

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPRIEUR 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 : GENIE ELECTROCHIMIQUE

Présentée Par ^{Melle} .TOURI FARIDA

Thème

*Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par
phosphonylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés
électrochimiques et complexantes*

Soutenu le : / / 2012

Devant le Jury

T.DOUADI	Pr.	Electrochimie	U.F.A.SETIF	Président
S. CHAFAA	Pr.	Chimie- Physique	U.F.A.SETIF	Rapporteur
F.NAAMOUNE	Pr.	Electrochimie	U.F.A.SETIF	Examineur
A.ZOUAOUI	Pr.	Electrochimie	U.F.A.SETIF	Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu, Dieu de m'avoir aidée pour atteindre ce but et de défier tous les obstacles afin d'accomplir ce modeste mémoire de fin d'étude.

Le sujet de ce mémoire sur la synthèse de nouvelles molécules par phosphorylation des dérivés amines et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, il a été réalisé au sein du laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes (LEMMC) département de génie des procédés, faculté de technologie, université FERHAT ABBAS Sétif.

J'adresse tout d'abord mes remerciements au Professeur Salah CHAFAA qui a dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir intégré dans son laboratoire, il a fait preuve à la fois d'une grande patience et d'un esprit critique rigoureux.

Je tiens également à exprimer mes plus hautes reconnaissances à Monsieur T. DOUADI professeur à l'université FERHAT ABBAS Sétif, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur F. NAAMOUNE, professeur à l'université FERHAT ABBAS Sétif pour avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciement vont également à Monsieur A. ZOUAOUI, professeur à l'université FERHAT ABBAS Sétif d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail

Je remercie chaleureusement les ingénieures de laboratoire M^{elle} F. BOUDJEMAA et M^{me} S. RECHIDI.

Que ma petite famille du laboratoire mes remerciements pour leur collaboration et le climat positif qui me permet de réaliser mon travail dans des conditions favorables particulièrement M^{elles} : M. MEHRI et M. DJANANE.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents.

DEDECACES

J'aimerais dédier ce travail :

À ma mère, qui a toujours consenti pour moi les plus durs sacrifices, et dont l'amour qu'elle a m'entouré m'émeut chaque jour davantage.

À mon frère Said; son fils Mehdi et sa femme Nora ; et ma sœur Fatiha pour leurs encouragements.

À mes oncles Abdenassar ; Seddik ; Abdallah et ces enfants (Chiheb Eddine ; Nada ; Ademe ; Loubna).

À mes amis de laboratoire (Radhia; Lila; Khalissa)

À mes amis d'ici et d'ailleurs, qui font partie de ma vie.

.....Farida Touri.....

Sommaire

SOMMAIRE

Sommaire	i
Introduction générale.....	01
Chapitre I : Rappels bibliographique	01
I.1. Les phosphonates	03
I.1.1. Occurrence en nature	03
I.1.2. Propriétés et utilisations	04
I.1.3. Toxicologie	05
I.1.4. Biodégradation	05
I.1.5. Comportement environnemental	06
I.1.6. Synthèse et réactions	06
I.1.7. Dérivés des phosphonates	07
I.2. Généralités sur les complexes de coordination	07
I.2.1. Définition d'un ligand	07
I.2.2. Types des ligands	07
I.2.3. Définition d'un complexe	08
I.2.4. Nom des complexes formés	08
I.2.5. Réactions de complexation	09
I.2.6. Applications des complexes	10
I.2.6.1. Les complexes métalliques en catalyse.....	10
I.2.6.2. Les complexes en chimie des solutions	10
I.2.6.3. En médecine	10
I.2.6.4. Autre utilisations	11
I.3. Généralités sur les métaux de transition	11
I.3.1. Le fer	12
I.3.1.1. Propriétés chimiques	12
I.3.1.2. Utilisation	14
I.3.2. Le zirconium	15
I.3.2.1. Toxicité, effets du zirconium sur la santé humaine	15
I.3.2.2. Effets du zirconium sur l'environnement	16
I.3.3. Le cuivre	16
I.3.3.1. Caractéristiques	16

I.3.3.2. Propriétés chimique	16
I.3.3.3. Composés du cuivre	17
I.3.3.4. Les oxydes de cuivre	19
I.3.3.5. Utilisation de cuivre	19
I.3.3.6. Rôle biologique	20
I.3.3.7. Le cuivre et la santé	20
Chapitre II : Méthodes de caractérisation	22
II.1. Chromatographie	22
II.1.1. Chromatographie sur papier	22
II.1.1.1. Principe	22
II.1.1.2. Choix de l'éluant	22
II.1.1.3. Calcul de rapport front R_f	22
II.1.2. Chromatographie sur couche mince CCM	23
II.1.2.1. Principe	23
II.1.2.2. Applications de la CCM	23
II.1.2.3. Méthode pour trouver l'éluant le plus approprié	23
II. 1.2.4. Avantages	24
II.1.2.5. Inconvénients	24
II. 1.3. Chromatographie sur colonne	25
II.1.3.1. Principe	25
II.2. Techniques électrochimiques	26
II.2.1. Voltamétrie cyclique	26
II.2.1.1. Notions de voltamétrie cyclique	26
II.2.1.2. Principe de voltamétrie cyclique	27
II.2.1.3. Expression mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge	28
II.2.1.4. Critère d'analyse et de discrimination des différents systèmes	29
II.2.1.5. Avantages de la voltamétrie cyclique	30
II.3. Techniques expérimentales spectroscopiques	30
II.3.1. Spectroscopie d'absorption ultra-violette-visible (UV-Vis).....	30
II.3.1.1. Principe	31
II.3.1.2. Application	31
II.3.2. Spectroscopie d'absorption Infrarouge (IR).....	32

Chapitre III : Synthèse et caractérisation	34
III.1. Préparation des α -aminophosphonates	34
III.2. Réactifs et solvants	34
III.3. Montage de synthèse	36
III.4. Stratégie et procédures suivies pour la synthèse	36
III.4.1. Première procédure	36
III.4.2. Deuxième procédure	38
III.4.3. Troisième procédure	39
III.5. Caractérisations physicochimiques	41
III.5.1. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM	41
III.5.2. Séparation et purification des produits sur colonne chromatographique	41
III.5.3. Solubilité	42
III.5.4. Caractérisation spectroscopique	43
III.5.4.1. Spectrophotométrie UV-vis	43
III.5.4.2. Spectroscopie infrarouge IR.....	47
III.6. Synthèse de l'acide 4-méthylphénol 2,6-(diméthylphosphonique) AMPDMP	52
III.6.1. Etude spectrophotométrique de la complexation des cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+}	53
III.7. Conclusion	57
Chapitre IV : Etude électrochimique	56
IV.1. Appareillage	56
IV.2.1. Système de mesures	57
IV.2.2. Cellule électrochimique	57
IV.2. Préparation des solutions	57
IV.2.1. Choix du solvant et d'électrolyte support	57
IV.2.2. Solutions mères	57
IV.2.3. Echantillons de mesures.....	58
IV.3. résultats et discussions	58
IV.4.1. Domaine d'électroactivité du sel support LiClO_4	60
IV.4.2. Comportement électrochimique de l'AMPDMP	61
IV.4.3. Comportement électrochimique des complexes métalliques du ligand AMPDMP	63
VI.5.1.1. Complexation des cations Zr^{4+} par AMPDMP	66
VI.5.2.1. Comportement électrochimique des complexes de Fe^{3+}	73
VI.5.2.2. Complexation de cuivre par AMPDMP	79

IV.6. Conclusion générale sur le pouvoir complexation	89
<i>Conclusion générale</i>	90
<i>Références</i>	91

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction

Les organophosphonates ont trouvé une grande gamme d'applications dans les domaines industriels, agricoles, chimie médicinal et également comme intermédiaires synthétiques à cause de leurs propriétés biologiques et physiques [1].

Les acides phosphoniques sont des dérivés importants appartient à cette famille de composés, ils ont des propriétés chélatantes très efficaces. Ce sont des composés contenant une ou plusieurs fonctions $\text{CPO}(\text{OH})_2$ où $\text{C-PO}(\text{OR})_2$, (avec R= alkyl, aryle).

Cette catégorie d'acides est caractérisé par une stabilité chimique excellente et une très bonne solubilité dans l'eau, ce qui permet leur usage quotidien dans l'industrie tell que la production de l'huile, la formulation des détergents, agents détartrant et dans l'inhibition de la corrosion [2].

Ces dernières années les phosphonates ont été utilisés dans le traitement de pathologies associées au métabolisme osseux tel que le traitement des complications liées au cancer des os et l'hypercalcémie. Ils interviennent également dans la médecine comme agents antiviral.

Les études antérieures montrent que les groupements phosphonates jouent un rôle très important dans le processus de complexation en tant qu'entité donneur plus efficace que les groupements carboxylates. La présence du noyau aromatique augmente le pouvoir complexant de ces molécules. La stabilité des complexes d'acide phosphonique augmente avec l'augmentation du nombre de groupement phosphonique dans le ligand [3].

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

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique sur les notions fondamentales des phosphonates et les complexes et de leurs applications.

Dans le deuxième chapitre on a exposés les différentes méthodes et techniques utilisées dans ce travail,

Dans le troisième chapitre on a présenté les résultats de la synthèse de nouvelles molécules et leurs caractéristiques spectroscopiques.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude électrochimique des complexes métalliques du 4-méthyl phénol-2,6-(diméthylphosphonique) AMPDMP en milieu aqueux.

Le manuscrit est terminé par une conclusion générale.

CHAPITRE I

*Rappels
Bibliographiques.*

I. Rappels bibliographique

I.1. Les phosphonates

Phosphonates ou acides phosphonique sont des composés organiques contenant les groupes C-P(OR)₂ ou (R=alkyle, aryle).

Les bisphosphonates ont été synthétisés pour la première fois en 1897 par Von Baeyer et Hofmann [4]. Un exemple d'un tel bisphosphonate est HEDP (1-hydroxy éthylidène-1,1-diphosphonique acide).

En 1949 Schwarzenbach a démontré que les acides phosphoniques sont des agents de chélation efficaces. L'introduction d'un groupe d'amine dans la molécule à obtenir -NH₂-C-PO(OH)₂ augmente les capacités complexométrique des phosphonates vis à vis des métaux [5]. Les exemples pour de tels composés sont, EDTMP et DTPMP, ces phosphonates sont des analogues structural des aminopolycarboxylates bien connus NTA, à l'EDTA, et au DTPA. La stabilité des complexes en métal augmente avec l'augmentation du nombre des groupements acides phosphoniques.

Les phosphonates sont fortement hydrosoluble tandis que les acides phosphoniques sont seulement peut soluble. Les phosphonates ne sont pas volatil et sont médiocrement soluble dans les dissolvants organiques [6 .7]

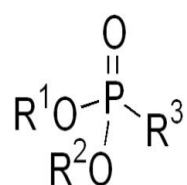


Figure I.1: ester générale de l'acide phosphonique

I.1.1. Occurrence en nature

L'acide naturel, 2-aminoéthylphosphonique a été identifié la première fois en 1959 chez les usines et beaucoup d'animaux, où il est localisé dans des membranes. Phosphonates sont tout à fait commun parmi différentes organisations des prokaryotes, l'eubacteria, aux mycètes, mollusques, insectes et d'autres. Le rôle biologique des phosphonates normaux est encore mal

compris [8]. La BRI ou les polyphosphonates ne se sont pas avérés pour se produire naturellement.

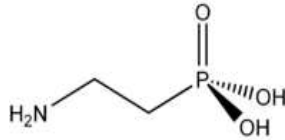


Figure I.2 : acide 2-aminoethylphosphonique.

I.1.2. Propriétés et utilisations

Les phosphonates sont des agents de chélation efficaces qui lient étroitement aux ions métalliques di- et trivalents, les phosphonates empêchant la formation des précipités insolubles (balance) et de supprimer leurs propriétés catalytiques [9]. Elles sont stables dans des conditions dures. Une utilisation industrielle des phosphonates est importante dans les eaux de refroidissement [10], systèmes de dessalement, et dans des gisements de pétrole d'empêcher l'entartrage. A la fabrication de pulpe et de papier et dans l'industrie textile ils servent "de stabilisateurs d'agent de blanchiment de peroxyde," par la chélation des métaux qui pourraient inactiver le peroxyde [11]. Dans les détergents qu'ils sont employés comme combinaison d'agent de chélation, mesurent l'inhibiteur [12]. Les phosphonates sont également de plus en plus employés dans la médecine pour traiter des désordres liés à la formation d'os et au métabolisme de calcium.

En outre ils servent de porteurs aux radionucléides dans des traitements de cancer d'os (voir le phosphonate de tétraméthylène de diamine de Samarium-153-éthylène) [13].

En 1998 la consommation des phosphonates était de 56.000 tonnes mondiale, 40.000 tonnes aux USA, 15.000 tonnes en Europe et moins de 800 tonnes au Japon. La demande des phosphonates se développe solidement à 3% annuellement.

En même temps que les organosilicates, les phosphonates sont également employés pour traiter "la mort soudaine de chêne", qui est provoquée par mycète-comme le ramorum de *Phytophthora* d'eukaryote.

I.1.3. Toxicologie

La toxicité des phosphonates aux organisations aquatiques est basse. Les valeurs rapportées pour 48 valeurs de h LC50 pour des poissons sont entre 0.1 et 1.1 millimètre. En outre le facteur de bioconcentration pour des poissons est très bas [14].

I.1.4. Biodégradation

Les bactéries de nature jouent un rôle important dans la dégradation de phosphonates [16], dû à la présence des phosphonates normaux dans l'environnement, les bactéries ont évolué leur capacité de métaboliser des phosphonates en tant que sources nutritives.

Quelques bactéries emploient des phosphonates comme source de phosphore pour la croissance.

Les aminophosphonates peuvent également être employé en tant que source unique d'azote par quelques bactéries. Les polyphosphonates utilisés dans l'industrie diffèrent considérablement des phosphonates normaux tels que l'acide 2-aminoethylphosphonique, parce qu'ils sont beaucoup plus grands, ils portent une charge négative élevée et sont complexés avec des métaux.

Les essais de biodégradation avec le cambouis des installations de traitement municipales d'eaux d'égout avec HEDP et NTMP n'ont montré aucune indication pour n'importe quelle dégradation.

Une recherche sur HEDP, NTMP, EDTMP et DTPMP dans les essais standards de biodégradation également n'a pas identifié n'importe quelle biodégradation [6.7].

Cependant, des contraintes bactériennes capables de dégrader des aminopolyphosphonates et HEDP dans des conditions P-limitées ont été isolées dans des sols, des lacs, l'eau usagée, des boues activées et le compost.

Les phosphonates sont l'une des trois sources de prise de phosphate en cellules biologiques (les autres deux étant phosphate et organophosphate inorganiques).

I.1.5. Comportement environnemental

Les phosphonates ont une interaction très forte avec des surfaces, qui a comme conséquence un déplacement significatif dans les systèmes techniques et normaux.

En raison de cette adsorption forte, peu ou pas de remobilisation des métaux est prévue [17].

Le manque d'informations sur des phosphonates dans l'environnement est lié aux problèmes analytiques de leur détermination aux concentrations de trace dans les eaux normales.

I.1.6. Synthèse et réactions

Dans la synthèse organique, les phosphonates sont employés dans la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons.

Il existe de nombreuses approches synthétiques envisageables pour accéder aux phosphonates. La méthode la plus utilisée est la réaction de Michaelis-Arbuzov [18] (la réaction a été découverte par August Michaelis en 1898 [19], et largement explorée par ALEKSANDR ARBUZOV peu après [20, 21]). C'est une réaction chimique qui procède en deux étapes entre un phosphite et un halogénure d'alkyle [22], Schéma I-1.

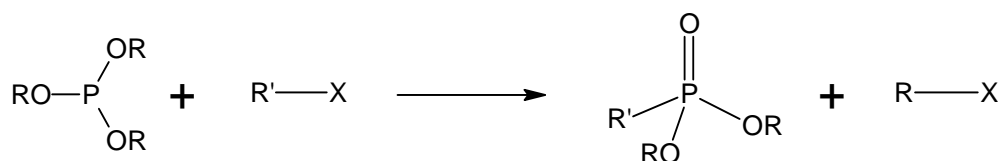


Schéma I-1 : Réaction de Michaelis-Arbuzov

Où le doublet non-liant de phosphite attaque l'halogénure d'alkyle dans une substitution nucléophile et forme un trialkoxyphosphonium intermédiaire, à chaud l'anion halogénure attaque l'intermédiaire pour former les phosphonates et un halogénure d'alkyle. Le schéma I-2 représente le mécanisme réactionnel de cette réaction.

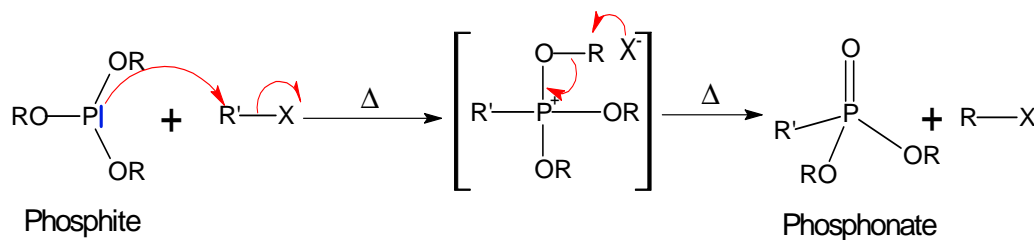


Schéma I-2: Le mécanisme de Michaelis-Arbuzov.

I.1.7. Dérivés des phosphonates

Selon leurs intérêts et leurs importances dans l'industrie et la vie quotidienne les principales classes des phosphonates sont classées comme suite :

- Les Acides α -aminophosphoniques.
- Les Bisphosphonates.
- Les Epoxyphosphonates.
- Les α -hydroxyphosphonates.
- Les poly (alkylène H-phosphonates).
- Les nucléosides H-phosphonates.

I.2. Généralités sur les complexes de coordination

I.2.1. Définition d'un ligand

Les molécules ou atomes qui entourent l'atome central sont appelées des ligands (aussi appelés coordinats). Ces derniers connectées au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques: comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{3-}) [23].

I.2.2. Types des ligands

Les ligands sont de différents types ; parmi les plus courants on trouve des molécules comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3 ou des anions comme les chlorures Cl^- , les cyanures CN^- , les hydroxydes OH^- ... En première approximation, la capacité d'un ligand à se lier à un métal est corrélée à sa nucléophilie dans les réactions organiques.

Les molécules portant plusieurs fonctions chimiques pouvant jouer le rôle de ligands sont des ligands polydentes (leur denticité est supérieure à 1). La liaison des ligands polydentes est favorisée entropiquement par rapport à celle des ligands monodentes.

Si des ligands au minimum bidentes peuvent former des cycles à 5 ou 6 avec le cation central (ces cycles sont, comme en chimie organique, favorisés thermodynamiquement), la stabilité du complexe est améliorée. Il s'agit de l'effet chélate. L'étymologie de ce mot révèle son sens : en effet, il dérive du grec *khêlê* : « pince ». La stabilisation supplémentaire due à l'effet chélate tire son origine du fait que la liaison au cation central de la première fonction pouvant servir de ligand place à proximité du cation les autres doublets libres de la molécule, ce qui est favorable entropiquement.

I.2.3. Définition d'un complexe

Un complexe est un édifice polyatomique qui est constitué d'un cation métallique central, entouré d'un ion ou de molécule(s) associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes constitués des plusieurs centres métalliques, figure I-3: on les appelle complexes polynucléaires [24,25].

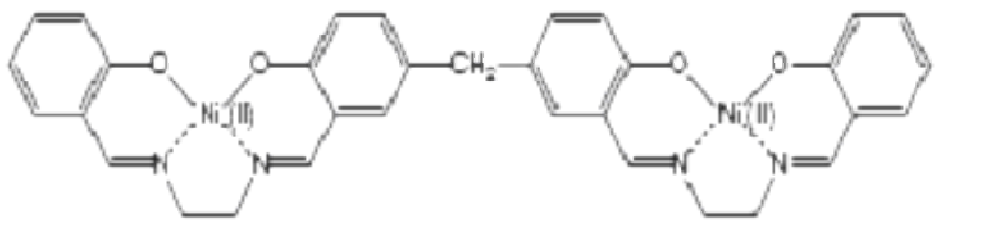


Figure I-3: Complexe bi-nucléaire de Ni (II).

I.2.4. Nom des complexes formés

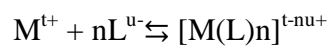
On écrit le nombre et la nature des ligands, la nature de l'ion (ou atome) central et entre parenthèses un chiffre romain qui précise le nombre d'oxydation du métal. Si la charge du complexe est négative, on ajoute la terminaison "ate". Dans le cas contraire, on note le nom du métal.

Exemple:

- $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$: ion dicyanoargentate (I)
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: ion hexaquafer(II)
- $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$: ion thiocyanatofer(III)

I.2.5. Réactions de complexation

D'une façon générale, la formation d'un complexe à partir d'un métal M et de n ligand L s'écrira :



À cette réaction est associée une constante d'équilibre K:

$$K_f = \frac{[\text{M}(\text{L})_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

- K_f : constante de formation qui s'écrit

$$K_d = \frac{1}{K_f}$$

- K_d : constante de dissociation qui s'écrit

Ces constantes s'expriment de façon approximative en faisant apparaître les concentrations au lieu des activités des ions (ou molécules) présents à l'équilibre, on n'y fait jamais apparaître les solides et le solvant (le plus souvent de l'eau).

Au K_d , on associe un $pK_d = -\log(K_d)$. Plus le pK_d est petit moins le complexe est stable.

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Exemple: $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

I.2.6. Applications des complexes

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde.

I.2.6.1. Les complexes métalliques en catalyse

La configuration des ligands autour d'un centre métallique, la possibilité d'échanger des ligands et la capacité de certains métaux à s'insérer dans des liaisons covalentes (en particulier les liaisons multiples) de façon réversible rend les complexes métalliques extrêmement utiles en catalyse. En effet, la coordination à un centre métallique abaisse l'énergie d'activation de réaction par formation d'un ou plusieurs complexes intermédiaires et influe sur la sélectivité de la réaction. Dans la nature, il y a aussi des complexes métalliques qui interviennent dans les métalloprotéines (fer dans l'hémoglobine, magnésium dans la chlorophylle, cuivre dans l'hémocyanine...). Ces complexes sont un des objets d'étude de la chimie bioinorganique [24].

I.2.6.2. Les complexes en chimie des solutions

Les complexes en chimie des solutions ont des utilités multiples :

- solubiliser un métal contenu dans un minéral (exemple : l'or solubilisé comme un complexe cyanuré) ;
- caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré [25].

I.2.6.3. En médecine

- Des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers (cisplatine, carboplatine, oxaliplatine...) [26].
- La capacité complexante de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux, le plomb en particulier.
- Des complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM).

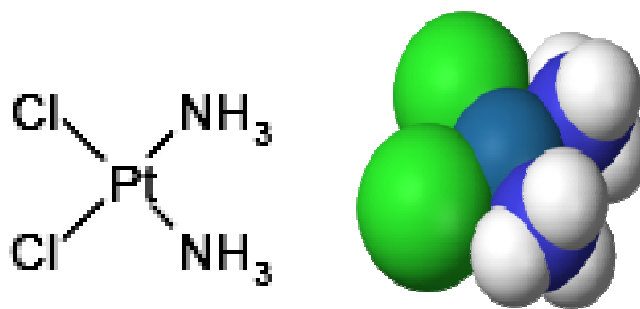


Figure I-4 : Représentation du cisplatine $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

I.2.6.4. Autre utilisations

Le complexe $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liquide à température ambiante permet d'obtenir par distillation du fer très pur.

I.3. Généralités sur les métaux de transition

Les éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et du bloc p.

L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p.

La raison est que les éléments de transition possèdent des ions petits, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportées par d'autres groupe s'appelés ligand ou coordinat.

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le Cuivre (Cu), le Cadmium (Cd), le Cobalt (Co) et le nickel (Ni), sont très utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes. Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristique de la valence de l'atome ou de la nature du coordinat envisagé.

Les atomes métalliques qui constituent le cœur du complexe sont les métaux de transition du groupe V et VI de la classification périodique des éléments. Ces métaux sont caractérisés principalement par l'existence des couches électronique « d » particulièrement remplies [27].

I.3.1. Le fer

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'éléments d'additions (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions, il forme les aciers dont certains peuvent être mille fois plus durs que le fer pur.

I.3.1.1. Propriétés chimiques

➤ **Oxydation du métal** : Le fer combiné à l'oxygène, s'oxyde, suivant les conditions en trois oxydes de fer :

- l'oxyde de fer(II) FeO « oxyde ferreux ».
- l'oxyde de fer(III) Fe_2O_3 « oxyde ferrique ».
- l'oxyde de fer (II, III) Fe_3O_4 « oxyde magnétique ».

À l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille, constitué d'oxydes et d'oxyhydroxydes ferriques hydratés, qu'on peut écrire $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ respectivement. La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement.

➤ **Les ions du fer en solution aqueuse**

En solution aqueuse, l'élément chimique fer est présent sous forme ionique avec deux valences principales :

• Fe^{2+} (l'ion fer(II), anciennement appelé ferreux). Suivant l'environnement chimique en solution, il peut prendre différentes couleurs. La solution obtenue par dissolution de sel de Mohr, par exemple, présente une couleur vert pale. Une telle solution est stable pour les pH inférieurs à 6. Pour un pH supérieur à cette valeur, l'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ précipite.

• Fe^{3+} (l'ion fer(III), anciennement appelé ferrique). Les solutions de chlorure de fer(III) sont oranges, et celle de nitrate de fer(III) sont incolores. Ces solutions doivent avoir un pH inférieur à 2 car l'hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est peu soluble.

➤ Précipitation

Un certain nombre d'ions conduise à la précipitation des ions du fer en solution. L'ion hydroxyde HO^- est de ceux-là (voir ci-dessus). L'ion sulfure S^{2-} permet de former le sulfure de fer(II) FeS , le sulfure de fer (III) et Fe_2S_3 pour des pH pas trop acides. Il faut en effet qu'une quantité raisonnable d'ions sulfure soit présents, ce qui n'est pas le cas à pH acide puisque l'ion sulfure est alors sous sa forme diacide, le sulfure d'hydrogène H_2S .

➤ Oxydoréduction des ions du fer

Les potentiels de référence des couples du fer sont :



Cela indique que le fer métallique n'est pas stable en milieu aqueux. Il s'oxyde d'autant plus vite que le pH est bas.

Cela indique également qu'en présence de dioxygène dissous ($E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,3 \text{ V}$, les ions fer(II) ne sont pas stables non plus.

Ces potentiels de référence changent en fonction des ions présents en solution, surtout si les constantes de stabilité des complexes correspondant en Fe(II) et Fe(III) sont notablement différentes.

L'oxydoréduction est une manière de titrer les ions fer(II), par exemple par les ions cérium(IV) (couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) ou par les ions permanganate MnO_4^- (couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ en milieu acide sulfurique).

Bien que la réduction en fer métallique des ions du fer soit possible, elle est rarement pratiquée à partir de solution aqueuse.

➤ Complexation des ions fer

De nombreux complexes du fer en solution aqueuse se forment facilement, par simple addition du ligand (au bon pH). Parmi les complexes les plus courants se trouvent ceux impliquant les ligands :

- Ion cyanure CN^-

- Ion fluorure F^-
- Ions thiocyanate SCN^-

I.3.1.2. Utilisation

Le fer n'est pratiquement pas utilisé à l'état pur (hormis pour résoudre certains problèmes de soudabilité, notamment sur aciers inoxydables).

C'est le principal élément entrant dans la composition de l'acier.

L'appellation "fil de fer" ne signifie en rien fil en fer pur, les fils de fer sont en fait fabriqués en acier doux, très malléable.

Le fer métallique et ses oxydes sont utilisés depuis des décennies pour fixer des informations analogiques ou numériques sur des supports appropriés (bandes magnétiques, cassettes audio et vidéo, disquettes). L'usage de ces matériaux est cependant désormais supplanté par des composés possédant une meilleure permittivité, par exemple dans les disques durs.

➤ Dans l'alimentation :

Le fer est un oligo-élément et fait partie des sels minéraux indispensables qu'on retrouve dans les aliments, mais peut être toxique sous certaines formes. Une carence de fer est source d'anémie et peut affecter le développement cognitif et socio-émotionnel du cerveau de l'enfant [28] ou exacerber les effets de certaines intoxications (saturnisme par exemple).

Le fer est essentiel au transport de l'oxygène et à la formation des globules rouges dans le sang. Il est un constituant essentiel des mitochondries, puisqu'il entre dans la composition de l'hème du cytochrome C. Il joue aussi un rôle dans la fabrication de nouvelles cellules, d'hormones et de neurotransmetteurs.

Le fer contenu dans les végétaux (fer dit « non héminique ») Fe^{3+} ou fer ferrique est moins bien absorbé par l'organisme que celui contenu dans les aliments d'origine animale (fer « héminique ») Fe^{2+} ou fer ferreux.

L'accumulation de fer dans l'organisme entraîne la mort cellulaire. Des chercheurs de l'Inserm suspectent, à cause de cela, que l'excès de fer pourrait être impliqué dans la dégénérescence des neurones chez les patients atteints de la maladie de Parkinson [58].

➤ **En pharmacie**

Le fer est utilisé pour la préparation de médicaments. Du XVII^e siècle au début du XX^e siècle, il était l'un des principaux composants des boules d'acier vulnérables, boules de Nancy, boules de Molsheim, boules minérales des Chartreux, qu'on faisait tremper dans de l'eau pour la charger en substances réputées bénéfiques[29].

I.3.2. Le zirconium

Le zirconium est un élément chimique, de symbole Zr et de numéro atomique 40. C'est un métal de transition appartenant, avec le titane et le hafnium, à la colonne IVA de la classification périodique des éléments. Il est trois fois plus abondant que le cuivre dans la croûte terrestre, dont il compose 0,028 % principalement sous forme de zircon $ZrSiO_4$ et de zircone appelé aussi zirconia ou baddeleyite (en) ou dioxyde de zirconium ZrO_2 .

I.3.2.1. Toxicité, effets du zirconium sur la santé humaine

Le zirconium et ses sels sont généralement considérés comme ayant une basse toxicité systémique. Le zirconium n'est pas classé cancérigène, mais semble pouvoir générer des allergies et une sensibilisation [30-31].

Les bases de données de toxicologie ne contiennent que peu de références d'études sur les risques de sensibilisation avec le zirconium pur, mais la littérature scientifique, cite des cas de sensibilisation pour certains composés (lactate de zirconium et de sodium, dioxyde de zirconium, tétrachlorure de zirconium) qui provoquent des granulomes cutanés [32].

Les allergies ont été surtout constatées chez des patients ayant utilisé des sticks déodorants contenant du lactate de sodium et de zirconium ou des crèmes topiques destinées à traiter des dermites et contenant du dioxyde de zirconium[33,34].

Les lésions apparaissaient aux points de contacts et 4 à 6 semaines après l'utilisation de ces produits, aussi bien avec des sels solubles que qu'insolubles de zirconium [35].

Des cas d'asthme bronchique et de toux chronique ont été relevés chez des travailleurs respirant de l'air contenant du zirconium dans les usines produisant du zirconium, mais cet air contenant aussi des chlorures d'autres métaux, l'éventuelle part de responsabilité du zirconium n'a pu être établie [36].

I.3.2.2. Effets du zirconium sur l'environnement

L'éco-toxicologie peu étudiée les éventuels effets éco-systémiques de ce métal ou de ses sels. Au vu de ses caractéristiques générales on a longtemps considéré que le zirconium était peu susceptible de présenter un risque pour l'environnement.

Quelques études l'ont testé pour les bactéries et poissons; chez ces taxons et chez les algues, ce métal ne semble pas toxique pour l'ADN ; aucun effet mutagène (test de fluctuation) ou génotoxique n'a été relevé lors des expériences.

Cependant les tests montrés une « réelle toxicité pour les algues à des concentrations de 1,3 à 2,5 mg/l », via une inhibition de leur métabolisme (« ATP energy stress »). Il est généralement déconseillé d'ingérer ou inhaler le zirconium, ou de mettre certains de ses sels en contact direct avec la peau [37].

I.3.3. Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie. Avec l'or, le cuivre pur est le seul métal coloré; il présente sur ses surfaces fraîches une teinte rose saumon.

Il est aussi appelé le « métal rouge ». Le cuivre est un ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.

I.3.3.1. Caractéristiques

Métal de couleur rougeâtre ou rouge, le cuivre possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique. Le métal très pur est très résistant à la corrosion, mais aussi très malléable.

I.3.3.2. Propriétés chimique

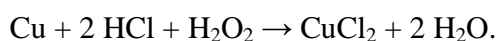
Le cuivre ne réagit pas avec l'eau, mais réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre brun-noir. Contrairement à l'oxydation du fer par une atmosphère humide, cette couche d'oxyde empêche toute corrosion en masse. Une couche verte de carbonate de cuivre, appelée vert-de-gris, se remarque souvent sur les constructions anciennes

en cuivre, telles que la statue de la Liberté. La toxicité alimentaire des oxydes formés a justifié l'étamage (ajout d'une couche protectrice d'étain) traditionnel des instruments et récipients culinaire en cuivre.

Le cuivre réagit avec le sulfure d'hydrogène et toutes les solutions contenant des sulfures, formant divers sulfures de cuivre à sa surface. Dans des solutions contenant des sulfures, le cuivre, présentant un avilissement de potentiel par rapport à l'hydrogène, se corrodera. On peut observer ceci dans la vie de tous les jours, où les surfaces des objets en cuivre se ternissent après exposition à l'air contenant des sulfures.

Le cuivre se dissout lentement dans les solutions aqueuses d'ammoniaque contenant de l'oxygène, parce que l'ammoniaque forme avec le cuivre des composés hydrosolubles. Le cuivre réagit en présence d'une association d'oxygène et d'acide chlorhydrique pour former toute une série de chlorures de cuivre. Le chlorure de cuivre(II) bleu/vert, lorsqu'il est porté à ébullition en présence de cuivre métallique, subit une réaction de rétrodismutation produisant un chlorure de cuivre(I) blanc.

Le cuivre réagit avec une solution acide de peroxyde d'hydrogène qui produit le sel correspondant :



Lorsque le cuivre est en contact avec des métaux présentant un potentiel électrochimique différent (par exemple le fer), en particulier en présence d'humidité, la fermeture d'un circuit électrique fera que la jonction se comportera comme une pile électrochimique. Dans le cas par exemple d'une canalisation en cuivre raccordée à une canalisation en fer, la réaction électrochimique entraîne la transformation du fer en d'autres composés et peut éventuellement endommager le raccord.

I.3.3.3. Composés du cuivre

Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation :

- le cuivre(I), souvent nommé cuivreux.
- le cuivre(II), souvent nommé cuivrique.
- le cuivre(III).

- le cuivre(IV).

Les deux premiers sont les plus fréquents.

➤ **Le cuivre (I)**

Le cuivre(I) est la principale forme que l'on rencontre dans ses gîtes. Les halogénures cuivreux sont bien connus, sauf le fluorure : CuCl, CuBr, CuI.

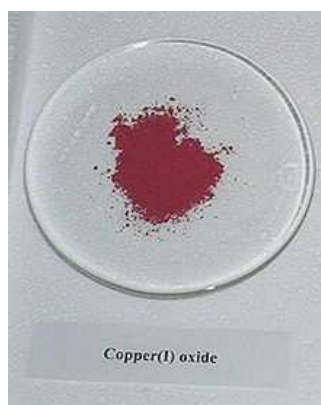
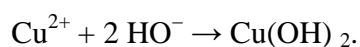


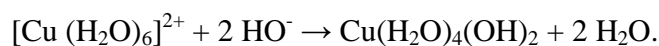
Figure I.5. Poudre d'oxyde de cuivre(I)

➤ **Le cuivre(II)**

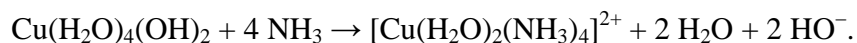
Le cuivre (II) se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours. Le carbonate de cuivre(II) constitue le dépôt vert. Le sulfate de cuivre (II) est constitué d'un pentahydrate bleu cristallin. En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre(II), bleu, solide. L'équation simplifiée de la réaction est :



Une équation plus complexe montre que la réaction fait intervenir deux ions hydroxyde avec déprotonation du composé de cuivre (II) 6-hydraté :



Une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4^{+} + \text{HO}^{-}$) provoque la formation du même précipité. Lorsqu'on ajoute un excès de cette solution, le précipité se redissout, formant un composé d'ammoniaque bleu foncé, le cuivre (II) tétra-amine:



D'autres composés bien connus de cuivre(II) comprennent l'acétate de cuivre(II), le carbonate de cuivre(II), le chlorure de cuivre(II), le nitrate de cuivre(II) et l'oxyde de cuivre(II).

Il existe de nombreuses méthodes de détection des ions cuivre, l'une faisant intervenir le ferrocyanure de potassium, qui donne un précipité brun et des sels de cuivre.

➤ Le cuivre(III)

Un composé représentatif du cuivre(III) est le $[\text{CuF}_6]^{3-}$. Les composés de cuivre(III) sont peu courants mais sont impliqués dans une grande variété de réactions en biochimie non organique et en catalyse homogène.

➤ Le cuivre(IV)

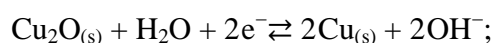
Les composés de cuivre(IV), tels que les sels de $[\text{CuF}_6]^{2-}$, sont très rares.

I.3.3.4. Les oxydes de cuivre

Le cuivre s'oxyde :

- ion cuivreux Cu^+ , ou ion Cu(I) :
 - Cuprite Cu_2O ;
- ion cuivrique Cu^{2+} , ou ion Cu(II) :
 - Tenorite CuO .

Les potentiels standards des principales demi-réactions sont :



I.3.3.5. Utilisation du cuivre

Les propriétés du cuivre (haute conductibilité électrique, résistance à la corrosion) font de ce métal une ressource naturelle très utilisée.

Dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), dans l'architecture, les transports (composants électro-mécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), les machines-outils, des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) mais aussi des pièces de monnaie comme l'euro [38].

I.3.3.6. Rôle biologique

Le cuivre est un oligo-élément indispensable à la vie (hommes, plantes, animaux, microorganismes). Le corps humain contient normalement du cuivre à une concentration d'environ 1,4 à 2,1 mg par kg. On trouve du cuivre dans le foie, les muscles et les os. Le cuivre est transporté par la circulation sanguine au moyen d'une protéine nommée céruléoplasmine.

I.3.3.7. Le cuivre et la santé

Parmi les métaux utilisés en médecine, le cuivre et ses complexes occupent une place de choix [39]. On distingue principalement trois types d'utilisation thérapeutique du cuivre (principalement sous sa forme Cu^{2+}): dans le traitement des inflammations, des agressions infectieuses ou encore de certains cancers avec le fer et le zinc, le cuivre est un des principaux éléments métalliques indispensables à tout organisme vivant. En solution, il peut adopter deux étages d'oxydation différents et se trouver ainsi sous la forme Cu^+ ou Cu^{2+} .

Cette propriété fait de lui un cofacteur clé dans de nombreuses réactions enzymatiques d'oxydoréduction, engendrant soit un processus de transfert électronique, soit la liaison, l'activation et la réduction de l'oxygène moléculaire, de l'ion superoxyde, des nitrites ou du monoxyde d'azote [68,69]. A titre d'exemple, quelques protéines au cuivre peuvent être citées [40,41].

