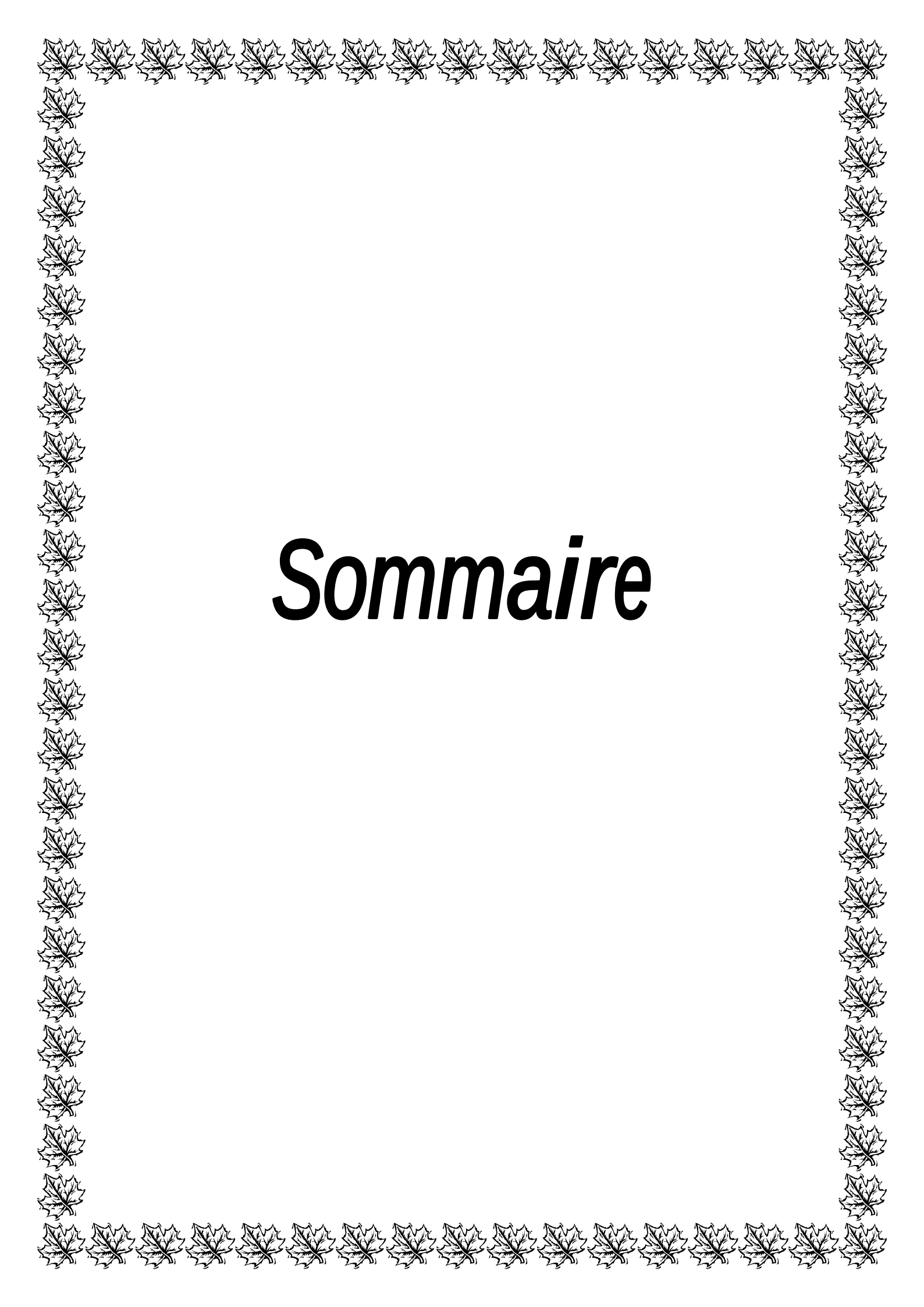
*A mon mari Abdelkader Qui m'a beaucoup aidé, que ces quelques pages
soient la preuve de l'amour que je porte à son égard.*

A mes très chères filles maram, raghad, razane.

A toute ma famille, mes frères mes sœurs.

*A tous ceux qui m'ont aidée pour la réalisation de ce
mémoire, ainsi que mes amis de laboratoire.*

Radhia yekhlef



Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Généralités sur les phosphonates :	3
I.1.1. Définitions d'un composé organophosphoré :	4
I.1.2 Propriétés générales :	4
I.1.3. Classes de composés organophosphorés :	4
I.2. Les phosphonates :	5
I.2.1 Les phosphonates naturels:.....	6
I.2.2 le procédé Michaelis-Arbuzov :.....	7
I.2.2.a Mécanisme de réaction :.....	7
I.2.3 Le procédé KabachnikFields :.....	8
I.2.4. Propriétés et domaine d'application du phosphonates	11
A. Propriétés des phosphonates.....	11
B. Domaine d'application du phosphonates :.....	11
-Inhibiteur de corrosion	11
-Détergent	12
-Traitement des eaux.....	12
-L'industrie pétrolière	12
-L'industrie agroalimentaire	12
-Dans la biologie.....	13
-Dans la médecine et la pharmacologie	14
-Influenza(grippe).....	15
I.2.5 Toxicologie	16
I.2.6 Comportement environnemental	16

I.2.7 Biodégradation :	17
I.3 Définitions d'un ligand et d'un complexe :	18
I.3.1. Ligands.....	18
I.3..Complexes :.....	19
I. 3.2.1. Propriétés des complexes de coordination :	19
a- Théorie de la liaison de valence :	20
b- Théorie du champ cristallin :	20
c- Théorie des orbitales moléculaires (OM) :	20
I.3.3. Applications des complexes :	20
I.4. les métaux de transition :	21
I.4.1 Définition :	21
I.4.2 Les propriétés des métaux de transition :	21
I.4.3 Le fer :	22
a)Impact sur la santé.....	23
b) Impact sur l'environnement :	23

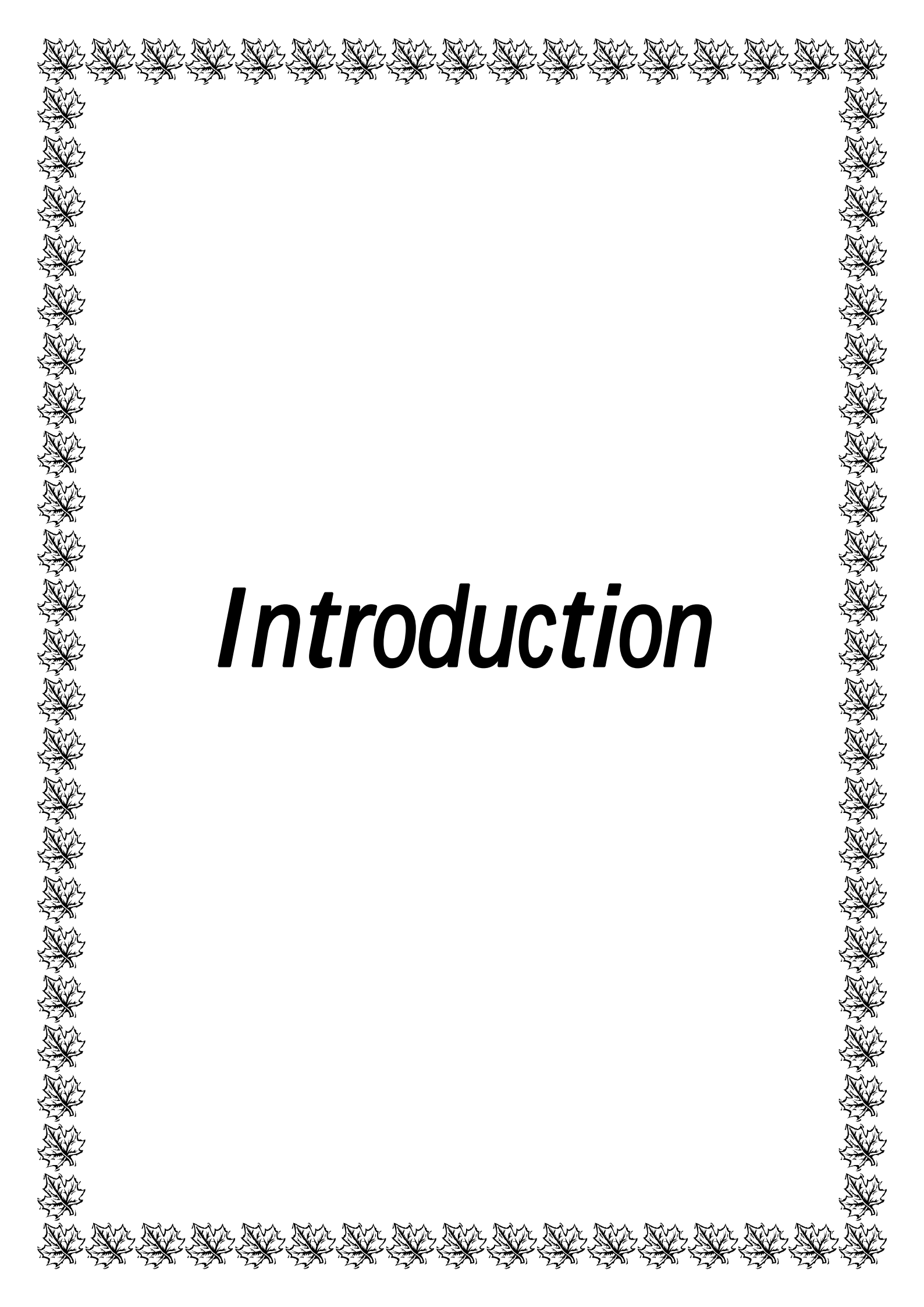
Chapitre II :Synthèse et Caractérisation

II- Synthèse et caractérisation des produits ciblés	24
II-1 Produits, solvants, et matériels suivants	24
II.2. Montage de synthèse :	24
II.3. Procédure de la synthèse :	25
II.3.1. Le protocole de la synthèse :	25
II. 3.2. Purification du produit synthétisé :	27
II .4 . Tests de solubilité :	29
II.5. Point de fusion :	29
II.6. Caractérisation pour spectroscopie IR :	30
II.6.1. Principe de la technique :	30
II.6.2. Résultats et discussion:	30

II.7. Caractérisation pour spectrophotomètre (UV-visible)	34
II.7.1 Principe de la technique.....	34
II.7.2. Résultats et discussion.....	34
II.8. Préparation de l'acide hydroxy-6-méthyl-4-nitrobenzyl phosphonique.AHMNBMP	36
II.9. Caractérisation pour spectroscopie IR	38
II.9.1 Complexation des cations Fe^{3+} en milieu DMF	39
a .Effet du ligand AHMNBMP	39
b. Effet du ligand ALPAP	43
C- effet du mélange des ligands ALPAP et AHMNBMA.....	45
III. l'étude électrochimique	50
III.1. Notion de la Voltampérométrie cyclique (Méthode Stationnaire)	50
III.1.1. Transfert et transport de matière	51
III.2. Méthode expérimentale généralement utilisée	52
III.3. Partie pratique	52
III.3.1.système de mesure	52
III.4. étude du comportement électrochimique des ligands en milieu organique.....	54
III-5. Comportement électrochimique du l'acide ALPAP.....	54
III.5.1. Influence de la vitesse de balayage sur la solution de l'acide ALPAP.....	55
III.5.2..influence de balayage successif.....	56
III.5.3.Comportement électrochimique de l'acide ALPA en fonction de pH	57
III.6. Comportement électrochimique du sel ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	57
III.7. Comportement électrochimique de complexe (ALPAP/ Fe^{3+})	58
III.7.1. Influence de la vitesse de balayage sur la solution du mélange ALPAP/ Fe^{3+}	59
III.7.2.influence des balayages successifs sur le système ALPAP/ Fe^{3+} de rapport équimolaire.....	61
III.7.3.Comportement électrochimique du mélange ALPAP/ Fe^{3+} en fonction de pH	61
III-8. Comportement électrochimique du mélange ALPA/ Fe^{3+} de rapport [2 :1].....	62
a- Etude du système comportement électrochimique du système d'AHMNBMP et de ses complexes	65
b. Comportement électrochimique des systèmes AHMNBMP / Fe^{3+}	67

b-1. Système AHMNBMP /Fe ³⁺ équimolaire:	67
b.2.Système AHMNBMP /Fe ³⁺ de rapport [2 :1]	70
c-Comportement électrochimique des systèmes a trois composants.....	72
a-Système AHMNBMP /ALPAP/Fe ³⁺ de rapport [1 :1 :1]	72
b -Système AHMNBMP /ALPAP/Fe ³⁺ de rapport [2:2 :1].....	74
c -Système AHMNBMP /ALPAP/Fe ³⁺ de rapport [2:1 :1].....	76
d -Système AHMNBMP /ALPAP/Fe ³⁺ de rapport [1:2 :1].....	79
IV. Notions théoriques sur la corrosion	82
IV.1 Définition de la corrosion.....	82
IV.2 Types de corrosion	82
IV.2 .1 Corrosion électrochimique	82
IV.2 .2 Corrosion chimique	82
IV.2.3 Corrosion biochimique (corrosion bactérienne)	82
IV.3 Définition d'un inhibiteur de corrosion.....	82
IV.3.1 Caractéristiques d'un inhibiteur.....	83
IV.3.2 Les classes d'inhibiteurs	83
IV.3.2.1 Les inhibiteurs organiques	84
IV.3.2.2 Les inhibiteurs minéraux	84
IV.3.2.3 Les inhibiteurs anodiques.....	84
IV.3.2.4 Les inhibiteurs cathodique.....	84
IV.3.2.5 Les inhibiteurs mixtes.....	85
IV.3.2.6 Par adsorption	85
IV.3.2.7 Par passivation	85
IV.3.2.8 Par précipitation	85
IV.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	86
IV.4.1 Méthode stationnaire: courbes de polarisation : droites de Tafel.....	86

IV.5 Etude de l'effet inhibiteur de mélange équimolaire de ALPAP/AHMNBMP sur la corrosion de l'acier au carbone XC52 dans un milieu NaCl 3%.....	87
IV.6.résultats et discussions	88
A .Méthode des droites de Tafel (méthode stationnaire)	89
IV.6 Courbes de polarisation de l'acier en présence de mélange	
ALPAP/ AHMNBMP	90
IV.7. Etude gravimétrique.....	91
Conclusion générale	94
les references.....	95



Introduction

Introduction générale

L'électrochimie des composés organophosphorés a subi un développement rapide ces dernières années, ce qui a porté des grandes contributions à la chimie entière.

Les dérivés organiques du phosphore sont utilisés avec succès comme agents complexants, parmi ces dérivés, les phosphonates fonctionnalisés qui attirent une attention particulière en raison de leurs diverses activités.

Les phosphonates sont des produits solubles dans l'eau, ils ne sont pas volatiles et sont assez solubles en général dans les solvants organiques, ce sont des agents efficaces de chélation qui se lient fortement aux ions métalliques, leurs propriétés de chélation ont abouti à l'élaboration de produits utiles en industrie, tels que les inhibiteurs de corrosion, Les agents tensioactifs et additifs dans la préparation des détergents, la complexation des métaux de transition, les alcalins, les alcalinoterreux et les métaux lourds, ils sont utilisés également dans les domaines de traitement des eaux et la protection de l'environnement.

L'addition des fonctions amines et hydroxyles aux phosphonates augmente leur pouvoir chélatant et permet l'obtention de nouvelles catégories de phosphonates notamment les α -aminophosphonates qui trouvent des applications dans la préparation de produits pharmacologiques, de première nécessité dans la lutte contre le cancer, le SIDA, la préparation des enzymes... etc.

L'objectif visé dans ce travail est la synthèse d'un nouveau composé acide dérivé de L-phénylalanine et la mise au point des propriétés complexométriques d'un mélange mixte constitué de l'acide obtenu et un dérivé phénolique de l'acide phosphonique par voie électrochimique et de tester le pouvoir inhibiteur de corrosion.

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres, une introduction et une conclusion générale.

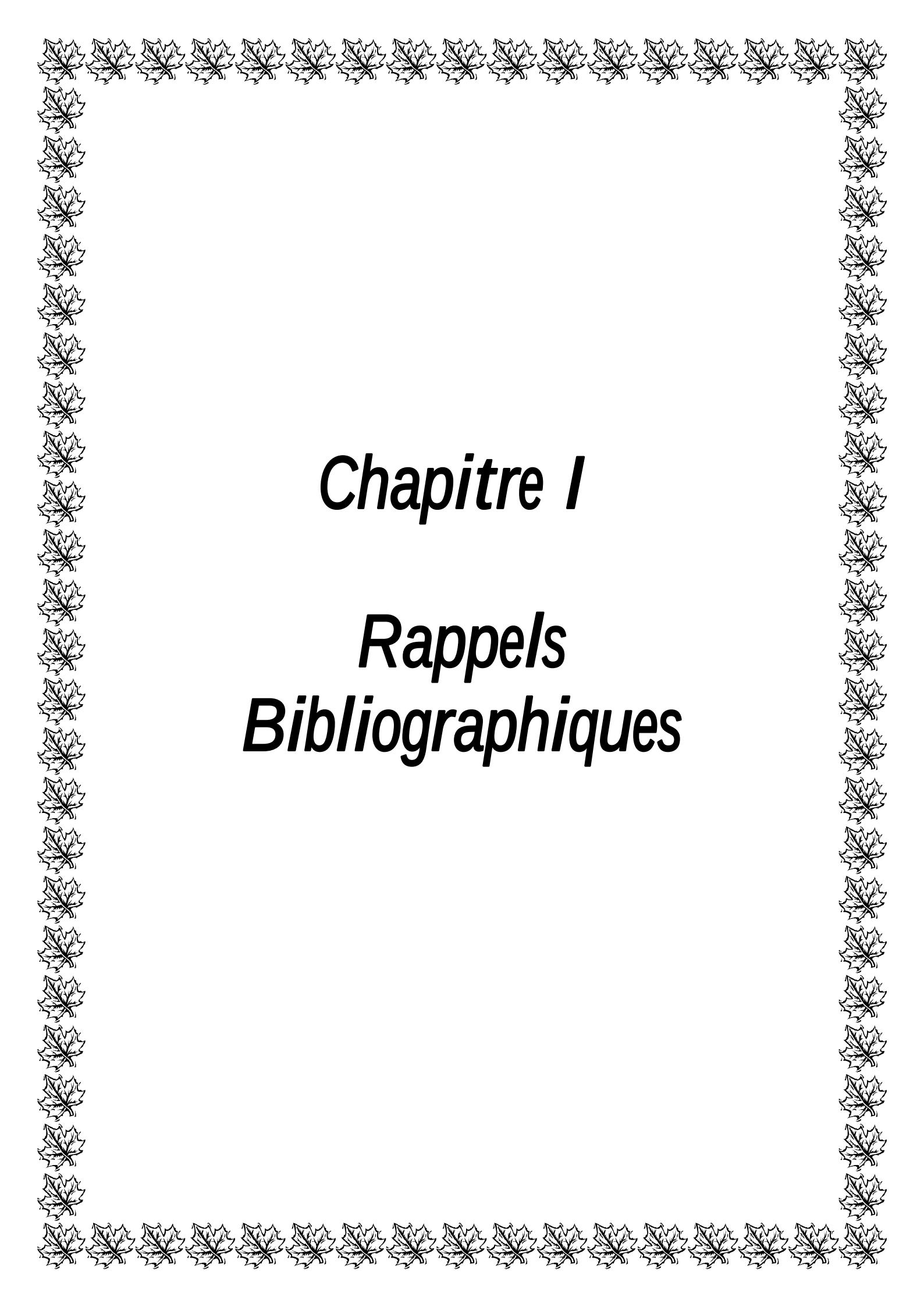
Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique sur la famille des composés phosphonates, on illustre leurs différentes applications dans les domaines de complexation, l'environnement et le traitement des eaux.

Le second chapitre a été consacré à la synthèse d'un nouveau composé à base de L-phénylamine l'acide ALPAP et la préparation de l'acide AHMNBMP d'une part et à leur caractérisations physicochimiques d'une autre part.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude électrochimiques effectuée sur différents ligands et le mélange mixte en absence et en présence des cations Fe^{3+} .

Le quatrième chapitre résume les techniques et les méthodes utilisées pour la mise en évidence des propriétés inhibitrices de corrosion et les résultats des tests expérimentaux effectués sur les propriétés inhibitrices de corrosion du mélange mixte sur un acier au carbone XC52 dans un milieu agressif de NaCl 3 %, déterminés par les courbes de polarisation (courbes de Tafel) et la gravimétrie.

Le manuscrit est terminé par une conclusion générale.



Chapitre I

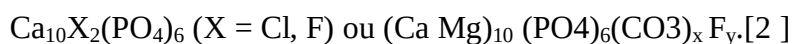
Rappels Bibliographiques

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Généralités sur les phosphonates :

Le phosphore est un des éléments les plus répandus sur terre : il constitue environ 0,04% du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre et on lui connaît un seul isotope

stable. [1] Les gisements de phosphore se rencontrent essentiellement sous forme de phosphorite ou d'apatite, minerais de composition :



Le phosphore joue un rôle de tout premier plan dans la chimie du vivant, entrant aussi bien dans la composition de lipides, d'acides nucléiques ou des tissus osseux. L'immense majorité des composés organiques du phosphore sont en fait des dérivés de l'acide phosphorique H_3PO_4 . C'est pourquoi les composés naturels porteurs d'une liaison phosphore carbone sont très peu répandus dans la nature, et leur découverte remonte seulement aux années soixante. [3]

Le premier exemple isolé de ce type de composés a été la ciliatine 1 que l'on trouve dans la flore du rumen de mouton. [3] Ce composé est biologiquement intéressant car il possède des propriétés neuromodulatrices et s'avère être un inhibiteur de la β -alanine et de la taurine au niveau du cortex cérébral. Son homologue supérieur 2 (homociliatine) préparé par synthèse, est également actif sur le système nerveux central. [4]

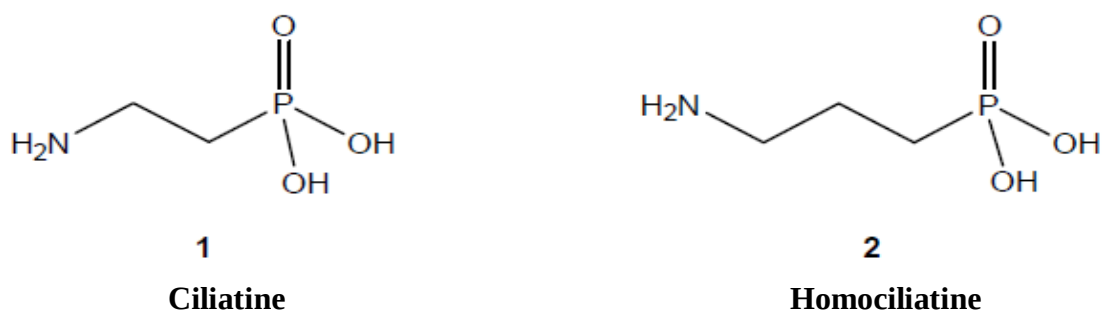


Figure I. 1 : La formule de Ciliatine et Homociliatine.

I.1.1. Définitions d'un composé organophosphoré :

Un composé organophosphoré est un type de composé organique comportant au moins un atome de phosphore lié directement à un carbone. Les composés d'intérêt biologique tel que l'ADN, d'une importance capitale notamment en biochimie ne sont pas à proprement parler des composés organophosphorés : ils ne contiennent aucune liaison carbone - phosphore et sont exclusivement des mono-, di- et triphosphates. Le Ténofovir est un organophosphoré proprement dit, alors que le Désoxyadénosine monophosphate n'est pas un organophosphoré.

Fruits d'une recherche sur les gaz de combat entamée lors de la Seconde Guerre mondiale, les pesticides organophosphorés, comme le malathion, le Roundup se sont substitués, dans les années 1970 aux organochlorés.

I.1.2 Propriétés générales :

En solution, ces composés existent sous la forme d'un équilibre de deux formes tautomères :

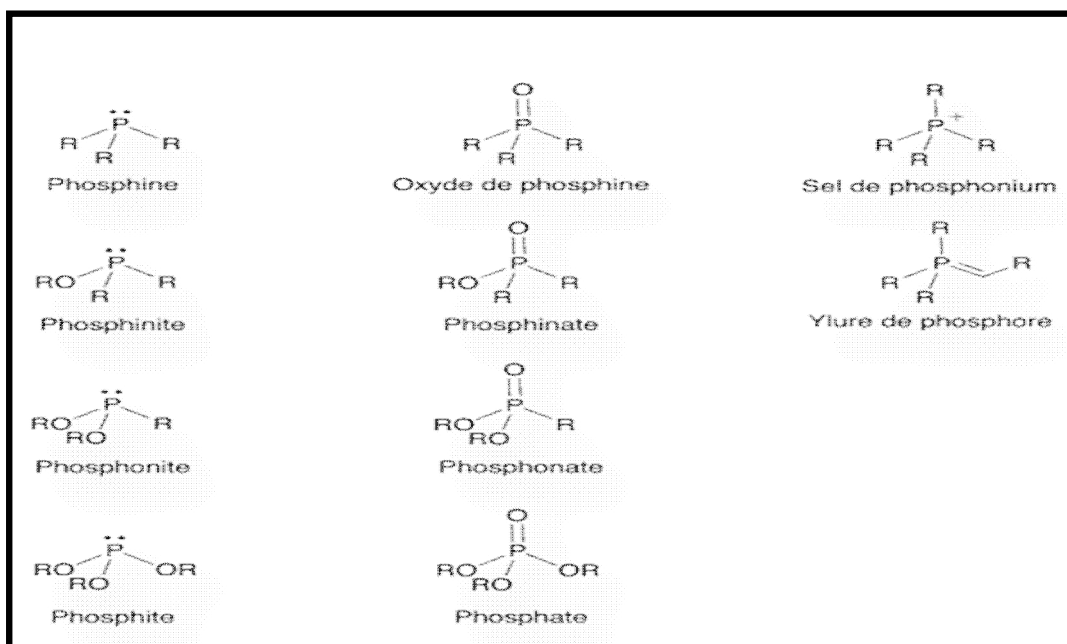
- une forme pentavalente tetracoordonnée (forme phosphonate) .
- une forme trivalente tricoordonnée (forme phosphite).

La forme phosphonate est majoritaire dans cet équilibre et détermine globalement le comportement chimique de ces composés. Cependant, l'équilibre peut être déplacé vers la forme phosphite lorsqu'en présence d'une base (la pyridine ou la triéthylamine), la phosphite est piégée par un réactif approprié (par exemple un agent de silylation) ou lorsqu'elle est consommée dans une autre réaction. Grâce à cette propriété, les H-phosphonates combinent la chimie des composés du phosphore III et du phosphore V.

I.1.3. Classes de composés organophosphorés :

Les composés organophosphorés se répartissent en différentes classes selon le degré d'oxydation du phosphore et la nature des substituants, notamment la présence d'un atome d'oxygène ou d'un autre chalcogène, tableau (I. 1).

Tableau I. 1 : Classes de composés organophosphorés



I.2. Les phosphonates :

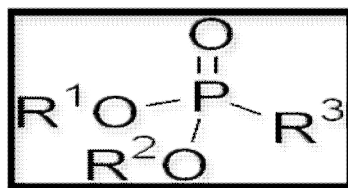


Figure I. 2 : La formule Général de l'ester d'acide phosphonique..

Phosphonates phosphoniques ou acides phosphoniques sont des composés organiques contenant C-PO (OH)₂ ou groupes C-PO (OR)₂ (où R = alkyle, aryle) figure (I.2).

Ce sont des dérivés de l'acide phosphonique (figure. I.3). Ils ont à l'inverse des phosphates une tendance à former des liaisons P-C-P, ce qui les rend résistants à l'hydrolyse [5, 7].

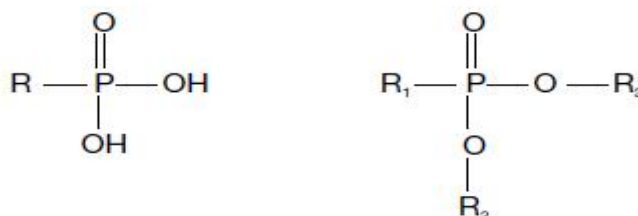


Figure I.3 : Formule de l'acide phosphonique

Formule de phosphonate.

Les bisphosphonates sont aussi connus depuis longtemps; ils ont été synthétisés pour la première fois par le chimiste russe Nikolai Alexandrovitch Menshutkin en 1865.

La synthèse de l'étidronate, qui toujours utilisé en médecine, a été réalisée par Adolf von Baeyer et August Wilhelm von Hoffmann en 1897 [6]. Depuis les travaux de Schwarzenbach, en 1949, les acides phosphoniques sont connus comme des agents chélateurs efficaces.

L'introduction d'un groupement amine dans la molécule $\text{-NH}_2\text{-C-PO(OH)}_2$ augmente les capacités de liaison métallique de la phosphonate. La stabilité des complexes métalliques augmente avec le nombre de groupes de l'acides phosphoniques. Phosphonates sont hautement soluble dans l'eau, tandis que les acides phosphoniques sont seulement peu solubles. Phosphonates ne sont pas volatiles et sont peu solubles dans les solvants organiques [8].

I.2.1 Les phosphonates naturels:

Les composés possédant une liaison carbone-phosphore dans leur structure sont rares parmi les produits naturels. À ce jour, seulement une vingtaine de phosphonates naturels ont pu être isolés et caractérisés. Ces molécules ont été extraites de microorganismes mais aussi d'animaux terrestres et aquatiques. Cette rareté les rend uniques puisque la plupart parmi eux présentent une activité biologique importante et intéressante. Il est à noter que des propriétés antibactériennes, antivirales, antibiotiques, pesticides ou anticancéreuses ont été observées chez plusieurs composés de ce type. Leur activité serait reliée à la nature relativement inerte du lien C-P mais aussi aux similitudes physiques entre les groupements acides phosphoniques, les phosphates et les acides carboxyliques. Cette dernière caractéristique expliquerait leur capacité à inhiber plusieurs processus enzymatiques. [9,12]

Le premier composé naturel isolé contenant un lien C-P est l'acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP) (figure 4). Il a été isolé d'un protozoaire pour la première fois en 1959. C'est un des phosphonates les plus abondants dans la nature. En effet, depuis sa découverte, il a été isolé de plusieurs autres sources différentes (invertébrés marins, microorganismes, humains). [13]

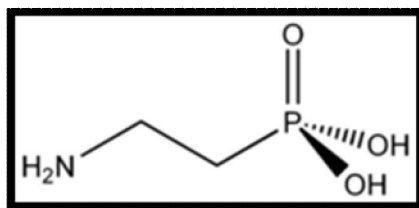


Figure I.4: Acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP).

I.2.2 Le procédé Michaelis-Arbuzov :

La réaction de Michaelis-Arbuzov (figure I .5) est une réaction chimique d'un trialkyl phosphite et halogénure alkylique à la forme a phosphonate. La réaction a été découverte par Août Michaelis en 1898[14], et considérablement exploré près Aleksandr Arbuzov bientôt ensuite.[15,16] Cette réaction est employée couramment pour la synthèse de divers phosphonates, phosphinates, et oxydes de phosphine. Plusieurs revues ont été éditées.[17,18]

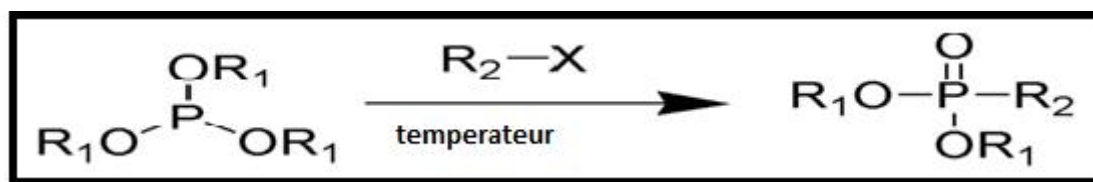


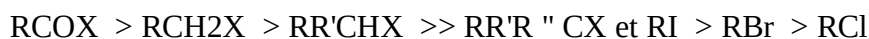
Figure I. 5: Réaction de Michaelis-Arbuzov

I.2.2.a Mécanisme de réaction :

La réaction de Michaelis-Arbuzov est lancée avec la réaction S_N2 du nucléophile phosphite (1) avec électrophile halogénure alkylique (2) pour donner une intermédiaire de phosponium (3). Des phosphites triaryliques, qui ne peuvent pas exécuter la deuxième étape de la réaction de Michaelis-Arbuzov, ont été montrés pour produire les sels stables de phosponium.[19] De même, aryle et vinyle les halogénures sont non réactifs vers des phosphites.

Déplacé halogénure l'anion réagit par l'intermédiaire d'un autre la réaction S_N2 à l'intermédiaire de phosponium pour donner le phosphonate désiré (4) et un halogénure alkylique différent (5). Quand des intermédiaires chirales de phosponium sont produites, on lui a montré le montant haloïde de substitution avec l'inversion de la configuration, comme prévu par un réaction S_N2 . [20](figure I . 6)

Comme orientation, la réactivité de l'halogénure organique (2) peut être énumérée comme suit : (de plus réactif à moins réactif)



La réaction du α -bromo- et des α -chloroketones avec des phosphites rapporte un phosphate de vinyle au lieu d'un phosphonate alkylique - Réaction de Perkow. les α -Iodoketones, en fait, donnent un phosphonate[21]. D'autres méthodes de produire des β -ketophosphonates ont été développées [22].

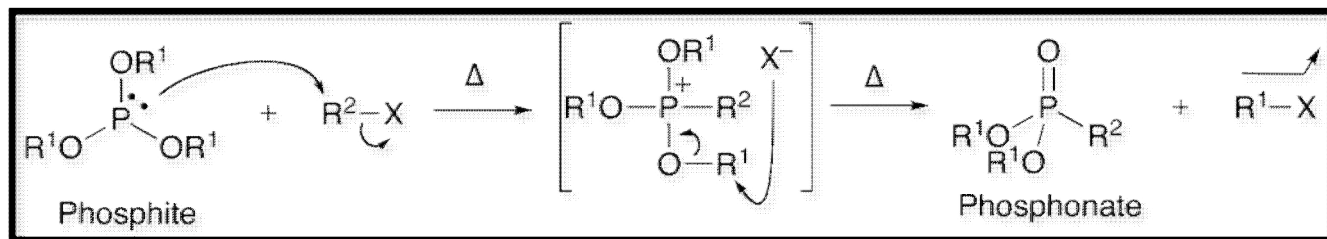


Figure I.6: Mécanisme de la réaction de Michaelis-Arbuzov

I.2.3 Le procédé Kabachnick-Fields :

Une grande variété de méthodes est présentée dans la littérature pour la préparation des dérivés α -aminophosphonates [23 ,26]. Les différentes stratégies sont résumées sur la figure (I.7) :

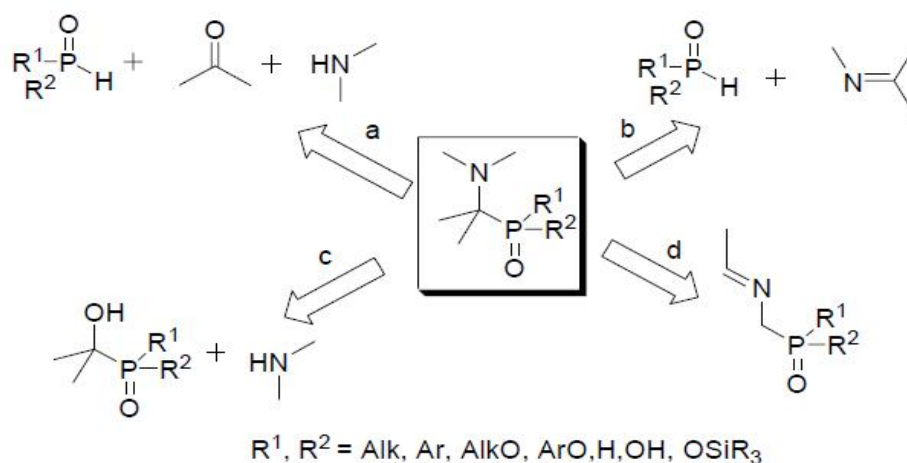


Figure I. 7 : Principales stratégies pour la synthèse de dérivés

α -aminophosphonates

Au début des années 1950, Kabachnik [27] et Fields [28] ont montré indépendamment que la réaction d'une amine, d'un composé carbonylé et d'un phosphite de dialkyle mène à la formation de dérivés α - aminophosphonates (voie a). Cette réaction porte

aujourd'hui le nom de ses créateurs et est donc connue sous le nom de réaction de Kabachnik-Fields figure (I .8)

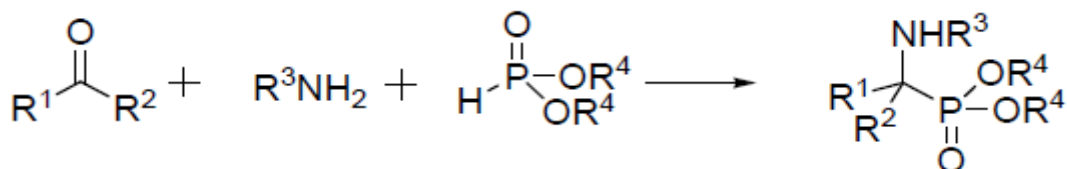


Figure I .8: Réaction de Kabachnik-Fields.

La gamme de composés qui peut être impliquée dans ce procédé est extrêmement large.

La réaction peut être effectuée avec ou sans catalyseur, avec ou sans solvant. Il y a beaucoup d'exemples de cette réaction dans la littérature. Son mécanisme dépend de la nature des substrats. L'amine et le composé hydrophosphorylé forment un complexe où un des deux partenaires peut réagir avec le composé carbonylé. Souvent, la basicité de l'amine permet de déterminer la voie que prend la réaction. Des amines peu basiques comme l'aniline, qui peuvent agir comme donneurs de proton dans des liaisons hydrogènes, favorisent la formation de l'imine, alors que les amines alkylées comme la cyclohexamine ne forment pas d'imine [24].

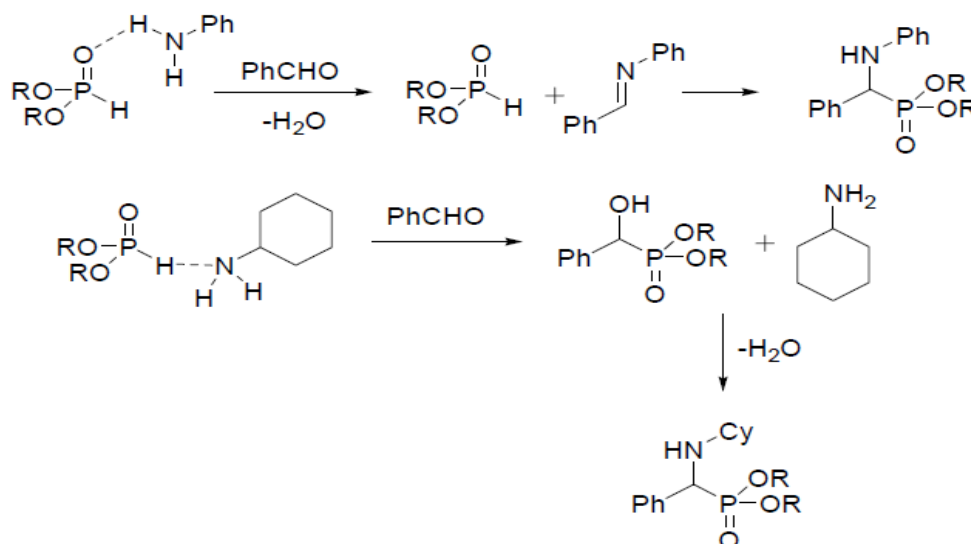


Figure I. 9: Mécanisme proposé pour la réaction de Kabachnik-Fields

L'addition catalysée ou non-catalysée d'un composé hydrophosphorylé sur une imine est en fait une réaction de Pudovik [29] (voie b). Beaucoup d'acides

aminophosphoniques ont été obtenus par l'addition du phosphite de diéthyle sur une imine portant un groupement benzyle qui pourra être clivé par la suite par une réaction d'hydrogénation avec un catalyseur au palladium. Cette réaction peut-être effectuée en présence des catalyseurs acides ou basiques ou juste en chauffant. Beaucoup d'exemples de cette réaction sont décrits dans la littérature et plusieurs revues y sont en partie consacrées [23,24].

La réaction de Pudovik peut aussi être activée par un acide de Lewis comme ZnCl_2 , PdCl_2 , NiCl_2 , LaCl_3 , AlCl_3 et CdI_2 . Kabachnik et al. Ont synthétisé différents aminophosphonates par une réaction de Pudovik catalysée par de l'iodure de cadmium [30].

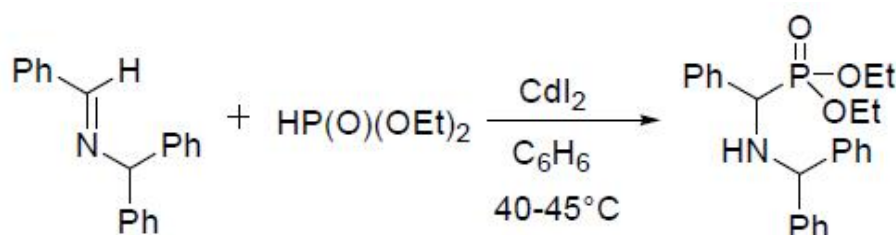


Figure I .10: Réaction de Pudovik catalysée par CdI_2

La (voie c) est l'amination nucléophile d'un hydroxyphosphonate. Elle peut être réalisée par une réaction de Mitsunobu, soit une réaction one-pot entre un alcool, un azodicarboxylate, de la triphénylphosphine et un nucléophile (ici HN_3) [31].

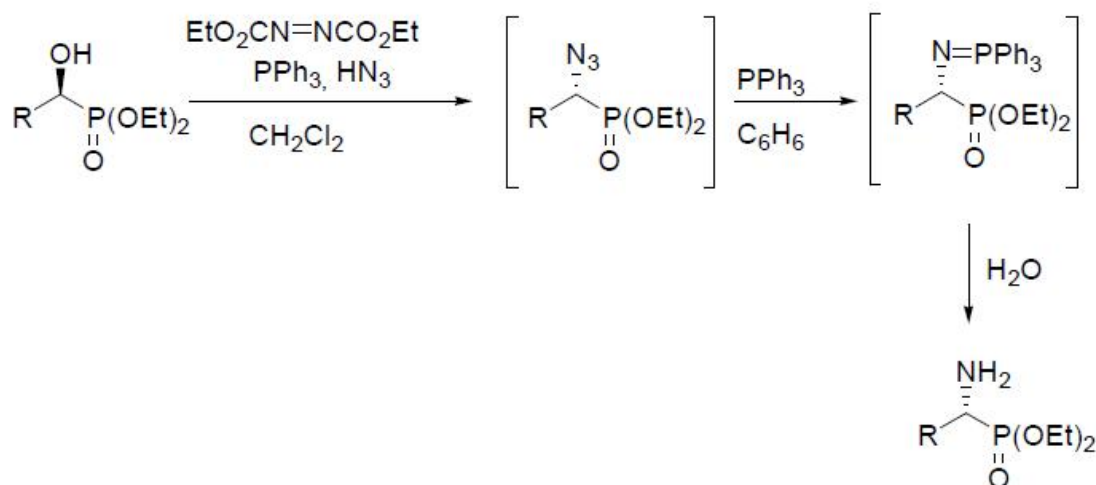


Figure I. 11: Réaction de Mitsunobu

Elle conduit à l'azoture correspondant avec une inversion de configuration. L'azoture est ensuite réduit en amine par traitement avec de la triphénylphosphine et une hydrolyse aqueuse avec un rendement entre 70 et 90% selon les substituent.

De nombreuses méthodes de synthèse des dérivés aminophosphoniques, basées sur (la voie d), supposent que la combinaison créée préalablement d'un groupement phosphoryle, d'un carbone α et d'une amine soit utilisée comme synthon. La synthèse de l'aminophosphonique ciblé est alors effectuée par l'introduction des groupements fonctionnels désirés sur le carbone α ou/et sur l'atome d'azote ou/et sur l'atome de phosphore. La génération de carbanions sur les dérivés aminophosphonates et leur fonctionnalisation avec un agent électrophile approprié sont une approche populaire pour la synthèse de dérivés aminophosphonates polyfonctionnalisés divers. Dans ces processus, une imine synthétisée à partir d'un dérivé aminophosphonique et d'un aldéhyde ou d'une cétone est souvent utilisée comme produit de départ.

I.2.4. Propriétés et d'omaine d'application du phosphonates :

I.2.4. A. Propriétés des phosphonates :

Les phosphonates caractérisés par la présence d'un groupe $-C-PO_3-H_2$ sont des composés organiques du phosphore .il possèdent les propriétés suivantes :

- Une grande solubilité dans l'eau, Ils ne sont pas volatiles et sont peu solubles dans les solvants organiques.
- Un effet de seuil pour le développement de cristaux de sels.
- Un pouvoir de séquestration des ions métalliques.
- Moins toxique pour l'environnement.
- Sont biodégradables dans le sol : libération de phosphates.
- un pouvoir de dispersion des particules.
- Sont des produits très stables dans les conditions chimiques rigoureuses
- Sont des composes biologiquement très actifs.
- Les phosphonates sont des agents efficaces de chélation qui se lient fortement aux ions métalliques di- et trivalents, la stabilité des complexes de métal augmente avec le nombre croissant de groupes phosphonate

I.2.4.B. Domaine d'application du phosphonates :

-Inhibiteur de corrosion : les phosphonates se sont des inhibiteurs organique leur action peut être :

- La formation d'un phosphonates de calcium avec les ions Ca^{2+} et précipitation sur les cathodes.

- L'élimination des risques de dépôt de CaCO_3 sur la surface d'un acier dans des conditions de milieu peu corrosif ($\text{pH} > 8$), mais entraînant des risques de corrosion par crevasses sous des dépôts isolés de CaCO_3 en l'absence de séquestrant.
- Utiliser comme additifs anticorrosion dans les peintures. [32]

-Détergent : les phosphonates entre dans l'industrie des détergents comme agent séquestrent de calcaire :

Les phosphonates Ce sont des composés chimiques très solubles dans l'eau ayant un grand pouvoir séquestrant.

Très souvent employés comme adjuvants des zéolites, leurs propriétés sont multiples : propriétés adoucissantes, propriétés dispersives à l'égard des salissures, stabilisation du perborate (agent blanchissant), stabilisation des sels de calcium.

Ils servent comme « eau de Javel peroxyde stabilisants » par chélation des métaux qui pourraient inactiver le peroxyde.

Ils sont utilisés comme une combinaison de chélateurs agent, inhibiteur de l'échelle et stabilisateur de l'eau de Javel [33].

-Traitement des eaux : les phosphonates utiliser dans le traitement des eaux comme inhibiteur d'entartrage qui vent retarder ou empêcher la précipitation du carbonate de calcium utiliser comme inhibiteur de corrosion pour des circuits de refroidissement ouverts [34].

-L'industrie pétrolière : installation du forage, d'extraction, de raffinage, de transport et de stockage.

Dans la fabrication des pâtes et papier et dans l'industrie textile

-L'industrie agroalimentaire : [35]

L'efficacité fongicide, due au phosphonate a été démontrée dans de nombreux pays (par contre ils n'ont aucun effet fertilisant) mais leurs modes d'actions sont controversées :

- Action directe, Inhibition du développement du champignon dans la plante,
- Action Indirecte : le phosphonate renforce les défenses naturelles de la plante, notamment les phytoalexines.

De nos jours les aminophosphonates sont utilisés quotidiennement dans plusieurs secteurs d'activités [36,37]. Par exemple, le :

Buminafos, est utilisé comme régulateur de la croissance des plantes dans l'industrie agrochimique. Le pesticide le plus utilisés au monde, l'herbicide glyphosate (Round up ©), est

aussi un acide aminophosphonique. Le Fyrol 6 ©, est utilisé comme ignifuge dans différents matériaux figure(I.12).

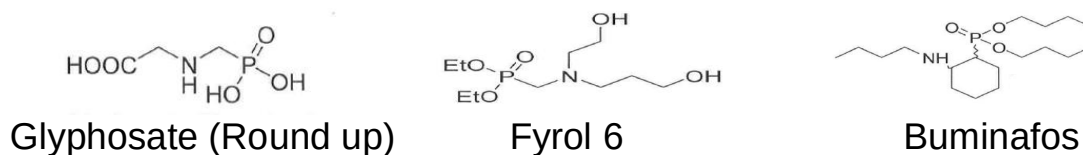


Figure I.12 : Aminophosphonates utilisés quotidiennement

-Dans la biologie : Au cours de la dernière décennie, les acides aminophosphoniques ont fait l'objet de recherches accrues dans les domaines de la médecine, de la chimie bioorganique et de la chimie organique grâce à leurs diverses activités biologiques[38] :

- Plusieurs aminophosphonates semblent importants dans les étapes du métabolisme des protéines et d'acides amines tel que l'acide α -aminoéthylphosphonique (AEP).[39]
- l'antibiotique alafosfalin (A) qui bloque la synthèse de la paroi bactérienne par inhibition de l'alanine-racémate [40].
- Les acides α -aminophosphoniques ont été utilisés comme intermédiaires dans la synthèse des inhibiteurs de protéases [41].

Grâce à la configuration tétraédrique du motif phosphoramide qui mime l'état de transition de la réaction d'hydrolyse de la liaison carboxamide.[41]. Un inhibiteur synthétique de ce type, le fosinopril (B) est utilisé comme antihypertenseur car il bloque la transformation d'angiotensine I en angiotensine II en inhibant l'enzyme de conversion [42].

- peuvent être utilisés comme des "haptène" d'anticorps catalytiques [43].

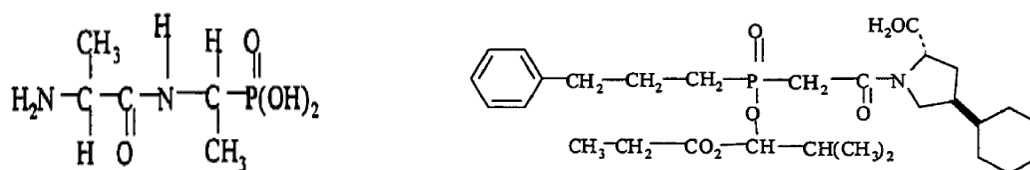


Figure I.13 : (A) Alaphosphine

(B) Fosinopril

Aminophosphonic aussi bien que polyaminopolyphosphonic structuralement complexe les acides ont été reconnus comme largement ligands qui sont capable de former des complexes stables avec une variété large d'ions du métal [44]. Leurs propriétés de chélation étaient intensivement étudiées quant à application comme agents de chélation usagés

pour l'enlèvement d'ions du métal toxiques d'environnement aussi bien que pour la construction de systèmes qui assurent médicalement la compréhension adéquate de cations du métal désiré par les organismes [45, 47]. L'interaction directe de ligands fait spécifiquement avec les ions du métal est aussi habituellement un trait de base pour leur activité comme inhibiteurs de metalloenzymes [48,49], surtout comme inhibiteurs efficaces de metalloproteases [50, 52]. L'efficacité de ligands du polyaminopolyphosphonic était aussi vu dans l'agglutination spécifique d'ions du lanthanide, avec les complexe de Gd^{3+} usagé comme prise d'images MRI [53,54] et radionucléide complexe de ^{153}Sm , ^{166}Ho et ^{177}Lu qui sont considérés comme possible thérapeutique pour atténuation de la douleur de l'os [55]. Les ^{153}Sm . EDTMP complexe connu comme Quadramet ont été approuvé par le FDA américain en 1997 pour entraînement clinique et est devenu effectif pour le traitement de métastases squelettiques douloureuses [56].

Fonctionnaliser le Polyaminoalkanes avec l'acide du methylphosphonic les moitiés qui agissent comme chélateurs du métal fort ont trouvé l'application comme agents anticorrosifs, additifs à laver des poudres et des agents durcissement du ciment régulateur [57,58]. Parmi eux, les applications les plus étendues ont été trouvées pour aminophosphonate les composés ont basé sur squelette de l'ethylenediamine. Ce genre de complexe peut être aussi utile comme metallocepteurs en médecine et science de l'environnement. Dessin et synthèse de ligands qui est capable d'ions du métal obligatoires par unités de l'amine et donc partir les groupes du phosphonate du deprotonated non-coordonnés peuvent résulter dans les metallocepteurs qui sont capables de réagir réciproquement avec positivement ont chargé groupes des acides aminés, les peptides ou les hydrates de carbone. De plus, paramagnétiques les ions introduits dans telle molécule pourraient mettre en vigueur intermoléculaire interactions qui sensibilisent certain simultanément fragments de molécule biologique qui peut résulter en signal élargir dans spectroscopie NMR ou dans un changement dans la fluorescence. [59]

Sont des agents qui lient étroitement di - et les ions métalliques trivalents, empêchant de former des précipités insolubles (échelle) et la suppression de leurs propriétés catalytiques chélateurs efficace. Ils sont stables dans des conditions difficiles.

-Dans la médecine et la pharmacologie : Les nucléosides phosphonates ont été largement étudiés comme de puissants agents antiviraux :A présent, plus de 40 médicaments à structure nucléosidique sont utilisés en chimiothérapie antivirale. Parmi eux, plus de la moitié sont utilisés pour le traitement du syndrome d'immunodéficience acquise SIDA [60]. tel que le

ddC (2',3'-didésoxycytidine), le ddI (2',3'-didésoxyinosine) et l'AZT (2'-azido-3'-désoxythymidine) l'Adéfovir, le Ténofovir et la Didanosine (**Figure25**), ceux-ci inhibent la transcriptase inverse nécessaire à la réplication du virus.

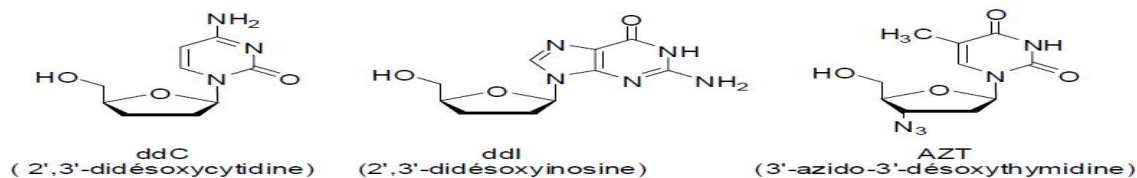


Figure I .14 : Didésoxynucléosides

- **Influenza (grippe)** : La Ribavirine et le FdG [61] sont les deux composés à structure nucléosidique qui ont montré l'activité la plus forte contre ce genre d'infections.

Virus du papillome humain (VPH) : Infections par des Adénovirus : - Herpes simplex (HSV) et virus varicelle zona (VZV) – Poxvirus(5)[62]

Phosphonates sont également de plus en plus utilisés en médecine pour traiter des troubles associés à la formation des os et le métabolisme du calcium.

En outre, ils servent comme transporteurs de radionucléides dans les traitements de cancer des os (Samarium-153-éthylène diamine tétraméthylène phosphonate).

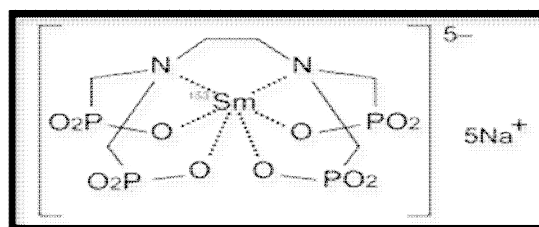


Figure I .15 : la formule de Samarium (153Sm)

Samarium (153Sm) figure (I .15). lexicronam (nom chimique Samarium-153-éthylène diamine tétraméthylène phosphonate, abrégé Samarium-153 EDTMP, nom commercial Quadramet) est un complexe d'un radio-isotope de la samarium élément de lanthanide avec chélateur EDTMP. Il est utilisé pour traiter la douleur quand le cancer s'est propagé à l'os [63,64].

I.2.5 Toxicologie :

Des tests montrent que la toxicité des phosphonates est faible. Pour les organismes aquatiques, on obtient des CE50 (concentration efficace) entre 11000mg/l et 0.42mg/l alors que la concentration moyenne en phosphonate dans les eaux de surface en Europe est de 0.25µg/l. de plus le facteur de bioconcentration dans les poissons est très bas.

Les phosphonates sont peu absorbés dans le tractus gastro intestinal et la dose absorbée est majoritairement excrétée par les reins. Pour l'homme, la toxicité des phosphonates est également faible, ils peuvent même être utilisés dans la composition des médicaments [65].

I.2.6 Comportement environnemental :

En général, les produits chimiques très solubles ne s'adsorbent pas aux sédiments ou au sol, cependant les propriétés de chélation des phosphonates leur procurent une affinité forte pour la portion minérale des sols. La mobilité des phosphonates dans les sols est très faible, le risque de contamination des eaux souterraines est donc réduit. Selon l'USEPA (United States Environmental Protection Agency), les phosphonates sont classés dans les substances modérément à légèrement mobiles.[65]

L'introduction d'agent chélateurs, dans l'environnement peut modifier la distribution des métaux dans le milieu. Les agents complexants peuvent engendrer une désorption active des éléments trace métalliques ou interférer avec les mécanismes naturels d'adsorption. Ainsi les métaux lourds sont mobilisés et deviennent biodisponibles pour les espèces aquatiques et pour l'homme. Cependant une concentration de phosphonates inférieure à 10µg/l la mobilisation des métaux est considérée comme minime.

Phosphonates ont une très forte interaction avec les surfaces, qui entraîne une suppression significative dans les systèmes naturels et techniques. En raison de cette forte adsorption, peu ou pas de remobilisation des métaux est prévue.

Ces dernières années, l'attention spéciale a été faite à la transition- chimie du phosphonate du métal à l'origine à cause de leur possibilité applications dans les régions de catalyse, échange de l'ion, proton conductivité, chimie de l'intercalation, photochimie et matière chimie [66.69]. Beaucoup de phosphonate du transition-métal du polynucléaire les complexes ont été préparés si loin [70.71].

I.2.7 Biodégradation :

Dans la nature bactéries jouent un rôle majeur dans la dégradation de phosphonates.[72]
En raison de la présence de phosphonates naturel dans l'environnement, les bactéries ont développé la capacité de métaboliser phosphonates comme sources de nutriments. Certaines bactéries utilisent le phosphonates comme une source de phosphore pour la croissance.

Aminophosphonates peut également être utilisé comme source unique d'azote par certaines bactéries. Ceci explique que la biodégradabilité des phosphonates est un phénomène relativement lent. Toutefois, on a pu isoler certain souches de pseudomonas qui se nourrissent facilement de phosphonates.

Les processus physico chimiques améliorent l'hydrolyse des phosphonates en phosphates et la dégradation des phosphonates s'améliore en présence d'ions ferriques Fe^{3+}
[Gledhill W.E et all] [65]

Aucune biodégradation des phosphonates pendant le traitement de l'eau n'est observé mais la photodégradation du Fe (III)-complexes est rapide.

Les Aminopolyphosphonates sont aussi rapidement oxydés en présence de Mn (II) et de produits de décomposition de l'oxygène et stable sont formés qui ont été détectés dans les eaux usées.

Le manque d'informations sur phosphonates dans l'environnement est lié à des problèmes d'analyse de leur détermination à des concentrations de traces dans les eaux naturelles.

Phosphonates sont présents principalement comme Ca et Mg-complexes dans les eaux naturelles et par conséquent n'affectent pas spéciation des métaux ou des transports.

Phosphonates sont une des trois sources de l'apport de phosphate dans les cellules biologiques (les deux autres étant le phosphate inorganique et organophosphate) .

Objectifs visés dans ce travail. Nous avons visé de élaboré et de caractérisés un ou plusieurs composés aminophosphonate à partir de $C_9H_{11}NO_2$:

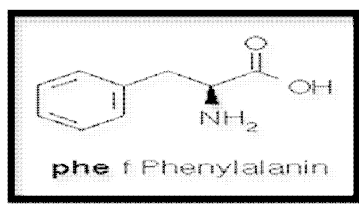


Figure I .16 : la formule Phénylalanine

Les molécules obtenues seront soumises aux applications suivantes :

- ✓ Etude de leurs propriétés électrochimiques par la voltamétrie cyclique VC.
- ✓ Etude de leur pouvoir ou affinité à former des complexes métalliques.
- ✓ Etude de leur pouvoir inhibiteur de corrosion.

C'est pourquoi nous allons exposer dans les paragraphes suivants les notions théoriques principales du ligand, complexes, inhibiteur de corrosion .

I.3 Définitions d'un ligand et d'un complexe :

I.3.1. Ligands

Un ligand est un atome ou une molécule associée à l'atome central dans un complexe.

Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, dans la plupart des cas ils sont des donneurs d'électrons (base) mais certains ligands possédant aussi, d'autres orbitales (π) saturées, des orbitales (π) vacantes susceptibles d'accepter un transfert électronique du ligand vers le coordonné.

On appelle ligand unidentate celui fixé en un seul point à l'ion métallique les ions possédant de un ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois ou quatre liaisons de coordination. Des ligands peuvent être des molécules neutres comme l'eau et l'ammoniac, des molécules compliquées ou chargées (organique ou inorganique) des halogénures (F, Cl, Br, I) et selon le nombre de doublets qu'il peut fournir à l'ion central, le ligand est dit :

1. Monodentate : un seul doublet libre.
2. Bidentate : deux doublets libres.
3. Polydentates : plusieurs doublets libres.

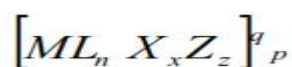
Si le ligand est bidenté ou polydentate le complexe formé est dit chélate.

I.3.2 .Complexe :

un complexes de coordination peut être défini comme une entité composées de plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécule ou d'ions appelés ligands. Cet entité peut être électriquement neutre ou charge positivement ou négativement .donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électron par les sites donneur libre pour former une liaison de coordination [73]

- formule générale d'un complexe de coordination :

Tout complexe d'un métal M peut être formulé :



n, x et z sont des entiers indiquant les nombres de coordinats respectifs, p est la molécularité, q : la charge prise en valeur algébrique.

Z : ligand non donneur d'électrons (acide de Lewis) H⁺, BX₃, ALX₃, PF₅.

X : ligand donneur d'un électron : H, CR₃ (R= H, alkyle, aryle, vinyle), si R₃, NO, NR₂, PR₂, OH, OR, F, Cl, Br, I, CN,...

X₂: ligand donneur de deux électrons.

=CR¹R² (carbène nucléophile de SCHROCK) , =NR , -O-O (péroxo), = S, =o(oxo).

L : ligand donneur de deux électrons dans la liaison M-L.

Ce classement n'est pas exempt de difficulté, ainsi, le NO est un ligand de type X, mais aussi un ligand de type L-X, NO est un radical qui peut engager dans la liaison avec un métal soit (1é) : M-N=O, soit (3é) conduisant à une entité linéaire $M \longrightarrow N=O$

I. 3.2.1. Propriétés des complexes de coordination :

Il existe trois théories qui sont complémentaires et qui correspondent à des étapes successives de la compréhension des propriétés des complexes.

a- théorie de la liaison de valence .

b- théorie du champ cristallin .

c- théorie des orbitales moléculaires.

a- Théorie de la liaison de valence :

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des ligands

qui apportent des doublets à un métal ou à un ion métallique qui possède des orbitaux vides.

Il y a formation de liaisons covalentes de coordination. Ce modèle utilise la formation des orbitales nd , $(n+1)s$, $(n+1)p$, $(n+1)d$ du noyau.

Cette théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie des molécules mais elle ne permet pas d'expliquer les propriétés optiques des complexes, c'est à dire leur couleur.

b- Théorie du champ cristallin :

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique.

c- Théorie des orbitales moléculaires (OM) :

La théorie des orbitales moléculaires (OM) permet d'expliquer la couleur des complexes

des éléments de transition et la modification des propriétés magnétiques en relation avec la différence d'énergie ΔE entre les niveaux des OM.

I.3.3. Applications des complexes :

L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leurs très nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie, débordant même sur la physique, la métallurgie, la chimie bio-inorganique.

L'importance industrielle réside tout d'abord dans la catalyse homogène où l'utilisation de catalyseurs organométalliques (composés à liaison(s) métal-carbone) ou de sels ou de complexes solubles de métaux de transition offre les avantages d'une plus grande efficacité, d'une bonne sélectivité et de conditions de réactions plus douces qu'en catalyse hétérogène. De plus, les mécanismes réactionnels peuvent être analysés (et donc améliorés) au moyen des techniques spectroscopiques et cinétiques modernes.

Plus de vingt procédés industriels utilisent des complexes métalliques solubles comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation et d'oxydation des hydrocarbures, de

polymérisation des oléfines, de synthèses d'acides, d'aldéhydes et d'alcools (cf. CATALYSE Catalyse homogène).

De nombreux complexes utilisés comme précurseurs conduisent, après pyrolyse dans des atmosphères gazeuses appropriées, à l'obtention de phases solides (oxydes, sulfures, nitrures, carbures, etc.) finement divisées.[74,75]

I.4. les métaux de transition :

I.4.1 Définition :

Les éléments de transition tiennent ce nom puisque leur situation dans le tableau périodique est placée entre les éléments du bloc s et du bloc p.

Ils sont chimiquement définis comme suit : « les éléments qui forment au moins un ion avec une sous couche d partiellement remplie ».

Dans les métaux de transition, les orbitales d peuvent être celles du niveau 3 (les niveaux 1 et 2 ne correspondent pas d'orbitale d), ce sont les métaux de la première série (du titane au Zinc) ; du niveau 4d (Zr à Cd) : métaux de seconde série, enfin du niveau 5d (Hf à Hg) : métaux de troisième série [76].

I.4.2 Les propriétés des métaux de transition :

- a) les métaux de transition forment de bons catalyseurs homogènes et hétérogènes, par exemple : le nickel (Ni) et le platine (Pt) sont utilisés dans l'hydrogénation des alcènes.
- b) Le nombre d'état d'oxydation de chaque ion augmente jusqu'au manganèse, puis diminue, cette chute est provoquée par la plus forte attraction des protons du noyau sur les électrons.
- c) A cause de leurs structures électroniques les métaux de transition forment de nombreux ions et complexes colorés. Leur couleur peut même varier suivant l'état d'oxydation d'un même ion. Par exemple : MnO_4^- (Mn dans un état d'oxydation (+7)) est violet, alors que Mn^{2+} est rose pâle.
- d) la formation des complexes peut jouer un rôle important dans la couleur d'un composé possédant un métal de transition. Ceci provient du fait que les ligands ont un effet sur la sous couche 3d.

Les ligands peuvent attirer certains électrons et les partager en groupe d'énergie distinct.

On peut observer une modification de la couleur de l'ion en fonction des ligands utilisés, la couleur d'un composé dépend de :

1. la nature de l'ion métallique, particulièrement du nombre d'électrons dans son orbital d.
2. De l'arrangement des ligands du métal, par exemple des isomères peuvent avoir une couleur différente.
3. La nature du ligand entourant le métal.

I.4.3 Le fer :

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26, est un métal de transition de couleur Blanc argenté ; reflets gris, et un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Le métal de Fer est stable dans des conditions normales. C'est un métal très ductile et malléable qu'on peut modeler sans le fondre. Les propriétés mécaniques dépendant de la pureté et sont en particulier grandement modifiées dans les aciers. Elles peuvent être très améliorées par des traitements thermiques. Outre, le fer subit une importante corrosion ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens façonnés dans ce métal, par comparaison à ceux qui sont en Or, en Argent ou en Cuivre.

Le tableau (I .2) regroupe les propriétés physico-chimiques de Fer

Tableau I .2 : Propriétés physico-chimiques de Fer. [8]

Numéro atomique	26	Abondance	5%
Masse atomique	55,8545	L'état physique	Solide
Electronégativité	1.8	Configuration électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Densité	7.84 g /cm ³ à 20°C	Pression de vapeur	7,05 Pa
Point de Fusion	1 538 °C	Conductivité électrique	9,93×10 ⁶ S·m ⁻¹
Point d'ébullition	2 861 °C	Energie de 1^{er} ionisation	13,8 kJ·mol ⁻¹
Rayon atomique (van der Waals)	140 pm (156 pm)	Energie de 2^{ème} ionisation	349,6 kJ·mol ⁻¹
Rayon ionique	0,076 nm	Volume molaire (m³ mol⁻¹)	7,09×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Potentiel standard	Fe ²⁺ / Fe (-0,44 V) Fe ³⁺ / Fe ²⁺ (+0,77 V)	Classification d'élément	Metal de transition

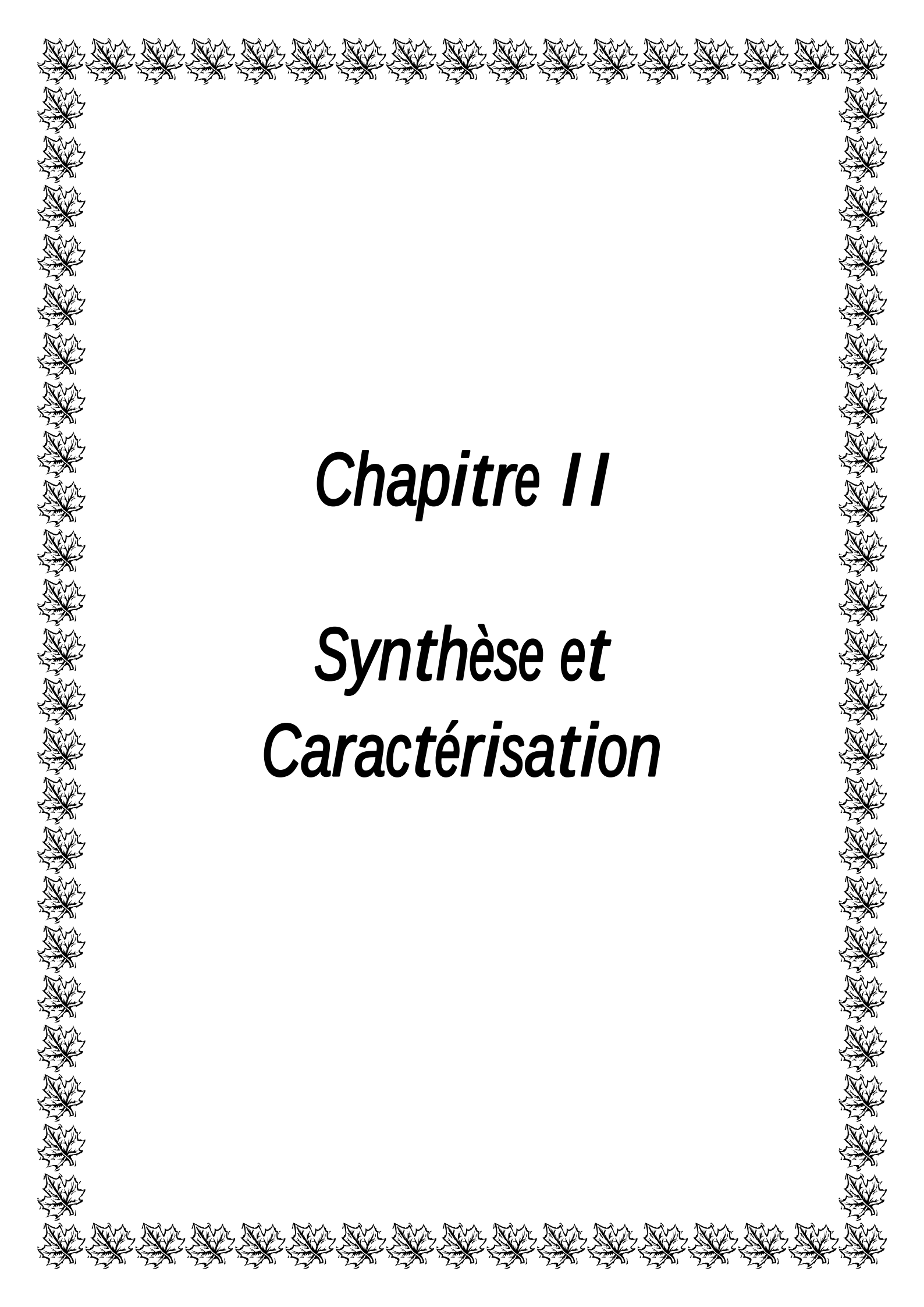
a) Impact sur la santé :

On peut trouver du fer dans la viande, les produits complets (pain...), les pommes de terre et les légumes. Le corps humain absorbe le fer des produits animaux plus vite que le fer provenant des plantes. Le fer est une part importante de l'hémoglobine: c'est l'agent colorant rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps.

Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation chronique de concentrations excessives de vapeurs d'oxyde de fer peut avoir comme conséquence le développement d'une pneumoconiose bénigne, appelé la sidérose, qui est observable lorsqu'il y a changement de rayon X. Les fonctions des poumons ne sont pas affaiblies avec la sidérose. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés. LD50 (oral, rat) = 30 mg/kg. (LD50: Dose mortelle 50, dose unique d'une substance qui cause la mort de 50% d'une population animale exposée à la substance par n'importe quel itinéraire autre que l'inhalation. Habituellement exprimé en milligrammes ou en grammes de matériel par kilogramme de poids animal (mg/kg ou g/kg) [8].

b) Impact sur l'environnement :

Le Fer (III)-O-arsénite, pentahydrate peut être dangereux pour l'environnement. Une attention particulière devrait être portée aux plantes, à l'air et à l'eau. Il est fortement conseillé de ne pas laisser entrer le produit chimique dans l'environnement parce qu'il persiste dans l'environnement [8].

A decorative border composed of a repeating pattern of stylized maple leaves, arranged in a rectangular frame around the central text.

Chapitre II

Synthèse et Caractérisation

II- Synthèse et caractérisation des produits ciblés :

La synthèse d'un ou plusieurs composés acide dérivés de L- phénylalanine de Masse molaire: $165,19\text{g.mol}^{-1}$ et de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ correspondant à la formule développée:

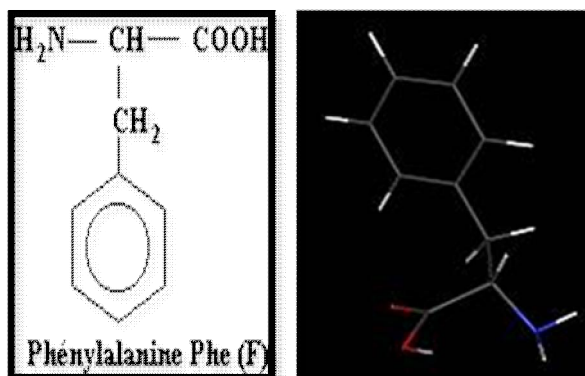


Fig. II.1: Structure développée et en 3D du Produit de départ utilisé le L-phénylalanine (LPA)

II-1 Produits, solvants utilisés :

- ❖ Forme aldéhyde ($\geq 36.5\%$) FLUKA.
- ❖ Acide phosphoreux ($\geq 50\%$) FLUKA.
- ❖ Méthanol ($\geq 99.5\%$) FLUKA.
- ❖ Acétate d'éthyle ($>99\%$) FLUKA.
- ❖ Diméthyle formamide ($>98\%$) FLUKA.
- ❖ Tétrahydrofuranne ($>99.5\%$) FLUKA.
- ❖ Diéthyle phosphite (99%) FLUKA.
- ❖ Benzaldéhyde (99%) FLUKA.
- ❖ Eau bidistillée préparées dans le laboratoire (LEMMC).