Le cytochrome-c oxydase est un complexe protéinique ancré dans la membrane interne des mitochondries [42]. Il catalyse la réduction de l'oxygène moléculaire en eau et utilise l'énergie produite par cette réaction pour créer un gradient de protons à travers la membrane dans le processus de respiration.

La céruléoplasmine peut lier au moins six ions de cuivre. Elle est impliquée dans les mécanismes de transport du fer.

Le superoxydedismutase est quant à elle, localisée dans le cytoplasme où elle catalyse la dismutation des anions superoxyde. Le cuivre est indispensable à cette activité, durant la réaction catalytique, le cuivre (II) est tout d'abord réduit par l'anion superoxyde O_2^- pour donner de l' O_2 et il est ensuite réoxydé lors de la production de l' H_2O_2 :

Aucun autre métal ne peut assurer cette fonction. Cette liste est loin d'être exhaustive : on retrouve le cuivre dans des processus biologiques aussi divers que la respiration, le transport du fer, la protection face au stress oxydatif, la production hormonale, la pigmentation, la coagulation du sang, la croissance cellulaire et le développement. Cependant, ce métal est également impliqué dans des réactions d'oxydoréduction générant, le radical hydroxyl, qui cause des dommages irréversibles aux protéines, aux lipides et à l'ADN. Cette toxicité intrinsèque force les êtres vivants à adopter des stratégies visant à limiter la concentration de cuivre libre dans l'organisme.

C'est ainsi que le cuivre est pris en charge par différentes protéines assurant son transport en milieu physiologique.

CHAPITRE II

METHODE DE CARACTERISATION

II. Méthodes de caractérisation

II.1. Chromatographie

II.1.1. Chromatographie sur papier

II.1.1.1. Principe

Elle permet d'analyser un mélange liquide et d'identifier chaque constituant par comparaison [43].

Elle est basée sur la différence de solubilité d'un constituant par rapport à deux phases non miscibles.

- **Une phase stationnaire** constituée par le papier (fibres de cellulose disposées parallèlement imbibée d'eau).
- **Une phase mobile** appelée **éluant** qui se déplace par capillarité en entraînant les constituants du mélange sur la phase stationnaire.

* Plus le constituant n'est soluble dans l'éluant, plus elle migrera loin sur la phase stationnaire.

II.1.1.2. Choix de l'éluant

- Le solvant utilisé ne doit pas réagir avec les constituants du mélange.
- Il est donc choisi en fonction de son aptitude à dissoudre les constituants à séparer.

II.1.1.3. Calcul de rapport front R_f

Quand la migration est terminée, on détermine pour chaque constituant la vitesse de déplacement noté R_f .

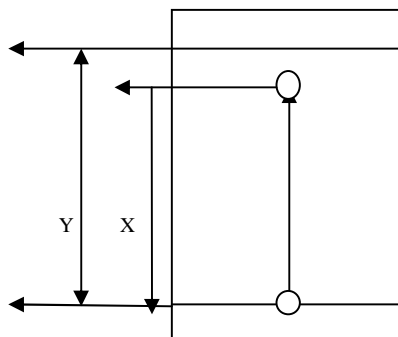


Figure II.1 : Plaque CCM.

$$R_f = \frac{\text{Distance parcourue par le constituant}}{\text{Distance parcourue par le solvant}} = \frac{X}{Y}$$

II.1.2. Chromatographie sur couche mince CCM

Elle fut découverte en 1850 par le chimiste allemand RUNGE qui réussit à séparer des colorants-organiques [44].

II.1.2.1. Principe

Elle repose principalement sur des phénomènes de surface.

- **La phase stationnaire** est l'adsorbant type alumine ou gel de silice. Il est fixé sur des plaques de différentes natures (verre ; aluminium).
- **La phase mobile** est un mélange de solvants dont la composition fixe la polarité. Cette phase progresse le long de la phase stationnaire.

Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant (élution).

La séparation des divers constituants au cours de l'élution s'appelle le développement.

Les différents produits ne sont, en général pas immédiatement visibles, il faut les révéler.

De la même façon qu'en chromatographie sur papier, on définit pour chaque constituant, le rapport front noté R_f .

II.1.2.2. Applications de la CCM

- Elle permet un contrôle facile et rapide de la pureté d'un composé organique.
- Elle est utilisée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne.

II.1.2.3. Méthode pour trouver l'éluant le plus approprié

On prépare des solutions de l'échantillon dans différents solvants, en concentration d'environ 2 à 5 % en volume.

On dépose une goutte de chaque solution sur une plaque.

Le meilleur éluant est celui qui, lorsqu'il a terminé sa migration, a entraîné le soluté à une distance d'environ la moitié de celle qu'il a parcourue.

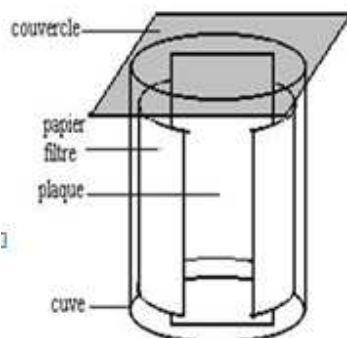


Figure II.2 : cuve de chromatographie

II.1.2.4. Avantages

- Technique simple.
- Apparition de méthodes hautes performances et une certaine automatisation.
- Possibilité de faire de la chromatographie bidimensionnelle afin d'augmenter les qualités séparatives (cas d'intoxications polymédicamenteuses) [45].
- Lorsque la migration est faite avec un premier mélange de solvant, on tourne la plaque chromatographique d'un quart de tour et l'on réalise une deuxième migration dans d'autres conditions.
- Conservation d'une trace de la migration : on peut ultérieurement récupérer la phase stationnaire et réaliser une deuxième analyse par une autre technique [46].

II.1.2.5. Inconvénients

- Technique relativement longue.
- Méthode peu sensible.
- Spécificité limitée.
- Les seuils de détection sont mauvais (de l'ordre de 1mg/l), ce qui en fait une technique exclusivement dédiée aux intoxications massives.
- Interprétation délicate : nombreuses tâches inconnues.
- Extraction préalable nécessaire.

II.1.3. Chromatographie sur colonne

Elle fut découverte par le botaniste Tswett en 1906 qui réussit à séparer des colorants végétaux [47].

II.1.3.1. Principe

Il s'agit d'une chromatographie d'adsorption dont la technique de séparation des composés est basée sur la différence d'affinités entre la phase mobile et la phase stationnaire.

Dans la colonne, on a un support solide (bille, silice) appelé **phase stationnaire**.

La phase mobile est constituée de solvants. Elle s'appelle **élution**.

On verse la solution à étudier puis l'éluant utilisé.

Ce mélange va descendre mais les différents composés de la solution à étudier vont rester à différents niveaux de la colonne en fonction de leur affinité.

On récupère, à la sortie de la colonne, les différents constituants appelés éluat.

On définit, un coefficient de partage, qui définit l'affinité pour la colonne par rapport à la phase mobil.

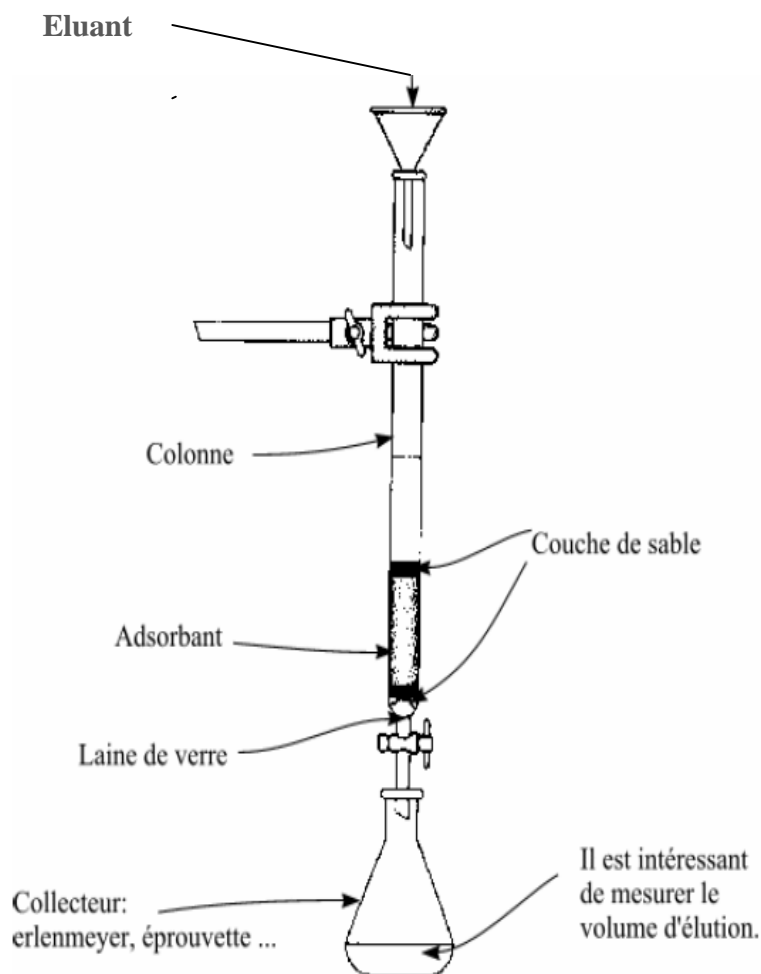


Figure II.3. Montage pour effectuer la chromatographie sur colonne [48].

II.2. Techniques électrochimiques

II.2.1. Voltamétrie cyclique

II.2.1.1. Notions de voltamétrie cyclique

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

La voltampérométrie a pour principe d'enregistrer le courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre deux valeurs extrêmes E_{\min} et E_{\sup} [49].

II.2.1.2. Principe de Voltamétrie cyclique

Cette méthode électrochimique consiste à relever les variations du courant lorsque l'électrode est soumise à un balayage linéaire de potentiel, lors d'une microélectrolyse d'une substance en solution. Cette technique potentiocinétique consiste à imposer à l'électrode un potentiel variable par rapport à une électrode de référence.

Le potentiel de l'électrode obéit à une loi linéaire :

$$E(t) = E_i \pm v t \quad \text{avec} \quad v = dE/dt$$

E_i : la valeur initiale du potentiel (V).

V : vitesse de balayage (V/s).

t : temps (s).

Cette méthode permet de déceler rapidement l'existence de différentes étapes réactionnelles en jouant seulement sur la vitesse de balayage [50]. Ainsi, les caractéristiques des pics et des paliers obtenus fournissent des informations sur la nature des réactions et sur les mécanismes réactionnels.

La voltampérométrie permet également d'apprécier le degré de réversibilité du système redox étudié, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée d'une substance électroactive.

On peut envisager d'effectuer, immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, un balayage de retour au potentiel initial en inversant le sens de variation de E (en conservant en général la même vitesse de balayage, qui devient) :

$$\text{Pour : } 0 < t < t_0 : E = E_i + v t;$$

$$\text{Puis, à : } t > t_0 : E = E_i + v t_0 - v (t - t_0) = (E_i + 2 v t_0) - v t.$$

Décrivant ainsi un cycle de potentiel (sur l'intervalle $[E_i; E_{\text{fin}} = 2vt_0]$), {le voltampérogramme a l'aspect d'un cycle en traçant, non $I = f(t)$, mais $I = f(E)$; ce qui pour un tracé direct, nécessite l'emploi d'un enregistreur XY}.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ est représentée en figure (II-4).

Elle est caractérisée par un pic de courant correspondant à la réduction (respectivement l'oxydation) de l'espèce électroactive.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

- I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: sont les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

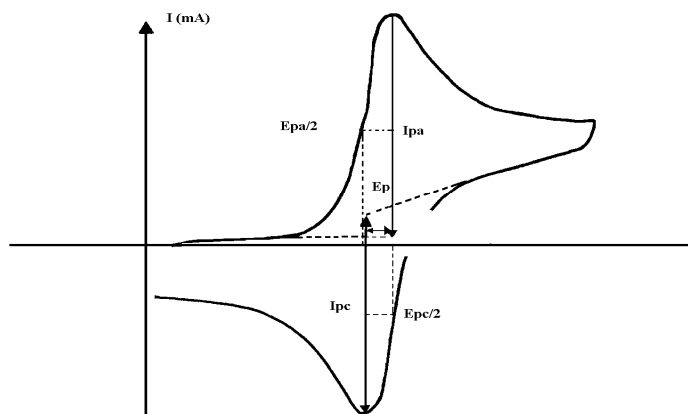


Figure II.4: L'allure générale d'un voltamogramme

II.2.1.3. Expression mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge

- 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

$$I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^3 \cdot D^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot v^{1/2} \quad [51].$$

Et le potentiel du pic est donné par l'expression :

$$E_p = E_{1/2} - 0.029 \cdot n$$

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation s'exprime par :

$$(E_{pa} - E_{pc}) = 0.059 \cdot n \quad \text{à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2- En cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide le courant est exprimé par la relation :

$$I_{pc} = 0.269.A.n^{3/2}.D^{1/2}_{ox}.C_{ox}.K_s.v^{1/2} \quad [52].$$

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

$$I_{pc} = 0.269.A.n(n\alpha)^{3/2}.D^{1/2}_{ox}.C_{ox}.v^{1/2} \quad [53].$$

Où :

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

C : concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 .

n : nombre totale 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.

K_s : constante de vitesse.

II.2.1.4. Critère d'analyse et de discrimination des différents systèmes

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

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite la réaction est régie par la diffusion pure.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption et dans le cas où la concavité vers l'axe des vitesses de balayage le processus à l'électrode est associé à une réaction chimique.
- Si $E_p = f(\log v)$ est une droite :
 - De pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.

- De pente différente de zéro et égale à $-30 \alpha n$ (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si $E_p = f(\log v)$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite on a affaire à des processus semi rapide. Dans ce cas on note que pour un processus régit par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

II.2.1.5. Avantages de la voltammétrie cyclique

Parmi les principaux avantages de la méthode on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction 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 formés à l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faibles concentrations.

II.3. Techniques expérimentales spectroscopiques

II.3.1. Spectroscopie d'absorption ultra-violette-visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance.

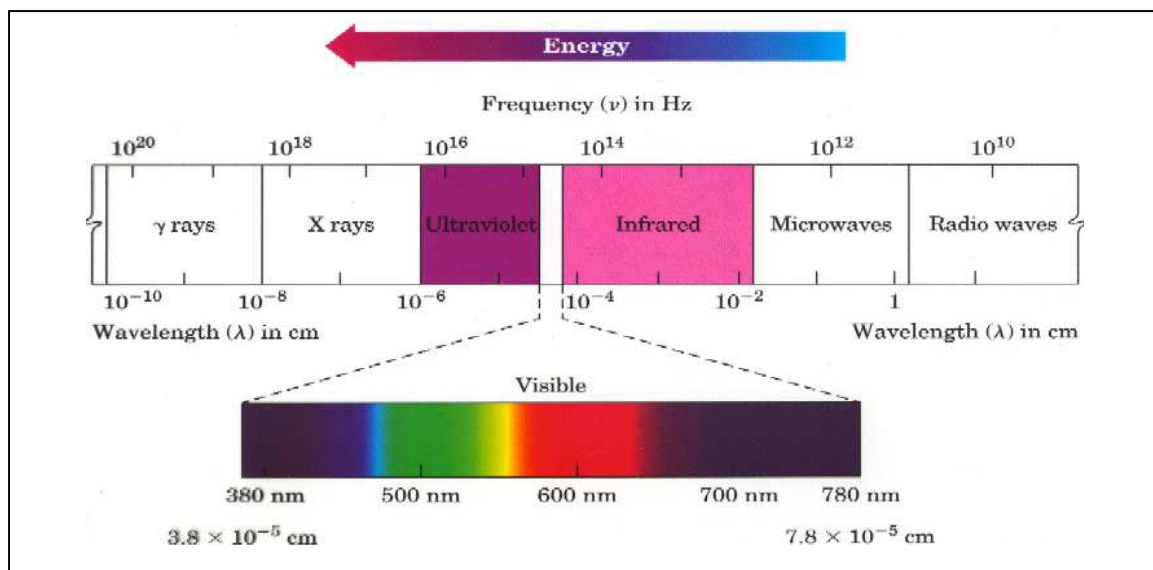


Figure II.5 : Le spectre électromagnétique

Les spectres U.V visible provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées, ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption [54].

II.3.1.1. Principe

L'absorption d'énergie lumineuse par des composés dans la région UV-visible correspond à des transitions des électrons d'orbitales de l'état fondamental vers des orbitales d'un état excité d'énergie supérieure. L'énergie est fournie par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde doit satisfaire à la relation :

$$E = h c / \lambda = h \nu \text{ (relation de PLANK)}$$

Ou : h : constante de PLANK.

C : vitesse de la lumière.

E : l'énergie d'onde.

λ : longueur d'onde.

ν : fréquence.

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu matériel transparent qui est une solution, une partie de son énergie peut être absorbée par ce dernier.

$$I = I_0 e^{-2.3. \epsilon. L. C}$$

L' absorbance: $A = \log (I / I_0) = \epsilon .L.C$

ϵ : coefficient d'extinction molaire.

L : longueur du trajet optique dans le milieu absorbant.

I et I_0 : intensité du rayonnement dans l'ultraviolette avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

II.3.1.2. Application

L'ultraviolet est une méthode utilisée pour l'étude des équilibres en solution très diluées, le contrôle de la purification d'une substance, l'analyse quantitative (dosage) :

Elle sert aussi pour la détermination de la constante d'acidité, de stabilité et le dosage du produit principaux.

Elle est utilisée aussi pour l'analyse qualitative (identification) : l'absorption U.V- visible est une technique insuffisante pour l'identification, mais peut parfois compléter utilement d'autres méthodes spectrales, tels que l'Infrarouge, la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire RMN.

II.3.2. Spectroscopie d'absorption Infrarouge (IR)

En spectroscopie infrarouge, on n'observe pas la transition des électrons comme dans le cas de la spectroscopie ultraviolet / visible, mais l'énergie associée à la vibration des liaisons chimiques.

L'absorption d'une radiation infrarouge a un effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [55].

L'infrarouge est un spectre non visible à l'œil humain entre la lumière et les micro-ondes, seule la zone centrale de l'IR dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 μm à 16 μm est habituellement explorée pour les déterminations structurales. Les radiations sont caractérisées par leur fréquence en nombre d'onde : $\nu = 1/\lambda$, donc son domaine s'étend entre 4000 et 625 cm^{-1} ($10^{-4}/2.5 = 4000\text{cm}^{-1}$ et $10^{-4}/16 = 625\text{cm}^{-1}$).

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations :

- vibration d'élongation (onde valence) : oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance ;
- vibration de déformation : oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- Région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} , cette région représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.

- Région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant

cette région peut être utilisée avec profit dans certains cas par exemple les composés aromatiques, éther...

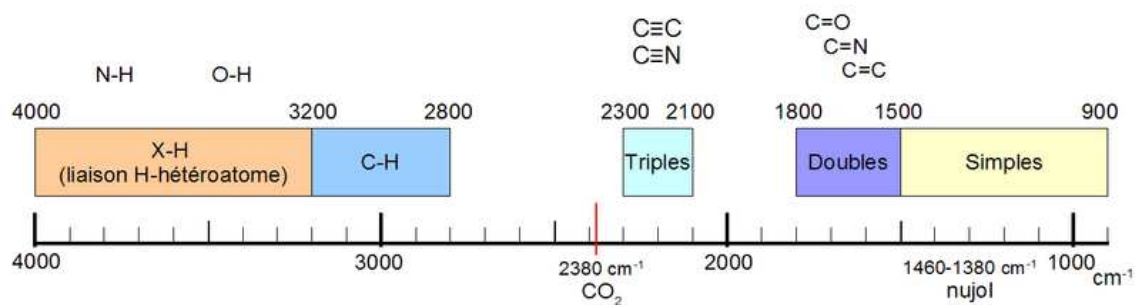


Figure II.6 : Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation

Synthèse et caractérisation

Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation des produits visé dans ce mémoire on appliquant les techniques chromatographiques et spectroscopiques.

Réaliser la synthèse d'un composé chimique, c'est obtenir ce composé à partir d'autres composés grâce à des réactions chimiques. La planification de l'enchaînement des réactions afin de maximiser l'efficacité de la synthèse (nombre d'étapes, rendement, simplicité des réactions, considérations toxicologiques et environnementales) est la stratégie de synthèse.

On utilise des réactifs qui sont les composés de départ nécessaires aux différentes étapes de la synthèse, et on obtient des produits qui sont les composés chimiques synthétisés [54].

III.1. Préparation des α -aminophosphonates

Un grand nombre de méthodes de préparation de divers composés α -aminophosphonates sont décrites dans la littérature [55].

Dans ce travail, la tentative de synthèse de nouveaux composés phosphoniques est réalisée par phosphorylation de l'acide 2-amino-4-pentanouique (L-leucine), on appliquant la réaction à trois composants [56].

III.2. Réactifs et solvants

Les données principales des réactifs utilisés dans la synthèse sont récapitulées dans le tableau III -1 :

Tableau III-1 : Données principales des réactifs utilisés pour la synthèse.

<i>Produit</i>	<i>Formule</i>	<i>Masse molaire g/mole</i>	<i>Densité g/cm³</i>	<i>Pureté %</i>	<i>Origine</i>
leucine	C ₆ H ₁₃ NO ₃	131.18	/	98%	Fluka
Benzaldéhyde	CH ₂ O	30	1.083	37%	Fluka
Diéthyle phosphite	C ₄ H ₁₁ O ₃ P	138.10	1.073	99%	Fluka
Acide phosphoreux	H ₃ PO ₃	82	1.651	50%	Fluka

Les propriétés physiques des solvants utilisés pour réaliser ce travail sont regroupées dans le tableau III-2 :

Tableau III -2 : Propriétés physiques principales des solvants utilisés

<i>Produit</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Masse molaire g/mole</i>	<i>Densité</i>	<i>Pureté</i>	<i>Origine</i>
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	0.897	99.5%	Fluka
Méthanol	CH ₃ OH	32,04	1.083	99.5%	Fluka
Acétone	CH ₃ COCH ₃	58,081	0.79	98%	Fluka
Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	0.9006	99.4%	Fluka
Tétrahydrofuranne	C ₄ H ₈ O	72.11	0.889	99.5%	Fluka
Toluène	C ₇ H ₈	92.14	0.866	/	Fluka
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84.16	0.778	/	Fluka
Hexane	C ₆ H ₁₄	86.18	0.659	/	Fluka
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,93	1.325	99,5%	VWR

Quatre composants ont été impliqués dans la synthèse: L-leucine, 2-méthoxy benzaldéhyde et diéthyle phosphite ou l'acide phosphoreux.

III.3. Montage de synthèse

Le montage expérimental utilisé dans la synthèse, figure (III-1), est constitué des éléments suivants :

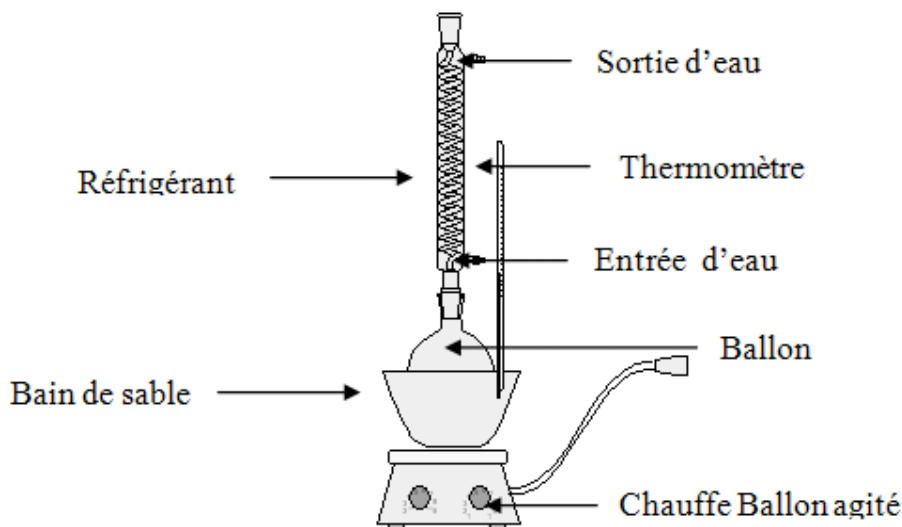


Figure III-1: Montage expérimentale utilisé pour la synthèse.

III.4. Stratégie et procédures suivies pour la synthèse

La stratégie et les procédures appliquées pour la synthèse de l'acide phosphonique, dérivés de L-leucine sont illustrées dans les paragraphes suivants :

III.4.1. Première procédure

Réaction à trois composants effectuée sans catalyseur en deux étapes :

Etape 1 : Synthèse de l'ester phosphonique

Dans un ballon de 25ml on met 1mmol [0.133g] de L-leucine en suite on ajoute 1mmol de diéthyle-phosphite puis on ajoute 1.1mmol [0.123ml, 1.104g] de méthoxybenzaldéhyde goutte à goutte à froid. La synthèse est réalisée à reflux (50C°) pendant 5h, l'évolution du milieu réactionnel est suivie par chromatographie sur couche mince.

On obtient un produit huileux de couleur olivâtre, après lavage par méthanol et évaporation sous vide à l'aide d'un rotavapeur type LABOROTA4000, figure III.2.



Figure III-2 : Montage expérimental utilisé pour l'évaporation des solvants du milieu réactionnel

La séquence réactionnelle est présentée par le schéma III.1 :

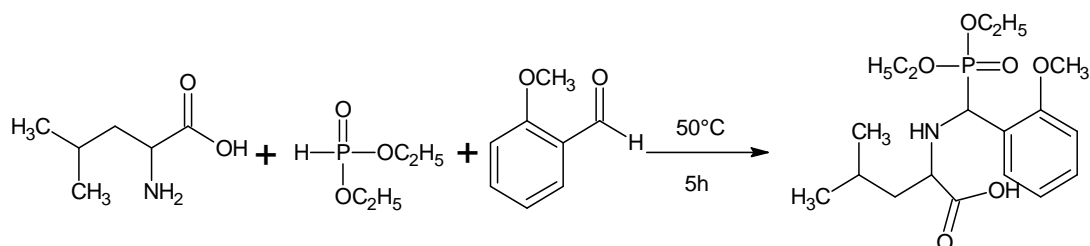


Schéma III-1: La séquence réactionnelle de synthèse d'ester selon la procédure 1.

Étape 2 : L'hydrolyse de l'ester :

L'ester préparé est hydrolysé par l'ajout de l'acide chlorhydrique HCl, le mélange obtenu est chauffé à $T=80^\circ\text{C}$ dans un bain marie. La couleur du mélange devient rose après 18h, avec formation d'un précipité de couleur rouge brique. Ce produit est lavé plusieurs fois avec le méthanol, les solvants sont évaporés sous vide.

L'opération de l'hydrolyse représente par le schéma III.2 :

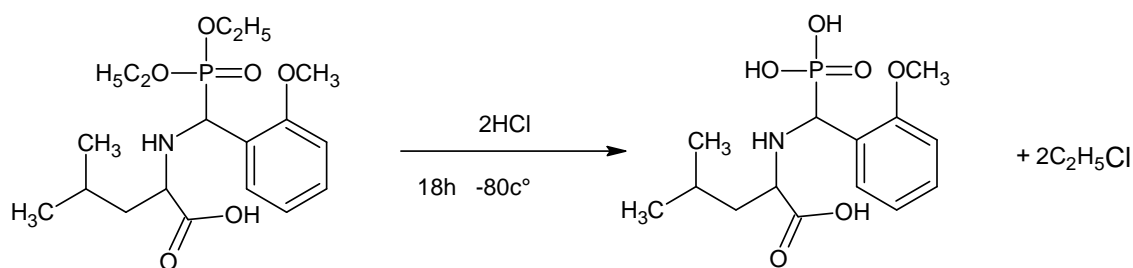


Schéma III.2 : l'hydrolyse de l'ester de phosphonates

III.4.2. Deuxième procédure

On synthétisé une imine entre le benzaldéhyde et L-leucine en suite on fait le griffage des groupements phosphonique sur l'imine obtenue.

Etape 1 : synthèse de l'imine

1mmol [0.133g] de leucine est solubilisé dans 75ml de méthanol, à cette solution on ajoute 1mmol [0.123ml, 1.104g] de méthoxy-benzaldéhyde à reflux 60°C, sous agitation pendant 5h,. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince, le mélange réactionnel final obtenu est un liquide huileux. Après lavage plusieurs fois avec le méthanol et évaporation sous vide, on obtient une pâte gélatineuse correspondant à l'imine attendi, sa pureté est contrôlée par la CCM.

Etape2 : Phosphonylation de l'imine obtenue:

A 1mmol de l'imine synthétisé on ajoute 1mmol [0.13ml] d'acide phosphoreux dans les mêmes conditions de synthèse citée précédemment, on obtient un produit huileux .Après lavage avec le méthanol et l'évaporation des solvants en trouve un précipité de couleur proche de rouge brique identique à celui de l'acide synthétisé par première procédure.

La séquence réactionnelle qui convient à cette procédure de synthèse est représentée par le schéma (III-3).

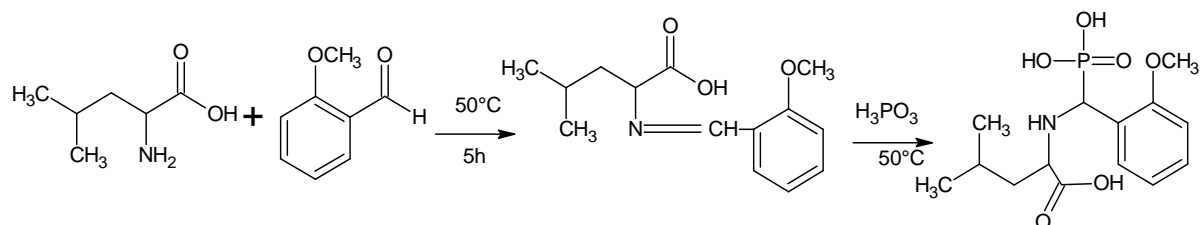


Schéma III.3 : La séquence réactionnelle de synthèse de l'imine et de l'acide selon la procédure 2.

III.4.3. Troisième procédure

Dans cette procédure on utilise une solution de FeCl₃ dans le THF comme catalyseur pour faciliter la réaction de l'aldéhyde, l'acide aminé et le phosphite pour obtenir le composé α-aminophosphonate fixé comme objectif de synthèse, c'est la réaction à trois composants décrite par MANISH [57].

On signale que l'ester obtenu en présence du catalyseur n'a pas été hydrolysé pour l'obtention de l'acide correspondant car ce dernier a été synthétisé directement avec l'acide phosphoreux utilisé à la place de diéthyle phosphite

Le FeCl₃ est un catalyseur potentiel utilisé dans plusieurs transformations organiques [58], sa solution dans le THF est de couleur jaune vâtre et peut être conservé pour une durée raisonnable.

III.4.3.1. Préparation du catalyseur

1mmol [3,64 mg] de chlorure de fer FeCl₃.6H₂O est ajouté à 1 ml de tétrahydrofuranne (THF), le mélange est agité jusqu'à la dissolution totale de chlorure de fer.

III.4.3.2. Synthèse de l'ester

Dans un ballon muni d'un agitateur, on met 2 mmol [0.266 g] de L-leucine, ensuite on ajoute 2.2 mmol [0.286ml] de diéthyle phosphite ensuite 2.2 mmol [0.246ml] de 2-méthoxybenzaldéhyde. A cette solution, on ajoute 1ml de la solution du catalyseur préparée.

Le mélange est agité magnétiquement à 60°C pendant 17 h, l'évolution de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince CCM. A l'aide des plaques de gel de silice et un éluant composé de l'Acétate d'éthyle /Méthanol de rapport 9.7/0.3 (v/v).

Le mélange réactionnel est traité sur une colonne chromatographique de gel de silice, le produit obtenu est un liquide huileux couleur olivâtre, il est lavé plusieurs fois par l'acétate d'éthyle.

Ce liquide rassemble à celui obtenu par la procédure I.

La séquence réactionnelle correspondante à cette procédure est présentée par le schéma III.4

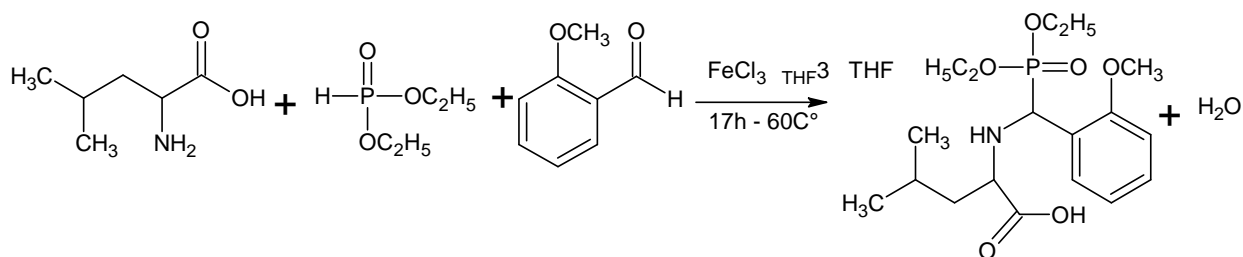


Schéma III.4 : La séquence réactionnelle de synthèse de l'ester en présence du catalyseur FeCl₃, THF.

III.4.3.3. Synthèse directe de l'acide α -aminophosphonique

Dans un ballon de 25 ml, on mélange 1 mmol (0.133g) de leucine, 1.0 mmol (0.29g) d'acide phosphoreux, 1 mmol (0.123ml) de 2-méthoxybenzaldéhyde, et 1 ml du catalyseur respectivement.

Le mélange est agité magnétiquement à reflux (environ 60°C), l'évolution de la réaction est suivie par CCM pendant 48h à la fin de la réaction on obtient un produit gélatineux, rouge brique. Ce produit est lavé plusieurs fois avec acétate d'éthyle et évaporé sous vide.

L'élution de ce produit nécessite l'utilisation d'un éluant très polaire ce qui reflète sa nature de polarité forte.

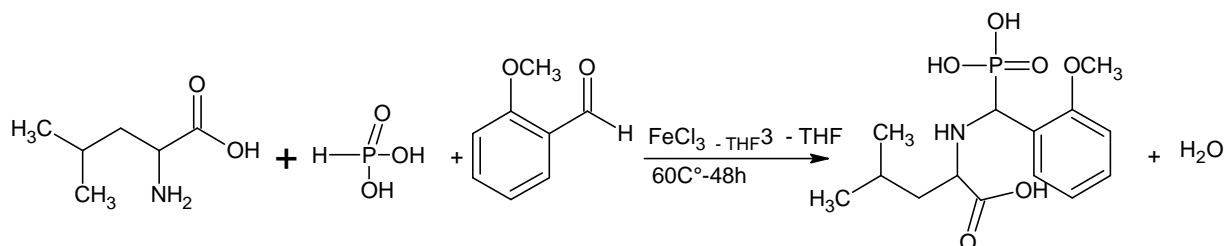


Schéma III-5: La séquence réactionnelle de synthèse de l'acide en présence d'un catalyseur.

On déduit que observe que les produits resules d'application de trois procédures sont ont le même couleur ce qui permet de déduire que sont identiques

III.5. Caractérisations physicochimiques

III.5.1. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM

Pour le développement des chromatogrammes et la mise au point du système d'élution optimal, on a effectué plusieurs essais de chromatographie sur couche mince, on changeant soit le rapport volume/ volume du solvant soit la nature des solvants constituant le mélange d'élution.

Détermination des R_f :

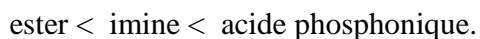
Les couples adsorbant / éluant choisi est constitué d'une plaque CCM de gel de silice comme adsorbant. D'une part et une seri d'éluent de composition suivent.

Éluent 1 : Méthanol/ Toluène de rapport 2/8 (v/v).qui caractérise l'ester par $R_{f\text{ ester}} = 0.62$ et l'amine par $R_{f\text{ imine}} = 0.52$.

Éluent2 : Méthanol/Acétate d'éthyle de rapport 0.3/9.7 (v/v).qui caractérise l'ester par $R_{f\text{ ester}} = 0.4$.

Éluent3: Méthanol/Acétate d'éthyle de rapport 5/5 (v/v) qui caractérise l'acide $R_{f\text{ acide}} = 0.4$.

Selon les R_f et la composition des éluant on trouve que les composés synthétisé sont clases dans l'ordre de polarité croissant suivant:



III.5.2. Séparation et purification des produits sur colonne chromatographique

Les composé obtenus sont purifiés sur flashe ou sur colonne chromatographique de gel de silice préparée par voie humide dans le toluène ou dans l'acétate.

L'adsorbant est tassé en tapotant sur les parois de la colonne, après chaque ajout, on ouvre le robinet pour laisser s'écouler l'éluant jusqu'à ce que le niveau de ce dernier soit de 1 à 2 mm environ au-dessus de la surface de l'adsorbant nivelé à l'horizontale.

On dépose quelques gouttes du mélange à séparer à l'aide d'une micropipette, introduite au voisinage de la surface de l'adsorbant, ensuite on met au-dessus un tampon de coton et une couche mince de sable traité pour éviter la diffusion du soluté dans l'éluant.

On fera écouler ensuite, l'éluant on commençant par le solvant moins polaire dans notre système et on augmente graduellement la polarité d'éluant par l'ajout de méthanol, figure III.3

L'image de la figure III-3 illustre l'opération de séparation sur colonne chromatographique.



Figure III.3 : Image de séparation et purification des produits synthétisés sur colonne chromatographique.

III.5.3. Solubilité

Après séparation et purification des produits synthétisés on a effectué des tests qualitatifs de solubilité dans les solvants disponibles, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-3 :

Tableau III-3 : Solubilité de l'acide préparé

Solvant	Acétonitril	éthanol	eau	méthanol	toluène	Acétate d'éthyle
Solubilité	PS	S	S	S	IS	IS

PS : peu soluble, S : soluble, IS : insoluble.

Cette étude montre que l'acide est soluble dans l'eau, ceci offre sont utilisation dans des applications quotidiennes.

Dans la plus part des solvants usuels (Ether diéthylique, cyclohexane, Dichloro- méthane et l' hexane) l'acide est insoluble à froid.

Tous les produits sont solubles dans les mélanges: méthanol-toluène, et méthanol-acétates d'éthyle.

III.5.4.Caractérisations spectroscopiques

Dans le but de confirmer l'obtention des produits visés par les différentes procédures de synthèse exploités dans ce travail, on a appliqué la méthode spectrophotométrique UV-vis et la spectroscopie IR pour la mise en évidence des propriétés spectrales de différents composés.

III.5.4.1. Spectrophotométrie UV-vis

Les composés ont été solubilisés dans le méthanol, les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type JASCO V-650 dans le domaine UV-vis allant de 200 à 800 nm. On utilisant des cuves en quartz de trajet optique $l=1\text{cm}$.

Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés par les spectres des figures III-4, 5 et 6.