Les produits sont utilisés sans traitement au préalable

II.2. Montage de synthèse :

Le montage expérimental utilisé dans la synthèse , figure (II.2) est constitué des éléments suivants :

- ❖ Un chauffe ballon agité de type Electromantle MA.
- ❖ Un bain de sable équipé par une sonde de température.
- ❖ Un réfrigérant serpentant.
- ❖ Un ballon bicol de 25 ml.
- ❖ Un barreau magnétique.
- ❖ Capillaires thermomètre de prise d'échantillon pour le suivi de la réaction.



Figure II.2: Montage expérimental utilisé dans la synthèse.

II.3. Procédure de la synthèse :

On a appliqué la réaction à trois composants de Kabachnik-Field pour la préparation directe des phosphonates en présence et en absence de catalyseur :

En effet on a tenté de synthétiser une nouvelle molécule mixte de nature acide porteuse d'un groupement carboxylique et un groupement phosphonique, pour cela on a utilisé :

L-phénylalanine ($C_9H_{11}NO_2$) comme molécule de base, le Diéthyl phosphite ou l'acide phosphoreux et le benzaldéhyde ou formaldéhyde, en présence du catalyseur.

II.3.1. Le protocole de synthèse :

- Dans un ballon Bicol mené d'un agitateur, on met 5mmol (0.08342g) de L-phénylalanine.

- On ajoute 1ml de la solution du catalyseur préparé par l'ajout de 3,64mg de chlorure de fer $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 1ml de tétrahydrofurane (THF), le mélange est agité jusqu'à la dissolution totale du chlorure de fer.

- Puis on ajoute (10.3mmol) soit de diéthylphosphite, soit de l'acide phosphoreux avec agitation à froid et on ajoute goutte à goutte, (10.07mmol) (0.762ml) de forme aldéhyde ou benzaldéhyde.

Le mélange réactionnel en présence de CH_2O est transparent et incolore.

- ✚ après quelques minutes on met la réaction sur température 63°C pendant 4h avec agitation magnétique, l'évolution de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince CCM.
- ✚ Après 2 h, le mélange réactionnel devient blanc neige.
- ✚ Après 4 h, on observe que le mélange contient du précipité.

L'évolution de la réaction est suivie par la chromatographie sur couche mince, on utilisant des plaques de gel de silice de couche 0,2mm avec indication de fluorescence UV 254 nm ou 365 nm.

Le développement des plaques CCM est effectué par un éluant mélange de deux solvants, l'acétate d'éthyle $\text{C}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (AE) et le méthanol CH_3OH avec un rapport 3/2 (V/V).

Le chromatogramme révélé soit par la lampe UV soit par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 indique la disparition des taches des produits de départ et l'apparition de nouvelles taches, ceci indique que la réaction est terminée et que cette réaction est complète figure (II. 3)



**Chromatogramme de la réaction
révélé par UV après 4 h acétate
d'éthyle/méthanol 3/2**



**Chromatogramme de la réaction
révélé par KMnO_4 après 4 h.**

Figure II. 3 : plaque de CCM (chromatographie couche mince).

La séquence réactionnelle de l'acide synthétisé peut être représentée par la figure (II. 4) :

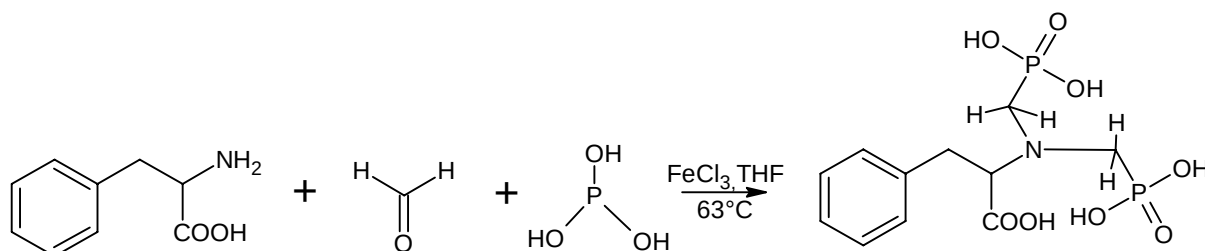


Figure II. 4: Séquence réactionnelle générale de synthèse de l'acide L-phénylalanine.

Le mécanisme réactionnelle de synthèse de l'acide 2-(méthylideneamino)- 3-phenylpropanoïque) (ALPAP) figure (II.5) :

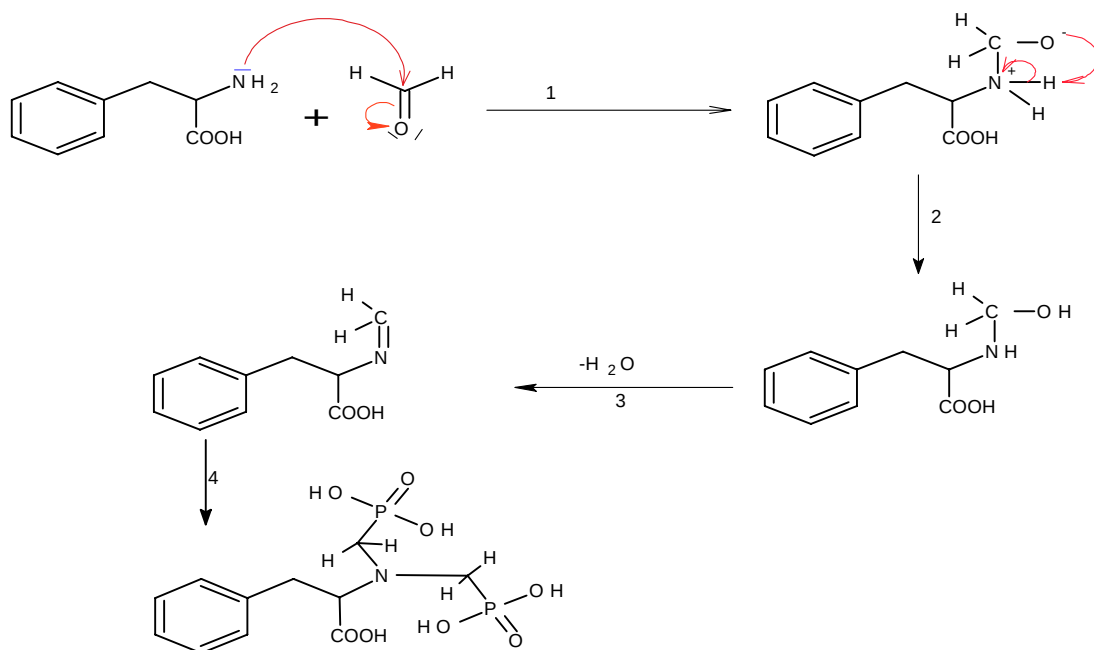
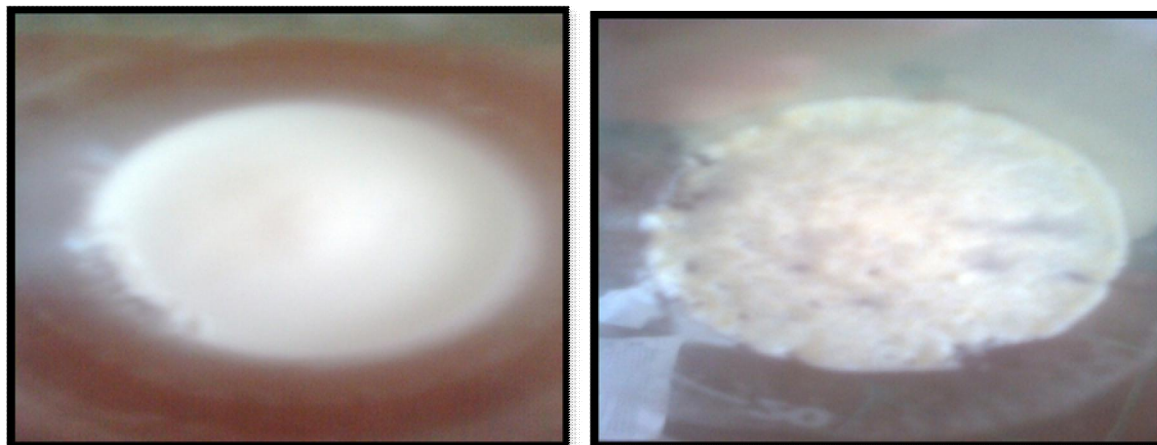


Figure II.5: Mécanisme réactionnel de synthèse d'ALPAP.

II. 3.2. Purification du produit synthétisé :

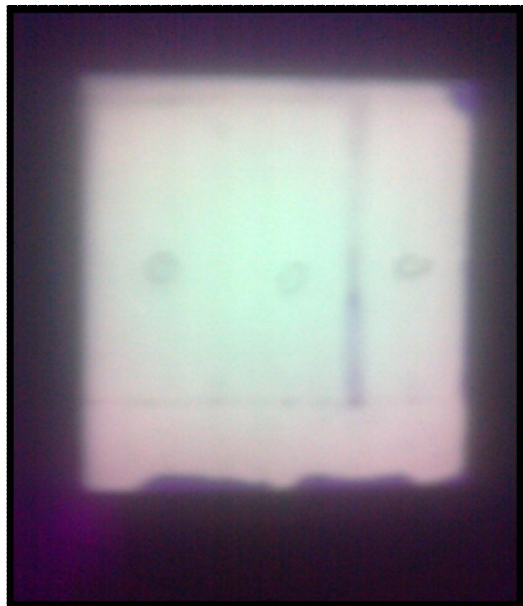
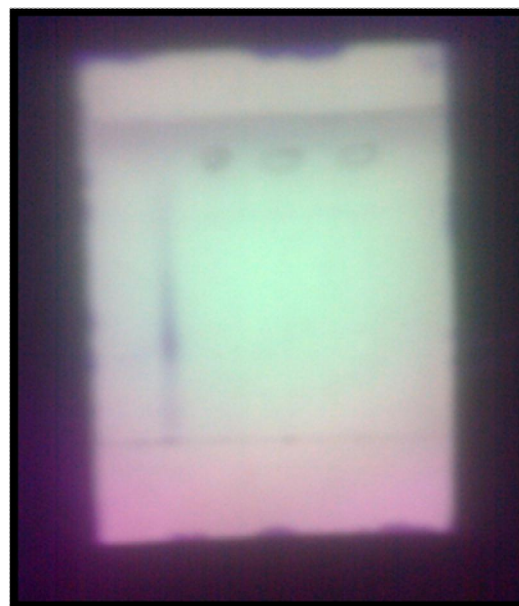
Le mélange réactionnel obtenu contient une phase liquide et une phase solide, pour les séparer on a filtré sur un entonnoir Buchner N°4 en présence d'un papier filtre, le ballon est lavé plusieurs fois avec un volume minimum de THF.

On récupère les particules solides, ainsi qu'un filtrat homogène de couleur transparente. Une partie de la poudre obtenue est recristallisée, les images de la figure (II.6).

**a- La forme poudre du produit****b-La forme cristalline du produit****Figure II. 6: Les images des produits synthétisés et séparés à l'état solide**

La pureté du produit synthétisé a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M). En utilisant des plaques de gel de silice 0.2mm avec indication de fluorescence UV 254 et UV 365.

Les chromatogrammes obtenus sont présentés par la figure II.7, des taches observées sont de même facteur de rétention $R_f=0.43$. Ce résultat est confirmé par un autre éluant, méthanol seul.

**a- Chromatogramme développé par l'éluant : $\text{ACH}_3\text{COOC}_2\text{H}_6 / \text{CH}_3\text{OH}$ 3: 2****b-Chromatogramme développé par méthanol****Figure II. 7: Les chromatogrammes du produit solide séparé.**

Les images de la figure (II. 7) présentent l'acide synthétisé sous sa forme de poudre et celle cristalline

II .4 . Tests de solubilité :

Le test de solubilité est primordial avant et après chaque synthèse, avant la synthèse on doit tester la solubilité du produit de départ pour choisir son éluant en chromatographie et après la synthèse on doit connaître la solubilité de nos produits synthétisés afin de les caractérisés.

Les résultats des tests de solubilité du de départ et du produit synthétisé sont résumés dans le tableau II-1

Tableau II-1: Solubilité des produits synthétisés dans les différents solvants.

Solvants	Solubilité de produit de départ L-phénylalanine	Solubilité de produit synthétisé L'acide phosphonique de L- phénylalanine
H ₂ O	soluble	insoluble
MeOH	soluble	soluble
EtOH	Peu soluble	peu soluble
DMF	insoluble	soluble
Hydroxyde d'ammonium	insoluble	insoluble
Acétone	insoluble	Soluble
Dichlorométhane	insoluble	insoluble
Acétate d'éthyle	insoluble	insoluble
n-hexane	insoluble	insoluble
Toluène	insoluble	insoluble

Le tableau (II-1) confirme la différence entre la nature de L-phénylalanine et celle du produit obtenu.

II.5. Point de fusion :

Le point de fusion du solide est mesuré à l'aide d'un banc de Köfler, bloc métallique chauffé selon une gamme de température qui augmente de 50°C à 260°C, de la droite vers la gauche.

Le point de fusion (température de fusion) est un critère de pureté très utilisé : une substance solide pure présente un point de fusion bien net, impure fond mal, sur une intervalle de température de plusieurs degrés, en passant par un état intermédiaire pâteux.

Après l'étalonnage de l'appareil, l'étalon est choisi en fonction de son point de fusion qui doit être proche de celui de la substance à étudier, nous avons mesuré les points de fusion du produit de départ et le produit synthétisé, les résultats sont reportés sur le tableau II-2.

Tableau II-2: Points de fusion des différents produits.

Produits	Produit de départ L-Phénylalanine (LPA)	Produit synthétisé, acide de L- Phénylalanine (ALPAP)
Point de fusion °C	270	168

Nous remarquons clairement que le point de fusion du produit synthétisé est totalement différent de celui du produit de départ.

II.6. Caractérisation par spectroscopie IR :

II.6.1. Principe de la technique :

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique [77].

Le domaine qui représente le plus grand intérêt est très limité et s'étend de 4000 à 660 cm^{-1} , les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration [78].

L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'ondes.

II.6.2. Résultats et discussion:

Pour confirmer la présence des groupements fonctionnels des substituant et la modification de la structure des réactifs notamment la molécule de base L-phénylalanine (ALP), on appliqué la spectroscopie IR sur les différents réactifs utilisés et les produits obtenus, pour cela on a utilisé un spectromètre IR type JASCO FT/IR-4200 équipé par la technique ATR Figure (II. 8).



Figure II. 8: Spectromètre IR, type JASCO FT/IR-4200 équipé par l'ATR.

Les échantillons analysés sont solides.

Le spectre IR de la poudre phénylalanine LPA, est présenté par la figure (II. 9).

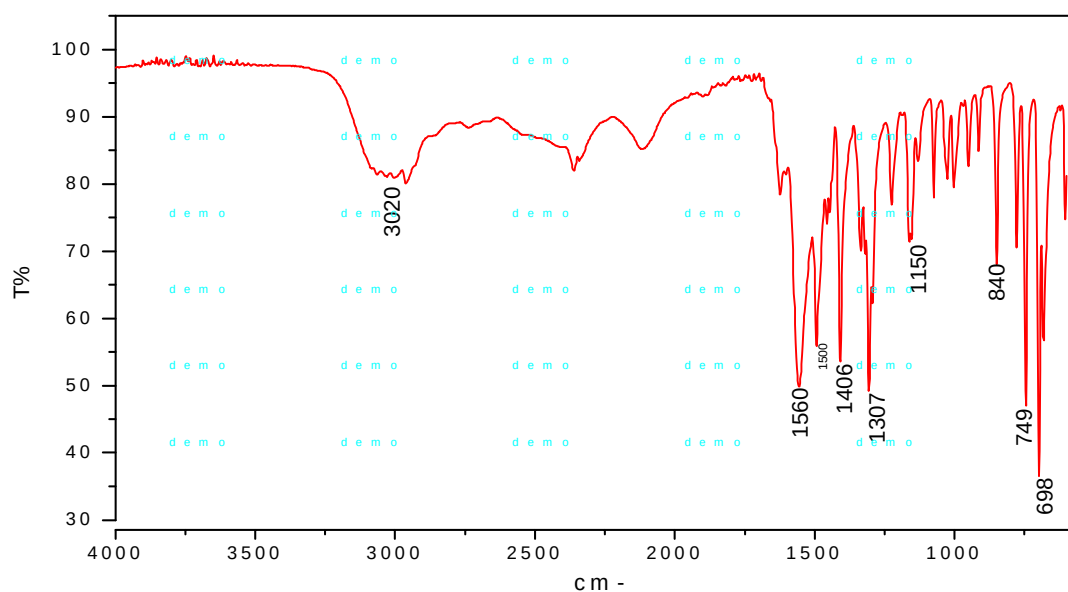


Figure II. 9: Spectre IR de L-phénylalanine LPA

Ce spectre correspond à la forme zwitterionique de la molécule, c'est-à-dire $\text{R-CH}(\text{COO}^-)(\text{NH}_3^+)$, forme caractéristique des acides aminés à l'état solide et en solution neutre.

La bande large observée entre 3200 et 2800 cm^{-1} est composée par plusieurs modes de vibrations. Aux vibrations d'élongation asymétrique du groupe NH_3^+ sont superposées les

vibrations d'élongation C-H en dehors du plan de l'anneau benzénique à 3067 et 3030 cm^{-1} . Dans l'intervalle de 3000 à 2850 cm^{-1} , sont situées des bandes correspondantes aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C-H aliphatique (groupe CH_2).

Les deux bandes de faible intensité dont le maximum est situé à environ 2470 et 2120 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique du groupe NH^{3+} . Dans la région de 1700 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} du spectre, on trouve les bandes principales et les plus intenses. Les bandes situées à 1558 et 1410 cm^{-1} appartiennent aux vibrations d'élongation, asymétrique et symétrique respectivement, du groupe COO^- . Les vibrations de déformation du groupe NH^{3+} se trouvent à 1624 cm^{-1} pour la déformation asymétrique et à 1495 cm^{-1} pour la vibration symétrique correspondante, bande plus intense.

Une bande d'intensité appréciable est localisée à 1307 cm^{-1} correspondre à la vibration de déformation de la liaison C-H.

Plus loin dans le spectre on diminuant la fréquence on rentre dans la zone qui comporte un grand nombre de raies attribuées aux vibrations C-H de l'anneau. Les bandes des vibrations de déformation du C-H dans le plan sont situées de 1300 à environ 1000 cm^{-1} , tandis que celles de la déformation en dehors du plan se trouvent entre 1000 et 650 cm^{-1} . Finalement les vibrations de déformation du noyau aromatique donnent lieu à des bandes entre 650 et 500 cm^{-1} . Pour L- phénylalanine, les bandes les plus intenses de cette zone, placées à 699 et 525 cm^{-1} , sont attribuées respectivement à la déformation C-H et C=C du cycle aromatique en dehors du plan.

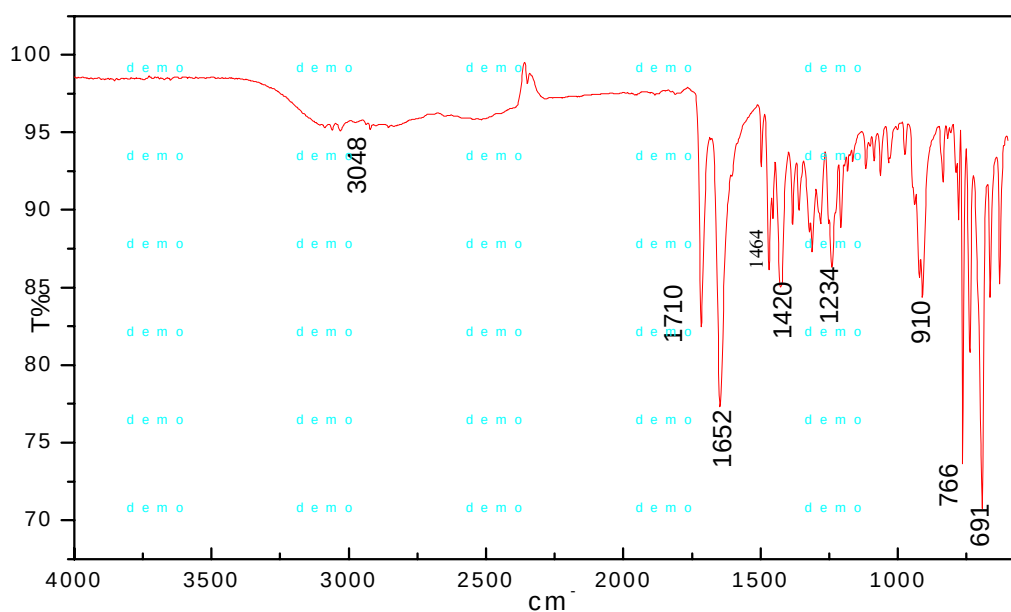


Figure II. 10 : Spectre IR de produit Synthétisé

Le spectre IR du produit synthétisé, l'acide phosphonique dérivé de L-phénylalanine Et symbolisé ALPAP, Figure (II. 10), présente les bandes caractéristiques suivantes :

- Une élongation intense à $\nu=1464-1424\text{cm}^{-1}$ attribuer au groupement $\text{P}=\text{O}$.
- Une bande située à $\nu=1420\text{cm}^{-1}$ attribuer aux vibrations de la liaison $-\text{CH}_2-\text{P}$.
- Une bande attribuée aux vibrations du groupement acide $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ à $\nu=910\text{cm}^{-1}$.
- bande située dans l'intervalle de $3000-2850\text{cm}^{-1}$ attribué aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique des liaisons C-H aliphatique $-\text{CH}_2$.
- bande située dans l'intervalle de $3067-3030\text{cm}^{-1}$ attribué aux vibrations des liaisons C-H aromatique.

Les résultats de l'IR du produit de départ LPA et le produit synthétisé ALPAP sont regroupés dans le tableau tableau II-3

Tableau II-3 : différents groupements fonctionnels d'IR

ligand	Groupe ment Fonctionnel	Nombre d'ondes (cm-)
Produit de départ LPA	NH^{3+}	3200- 2800
	C-H benzénique	3067 – 3030
	C-H aliphatique	3000 – 2850
	COO^-	1500- 1400
	C-H du carbone α	1307
	C-H,C=C aromatique	699- 525
Produit synthétisé ALPAP	C-H benzénique	3067-3030
	C-H aliphatique	3000-2850
	C-H du carbone α	1710
	COO^-	1652
	CH_2-P	1420
	$\text{P}=\text{O}$	1464
	$\text{P}=\text{O}$	1234
	$\text{P}-\text{OH}-$	910
	C-H,C=C _{aromatique}	699-525

On note en particulier l'absence de la bande caractéristique de L-phénylalanine attribué aux vibrations des liaisons du groupement -NH^{3+} situe entre 3200 et 2800cm^{-1} sur le spectre du produit synthétisé.

L'absence de la bande -NH^{3+} et l'apparition des bandes caractéristiques de P=O , P-OH et $\text{CH}_2\text{-P}$ sur le spectre du produit synthétisé confirme la modification de la structure de la molécule de base L-phénylamine et l'obtention d'un nouveau produit porteur des groupements phosphoniques.

II.7. Caractérisation par spectrophotomètre (UV-visible) :

II.7.1 Principe de la technique :

Un spectre ultra violet est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet : Le tracé de cette courbe représente en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence.

La région UV du spectre s'étend de 10 à 400 nm , mais l'appareil usuel ne permet le tracé des spectres que pour des longueurs d'ondes supérieures à 190 nm [79]. La région visible s'étend de 400 à 800 nm .

A une longueur d'onde spécifique pour une substance donnée, il y a un rapport entre l'absorbance A , le nombre de molécules (la concentration) C , le trajet optique l exprimé en cm . Ce rapport est exprimé par la loi de BEER-LAMBERT : $A = \log I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot l$.

ϵ : est une constante, appelée coefficient d'extinction molaire.

Cette loi exprime le fait que la diminution de l'intensité lumineuse est proportionnelle au nombre de particules qui s'absorbent.

II.7.2. Résultats et discussion:

Les spectres UV-Visibles ont été enregistrés dans des solvants organiques Diméthyle formamide (DMF) et le méthanol(CH_3OH) à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-650 à double faisceau, pilotés par le logiciel Spectra-Manager relié à un micro ordinateur.

Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz de trajet optique de 1 cm entre 200 et 800 nm sur des solutions de concentration 10^{-4}M à température ambiante.

Les spectres caractéristiques des différents produits sont représentés sur la figure (II.11).



Fig

**ure II.11.: Spectrophotomètre d'UV-Visible type JASCO V-650
à double faisceaux, bande passante 1mm utilisé pour les
mesures**

On constate une différence nette entre les spectres des produits de départ et celui synthétisé : les déplacements bathochrome des $\lambda_{\max}$ observés sont en accord avec l'augmentation de l'absorption de la masse moléculaire et la nature des substituants du produit de départ, correspond à la présence des groupements auxochrome sur la structure de la molécule synthétisée, cette conclusion est confirmée par l'apparition d'une nouvelle bande d'adsorption plus intense $\lambda_{\max}=290\text{nm}$.

Ce phénomène convient au griffage d'un groupement auxochrome.

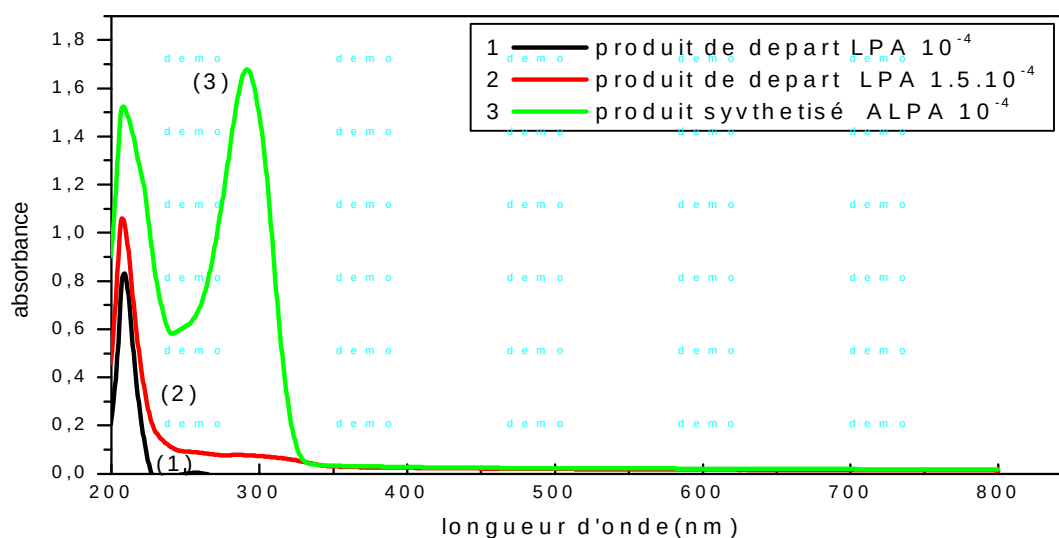


Figure II.12. : Spectres UV-Vis du produit de départ L-phénylalanine et celui de l'acide aminé synthétisé milieu méthanol.

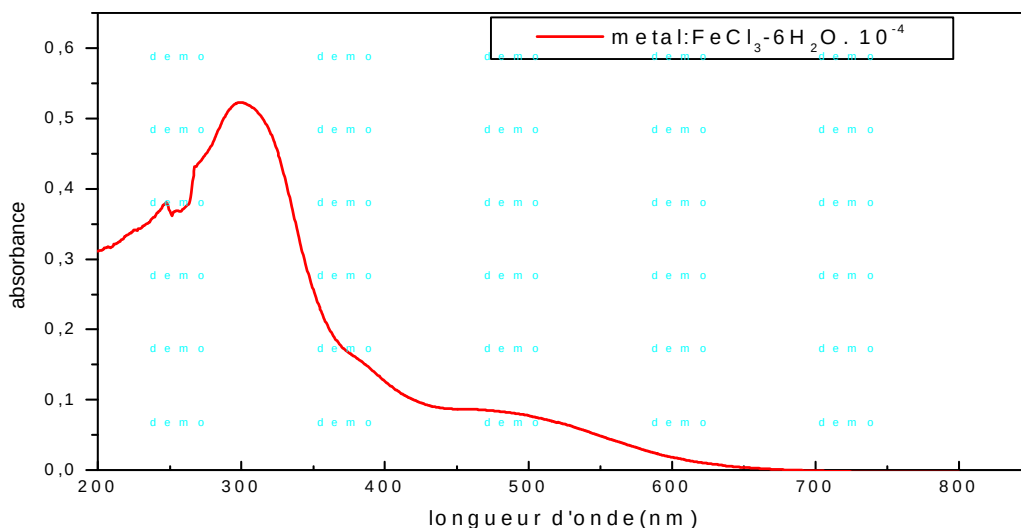


Figure II.13. : Spectres UV-vis caractéristique de sel $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tout seul, $C=10^{-4}$ mol/l, $l=1$ cm, milieu DMF.

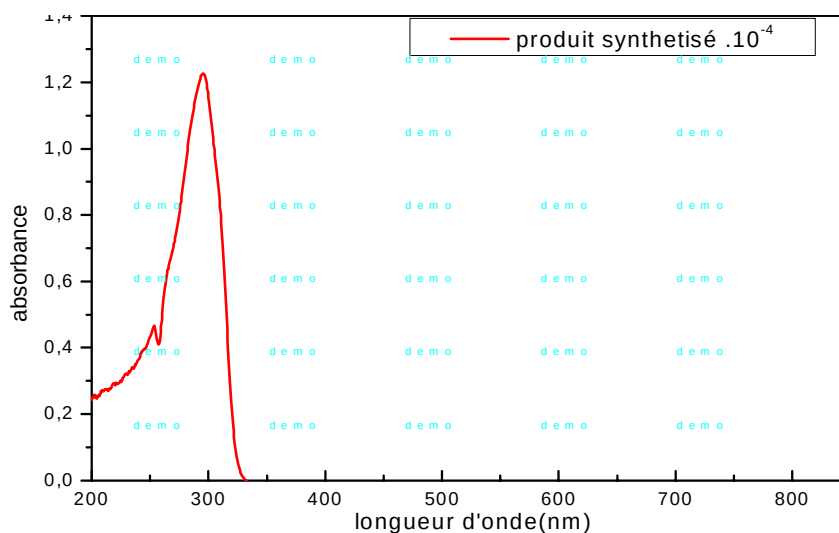


Figure II.14.: Spectre UV-vis caractéristique de l'acide L-phénylalanine ALPAP synthétisé et enregistré en milieu DMF, $C=10^{-4}$ mol/l, $l=1$ cm.

II.8. Préparation de l'acide hydroxy-6-méthyl-4-nitrobenzyl méthylène phosphonique.AHMNBMP :

L'identification de l'acide L-phénylalanine synthétisé n'était pas assez complète en raison de l'absence des moyens de caractérisation indispensables notamment la microanalyse, la spectroscopie d'RMN et de masse, pour cette raison on a fait recours à l'utilisation d'un ligand phosphonique, l'acide hydroxy-6-méthyl-4-nitrobenzyl méthylène phosphonique.

(AHMNPMP) de la formule brute $C_8H_{10}O_6NP$ et de masse moléculaire 247.145g/mol et son point de fusion 224 °C, Ce ligand est synthétisé et caractérisé dans les travaux de V.VOGT [80] et S.CHAFAA [81,82], selon la séquence réactionnelle suivante Figure II.15:

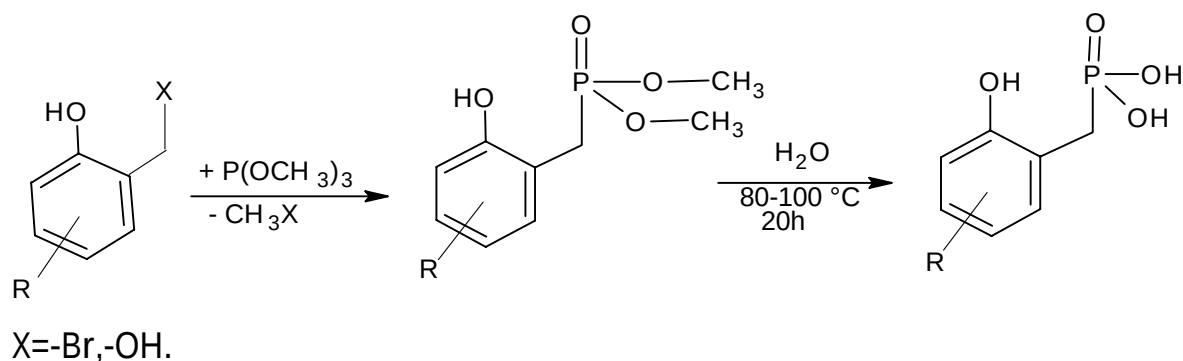


Figure II.15: Séquence réactionnelle de synthèse d'AHMNPMP

La formule développée d'AHMNPMP est schématisée par la figure II-16 :

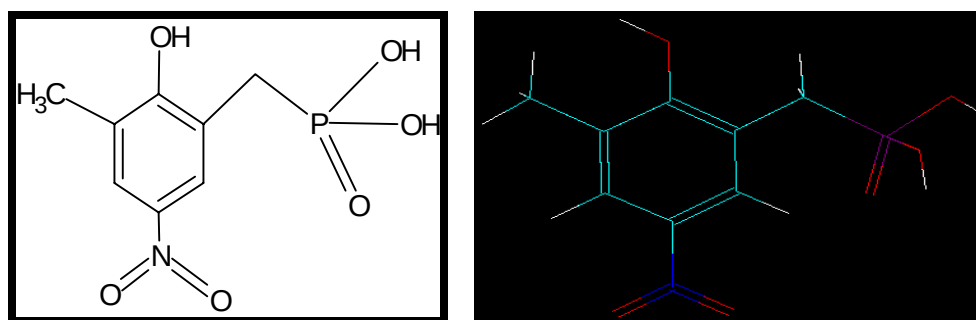


Fig. II.16: Structure de l'acide hydroxy-6-méthyl-4-nitrobenzyl méthylène phosphonique.

AHMNPMP et sa présentation en 3D.

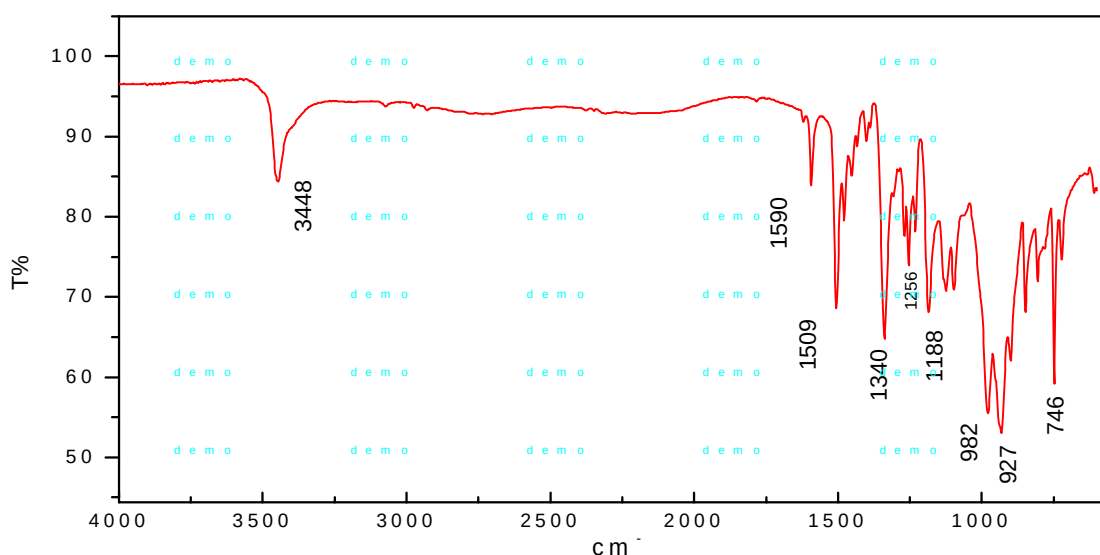
Les résultats des testes de solubilité de l'acide AHMNPMP sont portés dans le tableau (II-4) :

Tableau II-4: Solubilité de l'acide AHMNBMP dans les différents solvants.

Solvants	AHMNBMP
H ₂ O	soluble
MeOH	soluble
EtOH	soluble
DMF	soluble
Hydroxyde d'ammonium	soluble
Acétone	soluble
Dichlorométhane	soluble
Acétate d'éthyle	soluble
n-hexane	soluble
Toluène	insoluble

II.9. Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre IR de l'acide AHMNBMP présente des absorptions de 3448 cm^{-1} attribuées aux (O-H et CH.) aromatique phénolique. Il ya des absorptions au voisinage de 1256 cm^{-1} correspondant à l'élongation du groupement P=O. La liaison C-P possède une bande vers 1340 cm^{-1} . En plus on observe la bande patate des acides vers 3448 cm^{-1} sur le spectre, cette bande est attribuée à l'élongation de la liaison O-H du groupe P-OH.