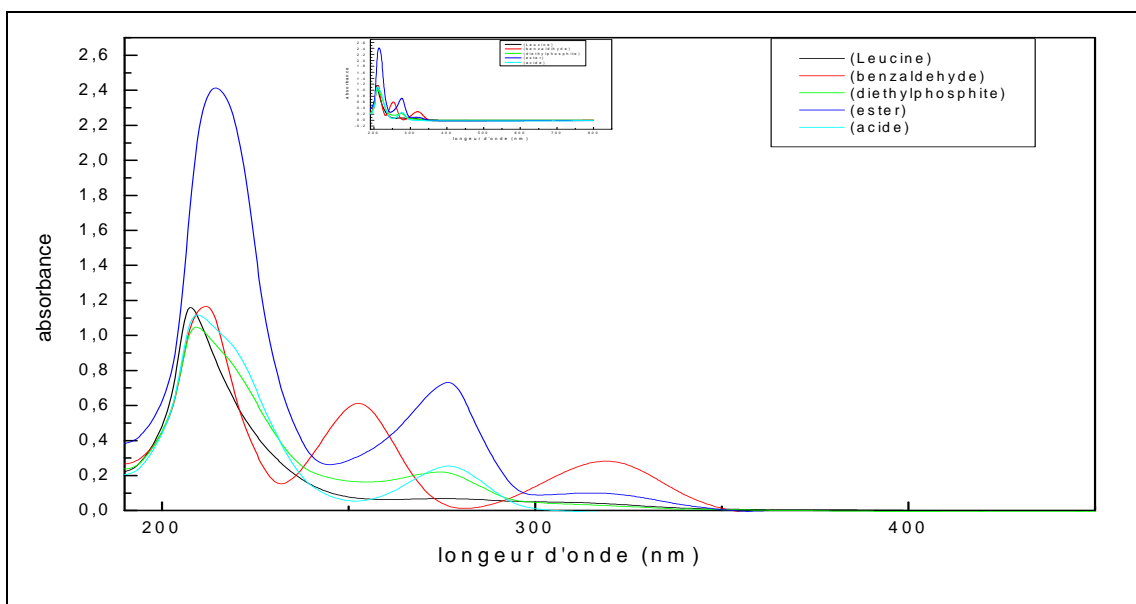


Figure III-4 : Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de l'acide obtenu par la procédure 1 en milieu méthanol.

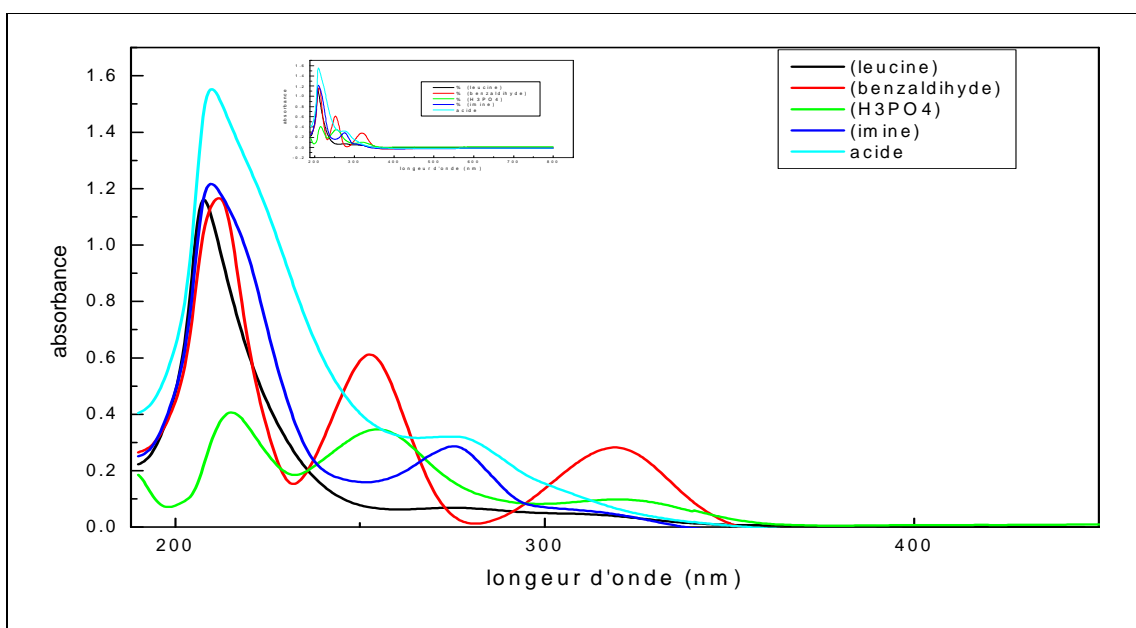
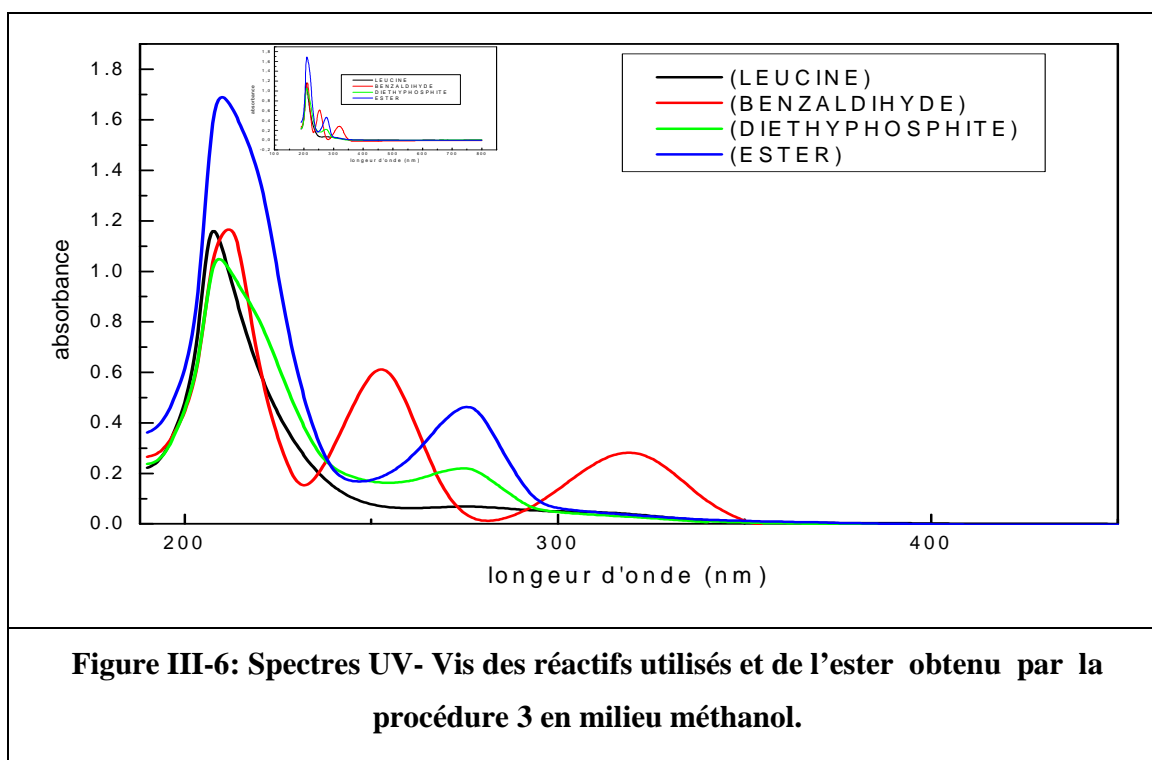


Figure III-5 : Spectres UV- Vis des réactifs utilisés et de l'acide obtenu par la procédure 2 en milieu méthanol.



Les valeurs des principaux paramètres des bandes caractéristiques des spectres UV-Vis des composés étudiés sont regroupées dans le tableau (III-4).

Tableau III.4 : Bandes d'absorption UV-vis caractéristiques de la molécule de base et des produits synthétisés.

<i>Produits</i>	<i>Bandes d'absorption λ_{max} (nm)</i>		
L-leucine	206	213	313
Benzaldéhyde	213	251	320
Diéthyle-phosphite	208	274	-
Imine	209	276	314
Ester	215	276	320
acide	210	278	-

L'interprétation des spectres de la figure et la comparaison des bandes caractéristiques des produits montre que :

-Leucine :

Le spectre de la molécule de base leucine est caractérisée par trois bandes d'absorption dans le domaine de l'UV-Vis :

- ❖ Une bande très intense située à $\lambda_{\max 1} = 206 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande d'intensité faible située à $\lambda_{\max 2} = 213 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande d'intensité faible située à $\lambda_{\max 3} = 313 \text{ nm}$.

-Benzaldehyde :

Le substituant 2-méthoxy benzaldéhyde est caractérisé par trois bandes d'absorption dans le domaine de l'UV-Vis :

- ❖ Une bande très intense située à $\lambda_{\max 1} = 213 \text{ nm}$.
- ❖ Une deuxième bande à $\lambda_{\max 2} = 251 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande principale d'intensité à $\lambda_{\max 3} = 320 \text{ nm}$.

L'apparition de ces bandes est attribué aux transitions électroniques $\pi - \pi^*$ et $n - \pi^*$ du noyau aromatique du benzaldéhyde .

-Diethylphosphite :

Le substituant diéthylphosphite est caractérisé par deux bandes d'absorption dans le domaine de l'UV-Vis situées à $\lambda_{\max 1} = 208 \text{ nm}$ et à $\lambda_{\max 2} = 274 \text{ nm}$.

-Ester :

L'ester synthétisé présente trois bandes d'absorption bien définie :

- ❖ Une bande d'intensité forte à $\lambda_{\max 1} = 215 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande d'intensité moyenne observé à $\lambda_{\max 2} = 276 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande à $\lambda_{\max 3} = 320 \text{ nm}$.

-Acide :

L'acide synthétisé présente seulement deux bandes d'absorption bien définies :

- ❖ Une bande très intense à $\lambda_{\max 1} = 210 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande d'intensité à $\lambda_{\max 2} = 278 \text{ nm}$.

-Imine :

L'imine synthétisé présente trois bandes d'absorption bien définie :

- ❖ Une bande très intense à $\lambda_{\max 1} = 209 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande d'intensité moyenne observé à $\lambda_{\max 2} = 276 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande d'intensité faible à $\lambda_{\max 3} = 314 \text{ nm}$.

On constate selon les spectres et le tableau des bandes d'absorption que :

-Les produits étudiés n'ont aucune propriété absorbante dans le domaine du visible (400-800nm).

-La disparition des bandes caractéristiques de benzaldéhyde situées à $\lambda_{\max 1} = 212 \text{ nm}$, $\lambda_{\max 2} = 253 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max 3} = 321 \text{ nm}$.

-L'apparition de nouvelles bandes sur les spectres des phosphonates synthétisés bien différentes de celles de Leucine et de Benzaldéhyde.

-Les spectres des phosphonates synthétisés rassemblent à celui de diéthyl- phosphite avec un déplacement bathochrome de bandes caractéristiques des produits synthétisés. Ce qui convient à l'augmentation de la masse moléculaire des produits obtenus et au griffage de nouveaux substituants sur les molécules de départ.

-L'allure des spectres des produits synthétisés et celles des réactifs sont différentes, ces observations confirme l'obtention des produits différents par rapport aux réactifs.

III.5.4.2. Spectroscopie infrarouge IR

Les produits synthétisés ont été analysés par la spectroscopie IR et comparés avec les réactifs utilisés, les résultats obtenus sont présentés par les figures (III-7, III-8, III-9, III-10 et III-11).

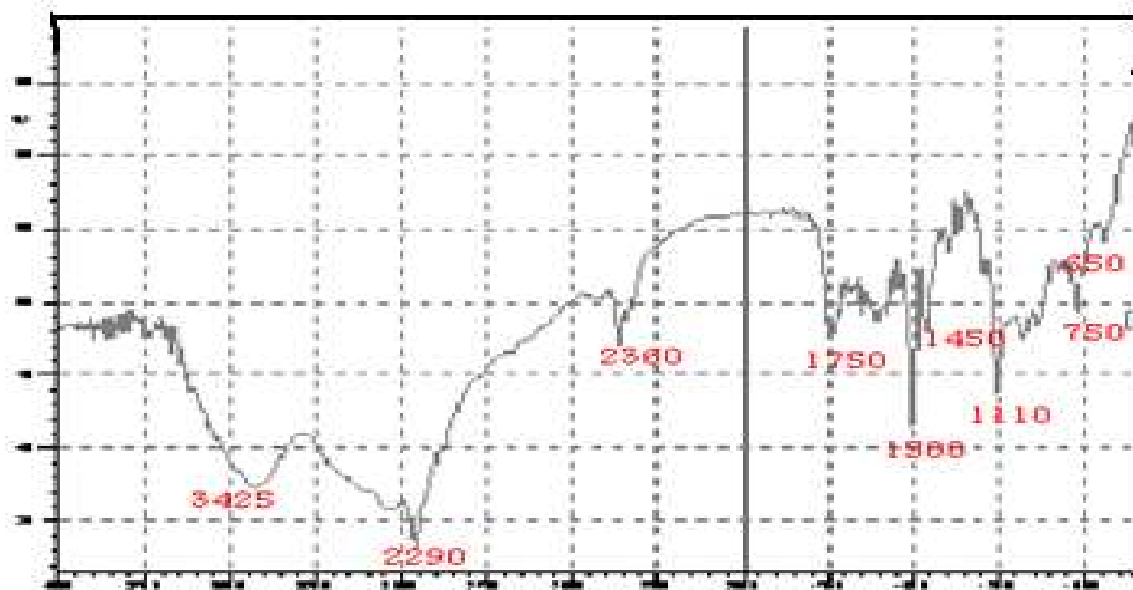


Figure III- 7 : Spectre IR de la molécule de base (Leucine)

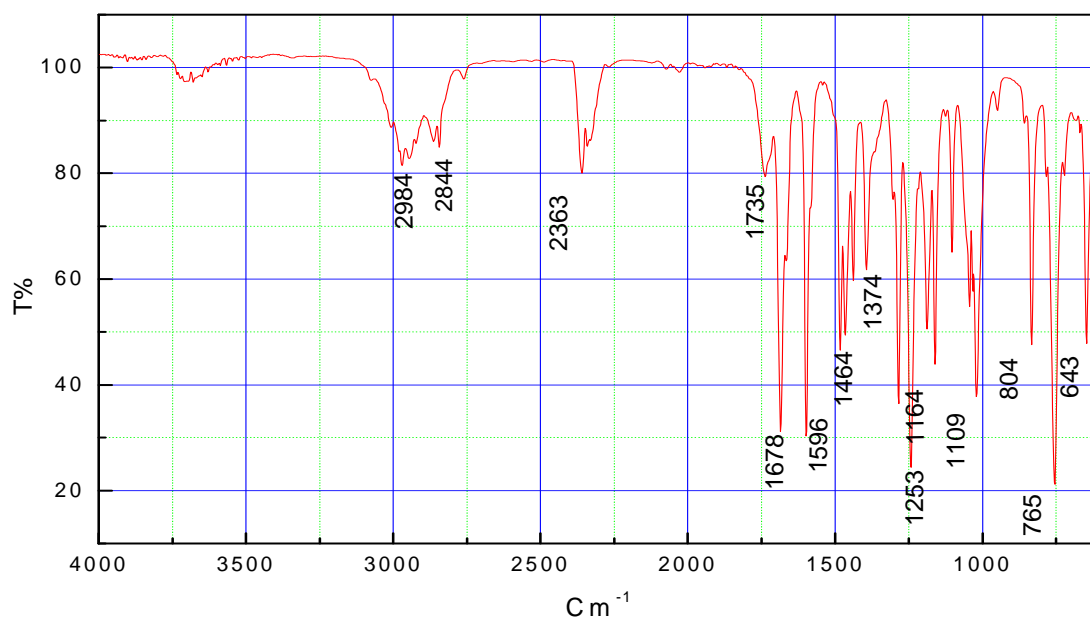


Figure III- 8 : Spectre IR de 2-méthoxy-benzaldehyde

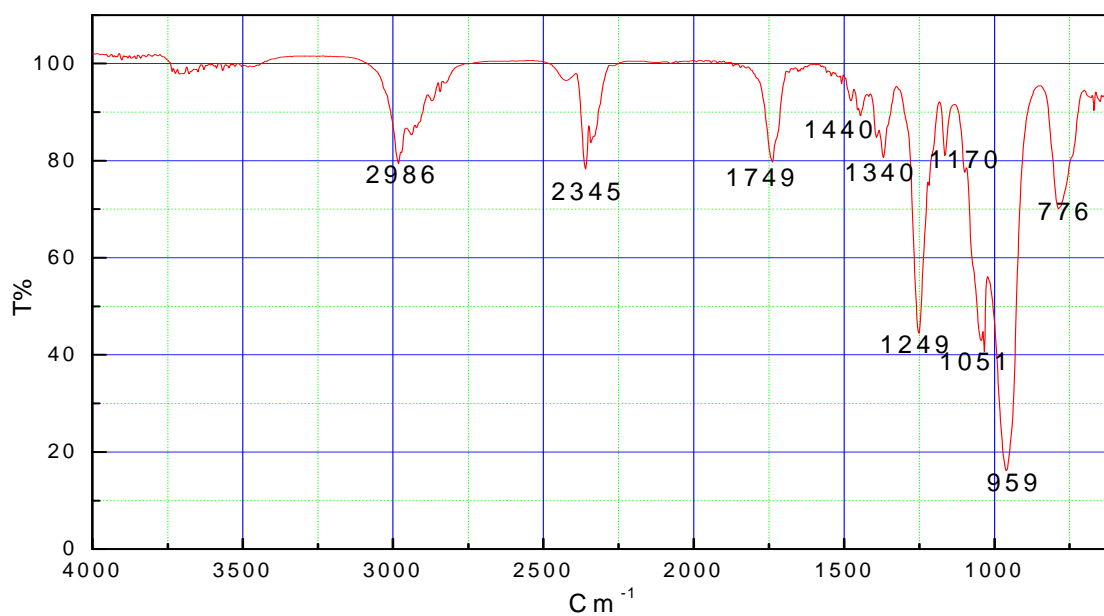


Figure III- 9 : Spectre IR de diéthyl- phosphite

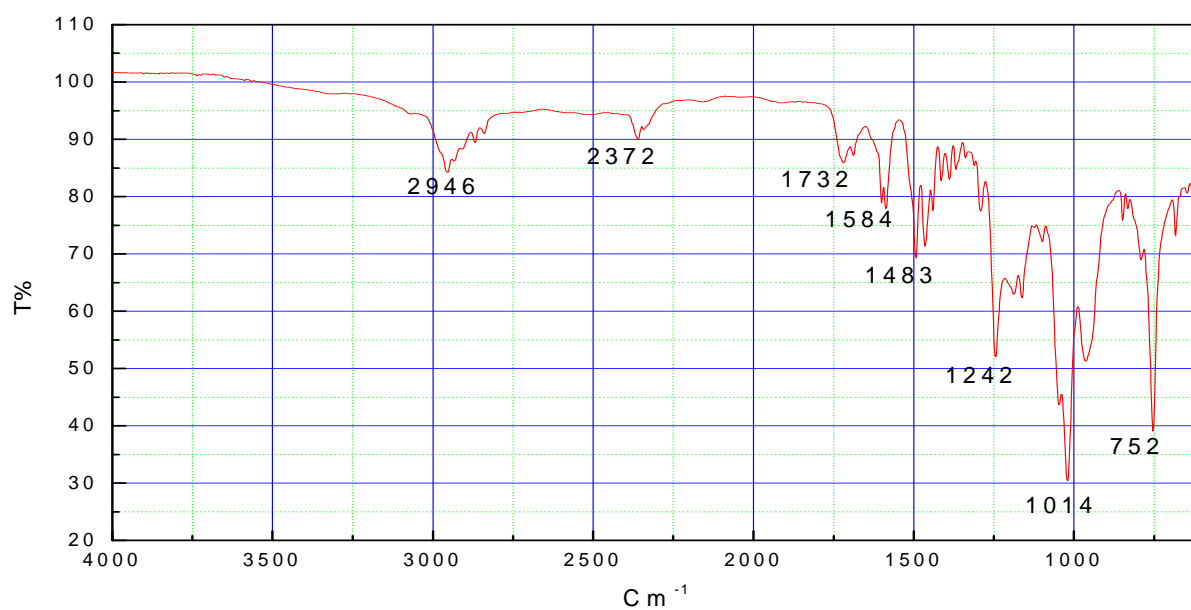


Figure III- 10 : Spectre IR de l'ester synthétisé

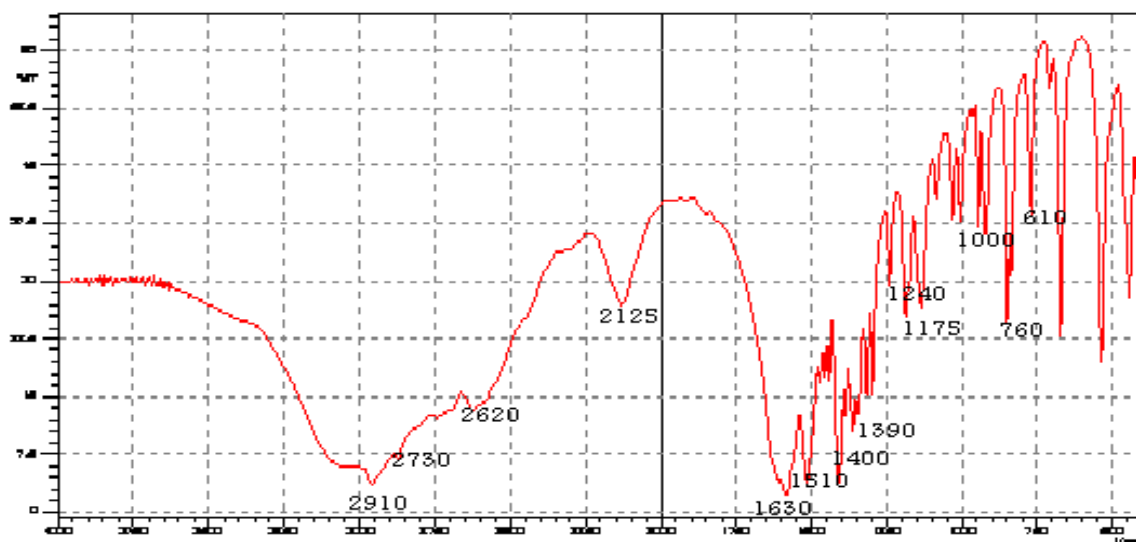


Figure III-11 : Spectre IR de l'acide synthétisé

Les valeurs des fréquences exprimées en $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), des groupements fonctionnels sont regroupés dans le tableau (III-5).

Tableau III-5 : Fréquences des groupements fonctionnels exprimées en $\bar{\nu}$ (cm^{-1}).

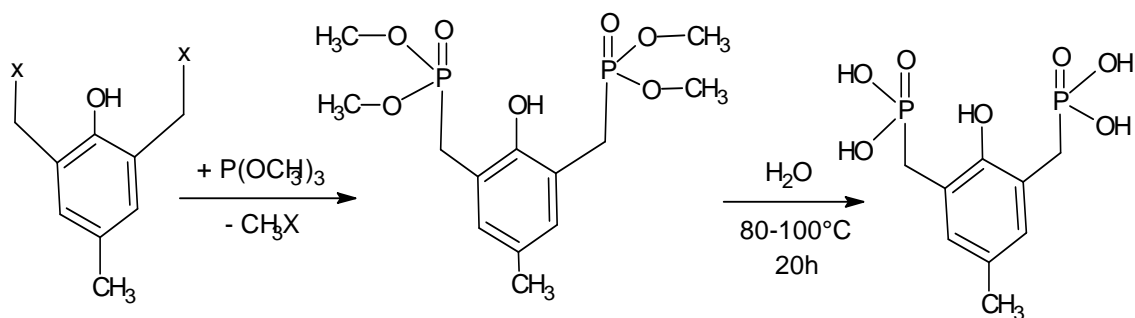
Leucine	2-méthoxy-benzaldehyde	Diéthyl-phosphite	Ester	Acide
3425 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-OH}}$	2984 cm^{-1} 2844 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$	2986 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$	2946 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$	Band patate large 3100-2900 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-OH}}$
2620 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$	2000-1660 cm^{-1} C-H aromatique	1749 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-P=O}}$	2000-1660 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$ aromatique	2730 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-N-CH}_2}$
1750 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$	1678 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$	1440 cm^{-1} 1340 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{CH}_2\text{-F}}$	1732 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$	2125 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C=C}}$
1500 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-NH}}$	1596 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C=C}}$	1290 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-P=O}}$	1584 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C=C}}$	2000-1600 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$ aromatique
1450 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}_2}$	1464 cm^{-1} 1374 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH(CH}_3)}$	1170 cm^{-1} 1051 cm^{-1} 959 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-P-O-C}}$	1483 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-NH}}$	1630 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C=O}}$
1100 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$	1253 cm^{-1} 1164 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$ de-C-O-C	776 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$	1242 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-P=O}}$	1510 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-NH}}$
750 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$	1109 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C-O}}$		1014 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-P-O-C}}$	1400-1390 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}_2\text{-F}}$
699 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-C-C}}$	765 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$		752 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-CH}}$	1240 cm^{-1} 1175 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-P=O}}$
				1000 cm^{-1} $\bar{\nu}_{\text{-P-O-H}}$

III.6. Synthèse de l'acide 4-méthylphénol 2,6-(diméthylphosphonique) AMPDMP

L'identification des dérivés phosphonates de L-Leucine synthétisés dans ce travail est insuffisante vu le manque de l'RMN, la spectroscopie de masse et la microanalyse, pour cette raison on a fait recours pour les applications complexométriques et électrochimiques à une molécule acide phosphonique de structure connue et de caractères bien déterminés.

(4-méthyl phénol)-2,6-(diméthylphosphonique) synthétisé selon la procédure décrite dans les travaux de V.VOGT [60] et S.CHAFAA [61]- [62].

La séquence réactionnelle de synthèse est présentée par le schéma III-6 :



X= -Br, -OH

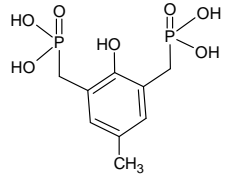
Schéma III.6 : Etapes de synthèse du ligand 4-méthylphénol-2,6-(diméthylphosphonique).

Le rendement global de la phosphonylation et de l'hydrolyse des esters phosphoniques intermédiaires se situe entre 40 et 80%. L'ortho-halogénométhylphénol ou l'ortho hydroxyméthylphénol est mélangé avec un léger excès de triméthylphosphite à température ambiante; spontanément ou par très léger chauffage, une vive réaction démarre avec formation de bromure de méthyle ou de méthanol respectivement. Cette réaction s'achève au bout de quelques minutes. Dans la plupart des cas le produit de la réaction cristallise spontanément par refroidissement; sinon les constituants volatils sont éliminés par chauffage sous vide à 50°C et la cristallisation est obtenue par refroidissement, au réfrigérateur et addition d'éther. Les cristaux bruts sont purifiés par recristallisation dans l'acétate d'éthyle. Parfois la cristallisation échoue surtout si deux groupements alkyles sont présents sur le cycle benzénique.

Les esters intermédiaires sont facilement hydrolysés par l'eau ou un mélange eau-méthanol. L'addition d'acide minéral pour catalyser la réaction n'est pas nécessaire. Le groupement OH de phénol agit en tant que l'ester de l'acide salicylique.

Les propriétés principales de cette molécule sont regroupées dans le tableau (III-6)

Tableau III-6 : Principales caractéristiques du ligand AMPDMP.

<i>Formule brute</i>	<i>Structure</i>	<i>M (g/mol)</i>	<i>Etat physique</i>	<i>Couleur</i>	<i>Acidité</i>
$C_9H_{14}O_7P_2$		296.150	Solide	blanc	$pH = -\log 2 \cdot 10^{-2} = 2,6$

III.6.1. Etude spectrophotométrique de la complexation des cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+}

Les spectres UV-Vis de la molécule AMPDMP enregistrés en milieu aqueux, en absence et en présence des cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} , figure (III-12, III-13 et III-14).

L'affinité du ligand AMPDMP a formé des complexes avec les cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} est étudiée en milieu aqueux à des concentrations massiques identiques par la spectrophotométrie UV-Vis et à des rapports variables dans le but de la mise au point des λ_{max} des bandes d'absorption, et des coefficients d'extinction molaire ϵ_{max} de différents systèmes, ces grandeurs caractérisent les molécules possédants des propriétés absorbantes des radiations UV-Vis.

Les spectres caractéristiques de différents systèmes sont portés sur les figures (III-12, III-13 et III-14).

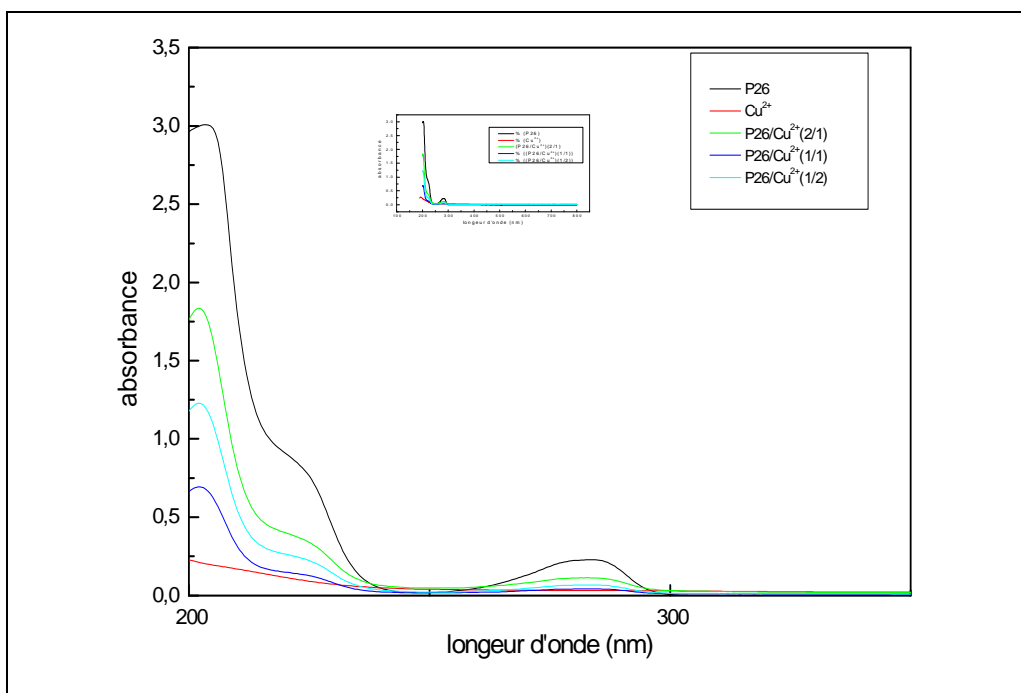


Figure III-12 : spectres UV- VIS des mélanges (AMPDMP/ Cu²⁺) de rapport, molaire (2/1), (1/1) et (1/2)

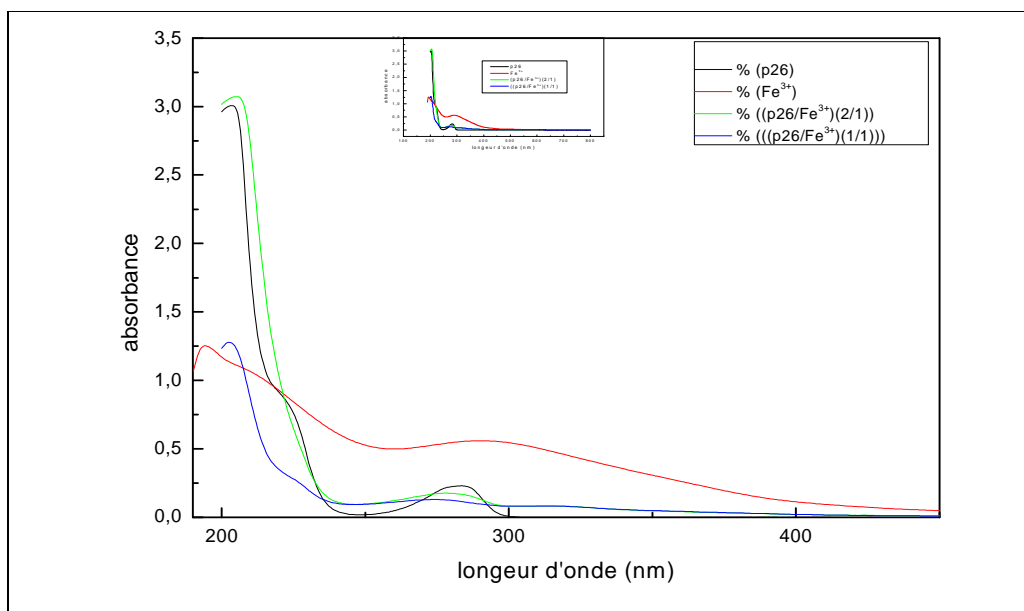
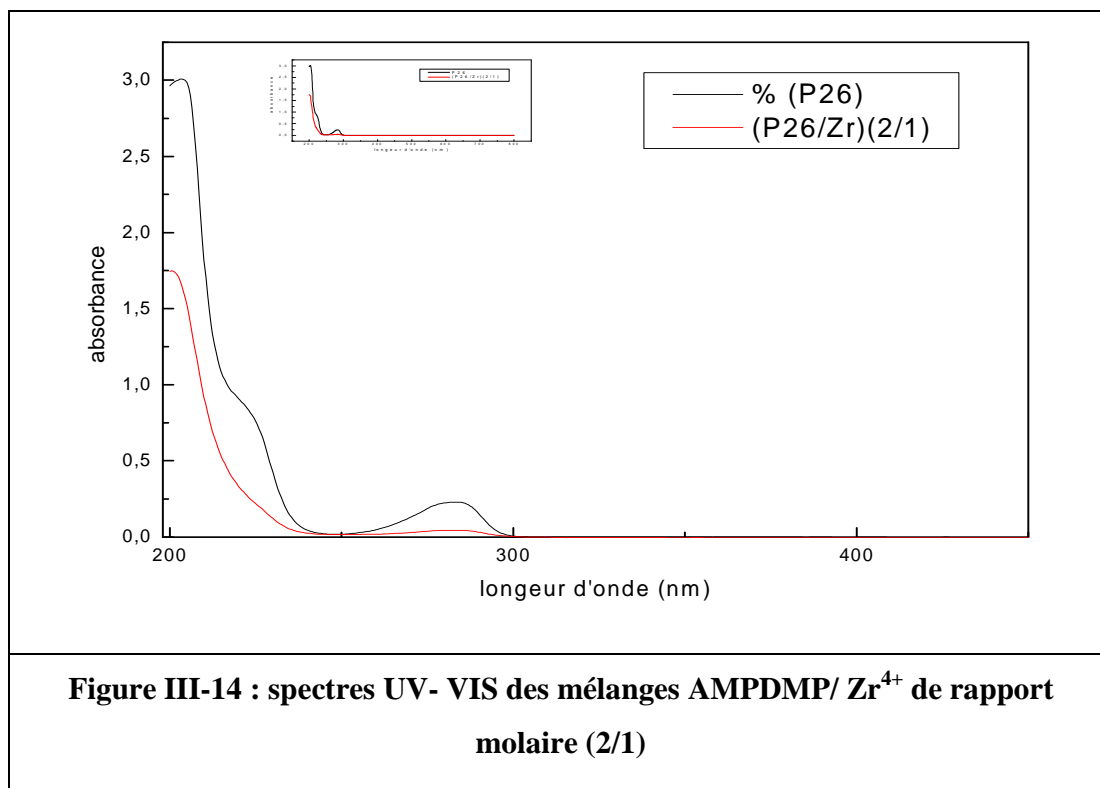


Figure III-13 : spectres UV- VIS des mélanges AMPDMP/ Fe³⁺ de rapport, molaire (2/1) et (1/1)



L'interprétation des spectres dans le domaine UV-Vis et la comparaison des bandes caractéristiques des systèmes étudiés montrent que :

Le spectre de ligand **AMPDMP** porté sur la figure (III-10) avec ceux des complexes de Cu^{2+} est caractérisé par deux bandes d'absorption:

- ❖ Une bande très intense située à $\lambda_{\text{max1}} = 225 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande d'intensité moyenne située à $\lambda_{\text{max1}} = 283 \text{ nm}$.

Les spectres des mélanges (**AMPDMP/ Cu^{2+}**) de rapports (2/1), (1/1) et (1/2) figure (III-12) sont caractérisés par trois bandes d'absorption identiques :

- ❖ Une bande très intense située à $\lambda_{\text{max1}} = 202 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande d'intensité moyenne située à $\lambda_{\text{max1}} = 225 \text{ nm}$.
- ❖ Une bande d'intensité moyenne située à $\lambda_{\text{max1}} = 283 \text{ nm}$.

Les spectres des mélanges (**AMPDMP/ Fe^{3+}**) de rapport (2/1) sont caractérisés par trois bandes d'absorption dans le domaine de l'UV-Vis :

- ❖ Une bande très intense située à λ_{max} =205nm.
- ❖ Une bande d'intensité moyenne située à λ_{max} =216nm.
- ❖ Une bande très intensité située à λ_{max} =283nm.

Le spectre du mélange (AMPDMP/ Fe^{3+}) de rapport (1/1) figure (III-13) est caractérisé par trois bandes:

- ❖ Une bande très intense située à λ_{max} =202nm.
- ❖ Une bande d'intensité moyenne située à λ_{max} =276nm.
- ❖ Une bande d'intensité faible située à λ_{max} =316nm.

Le spectre du mélange (AMPDMP/ Zr^{4+}) de rapport molaire (2/1) figure (III-14) est caractérisé par deux bandes:

- ❖ Une bande très intense située à λ_{max} =204nm.
- ❖ Une bande d'intensité faible située à λ_{max} =283nm.

Tableau III-7 : Bandes d'absorption UV-Vis caractéristiques de la molécule du AMPDMP en absence et en présence des cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} à pH initial.

Produit	Bandes d'absorption λ_{max} (nm)						
AMPDMP	-	-	-	225	-	283	-
AMPDMP/ Cu^{2+} (2/1)	202	-		225	-	283	-
AMPDMP/ Cu^{2+} (1/1)	202	-	-	225	-	283	-
AMPDMP/ Cu^{2+} (1/2)	202	-	-	225	-	283	-
AMPDMP/ Fe^{3+} (2/1)	-	-	205	-	-	283	316
AMPDMP/ Fe^{3+} (1/1)	202	-	-	-	276	-	316
AMPDMP/ Zr^{4+} (2/1)	-	204	-	-	-	283	-

On constate selon les figures (III-12, III-13 et III-14), que les mélanges de l'AMPDMP avec le Cu^{2+} et le Zr^{4+} sont caractérisés par des bandes d'absorption principales identiques a celle

du ligand, tableau (III-7) mais d'intensités d'absorptions maximales différentes, ce qui correspond aux coefficients spécifique différents, d'après la loi de BEER-LAMBERT.

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \text{ ou } \varepsilon = A / C \cdot l$$

A: absorption

ε : coefficient spécifique ou molaire.

C : concertation massique (g/l) ou molaire (mol/l)

l : trajet optique exprimé en cm.

On note que la disparition de la bande d'énergie élevé sur le spectre de Zr^{+4} .

L'effet que l'absorption augmente malgré que la concentration massique soit maintenue constante, indique un changement de structure et de masse molaire. Ce changement hyperchrome ou hypochrome s'interprète par l'apparition ou la disparition des groupements auxochrome c'est la structure des molécules obtenues, ce qui convient à la formation des complexes de Cu^{2+} et de Zr^{+4} en milieu aqueux.

Sur le spectre du système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport massique identique on constate la disparition de la bande de $\lambda_{max} = 225nm$ et l'apparition d'une bande nouvelle à $\lambda_{max} = 316 nm$, alors que sur le spectre de rapport molaire (2/1) on observe l'apparition d'une bande d'énergie plus élevé ($\lambda_{max} = 276 nm$) et une bande d'énergie plus faible ($\lambda_{max} = 316 nm$).

Ces phénomènes indiquent la formation des complexes de Fe^{3+} avec le ligand AMPDMP en milieu aqueux.

Notons enfin que l'homogénéité des solutions étudiées est vérifiée à concentrations molaires égales à $10^{-4} mol/l$.

II.7. Conclusion

Nous avons synthétisé et séparé trois nouveaux composés l'imine de leucine, l'ester phosphonique dérivé de Leucine et également un acide phosphonique dérivé de Leucine d'une part et d'autre part on a démontré la formation des complexes métalliques des cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} en solution aqueuse avec le ligand AMPDMP de différents rapports.

Les produits synthétisés et les complexes formés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques disponibles à savoir l'UV-Vis et IR.

CHAPITRE IV

Etude

Electrochimique.

Etude électrochimique

Dans ce chapitre nous allons étudier le comportement électrochimique de l'acide 4- méthyl-phénol 2,6-diméthylphosphonique (AMPDMP) et de ses complexes de cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} , par voltampérométrie cyclique, sous l'influence des différents paramètres : balayage successif, vitesse de balayage et valeur de pH.

Le choix de ces éléments repose sur l'intérêt particulier de leurs complexes qui trouvent des applications multiples telles que la récupération des métaux lourds, la protection de l'environnement et l'industrie pharmacologique.

Les systèmes étudiés sont :

1-Système du ligand seul à $C_L=10^{-3}$ mol/l.

2-Système du cation seul $C_M=10^{-3}$ mol/l.

3-Système du mélange équimolaire $C_L= C_M=10^{-3}$ mol/l.

4-Système du mélange de rapport molaire (2/1) $C_L=2.10^{-3}$ mol/l, $C_M=10^{-3}$ mol/l.

5-Système du mélange de rapport molaire (1/2) $C_L=10^{-3}$ mol/l, $C_M=2.10^{-3}$ mol/l.

IV.1. Appareillage

IV.1.1. Système de mesures

L'enregistrement des courbes intensités –potentiel est effectué par le système de mesures VOLTALAB 32, figure (IV-1), comprenant :

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

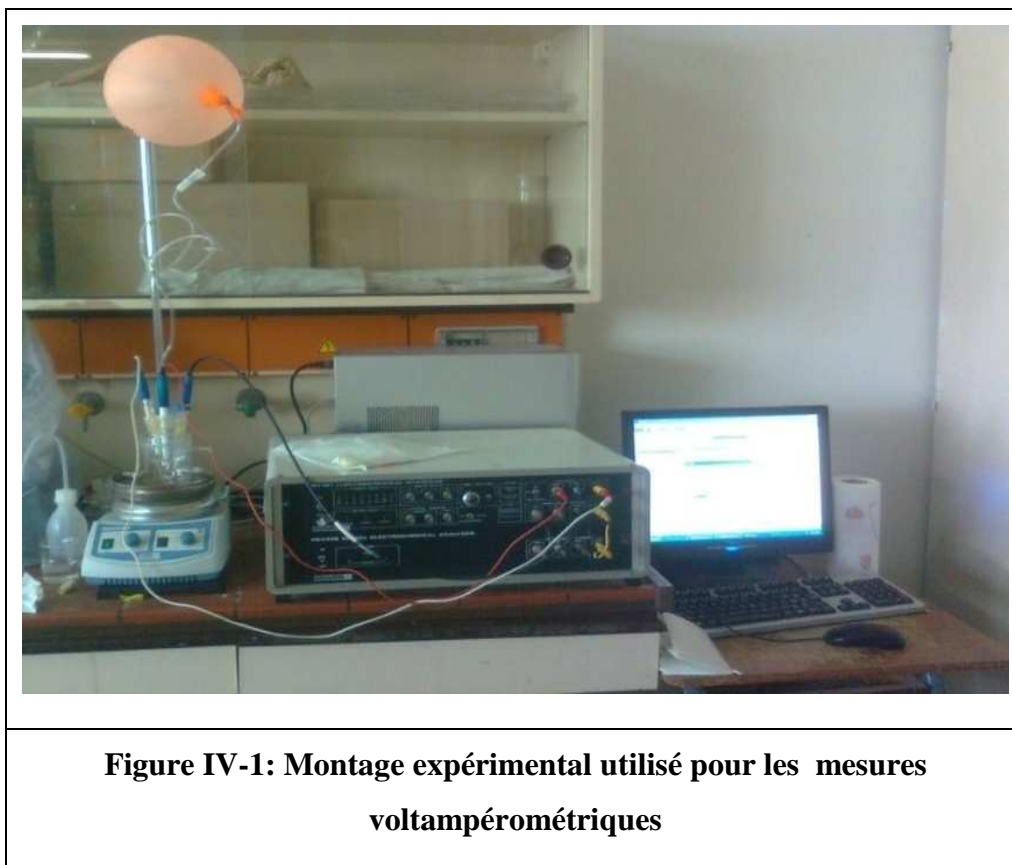


Figure IV-1: Montage expérimental utilisé pour les mesures voltampérométriques

IV.1.2. Cellule électrochimique

Les mesures ont été prises dans une cellule électrochimique en verre à double paroi de 50 ml, sous une atmosphère inerte assurée par l'azote. Cette cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes et deux capillaires de dégazage :

- E_T : Electrode de travail (disque de platine, diamètre $d=1\text{ mm}$) ;
- E_{aux} : Contre électrode (auxiliaire, fil de platine) ;
- $E_{Réf}$: Electrode au calomel saturé (ECS), (Hg/HgCl_2) saturée en KCl ;
- Un capillaire de dégazage ;
- Un pH mètre ;
- Un barreau magnétique ;

L'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide du papier émeri de faible granulométrie. Elle est ensuite rincée avec l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séché avec du papier Josef, avant et après chaque manipulation.

IV.2. Préparation des solutions

IV.2.1. Choix du solvant et d'électrolyte support

Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité.

Puisque les produits étudiés sont solubles dans l'eau, nous avons choisi (H₂O) comme solvant qui répond à la plupart des applications quotidiennes.

L'électrolyte support est un sel ajouté en grande quantité dans une solution pour rendre négligeable le courant de migration des espèces électroactives étudiées. Il permet de maintenir la force ionique I constante ce qui rend pratiquement constantes les coefficients d'activité f_i des espèces participantes à la réaction de l'espèce électroactive et rend par conséquent sa participation au courant de migration négligeable. La force ionique est calculée selon la loi de HÜCKEL-DEBAY suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

C_i et Z_i sont respectivement la concentration et la charge de l'ion [63].

L'électrolyte support LiClO₄ est choisi pour maintenir la force ionique constante à $I = 0.1$ mol/l.

IV.2.2. Solutions mères

IV.2.2.1. Solution de LiClO₄

Les perchlorates de lithium ont été recristallisés dans l'eau, la solution mère de l'électrolyte support est préparée par solubilisation d'une quantité adéquate de perchlorate de lithium LiClO₄ recristallisé, le titre de la solution préparée est 0.5 mol/l.

IV.2.2.2. Solution du ligand

La solution mère du ligand est préparée par solubilisation d'une quantité dans 25ml d'eau distillée, on obtient une solution transparente de concentration $C = 10^{-2}$ mol/l.

IV.2.2.3. Solution des cations de Cu²⁺

La solution mère des cations Cu(II) est préparée par solubilisation d'une quantité d'acétates de cuivre (Cu(CH₃COO)₂) dans 25ml d'eau distillée, le titre de la solution bleue préparée est 10^{-2} ml/l.

IV.2.2.4. Solution des cations de Fe^{3+}

La solution mère des cations Fe(III) est préparée par solubilisation d'une quantité de chlorures ferreux ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) de 0.06753g dans 25ml d'eau distillée, le titre de la solution jaune marron préparée est 10^{-2} mol/l.

IV.2.2.5. Solution des cations de Zr^{4+}

La solution mère des cations Zr(IV) est préparée par solubilisation d'une quantité de chlorure de zirconium ZrCl_4 de 0.058g dans 25ml d'eau distillée, le titre de la solution transparent préparée est 10^{-2} mol/l.

IV.2.3. Echantillons de mesures

Les solutions de mesures sont préparées par dilution des solutions mères avec l'eau distillée à des concentrations optimales pour l'étude électrochimique et la force ionique est maintenue constante à 0.1mol/l à l'aide de LiClO_4 .

Les solutions de système de complexation sont des mélanges ligand/métal de rapport variable C_L/C_M (1/1, 2/1 et 1/2) qui convient à ($10^{-3}/10^{-3}$, $2.10^{-3}/10^{-3}$ et $10^{-3}/2.10^{-3}$ mol/l) respectivement préparés par dilution des solutions mères.

Système, (acide/métal) de rapport (2/1)

On verse un volume de 5ml environ d'eau distillée, auquel on ajoute 2.5 ml de la solution de l'acide AMPDMP, on ajoute ensuite 5 ml d'eau distillée et 5ml de la solution de LiClO_4 (1M). On ajoute à ce mélange 1.25 ml de la solution des cations métalliques concernés et on complète le volume avec l'eau distillée, après agitation on obtient un mélange de $C_L=2.10^{-3}$ mol/l, $C_M=10^{-3}$ mol/l et $I=0.1$ mol/l.

Mélange de cuivre : solution transparente, homogène de concentration 10^{-3} mol/l et de $I=0.1$ mol/l (LiClO_4).

Mélange de fer : solution homogène de couleur verte claire, de concentration 10^{-3} mol/l et de $I=0.1$ mol/l (LiClO_4).

Mélange de zirconium : solution rose claire et homogène de concentration 10^{-3} mol/l et de $I=0.1$ mol/l (LiClO_4).

Système (acide/métal) de rapport (1/2)

On verse un volume de 5 ml environ d'eau distillée, auquel on ajoute 1.25 ml de la solution de l'acide AMADMP, on ajoute ensuite 5 ml d'eau distillée et 5ml de la solution de

LiClO_4 (1M) ; On ajoute à ce mélange 2.5 ml de la solution des cations métalliques concernés et on complète le volume avec l'eau distillée, après agitation, on obtient un mélange de $C_L=10^{-3}\text{mol/l}$, $C_M=2.10^{-3}\text{mol/l}$ et $I=0.1\text{mol/l}$.

Mélange de cuivre : solution de couleur jaune très claire et sans formation des précipités.

Mélange de fer : solution de couleur vert foncée avec l'apparition d'un précipité marron.

Mélange de zirconium : solution hétérogène de couleur blanche avec formation d'un précipité.

Système (acide/métal) équimolaire (1/1)

On verse un volume de 5 ml environ d'eau distillée, auquel on ajoute 2.5 ml de la solution de l'acide AMPDMP, on ajoute ensuite 5 ml d'eau distillée et 5ml de la solution mère de LiClO_4 . On ajoute à ce mélange 2.5ml de la solution du cation métallique concerné et on complète le volume avec l'eau distillée, après agitation, on obtient un mélange de $C_L=C_M=10^{-3}\text{mol/l}$ et $I=0.1\text{mol/l}$.

Mélange de cuivre : solution transparente sans précipitation.

Mélange de fer : solution de couleur vert militaire sans observation de précipité.

Mélange de zirconium : solution de couleur blanche avec l'apparition de quelques germes blancs.

La complexation par la voltampérométrie cyclique en fonction de pH appliqué sur des solutions de mêmes compositions, dans l'ordre croissant de pH, mène à la déprotonation des groupements $-\text{OH}$ de l'acide et par conséquent création de plus de sites donneurs d'électrons favorables à la complexation.

IV.3. résultats et discussions

L'étude voltampérométrie cyclique est effectuée sur des échantillons de 15 ml, après barbotage avec l'azote pendant 15 minutes à température ambiante.

IV.3.1. Domaine d'électroactivité du sel support LiClO_4

Le voltampérogramme cyclique de la solution de LiClO_4 , 0.1 mol/l enregistré à $v=100\text{ mV/s}$, montre que le domaine de potentiel exploitable est étalé entre -1000 et 1000mV/ECS, figure (IV-2).

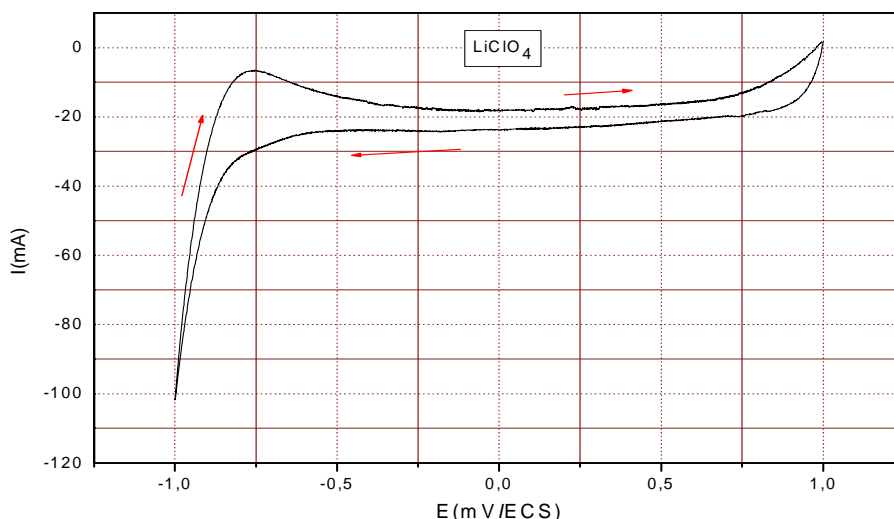


Figure IV-2 : Voltampérogramme cyclique de l'électrolyte support LiClO_4 , $I=0.1 \text{ mol/l}$, milieu aqueux, $v=100 \text{ mV/s}$, E_T : disque de platine $\Phi=1\text{mm}$, E_{aux} : fil de platine, $E_{\text{Réf}}$: ECS.

IV.3.2. Comportement électrochimique de l'AMPDMP

IV.3.2.1. propriétés électroactives

L'analyse voltampérométrie cyclique de la solution aqueuse de l'acide méthyle phényle di méthylène phosphonique (AMPDMP) de concentration $C=10^{-3} \text{ mol/l}$, effectuée dans le domaine entre -1000mV/ECS et $+1000\text{mV/ECS}$, à $\text{pH}_i=2,68$, $I=0.1 \text{ mol/l}$, température ambiante et $v=100\text{mV/s}$, montre que l'acide est un substrat électroactif, caractérisé par un pic cathodique et un pic anodique situés successivement à : $E_{\text{pc}}= -715 \text{ mV/ECS}$ et $E_{\text{pa}}= -238\text{mV/ECS}$, figure (IV-3).

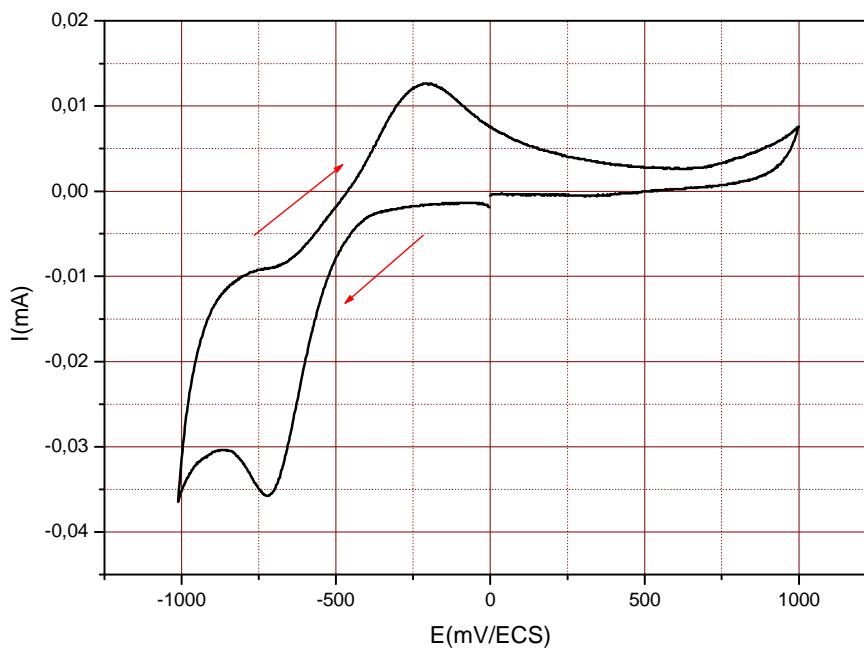


Figure IV-3: Voltampérogramme cyclique de l'acide AMPDMP: $C = 10^{-3}$ mol/l, milieu aqueux, $I = 0.1$ mol/l, $\text{pH} = 2.68$, $v = 100$ mV/s.

IV.3.2.2. Influence des balayages successifs

L'application du balayage successif permet la mise au point d'éventuelles propriétés électropolymérisables ou passives du produit, nous avons effectué 20 cycles de balayage successif sur la solution de l'acide AMPDMP, l'évolution du voltampérogramme cyclique présenté par la figure (IV-4), montre une croissance d'intensité de courant des pics, cet état convient au phénomène d'électropolymérisation.

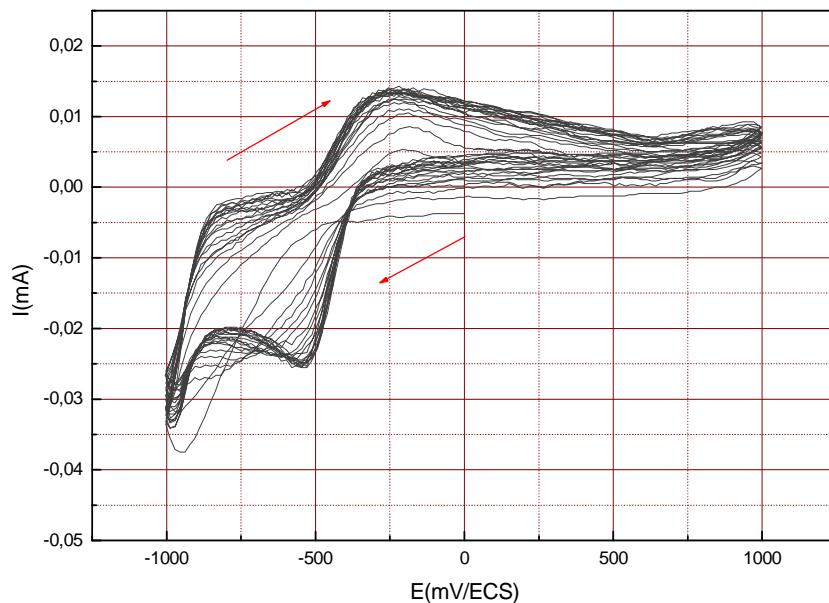


Figure IV-4: Effet du balayage successif sur le comportement de l'AMPDMP :
 $C = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $v = 100$ mV/s, $pH = 2.68$, nombre de cycles = 20 cycles.

IV.3.2.3. Influence de la vitesse du balayage

Pour déterminer la nature de l'étape limitant et le mécanisme réactionnel sur l'électrode, nous avons tracé, les voltampérogrammes cycliques en fonction de vitesses de balayage (10, 25, 50, 75, 100, mV/s), figure (IV-5).

On constate que l'intensité des pics cathodiques et anodiques croît avec l'accroissement de la vitesse de balayage, avec un léger déplacement du potentiel des pics cathodiques vers les valeurs plus négatives et le potentiel des pics anodiques vers les valeurs positives, indiquant ainsi que le système n'est pas réversible.

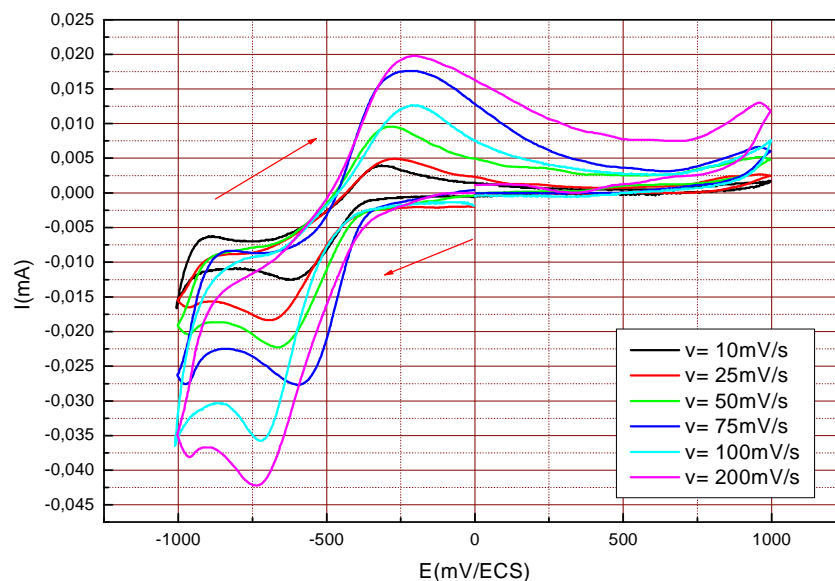


Figure IV-5: Effet de vitesse de balayage sur le voltampérogramme cyclique de l'AMPDMP : $C = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $\text{pH} = 2.68$, $v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s.

Le tableau (IV-1) regroupe les valeurs des paramètres déterminés en fonction de la vitesse de balayage : les courbes $I_p = f(V^{1/2})$ et $E_p = f(\text{Log}v)$, figure (IV-6) établies selon NICHOLSON et SHAIN [64].

Tableau IV-1: valeurs des principaux paramètres caractéristiques de l'AMPDMP.

v (mV/s)	$v^{1/2}$	$\text{Log}v$	I_{pc} (μA)	E_{pc} (mV/ECS)
10	3,162	1	-12	-607
25	5	1,397	-18	-673
50	7,071	1,698	-22	-694
75	8.660	1.85	-27	-573
100	10	2	-35	-715

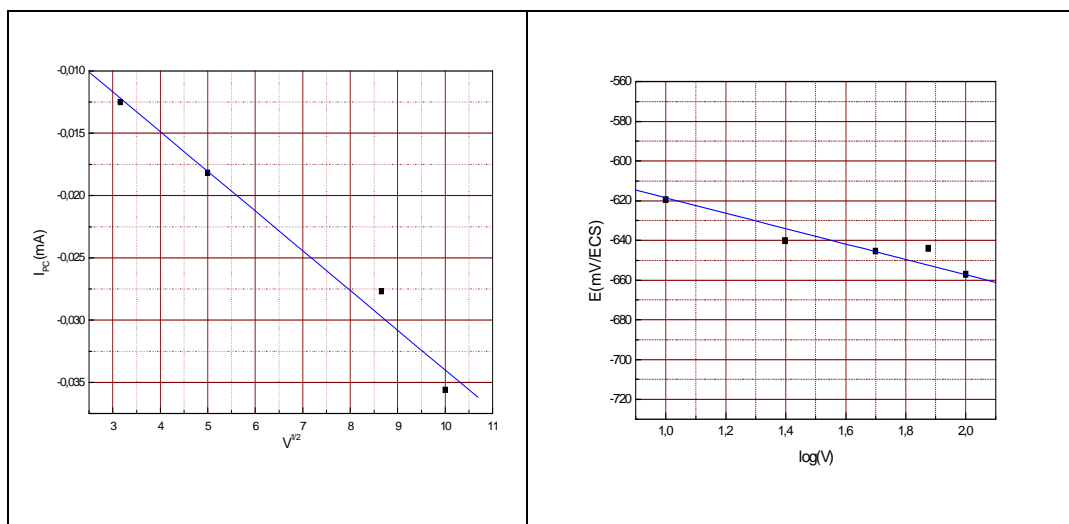


Figure IV-6: Présentation graphique de la variation d' $I_{pa}=f(v^{1/2})$ et d' $E_{pa}=f(\text{Log}v)$ de l'acide AMPDMP

Montrent que le tracé $I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite de pente négative donc le processus à la surface de l'électrode est purement diffusionnel et $E_{pc}=f(\log v)$ est une droite de pente différente de zéro, ceci indique un transfert de charge lent à la surface de l'électrode.

IV.3.2.4. Influence du pH du milieu

L'étude est effectuée aux valeurs du $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.68, \text{pH}=4.5, \text{pH}=6.4$ et $\text{pH}=10.8$ sur la plage de potentiel allant de -1000 à 1000mV/ECS, figure (IV-7).

On remarque des modifications claires sur l'allure des voltampérogrammes cycliques enregistrés à différents pH notamment :

- Un décroissement général de l'intensité des pics anodiques et cathodiques avec l'augmentation du pH. Cela est dû à la diminution de nombre des OH de l'acide au fur et à mesure que la valeur du pH augmente.
- La disparition des principaux pics caractéristiques du voltampérogramme cyclique de la solution du pH initial, ce qui caractérise la formation des espèces moins protonnées en solution.

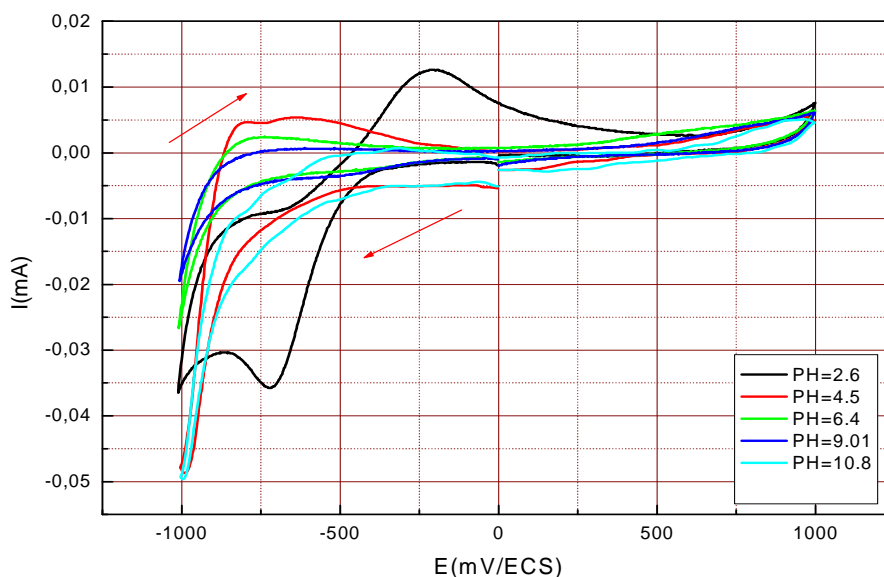


Figure IV-7: Evolution du voltampérogramme cyclique de l'acide AMPDMP, en fonction de pH, $C = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $v = 100$ mV/s, pH = (2.6, 4.5, 6.4, 9.01 et 10.8)

IV.3.3. Comportement électrochimique des complexes métalliques du ligand AMPDMP

Nous avons démontré dans le chapitre III, la formation des complexes des cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} par la méthode spectrophotométrie UV-Vis, à pH initial du mélange, afin de confirmer les résultats obtenus, on a utilisé la voltampérométrie cyclique pour détecter les différences qui peuvent avoir liés entre les couples redox des systèmes étudiés.

Pour augmenter d'avantage la complexation, on a effectué cette étude en fonction de pH par dosage du ligand à l'aide d'hydroxyde de sodium NaOH qui conduit à la neutralisation des protons des fonctions acide et la formation d'anion de phosphonates donneurs d'électrons et par conséquent création de sites supplémentaires favorables à la complexation.

IV.3.3.1. Complexation des cations Zr^{4+} par AMPDMP

La complexation des cations Zr^{4+} par AMPDMP a été étudiée dans des conditions comparables à celles appliquées à la solution du ligand AMPDMP toute seule.

Les résultats exposés concernent le système AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire 2/1, les solutions des mélanges 1/1 et 1/2 ne sont pas étudiées car ils sont hétérogènes et contiennent des précipités.

Les voltampérogrammes cycliques caractéristiques des systèmes : AMPDMP, cations Zr^{4+} et leur mélange AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire 2/1 sont présentés par la figure (IV-8).

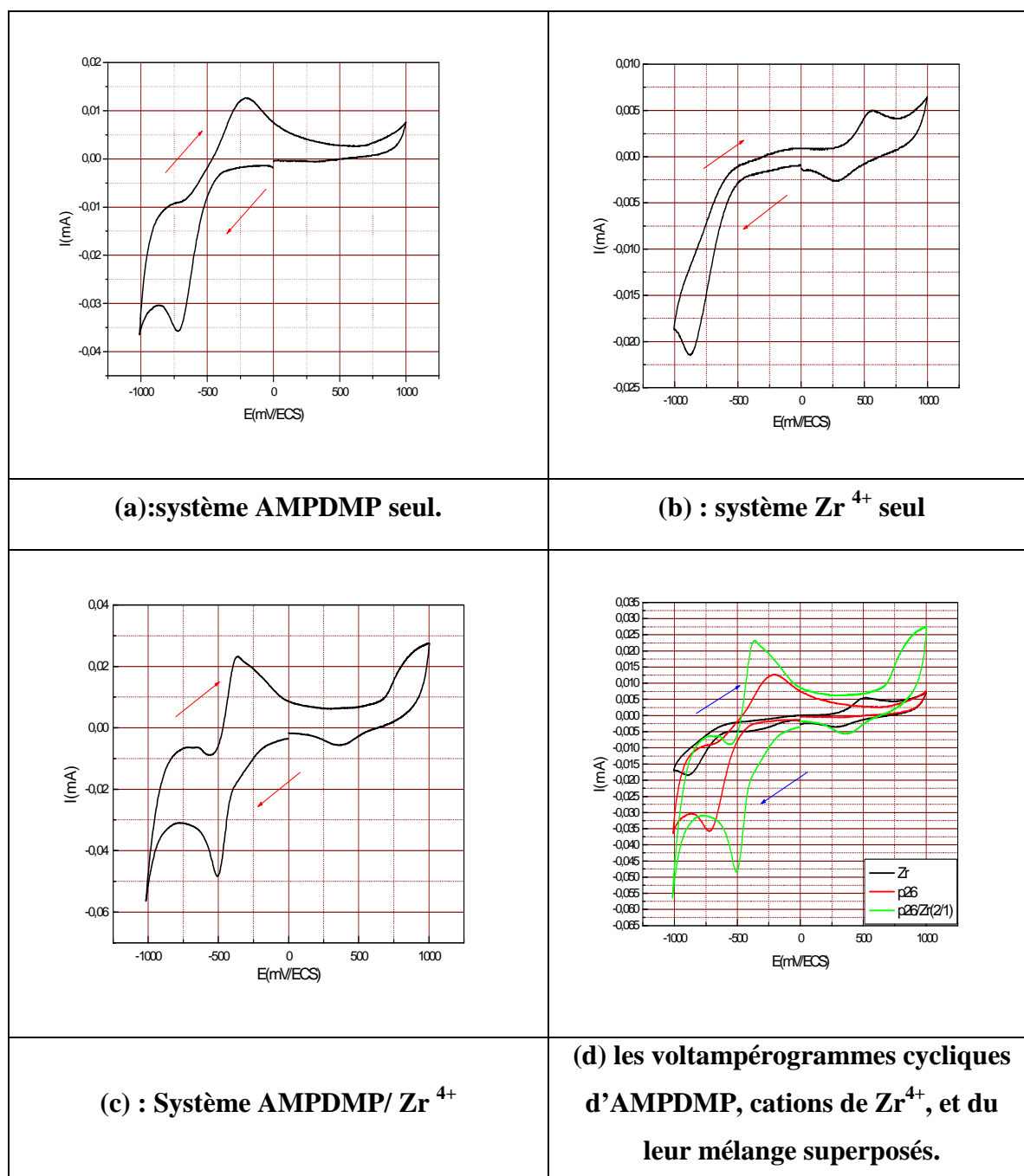


Figure IV-8: Voltampérogrammes cycliques de l'AMAPMP, du Zr^{4+} , et du système AMPDMP/ Zr^{4+} ; $[Zr^{4+}] = 10^{-3}$ mol/l, $[AMPDMP] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $v = 100$ mV/s.

Les pics caractéristiques des systèmes AMPDMP/Zr⁴⁺ sont :

- AMPDMP : $E_{pc} = -715$ mV/ECS, $E_{pa} = -238$ mV/ECS.
- Zr⁴⁺ : $E_{pc1} = -880$ mV/ECS, $E_{pc2} = 270$ mV/ECS, $E_{pa} = 558$ mV/ECS.
- Mélange AMPDMP/Zr⁴⁺:

Deux pics cathodiques, $E_{pc1} = -505$ mV/ECS, $E_{pc2} = 375$ mV/ECS, et un pic anodique $E_{pa} = -380$ mV/ECS.

On constate le remplacement du pic cathodique du ligand AMPDMP situé à $E_{pc} = -715$ mV/ECS par un pic du mélange situé à $E_{pc1} = -505$ mV/ECS, et le pic anodique du ligand de $E_{pa} = -238$ mV/ECS par un pic du mélange de $E_{pa} = -380$ mV/ECS.

On constate également la disparition quasi totale du pic anodique de zirconium et le déplacement de son pic cathodique.

Ces remarques indiquent la formation de nouvelles espèces correspond aux complexes d'AMPDMP avec les cations Zr³⁺.

a. Influence des balayages successifs

L'évolution des voltampérogrammes cycliques de la solution du système AMPDMP/Zr⁴⁺ en fonction de nombre de cycles (20 cycles) réalisés à $v=100$ mV/s, indique une augmentation de l'intensité du courant ce qui convient à l'augmentation de l'épaisseur d'un film formé à la surface de l'électrode. Cette augmentation s'arrête, cela est due à la dégradation du polymère formé au cours de balayages ce phénomène peut être expliqué, selon P.AUDEBERT et COLL [65] par le fait que les films polymériques sont fragiles lorsque un acide est présent dans le milieu réactionnel, autrement dit, les perchlorates de lithium deviennent acide et de ce fait, le polymère formé se dégrade, figure (IV-9).

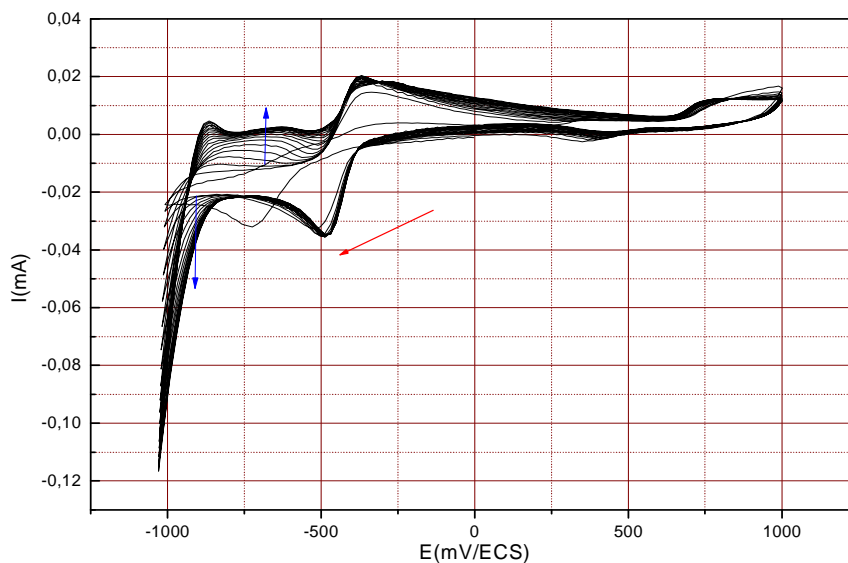


Figure IV-9: Effet du balayage successif sur le système AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire (2/1); $[AMPDMP] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[Zr^{4+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $I = 0.1 \text{ mol/l}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, $\text{pH} = 2.87$, nombre de cycles = 20 cycles.

b. Influence de la vitesse du balayage

L'évolution du système AMPDMP/ Zr^{4+} en fonction de vitesses de balayage ($v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s), figure (IV-10), indique l'augmentation de l'intensité du courant et un léger déplacement des pics cathodiques vers le potentiel le plus négatifs, lorsque la vitesse de balayage augmente.

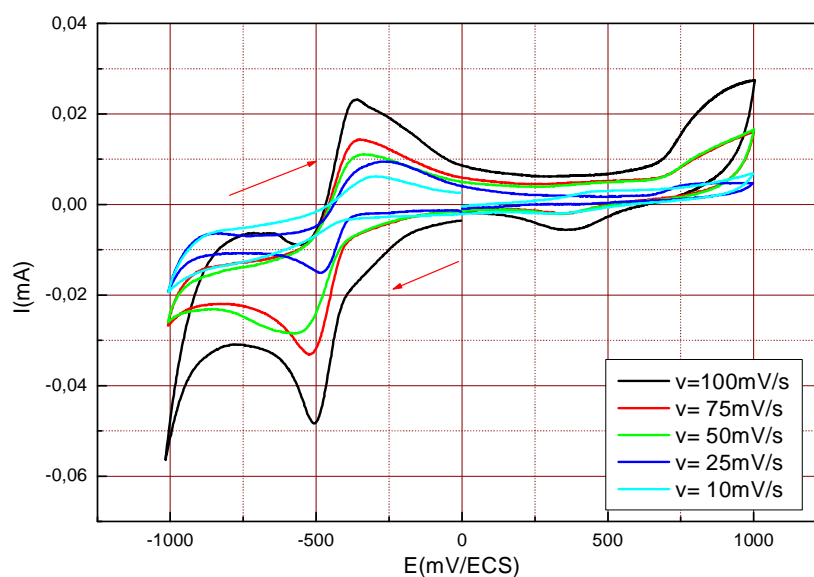


Figure IV-10: Evolution du voltampérogramme cyclique du mélange AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire (2/1) en fonction de la vitesse du balayage : $[AMPDMP] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[Zr^{4+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $I = 0.1 \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 2.87$, $v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s .

Le tableau (IV-2) regroupe les valeurs des paramètres (I_p , E_p), analysées à l'aide des relations $I_p = (v^{1/2})$ et $E_p = f(\text{Log}v)$ établies par NICHOLSON et SHAIN [64]. Les courbes établies sont représentées par la figure (IV-11).

Tableau IV-2 : valeurs des principaux paramètres caractéristiques du système AMPDMP/ Zr^{4+}

v (mV/s)	$v^{1/2}$	$\text{Log}(v)$	I_{pa} (μA)	E_{pa} (mV/ECS)
10	3,16	1	9	-313
25	5	1,39	13	-325
50	7,07	1,69	10	-350
75	8.66	1,85	6	-355
100	10	2	22	-380

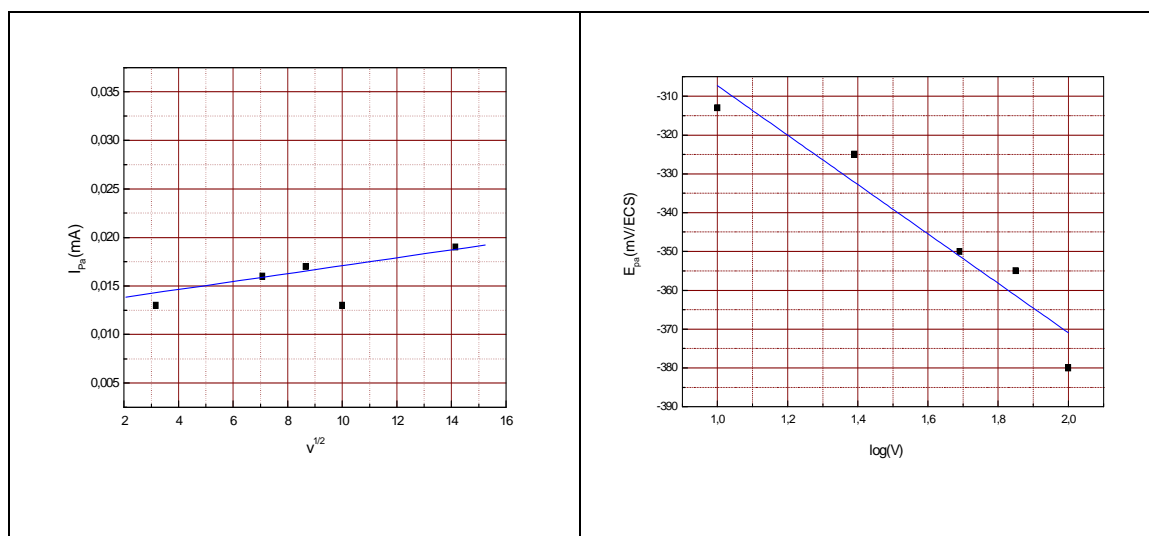


Figure IV-11: Présentation graphique de la variation d' $I_{pa}=f(v^{1/2})$ et d' $E_{pa}=f(\text{Log}v)$ du système AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire (2:1).