Figur

e II. 17: Spectre IR d'AHMNBMP

Tableau II-5 : différents groupements fonctionnels d'IR d'acide l'AHMNBMP

ligand	Groupe ment Fonctionnel	Nombre d'ondes (cm-)
AHMNBMP	O-HetC-H arom	3448
	P=O	1590
	P=O	1509
	C-P	1340
	P=O	1256
	P=OH	910-1040

II.9.1 Coms plexation des cations Fe^{3+} en milieu DMF :

L'affinité de complexation des cations Fe^{3+} par les molécules AHMNBMP, ALPAP et de leurs mélanges a été étudiée en fonction de pH et en fonction de rapports molaires.

a .Effet du ligand AHMNBMP :

L'éventuelle formation des complexes de Fe^{3+} par le ligand AHMPBMP a été suivi par la spectrophotométrie UV-Vis en fonction de pH et à différents rapports molaires, les résultats de cette étude sont représentés sur les figures (18,19 et 20)

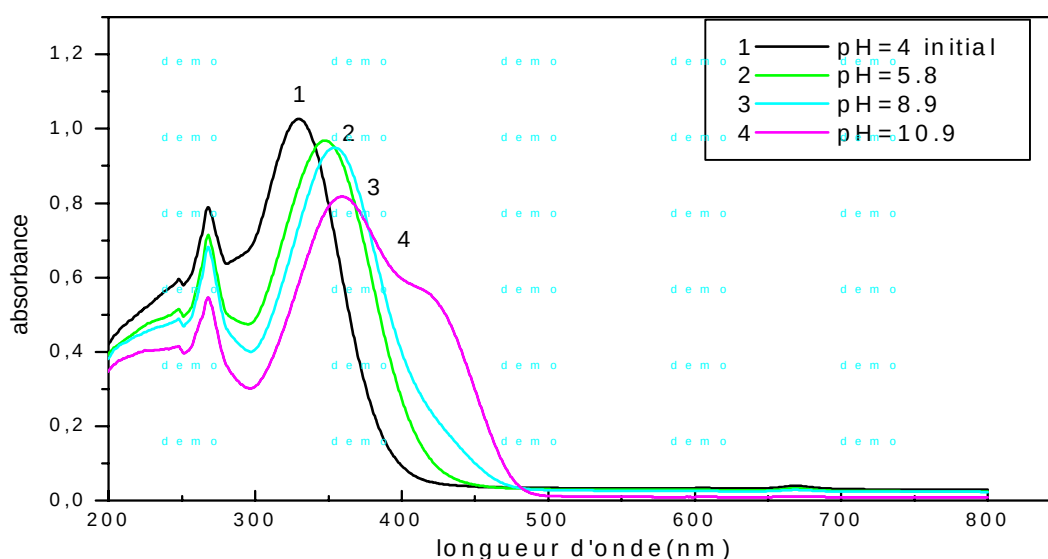


Figure II-18: variations spectrales de la solution du ligand AHMNBMP Fe^{3+} enregistrées en fonction de pH, $C=10^{-4}$ mol/l, $l=1$ cm, milieu DMF

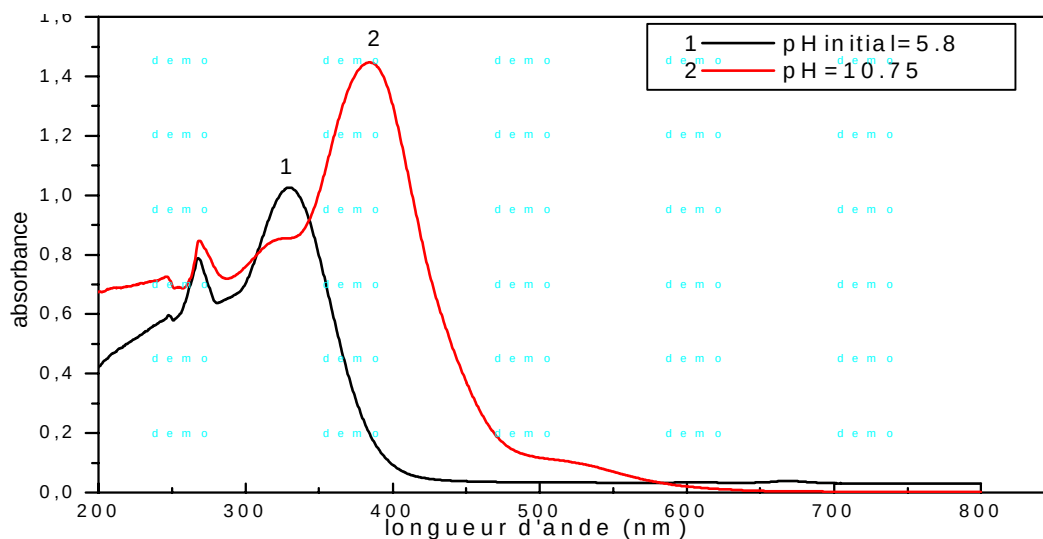


Figure II-19: Spectres UV-vis de la solution équimolaire d'AHMNBMP/ Fe^{3+} en fonction du pH, $[\text{AHMNBMP}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $l = 1 \text{ cm}$, milieu DMF .

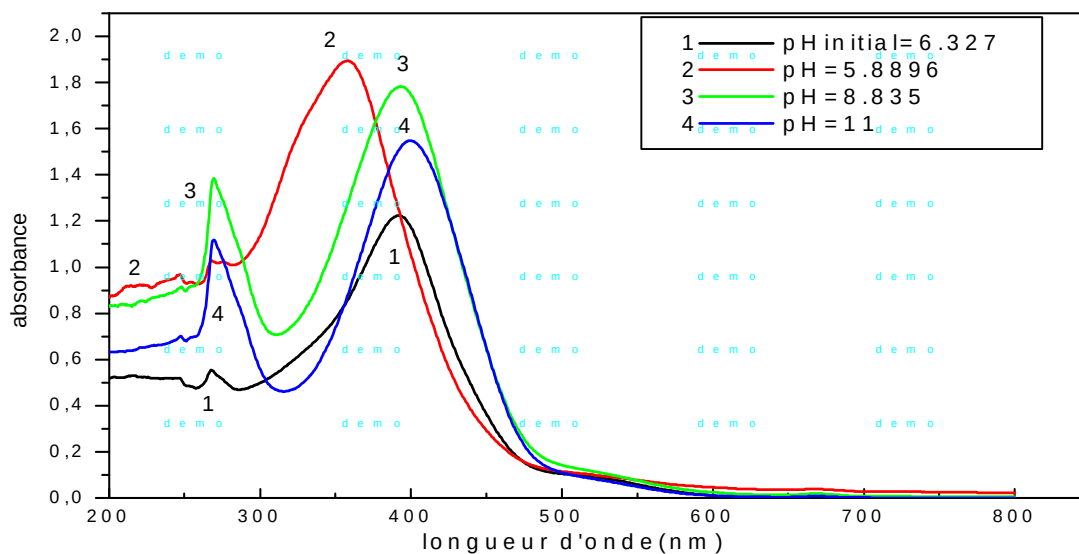


Figure II-20: Spectres UV-vis d'un mélange d'AHMNBMP/ Fe^{3+} , de rapport molaire [2 :1], en fonction de pH, $[\text{AHMNBMP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $l = 1 \text{ cm}$, milieu DMF.

L'étude UV-Vis montre des modifications significatives sur l'allure des spectres des mélanges AHMNBMP/ Fe^{3+} enregistrés dans le milieu DMF, en fonction de pH pour les différents rapports, les valeurs des grandeurs caractéristiques de différents systèmes sont portées dans le tableau (II-7)

Lorsque la valeur de pH augmente, on constate selon le tableau (II-6) :

- 1- Un déplacement bathochrome des bandes d'absorption des systèmes étudiés.
- 2- Les spectres du système AHMNBMP/ Fe^{3+} de rapport équimolaire ne sont pas bien définis, probablement à cause de la présence des particules solides, mais les bandes d'absorption déplacent vers les λ_{max} les plus grandes.
- 3- Lorsque le rapport molaire AHMNBMP/ Fe^{3+} augmente, les λ_{max} du système [2 :1] deviennent plus grandes que celles d'AHMNBMP en absence de Fe^{3+} et celle de rapport équimolaire d'une part et d'autre part, on observe un changement sur l'allure des spectres des mélanges comparés avec celui du ligand AHMNBMP, notamment la disparition quasi totale de l'épaule observé à $\lambda_{\text{max}} \approx 421\text{nm}$ sur le spectre de ce dernier à $\text{pH} \approx 11$.

Ces résultats indiquent le changement de la structure du ligand en présence des cations Fe^{3+} et conviennent à l'augmentation de la masse molaire, ce qui indique par conséquent, la formation de nouvelles espèces en solution entre le ligand et les cations Fe^{3+} .

L'absence des précipités dans la solution de rapport molaire [2 :1], permet de conclure que l'excès du ligand AHMNBMP inhibe la précipitation des composés de Fe^{3+} .

Tableau (II-6): Grandeurs caractéristiques des systèmes AHMNBMP/Fe³⁺ :

Bandes	Système		
$\lambda_{\max}$ (nm) \ pH	AHMNBMP	[AHMNBMP: Fe ³⁺] (1 :1)	[AHMNBMP: Fe ³⁺] (2 :1)
	pH _{init} 4.00	pH _{init} 5.80	5.896
1	-	-	263
2	268	248	358
3	330	269	-
4		330	-
$\lambda_{\max}$ (nm) \ pH	5.8	-	pH _{init} 6.327
1	-	-	269
2	268	-	393
3	348	-	-
$\lambda_{\max}$ (nm) \ pH	8.9	-	8.835
1	-	-	269
2	268	-	Ep.274
3	353	-	394
$\lambda_{\max}$ (nm) \ pH	10.9	10.75	11.00
1	268	248	270
2	360	269	Ep.293
3	421	314	400
4	-	384	-

b. Effet du ligand ALPAP :

les résultats de l'étude spectrophotométrique effectués sur le ligand ALPAP sont représentés sur les figures (II. 21, 22 et 23).

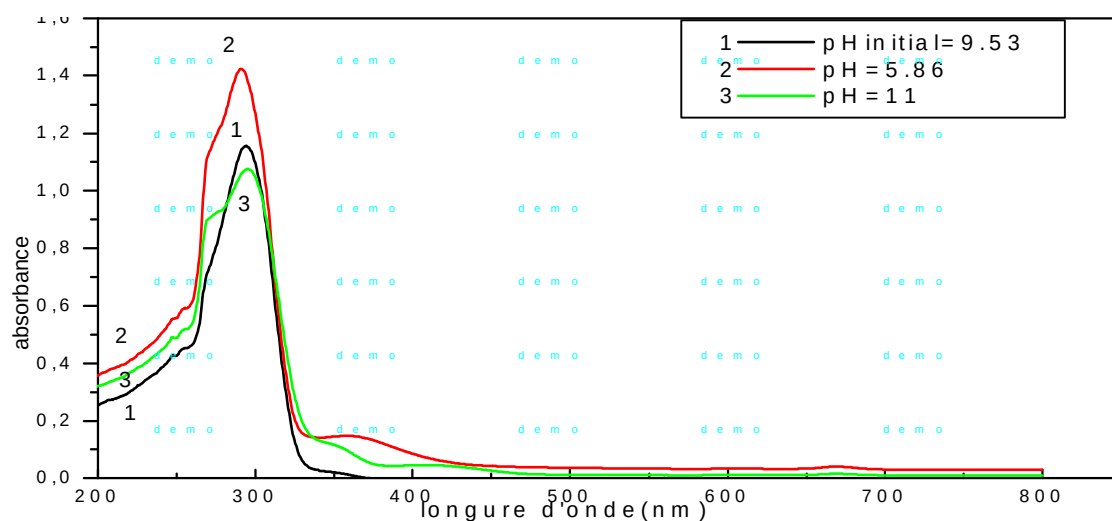


Figure II-21 Variations spectrales en UV-Vis des solutions de l'acide aminé ALPAP en fonction du pH $[\text{ALPAP}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $l = 1 \text{ cm}$, milieu DMF.

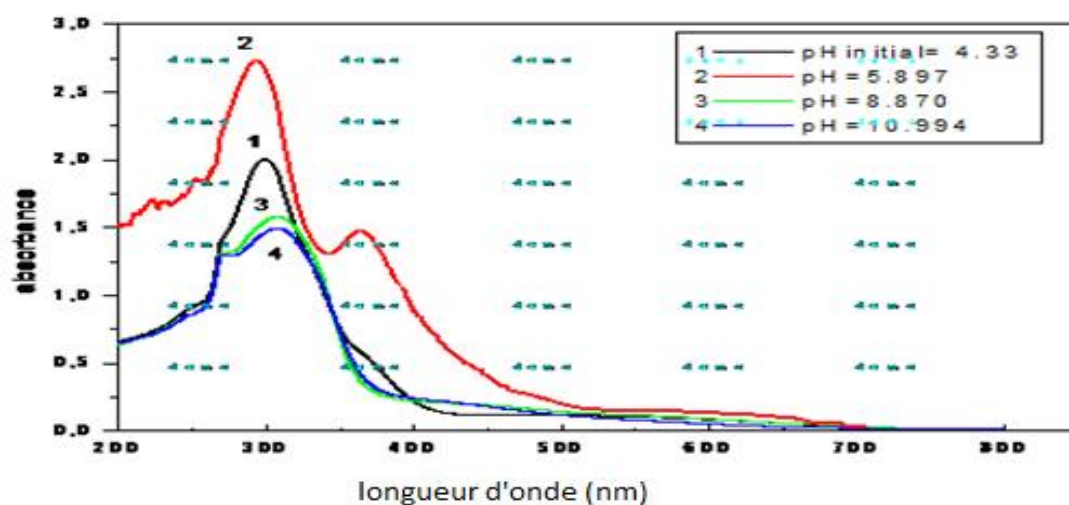


Figure II-22 Variations spectrales en UV-Vis des solutions équimolaire ALPAP/ Fe^{3+} de en fonction du pH, $[\text{ALPAP}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $l = 1 \text{ cm}$, milieu DMF

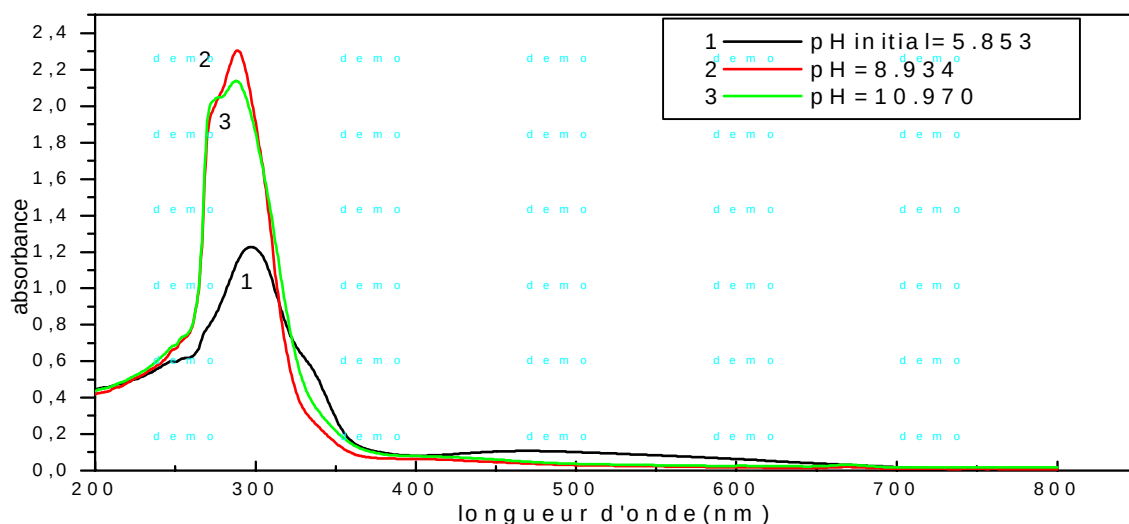


Figure II .23: variations spectrales en UV-Vis du mélange ALPAP /Fe³⁺ de rapport molaire (2/1)

en fonction du pH, [ALPAP]= 2.10^{-4} mol/l, [Fe³⁺]= 10^{-4} mol/ l, l=1cm, milieu DMF.

Lorsque la valeur de pH augmente on constate que :

- Les bandes caractéristiques de chaque système déplacent bathochromiquement, et l'apparition d'une bande d'absorption bien définie à $\lambda_{\max} = 364\text{nm}$ sur le spectre du système équimolaire à $\text{pH} \approx 5.9$.
- Un changement de la forme des bandes d'absorption lorsque le rapport molaire est différent, ces résultats indiquent la formation de nouvelles molécules conviennent aux complexes mononucléaires et polynucléaires de Fe³⁺.

Les valeurs des grandeurs principales des spectres à des pH basique caractéristiques des systèmes de l'acide ALPAP en absence et en présence de Fe³⁺ sont regroupées dans le tableau (II .7)

Tableau (II-7) : Grandeurs caractéristiques des systèmes ALPAP/Fe³⁺

Bandes	Système		
pH $\lambda_{\max}$ (nm)	ALPAP	[ALPAP:Fe ³⁺] (1:1)	[ALPAP:Fe ³⁺] (2:1)
	5.865	4.33	5.853
1	-	-	297
2	292	299	-
3	373	-	-
pH $\lambda_{\max}$ (nm)	-	5.897	-
	-	-	-
1	-	-	-
2	-	295	-
3	-	364	-
pH $\lambda_{\max}$ (nm)	pH _{init} 9.530	8.87	8.934
	-	-	-
1	-	Ep.276	291
2	295	308	-
3	-	-	-
pH $\lambda_{\max}$ (nm)	11.02	10.994	10.970
	-	-	-
1	Ep.272	Ep.276	Ep.276
2	295	308	288
3	Ep.362	-	-

C- effet du mélange des ligands ALPAP et AHMNBMA

Nous avons également appliqué la spectrophotométrie pour l'étude de l'effet des mélanges mixtes de deux ligands sur la complexation des cations Fe³⁺.

En effet, on a étudié des mélanges de rapports molaires différents en milieu DMF et en fonction de pH. Pour cela on a préparé des solutions constituées des trois composants: le ligand AHMNBMA, le ligand ALPAP et les cations Fe³⁺, la concentration des cations est maintenue constante, alors que la concentration de chaque ligand a subi des variations d'une manière a

obtenu des mélanges AHMNBMA/ALPA/ Fe³⁺ de rapports molaires (1/1/1), (1/2/1), (2/1/1) et (2/2/1), les résultats de cette étude sont représentés par les figures (II. 24, 25, 26 et 27):

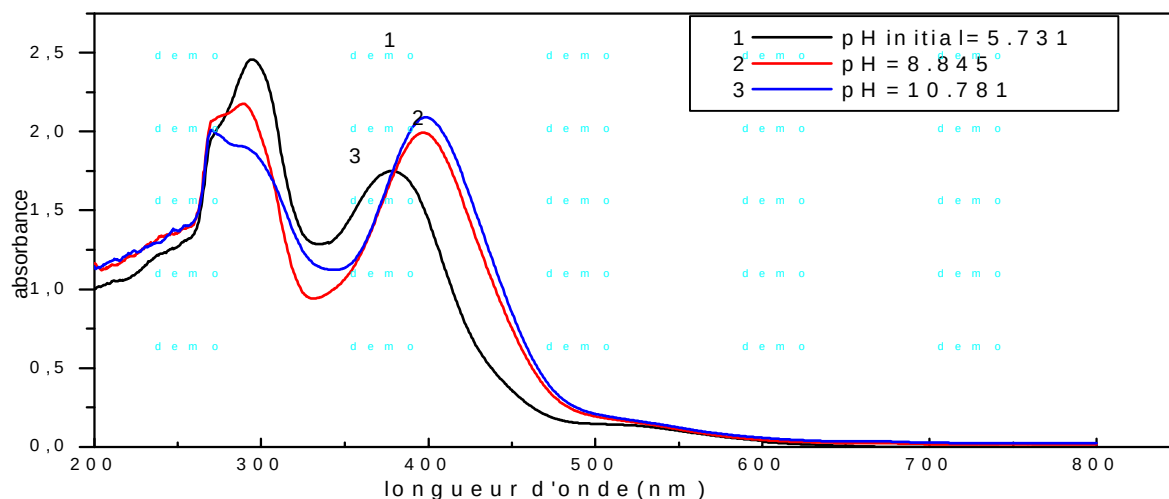


Figure II. 24 : Evolution des spectres UV-Vis du mélange équimolaire [AHMNBMP]=[ALPAP]=[Fe³⁺]= 10⁻⁴ mol/l, en fonction de pH, milieu DMF, l=1cm.

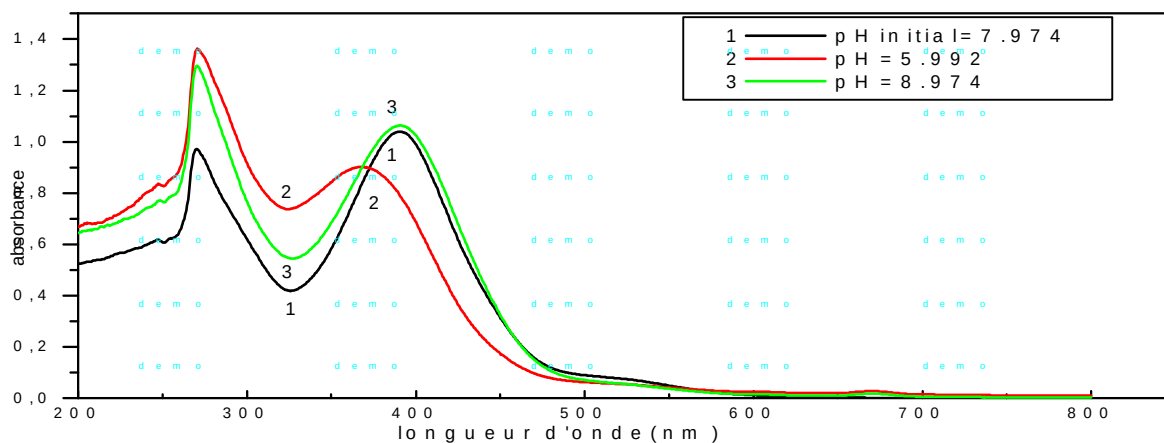


Figure II. 25 : Evolution des spectres UV-Vis du mélange [AHMNBMP/ ALPAP/ Fe³⁺] de rapport molaire (1/2/1): [AHMNBMP]=[Fe³⁺]=10⁻⁴ mol/l, [ALPAP] =2.10⁻⁴ mol/l en fonction de pH, milieu DMF, l=1cm.

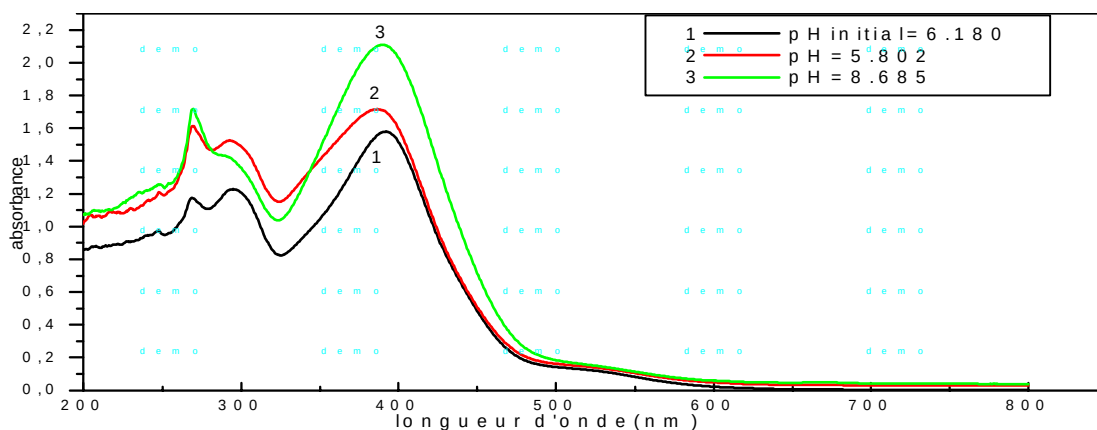


Figure II. 26 : Evolution des spectres UV-Vis du mélange [AHMNBMP/ALPAP/ Fe³⁺] de rapport molaire (2/1/1): [AHMNBMP]= 2.10⁻⁴ mol/l, [ALPAP]=[Fe³⁺]=10⁻⁴ mol/l, en fonction de pH, milieu DMF, l=1cm.

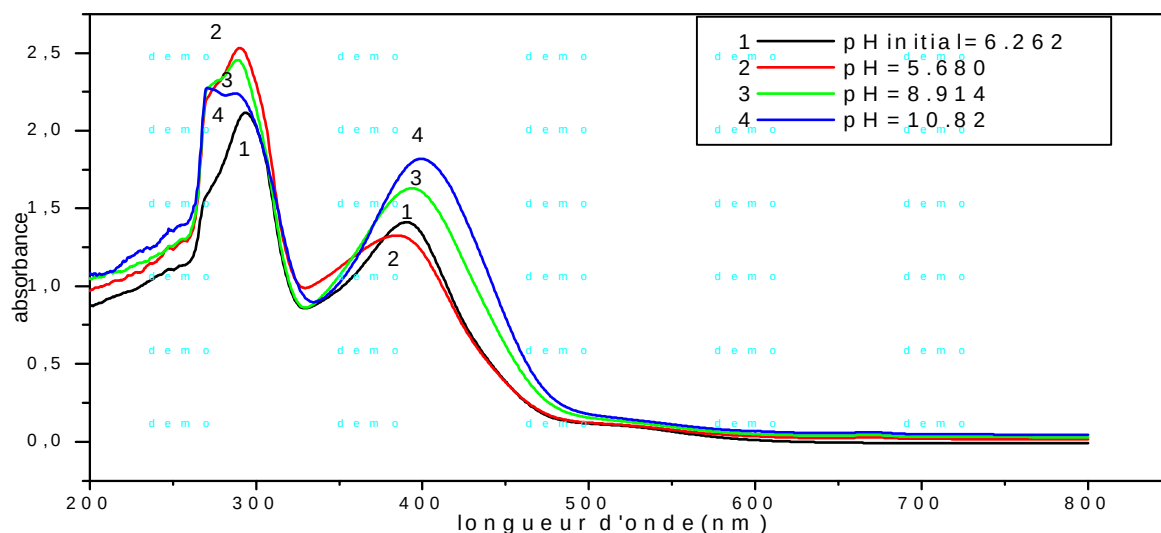


Figure II. 27: Evolution des spectres UV-Vis du mélange [AHMNBMP/ALPAP/ Fe^{3+}] de rapport molaire (2/2/1): $[\text{AHMNBMP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{ALPAP}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, en fonction de pH, milieu DMF, $l = 1 \text{ cm}$.

A l'exception du système de rapport molaire 2/1/1 caractérisé par trois bandes d'absorption bien défini, on constate que tous les autres systèmes sont caractérisés par deux bandes d'absorption, les systèmes 1/1/1, 2/2/1 présentent des épaulements comparables, le tableau (II-9) regroupe les valeurs des grandeurs caractéristiques des systèmes à trois composants en fonction de pH et en fonction de leurs rapports molaires.

Tableau (II-8) : Grandeurs caractéristiques des systèmes AHMNBMA/ALPAP/Fe³⁺

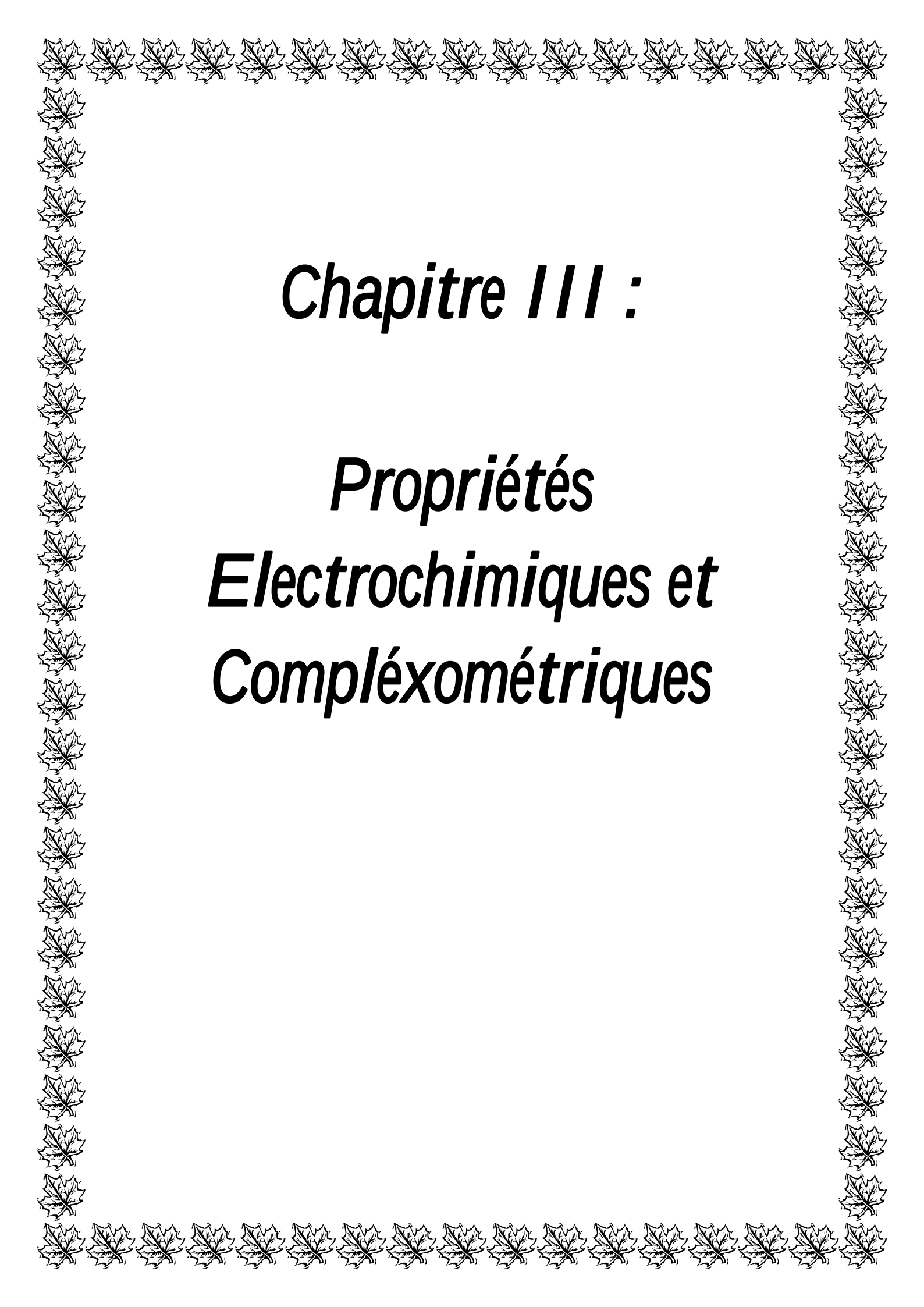
Bandes	Système AHMNBMA/ALPAP/Fe ³⁺			
$\lambda_{\max}$ (nm) \ pH	[1 :1 :1]	[1 :2 :1]	[2 :1 :1]	[2 :2 :1]
	pH_{init} 5.731	5.992	5.802	5.68
1	Ep.	248	269	273
2	295	272	295	289
3	379	372	387	386
$\lambda_{\max}$ (nm) \ pH	-	pH_{init} 7.974	pH_{init} 6.18	pH_{init} 6.262
1	-	248	268	Ep.
2	-	271	295	295
3	-	391	391	391
$\lambda_{\max}$ (nm) \ pH	8.845	8.974	8.685	8.914
1	-	Ep.248	269	-
2	290	272	293	289
3	397	391	391	395
$\lambda_{\max}$ (nm) \ pH	10.781	-	-	10.82
1	-	-	-	-
2	274	-	-	291
3	398	-	-	400

Selon le tableau (II-8) on observe en générale des déplacements bathochrome des bandes d'absorption lorsque la valeur de pH augmente. L'effet de rapport molaire est insignifiant sur l'allure des spectres, sauf l'étude du système [2 :1 :1] qui indique l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption.

Tenant compte de ces résultats on peut conclure que le mélange à trois composants à une affinité à formé des complexes métalliques avec les cations Fe³⁺ pour pouvoir comparer facilement les différents systèmes de complexation étudiés, dans ce chapitre on a porté les valeurs des principaux paramètres caractéristiques déterminés par la spectrophotométrie UV-Vis dans le tableau (II-9) :

Tableau (II-9): Grandeurs caractéristiques des différents systèmes de complexation étudiés.

Composé	pH _{in}	($\lambda_{\max}$) (nm)	pH à 5.8 d'acidité faible	($\lambda_{\max}$) (nm)	pH à 8 basicité faible	($\lambda_{\max}$) (nm)	pH basique	($\lambda_{\max}$) (nm)
ALPAP	9.530 = 4.2 à pH=10 ⁻² mol/l	- 295 -	- 5.865	292 373	-	- - -	11.02	Ep.272 295 Ep.362
ALPAP+Fe ³⁺ (1.1)	4.33	- 299 -	5.897	295 364	8.870	Ep.276 308 -	10.994	Ep.276 308 -
ALPAP+Fe ³⁺ (2.1)	5.853	Ep.260 297 -	-	- - -	8.934	- 291 -	10.970	Ep.276 288 -
AHMNBMP	4	- 268 330	5.8	- 268 348	8.9	- 268 353	10.9	268 360 421
AHMNBMP + Fe ³⁺ (1.1)	5.8	- 248 269 330	-	- - -	-	- - -	10.75	248 269 314 384
AHMNBMP] + Fe ³⁺ (2.1)	6.327	269 393	5.896	263 358	8.835	269 Ep.274 394	11	270 Ep.293 400
AHMNBMP+ ALPAP + Fe ³⁺ (1.1.1)	5.731	295 379 Ep.532	-	- -	8.845	290 397	10.781	274 398
AHMNBMP+ ALPAP+ Fe ³⁺ (2.2.1)	6.262	295 391 -	5.680	289 273 386	8.914	289 395 -	10.82	274 289 400
AHMNBMP+ ALPAP+ Fe ³⁺ (2.1.1)	6.18	268 295 391	5.802	269 295 387	8.685	269 Ep.293 391	-	- - -
AHMNBMP+ ALPAP+ Fe ³⁺ (1.2.1)	7.974	248 271 391	5.992	248 272 372	8.974	248 272 391	-	- - -

A decorative border of black and white line-art maple leaves surrounds the text. The leaves are arranged in a rectangular frame, with some leaves overlapping at the corners.

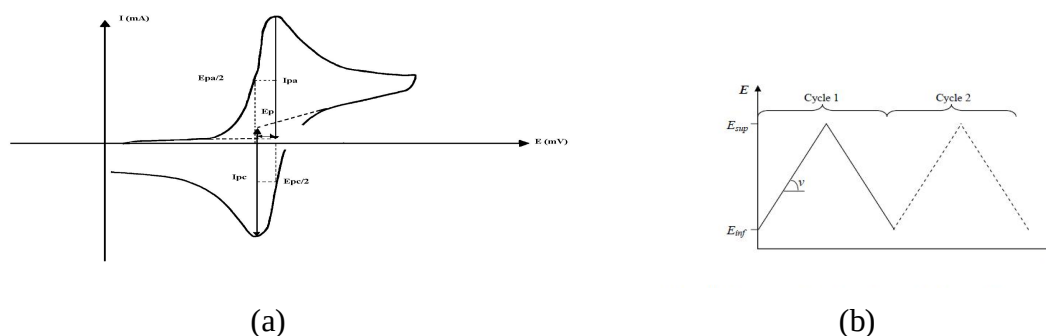
Chapitre III :

Propriétés Electrochimiques et Complexométriques

III. L'étude électrochimique :

III.1. Notion de la Voltampérométrie cyclique (Méthode Stationnaire) :

La voltampérométrie cyclique est la mesure des variations du courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Les courbes obtenues donnent des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée



Figure(III.1) : (a) : Allure d'un Voltampérogramme cyclique et ses principales grandeurs.

(b) : balayage cyclique de potentiel.

Les principales grandeurs d'un Voltampérogramme cyclique :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pics anodique et catholique.

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel ente E_{pa} et E_{pc} .

1) Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2}$$

et le potentiel de pic est donné par l'expression :

$$E_p = E_{1/2} - 0,029/n$$

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation est exprimée par :

$$(E_{pc} - E_{pa}) = 0,059/n \quad \text{à } 25^\circ C$$

2) Dans le cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide (quasiréversible), le courant est donné par la relation :

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A n^{3/2} D^{1/2}_{ox} C_{ox} K_s v^{1/2}$$

3) Quand la cinétique de transfert électronique est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A n (Na)^{1/2} D^{1/2}_{ox} C_{ox} v^{1/2}$$

Où :

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce réactive (cm^2/s)

C : concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte ($mole/cm^3$)

n : nombre total d'électrons transférés

v : vitesse de balayage (V/s)

A : surface de l'électrode (cm^2)

I_p : intensité du courant du pic (A)

α : coefficient de transfert de charge

K_s : constante de vitesse.

III.1.1. Transfert et transport de matière :

Que ce soit dans la matière solide ou la matière liquide, il est nécessaire pour étudier le transport et le transfert de matière de considérer les 3 modes suivants :

- la diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode,
- la migration : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;
- la convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution).

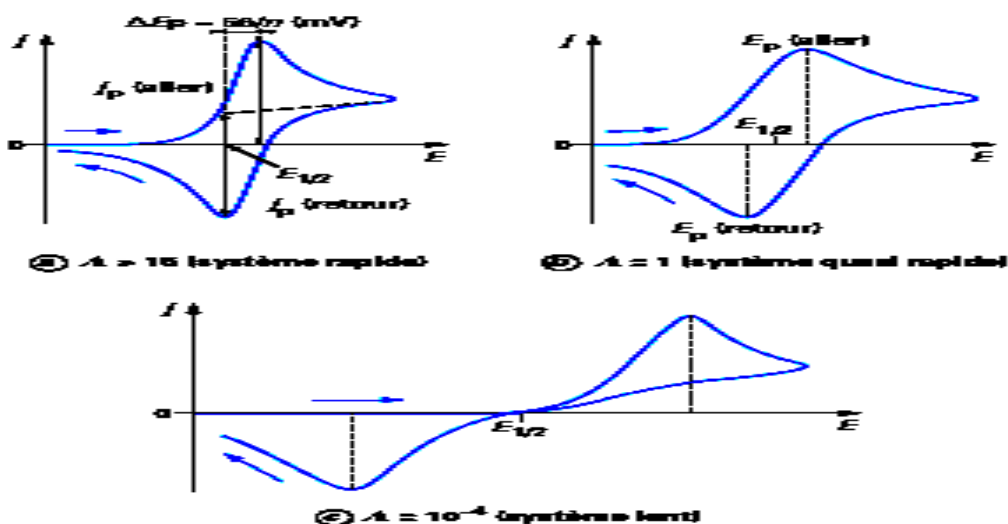


Figure (III-2) : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système [83]

Parmi les avantages de cette méthode on peut citer :

- la rapidité des mesures.
- la possibilité de stopper une suite de réactions en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes solides.
- l'étude de la réoxydation des produits à l'électrode.
- l'analyse des solutions et la concentration des espèces présentes même à faible concentrations.