Le tracé $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une droite de pente positive tandis que le tracé $E_p = f(\text{log}v)$ est une droite de pente négative, donc le processus à la surface de l'électrode est purement diffusionnel, on a à faire à processus de transfert de charge lent.

c. Influence du pH du milieu

L'étude est effectuée en fonction du pH aux valeurs : $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.68$, $\text{pH}=4.5$, $\text{pH}=6.4$ et $\text{pH}=10.8$, figure (IV-12).

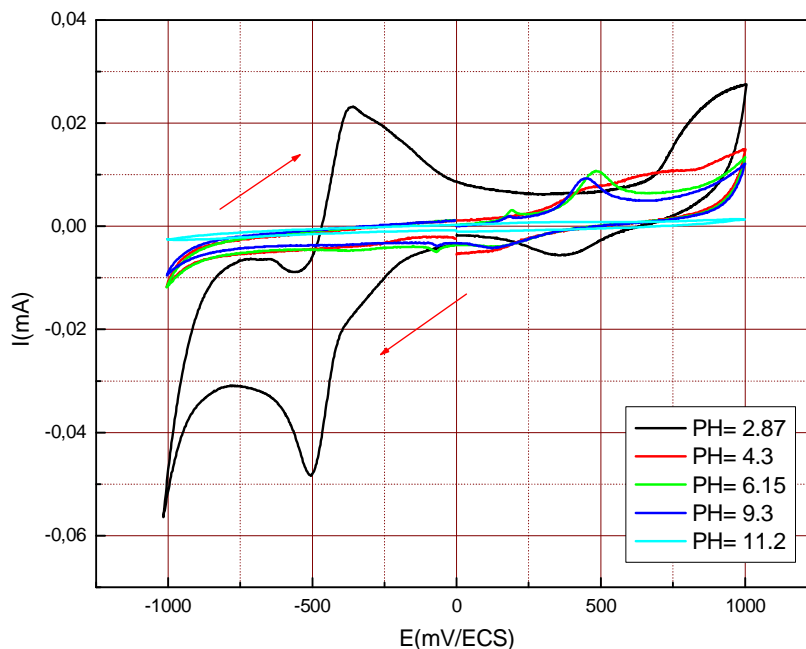


Figure IV-12: Comportement électrochimique du système AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire (2/1) en fonction de pH (2.87; 4.3; 6.15; 9.3; 11.2), à $[\text{AMPDMP}] = 2.10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{Zr}^{4+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $I = 0.1 \text{ mol/l}$, $v = 100 \text{ mV/s}$.

On remarque des modifications claires sur l'allure des voltampérogrammes cycliques enregistrés à différents pH notamment :

Un décroissement général de l'intensité des vagues redox avec l'augmentation du pH.

La disparition significative des principaux pics caractéristiques de la solution du pH initial ce qui indique la formation des espèces moins protonnées en solution convient aux complexes de Zr^{4+} .

Les valeurs principales des paramètres électrochimiques caractéristiques sont portées dans le tableau (IV-3).

Tableau 03: Grandeurs caractéristiques des systèmes AMPDMP/Zr⁴⁺.

<i>pH_I</i> <i>v=100mV/s</i>	<i>CARACTERISTIQUES</i>					
	<i>Zr⁴⁺</i>		<i>AMPDMP</i>		<i>RAPPORT (AMPDMP/ Zr⁴⁺)</i>	
	<i>(2 /1)</i>					
<i>E_P</i> <i>(mV/ECS)</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>
	P_{c1}=-880 P_{c2}=270	P_a=558	P_c=-715	P_a= -238	P_c=-505 P_c=375	P_a= - 380

IV.3.3.2. Comportement électrochimique des complexes de Fe³⁺

Les tests préliminaires indiquent la formation des précipités dans les solutions des mélanges de rapport 1/2, c'est pourquoi on a limité l'étude de complexation de Fe³⁺ sur les systèmes AMPDMP/ Fe³⁺ de rapport (1/1) et (2 /1).

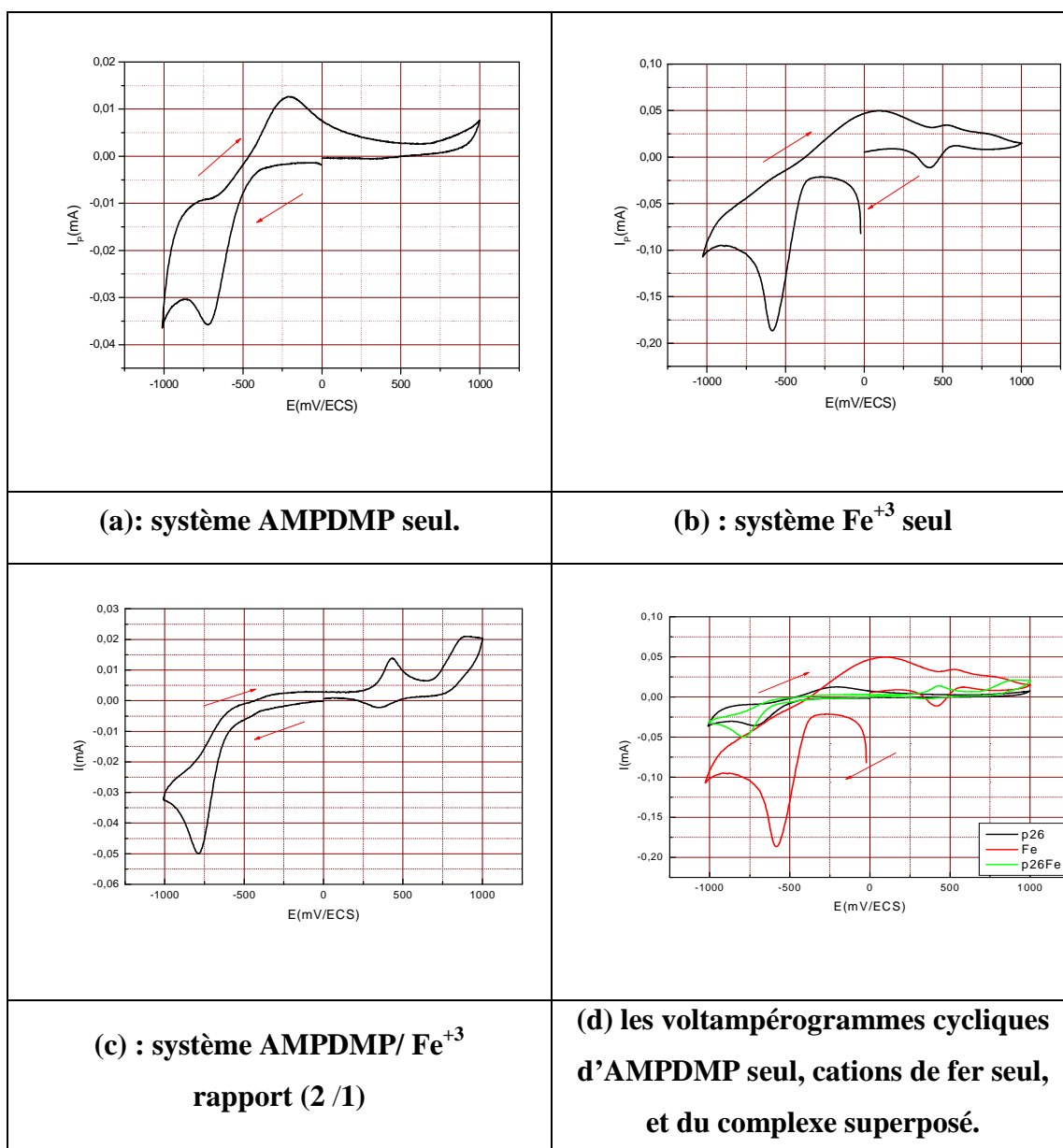
a. Mélange AMPDMP/Fe³⁺ de rapport (acide/métal) (2/1).

Figure IV-13: Voltampérogrammes cycliques caractéristiques de l'AMPDMP, Fe³⁺ et AMPDMP/Fe³⁺, rapport molaire (2/1), [AMPDMP] = 2.10⁻³ mol/l, [Fe³⁺] = 10⁻³ mol/l, I = 0.1 mol/l, v=100 mV/s.

Le voltampérogramme cyclique de la solution Fe³⁺ présente :

Deux pics anodiques:

- Un pic d'intensité faible: E_{pa1}= 71 (mV/ECS).
- Un pic d'intensité moyenne: E_{pa2}=545(mV/ECS).

Deux pics cathodiques :

- Un pic d'intensité fort : $E_{pc1} = -580$ (mV/ECS)
- Un pic d'intensité moyenne : $E_{pc2} = 420$ (mV/ECS)

Le voltampérogramme cyclique de complexe (AMPDMP/Fe³⁺) de rapport (2/1) (figure IV-13.c) présente:

Deux pics cathodiques :

- Un pic d'intensité forte : $E_{pc1} = -793$ (mV/ECS).
- Un pic d'intensité moyenne : $E_{pc2} = 345$ (mV/ECS).

Un pic anodique : $E_{pa} = 420$ (mV/ECS).

La comparaison entre les voltampérogrammes caractéristiques de l'AMPDMP, des cations de Fe³⁺ et celui du complexe (AMPDMP/Fe³⁺) montre le remplacement du pic cathodique de AMPDMP situé à $E_{pa} = -715$ mV/ECS par un pic situé à $E_{pa} = -793$ mV/ECS et la disparition du pic anodique de AMPDMP ce qui indique la formation du complexe.

a. 1. Influence des balayages successifs

Le comportement passif ou électropolymérisable du complexe AMPDMP/Fe⁺³ formé à pH initiale, a été évalué à balayage successif entre -1000 et +1000 mV/ECS.

L'évolution du voltampérogramme cyclique de 20 cycles de balayage est illustrée par la figure (IV-14).

On remarque une augmentation de l'intensité des vagues redox d'une façon continue et régulière au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, ceci indique la formation d'un film conducteur à la surface d'électrode. Ce phénomène est rarement rencontré dans les dérivés phosphonates et offre des possibilités d'applications importantes, telles que la préparation des électrodes modifiées qui peuvent être utilisées dans la catalyse et la médecine.

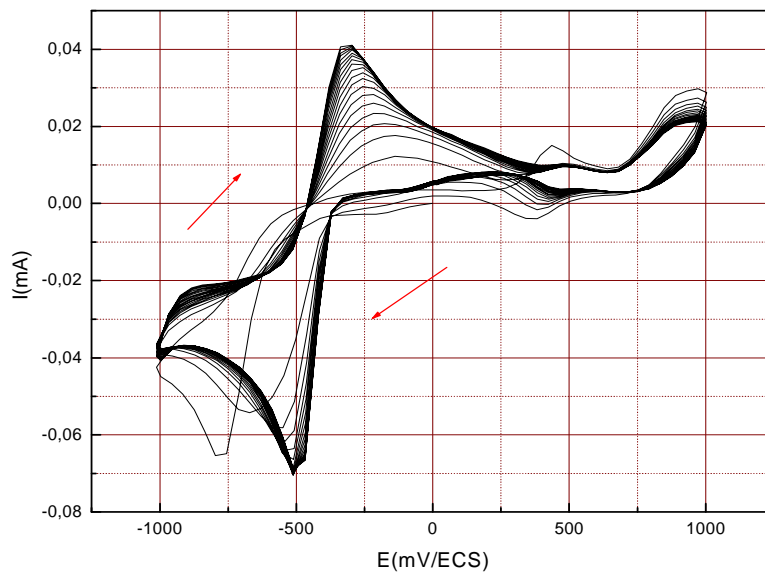


Figure IV-14: Effet du balayage successif sur le voltampérogramme cyclique du système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport molaire (2/1), $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AMPDMP}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $I = 0.1 \text{ mol/l}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, nombre de cycles = 20 cycles.

a. 2. Influence de la vitesse du balayage

L'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du système AMPDMP/ Fe^{3+} rapport (2 /1) est illustrée par la figure (IV-15).

On constate un léger déplacement des pics et une augmentation de leurs intensités, ceci indique que le système n'est pas réversible.

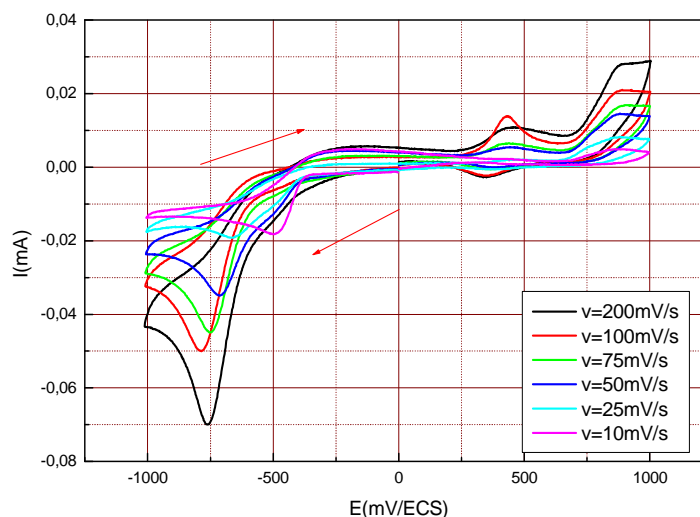


Figure IV-15: Influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport molaire (2/1), $I = 0.1 \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 2.57$, $v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s .

Les valeurs des paramètres nécessaires pour l'analyse électrochimique selon NICOLSON et SHAIN sont portées dans le tableau (IV-4) :

Tableau IV-4: paramètres caractéristiques du système AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (2/1) :

v (mV/s)	v ^{1/2}	log(v)	I _{pc} (μA)	E _{pc} (mV/ECS)
10	3,16	1	-18	-472
25	5	1,39	-18	-657
50	7,07	1,69	-35	-707
75	8.66	1.85	-44	-740
100	10	2	-50	-774

La représentation graphique du tableau (IV-4) montre que le tracé I_{pa} = f (v^{1/2}) est une droite de pente négative donc le processus à la surface de l'électrode est purement diffusionnel tandis que le tracé E_p=f (logv) est une droite de pente déférente de zéro, il s'agit d'un transfert de charge lent à la surface de l'électrode.

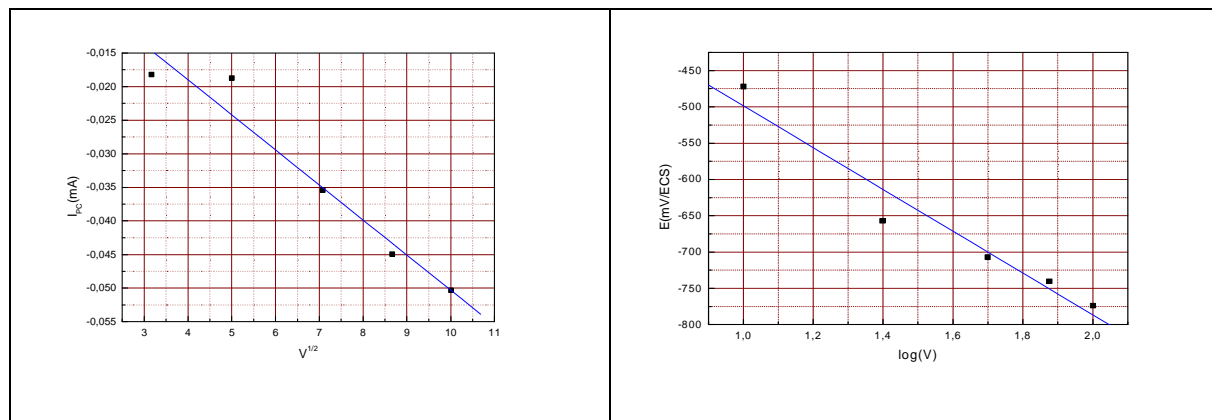


Figure VI-16: Présentation graphique de la variation d'I_{pa}=f (v^{1/2}) et d'E_{pa}=f (Logv) du système AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (2/1).

a.3. Influence du pH du milieu

L'effet de pH sur le comportement électrochimique du système AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (2/1), figure (IV-17), indique une diminution d'intensité, lorsque la valeur de pH augmente, dans la zone basique les pics disparaissent totalement, ceci indique l'absence des cations Fe³⁺ libres dans la solution. Ce phénomène est interprété par l'implication des cations Fe³⁺ dans la formation des complexes en solution.

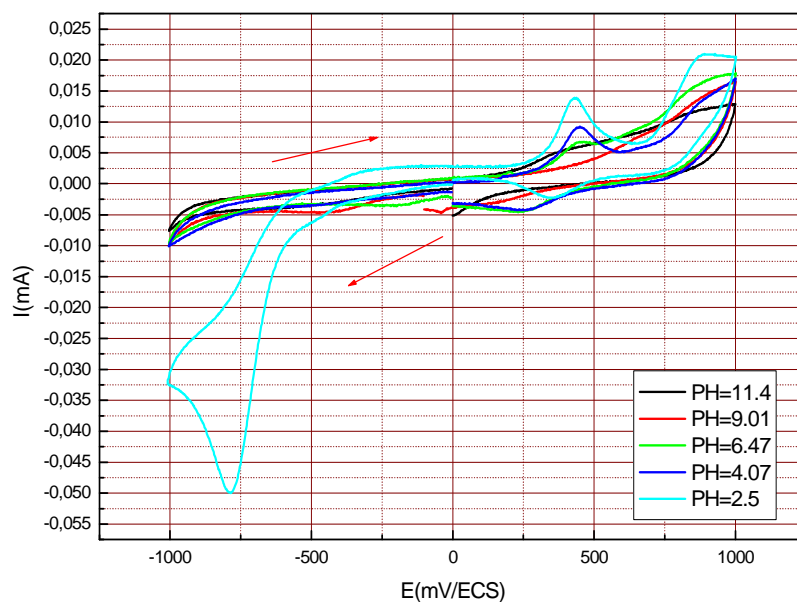


Figure IV-17: Effet de pH sur le comportement électrochimique du système AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (2 :1), pH= (2.5; 4.07; 6.47; 9.01; 11.04), I= 0.1mol/l, v=100 mV/s.

A ce résultat important, on ajoute que le ligand est un inhibiteur de précipitation de Fe³⁺ dans ces conditions.

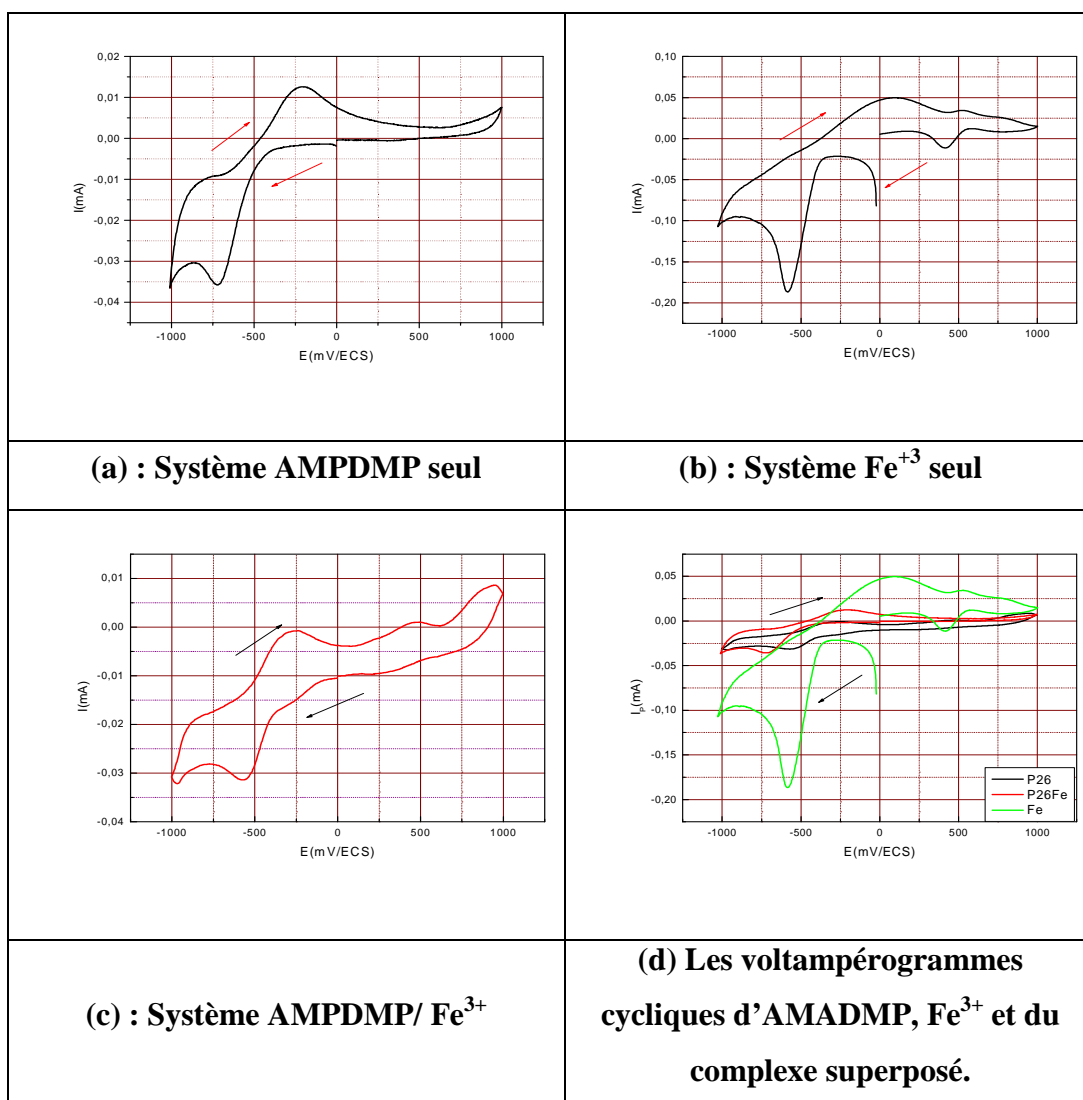
b. Mélange AMPDMP/Fe³⁺ de rapport (acide/métal) (1 /1).

Figure IV-18: Voltampérommes cycliques de l'AMPDMP, des cations Fe³⁺, système AMPDMP/Fe³⁺, [Fe³⁺] = [AMPDMP] = 10⁻³ mol/l, I = 0.1mol/l, v=100 mV/s.

La comparaison des voltampérommes cycliques de la figure (IV-18) indique :

- Déplacement des pics anodique et cathodique de l'AMPDMP situé à $E_{pa} = -238$ mV/ECS, $E_{pc} = -715$ mV/ECS.
- Remplacement du pic anodique Fe³⁺ situé à $E_{pa}=545$ mV/ECS vers $E_{pa}=453$ mV/ECS et le pic cathodique du Fe³⁺ situé à $E_{pc} = 420$ mV/ECS vers $E_{pc} = 282$ mV/ECS.

Ces remarques indiquent la formation de nouvelles espèces qui ne peuvent être que des complexes de l'AMPDMP avec les cations Fe³⁺.

b.1. Influence des balayages successifs

Influence du balayage successif effectué dans les mêmes conditions sur l'allure du voltampérogramme cyclique de la solution. Les enregistrements effectués sont présentés par la figure (IV-19).

On a une augmentation de l'intensité des pics anodiques et déplacement vers des potentiels positifs.

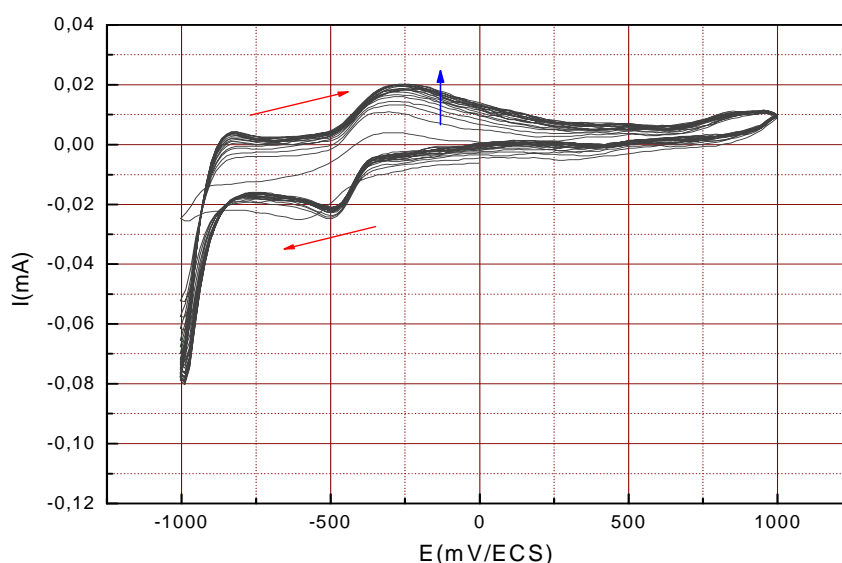


Figure IV-19: Effet du balayage successif sur le voltampérogramme cyclique du système AMPDMP/ Fe^{+3} de rapport molaire (1 /1), $[\text{Fe}^{+3}] = [\text{AMPDMP}] = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1\text{mol/l}$, $v=100$ mV/s, nombre de cycles = 20 cycles.

b.2. Etude de l'influence de la vitesse de balayage

Pour étudier la cinétique de la réaction électrochimique du complexe AMPDMP/ Fe^{+3} de rapport (1/1). Nous avons varié la vitesse de balayage, les voltampérogrammes cycliques correspondant à différentes vitesses de balayage ($v=10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s), figure (IV-20), du complexe dans un domaine de potentiel allant de -1000 à $+1000$ mV/ECS montrent que le pic anodique se déplace vers les valeurs négatives en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage.

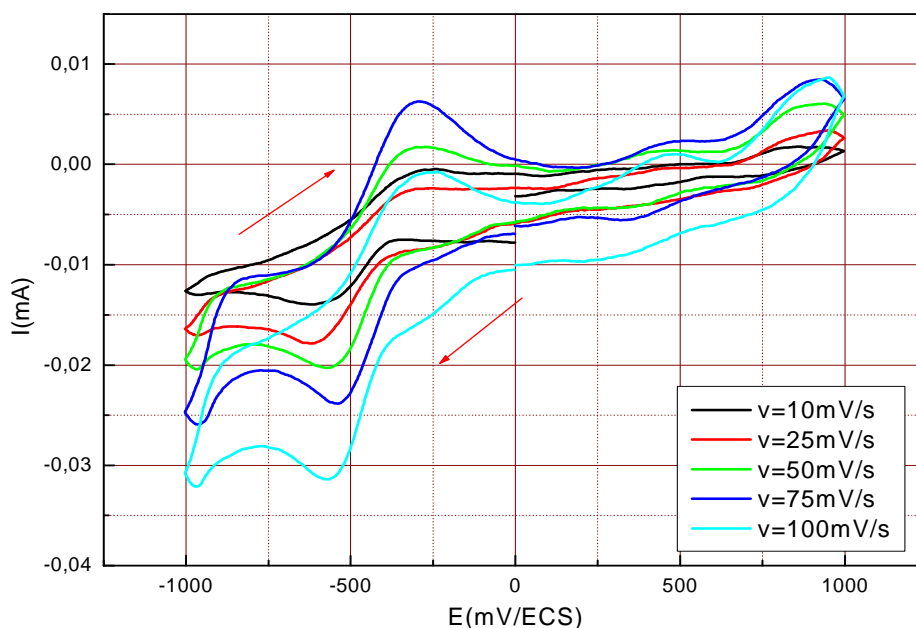


Figure IV-20 : Evolution du voltampérogramme cyclique de l'AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (1/1) en fonction de la vitesse de balayage : [Fe³⁺] = [AMPDMP] = 10⁻³ mol/l, I = 0.1mol/l, pH =2.57, v= 10, 25, 50, 75 et 100 mV/s.

Le tableau (IV-5) regroupe les valeurs des différents paramètres (I_p , E_p) en fonction de la vitesse de balayage analysée à l'aide des relations $I_p = (V^{1/2})$ et de $E_p = f(\text{Log}V)$ établies par NICHOLSON et SHAIN [64]. Les courbes des paramètres établis sont représentées par la figure (VI-21).

Tableau IV-5: Les différents paramètres caractérisant de voltamogramme du système AMPDMP/Fe³⁺ en fonction de la vitesse du balayage

v (mV/s)	$v^{1/2}$	log(v)	$I_{pc}(\mu A)$	$E_{pc}(mV/ECS)$
10	3,16	1	-13	-567
25	5	1,39	-18	-615
50	7,07	1,69	-19	-530
75	8.66	1.85	-24	-513
100	10	2	-31	-548

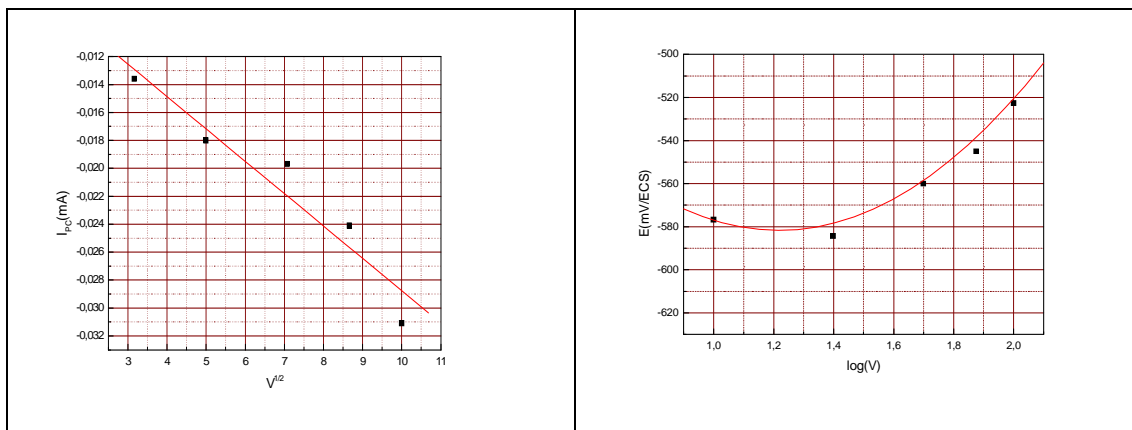


Figure VI-21: Présentation graphique de la variation $I_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\text{Log}v)$ du système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport molaire (1/1).

On constate que:

Le tracé $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une droite tandis que le tracé $E_p=f(\log v)$ est une courbe, donc le processus est semi rapide dans ce cas on note que pour qu'un processus réagit par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

b.2. Influence du pH du milieu

On constate sur les voltampérogrammes cycliques de la figure (IV-22) les phénomènes suivants:

- pH = 4: la disparition des principaux pics observés sur le voltampérogramme cyclique enregistré à pH initial.
- pH=11 : l'apparition d'un nouveau pic cathodique large au potentiel $E_{pc}=617,948 \text{ mV/ECS}$.

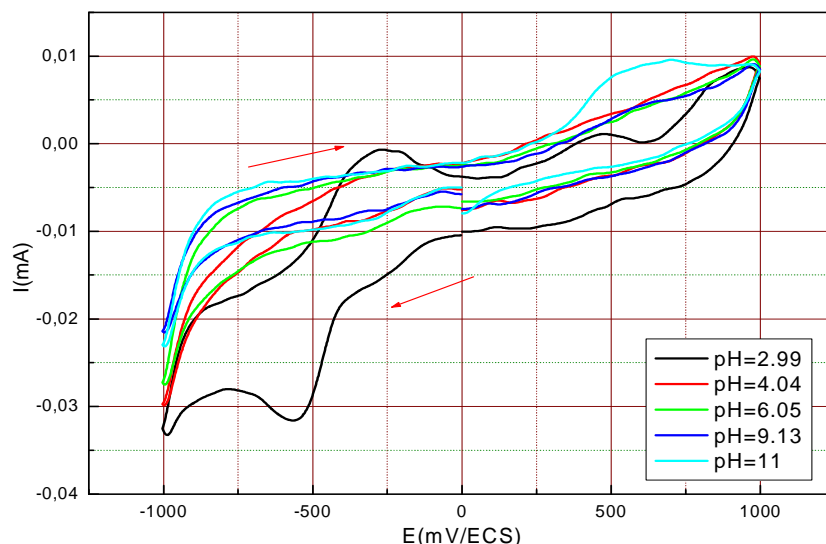


Figure (IV-22): Evolution du voltampérogramme cyclique de AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (1/1) en fonction de pH (2.99 ; 4.04 ; 6.05 ; 9.13 ; 11) en milieu aqueux, [Fe³⁺] = [AMPDMP] = 10⁻³ mol/l, I = 0.1mol/l, v=100 mV/s.

Les résultats de l'étude des systèmes AMPDMP, Fe³⁺ et AMPDMP/ Fe³⁺ de rapport équimolaire et de rapport (2 /1) indiquent que les substrats étudiés sont électroactifs de caractères bien différents, les valeurs principales des paramètres électrochimiques caractéristiques des systèmes étudiés sont regroupées dans le tableau (IV-06):

Tableau IV-06: Grandeurs caractéristiques des systèmes AMPDMP/Fe³⁺

<p><i>pH_t</i> <i>v=100mV/s</i> <i>E_P</i> <i>(mV/ECS)</i></p>		<p><i>CARACTERISTIQUES</i></p>							
		<p><i>Fe³⁺</i></p>		<p><i>AMPDMP</i></p>		<p><i>RAPPORT (AMPDMP/ Fe³⁺)</i></p>			
						<p><i>(2 /1)</i></p>		<p><i>(1 /1)</i></p>	
		<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>
<i>P_{c1}</i> = -580	<i>P_a</i> =71	<i>P_c</i> =-715	<i>P_a</i> =-238	<i>P_c</i> =-793	<i>P_a</i> =420	<i>P_{c1}</i> =-573	<i>P_{a1}</i> = -285		
<i>P_{c2}</i> =420	<i>P_a</i> =545			<i>P_c</i> = 345		<i>P_{C2}</i> = 282	<i>P_{a2}</i> =453		

IV.3.3.3. Complexation de cuivre par AMPDMP

Pour étudier le comportement électrochimique de la complexation de (AMPDMP/Cu²⁺) à différents rapport (2/1), (1/1) et (1/2) par voltampérométrie cyclique dans une zone de potentiel allant de -1000 à +1000mV/ECS.

a. Rapport (acide/métal) (2/1).

Le voltampérogramme cyclique caractéristique du mélange (AMPDMP/Cu²⁺) de rapport (2/1) correspondant à [AMPDMP]=2.10⁻³ mol/l, [Fe³⁺] = 10⁻³ mol/l est représenté sur la figure (IV-23).

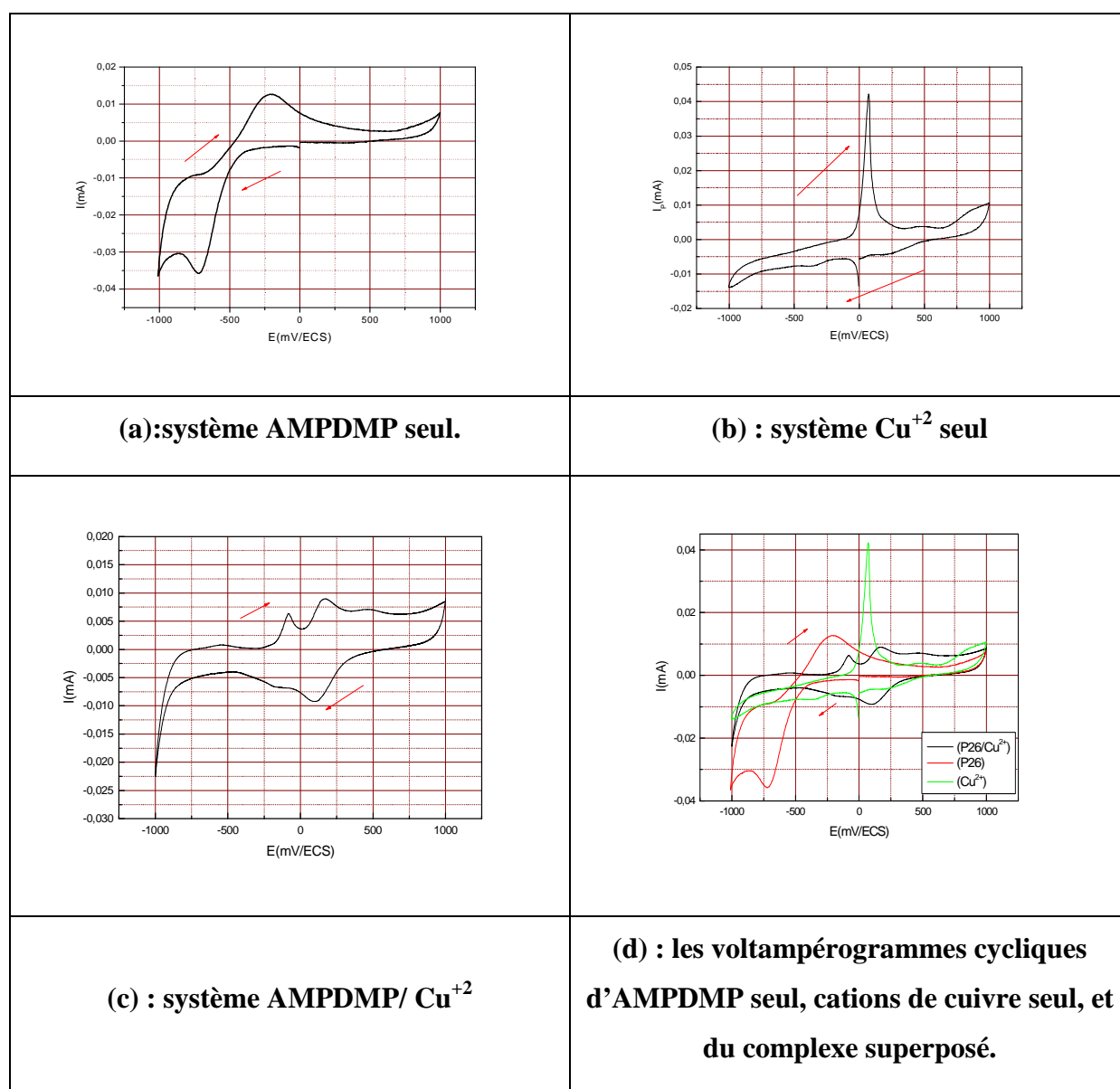


Figure (IV-23): Voltampérogrammes cycliques du AMPDMP, du Cu²⁺, et du système AMPDMP/Cu²⁺ de rapport molaire (2/1), [AMPDMP] = 2.10⁻³ mol/l, [Fe³⁺] = 10⁻³ mol/l,

I = 0.1mol/l, v=100 mV/s.

L'allure du voltampérogramme du mélange obtenue à vitesse 100mV/s et à pH initiale 4.04 il représente les caractères suivants:

- Deux pics anodique à situer à: $E_{pa1} = -86 \text{ mV/ESC}$ et $E_{pa2}=161 \text{ mV/ESC}$.
- Un pic cathodique à : $E_{pc} =100 \text{ mV/ESC}$.

La comparaison entre les voltampérogrammes de AMPDMP et Cu^{2+} avec celui de système AMPDMP/ Cu^{2+} indique :

- La disparition totale de pic caractéristique du ligand AMPDMP.
- Déplacement du pic anodique de Cu^{2+} situer à $E_{pa} = 83 \text{ mV/ESC}$ vers $E_{pa1} = -86 \text{ mV/ESC}$ d'un

a.1. Influence des balayages successifs

L'effet du balayage successif sur le voltampérogramme ligand/ Cu^{2+} de rapport (2 / 1) est représenté par la figure (IV-24) enregistré dans le domaine de potentiel allant de -1000 à $+1000\text{mV/ECS}$ et une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$, il ne montre aucun déplacement des pics mais il indique une légère ce qui convient à une solution relativement stable.

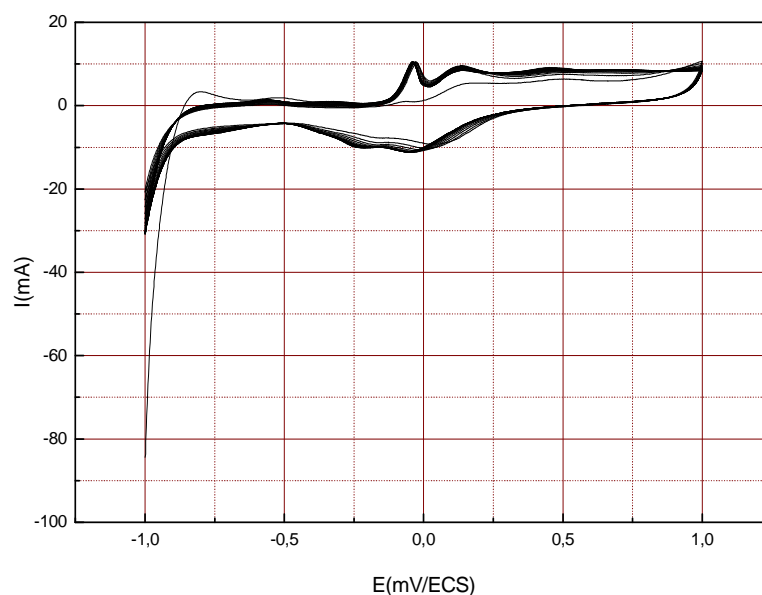


Figure (IV-24): Effet du balayage successif sur le voltampérogramme du système AMPDMP/ Cu^{2+} de rapport molaire (2 /1), $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AMPDMP}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $I = 0.1 \text{ mol/l}$, $v=100 \text{ mV/s}$, nombre de cycles = 20cycles.

a.2. Etude de l'influence de la vitesse de balayage

Les voltampérogrammes cycliques du mélange AMPDMP /Cu²⁺ correspondant à différentes vitesses de balayage $v = (10, 25, 50, 75, 100 \text{ mV/s})$, figure (IV-25) enregistré dans un domaine de potentiel exploité montre qu'au fur à mesure de l'augmentation de la vitesse de balayage il ya une augmentation et déplacement des pics.

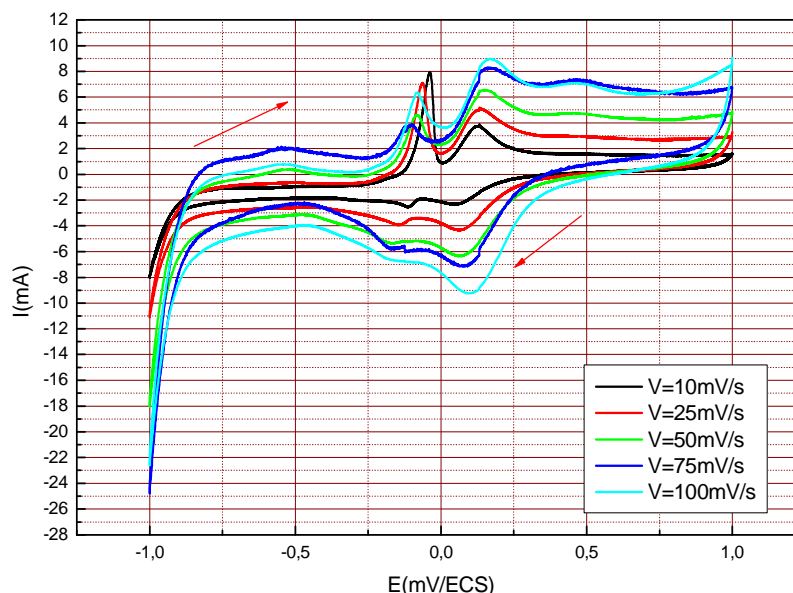


Figure (IV-25): Evolution du voltampérogramme cyclique du mélange AMPDMP/ Cu²⁺ de rapport molaire (2/1) en fonction de la vitesse du balayage : [AMPDMP] = $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, [Cu²⁺] = 10^{-3} mol/l, I = 0.1 mol/l, pH = 2.57, $v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s .

Les variations observées sont insuffisantes pour réaliser une analyse électrochimique selon NICOLSON et SHAIN.

a. 3. Influence du pH du milieu

Les voltampérogrammes du mélange, figure (IV-26), à différents pH sont enregistrés à $v = 100 \text{ mV/s}$, on remarque la diminution de l'intensité des pics en milieu basique jusqu'à la disparition totale à $\text{pH} = 11.03$, on constate aussi que la couleur de la solution devienne jaune foncé à $\text{pH} = 6.29$ ce qui indique le changement de la structure des espèces présentées en solution et la formation de nouvelles espèces ce qui convient à l'obtention des complexes métalliques en solution.

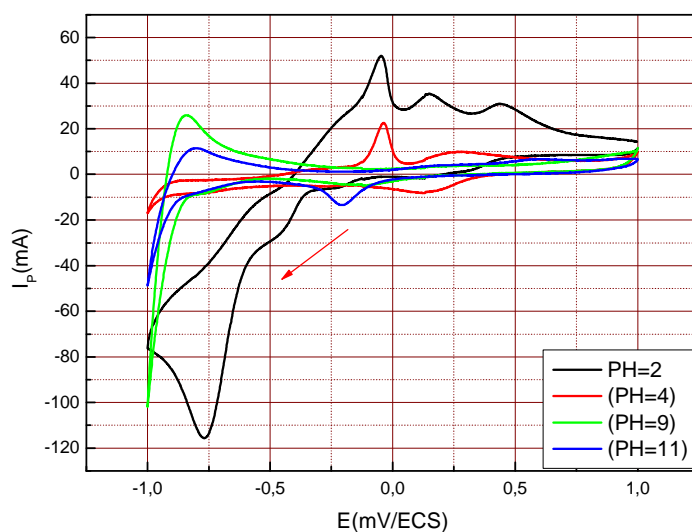


Figure (IV-26): Effet de pH sur le voltampérogramme cyclique du mélange AMPDMP/Cu²⁺ de rapport molaire (2/1) à pH=2.87 ; 4.3 ; 9,3 et 11.2.

Les valeurs des pics caractéristiques des différents systèmes sont regroupées dans le tableau (IV-7).

Tableau (IV-07) : Paramètres principaux du ligand AMPDMP, Cu²⁺ et AMPDMP/Cu²⁺, rapport (2/1) :

<i>Système</i>	<i>E_{pc1}</i> <i>mV/ECS</i>	<i>E_{pc2}</i> <i>mV/ECS</i>	<i>E_{pa1}</i> <i>mV/ECS</i>	<i>E_{pa2}</i> <i>mV/ECS</i>
<i>AMPDMP</i>	-715	/	-238	/
<i>Cu²⁺</i>	-367	/	83	496
<i>AMPDMP/Cu²⁺</i> <i>rapport équimolaire</i>	100	/	-86	161

b. Rapport (acide/métal) (1/1) et (1/2).

Les mélanges, de rapport (1/1) et (1/2) AMPDMP/Cu²⁺ ont été étudiés dans les mêmes conditions expérimentales appliquées au système AMPDMP/Cu²⁺ de rapport (2/1).

Les valeurs principales des paramètres électrochimiques caractéristiques des trois systèmes étudiés sont regroupées dans le tableau (IV-08):

Tableau (IV-08) : Grandeurs caractéristiques des systèmes de AMPDMP/Cu²⁺

	CARACTERISTIQUES									
	Cu ²⁺		AMPDMP		RAPPORT (AMPDMP/Cuivre)					
					(2/1)		(1/1)		(1/2)	
	P _c	P _a	P _c	P _a	P _c	P _a	P _c	P _a	P _c	P _a
pHi v=100mV/ s Ep(mV/E CS)	P _c =	P _{a1} =	P _c =	P _a =	P _c =	P _{a1} =-86	/	P _a =	P _c =	P _{a1} =
	367	83	-715	-238	100	P _{a2} =161		88	-227	544
		P _{a2} =								P _{a1} =
		496								98

L'allure des voltampérogrammes cycliques du système, de différents rapports enregistrés sous l'influence du balayage successif ne révèle pas des modifications significatives entre eux.

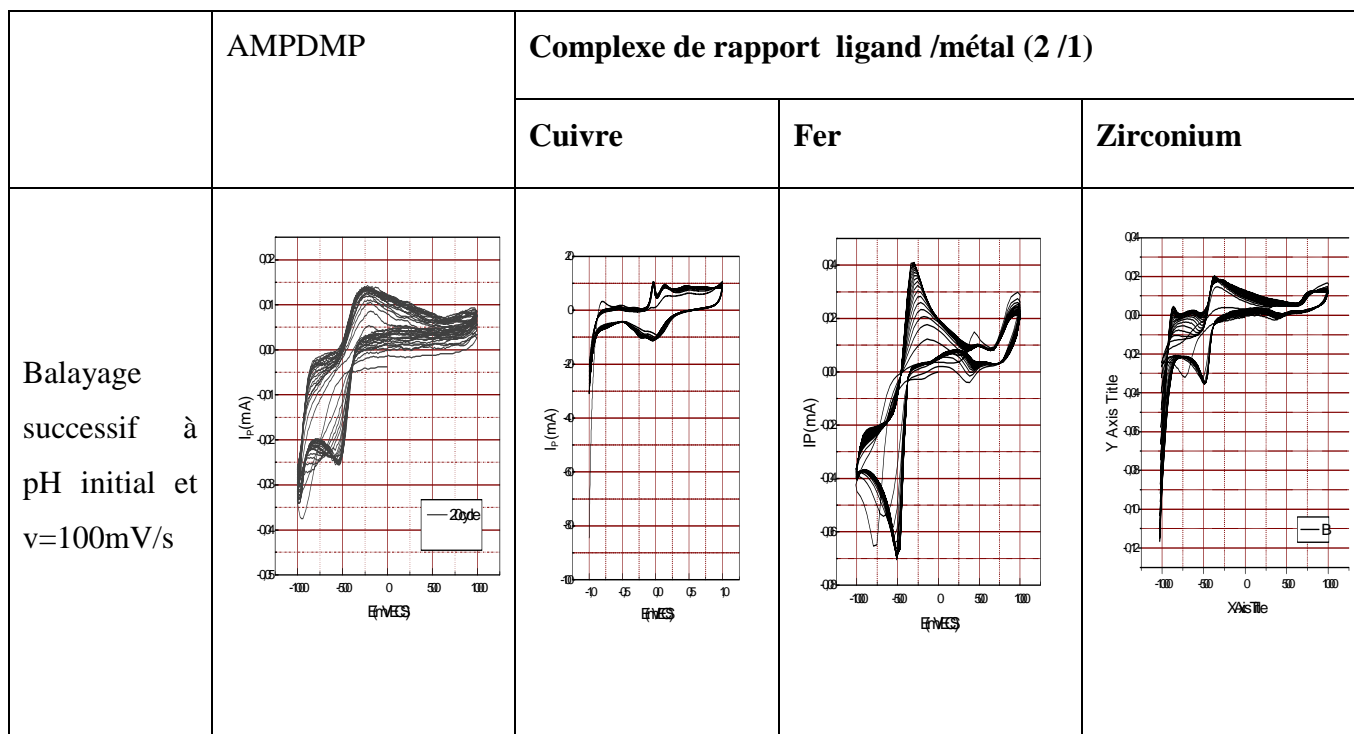


Figure (IV-28) : Comparaison de l'effet du balayage successif sur le système AMPDMP/Cu²⁺ AMPDMP/Fe³⁺ et AMPDMP/Zr⁴⁺ de rapport molaire (2/1) à pH initiale

IV.4.Conclusion de l'étude de complexation

L'étude de la complexation des cations métalliques Cu²⁺, Fe³⁺ et Zr⁴⁺ montre que l'acide AMPDMP à une affinité à former des complexes avec ces cations et par conséquent se comporte en tant que ligand.

Les solutions de l'acide AMPDMP en présence de Cu²⁺ sont tous homogènes quelque soit le rapport utilisé et le changement de couleurs des solutions des différents rapports et indiquent que le ligand AMPDMP à un pouvoir de former des complexes mononucléaires, des complexes bi ou polynucléaires et des complexes binaires.

Les solutions de système AMPDMP/Fe³⁺ sont homogènes pour les rapports (1/1) et (2 /1) ceci signifie que le ligand AMPDMP est un inhibiteur de formation des précipités ferriques lorsque sa concentration égale ou supérieure à celle de ces cations dans une solution aqueuse.

L'effet du balayage successif sur le système AMPDMP/Fe³⁺ de rapport (2/1) à mis en évidence.

Un phénomène d'électropolymérisation indique par une augmentation remarquable de l'intensité du pic anodique, ce qui permet la préparation de l'électrode modifiée.

La solution du système AMPDMP/Zr⁴⁺ se comporte de la même façon que celle du système AMPDMP/Fe³⁺, c'est-à-dire la présence d'un excès de ligand AMPDMP inhibe la formation des précipités de Zr⁴⁺ et provoque la formation des polymères conducteurs sous l'effet du balayage successif. Tandis que les solutions de système de rapport (1/1) et (1/2) sont hétérogènes.

Etude électrochimique

Dans ce chapitre nous allons étudier le comportement électrochimique de l'acide 4- méthyl-phénol 2,6-diméthylphosphonique (AMPDMP) et de ses complexes de cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} , par voltampérométrie cyclique, sous l'influence des différents paramètres : balayage successif, vitesse de balayage et valeur de pH.

Le choix de ces éléments repose sur l'intérêt particulier de leurs complexes qui trouvent des applications multiples telles que la récupération des métaux lourds, la protection de l'environnement et l'industrie pharmacologique.

Les systèmes étudiés sont :

1-Système du ligand seul à $C_L=10^{-3}$ mol/l.

2-Système du cation seul $C_M=10^{-3}$ mol/l.

3-Système du mélange équimolaire $C_L= C_M=10^{-3}$ mol/l.

4-Système du mélange de rapport molaire (2/1) $C_L=2.10^{-3}$ mol/l, $C_M=10^{-3}$ mol/l.

5-Système du mélange de rapport molaire (1/2) $C_L=10^{-3}$ mol/l, $C_M=2.10^{-3}$ mol/l.

IV.1. Appareillage

IV.1.1. Système de mesures

L'enregistrement des courbes intensités –potentiel est effectué par le système de mesures VOLTALAB 32, figure (IV-1), comprenant :

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

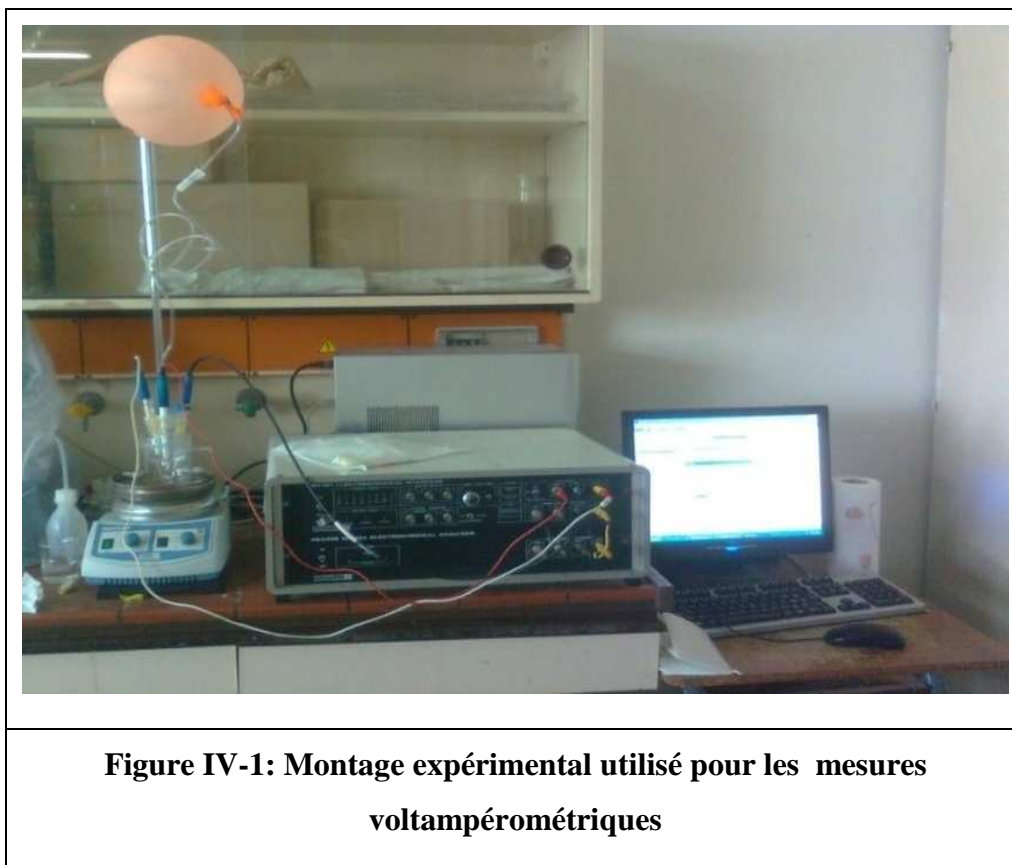


Figure IV-1: Montage expérimental utilisé pour les mesures voltampérométriques

IV.1.2. Cellule électrochimique

Les mesures ont été prises dans une cellule électrochimique en verre à double paroi de 50 ml, sous une atmosphère inerte assurée par l'azote. Cette cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes et deux capillaires de dégazage :

- E_T : Electrode de travail (disque de platine, diamètre $d=1\text{ mm}$) ;
- E_{aux} : Contre électrode (auxiliaire, fil de platine) ;
- $E_{Réf}$: Electrode au calomel saturé (ECS), (Hg/HgCl_2) saturée en KCl ;
- Un capillaire de dégazage ;
- Un pH mètre ;
- Un barreau magnétique ;

L'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide du papier émeri de faible granulométrie. Elle est ensuite rincée avec l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séché avec du papier Josef, avant et après chaque manipulation.

IV.2. Préparation des solutions

IV.2.1. Choix du solvant et d'électrolyte support

Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité.

Puisque les produits étudiés sont solubles dans l'eau, nous avons choisi (H₂O) comme solvant qui répond à la plupart des applications quotidiennes.

L'électrolyte support est un sel ajouté en grande quantité dans une solution pour rendre négligeable le courant de migration des espèces électroactives étudiées. Il permet de maintenir la force ionique I constante ce qui rend pratiquement constantes les coefficients d'activité f_i des espèces participantes à la réaction de l'espèce électroactive et rend par conséquent sa participation au courant de migration négligeable. La force ionique est calculée selon la loi de HÜCKEL-DEBAY suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

C_i et Z_i sont respectivement la concentration et la charge de l'ion [63].

L'électrolyte support LiClO₄ est choisi pour maintenir la force ionique constante à $I = 0.1$ mol/l.

IV.2.2. Solutions mères

IV.2.2.1. Solution de LiClO₄

Les perchlorates de lithium ont été recristallisés dans l'eau, la solution mère de l'électrolyte support est préparée par solubilisation d'une quantité adéquate de perchlorate de lithium LiClO₄ recristallisé, le titre de la solution préparée est 0.5 mol/l.

IV.2.2.2. Solution du ligand

La solution mère du ligand est préparée par solubilisation d'une quantité dans 25ml d'eau distillée, on obtient une solution transparente de concentration $C = 10^{-2}$ mol/l.

IV.2.2.3. Solution des cations de Cu²⁺

La solution mère des cations Cu(II) est préparée par solubilisation d'une quantité d'acétates de cuivre (Cu(CH₃COO)₂) dans 25ml d'eau distillée, le titre de la solution bleue préparée est 10^{-2} ml/l.

IV.2.2.4. Solution des cations de Fe³⁺

La solution mère des cations Fe(III) est préparée par solubilisation d'une quantité de chlorures ferreux (FeCl₃, 6H₂O) de 0.06753g dans 25ml d'eau distillée, le titre de la solution jaune marron préparée est 10⁻² mol/l.

IV.2.2.5. Solution des cations de Zr⁴⁺

La solution mère des cations Zr(IV) est préparée par solubilisation d'une quantité de chlorure de zirconium ZrCl₄ de 0.058g dans 25ml d'eau distillée, le titre de la solution transparent préparée est 10⁻² mol/l.

IV.2.3. Echantillons de mesures

Les solutions de mesures sont préparées par dilution des solutions mères avec l'eau distillée à des concentrations optimales pour l'étude électrochimique et la force ionique est maintenue constante à 0.1mol/l à l'aide de LiClO₄.

Les solutions de système de complexation sont des mélanges ligand/métal de rapport variable C_L/C_M (1/1, 2/1 et 1/2) qui convient à (10⁻³/10⁻³, 2.10⁻³/10⁻³ et 10⁻³ / 2.10⁻³ mol/l) respectivement préparés par dilution des solutions mères.

Système, (acide/métal) de rapport (2/1)

On verse un volume de 5ml environ d'eau distillée, auquel on ajoute 2.5 ml de la solution de l'acide AMPDMP, on ajoute ensuite 5 ml d'eau distillée et 5ml de la solution de LiClO₄ (1M). On ajoute à ce mélange 1.25 ml de la solution des cations métalliques concernés et on complète le volume avec l'eau distillée, après agitation on obtient un mélange de C_L=2.10⁻³mol/l, C_M=10⁻³mol/l et I=0.1mol/l.

Mélange de cuivre : solution transparente, homogène de concentration 10⁻³mol/l et de I=0.1mol/l (LiClO₄).

Mélange de fer : solution homogène de couleur verte claire, de concentration 10⁻³mol/l et de I=0.1mol/l (LiClO₄).

Mélange de zirconium : solution rose claire et homogène de concentration 10⁻³mol/l et de I=0.1mol/l (LiClO₄).

Système (acide/métal) de rapport (1/2)

On verse un volume de 5 ml environ d'eau distillée, auquel on ajoute 1.25 ml de la solution de l'acide AMADMP, on ajoute ensuite 5 ml d'eau distillée et 5ml de la solution de

LiClO_4 (1M) ; On ajoute à ce mélange 2.5 ml de la solution des cations métalliques concernés et on complète le volume avec l'eau distillée, après agitation, on obtient un mélange de $C_L=10^{-3}\text{mol/l}$, $C_M=2.10^{-3}\text{mol/l}$ et $I=0.1\text{mol/l}$.

Mélange de cuivre : solution de couleur jaune très claire et sans formation des précipités.

Mélange de fer : solution de couleur vert foncée avec l'apparition d'un précipité marron.

Mélange de zirconium : solution hétérogène de couleur blanche avec formation d'un précipité.

Système (acide/métal) équimolaire (1/1)

On verse un volume de 5 ml environ d'eau distillée, auquel on ajoute 2.5 ml de la solution de l'acide AMPDMP, on ajoute ensuite 5 ml d'eau distillée et 5ml de la solution mère de LiClO_4 . On ajoute à ce mélange 2.5ml de la solution du cation métallique concerné et on complète le volume avec l'eau distillée, après agitation, on obtient un mélange de $C_L=C_M=10^{-3}\text{mol/l}$ et $I=0.1\text{mol/l}$.

Mélange de cuivre : solution transparente sans précipitation.

Mélange de fer : solution de couleur vert militaire sans observation de précipité.

Mélange de zirconium : solution de couleur blanche avec l'apparition de quelques germes blancs.

La complexation par la voltampérométrie cyclique en fonction de pH appliqué sur des solutions de mêmes compositions, dans l'ordre croissant de pH, mène à la déprotonation des groupements $-\text{OH}$ de l'acide et par conséquent création de plus de sites donneurs d'électrons favorables à la complexation.

IV.3. résultats et discussions

L'étude voltampérométrie cyclique est effectuée sur des échantillons de 15 ml, après barbotage avec l'azote pendant 15 minutes à température ambiante.

IV.3.1. Domaine d'électroactivité du sel support LiClO_4

Le voltampérogramme cyclique de la solution de LiClO_4 , 0.1 mol/l enregistré à $v=100\text{ mV/s}$, montre que le domaine de potentiel exploitable est étalé entre -1000 et 1000mV/ECS, figure (IV-2).

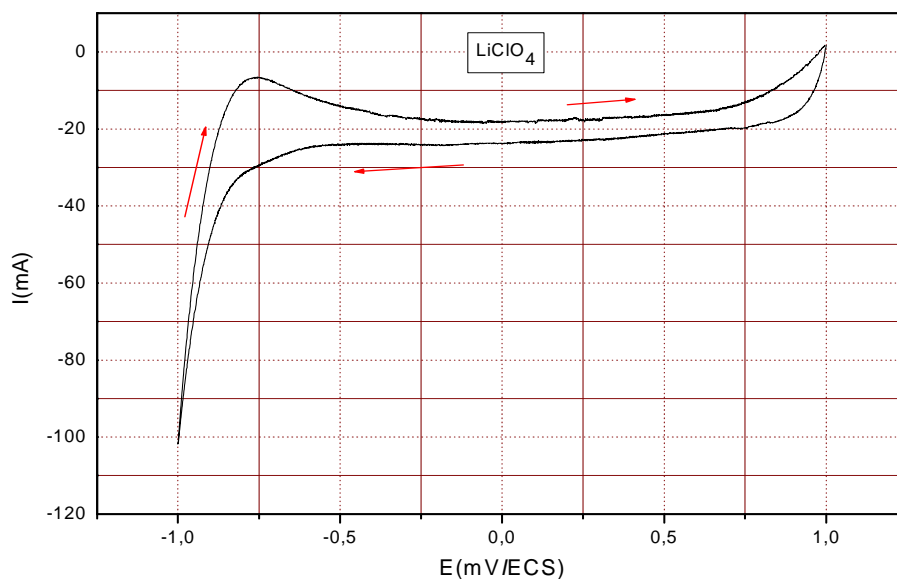


Figure IV-2 : Voltampérogramme cyclique de l'électrolyte support LiClO_4 , $I=0.1 \text{ mol/l}$, milieu aqueux, $v=100 \text{ mV/s}$, E_T : disque de platine $\Phi=1\text{mm}$, E_{aux} : fil de platine, $E_{\text{Réf}}$: ECS.

IV.3.2. Comportement électrochimique de l'AMPDMP

IV.3.2.1. propriétés électroactives

L'analyse voltampérométrie cyclique de la solution aqueuse de l'acide méthyle phényle di méthylène phosphonique (AMPDMP) de concentration $C=10^{-3} \text{ mol/l}$, effectuée dans le domaine entre -1000mV/ECS et $+1000\text{mV/ECS}$, à $\text{pH}_i=2,68$, $I=0.1 \text{ mol/l}$, température ambiante et $v=100\text{mV/s}$, montre que l'acide est un substrat électroactif, caractérisé par un pic cathodique et un pic anodique situés successivement à : $E_{\text{pc}}= -715 \text{ mV/ECS}$ et $E_{\text{pa}}= -238\text{mV/ECS}$, figure (IV-3).

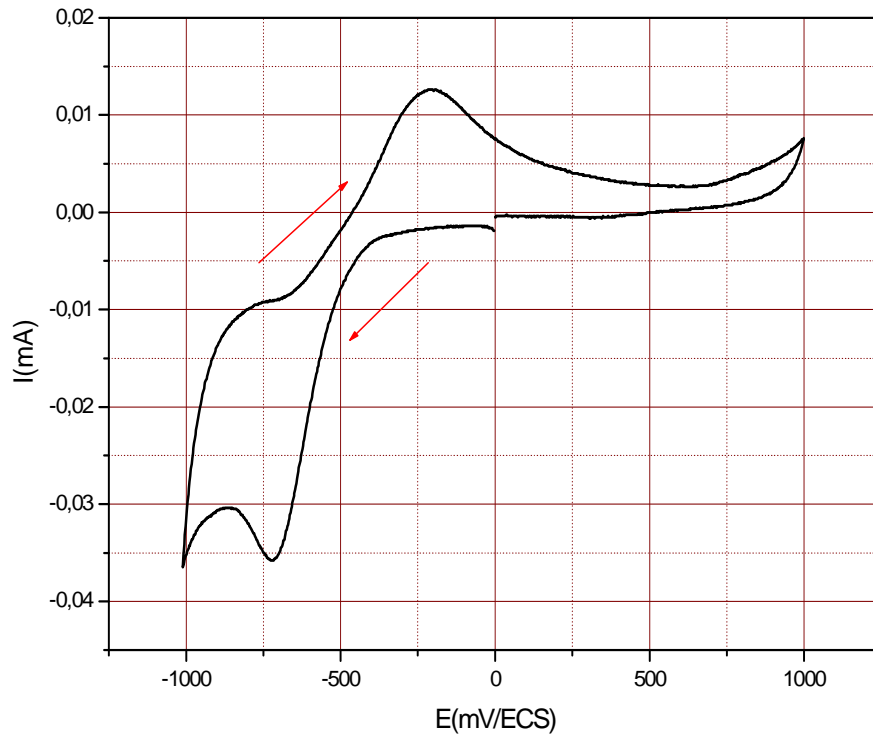


Figure IV-3: Voltampérogramme cyclique de l'acide AMPDMP: $C = 10^{-3}$ mol/l, milieu aqueux, $I = 0.1$ mol/l, $\text{pH} = 2.68$, $v = 100$ mV/s.

IV.3.2.2. Influence des balayages successifs

L'application du balayage successif permet la mise au point d'éventuelles propriétés électropolymérisables ou passives du produit, nous avons effectué 20 cycles de balayage successif sur la solution de l'acide AMPDMP, l'évolution du voltampérogramme cyclique présenté par la figure (IV-4), montre une croissance d'intensité de courant des pics, cet état convient au phénomène d'électropolymérisation.

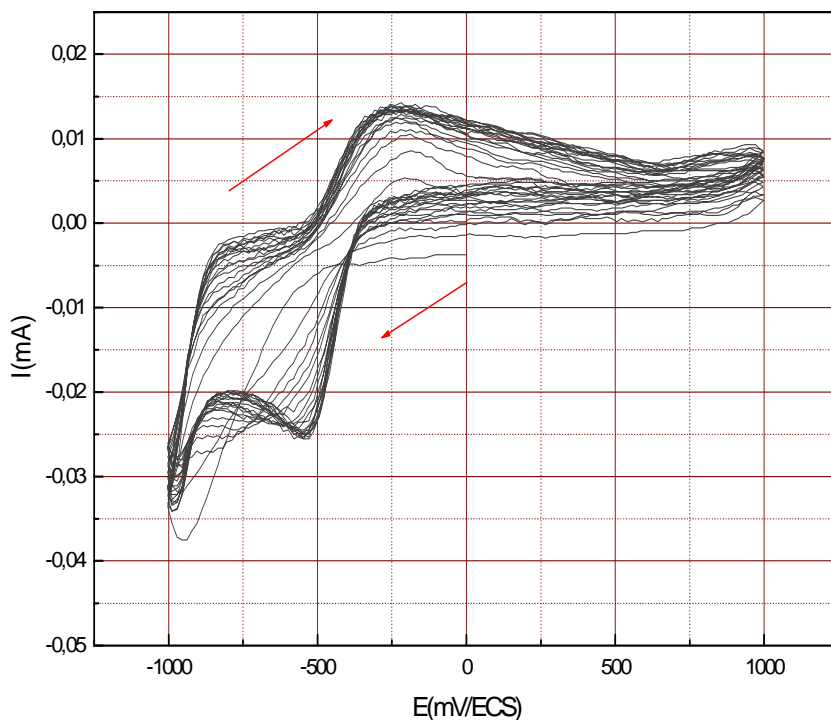


Figure IV-4: Effet du balayage successif sur le comportement de l'AMPDMP :
 $C = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $v = 100$ mV/s, pH = 2.68, nombre de cycles = 20 cycles.

IV.3.2.3. Influence de la vitesse du balayage

Pour déterminer la nature de l'étape limitant et le mécanisme réactionnel sur l'électrode, nous avons tracé, les voltampérogrammes cycliques en fonction de vitesses de balayage (10, 25, 50, 75, 100, mV/s), figure (IV-5).

On constate que l'intensité des pics cathodiques et anodiques croît avec l'accroissement de la vitesse de balayage, avec un léger déplacement du potentiel des pics cathodiques vers les valeurs plus négatives et le potentiel des pics anodiques vers les valeurs positives, indiquant ainsi que le système n'est pas réversible.

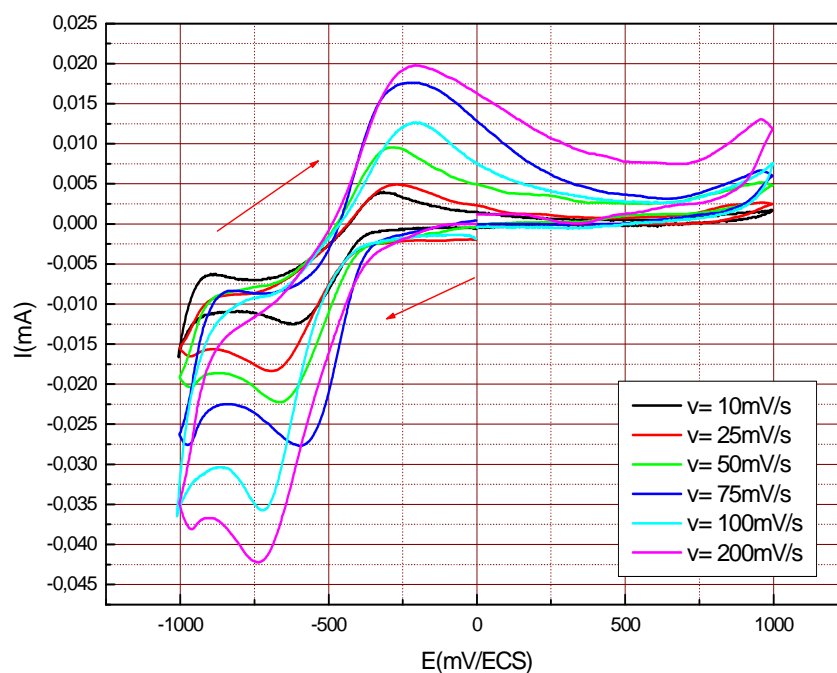


Figure IV-5: Effet de vitesse de balayage sur le voltampérogramme cyclique de l'AMPDMP : $C = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $\text{pH} = 2.68$, $v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s.

Le tableau (IV-1) regroupe les valeurs des paramètres déterminés en fonction de la vitesse de balayage : les courbes $I_p = f(V^{1/2})$ et $E_p = f(\text{Log}v)$, figure (IV-6) établies selon NICHOLSON et SHAIN [64].

Tableau IV-1: valeurs des principaux paramètres caractéristiques de l'AMPDMP.

v (mV/s)	$v^{1/2}$	$\text{Log}v$	I_{pc} (μA)	E_{pc} (mV/ECS)
10	3,162	1	-12	-607
25	5	1,397	-18	-673
50	7,071	1,698	- 22	-694
75	8.660	1.85	-27	-573
100	10	2	-35	-715

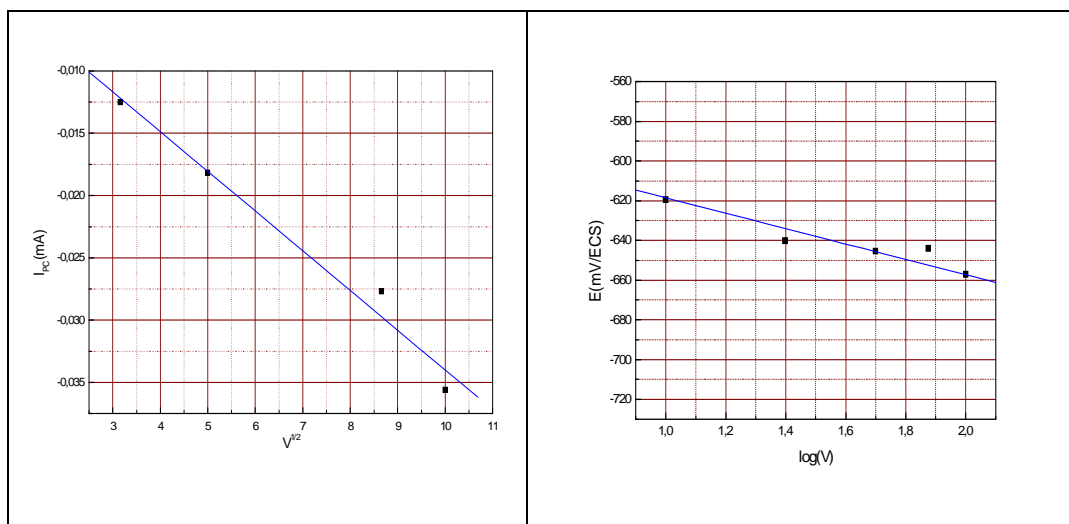


Figure IV-6: Présentation graphique de la variation d' $I_{pa}=f(v^{1/2})$ et d' $E_{pa}=f(\text{Log}v)$ de l'acide AMPDMP

Montrent que le tracé $I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite de pente négative donc le processus à la surface de l'électrode est purement diffusionnel et $E_{pc}=f(\log v)$ est une droite de pente différente de zéro, ceci indique un transfert de charge lent à la surface de l'électrode.

IV.3.2.4. Influence du pH du milieu

L'étude est effectuée aux valeurs du $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.68, \text{pH}=4.5, \text{pH}=6.4$ et $\text{pH}=10.8$ sur la plage de potentiel allant de -1000 à 1000mV/ECS, figure (IV-7).

On remarque des modifications claires sur l'allure des voltampérogrammes cycliques enregistrés à différents pH notamment :

- Un décroissement général de l'intensité des pics anodiques et cathodiques avec l'augmentation du pH. Cela est dû à la diminution de nombre des OH de l'acide au fur et à mesure que la valeur du pH augmente.
- La disparition des principaux pics caractéristiques du voltampérogramme cyclique de la solution du pH initial, ce qui caractérise la formation des espèces moins protonnées en solution.