III.2. Méthode expérimentale généralement utilisée :

En général, on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution afin de ce placer en régime de diffusion pure. Dans ces conditions le tracé d'un voltampérogramme est de quelques millisecondes à quelques minutes. Afin d'éliminer, quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes [84].

III.3. Partie pratique:

III.3.1. système de mesure

Pour mettre en œuvre une méthode classique, il est nécessaire de disposer d'un milieu conducteur. Pour cela, nous avons utilisé Les perchlorates de lithium (LiClO_4 , 0,1M).

L'étude des propriétés électrochimiques des ligands et de leurs complexes a été effectuée par Voltampérométrie cyclique à l'aide d'un système de mesures électrochimique, constitué de

A- Un Voltalab32 (Radiomètre) comportant :

- 1- Un potentiostat / galvanostat 100V/1A type DEA 332
- 2- Une interface électrochimique type IMT 101.
- 3- Un logiciel de type voltamaster2.
- 4- Un micro-ordinateur.

B- Une cellule d'électrolyse en verre à doubles parois équipée par un couvercle à cinq trous pour emplacer :

- 1- Electrode de référence : électrode au calomel saturée en KCl (E.C.S)
- 2- Electrode de travail : électrode à disque de Pt.
- 3- Electrode auxiliaire (contre électrode) : fil de platine.
- 4- Système d'entrée et de sortie du gaz de barbotage, les solutions sont barbotées par l'azote pendant 20 minutes.

Avant chaque manipulation, l'électrode est polie à l'aide de papier émeri de granulométrie décroissante allant de 800 jusqu'à 1200, en la rinçant plusieurs fois par l'eau et l'acétone.

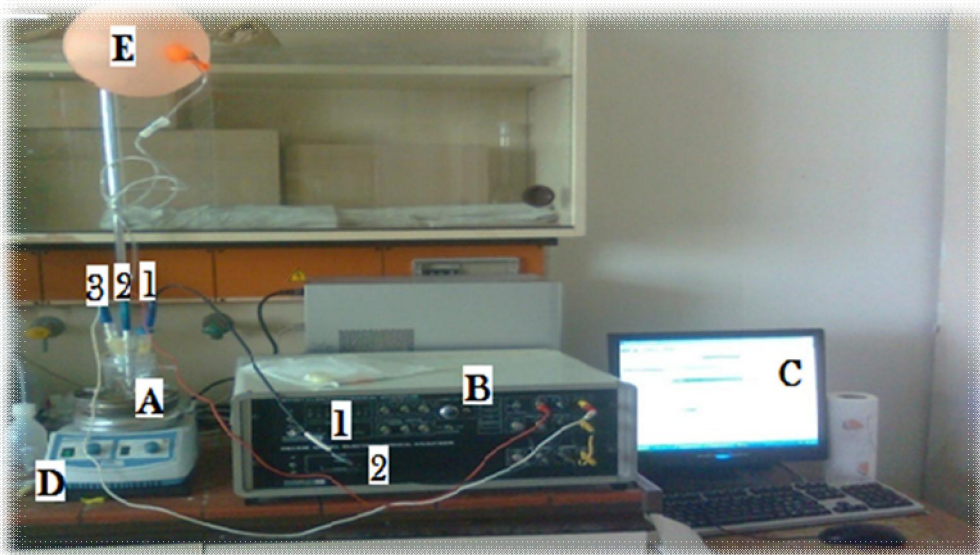


Figure (III-3): Montage expérimental utilisé pour les mesures Voltampérométriques.

III.4. Etude du comportement électrochimique des ligands en milieu organique :

Avant d'aborder l'étude électrochimique par la voltampérométrie cyclique, il est nécessaire de déterminer le domaine d'électroactivité de l'électrolyte support LiClO_4 , dans le DMF à $I=0.1\text{M}$. Selon le voltamogramme enregistré à vitesse de balayage de 100mV/s (Fig. III.4).

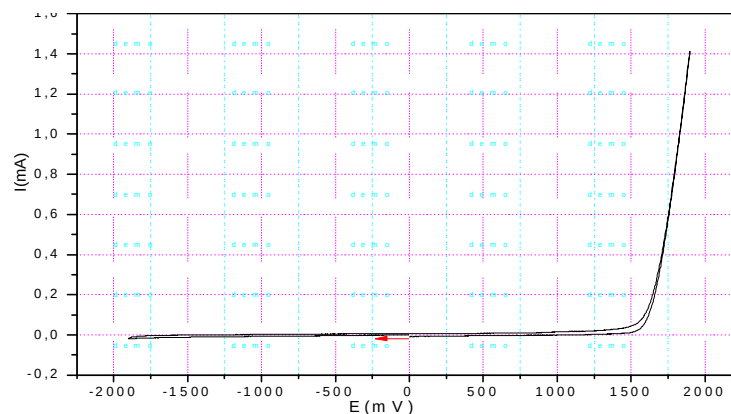


Figure (III-4): Voltampérométrie cyclique de l'électrolyte support LiClO_4 , $C=0.1$ mol/l, milieu DMF $v=100$ mV/s, E_T : disque de platine $\Phi=2\text{mm}$, E_{aux} : file de platine, E_{Ref} : ECS.

Le domaine de potentiel qu'on peut exploiter dans cette étude est limité entre -2000 et 2000 mV/ECS.

III-5. Comportement électrochimique de l'acide ALPAP:

La figure (III-5), présente le voltampérométrie cyclique du l'acide ALPAP. On observe dans le domaine cathodique deux pics de réduction situés vers -1741 et -398 mV/ECS au balayage retour apparait un seul pic de réoxydation vers 321 mV /ECS.

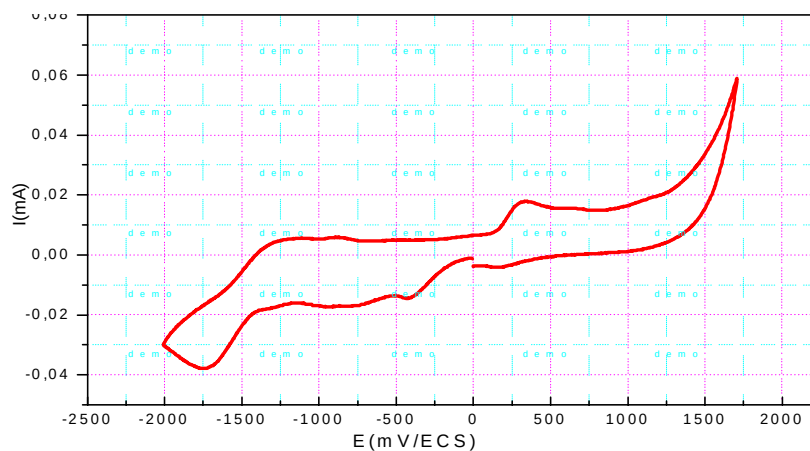


Figure (III-5): Voltampérométrie cyclique $I=f(E)$ de l'acide ALPAP : $C=2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, milieu DMF, $I=0.1\text{mole/l}$, $\text{pH}=7.4$, $v=100$ mV/s, E_T : disque de platine $\Phi=2\text{mm}$, E_{aux} : file de platine, E_{Ref} : ECS

III.5.1. Influence de la vitesse de balayage sur la solution de l'acide ALPAP:

Les voltamogrammes cycliques sont enregistrés à vitesse de balayage variantes ($v=25, 50, 75, 100$ et 200mV/s), figure (III.6). On constate un léger déplacement des pics cathodiques vers le potentiel négatif, quand on passe de faibles vitesses vers les grandes vitesses de balayage, tandis que les pics anodiques déplacent vers le potentiel positif, ce phénomène est un indice d'un système lent ou semi rapide.

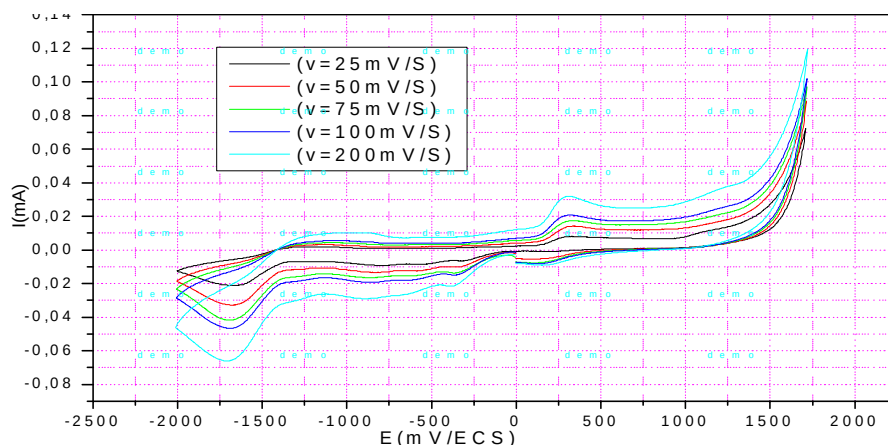


Figure (III .6) : Evolution de Voltamogramme cyclique de l'acide ALPAP en DMF, $C=2.510^{-3}$ mole/l, disque de platine $d=2\text{mm}$, E_{Ref} : ECS, E_{Aux} : fil de platine, $v=25, 50, 75, 10$ et 200 mV/s , température ambiante.

Les valeurs des potentiels des pics (E_p) ainsi que celles des courants des pics I_p sont regroupés dans le tableau III. 1 :

Tableau. III. 1: Paramètres électrochimiques caractéristiques de l'acide ALPA :

$v\text{ (mV/s)}$	$v^{1/2}$	$\log v$	E_{pc}	I_{pc}
25	5	1,39	-1650,94	-0,02
50	7,07	1,69	-1661,06	-0,032
75	8,66	1,87	-1672,88	-0,041
100	10	2	-1672,88	-0,046
200	14,14	2,30	-1696,51	-0,065

On trouve que le tracé $E_p = f(\log v)$, est une droite de pente différente de zéro (négatif). Alors que l'analyse du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

$I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite de pente différente de zéro (fig.III-7(a,b)) ce qui indique que le processus à la surface d'électrode est un transfert de charge lent régit par la diffusion.

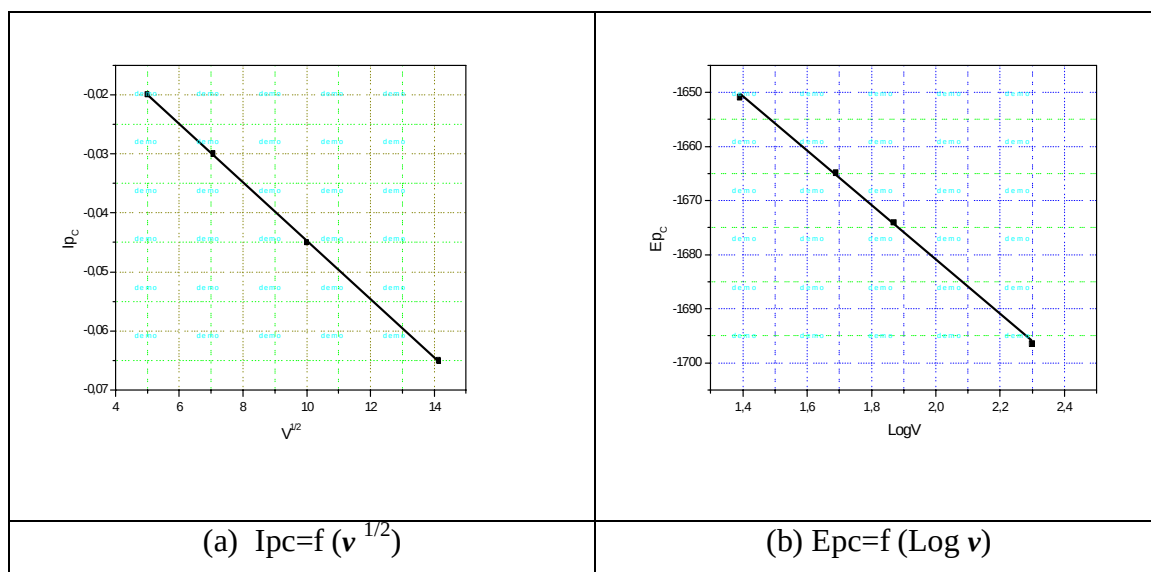


Figure (III.7) : Présentation graphique des variations $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\text{Log } v)$.

III.5.2.. Influence de balayage successif:

L'application de balayage successif de 10 cycles sur la solution l'acide ALPAP Enregistrée entre -2000 et 1700 mV/ECS indique que le produit est stable, car aucun phénomène de passivation ou d'électropolymérisation est observé. (fig. III.8)

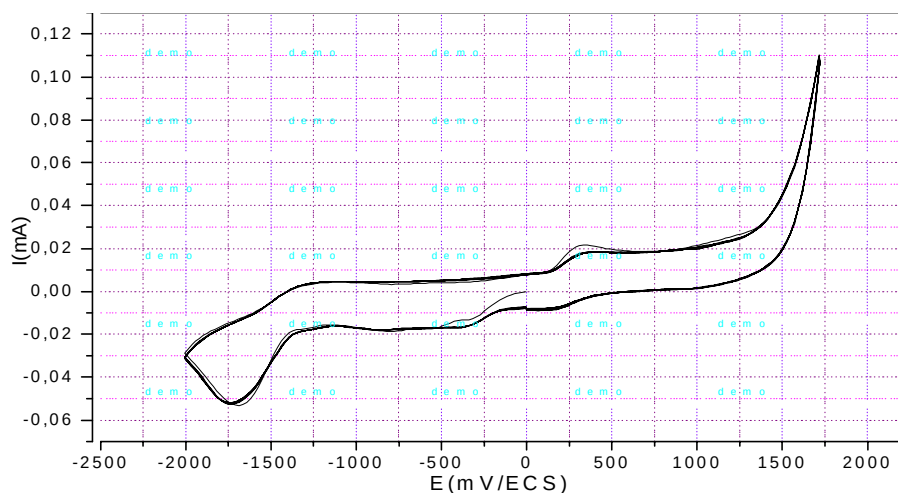
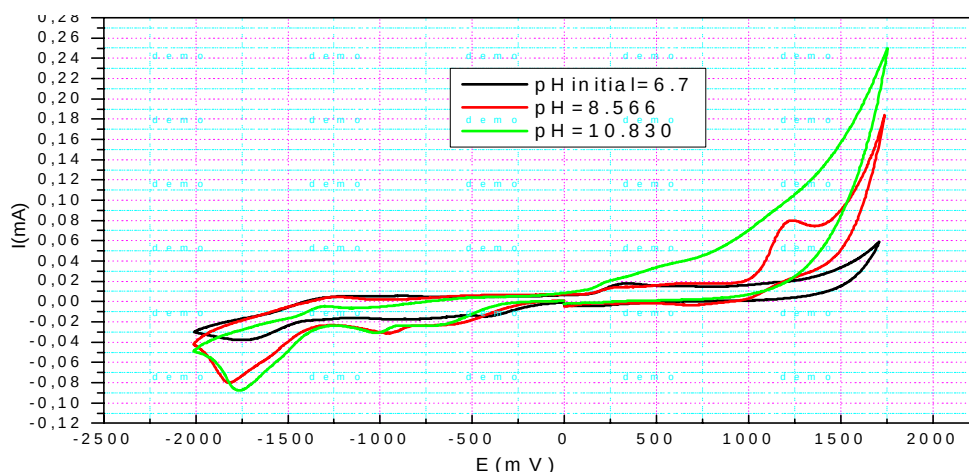


Figure (III.8) : Evolution de Voltamogramme cyclique de l'acide ALPAP en DMF en fonction de nombre de cycle, $C = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mole/l, Et : disque de platine $d = 2\text{mm}$, E_{Ref} : ECS, E_{Aux} : fil de platine, domaine de potentiel de -2000 à 1700, $v = 100\text{mV/s}$, température ambiante.

III.5.3. Comportement électrochimique de l'acide ALPA en fonction de pH :

Le pH de ligand ou de mélange a été ajusté par l'addition de NH_4OH ou de HCl .

Les voltammogrammes de l'acide ALPA enregistrés dans un domaine de potentiel allant de (-2000, 1700 mV/ECS) à différent pH (fig. III.9) montrent la proportionnalité entre l'intensité des pics et les valeurs des pH, les pics d'oxydation disparaissent au milieu basique.



Figure(III.9) : Voltammogrammes cycliques de l'acide ALPA en DMF, $C=2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Et : disque de Pt (2mm), E_{Ref} : ECS, E_{Aux} : fil de platine, domaine de potentiel de -2000 à 1700, pH = 6.7, 8.566, 10.830 vitesse $v=100$ mV /s, température ambiante.

III.6. Comportement électrochimique du sel ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) :

La figure (III-10), présente le voltampérogramme cyclique de ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); en milieu DMF, on observe un seul pic de réduction situés vers -1472 mV/ECS et au balayage retour apparaissent deux pics de réoxydation l'un vers 125 et l'autre à -372 mV /ECS.

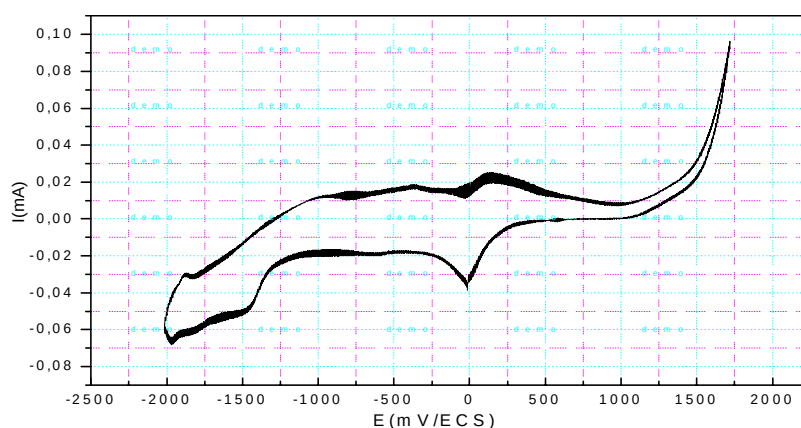
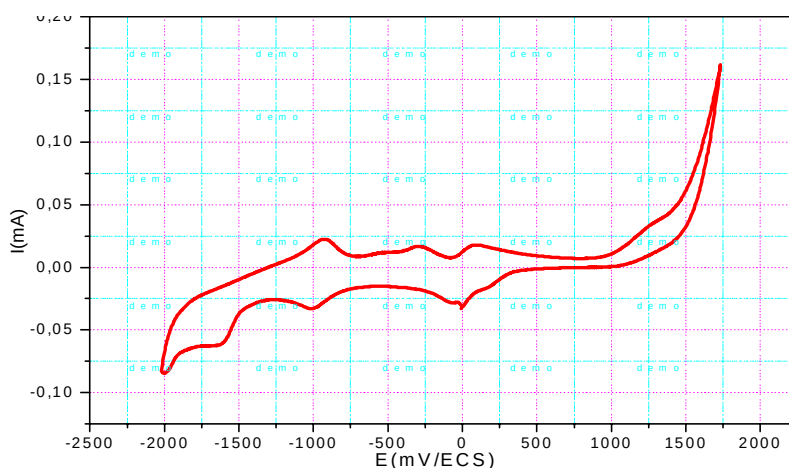


Figure (.III.10): Voltammogramme cyclique de ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en milieu DMF, $C=2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Et : disque de Pt (2mm), E_{Ref} : ECS, E_{Aux} : fil de platine, domaine de potentiel de -2000 à 1700mV/ECS, $v=100$ mV/s, température ambiante.

III.7. Comportement électrochimique des complexes (ALPAP/ Fe^{3+}) :

Après l'étude du comportement électrochimique de l'ALPAP dans le DMF 0.1 mol/l, nous avons procédé dans les mêmes conditions à l'étude du comportement électrochimique de complexe: ALPAP avec les cations Fe^{3+} de rapport équimolaire :

La figure (III.11) représente le voltampérogramme cyclique du complexes équimolaires de $[\text{ALPAP}] = [\text{Fe}^{3+}] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ enregistré dans une plage de tension allant de -2000 à 1700 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s .Il présente deux pics cathodiques situés à -1008mV/ECS, -1605 mV/ECS .Au balayage retour on observe quarte pics anodiques situés respectivement à +1260 mV/ECS (un épaulement), +96 mV/ECS, -278 mV/ECS, -911 mV/ECS.



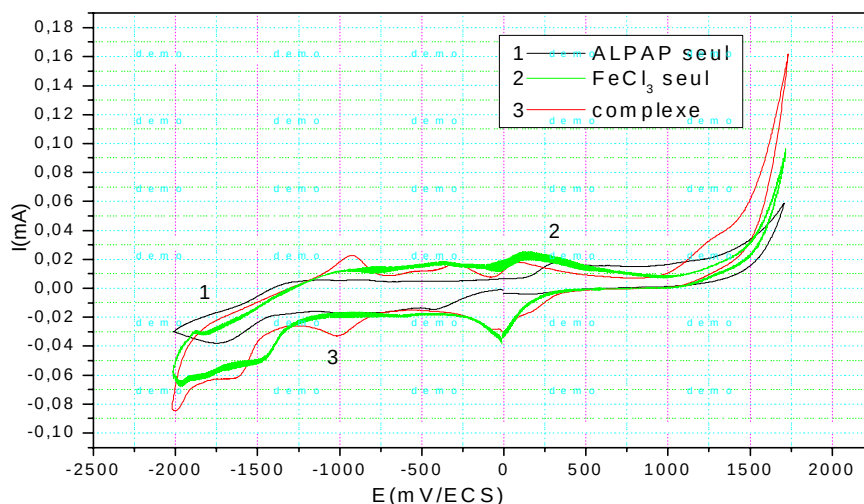
Figure(III.11) : Voltammogramme cyclique de la solution (ALPAP/ Fe^{3+}) de rapport équimolaire (1.1) milieu DMF, $C=2.5 \cdot 10^3 \text{ M}$, disque de platine (2mm), E_{Ref} : ECS, E_{Aux} : fil de platine, domaine de potentiel de -2000 à 1700mV/ECS, $v=100 \text{ mV/s}$, température ambiante

La comparaison des valeurs des pics caractéristiques de l'acide ALPAP et des cations de Fe^{3+} avec celles du milieu ALPAP/ Fe^{3+} Figure (III.12) permet des observations importantes :

- Changement de l'allure du voltampérogramme cyclique du mélange.
- Augmentation de nombre de pics caractéristiques du mélange par rapport a ceux des pics des réactifs
- Apparition de nouveaux pics $E_{\text{pc}}=-1022\text{mV/ECS}$ $E_{\text{pa}}=-928\text{mV/ECS}$, $\text{Pa}=-280\text{mV/ECS}$
- La disparition des pics caractéristiques des cations.
- La disparition des pics de ligand.

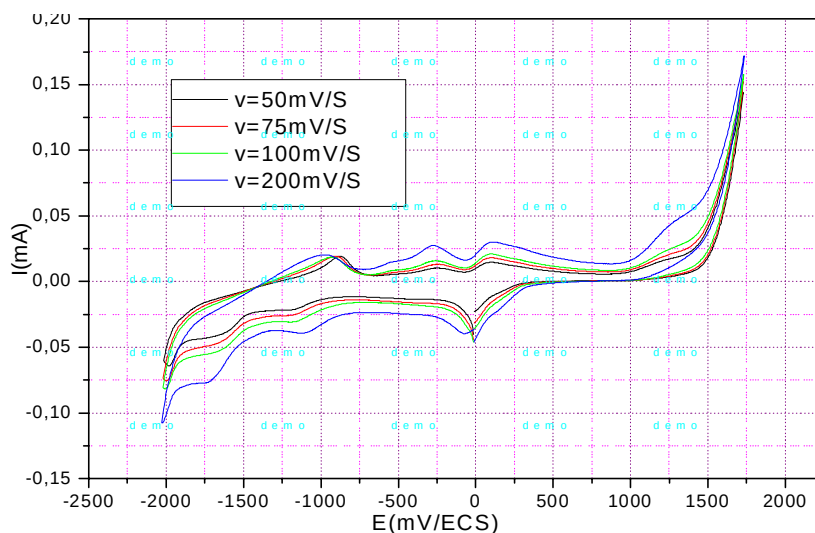
- Déplacements des pics principales du mélange ALPAP/ Fe^{3+} par rapport à ceux de ligand $E_{\text{Pc ligand}} = -1720 \text{ mV/ECS}$ et $E_{\text{Pc mélange}} = -1599 \text{ mV/ECS}$.

Ces modifications indiquent l'obtention d'une nouvelle espèce convient à la formation du complexe ALPAP/ Fe^{3+} mononucléaire.



Figure(III.12) : Les Voltammogrammes cycliques superposés des systèmes : Acide d'ALPAP, Solution de Fe^{3+} , mélange ALPAP/ Fe^{3+} équimolaire.

III.7.1. Influence de la vitesse de balayage sur la solution du mélange ALPAP/ Fe^{3+} :



Figure(III .13) : Evolution de Voltammogramme cyclique du mélange équimolaire en milieu DMF, $v=25, 50, 75, 10$ et 200 mV/s , température ambiante.

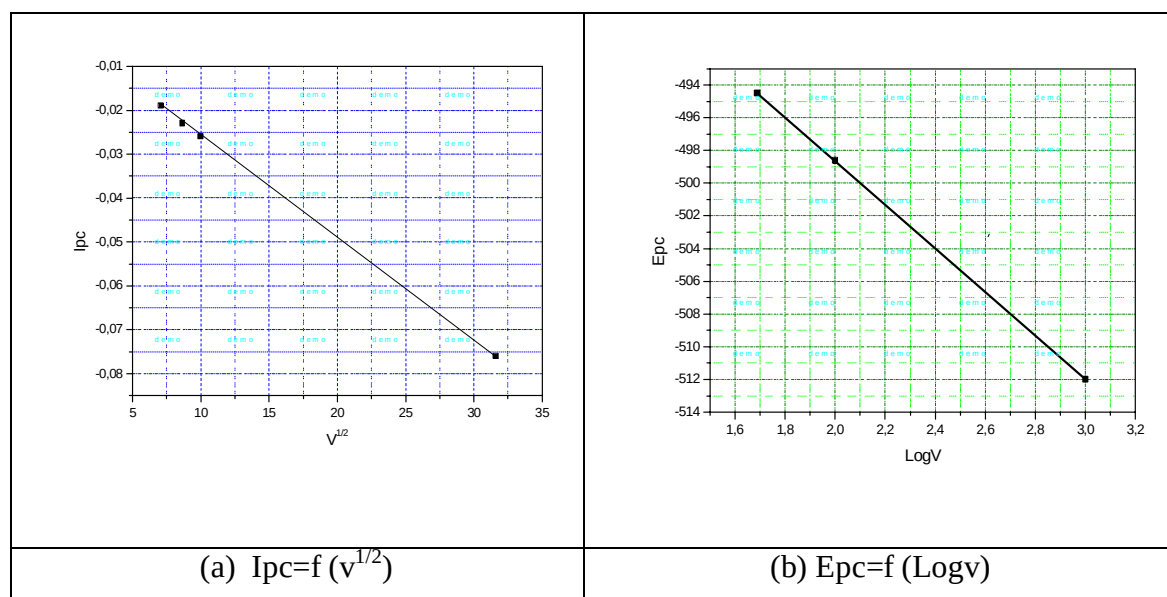
$$[\text{ALPAP}] = [\text{Fe}^{3+}] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Tableau (III 2): Paramètres électrochimiques caractéristiques du mélange :

Vb (mV/s)	$V^{1/2}$	logV	Epc	Ipc
1000	31,62	3	-511,99	-0,087
500	22,36	2,69	-503,73	-0,046
100	10	2	-496,62	-0,026
75	8,66	1,87	-495,40	-0,023
50	7,07	1,69	-494,51	-0,019

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}(v))$ figure (III.13) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode.

A partir des courbes expérimentales $I=f(E)$, on a tracé les courbes $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}(v))$ (figure III 14 -a, b). Le tracé $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite ce qui nous permis de dire que le processus de transfert est contrôlé par la diffusion pur; la fonction $E_p=f(\text{Log}(v))$ est une droite (pente $\neq 0$) ce qui montre que le transfert de charge est lent.



Figure(III.14) : Présentation graphique des variations $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}v)$ du système ALPAP/ Fe^{3+} de rapport équimolaire.

III.7.2.influence des balayages successifs sur le système ALPAP/ Fe^{3+} de rapport équimolaire:

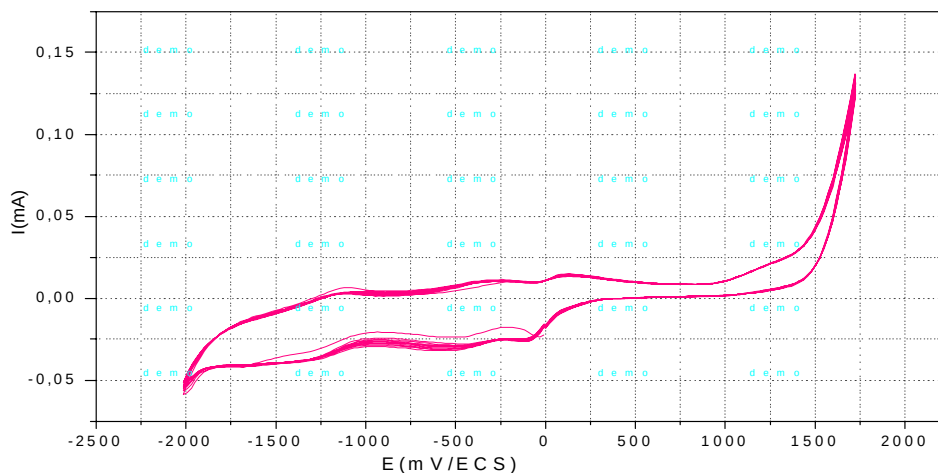
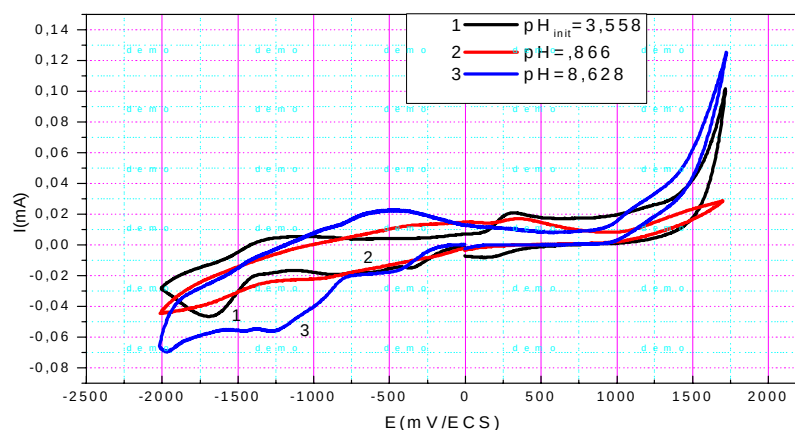


Figure (III.15) : Influence de balayage successif du système ALPAP/ Fe^{3+} de rapport équimolaire, en fonction de nombre de cycle, milieu DMF, $[\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $v = 100 \text{ mV/s}$.

L'application de balayages successifs de 10 cycles sur la solution de complexe (fig. III.15) indique que le système est stable.

III.7.3.Comportement électrochimique du mélange ALPAP/ Fe^{3+} équimolaire en fonction de pH :

Les voltamogrammes mélange ALPAP/ Fe^{3+} enregistrés dans un domaine de potentiel allant de $(-2000, 1700 \text{ mV/ECS})$ à différent pH (fig. III.16) montrent la proportionnalité entre l'intensité des pics et les valeurs des pH, les pics d'oxydation disparaissent au milieu basique.



Figure(III.16) : Effet de pH sur le mélange équimolaire de ALPAP/ Fe^{3+} , pH =3.558, 5.866, et 8.628, $v = 100 \text{ mV/s}$, $[\text{ALPAP}] = [\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

III-8. Comportement électrochimique du mélange ALPA/Fe³⁺ de rapport [2 :1]:

le système ALPAP/ Fe³⁺ figure (III.17) est caractérisé par les pics : un pic cathodique bien défini vers -1066 mV/ECS et les pics anodiques E_{a1}= -979 mV/ECS, E_{a2}= -280 mV/ECS, E_{a3}= +142 mV/ECS, E_{a4}= +1228 mV/ECS, les pics anodiques sont larges et mal définis.

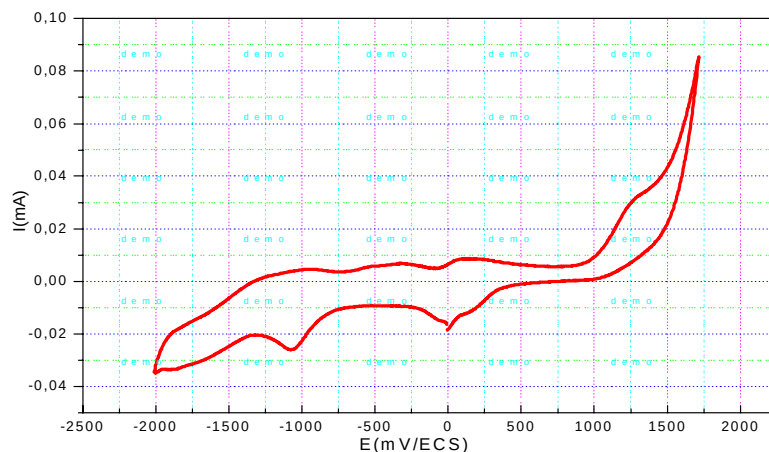


Figure (III.17) : Comportement électrochimique du système ALPAP/ Fe³⁺ de rapport [2 :1] en milieu DMF, [Fe³⁺]=2,5.10⁻³ mol/l, [ALPAP] =5.10⁻³ mol/l, v=100 mV/s, température ambiante

L'effet de vitesse de balayage, figure (III.18), montre que le processus à la surface d'électrode est un transfert de charge lent régit par la diffusion, tableau (III-3) et figure (III-19).

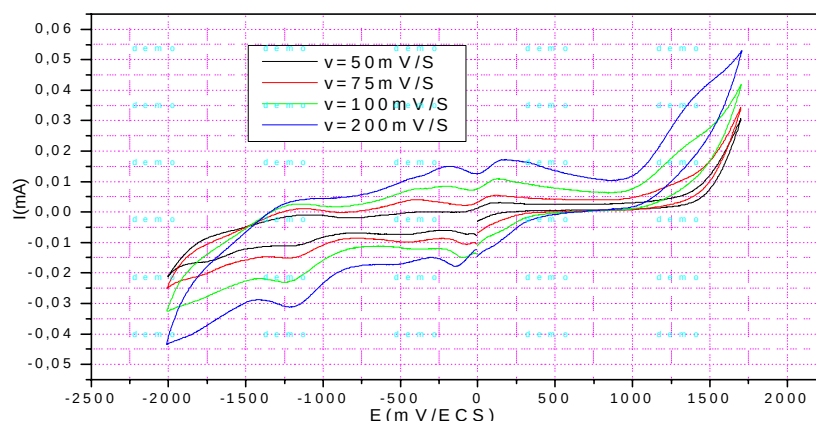


Figure (III.18): Evolution de Voltamogramme cyclique du système ALPAP /Fe³⁺ de rapport [2 :1], milieu DMF, en fonction de v = 50, 75, 100 et 200mV/s, température ambiante.