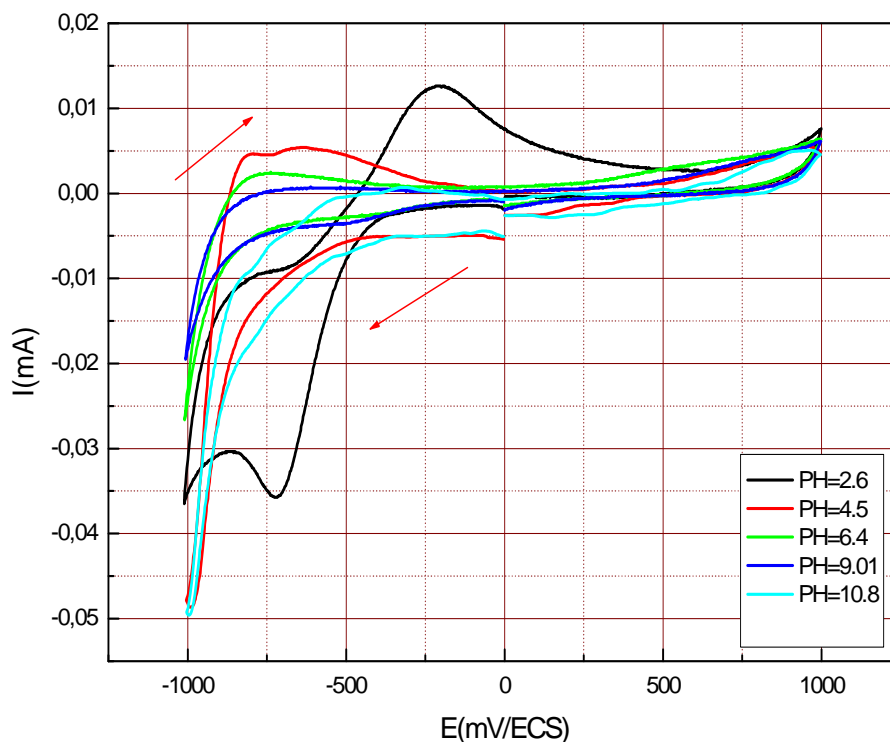


Figure IV-7: Evolution du voltampérogramme cyclique de l'acide AMPDMP, en fonction de pH, $C = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $v = 100$ mV/s, pH = (2.6, 4.5, 6.4, 9.01 et 10.8)

IV.3.3. Comportement électrochimique des complexes métalliques du ligand AMPDMP

Nous avons démontré dans le chapitre III, la formation des complexes des cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} par la méthode spectrophotométrie UV-Vis, à pH initial du mélange, afin de confirmer les résultats obtenus, on a utilisé la voltampérométrie cyclique pour détecter les différences qui peuvent avoir liés entre les couples redox des systèmes étudiés.

Pour augmenter d'avantage la complexation, on a effectué cette étude en fonction de pH par dosage du ligand à l'aide d'hydroxyde de sodium NaOH qui conduit à la neutralisation des protons des fonctions acide et la formation d'anion de phosphonates donneurs d'électrons et par conséquent création de sites supplémentaires favorables à la complexation.

IV.3.3.1. Complexation des cations Zr^{4+} par AMPDMP

La complexation des cations Zr^{4+} par AMPDMP a été étudiée dans des conditions comparables à celles appliquées à la solution du ligand AMPDMP toute seule.

Les résultats exposés concernent le système AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire 2/1, les solutions des mélanges 1/1 et 1/2 ne sont pas étudiées car ils sont hétérogènes et contiennent des précipités.

Les voltampérogrammes cycliques caractéristiques des systèmes : AMPDMP, cations Zr^{4+} et leur mélange AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire 2/1 sont présentés par la figure (IV-8).

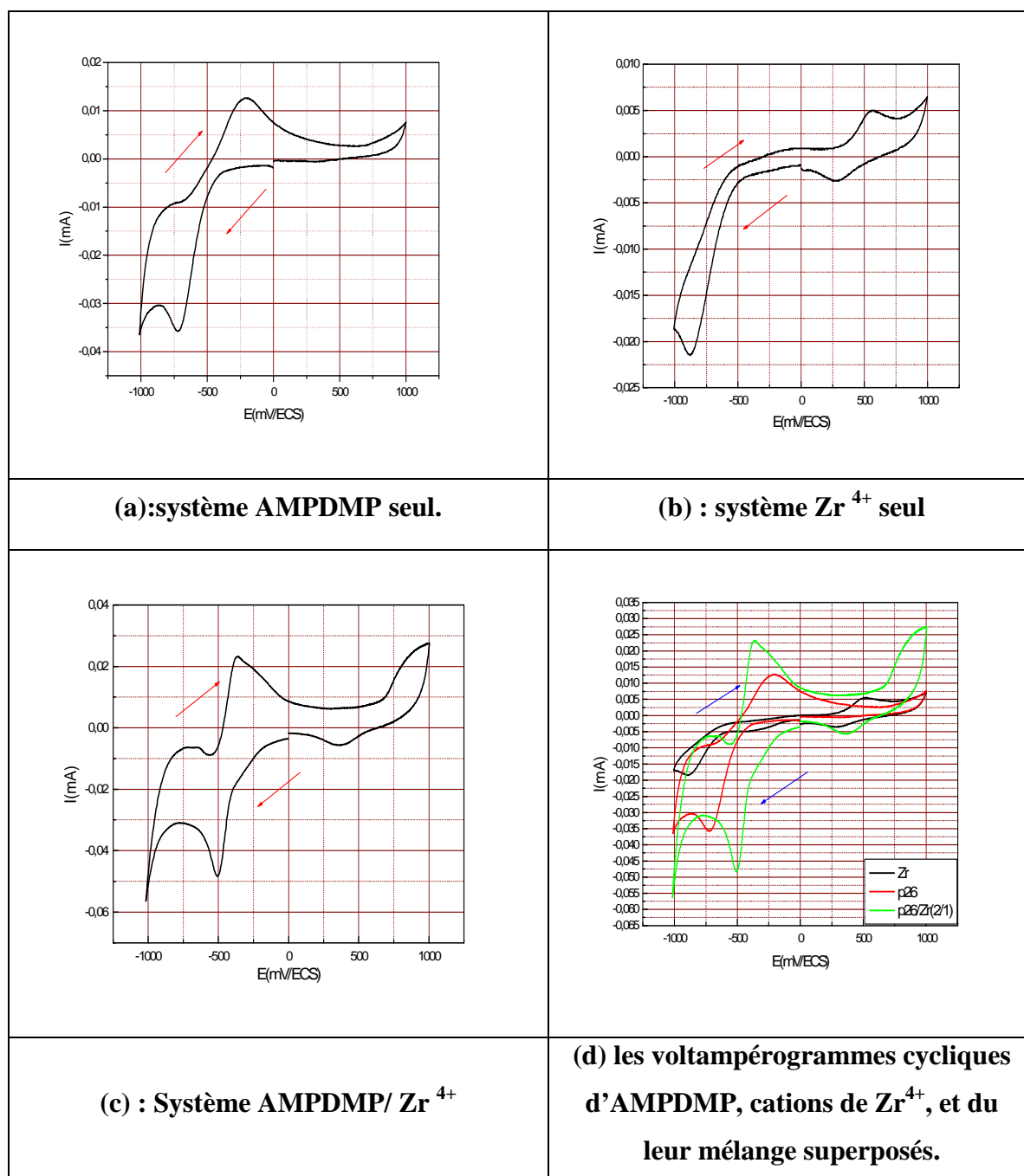


Figure IV-8: Voltampérogrammes cycliques de l'AMAPMP, du Zr^{4+} , et du système AMPDMP/ Zr^{4+} ; $[Zr^{4+}] = 10^{-3}$ mol/l, $[AMPDMP] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $v = 100$ mV/s.

Les pics caractéristiques des systèmes AMPDMP/Zr⁴⁺ sont :

- AMPDMP : $E_{pc} = -715$ mV/ECS, $E_{pa} = -238$ mV/ECS.
- Zr⁴⁺ : $E_{pc1} = -880$ mV/ECS, $E_{pc2} = 270$ mV/ECS, $E_{pa} = 558$ mV/ECS.
- Mélange AMPDMP/Zr⁴⁺:

Deux pics cathodiques, $E_{pc1} = -505$ mV/ECS, $E_{pc2} = 375$ mV/ECS, et un pic anodique $E_{pa} = -380$ mV/ECS.

On constate le remplacement du pic cathodique du ligand AMPDMP situé à $E_{pc} = -715$ mV/ECS par un pic du mélange situé à $E_{pc1} = -505$ mV/ECS, et le pic anodique du ligand de $E_{pa} = -238$ mV/ECS par un pic du mélange de $E_{pa} = -380$ mV/ECS.

On constate également la disparition quasi totale du pic anodique de zirconium et le déplacement de son pic cathodique.

Ces remarques indiquent la formation de nouvelles espèces correspond aux complexes d'AMPDMP avec les cations Zr³⁺.

a. Influence des balayages successifs

L'évolution des voltampérogrammes cycliques de la solution du système AMPDMP/Zr⁴⁺ en fonction de nombre de cycles (20 cycles) réalisés à $v=100$ mV/s, indique une augmentation de l'intensité du courant ce qui convient à l'augmentation de l'épaisseur d'un film formé à la surface de l'électrode. Cette augmentation s'arrête, cela est due à la dégradation du polymère formé au cours de balayages ce phénomène peut être expliqué, selon P.AUDEBERT et COLL [65] par le fait que les films polymériques sont fragiles lorsque un acide est présent dans le milieu réactionnel, autrement dit, les perchlorates de lithium deviennent acide et de ce fait, le polymère formé se dégrade, figure (IV-9).

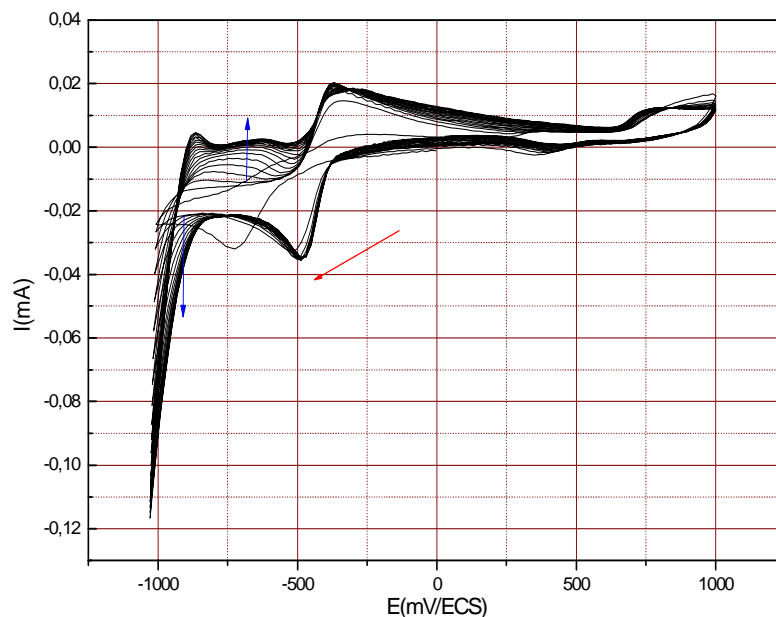


Figure IV-9: Effet du balayage successif sur le système AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire (2/1); $[AMPDMP] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[Zr^{4+}] = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $v = 100$ mV/s, $pH = 2.87$, nombre de cycles = 20 cycles.

b. Influence de la vitesse du balayage

L'évolution du système AMPDMP/ Zr^{4+} en fonction de vitesses de balayage ($v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s), figure (IV-10), indique l'augmentation de l'intensité du courant et un léger déplacement des pics cathodiques vers le potentiel le plus négatifs, lorsque la vitesse de balayage augmente.

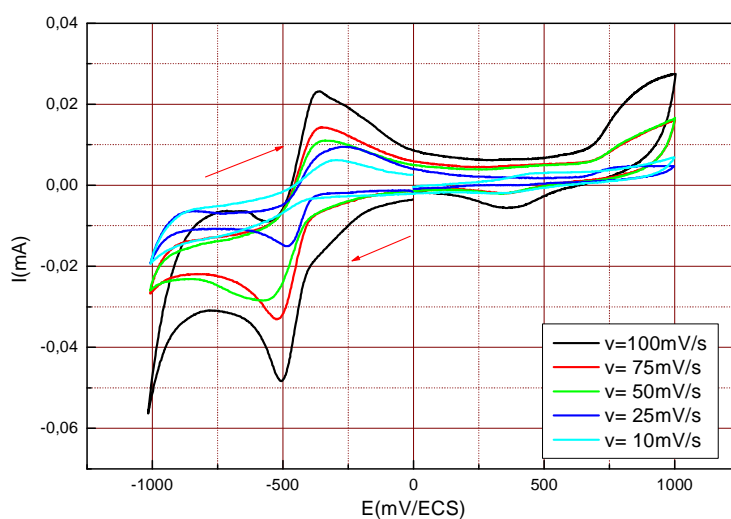


Figure IV-10: Evolution du voltampérogramme cyclique du mélange AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire (2/1) en fonction de la vitesse du balayage : $[AMPDMP] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[Zr^{4+}] = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $pH = 2.87$, $v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s.

Le tableau (IV-2) regroupe les valeurs des paramètres (I_p , E_p), analysées à l'aide des relations $I_p = (v^{1/2})$ et $E_p = f(\text{Log}v)$ établies par NICHOLSON et SHAIN [64]. Les courbes établies sont représentées par la figure (IV-11).

Tableau IV-2 : valeurs des principaux paramètres caractéristiques du système AMPDMP/ Zr^{4+}

v (mV/s)	$v^{1/2}$	$\text{Log}(v)$	I_{pa} (μA)	E_{pa} (mV/ECS)
10	3,16	1	9	-313
25	5	1,39	13	-325
50	7,07	1,69	10	-350
75	8.66	1,85	6	-355
100	10	2	22	-380

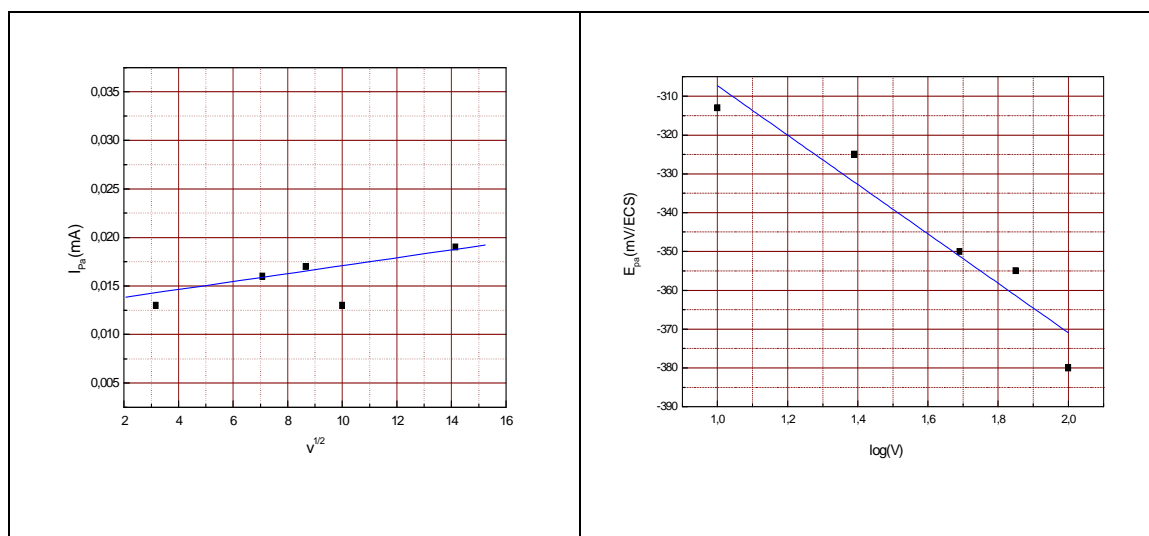


Figure IV-11: Présentation graphique de la variation d' $I_{pa}=f(v^{1/2})$ et d' $E_{pa}=f(\text{Log}v)$ du système AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire (2:1).

Le tracé $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une droite de pente positive tandis que le tracé $E_p = f(\text{log}v)$ est une droite de pente négative, donc le processus à la surface de l'électrode est purement diffusionnel, on a à faire à processus de transfert de charge lent.

c. Influence du pH du milieu

L'étude est effectuée en fonction du pH aux valeurs : $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.68$, $\text{pH}=4.5$, $\text{pH}=6.4$ et $\text{pH}=10.8$, figure (IV-12).

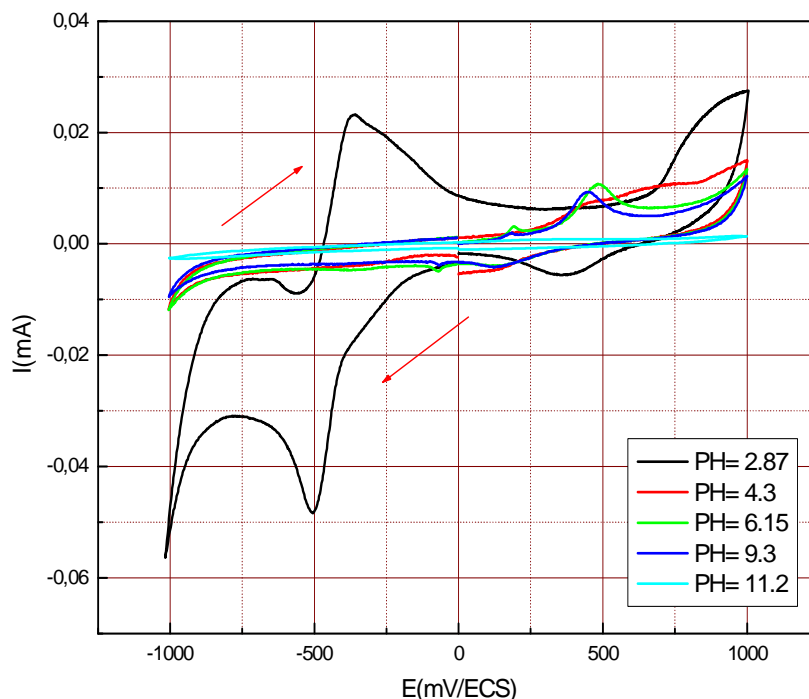


Figure IV-12: Comportement électrochimique du système AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport molaire (2/1) en fonction de pH (2.87; 4.3; 6.15; 9.3; 11.2), à $[\text{AMPDMP}] = 2.10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{Zr}^{4+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $I = 0.1 \text{ mol/l}$, $v = 100 \text{ mV/s}$.

On remarque des modifications claires sur l'allure des voltampérogrammes cycliques enregistrés à différents pH notamment :

Un décroissement général de l'intensité des vagues redox avec l'augmentation du pH.

La disparition significative des principaux pics caractéristiques de la solution du pH initial ce qui indique la formation des espèces moins protonnées en solution convient aux complexes de Zr^{4+} .

Les valeurs principales des paramètres électrochimiques caractéristiques sont portées dans le tableau (IV-3).

Tableau 03: Grandeurs caractéristiques des systèmes AMPDMP/Zr⁴⁺.

<i>pH_I</i> <i>v=100mV/s</i> <i>E_P</i> <i>(mV/ECS)</i>	<i>CARACTERISTIQUES</i>					
	<i>Zr⁴⁺</i>		<i>AMPDMP</i>		<i>RAPPORT (AMPDMP/ Zr⁴⁺)</i>	
					<i>(2 /1)</i>	
	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>
	P_{c1}=-880 P_{c2}=270	P_a=558	P_c=-715	P_a= -238	P_c=-505 P_c=375	P_a= - 380

IV.3.3.2. Comportement électrochimique des complexes de Fe³⁺

Les tests préliminaires indiquent la formation des précipités dans les solutions des mélanges de rapport 1/2, c'est pourquoi on a limité l'étude de complexation de Fe³⁺ sur les systèmes AMPDMP/ Fe³⁺ de rapport (1/1) et (2 /1).

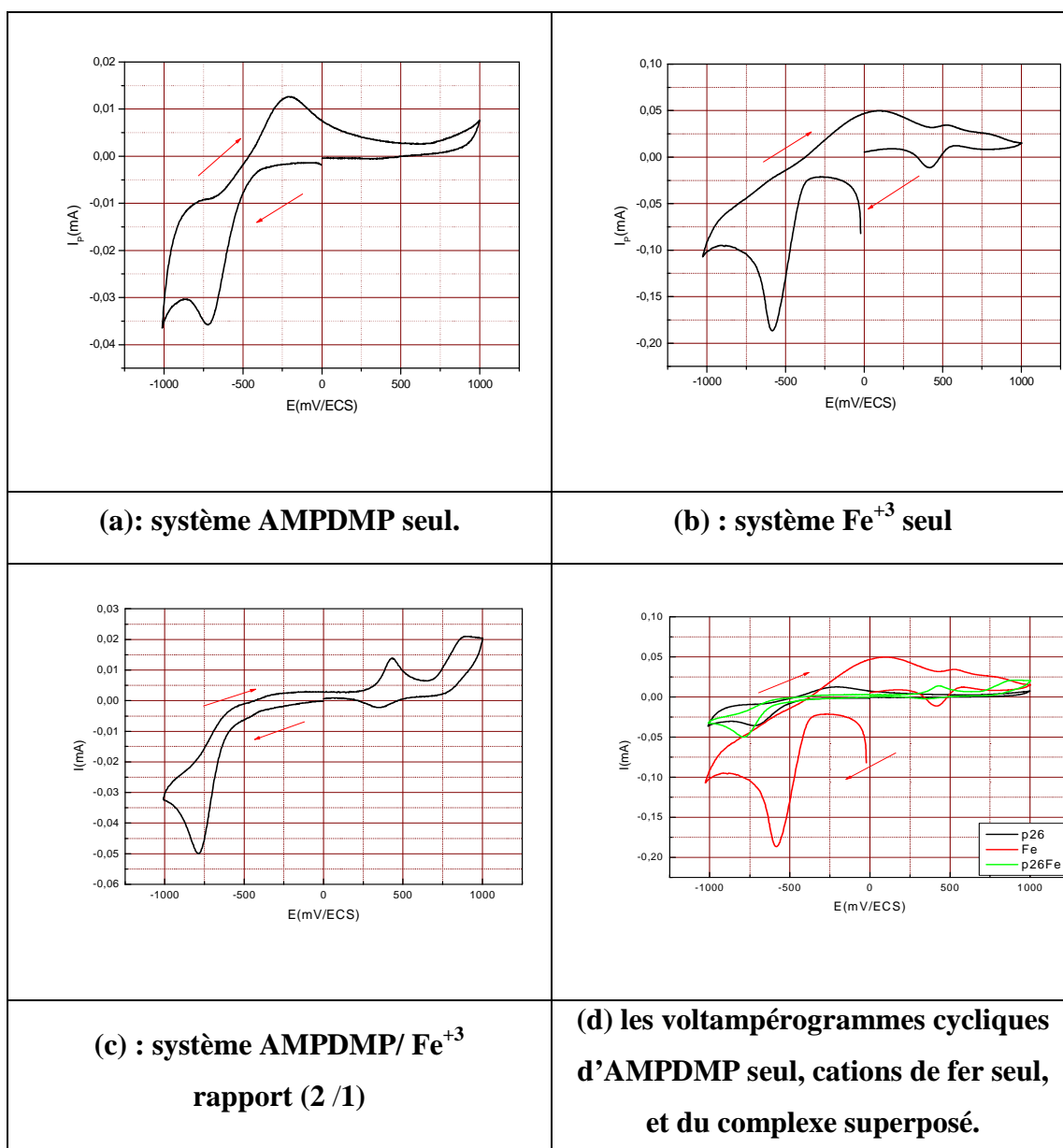
a. Mélange AMPDMP/Fe³⁺ de rapport (acide/métal) (2/1).

Figure IV-13: Voltampérogrammes cycliques caractéristiques de l'AMPDMP, Fe³⁺ et AMPDMP/Fe³⁺, rapport molaire (2/1), [AMPDMP] = 2.10⁻³ mol/l, [Fe³⁺] = 10⁻³ mol/l, I = 0.1 mol/l, v=100 mV/s.

Le voltampérogramme cyclique de la solution Fe³⁺ présente :

Deux pics anodiques:

- Un pic d'intensité faible: E_{pa1} = 71 (mV/ECS).
- Un pic d'intensité moyenne: E_{pa2} = 545 (mV/ECS).

Deux pics cathodiques :

- Un pic d'intensité fort : $E_{pc1} = -580$ (mV/ECS)
- Un pic d'intensité moyenne : $E_{pc2} = 420$ (mV/ECS)

Le voltampérogramme cyclique de complexe (AMPDMP/Fe³⁺) de rapport (2/1) (figure IV-13.c) présente:

Deux pics cathodiques :

- Un pic d'intensité forte : $E_{pc1} = -793$ (mV/ECS).
- Un pic d'intensité moyenne : $E_{pc2} = 345$ (mV/ECS).

Un pic anodique : $E_{pa} = 420$ (mV/ECS).

La comparaison entre les voltampérogrammes caractéristiques de l'AMPDMP, des cations de Fe³⁺ et celui du complexe (AMPDMP/Fe³⁺) montre le remplacement du pic cathodique de AMPDMP situé à $E_{pa} = -715$ mV/ECS par un pic situé à $E_{pa} = -793$ mV/ECS et la disparition du pic anodique de AMPDMP ce qui indique la formation du complexe.

a. 1. Influence des balayages successifs

Le comportement passif ou électropolymérisable du complexe AMPDMP/Fe⁺³ formé à pH initiale, a été évalué à balayage successif entre -1000 et +1000 mV/ECS.

L'évolution du voltampérogramme cyclique de 20 cycles de balayage est illustrée par la figure (IV-14).

On remarque une augmentation de l'intensité des vagues redox d'une façon continue et régulière au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, ceci indique la formation d'un film conducteur à la surface d'électrode. Ce phénomène est rarement rencontré dans les dérivés phosphonates et offre des possibilités d'applications importantes, telles que la préparation des électrodes modifiées qui peuvent être utilisées dans la catalyse et la médecine.

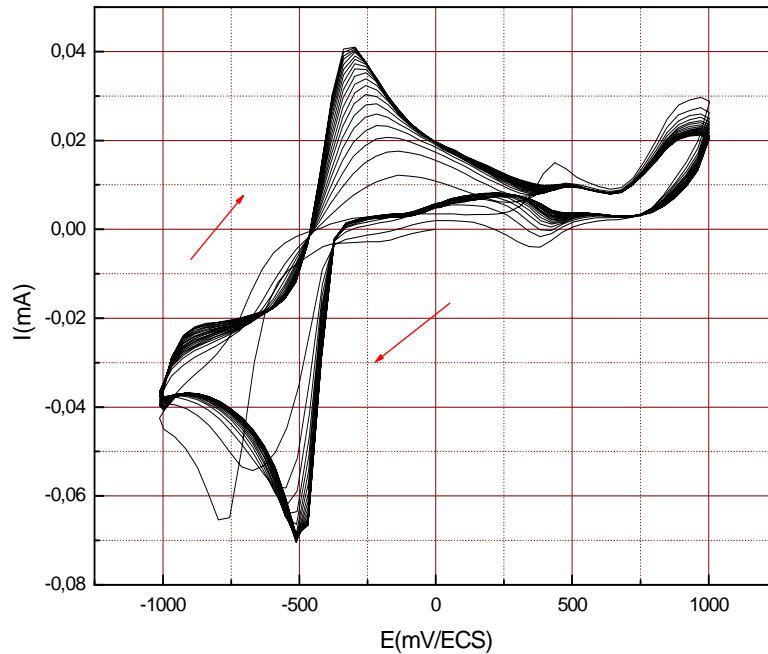


Figure IV-14: Effet du balayage successif sur le voltampérogramme cyclique du système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport molaire (2/1), $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AMPDMP}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $I = 0,1 \text{ mol/l}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, nombre de cycles = 20cycles.

a. 2. Influence de la vitesse du balayage

L'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du système AMPDMP/ Fe^{3+} rapport (2 /1) est illustrée par la figure (IV-15).

On constate un léger déplacement des pics et une augmentation de leurs intensités, ceci indique que le système n'est pas réversible.

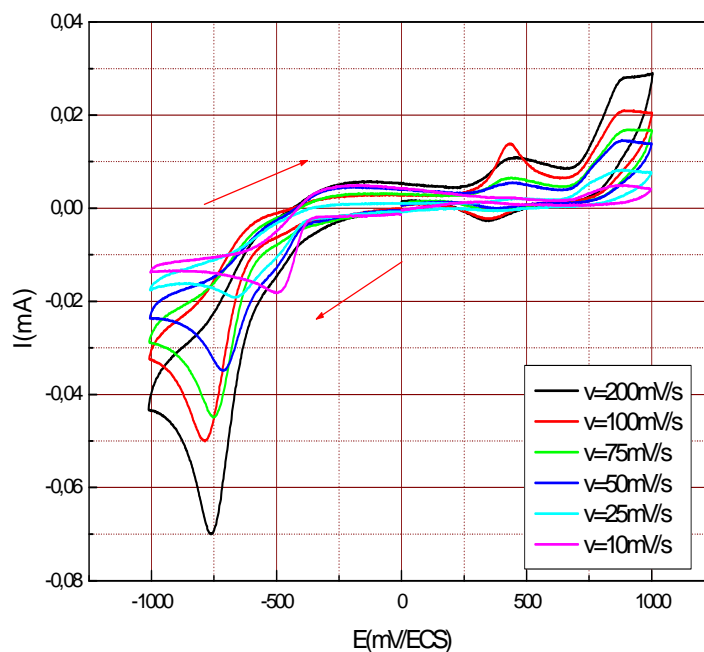


Figure IV-15: Influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du système AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (2/1), I= 0.1mol/l, pH =2.57, v= 10, 25, 50, 75 et 100 mV/s.

Les valeurs des paramètres nécessaires pour l'analyse électrochimique selon NICOLSON et SHAIN sont portées dans le tableau (IV-4) :

Tableau IV-4: paramètres caractéristiques du système AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (2/1) :

v (mV/s)	v ^{1/2}	log(v)	I _{pc} (μA)	E _{pc} (mV/ECS)
10	3,16	1	-18	-472
25	5	1,39	-18	-657
50	7,07	1,69	-35	-707
75	8.66	1.85	-44	-740
100	10	2	-50	-774

La représentation graphique du tableau (IV-4) montre que le tracé $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une droite de pente négative donc le processus à la surface de l'électrode est purement diffusionnel tandis que le tracé $E_p = f(\log v)$ est une droite de pente déférente de zéro, il s'agit d'un transfert de charge lent à la surface de l'électrode.

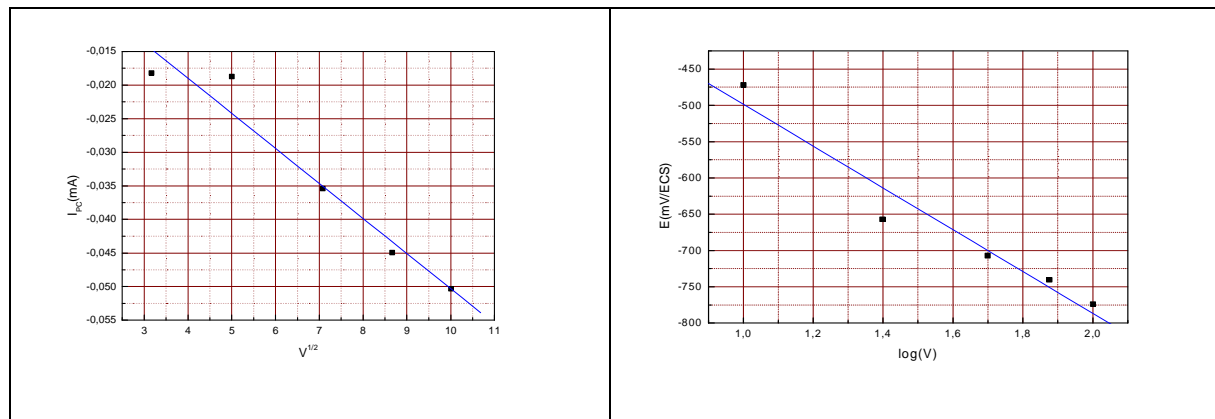


Figure VI-16: Présentation graphique de la variation d' $I_{pa} = f(v^{1/2})$ et d' $E_{pa} = f(\log v)$ du système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport molaire (2/1).

a.3. Influence du pH du milieu

L'effet de pH sur le comportement électrochimique du système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport molaire (2/1), figure (IV-17), indique une diminution d'intensité, lorsque la valeur de pH augmente, dans la zone basique les pics disparaissent totalement, ceci indique l'absence des cations Fe^{3+} libres dans la solution. Ce phénomène est interprété par l'implication des cations Fe^{3+} dans la formation des complexes en solution.

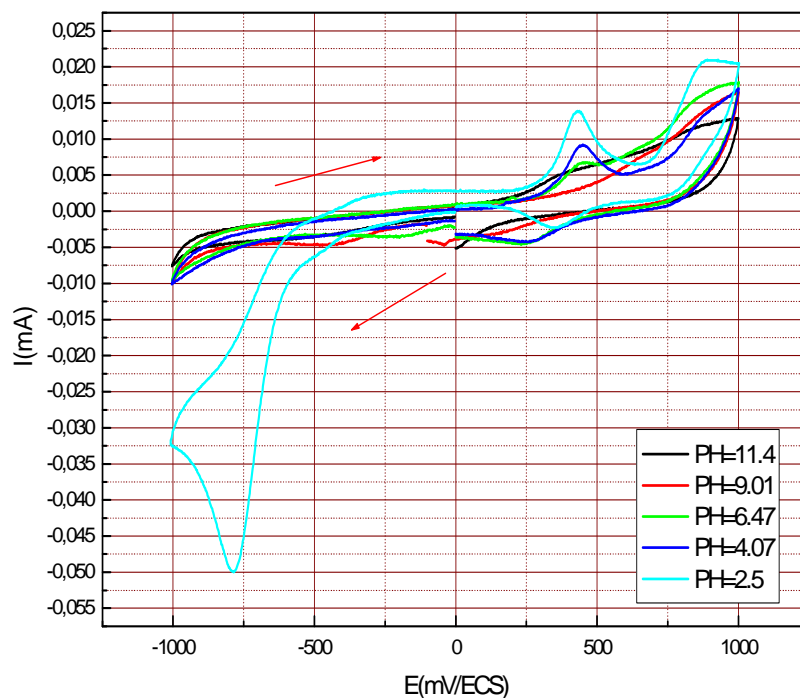


Figure IV-17: Effet de pH sur le comportement électrochimique du système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport molaire (2 :1), pH= (2.5; 4.07; 6.47; 9.01; 11.04), $I = 0.1 \text{ mol/l}$, $v = 100 \text{ mV/s}$.

A ce résultat important, on ajoute que le ligand est un inhibiteur de précipitation de Fe^{3+} dans ces conditions.

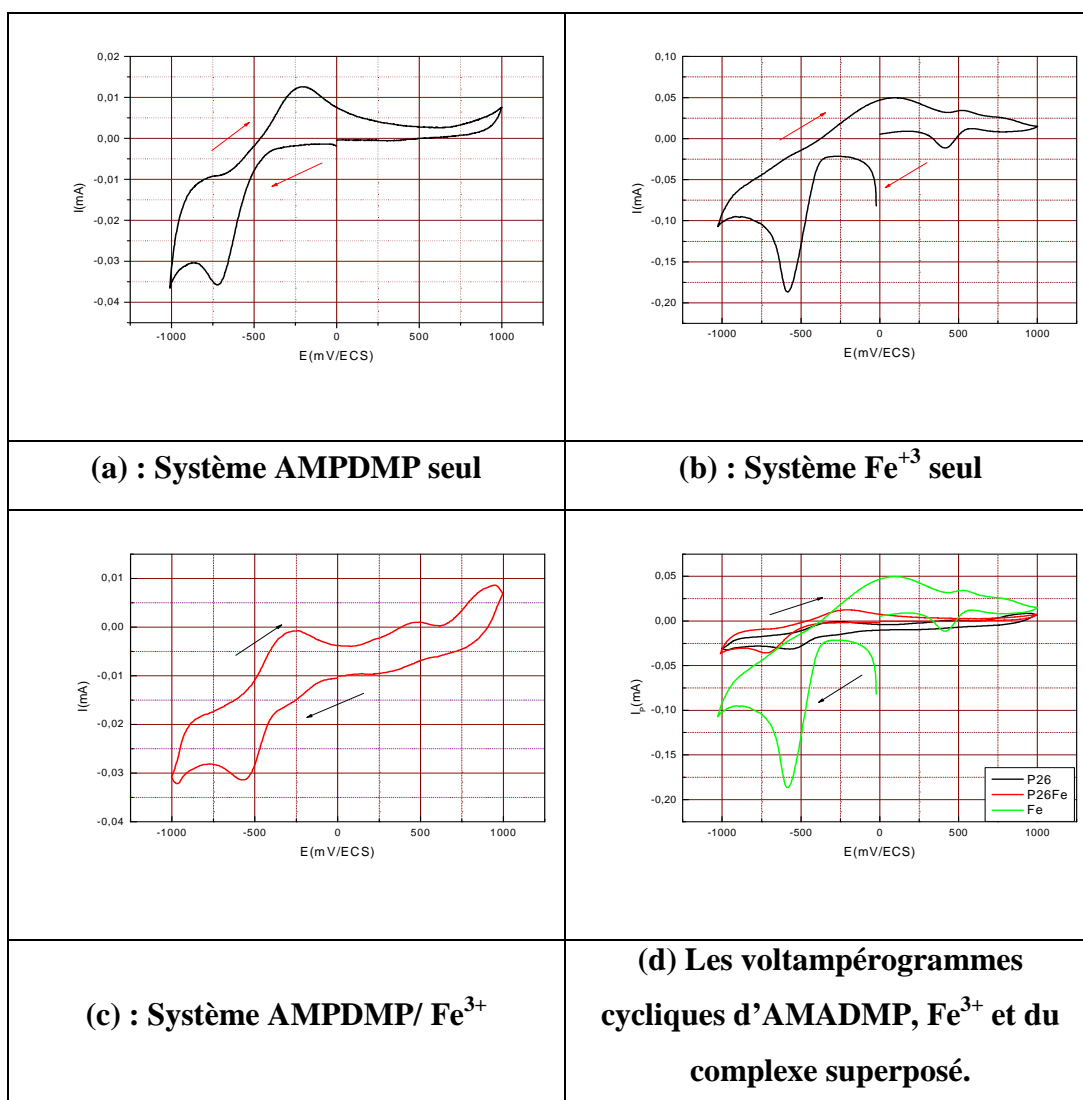
b. Mélange AMPDMP/Fe³⁺ de rapport (acide/métal) (1 /1).

Figure IV-18: Voltampérogrammes cycliques de l'AMPDMP, des cations Fe³⁺, système AMPDMP/Fe³⁺, [Fe³⁺] = [AMPDMP] = 10⁻³ mol/l, I = 0.1mol/l, v=100 mV/s.

La comparaison des voltampérogrammes cycliques de la figure (IV-18) indique :

- Déplacement des pics anodique et cathodique de l'AMPDMP situé à $E_{pa} = -238$ mV/ECS, $E_{pc} = -715$ mV/ECS.
- Remplacement du pic anodique Fe³⁺ situé à $E_{pa}=545$ mV/ECS vers $E_{pa}=453$ mV/ECS et le pic cathodique du Fe³⁺ situé à $E_{pc} = 420$ mV/ECS vers $E_{pc} = 282$ mV/ECS.

Ces remarques indiquent la formation de nouvelles espèces qui ne peuvent être que des complexes de l'AMPDMP avec les cations Fe³⁺.

b.1. Influence des balayages successifs

Influence du balayage successif effectué dans les mêmes conditions sur l'allure du voltampérogramme cyclique de la solution. Les enregistrements effectués sont présentés par la figure (IV-19).

On a une augmentation de l'intensité des pics anodiques et déplacement vers des potentiels positifs.