Tableau (III .3) : Paramètres électrochimiques caractéristiques du système ALPAP/Fe⁺³ de rapport [2 :1] :

Vb (mV/s)	V ^{1/2}	logV	Epc	Ipc
200	14,14	2,30	-1222,49	-0,03
100	10	2	-1192,81	-0,023
75	8,66	1,87	-1180,80	-0,015
50	7,07	1,69	-1151,29	-0,011

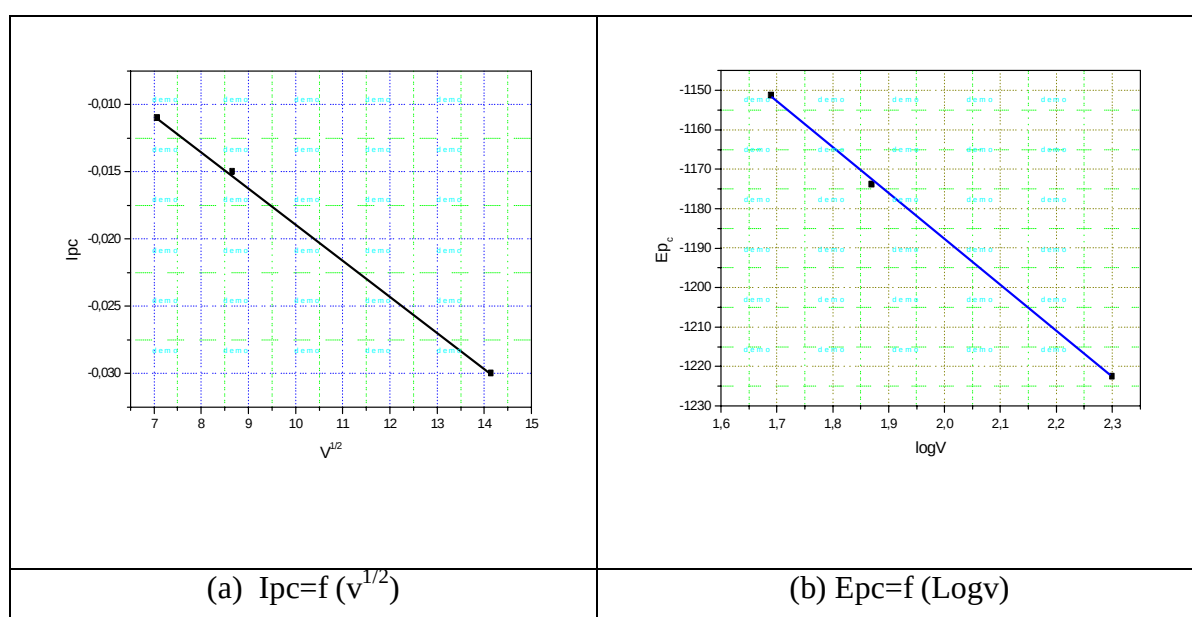
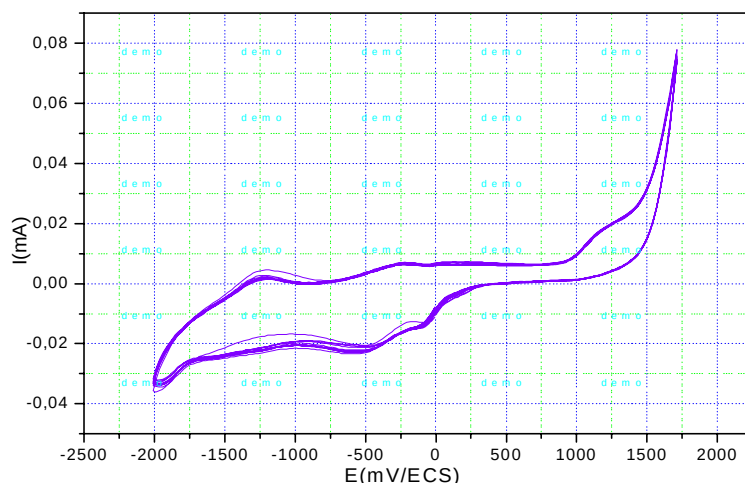


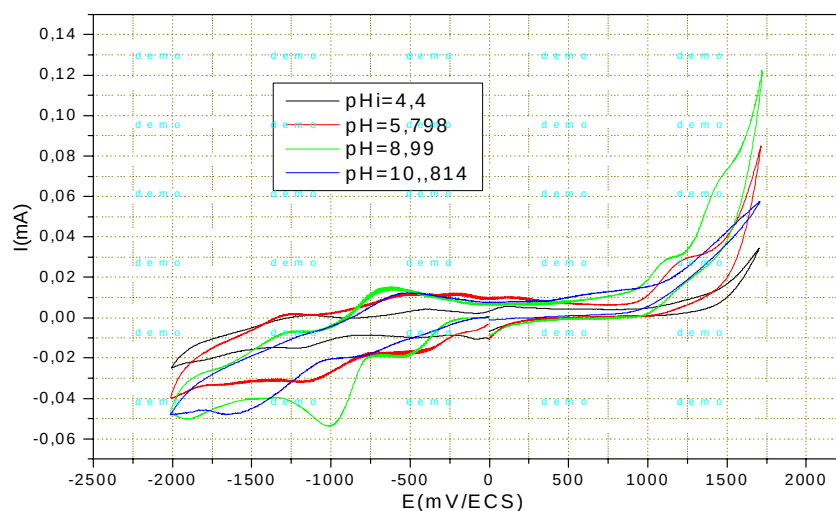
Figure (III.19): Présentation graphique des variations $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}v)$ du système ALPAP /Fe³⁺ de rapport [2 :1].

Le balayage successif appliqué sur la solution du système ALPAP /Fe³⁺ de rapport molaire [2 :1], non révèle aucune modification sur son comportement électrochimique ce qui convient à un système stable.



Figure(III.20): Influence de balayage successif sur le système ALPAP/ Fe^{3+} de rapport molaire [2 :1], $v=100\text{mV/s}$, nombre de cycle.

L'effet de pH sur les voltamogrammes du système ALPAP/ Fe^{3+} de rapport [2 :1] enregistrés aux valeurs de pH ($\text{pH}_i = 4.4, 5.798, 8.99$ et 10.814) à $v= 100\text{mV/s}$ (fig. III.21) conduit à l'obtention des vagues redox mieux définies et plus intenses dans la zone basique accompagnées un changement de couleur de solution de vert clair à pH_{init} qui devienne olivâtre à pH basique à pH très basique on constate la formation d'un précipité.



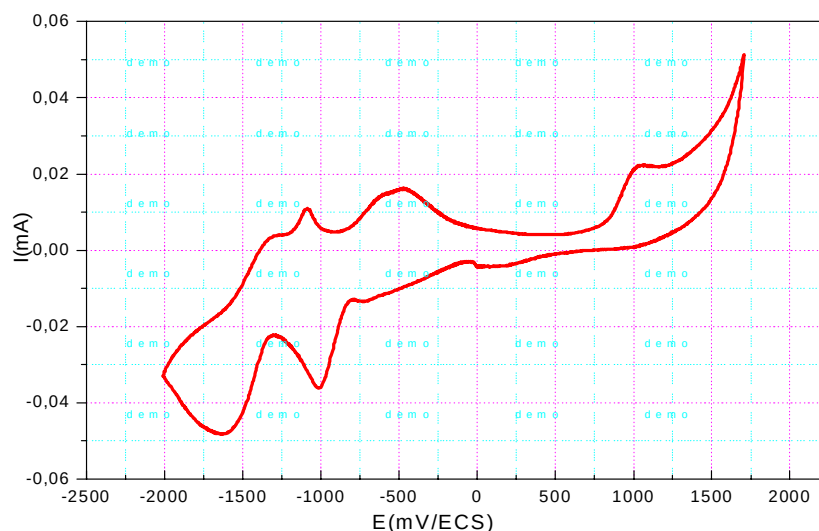
Figure(III.21): Effet de pH sur le comportement électrochimique du système ALPAP/ Fe^{3+} de rapport molaire [2 :1], $v=100\text{mV/s}$, $\text{pH}=4.4, 5.798, \text{et } 8.99$ et 10.814 .

L'étude du comportement électrochimique de reste des systèmes étudiés dans ce chapitre est effectuée dans les mêmes conditions expérimentales

Etude du système comportement électrochimique du système d'AHMNBMP et de ses complexes :

Le voltampérogramme cyclique de la figure (III-22) indique que l'acide AHMNBMP est un substrat électroactif caractérisé par les pics cathodiques

$P_{C1} = -1018 \text{ mV/ECS}$, $P_{C2} = -1615 \text{ mV/ECS}$ et les pics anodique $P_{a1} = 1086 \text{ mV/ECS}$, $P_{a2} = -481 \text{ mV/ECS}$, $P_{a3} = +1011 \text{ mV/ECS}$



Figure(III.22): Comportement électrochimique de l'acide AHMNBMP, milieu DMF, $C = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, Et, $v = 100 \text{ mV/s}$.

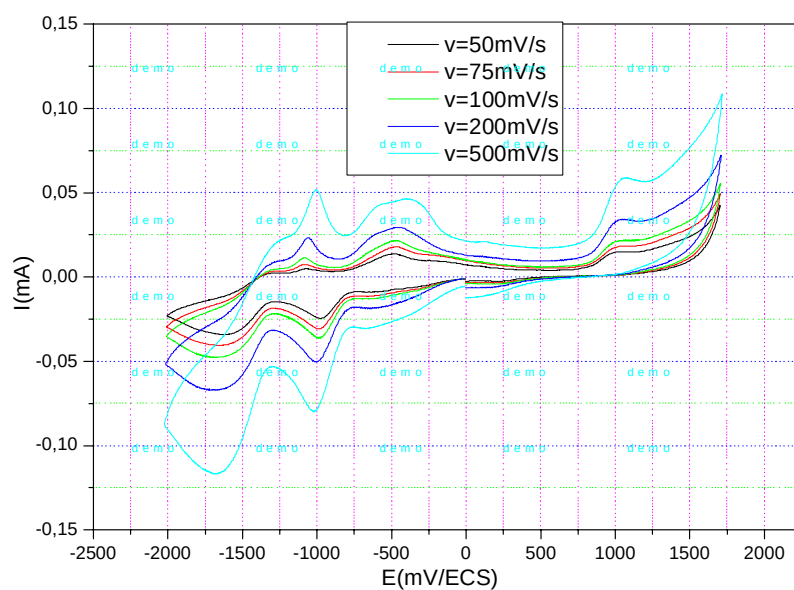
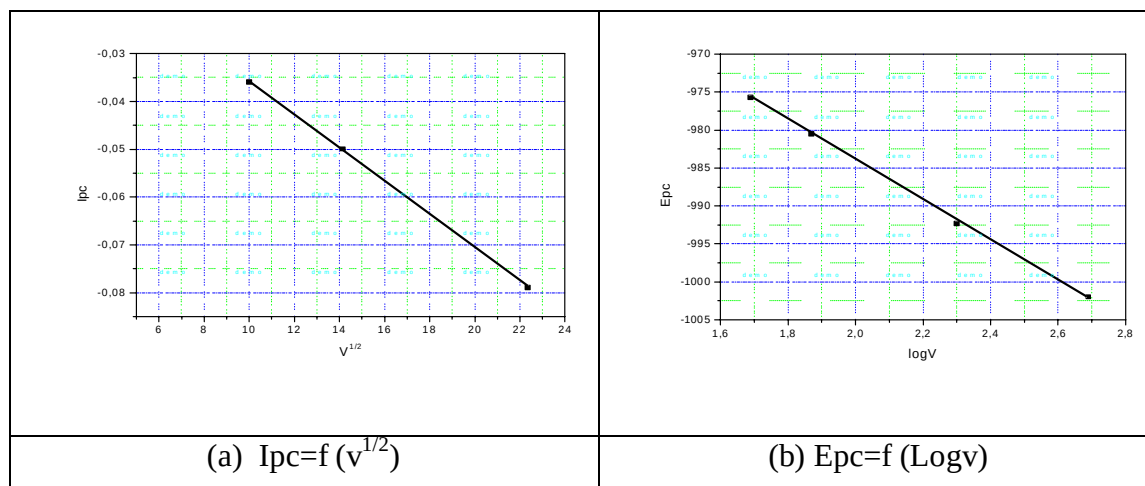


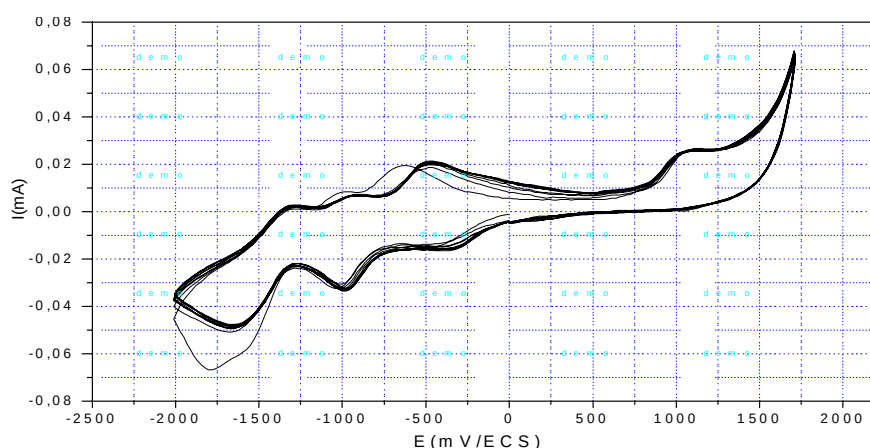
Figure (II .23): Evolution de Voltamogramme cyclique de l'acide AHMNBMP, milieu DMF, en fonction de $v = 50, 75, 100, 200$ et 500 mV/s .

Tableau. (III .4) Paramètres électrochimiques caractéristiques du l'acide AHMNBMP :

V_b (mV/s)	$V^{1/2}$	$\log V$	E_{pc}	I_{pc}
500	22,36	2,69	-1023	-0,079
200	14,14	2,30	-992,37	-0,05
100	10	2	-974,05	-0,036
75	8,66	1,87	-980,56	-0,064
50	7,07	1,69	-975,74	-0,064

Figure(III.24) : Présentation graphique des variations $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}v)$ du du l'acide AHMNBMP :

L'analyse des valeurs des paramètres de voltampérométrie cyclique $=f(v)$, figure (III .23) regroupées dans le tableau (III .4) montre que le système Le processus à la surface de l'électrode est un système lent régi par la diffusion figure(III.24).



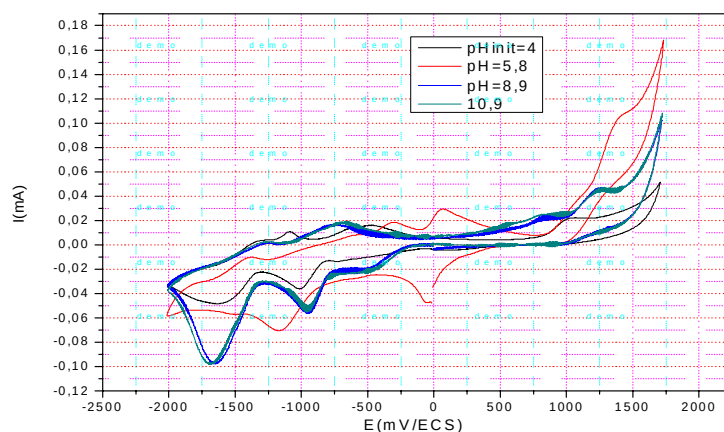
Figure(III.25) : Evolution de Voltamogramme l'acide AHMNBMP, en fonction de nombre de cycle, milieu DMF, $v=100\text{mV/s}$ domaine de potentiel de -2000à1700mV/ECS, température ambiante.

Le balayage successifs a démontré que la solution de l'acide AHMNBMP est stable figure (III.25).

L'étude d'influence de pH est effectuée aux valeurs (pH =4, 5.89, 8.9 et 10.9) Figure(III.26) et montre des modifications importante sur l'allure des voltampérogrammes cycliques notamment :

Un croisement général de l'intensité des vagues redox

Un changement de couleur la solution à pH basique on constate la formation de précipité.



Figure(III.26) : Voltammogrammes cycliques de l'acide AHMNBMP, milieu DMF, $v=100\text{mV/s}$, pH =4, 5.89, 8.9 et 10.9.

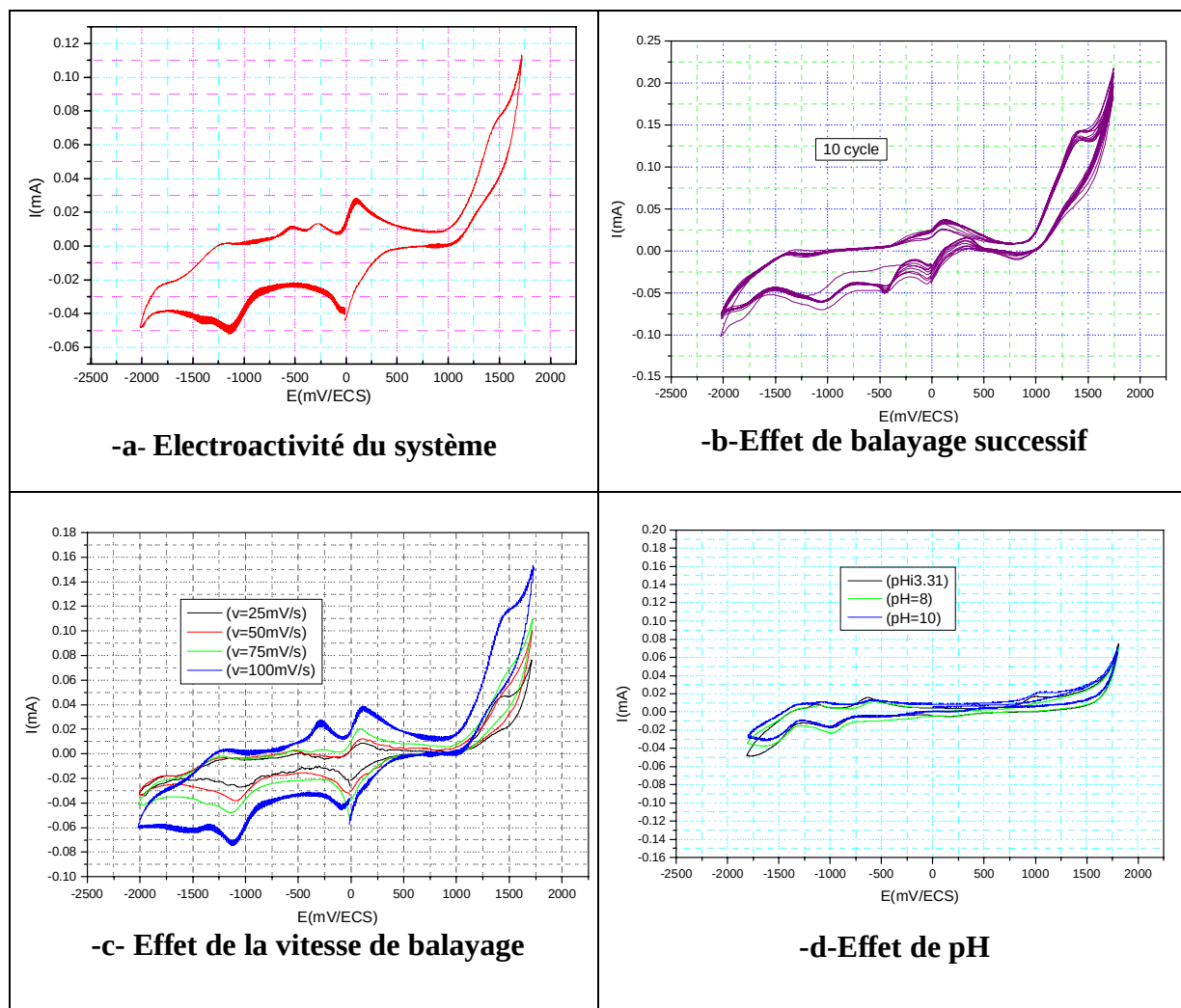
b. Comportement électrochimique des systèmes AHMNBMP / Fe^{3+} :

Le pouvoir complexant du ligand AHMNBMP vis-à-vis des cations Fe^{3+} a été étudié en fonction des rapports molaires dans le milieu DMF par la méthode voltampérométrique.

b-1. Système AHMNBMP / Fe^{3+} équimolaire:

Le système AHMNBMP / Fe^{3+} , équimolaire est caractérisé par les pics :

$P_C = -1125 \text{ mV/ECS}$, $P_{a1} = -1222 \text{ mV/ECS}$, $P_{a2} = -541 \text{ mV/ECS}$, $P_{a3} = -268 \text{ mV/ECS}$, $P_{a4} = +108 \text{ mV/ECS}$ et $P_{a5} = +1462$, figure (III.27,a)



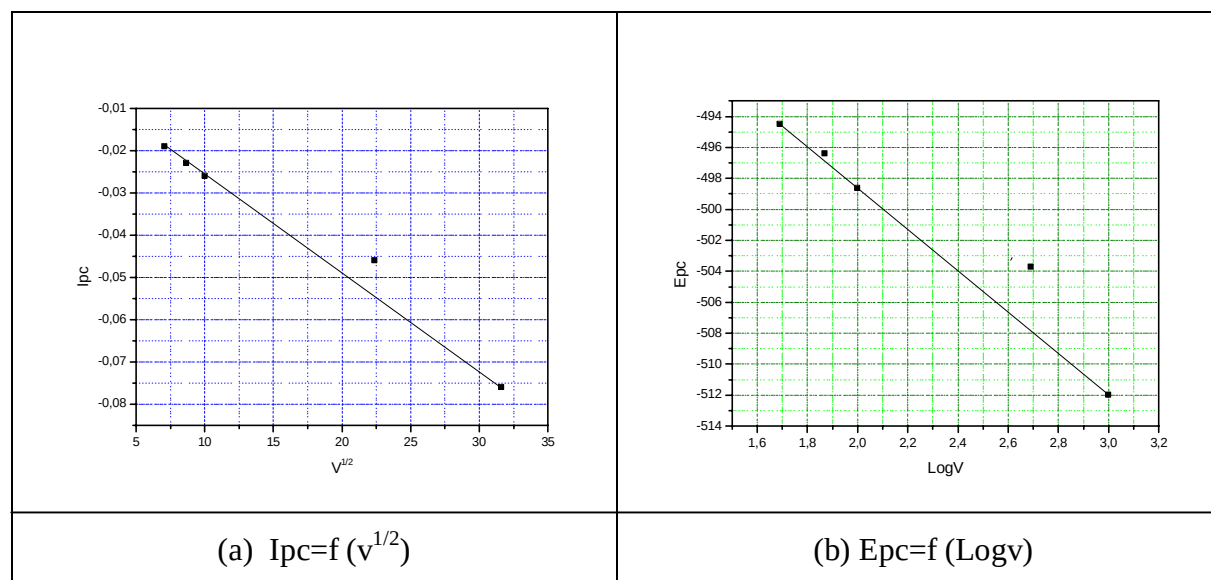
Figure(III.27) : Comportement électrochimique du système AHMNBMP /Fe³⁺ de rapport équimolaire [AHMNBMP] = [Fe³⁺]= 2.5 10⁻³ mol/l, v=100 mV/s.

Le balayage successif à v= 100 mV/S, figure (III-27-b) montre l'apparition d'un nouveau pic cathodique vers -427 mV/ECS, et léger croisement d'intensité de pic anodique.

L'évolution de son voltammogramme cyclique en fonction de la vitesse de balayage, figure (III.27-c), indique, tableau (III.5) que le processus à la surface d'électrode est un transfert de charge lent régit par la diffusion, figure (III-28).

Tableau. III.5: Paramètres électrochimiques caractéristiques du Système AHMNBMP /Fe³⁺ de rapport équimolaire C=2.5 10⁻³ mol/l

v (mV/s)	$v^{1/2}$	$\log v$	E_{pc}	I_{pc}
1000	31,62	3	-511,99	-0,087
500	22,36	2,69	-503,73	-0,046
100	10	2	-496,62	-0,026
75	8,66	1,87	-495,40	-0,023
50	7,07	1,69	-494,51	-0,019



Figure(III.28) : Présentation graphique des variations $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\log v)$ du système AHMNBMP /Fe³⁺ de rapport équimolaire C=2.5 10⁻³ mol/l

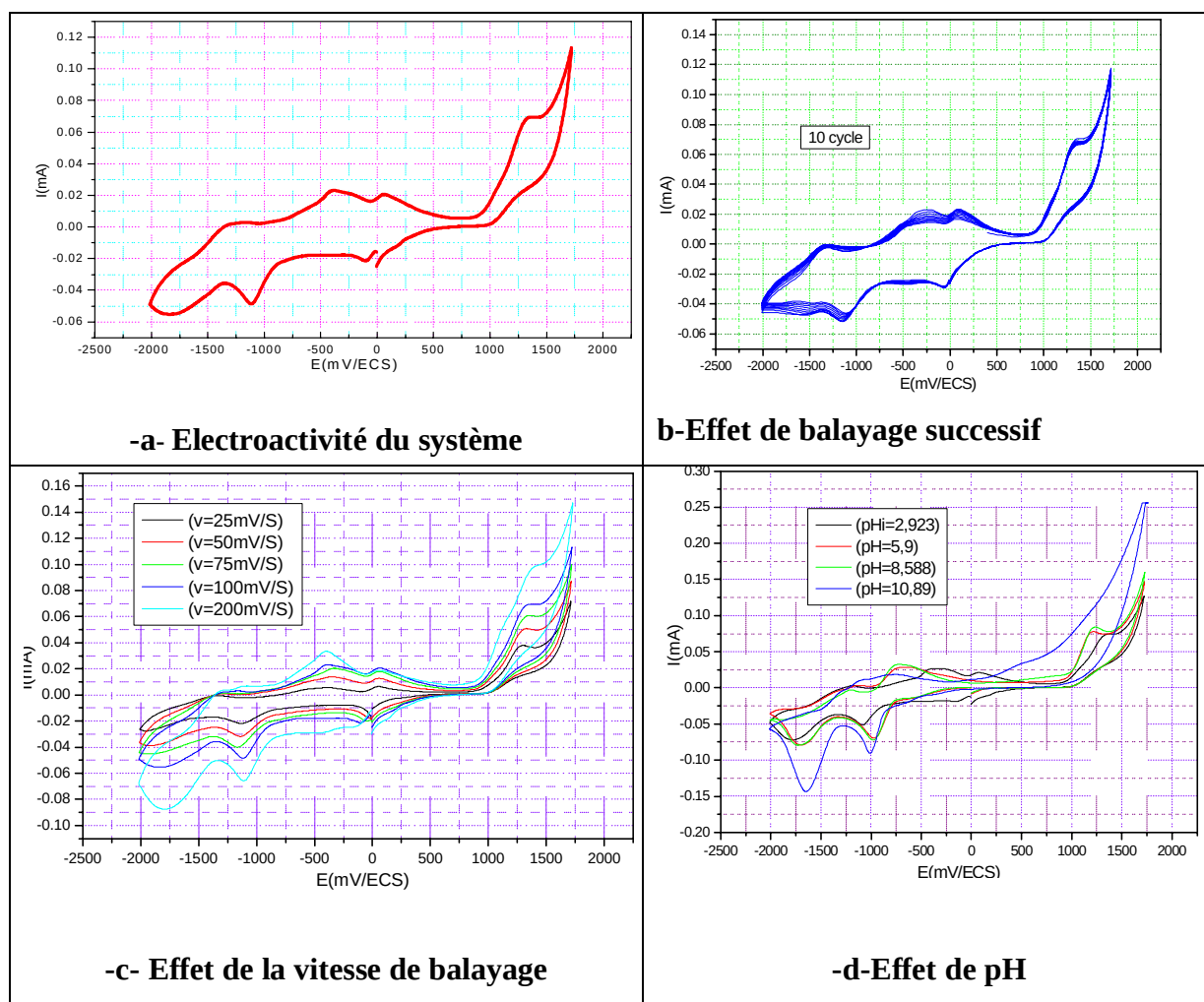
L'effet de pH ($pH_i = 3.31, 8$ et 10) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur l'allure du voltammogramme cyclique, (fig.III.27.d), montre une décroissance importante de l'intensité des pics lorsque la valeur de pH augmente.

La couleur de la solution change ce qu'indique la formation d'un complexe en plus on a observé une précipitation au fond de la cellule.

b.2.Système AHMNBMP /Fe³⁺ de rapport [2 :1] :

Le comportement électrochimique du système AHMNBMP /Fe³⁺ de rapport molaire (2 :1) caractérisé par:

Un pic cathodique $P_C = -1113$ mV/ECS et les pics anodiques, $P_{a1} = -1215$ mV/ECS, $P_{a2} = -375$ mV/ECS, $P_{a3} = +71$ V/ECS, et $P_{a4} = +1350$ figure (III.29,a).



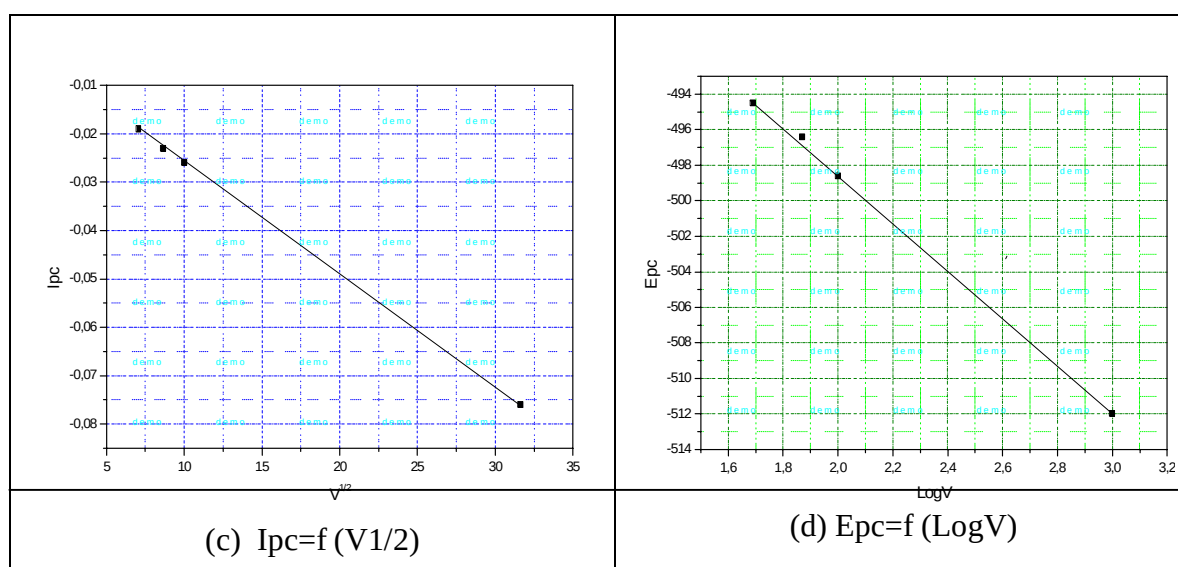
Figure(III.29) : Comportement électrochimique du système AHMNBMP /Fe³⁺ de rapport (2 :1), [AHMNBMP] = 5 10⁻³ mol/l, [Fe³⁺] = 2.5 10⁻³ mol/l, v=100 mV/s.

Le balayage successifs à démontre que les vagues redox de la solution de ce système subissent des variations d'intensité faibles, ce qui indique qu'il est relativement stable (figur. III.29-b).

L'évolution de son voltammogramme cyclique en fonction de la vitesse de balayage, figure (III.29.c), indique selon , tableau (III .6) que le processus à la surface d'électrode est un transfert de charge lent régit par la diffusion, figure (III-30).

Tableau. III .6: Paramètres électrochimiques caractéristiques du Système AHMNBMP /Fe³⁺ de rapport [2 :1]

v (mV/s)	$v^{1/2}$	$\log v$	E_{pc}	I_{pc}
25	5	1,39	-936,92	-0,029
50	7,07	1,69	-999,37	-0,047
75	8,66	1,87	-1023,01	-0,016
100	10	2	-1023,01	-0,071
200	14,14	2,30	-1043,64	-0,101



Figure(III.30). : Présentation graphique des variations $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}v)$ du système AHMNBMP /Fe³⁺ de rapport molaire [2 :1] :

L'effet de pH étude aux valeurs : pH =2.923, 5.9, 8.588 et 10.88 indique des modifications claires sur l'allure des voltampérogrammes cycliques notamment :

Un croissement général de l'intensité des pics anodiques et cathodiques avec l'augmentation du pH.

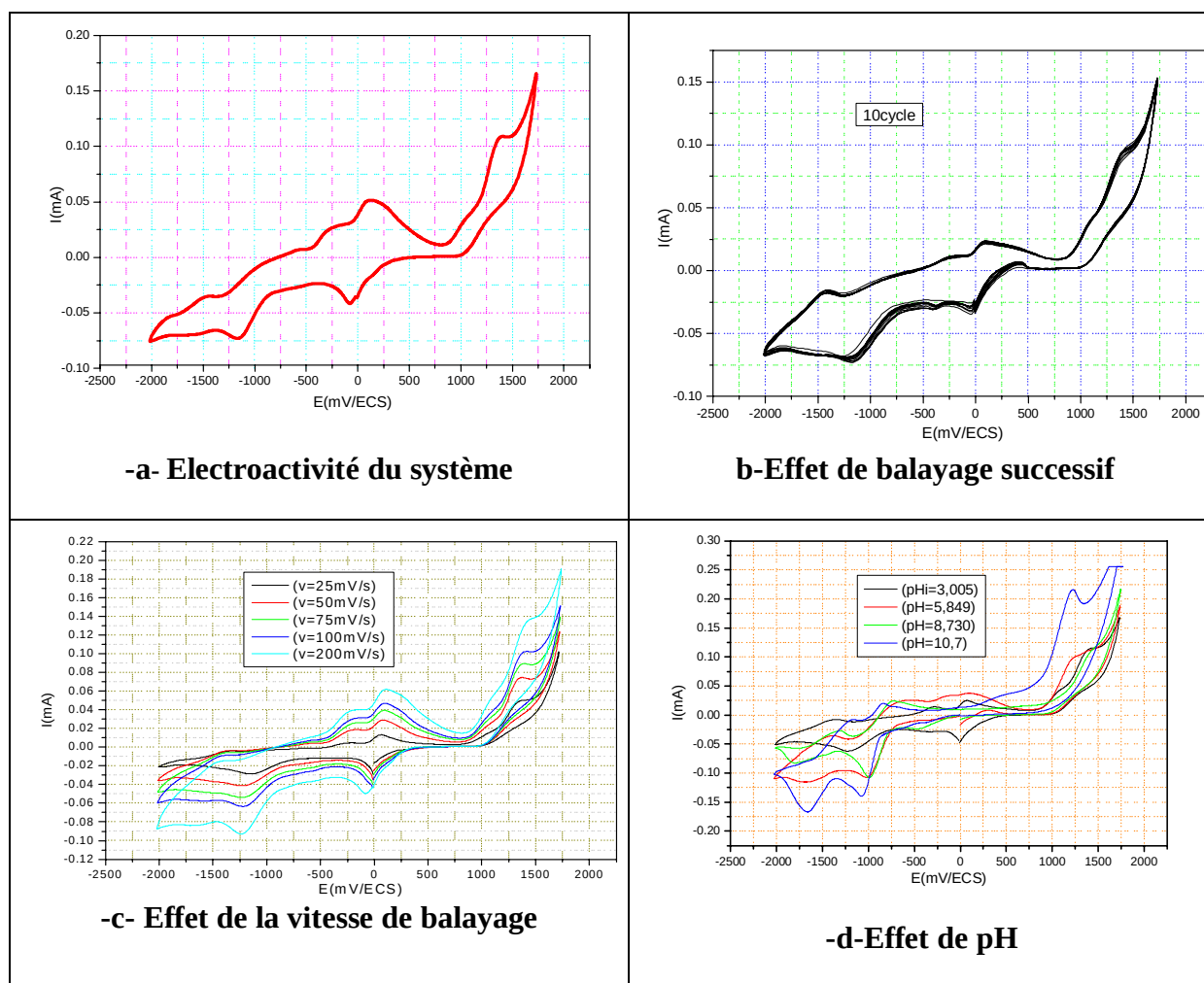
Nous avons constaté un changement de couleur de la solution de grena claire à pH initial vers le grena foncé à pH basique et la formation de précipité. Ceci convient à la formation des complexes en solution.

c-Comportement électrochimique des systèmes a trois composants

La complexation des cations Fe^{3+} est étudiée également dans des systèmes mélange des deux ligands AHMNBMP et ALPAP en fonction de leurs rapports molaires.

a-Système AHMNBMP /ALPAP/ Fe^{3+} de rapport molaire [1 : 1 : 1]

Le voltamogramme cyclique de système AHMNBMP/ALPAP/ Fe^{3+} de rapport équimolaire est caractérisé par les pics cathodiques : $P_{C1} = -70.83 \text{ mV/ECS}$, $P_{C2} = -1156 \text{ mV/ECS}$ et les pics anodiques : $P_{a1} = -1471 \text{ mV/ECS}$, $P_{a2} = -252 \text{ mV/ECS}$ et $P_{a3} = +131 \text{ mV/EC}$ (figur. III.31-a).



Figure(III.31) : Comportement électrochimique du système AHMNBMP / ALPAP /Fe³⁺ équimolaire [AHMNBMP] = [ALPAP] = [Fe³⁺]= 2.5 10⁻³mol/l, domaine de E : -2000 à1700, v=100mV/s, milieu DMF, température ambiante.

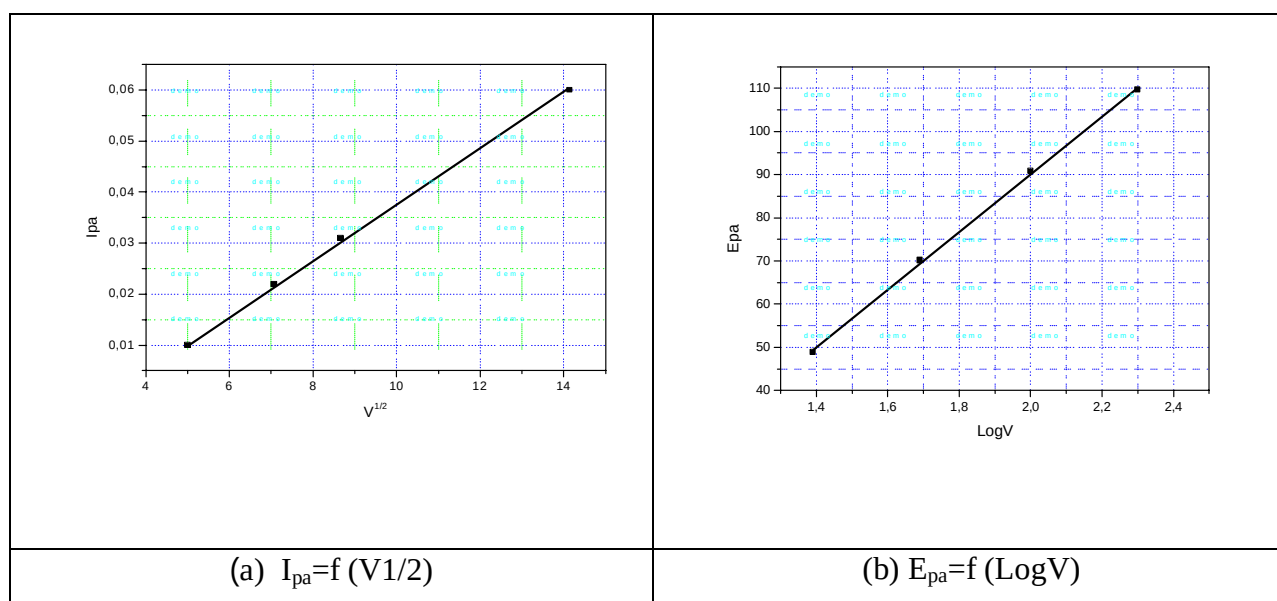
L'application de balayages successifs à ce système indique qu'il est stable car aucun modification n'a été observe soit du niveau de l'intensité des pic soit au niveau de leur potentiel (fig. III.42-b).

L'étude en fonction de v montre que le processus à la surface d'électrode est un transfert de charge lent, régit par la diffusion.

Les paramètres s caractéristiques sont regroupés dans le tableau (III .7).

Tableau. III. 7: Paramètres électrochimiques caractéristiques AHMNBMP / ALPAP /Fe³⁺ équimolaire :

v (mV/s)	$v^{1/2}$	$\log v$	E_{pa}	I_{pa}
25	5	1,39	48,86	0,01
50	7,07	1,69	70,1	0,022
75	8,66	1,87	96,12	0,031
100	10	2	90,81	0,046
200	14,14	2,30	109,63	0,06



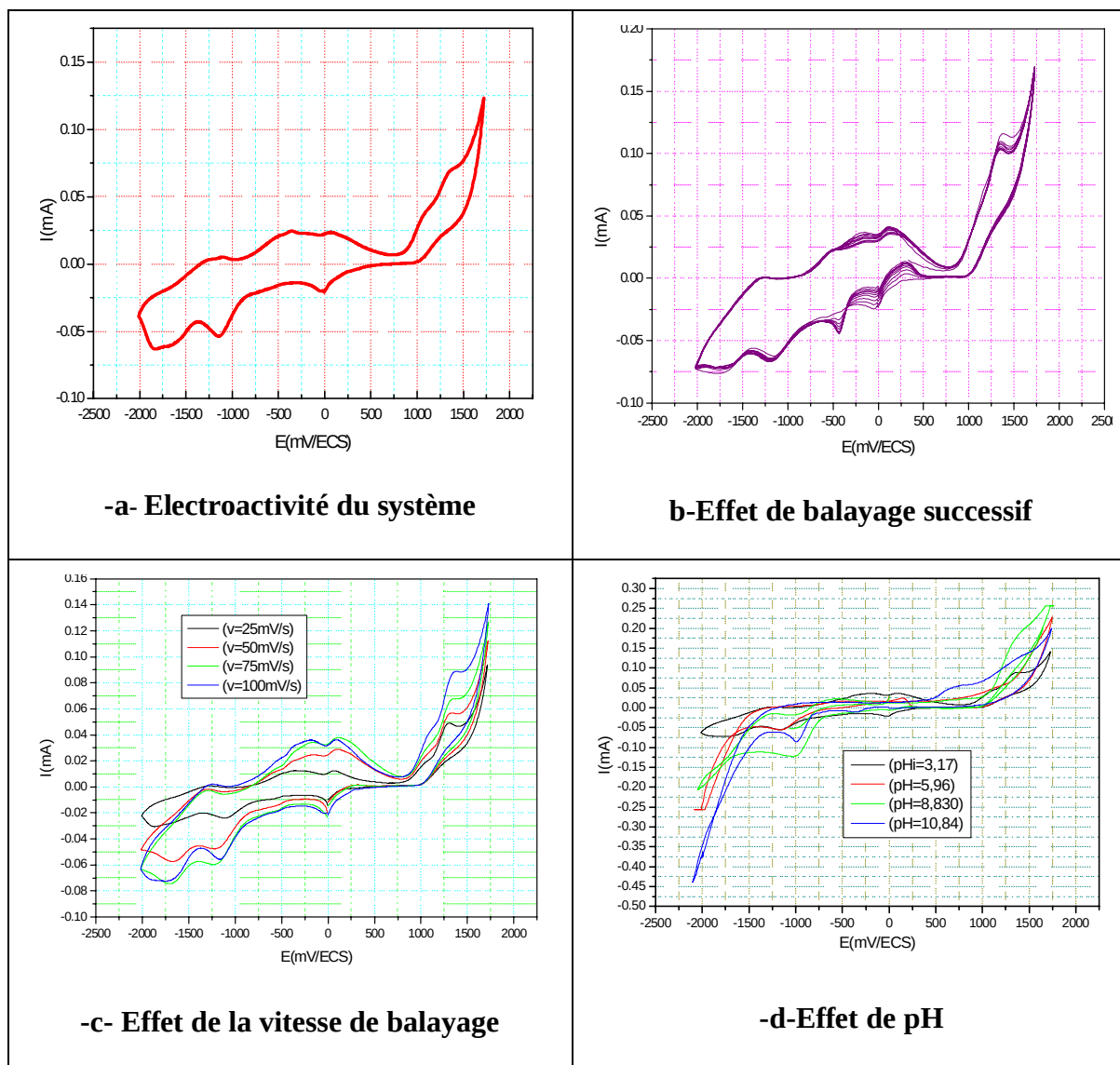
Figure(III.32) : Présentation graphique des variations $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\log v)$ du système AHMNBMP /ALPAP /Fe³⁺ de rapport [1 : 1 : 1]

L'influence de pH ($pH_i = 3.005$, $pH = 5.849, 8.730$ et 10.7) sur le système AHMNBMP /ALPAP / Fe^{3+} équimolaire $v = 100$ mV/s, (fig.III.43-d) montre une augmentation importante de l'intensité des pics lorsque la valeur de pH augmente. La couleur grena claire de solution à pH initial devient grena foncé à pH basique. Ce qui indique la formation d'un complexe de se mélange mixte de deux ligand ceci est en accord avec la formation de cite favorable a la complexation vu la déprotonation de plus de fonction acide (-OH).

b -Système AHMNBMP /ALPAP/ Fe^{3+} de rapport [2:2 :1]

Le comportement électrochimique du système AHMNBMP / ALPAP / Fe^{3+} de rapport [2:2 :1] présenté par la figure (III.33.a) montre que ce système est caractérisé par les pics :

$P_{C1} = -25$ mV/ECS, $P_{C2} = -1129$ mV/ECS et les pics anodiques $P_{a1} = -1149$ mV/ECS, $P_{a2} = -344$ mV/ECS, $P_{a3} = +98$ V/ECS, et $P_{a4} = +1342$ mV/ECS.



Figure(III.33) : Comportement électrochimique du système AHMNBMP / ALPAP / Fe^{3+} de rapport (2 :2 :1), $[\text{AHMNBMP}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{ALPAP}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, domaine de E : -2000 à 1700, $v=100/\text{s}$, milieu DMF, température ambiante.

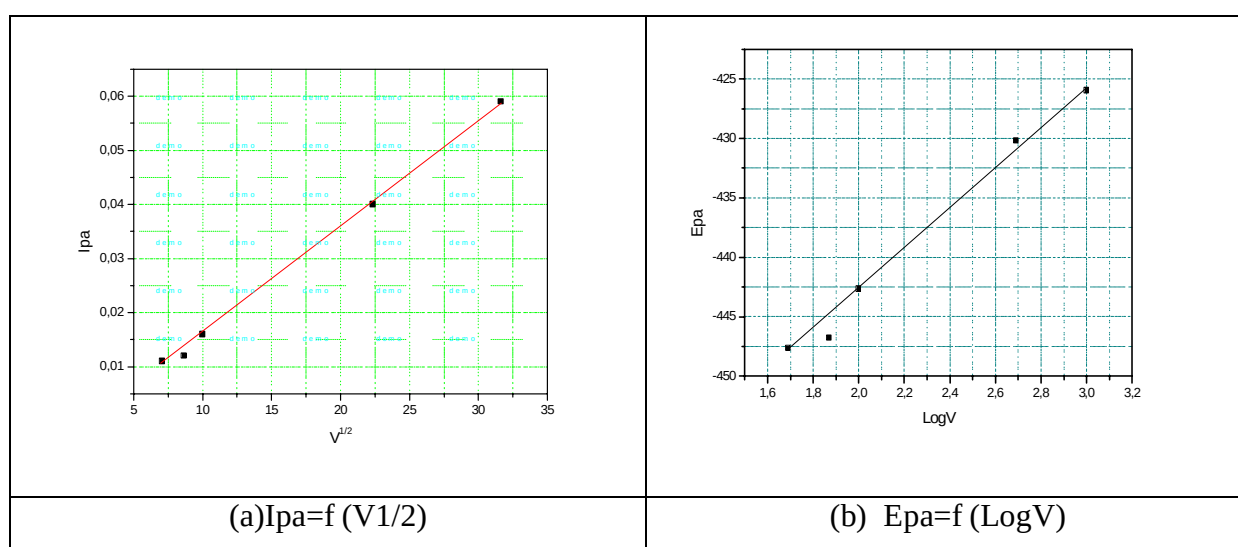
L'application de balayages successifs à $v=100 \text{ mV/ECS}$, figure (III.33.b) indique que le système est relativement stable, en effet des faibles modifications ont été observées sur l'intensité du courant de la vague redox indique une passivation partielle.

L'évolution de son voltammogramme cyclique en fonction de la vitesse de balayage figure (III.33.c), montre selon NICOLSONS et SHAIN que le processus à la surface d'électrode est un transfert de charge lent, régit par la diffusion.

Les paramètres caractéristiques sont regroupés dans le tableau (III .8).

Tableau. III. 8: Paramètres électrochimiques caractéristiques AHMNBMP / ALPAP /Fe³⁺ rapport [2:2 :1] :

v (mV/s)	$v^{1/2}$	$\log v$	Epa	Ipa
1000	31,62	3	-425,97	0,059
500	22,36	2,69	-428,21	0,035
100	10	2	-440,65	0,018
75	8,66	1,87	-446,76	0,014
50	7,07	1,69	-447,64	0,011



Figure(III.34) : Présentation graphique des variations $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\log v)$ du système AHMNBMP /ALPAP /Fe³⁺ de rapport [2 : 2 :1]

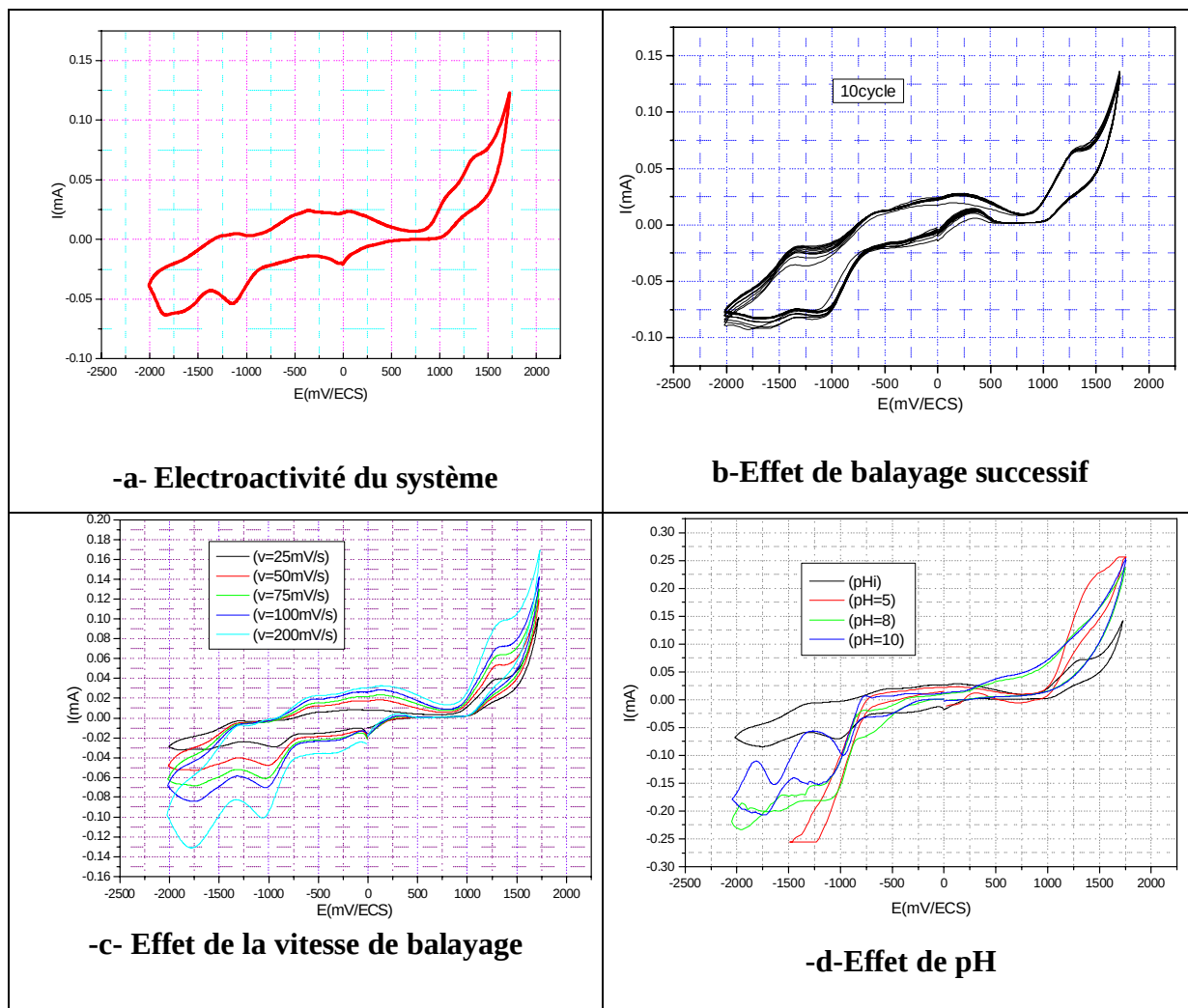
L'étude est effectuée aux valeurs du $pH_{init} = 3.17, 5.96, 8.830$ et 10.84 , figure (III48.d) montre des modifications claires sur l'allure des voltampérogrammes cycliques enregistrés à différents pH notamment le déplacement et la croissance général de l'intensité des pics avec l'augmentation du pH. Ce qui caractérise la formation des espèces plus ou moins protonnées qui apparaissent en solution

Nous avons constaté un changement en effet la solution de grena claire à pH initial vers le grena foncé à pH basique avec formation de précipité.

c -Système AHMNBMP /ALPAP/Fe³⁺ de rapport [2:1 :1].

Le comportement électrochimique du système AHMNBMP / ALPAP /Fe³⁺ de rapport [2:1 :1] présent trois pics cathodique $P_{c1} = -28$ mV/ECS, $P_{c2} = -1129$ mV/ECS et $P_{c3} =$

1843V/ECS et quatre pics anodiques larges situés à : $P_{a1} = -1149$ mV/ECS, $P_{a2} = -344$ mV/ECS, $P_{a3} = +98$ V/ECS, et $P_{a4} = +1342$ mV/ECS figure(III.35.a).



Figure(III.35) : Comportement électrochimique du système

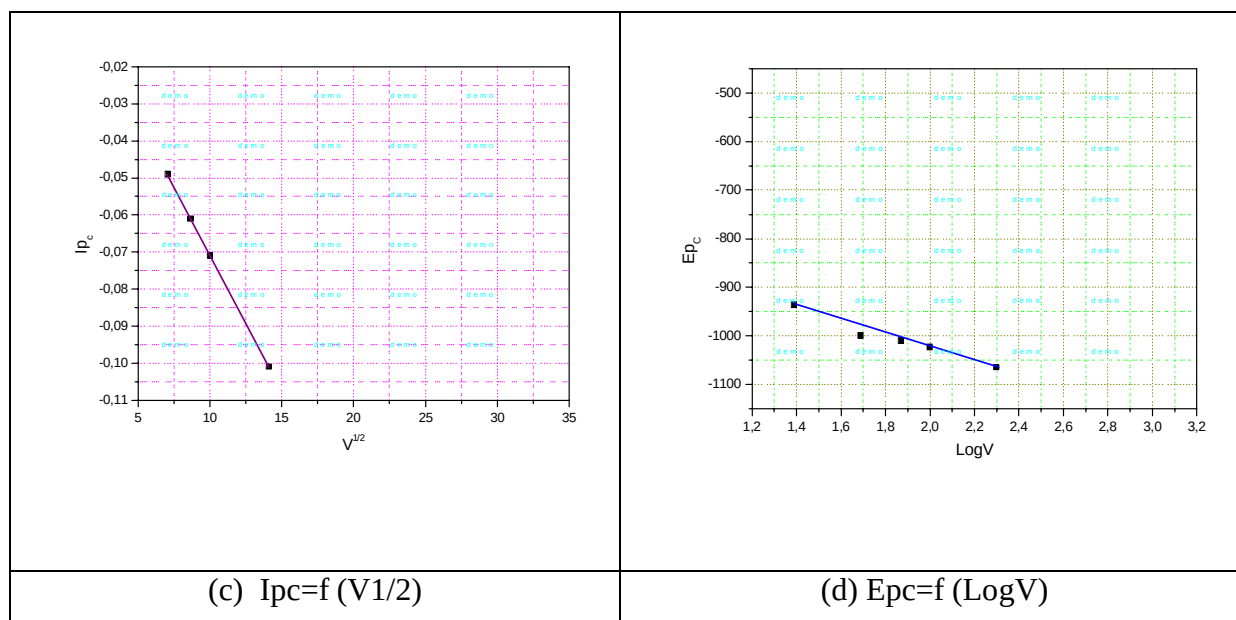
AHMNBMP/ALPAP/ Fe^{3+} de rapport (2 : 1 : 1), $[AHMNBMP] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[ALPAP] = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[Fe^{3+}] = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, domaine de E : -2000 à 1700, $v=100/s$, milieu DMF, température ambiante.

L'application de balayages successifs indique que le système est assez stable car les modifications soit du niveau de l'intensité, soit au niveau de la position des pics sont insignificatives figure(III.35.b).

L'étude de l'influence de la vitesse du balayage, indique selon la figure (III.35.c), et le tableau (III.9) que le processus à la surface de l'électrode est un système lent régi par la diffusion figure (III. 36).

Tableau. III.9: Paramètres électrochimiques caractéristiques AHMNBMP / ALPAP /Fe³⁺ rapport [2:1 :1] :

v (mV/s)	$v^{1/2}$	logv	E _{pc}	I _{pc}
25	5	1,39	-936,92	-0,029
50	7,07	1,69	-999,37	-0,047
75	8,66	1,87	-1023,01	-0,016
100	10	2	-1023,01	-0,071
200	14,14	2,30	-1043,64	-0,101



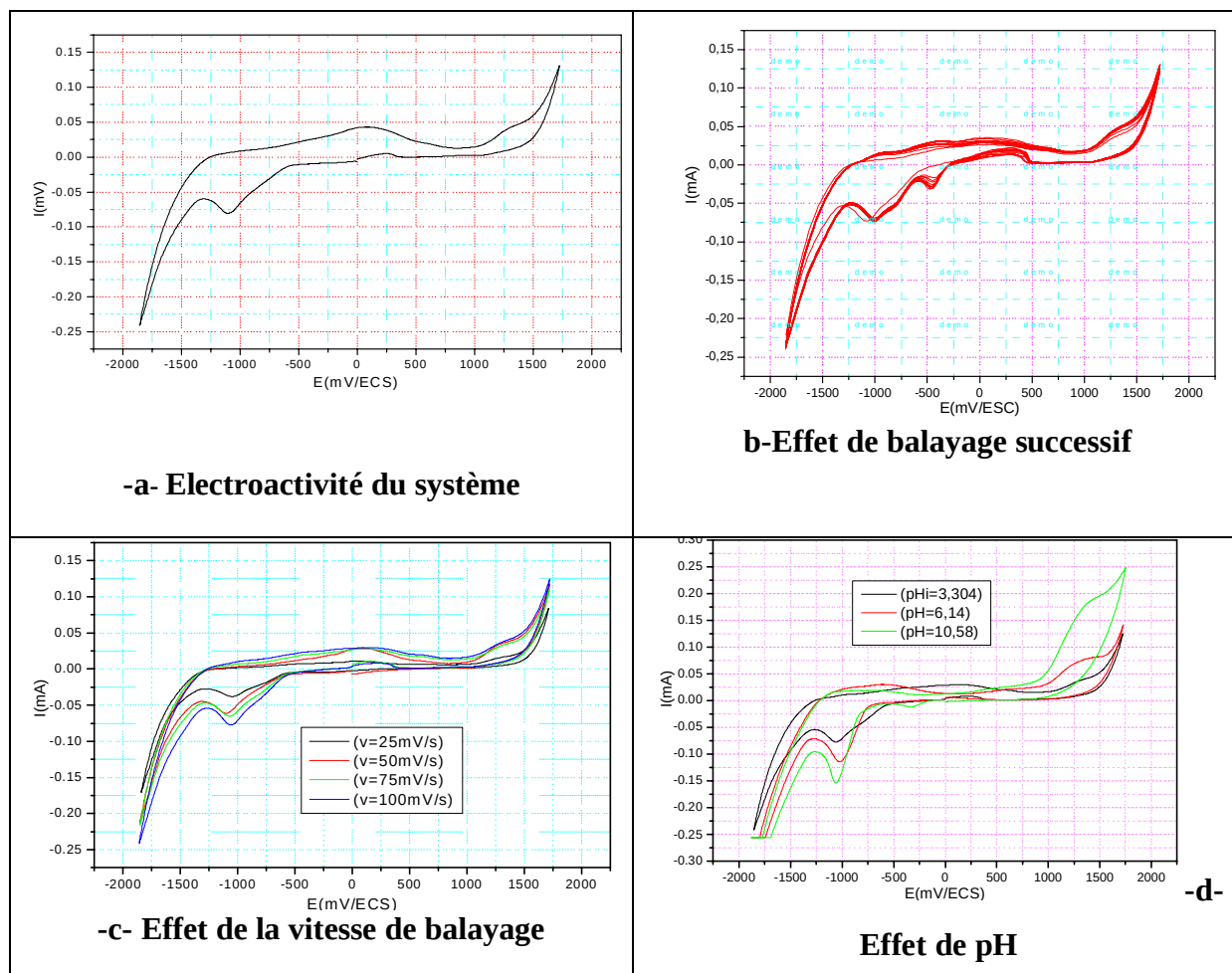
Figure(III.36) : Présentation graphique des variations $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}v)$ du système AHMNBMP /ALPAP /Fe³⁺ de rapport molaire [2 :1 :1]

Système AHMNBMP /ALPAP /Fe³⁺ de rapport [2 :1 :1] en fonction de pH :

L'étude est effectuée aux valeurs du $\text{pH}_{\text{init}} = 3.048$, $\text{pH} = 5.735$, 8.880 et 10.605 , figure (III.35.d), montre des modifications notables indiquant un croissement général de l'intensité des pics anodiques et cathodiques avec l'augmentation du pH, et l'apparition de nouveaux pics avec formation des précipités.

d -Système AHMNBMP /ALPAP/ Fe^{3+} de rapport [1:2 :1]

Le comportement électrochimique du système AHMNBMP / ALPAP / Fe^{3+} de rapport [1:2 :1] est caractérisé par un seul pic cathodique, $P_C = -1104 \text{ mV/ECS}$ et deux pics anodiques : $P_{a1} = +83 \text{ mV/ECS}$, $P_{a2} = +1270 \text{ mV/ECS}$ figure(III.37.a).



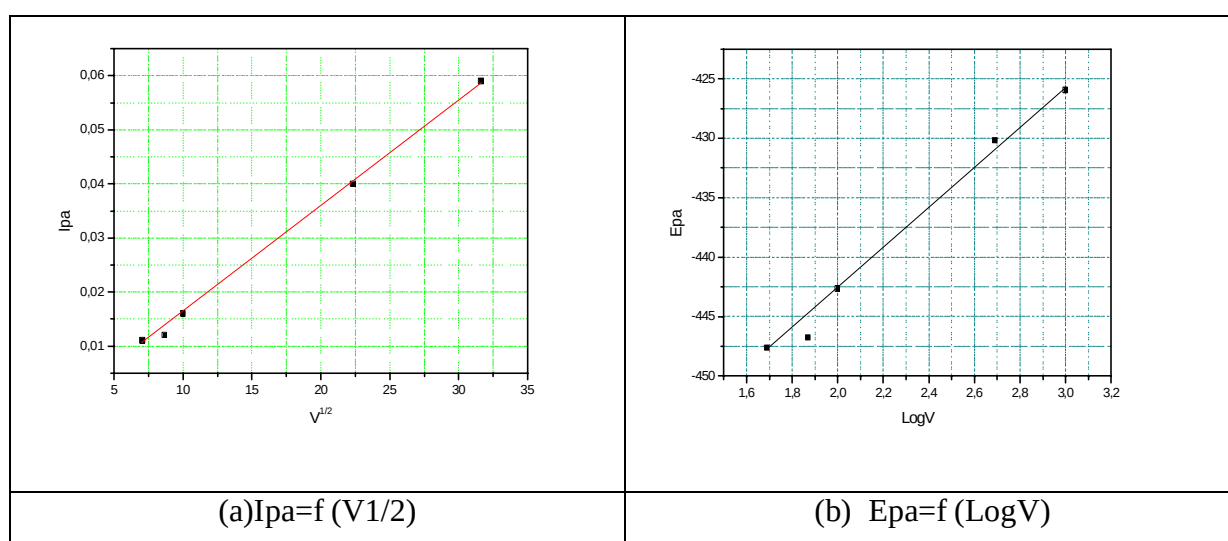
Figure(III.37) : Comportement électrochimique du système AHMNBMP /ALPAP/ Fe^{3+} de rapport (1 :2 :1), $[\text{AHMNBMP}] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{ALPAP}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, domaine de E : -2000 à 1700, $v=100/\text{s}$, milieu DMF, température ambiante.

Le balayage successifs indique que le système est stable, figure (III-37-b).

L'évolution du voltamogramme cyclique de ce système en fonction de la vitesse de balayage, figure (III.37-c) et tableau (III .10) indique que le processus électrochimique à la surface de l'électrode et un transfert de charge lent régit par la diffusion, figure (III-38)

Tableau. III.10: Paramètres électrochimiques caractéristiques AHMNBMP/ALPAP/Fe³⁺ de rapport molaire [1:2 :1] :

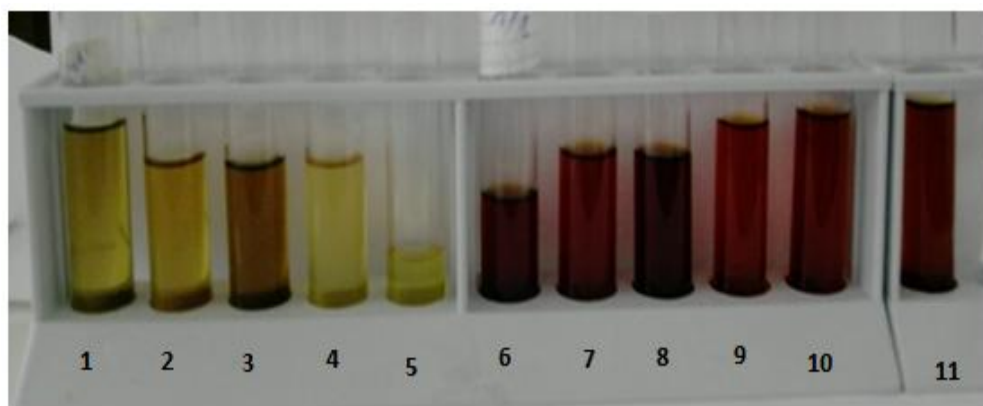
Vb (mV/s)	V ^{1/2}	logV	Epa	Ipa
1000	31,62	3	-425,97	0,059
500	22,36	2,69	-428,21	0,035
100	10	2	-440,65	0,018
75	8,66	1,87	-446,76	0,014
50	7,07	1,69	-447,64	0,011



Figure(III.38) : Présentation graphique des variations $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\text{Log}v)$ du système AHMNBMP /ALPAP /Fe³⁺ de rapport [1 :2 :1].

L'étude effectuée aux valeurs du $\text{pH}_{\text{init}} = 3.304$, $\text{pH} = 6.14$, 8.8 et 10.58 , figure (III.38.d) révèle l'effet de pH sur ce système notamment le croissement de l'intensité des pics anodiques et cathodiques avec l'augmentation du pH et un léger déplacement du pic cathodique.

La figure (39) présente les différents couleurs des complexes des différents systèmes étudiés.



Figure(III.39) : image de changement des couleurs des solutions des systèmes étudiés en DMF

- | | |
|-----------|--|
| 1. | Fe^{3+} |
| seul | |
| 2. | $\text{ALPAP}/\text{Fe}^{3+}$ |
| [2 :1] | |
| 3. | $\text{ALPAP}/\text{Fe}^{3+}$ |
| [1 :1] | |
| 4. | ALPAP |
| seul | |
| 5. | AHMNBMP |
| seul | |
| 6. | $\text{AHMNBMP}/\text{Fe}^{3+}$ |
| [1 :1] | |
| 7. | $\text{AHMNBMP}/\text{Fe}^{3+}$ |
| [2 :1] | |
| 8. | $\text{AHMNBMP}/\text{ALPAP}/\text{Fe}^{3+}$ |
| [1 :1 :1] | |
| 9. | $\text{AHMNBMP}/\text{ALPAP}/\text{Fe}^{3+}$ |
| [2 :2 :1] | |
| 10. | $\text{AHMNBMP}/\text{ALPAP}/\text{Fe}^{3+}$ |
| [2 :1 :1] | |
| 11. | $\text{AHMNBMP}/\text{ALPAP}/\text{Fe}^{3+}$ |
| [1 :2 :1] | |

Conclusion de l'étude électrochimique :

L'étude électrochimique a démontré que les molécules AHMNBMP, ALPAP et leur mélange ont une affinité de former des complexes métallique avec cation Fe^{3+} .

Les systèmes étudiés sont électroactifs et stables en générale et que tous les produits examinés suivent un processus électrochimique à la surface de l'électrode de transfert de charge lent, régit par la diffusion

L'augmentation de la valeur de pH favorise la formation des complexes de Fe^{3+} à cause de la formation des sites supplémentaires favorables à la complexations.

L'obtention des complexes est confirmée par le changement des couleurs des solutions présenté par les images de la figure(III.39).

A decorative border composed of a repeating pattern of stylized maple leaves, arranged in a rectangular frame around the central text.

Chapitre IV

Propriétés Inhibitrices de Corrosion

IV. Notions théoriques sur la corrosion :

IV.1 Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même.

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [85,86].

IV.2 Types de corrosion :

Le phénomène de la corrosion peut se développer suivant différents processus :

IV.2 .1 Corrosion électrochimique :

Le phénomène de la corrosion est plus souvent électrochimique, car les matériaux sont en contact d'électrolytes ou d'humidité atmosphérique, qui par condensation provoque la formation d'un film liquide suffisant pour agir comme solvant des agents corrosifs.

La corrosion d'un matériau métallique entraîne le passage pareil ou total de celui-ci sous forme d'ions. Deux réactions distinctes interviennent alors sur le métal qui constitue ainsi une électrode avec des sites anodiques et des sites cathodiques

IV.2 .2 Corrosion chimique :

Un processus chimique se fait principalement par échange direct d'électrons entre le métal et l'agent corrosif, il ne donne pas lieu à un courant électrique.

IV.2.3 Corrosion biochimique (corrosion bactérienne) :

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs en terrés : ces bactéries utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour le transformer en ion métallique ou sécrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis à vis du métal.

IV.3 Définition d'un inhibiteur de corrosion:

Le mot (inhiber) est dérivé du latin (inhibere) qui signifie arrêter, retenir le mot (inhibition est employé en chimie et en corrosion depuis 1907.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d’aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif. [87]

La définition d’un inhibiteur de corrosion n’est pas unique. Celle retenue par l’association américaine “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante: "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. [88]

L’action particulière d’un inhibiteur de corrosion peut s’avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et en fonction de la température et de concentrations utilisées.

IV.3.1 Caractéristiques d’un inhibiteur :

Les inhibiteurs doivent êtres :

- Soluble dans les solutions .
- Actives même en faible concentration (0.1gà1g/l)
- abaisser la vitesse de corrosion d’un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- . être stable aux températures d’utilisation
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- être compatible avec les normes de non –toxicité.
- être peu onéreux.

IV.3.2 Les classes d’inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celle-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- lutte contre la corrosion par l’utilisation d’inhibiteur
- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux)
- les mécanismes d’interface et principes d’action (adsorption et/ ou formation d’un film)

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

IV.3.2.1 Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine ($-\text{NH}_2$), hydroxyle ($-\text{OH}$), mercapto ($-\text{SH}$), phosphonate ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), sulfonâtes ($-\text{SO}_3\text{H}$), carboxyle ($-\text{COOH}$) et leurs dérivés, les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal.

IV.3.2.2 Les inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc. et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . [87, 89,90]

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

IV.3.2.3 Les inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

IV.3.2.4 Les inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Comme exemple on peut citer le 2,6 deméthyléquimoleine sur la corrosion d'un acier en milieu H_2SO_4 .

IV.3.2.5 Les inhibiteurs mixtes :

les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [89].

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs: ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

IV.3.2.6 Par adsorption :

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

IV.3.2.7 Par passivation :

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérogène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

IV.3.2.8 Par précipitation :

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [87, 89].

IV.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal.

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires.

IV.4.1 Méthode stationnaire: courbes de polarisation : droites de Tafel

Parmi les techniques expérimentales utilisées, la méthode des droites de Tafel (pour étudier l'effet inhibiteur de notre ligand). s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = f(E)$ de Butler-Volmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées :

$\log i$ (densité de courant) $= f(E)$ figure(IV.1), l'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion $i_{corr}(A.cm^{-2})$. A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire, mais elle présente un certain nombre de limitations :

-Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100mv) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

-Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

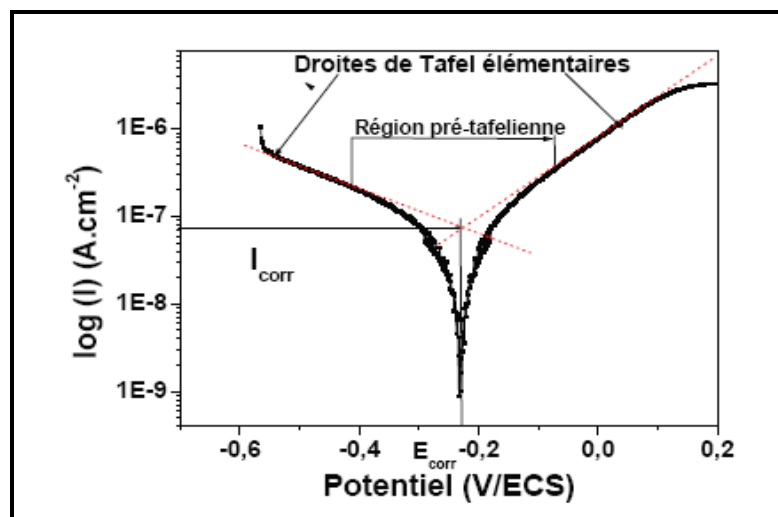


Figure IV.1. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

IV.5 Etude de l'effet inhibiteur de mélange équimolaire de ALPAP/AHMNBMP sur la corrosion de l'acier au carbone XC52 dans un milieu NaCl 3%

Dans cette partie, nous avons examiné l'effet inhibiteur d'un mélange équimolaire des ligands : l'acide L- phénylalanine ALPAP et l'acide phosphonique AHMNBMP, sur la corrosion de l'acier au carbone XC52 dans les milieux NaCl 3% en utilisant techniques : le tracé des courbes de polarisation et la gravimétrie.

La composition chimique de l'acier au carbone XC52 en pourcentage massique est portée dans le tableau IV.1

Tableau IV.1.: Composition chimique de l'acier au carbone XC52 en pourcentage massique.

Composition chimique	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
<i>pourcentage massique</i>	<i>0.1032</i>	<i>0.1261</i>	<i>0.9710</i>	<i>0.0020</i>	<i>0.0021</i>	<i>0.0100</i>	<i>0.0050</i>	<i>0.005</i>	<i>0.030</i>
Composition chimique	Co	Cu	No	Ti	V	W	Sn	Fe	
<i>pourcentage massique</i>	<i>0.50</i>	<i>0.0100</i>	<i>0.0419</i>	<i>0.0025</i>	<i>0.0050</i>	<i>0.0500</i>	<i>0.0050</i>	<i>98.670</i>	

Le schéma de système de mesure électrochimique présenté par la figure (IV.2) :



Figure(IV.2) : Montage expérimental utilise dans l'étude de corrosion

Ce montage est constitué de :

- voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un logiciel d'analyse «VOLTAMASTER 4 »
- Cellule électrochimique à double parois équipée par un couvercle à cinq trous
- Plaque chauffante agitée magnétiquement resté hors utilisation lors des mesures
- Electrode de travail E_T , disque en acier au carbone XC52 de surface 0.5 cm^2
- Electrode auxiliaire feuille de platine E_{Pt} de $S_{E_{AUX}} = 3 \text{ cm}^2$,
- Une électrode de référence ECS

IV.6.résultats et discussions

A .Méthode des droites de Tafel (méthode stationnaire) :

Les courbes de polarisations sont effectuées au moyen du Voltalab 40. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 0.5 mV/s . Les densités du courant (i_{corr} : Acm^{-2} de corrosion ont été obtenues graphiquement par extrapolation linéaire des courbes de Tafel, aux points de 50 mV/ECS plus positifs et plus négatifs que le potentiel de corrosion E_{corr} .

Afin d'obtenir des résultats fiables, l'électrode de travail a subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif (grade 400, 800, 1200 et 2000). Suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol et en fin un séchage sous un flux d'air

IV.6 Courbes de polarisation de l'acier en présence de mélange ALPAP/ AHMNBMP :

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier au carbone XC52 dans le milieu NaCl 3%, en absence et en présence de différentes concentrations du mélange après environs 10 min d'immersion, à température ambiante sont illustrées dans la figure (IV.3).

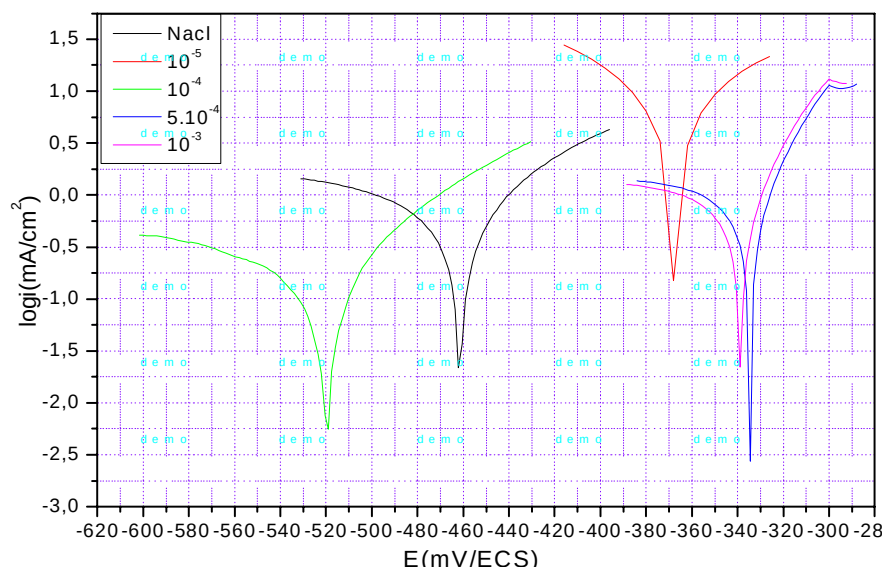


Figure (IV.3.) : Les courbes de polarisation en fonction de la concentration équimolaire du mélange ALPAP/ AHMNBMP caractéristique de l'acier au carbone XC52

$t_{im} = 10\text{min}$, milieu agressif :NaCl 3%

La détermination de l'efficacité inhibitrice (η_p (%)) est calculée à partir de la relation générale. [91].

$$\eta_p (\%) = \left(\frac{i_{corr}^a - i_{corr}^o}{i_{corr}^o} \right) \times 100$$

Dans laquelle i_{corr0} et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion de l'acier au carbone XC52 respectivement en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur

Les paramètres essentiels de corrosion, la résistance de polarisation (R_p), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), les pentes anodiques et cathodiques de Tafel (B_a , B_c), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et l'efficacité inhibitrice (η_P (%)) sont reportées dans le tableau(IV.2):

Tableau (IV.2) : Paramètres de polarisation électrochimique de l'acier au carbone XC52 et en fonction de la concentrations de mélange ALPAP/AHMNBMP, milieu NaCl 3%.

Inhibiteur	C mol/L	-E _{cor} (mV)	-B _c (mV)	B _a (mV)	R _p (Ohm.cm ²)	I _{cor} (mA/cm ²)	η P (%)
Ligand	NaCl	388.40	297.10	53.80	15.22	1.1058	-
	10⁻⁵	339.30	269.30	32.20	17.25	0.8400	24.03%
	10⁻⁴	410.00	41.7	27.60	17.25	0.3268	70.44%
	5.10⁻⁴	334.7	25.60	15.30	16.07	0.2475	77.61%
	10⁻³	348.30	23.00	14.90	15.77	0.2169	80.38%

Les testes expérimentaux effectués montrent que le mélange ALPAP/AHMNBMP équimolaire inhibe la corrosion de l'acier XC52 en milieu salin de NaCl 3%, le pouvoir inhibiteur augmente en fonction de l'augmentation de concentration de ce mélange et atteint un maximum d'inhibition de 80.38% lorsque le rapport équimolaire est de l'ordre 10⁻³ mol/l.

L'évolution du taux d'inhibition en fonction de la concentration de mélange est présentée par la courbe de la figure (IV.4)

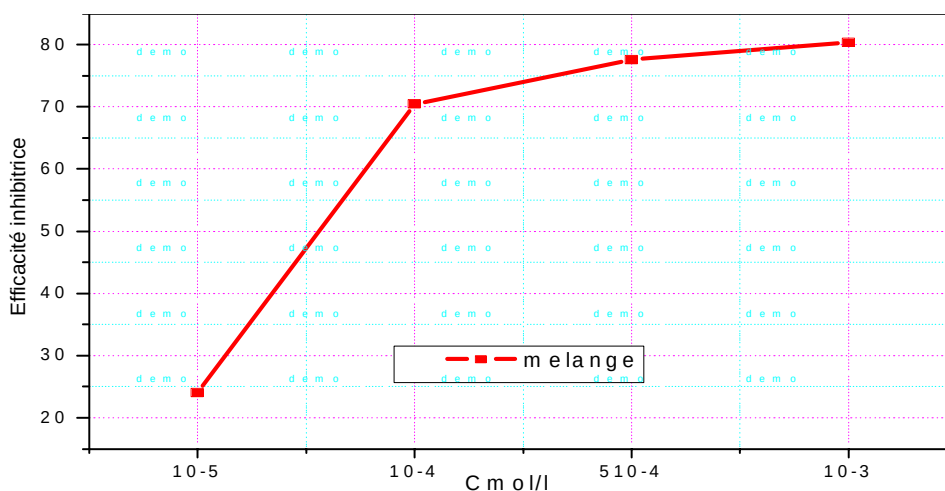


Figure IV.4 : l'efficacité inhibitrice du mélange ALPAP/AHMNBMP, l'acier au carbone XC52 dans NaCl 3%.

IV.7. Etude gravimétrique :

La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important ; la vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température ambiante. La vitesse de corrosion est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta M / S.t \quad (\text{mg/h.cm}^2)$$

Où, ΔM ($M_1 - M_2$) représente la différence entre la masse initiale M_1 de la pièce de l'acier XC52 et la masse finale M_2 après un temps t égal à 24h. S , est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$\eta P (\%) = ((V - V_{\text{inhib}}) / V) \times 100$$

V et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans et en présence d'inhibiteur.

Sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique afin de déterminer l'efficacité inhibitrice du produit testé. Nous avons donc testé l'effet de l'inhibition du mélange ALPAP/AHMNBMP équimolaires. Les échantillons d'acier XC52 sont sous 2 cm x 2 cm x 0.1 cm. Les masses de ces échantillons sont établies avant d'être immergés dans le milieu agressif (3% de NaCl), sans et avec addition de différentes concentrations de mélange.

Le tableau (IV.3) donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations de différents ligands.

ΔM (mg) : différence de masses = 8.8 cm², la forme de plaques parallélépipède de dimensions 2 cm x 2 cm x 0.1 cm, t : 24h, v : vitesse de corrosion (mg.cm⁻².h⁻¹)

Les résultats expérimentaux établis par la gravimétrie sont regroupés dans le tableau IV.3 qui présente la perte de masse ΔM (mg), la vitesse de corrosion exprimée en unité (mg.cm⁻².h⁻¹).

Tableau. IV.3.résultats principaux de l'étude gravimétrique

Inhibiteur	$\Delta M(\text{mg})$	Concentration(M)	Vitesse ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	η_P (%)
Blanc(NaCl)	0.9	3%	0.00426136	-
mélange	0.7	10^{-5}	0.00331439	22.22
	0.6	5.10^{-5}	0.00284091	33.33
	0.4	10^{-4}	0.00189394	55.55
	0.3	5.10^{-4}	0,00142045	66.66
	0.2	10^{-3}	0.00094697	77.78

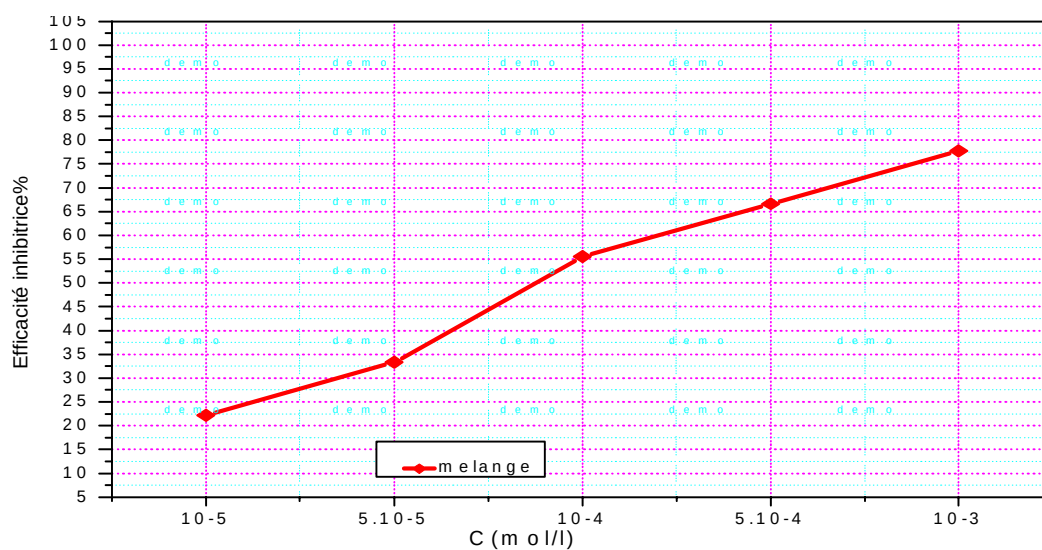
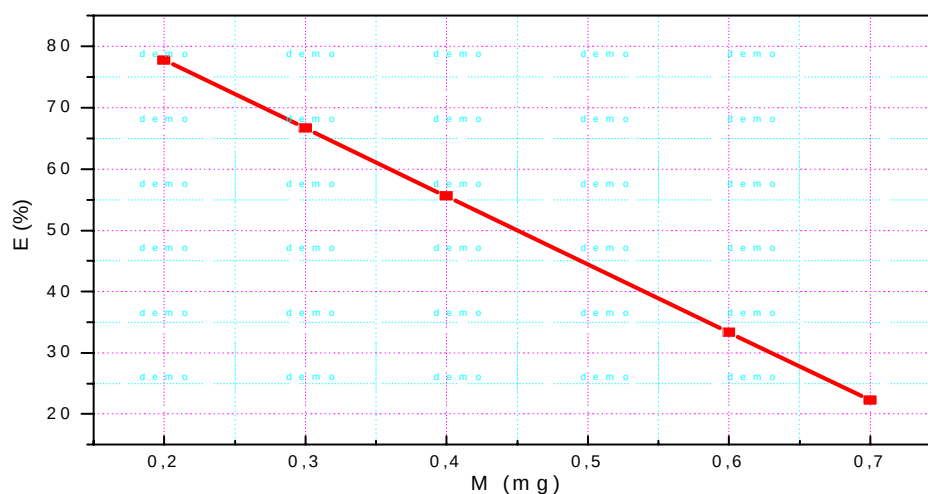


Figure. IV.5 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du mélange en milieu NaCl3%

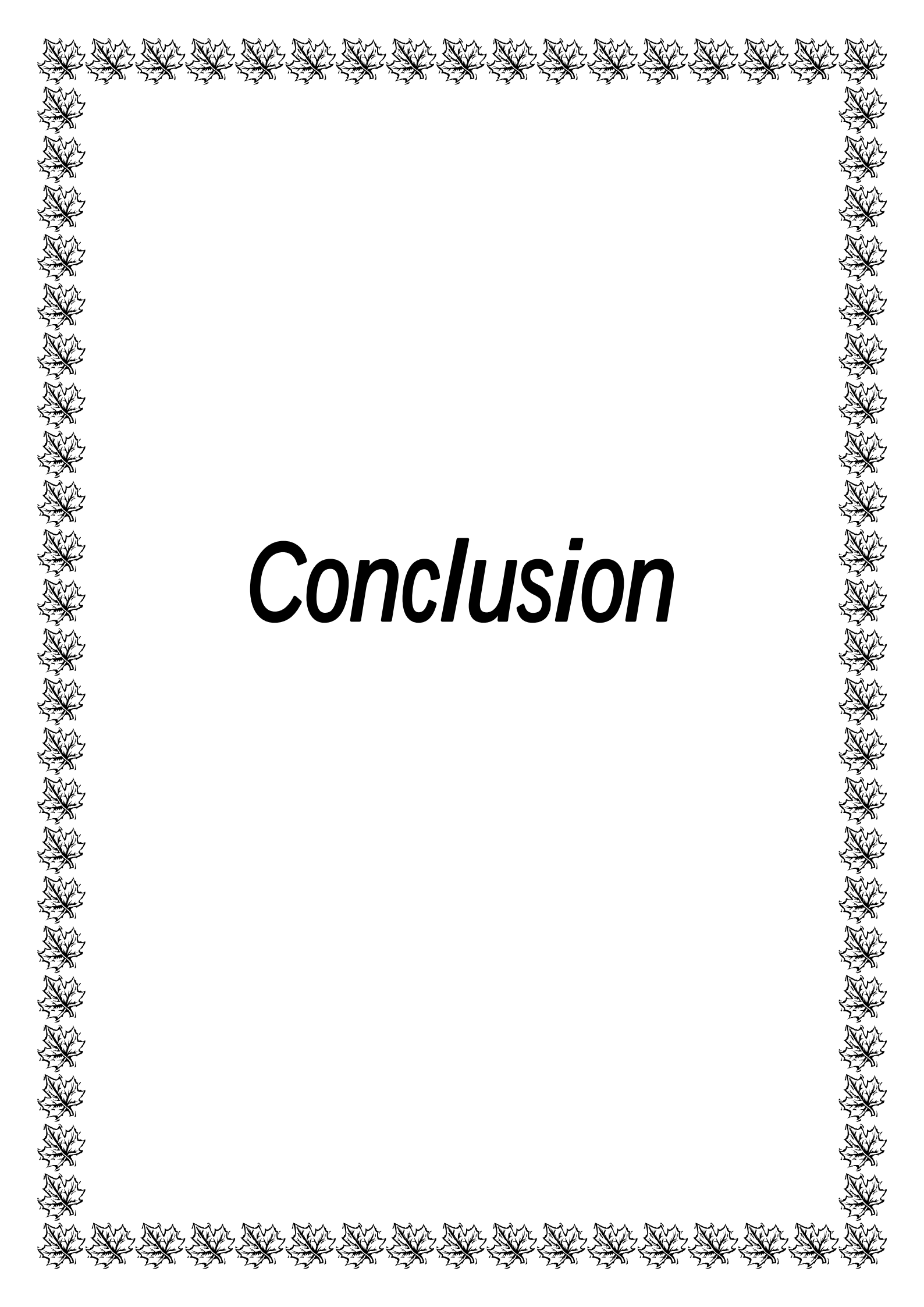


**Figure. IV.6 :Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la perte de masse
Des pièces d'acier XC52 en milieu NaCl3%.**

L'analyse des résultats du tableau(IV.3) et de la figure (IV.5) montre que le mélange ALPAP/AHMNBMP possède des propriétés inhibitrices de la corrosion au carbone de l'acier XC52 en milieu NaCl 3% .et que ce pouvoir inhibiteurs est proportionnel à la concentration. Le taux d'efficacité trouvé par la gravimétrie est en bon accord avec celui déterminé par la méthode de droites de Tafel .

Ce mélange appartient aux inhibiteur organique a partie polaire hydrophile est constituée des groupements fonctionnels de phosphonates $-PO_3H_2$ tandis que sa partie non polaire hydrophobe est constituée des noyaux aromatiques ALPAP et AHMNBMP.

Les résultats de la gravimétrie confirment ceux des droites de Tafel,le taux d'efficacité inhibitrice est de l'ordre de 77.78%.



Conclusion

CONCLUSION GENERALE

L'obtention d'un nouveau produit phosphonique est confirmé par les résultats de l'analyse chromatographique, la spectroscopie IR et la spectrophotométrie UV-Vis, qui indiquent le changement de la polarité, de la structure de la molécule L- phénylalanine et révèlent la présence des groupements fonctionnels – $\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ dans la structure du produit synthétisé.

La formation des complexes des cations Fe^{3+} en milieu DMF est indiquée par le changement des couleurs et les déplacements bathochrome des bandes d'absorption des solutions des ligands en présence des cations Fe^{3+} , ces phénomènes distinguent les différents systèmes en fonction de leurs rapports molaires.

La formation des complexes résulte de la réaction à trois composants, ainsi que la formation des complexes binaires a été mise en évidence par la chromatographie, la spectroscopie et confirmée par la voltamétrie cyclique.

L'étude électrochimique des molécules AHMNBMP, ALPAP et de leurs complexes de Fe^{3+} a démontré que tous les produits et les systèmes étudiés dans ce travail sont des substrats électroactifs, qui se comporte différemment et que le processus électrochimique de ces systèmes à la surface de l'électrode est un transfert de charge lent, régit par la diffusion, sans exception.

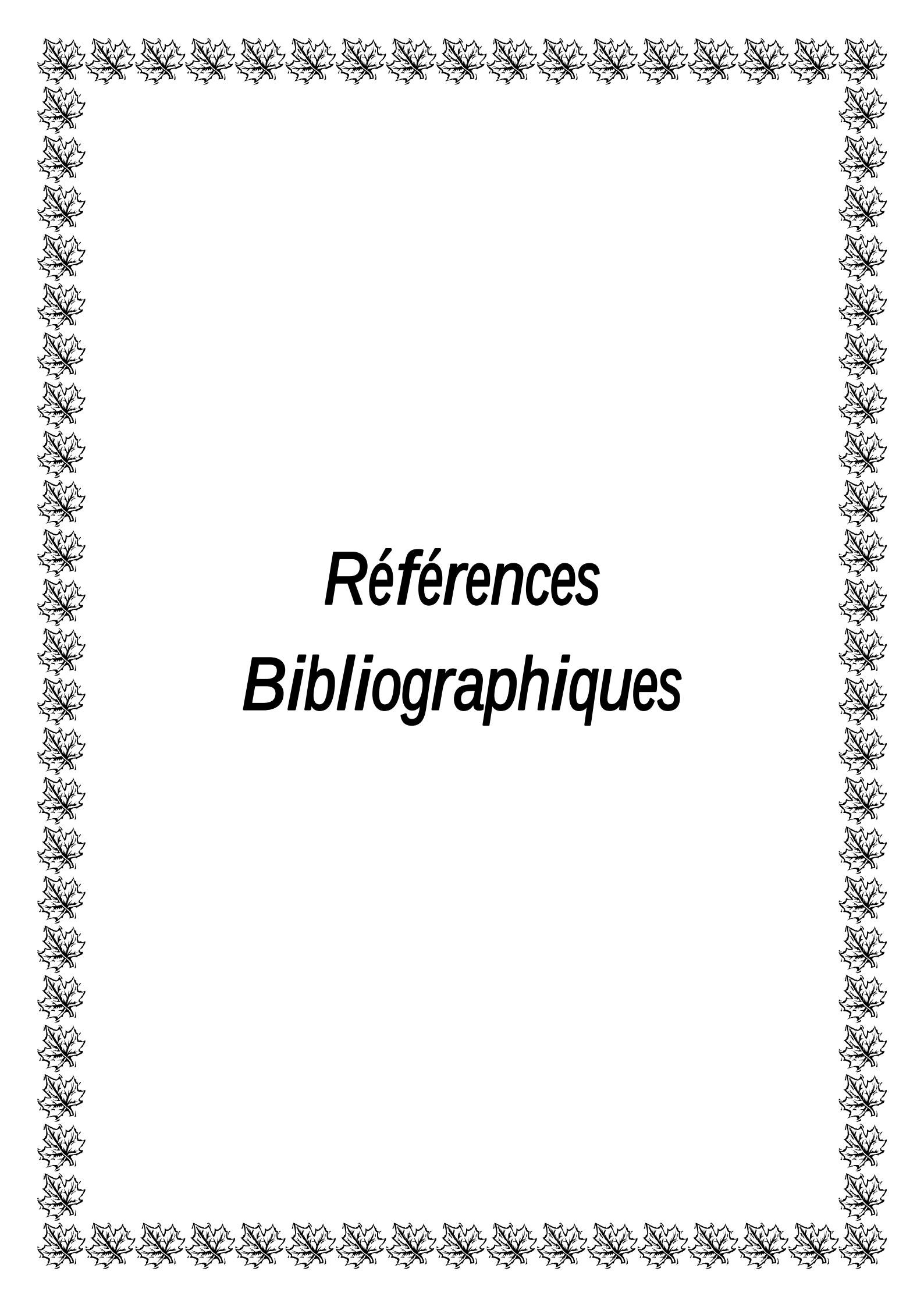
L'étude de corrosion effectuée par la gravimétrie et la méthode de droites de Tafel a mis en évidence l'inhibition de corrosion de l'acier au carbone XC52 en milieu agressif NaCl 3% par le mélange équimolaire de l'AHMNBMP/ALPAP, ce mélange se comporte en tant qu'un inhibiteur organique, dont la partie polaire hydrophile est constituée des groupements fonctionnels $-\text{PO}_3\text{H}_2$ et la partie non polaire hydrophobe est constituée des noyaux aromatiques des ligands.

L'efficacité inhibitrice est proportionnelle à la concentration et atteinte un maximum de 80.38% à $C=10^{-3}$ mol/l.

Ce travail offre nombreuses perspectives importantes :

Etude des propriétés inhibitrices de corrosion de chaque ligand indépendamment dans les différents milieux agressifs et élaboration de nouveaux membres d'inhibiteurs de cette famille.

Utilisation des ligands étudiés pour la préparation des complexes des cations métalliques lourds et la détermination de leur stabilité, en vu de leur exploitation dans le traitement des eaux et la protection de l'environnement.



Références Bibliographiques

LES REFERENCES

- [1] Dubrisay, R.; Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, 10, 715-717,(1956).
- b) Handbook of chemistry and physics -1971, 51, B23,(1970).
- [2] Burgada, R.; Bernard, D. Actualité Chimique 1979, 7-23. b) Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes ; Verkade, J. G.; Quin, L.D. Eds. ; VCH : (1987).
- [3] Horiguchi, M.; Kandatsu, M. Nature, 184, 901-902,(1959).
- [4] Cassaigne, A.; Lacoste, A.M.; Tamari, M.; Neuzil, E. 10th FEBS Meeting, Abstr. Commun., Paris (1975).
- [5] - ABINAJM S, LYSITSAS, CARREL JP, LES CLOUSP, LOMBARDIT, SAM SONJ . Ostéonécrose des maxillaires chez des patients traités par bisphosphonates. Presse Med ; 34: 1073-7,(2005).
- [6]- FLEISCHH. Bisphosphonates: mechanisms of action. ,Endocr Rev ; 19: 80-100,(1998).
- [7]- ROGERS MJ. From molds and macrophages to mevalonate: a decade of progress in understanding the molecular mode of action of bisphosphonates. Calcif Tissue ; 75: 451-61 Int(2004).
- [8] <http://de.wikipedia.org/wiki/chimie>
- [9]. S. C. Fields, Tetrahedron, , 55, 12237-12273,(1999).
- [10]. T. Kuzuyama, H. Seto, Nat. Prod. Rep, ,16, 589-596,(1999).
- [11]. H. Kählig, F. Hammerschmidt, J. Org. Chem., , 56, 2364-2370,(1991).
- [12]. S. Freeman, H. M. Seidel, C. H. Schwalbe, J. R. Knowles, J. Am. Chem. Soc, ,772,8149-8155,(1990).
- [13]. E. Roberts, J. S. Kittredge, Science, ,164, 37-42,(1969).
- [14]. Michaelis, A. ; Kaehne, R. ; Jujubes., 31, 1048(1898).
- [15]. Arbuzov, A. E. ; J. Russ. Phys. Chim. Soc, 38, 687.(1906).

- [16]. Arbuzov, A. E. ; Chim. Zentr., II, 1639,(1906).
- [17]. Arbuzov, B. A. APPL pur. Chim., 9, 307-353. (Revue) (1964)
- [18] . Bhattacharya, A. K. ; Thyagarajan, G. Chim. Inverseur., 81, 415-430. (doi:10.1021/cr00044a004; Revue) ,(1981).
- [19]. Landuer, S. R. ; Rydon, H. N. J. Chim. Soc., 2224,(1953).
- [20]. Gerrard, W. ; Vert, W. J. J. Chim. Soc., 2550,(1951).
- [21]. Jacobsen, H. I. ; Griffon, M. J. ; Preis, S. ; Jensen, E. V. J. AM. Chim. Soc., 79, 2608,(1957).
- [22]. Nagata, W. ; Wakabayashi, T. ; Hayase, Y. Synthèses organiques, Coll. Vol. 6, p.448 (1988) ; Vol. 53, p.44 (1973).
- [23] Kukhar V. P., Russ. Chem. Rev, 56, 9, 859-874. (1987).
- [24] Cherkasov R. A., Russ. Chem. Rev., 67, 10, 857-882,(1998).
- [25] Kukhar V. P., Hudson H. R., Editors, Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity.; p 634 pp,(2000).
- [26] Syamala M., Organic Preparations and Procedures International, 37, 4, 409,(2005).
- [27] Kabachnik M. I., Medved T. Y., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 83, 689-692 ,(1952).
- [28] Fields E. K., J. Am. Chem. Soc., 74, 1528-1531,(1952).
- [29] Pudovik A. N., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 83, 865-868,(1952).
- [30] Kabachnik M. M., Ternovskaya T. N., Zobnina E. V., Beletskaya I. P., Russ. J. Org. Chem., 38, 4, 480-483,(2002).
- [31] Gajda T., Matusiak M., Synth.Comm., 22, 15, 2193-2203,(1992).
- [32] Sylvain Audisio, Gérard Béranger, Derrien presses, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriel, polytechniques et universitaires romandes METIS Lyon Tech
- [33] Direction général des ressource naturelle et de l'environnements, Guide méthodologie pour l'évaluation des incidences sur l'environnement Savons et détergents 15 ,avenue prince de liège B-5100 jambes

- [34] La sécurisation légionelle des tours aérorefrigerants humide, Sandrine Oberte, Florence Menard-szczębara, et Alain Vidal, Anjou recherche Holcim granulats -58000 Nevers-Saint-Eloi.
- [35] Journées Techniques ITAB Viticulture en Agriculture Biologique, Die (Drôme) Le Mercredi 26 & Jeudi 27 Novembre 2008, 1.5 Journées, Cave Coopérative JAILLANCE Die, Conférence & Ateliers.
- [36]. F. R. Atherton; C. H. Hassall; R. W. Lambert, J. Med. Chem., 29, 29 (1986).
- [37]. J. Emsley; D. Hall, The chemistry of phosphorus, Harper and Row, London (1976)
- [38] Kafarski, P.; Mastalerz, f. "Aminophosphonates: Natural Occurrence, Biochemistry and Biological properties" Beitrage zur Wirkstoffforschung, Heft 21, Berlin 1984. (b) Kafarski, P.; Lejczak, B. Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 1991, 63, 193. (c) Dhawan, B.; Redmore, D. Phosphorus and Sulfur, 32, 1, 19, (1987).
- [39] Horiguchi, M.; Kandatsu, M. Bull. Agr. Chem. Soc. Jpn., 21, 565, (1960).
- [40] Maier, L. Phosphorus, Sulfur, Silicon, 61, 65, (1991).
- [41] Giannousis, P.D. J. Med. Chem. 1987, 30, 1603. (b) Sampson, N.S.; Bariett, P.A. J. Org. Chem. 1988, 53, 4500. (c) Barlett, P.A.; Hanson, J.E.; Giannousis, P.D. J. Org. Chem., 55, 6268, (1990).
- [42] Allen, J.G.; Lees, L.J. Antimicrob. Agents Chemother., 17, 973, (1980).
- [43] Hirschmann, R.; Smith, A.B.; Taylor, C.M.; Benkovic, P.A.; Taylor, S.D.; Yager, K.M.; Sprengeler, P.A.; Benkovic, S. J. Science, **265**, 234, (1994).
- [44] T. Kiss, I. Lazar, in: V.P. Kukhar, H.R. Hudson (Eds.), Aminophosphonic and Aminophosphinic acids Chemistry and Biological Activity, John Wiley & Sons Ltd., , p. 285, (2000).
- [45] R. Kiefer, W.H. Holl, Ind. Eng. Chem. Res. 40, 4570, (2001).
- [46] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens, Chemosphere 56, 91, (2004).
- [47] H.G. Bone, S.L. Greenspan, C. McKeever, N. Bell, M. Davidson, R.W. Downs, R.

- Emkey, P.J. Meunier, S.S. Miller, A.L. Mulloy, R.R. Recker, S.R. Weiss, N. Heyden, T. Musliner, Sh. Suryawanshi, A.J. Yates, A. Lombardi, J. Clin. Endocrinol. Metabol. 85, 720, (2000).
- [48] W. Bal, I. Bertini, H. Kozłowski, R. Monnani, A. Scozzafava, Z. Siatecki, J. Inorg. Biochem. 40, 227, (1990).
- [49] P. Buglyo, T. Kiss, M. Dyba, M. Jeżowska-Bojczuk, H. Kozłowski, S. Bouhsina, Polyhedron 16 ,3447, (1997).
- [50] M. Collinsova, J. Jiracek, Curr. Med. Chem. 7 ,629 (2000).
- [51] P. Kafarski, B. Lejczak, in: V.P. Kukhar, H.R. Hudson (Eds.), Aminophosphonic and Aminophosphinic acids Chemistry and Biological Activity, John Wiley & Sons Ltd., p. 407, (2000).
- [52] V. Dive, D. Georgiadis, M. Matziari, A. Makaritis, F. Beau, P. Cuniasse, A. Yiotakis, Cell. Mol. Life Sci. 61 ,2010, (2004).
- [53] J.J. Ellison, T.J. Murray, R.B. Lauffer, Chem. Rev. 99 ,2293 ,(1999).
- [54] A.E. Merbach, E. Tóth (Eds.), The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging, Wiley, Chichester, (2001).
- [55] N.V. Jarvis, J.M. Wagner, G.E. Jackson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1411, (1995).
- [56] W.A. Volkert, T.J. Hoffman, Chem. Rev. 99 ,2269, (1999).
- [57] K.D. Demadis, Ch. Mantzaridis, R.G. Raptis, G. Mezei, Inorg. Chem. 44 ,4469, (2005).
- [58] www.zsm.de;www.docs.citgo.com/msds_pi/633179001.pdf.
- [59] Joanna Gałęzowska a,* , Paweł Kafarski b, Henryk Kozłowski c, Piotr Młynarz b,* , Valeria M. Nurchi d, Tiziana Pivetta d, N,N0-Ethylenediaminobis(benzylphosphonic acids) as a potent class of chelators for metal ions
- [60]. De Clercq, E., Int. J. Antimicrob. Agents, 33, 307-320,(2009).
- [61]. De Clercq, E., Nat. Rev. Drug. Discov., 5, 1015-1025,(2006).

- [62] Diego GAMBA-SÁNCHEZ, Synthèse de précurseurs d'analogues de nucléosides à activité antivirale potentielle, THÈSE présentée pour obtenir le grade de docteur de l'école polytechnique spécialité : Chimie Organique Soutenue le 23 octobre 2009
- [63] Anderson P (August 2006). "Samarium for osteoblastic bone metastases and osteosarcoma". *Expert Opin Pharmacother* 7 (11): 1475–86. doi:10.1517/14656566.7.11.1475. PMID 16859431. <http://informahealthcare.com/doi/abs/10.1517/14656566.7.11.1475%20>.
- [64] Finlay IG, Mason MD, Shelley M (June 2005). "Radioisotopes for the palliation of metastatic bone cancer: a systematic review". *Lancet Oncol.* 6 (6): 392–400. doi:10.1016/S1470-2045(05)70206-0. PMID 15925817. [http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1470-2045\(05\)70206-0](http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1470-2045(05)70206-0).
- [65] m:emoire de fin d'étude formation des ingénieurs de génie sanitaire 2005_2006
Contribution à l'évaluation du risque écotoxicologique et toxicologique des résidues de production d'eau potable .présenter par: marie Bertrand paris .
- [66] S.Y. Song, J.F. Ma, J. Yang, M.H. Cao, K.C. Li, *Inorg. Chem.* 44, 2140,(2005).
- [67] B. Bujoli, S.M. Lane, G. Nonglaton, M. Pipelier, J. Léger, D.R. Talham, C. Tellier, *Chem. Eur. J.* 11 ,1980 ,(2005).
- [68] K. Maeda, *Micropor. Mesopor. Mater.* 73, 47,(2004).
- [69] A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3268.
- [70] L. Lin, T.-J. Zhang, Y.-T. Fan, D.-G. Ding, H.-W. Hou, *J. Mol. Struct.* 837 ,107,(2007).
- [71] G. Anantharaman, M.G. Walawalker, R. Murugavel, B. Gabor, R. Herbst-Irmer, M. Baldus, B. Angerstein, H.W. Roesky, *Angew. Chem Int. Ed.* 42, 4482 ,(2003).
- [72] Huang J, Su Z, Xu Y (November 2005). "The evolution of microbial phosphonate degradative pathways". *Journal of Molecular Evolution* 61 (5): 682–90. Doi: 10.1007/s00239-004-0349-4. PMID 16245012
- [73] : DOMINIQUE COMMERUC, *Catalyze de coordination, technique d'ingenieur*, J.1220,(1990).
- [74] A.E. MARTELL & R. J. MOTOKAITIS, *The Determination and Use of Stability Constants*, V.C.H. Publ. Inc., New York, (1988)

- [75] D. D. PERRIN, « Stability Constants of Metal Ion Complexes », in *I.U.P.A.C. Chemical Data Series*, no 22, Pergamon Press, Oxford, (1979).
- [76] G. Lefebvre, L. Sajus, Ph.Teyssié. Catalyse par complexe de coordination, Paris7 (1972).
- [77]. Encyclopaedia Universalis , Chimie analytique (2004).
- [78]. D.R.Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, (2000)
- [79]. M.Chavanne, A.Jullien et G.J.Odermato; Chimie organique expérimentale, (1991).
- [80]W.VOGT,<<seminar on new separation chemistry techniques for radioactive waste and other applications>> ,Rome ,16-18 mai, (1990).
- [81]V. Bohmer ,W.VOGT ,S.CHAFAA ,J,MEULLEMEESTRE ,M.J.SCHWING et F.VERLING ,Hel.Chim.Acta,76,139,(1993).
- [82] S.CHAFAA, MEULLEMEESTRE, F.VERLING, V.BOHMER et W.VOGT Hel.Chim.Acta, 76, 1425, (1993).
- [83] F. Bedioui
“Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale”, *technique de l’ingénieur, réf : P2126*.
- [84] R.E. WHITE, J.O.M. BOKRIS, B.E. CONWAY, E. YEAGER
“Comprehensive treatise of electrochemistry”, *Plenum Press, Volume 8, (1984)*.
- [85]: E. Bardal; corrosion and protection; Springer 5,(2004).
- [86] : B. Normad, B. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; presses polytechniques. 2,(2004).
- [87]: G. Trabanelli, V. Carassiti ; Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New York (1970).
- [88]: S. Bradford; Corrosion and Protection; Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [89] D. Landolt ; Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes ; Lausanne (1997)
- [90] NACE Glossary of corrosion Terms; Materials Protection. 4, 79 (1965).
- [91]: 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).

ملخص:

خصص هذا العمل لتحضير ودراسة مصلب جديد للفوسفونات مشتق من حمض L-phénylalanine (LPA) ، وقد تم تصنيفه وتحديد مميزاته باستخدام الطرق الطيفية (IR , $UV-Vis$). ثم درست الخواص الكهروكيميائية للمركب الجديد ALPAP ولحمض فوسفوني من مجموعة هيدروكسي -6-ميثيل-4-نيترو بنزيل ميثلين فوسفونيك AHMNBMP ثم لمزيجهما معا عند نسب مولارية متغيرة مستخدمين الطريقة الفولتامبيريومترية الحلقية.

درست ايضا ألفة وقدرة المصلبين ومزيجهما على تكوين معقدات شوارد الحديد الثلاثية Fe^{3+} في وسط عضوي DMF لمختلف الأنظمة كتوابع للنسب المولارية.

ختم هذا العمل بإنجاز تجارب على فعالية مزيج المصلبين ALPAP / AHMNBMP كمضاد للتآكل في وسط من كلوريد الصوديوم 3 %، والتي بينت أنه يملك خواص تثبيطية معتبرة

كلمات مفتاحية: اصطناع, مصلب, حامض الفوسفونيك, الحموضة والمعقدات, المانع للتآكل.

Résumé :

Ce travail a été consacré à la synthèse d'un nouveau chélatant dérivé de phosphonates et sa caractérisation par les méthodes physico-chimiques et spectroscopiques (IR , $UV-Vis$).

Les propriétés électrochimiques du produit synthétisé de l'acide 2-(méthylideneamino)- 3-phenylpropanoic) ALPAP et de celles de l'acide hydroxy-6-methyl-4-nitrobenzyl phosphonique AHMNBMP et de leur mélange ont été établi par la méthode voltampérométrie cyclique.

Le pouvoir complexant des molécules ALPAP, AHMNBMP et leurs mélange binaires et trinaires a été étudié vis à vis des cations Fe^{3+} en milieu DMF en fonction de rapports molaires.

Le travail est couronné par la présentation des résultats de l'étude effectuée sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion du mélange ALPAP/ AHMNBMP sur l'acier aux carbone XC52 dans un milieu agressif de NaCl 3%.

Mots-clés : Synthèse, ligand, Acide phosphonique, acidité, complexes, inhibiteur de corrosion.

Abstract:

This work has been devoted to the synthesis of a new chelating phosphonate derivative and its characterization by physicochemical methods and spectroscopic (IR , $UV-Vis$). The electrochemical properties of the synthesized product of the acid 2 - (méthylideneamino) - 3-phenylpropanoic) and those of ALPAP hydroxy-6-methyl-4-nitrobenzyl phosphonic AHMNBMP and their mixture were prepared by the method voltammetry cyclic.

Complexing power of the molecules ALPAP, and mixtures thereof AHMNBMP binary trinary and study has been overlooked Fe^{3+} cations in DMF medium according to molar ratios.

The work is crowned by the presentation of the results of the study on the inhibitory potency of the mixture of corrosion ALPAP / AHMNBMP on the carbon steel XC52 in an aggressive environment of 3% NaCl.

Keywords: Synthèses, Ligand Phosphonic acid, , acidity, complex, corrosion inhibitor.