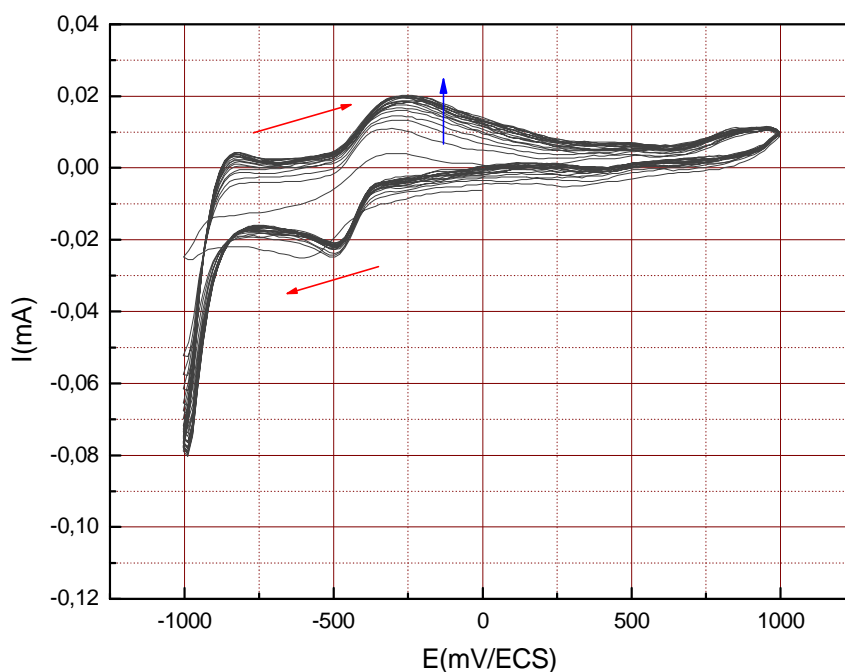


Figure IV-19: Effet du balayage successif sur le voltampérogramme cyclique du système AMPDMP/ Fe^{+3} de rapport molaire (1 /1), $[\text{Fe}^{+3}] = [\text{AMPDMP}] = 10^{-3}$ mol/l, $I = 0.1$ mol/l, $v = 100$ mV/s, nombre de cycles = 20 cycles.

b.2. Etude de l'influence de la vitesse de balayage

Pour étudier la cinétique de la réaction électrochimique du complexe AMPDMP/ Fe^{+3} de rapport (1/1). Nous avons varié la vitesse de balayage, les voltampérogrammes cycliques correspondant à différentes vitesses de balayage ($v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s), figure (IV-20), du complexe dans un domaine de potentiel allant de -1000 à $+1000$ mV/ECS montrent que le pic anodique se déplace vers les valeurs négatives en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage.

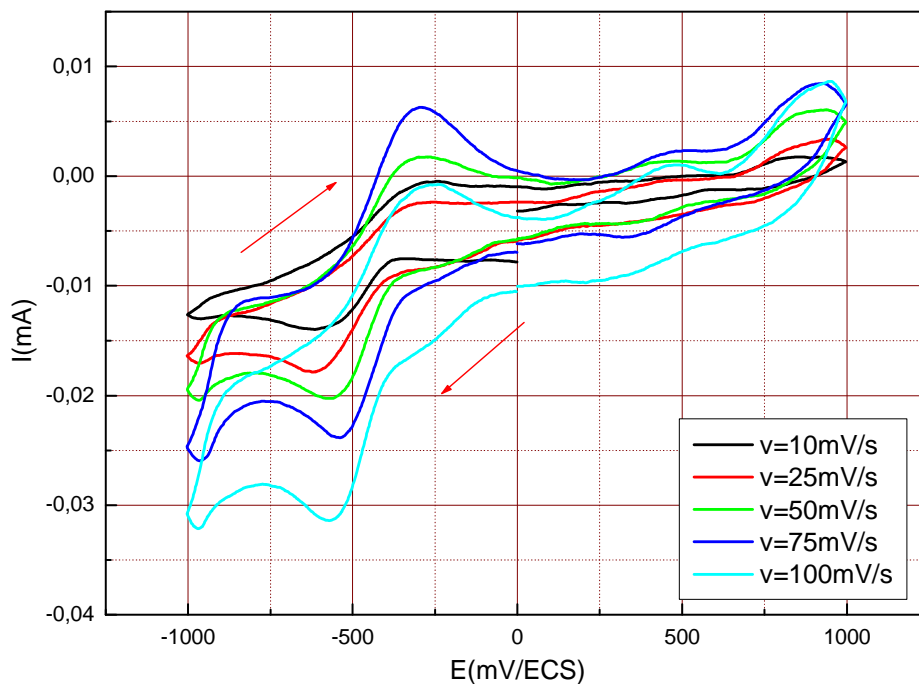


Figure IV-20 : Evolution du voltampérogramme cyclique de l'AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (1/1) en fonction de la vitesse de balayage : [Fe³⁺] = [AMPDMP] = 10⁻³ mol/l, I = 0.1mol/l, pH =2.57, v= 10, 25, 50, 75 et 100 mV/s.

Le tableau (IV-5) regroupe les valeurs des différents paramètres (I_p , E_p) en fonction de la vitesse de balayage analysée à l'aide des relations $I_p = (V^{1/2})$ et de $E_p = f(\text{Log}V)$ établies par NICHOLSON et SHAIN [64]. Les courbes des paramètres établis sont représentées par la figure (VI-21).

Tableau IV-5: Les différents paramètres caractérisant de voltamogramme du système AMPDMP/Fe³⁺ en fonction de la vitesse du balayage

v (mV/s)	$v^{1/2}$	log(v)	$I_{pc}(\mu\text{A})$	$E_{pc}(\text{mV/ECS})$
10	3,16	1	-13	-567
25	5	1,39	-18	-615
50	7,07	1,69	-19	-530
75	8.66	1.85	-24	-513
100	10	2	-31	-548

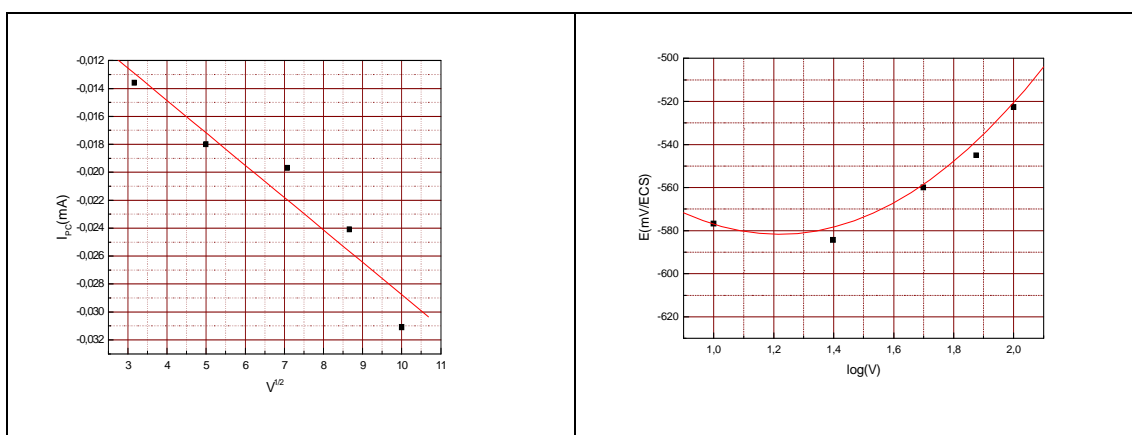


Figure VI-21: Présentation graphique de la variation $I_{pa}=f(v^{1/2})$ et $E_{pa}=f(\text{Log}v)$ du système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport molaire (1/1).

On constate que:

Le tracé $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une droite tandis que le tracé $E_p=f(\log v)$ est une courbe, donc le processus est semi rapide dans ce cas on note que pour qu'un processus réagit par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

b.2. Influence du pH du milieu

On constate sur les voltampérogrammes cycliques de la figure (IV-22) les phénomènes suivants:

- pH = 4: la disparition des principaux pics observés sur le voltampérogramme cyclique enregistré à pH initial.
- pH=11 : l'apparition d'un nouveau pic cathodique large au potentiel $E_{pc}=617,948$ mV/ECS.

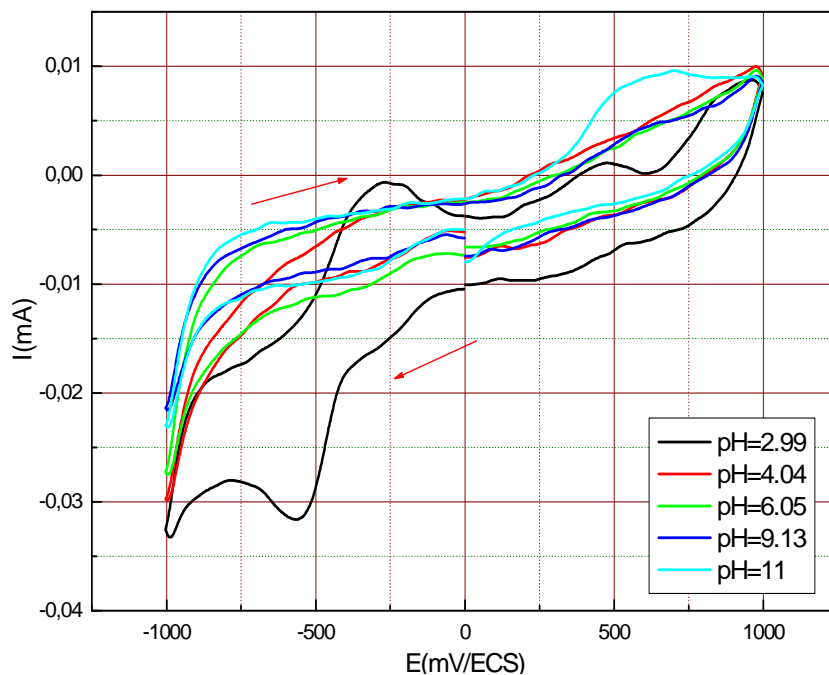


Figure (IV-22): Evolution du voltampérogramme cyclique de AMPDMP/Fe³⁺ de rapport molaire (1/1) en fonction de pH (2.99 ; 4.04 ; 6.05 ; 9.13 ; 11) en milieu aqueux, [Fe³⁺] = [AMPDMP] = 10⁻³ mol/l, I = 0.1mol/l, v=100 mV/s.

Les résultats de l'étude des systèmes AMPDMP, Fe³⁺ et AMPDMP/ Fe³⁺ de rapport équimolaire et de rapport (2 /1) indiquent que les substrats étudiés sont électroactifs de caractères bien différents, les valeurs principales des paramètres électrochimiques caractéristiques des systèmes étudiés sont regroupées dans le tableau (IV-06):

Tableau IV-06: Grandeurs caractéristiques des systèmes AMPDMP/Fe³⁺

<p><i>pH₁</i></p> <p><i>v=100mV/s</i></p> <p><i>E_P</i></p> <p><i>(mV/ECS)</i></p>	<p><i>CARACTERISTIQUES</i></p>							
	<p><i>Fe³⁺</i></p>		<p><i>AMPDMP</i></p>		<p><i>RAPPORT (AMPDMP/ Fe³⁺)</i></p>			
					<p><i>(2 /1)</i></p>		<p><i>(1 /1)</i></p>	
	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>	<i>P_c</i>	<i>P_a</i>
	<i>P_{c1}= -580</i>	<i>P_{a1}=71</i>	<i>P_c=-715</i>	<i>P_a=-238</i>	<i>P_c=-793</i>	<i>P_a=420</i>	<i>P_{c1}=-573</i>	<i>P_{a1}= -285</i>
	<i>P_{c2}=420</i>	<i>P_a=545</i>			<i>P_c= 345</i>		<i>P_{C2}= 282</i>	<i>P_{a2}=453</i>

IV.3.3.3. Complexation de cuivre par AMPDMP

Pour étudier le comportement électrochimique de la complexation de (AMPDMP/Cu²⁺) à différents rapport (2/1), (1/1) et (1/2) par voltampérométrie cyclique dans une zone de potentiel allant de -1000 à +1000mV/ECS.

a. Rapport (acide/métal) (2/1).

Le voltampérogramme cyclique caractéristique du mélange (AMPDMP/Cu²⁺) de rapport (2/1) correspondant à [AMPDMP]=2.10⁻³ mol/l, [Fe³⁺] = 10⁻³ mol/l est représenté sur la figure (IV-23).

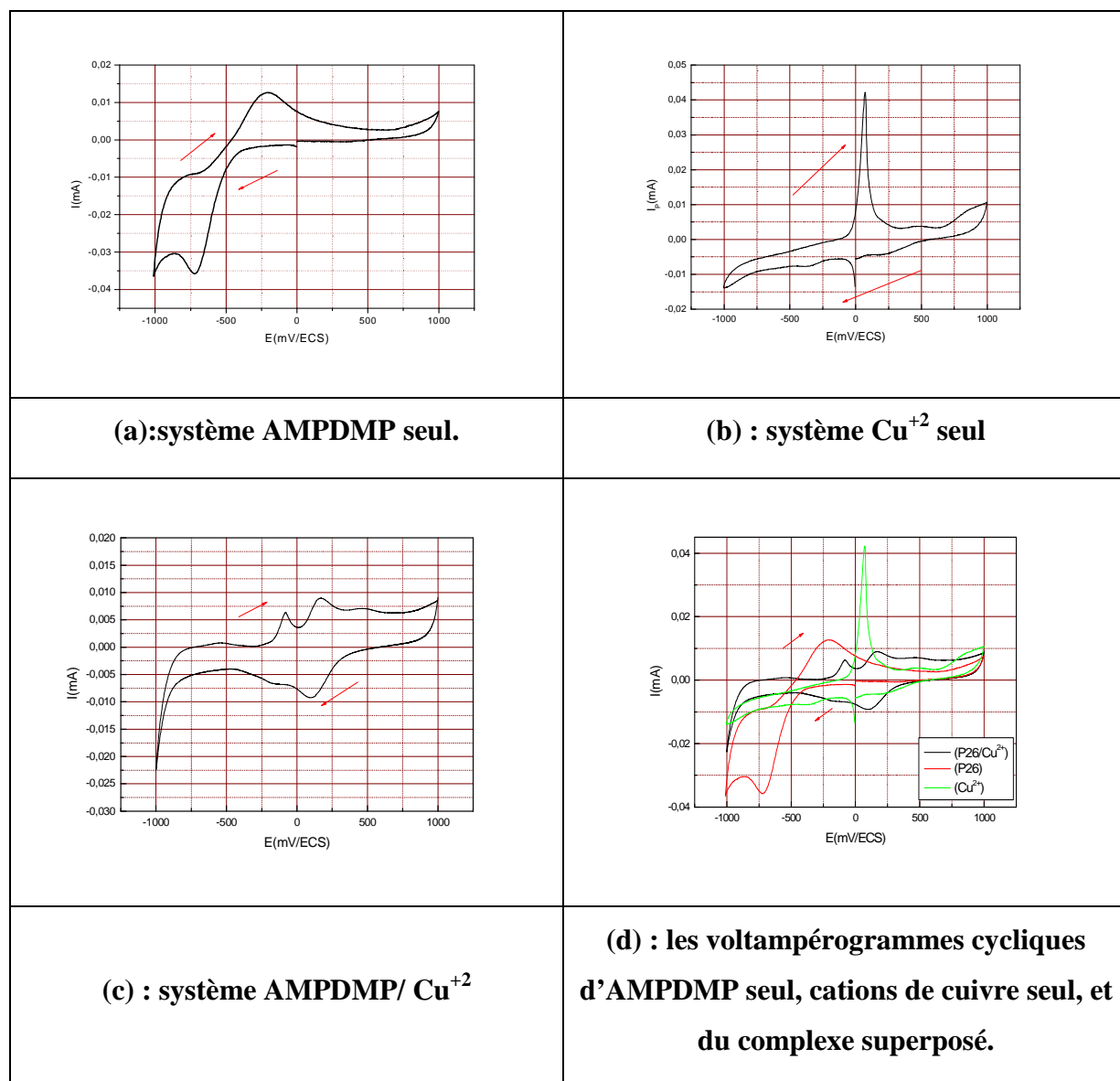


Figure (IV-23): Voltampérogrammes cycliques du AMPDMP, du Cu²⁺, et du système AMPDMP/Cu²⁺ de rapport molaire (2/1), [AMPDMP] = 2.10⁻³ mol/l, [Fe³⁺] = 10⁻³ mol/l, I = 0.1mol/l, v=100 mV/s.

L'allure du voltampérogramme du mélange obtenue à vitesse 100mV/s et à pH initiale 4.04 il représente les caractères suivants:

- Deux pics anodique à situer à: $E_{p_{a1}} = -86 \text{ mV/ESC}$ et $E_{p_{a2}} = 161 \text{ mV/ESC}$.
- Un pic cathodique à : $E_{p_c} = 100 \text{ mV/ESC}$.

La comparaison entre les voltampérogrammes de AMPDMP et Cu^{2+} avec celui de système AMPDMP/ Cu^{2+} indique :

- La disparition totale de pic caractéristique du ligand AMPDMP.
- Déplacement du pic anodique de Cu^{2+} situer à $E_{p_a} = 83 \text{ mV/ESC}$ vers $E_{p_{a1}} = -86 \text{ mV/ESC}$ d'un

a.1. Influence des balayages successifs

L'effet du balayage successif sur le voltampérogramme ligand/ Cu^{2+} de rapport (2 / 1) est représenté par la figure (IV-24) enregistré dans le domaine de potentiel allant de -1000 à $+1000 \text{ mV/ECS}$ et une vitesse de balayage $v=100 \text{ mV/s}$, il ne montre aucun déplacement des pics mais il indique une légère ce qui convient à une solution relativement stable.

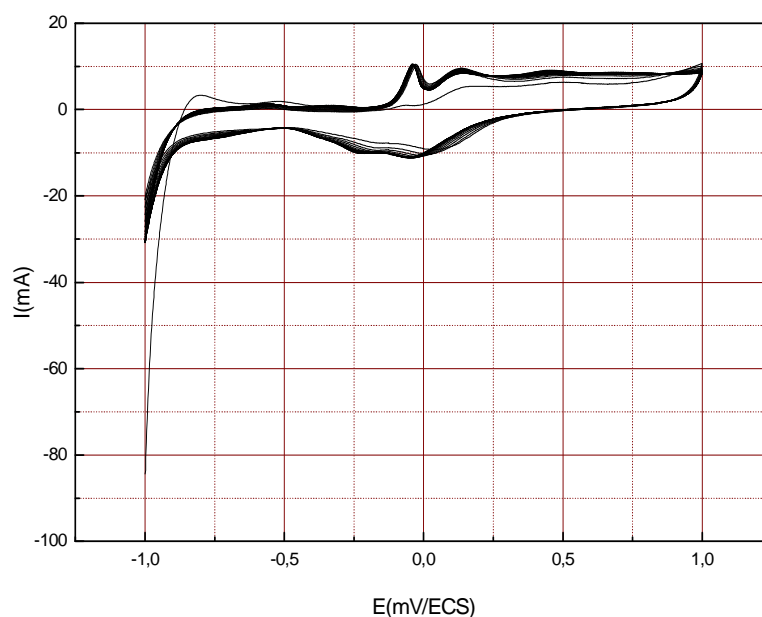


Figure (IV-24): Effet du balayage successif sur le voltampérogramme du système AMPDMP/ Cu^{2+} de rapport molaire (2 / 1), $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AMPDMP}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $I = 0.1 \text{ mol/l}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, nombre de cycles = 20 cycles.

a.2. Etude de l'influence de la vitesse de balayage

Les voltampérogrammes cycliques du mélange AMPDMP /Cu²⁺ correspondant à différentes vitesses de balayage $v = (10, 25, 50, 75, 100 \text{ mV/s})$, figure (IV-25) enregistré dans un domaine de potentiel exploité montre qu'au fur à mesure de l'augmentation de la vitesse de balayage il ya une augmentation et déplacement des pics.

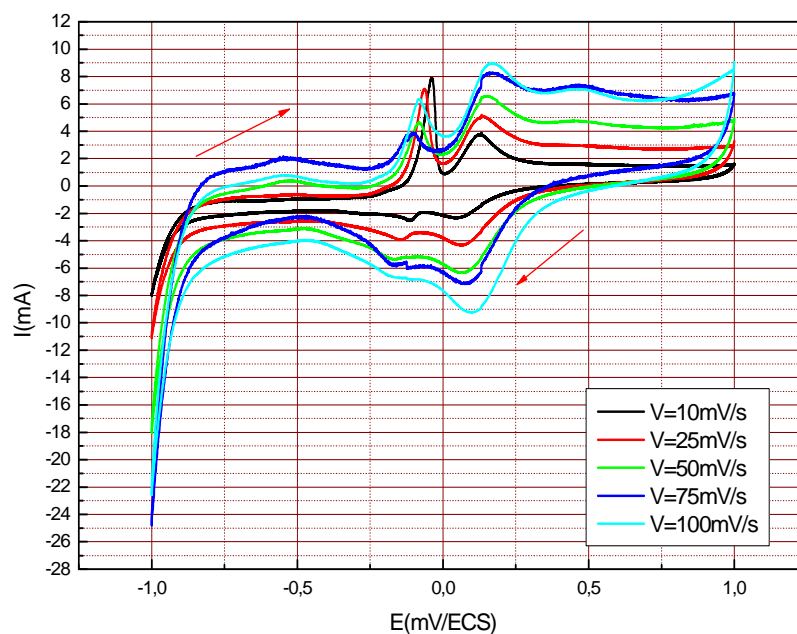


Figure (IV-25): Evolution du voltampérogramme cyclique du mélange AMPDMP/ Cu²⁺ de rapport molaire (2/1) en fonction de la vitesse du balayage : [AMPDMP] = $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, [Cu²⁺] = 10^{-3} mol/l, I = 0.1 mol/l, pH = 2.57, $v = 10, 25, 50, 75$ et 100 mV/s .

Les variations observées sont insuffisantes pour réaliser une analyse électrochimique selon NICOLSON et SHAIN.

a. 3. Influence du pH du milieu

Les voltampérogrammes du mélange, figure (IV-26), à différents pH sont enregistrés à $v = 100 \text{ mV/s}$, on remarque la diminution de l'intensité des pics en milieu basique jusqu'à la disparition totale à $\text{pH} = 11.03$, on constate aussi que la couleur de la solution devienne jaune foncé à $\text{pH} = 6.29$ ce qui indique le changement de la structure des espèces présentées en solution et la formation de nouvelles espèces ce qui convient à l'obtention des complexes métalliques en solution.

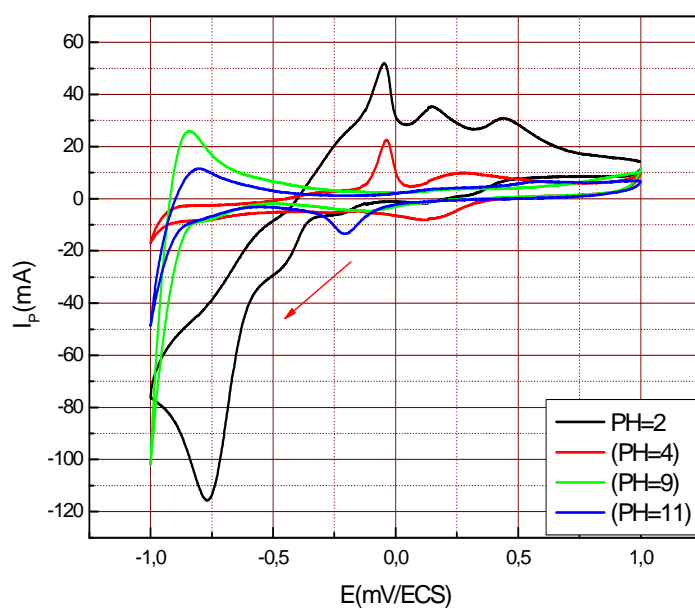


Figure (IV-26): Effet de pH sur le voltampérogramme cyclique du mélange AMPDMP/ Cu^{2+} de rapport molaire (2/1) à pH=2.87 ; 4.3 ; 9,3 et 11.2.

Les valeurs des pics caractéristiques des différents systèmes sont regroupées dans le tableau (IV-7).

Tableau (IV-07) : Paramètres principaux du ligand AMPDMP, Cu^{2+} et AMPDMP/ Cu^{2+} , rapport (2/1) :

<i>Système</i>	E_{pc1} <i>mV/ECS</i>	E_{pc2} <i>mV/ECS</i>	E_{pa1} <i>mV/ECS</i>	E_{pa2} <i>mV/ECS</i>
<i>AMPDMP</i>	-715	/	-238	/
Cu^{2+}	-367	/	83	496
<i>AMPDMP/Cu²⁺</i> <i>rapport équimolaire</i>	100	/	-86	161

b. Rapport (acide/métal) (1/1) et (1/2).

Les mélanges, de rapport (1 /1) et (1 /2) AMPDMP/Cu²⁺ ont été étudiés dans les mêmes conditions expérimentales appliquées au système AMPDMP/Cu²⁺ de rapport (2 /1).

Les valeurs principales des paramètres électrochimiques caractéristiques des trois systèmes étudiés sont regroupées dans le tableau (IV-08):

Tableau (IV-08) : Grandeurs caractéristiques des systèmes de AMPDMP/Cu²⁺

	<i>CARACTERISTIQUES</i>									
	<i>Cu²⁺</i>		<i>AMPDMP</i>		<i>RAPPORT (AMPDMP/Cuivre)</i>					
					<i>(2/1)</i>		<i>(1/1)</i>		<i>(1/2)</i>	
	<i>P_c</i>	<i>Pa</i>	<i>P_c</i>	<i>Pa</i>	<i>P_c</i>	<i>Pa</i>	<i>P_c</i>	<i>Pa</i>	<i>P_c</i>	<i>Pa</i>
<i>pHi</i> <i>v=100mV/s</i> <i>Ep</i> <i>(mV/ECS)</i>	P_c=-367	Pa₁= 83 Pa₂= 496	P_c= -715	Pa= -238	P_c= 100	Pa₁=-86 Pa₂=161	P_c=150	Pa₁=- 90 Pa₂= 163	P_c= 134	Pa₁=-80 Pa₂=170

L'allure des voltampérogrammes cycliques du système, de différents rapports enregistrés sous l'influence du balayage successif ne révèle pas des modifications significatives entre eux.

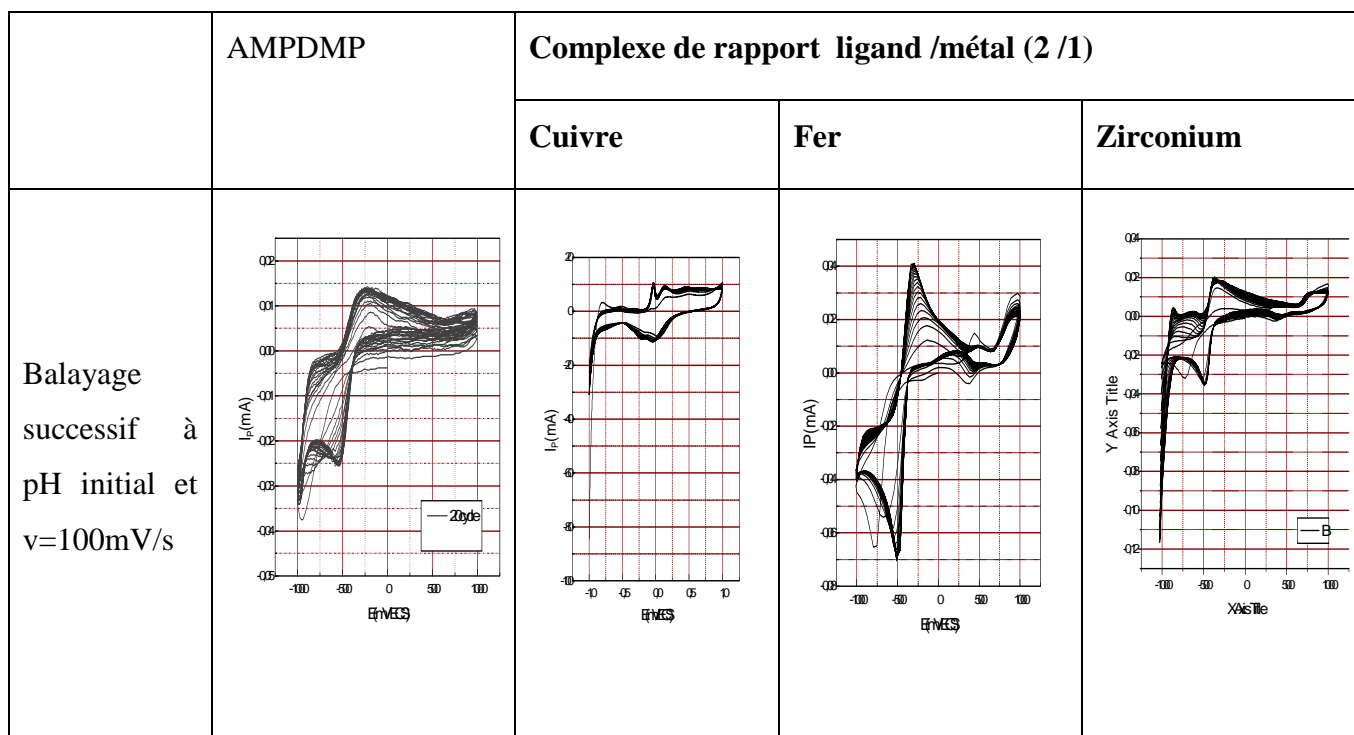


Figure (IV-28) : Comparaison de l'effet du balayage successif sur le système AMPDMP/Cu²⁺ AMPDMP/Fe³⁺ et AMPDMP/Zr⁴⁺ de rapport molaire (2/1) à pH initiale

IV.4.Conclusion de l'étude de complexation

L'étude de la complexation des cations métalliques Cu²⁺, Fe³⁺ et Zr⁴⁺ montre que l'acide AMPDMP à une affinité à former des complexes avec ces cations et par conséquent se comporte en tant que ligand.

Les solutions de l'acide AMPDMP en présence de Cu²⁺ sont tous homogènes quelque soit le rapport utilisé et le changement de couleurs des solutions des différents rapports et indiquent que le ligand AMPDMP à un pouvoir de former des complexes mononucléaires, des complexes bi ou polynucléaires et des complexes binaires.

Les solutions de système AMPDMP/Fe³⁺ sont homogènes pour les rapports (1/1) et (2/1) ceci signifie que le ligand AMPDMP est un inhibiteur de formation des précipités ferriques lorsque sa concentration égale ou supérieure à celle de ces cations dans une solution aqueuse.

L'effet du balayage successif sur le système AMPDMP/Fe³⁺ de rapport (2/1) à mis en évidence.

Un phénomène d'électropolymérisation indique par une augmentation remarquable de l'intensité du pic anodique, ce qui permet la préparation de l'électrode modifiée.

La solution du système AMPDMP/Zr⁴⁺ se comporte de la même façon que celle du système AMPDMP/Fe³⁺, c'est-à-dire la présence d'un excès de ligand AMPDMP inhibe la formation des précipités de Zr⁴⁺ et provoque la formation des polymères conducteurs sous l'effet du balayage successif. Tandis que les solutions de système de rapport (1/1) et (1/2) sont hétérogènes.

*CONCLUSION
GENERALE*

CONCLUSION GENERALE

Le travail de ce mémoire vise la synthèse de nouveaux ligands phosphoniques dérivés de L-leucine et de phénol.

La synthèse et la séparation des composés dérivés de L-leucine (une imine, un ester phosphonique et un acide phosphonique) est confirmée par les méthodes d'analyse disponibles, mais en l'absence de l'RMN, la SM et de la microanalyse (MA), on a ajouté un ligand de structure bien déterminée l'acide 4-méthyl-phénol 2,6-diméthylphosphonique (AMPDMP) pour les applications complexométriques et électrochimiques.

L'obtention des complexes métalliques des cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} en solution aqueuse avec le ligand AMPDMP à différents rapports molaires est confirmée par la spectrophotométrie UV-Vis et par la voltampérométrie cyclique.

Les solutions de l'acide AMPDMP en présence de Cu^{2+} sont homogènes quelque soit le rapport molaire utilisé, ce qui indique que le ligand AMPDMP a un pouvoir à former des complexes mononucléaires, des complexes bi- ou polynucléaires et des complexes binaires.

Les solutions de système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport (1/2) sont hétérogènes, tandis que celles des rapports (1/1) et (2/1) sont homogènes, ceci signifie que le ligand AMPDMP est un inhibiteur de formation des précipités ferriques lorsque sa concentration égale ou supérieure à celle des cations Fe^{3+} en milieu aqueux.

L'étude électrochimique a démontré que tous les produits étudiés sont des substrats électroactifs, et que le système AMPDMP/ Fe^{3+} de rapport (2/1) est électro polymérisable, ceci permet de prévoir son utilisation dans la préparation des électrodes modifiées.

La solution du système AMPDMP/ Zr^{4+} de rapport (2/1), inhibe la formation des précipités de Zr^{4+} et provoque la formation des polymères conducteurs, alors que les solutions de système de rapport (1/1) et (1/2) sont hétérogènes.

Les perspectives de ce travail sont multiples :

- Utilisation des molécules étudiées dans le traitement des eaux.
- Etude du pouvoir inhibiteurs de corrosion des ligands et des complexes obtenus.
- Etude des propriétés anti tartre des ligands synthétisés.
- Etude des propriétés antioxydantes et antibactériennes des produits synthétisés.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] X. Rao. Z. Song. I.He. Heteroat. Chem.19 (2008) 512-516
- [2] G.W. Schweitzer, Internationa waterconference Pittsburgh 1969
- [3] K.S.Rajan,I.Murase,A.E.Martell,New Multidentate Lignds. VII.Ethylenediamine-N, N'diacetic -N, N' di (methylenephosphonic) ACID, J.Am.Chem.SOC.1996, 30, 4480.
- [4] michaelis,T. Becker,Ueber die constitution der phosphorigen.Saure ,Chem.Ber.1897,30,1003
- [5] G.M. Kosolapoff, organophosphorus compounds Jhon wiley & sons new york 1950
- [6] R.P.Carter;M;M.Crutchfield ,R.R. Irani, Nitrilotri (methylenephosphonic acid) N-oxide and nitrilotricetic acid N-oxide.acidity and complexing of calcium and magnesium Ions ,Inorganic chemistry 1997-6,943
- [7] K Moedritzer, R.R. Irani, the direct synthesis of α -amino methylphosphonic acid .Mannich- type reactions with ortho phosphoraus acid ,J.Org chem. 1966-31-1603
- [8] A.S. Paraskar, A.Sudalai. <http://en.wikipedia.org/wiki/phosphonates>. From Wikipidia
- [9] Clearfield, A. *Progress in Inorganic Chemistry* **1998**, 47, 371.
- [10] Friedfeld, S.J.; He, S.; Tomson, M.B. *Langmuir* **1998**, 14, 3698–703.
- [11] E. Nifantief, T. Kuhareva. *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 2146.
- [12] D-J.choi,S-J. You.J; G Kim,Devlopement of an envirommentally safe corrosion.scale, and microorganism inhibition . For open recirculating cooling systems;Materials science engineering A 2002,335,228
- [13]R. Pasqualini ,M. Vidal , M .vencens .V .comazzi,H. Mollier ,M. Lecayon produits radiopharmaceutiques constitués par des complexes tetrphosphonates,Pattent, **WO 90/02571 ,1990 .PCT/FR89/00473**
- [14] V.Hullebusch, E. chazal ,Deluchat Influence of phosphonic acid and EDTA on bacterial copper toxicity, toxicol. Environ .chem.2002.82.75
- [15] 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.

- [16] M-Horiguchi. M. Kandastu , isolation of 2-aminoethane phosphonique acide from rumen protozoa .Nature 1959.184.901
- [17] J. Jaworska, H.V.Genderen. Takken, A. Hanstveit, E.V.D. plassche , T.Feijtel, Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, chemosphere 2002,47,655.
- [18] Bhattacharya, A.K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 415.
- [19] Michaelis, A.; Kaehne, R. *Berichte* **1898**, 31, 1048.
- [20] Arbuzov, A. E. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, 38, 687.
- [21] Arbuzov, A. E. *Chem. Zentr* **1906**, 2, 1639.
- [22] Michaelis, A.; Kaehne, R.; *Ber.* **1898**, 31, 1048; Arbuzov, A. E.; *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, 38, 687.
- [23] W.G.solomos ,C.B.Frhyhle , Chim; Org, Dunod (2000).
- [24] P. A. Bartlett, C. K. Marlowe, P. E. Giannousis, J. E. Hanson. *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1987**, 52, 83–90; Collinsova´, M.; Jira´cek, J. *Curr. Med. Chem.* **2000**, 7, 629–647; Yiotakis, A.; Georgiadis, D.; Matziari, M.; Makaritis, A.; Dive, V. *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 1135– 1158; Dive, V.; Georgiadis, D.; Matziari, M.; Makaritis, A.; Beau, F.; Cuniasse, P.; Yiotakis, A. *Cell. Mol. Life Sci.* **2004**, 61, 2010–2019.
- [25] Y. Haidye , Sylvestrene , coord chem.Rev,99(1990)253
- [26] C-Ji, Shannon E. Day, William C. Silvers ,J.Electroanal.chem 622 (2008) 15-21
- [27] K. Troev, Ts. Kisyova, At. Grozeva, G. Borisov. *Eur. Polym. J.* **1993**, 29, 1499.
- [28] G. W. Parshall, S. D. Ittel. « Homogenous Catalysis ». Wiley, New York, **1992**.
- [29] J. Buffle, A. Tessier, W. Haerdi. « *Complexation of Trace Metals in Natural Waters* ». Martinus Nijhoff/Dr Junk Publishers, The Hague, **1984**.
- [30] Iron Deficiency Anemia and Cognitive Function in Infancy R. Colin Carter, Joseph L. Jacobson, Matthew J. Burden, Rinat Armony-Sivan, Neil C. Dodge, Mary Lu Angelilli, Betsy Lozoff, and Sandra W. Jacobson *Pediatrics* 2010; 126: e427-e434. Abstract
- [31] Fiche Zirconium de REPTOX (Canada), comprenant des éléments sur sa toxicologie

- [32]Williams, R.M. et Skipworth, G.B., «*Zirconium granulomas of the glabrous skin following treatment of rhus dermatitis.* » Archives of Dermatology. Vol. 80, p. 273-276. (1959). [AP-044973]
- [33]: Sheard, C. et al., «*Granulomatous reactions to deodorant sticks.* » JAMA: the Journal of the American Medical Association. Vol. 164, no. 10, p. 1085-1087. (1957). [AP-044974]
- [34]Reed, C.E., «*A study of the effects on the lung of industrial exposure to zirconium dusts.* » A.M.A. Archives of Industrial Health. Vol. 13, p. 578-580. (1956).
- [35]:COUTURE P. ; BLAISE C. ; CLUIS D. ; BASTIEN C. *Zirconium toxicity assessment using bacteria, algae and fish assays* ; Revue : Water, Air, & Soil Pollution ; Éditeur : Springer Netherlands ; Volume 47, 1-2 / septembre 1989 ; Pages 87-100; ISSN:0049-6979 (Print) ISSN:1573-2932 (Online) ; DOI:10.1007/BF00469000 ; Fiche Inist/CNRS, extrait (1ère page).
- [36] C. Ji, Shannon E. Day, William C. Silvers, *J. Electroanal. Chem.* 622 (2008) 15-21.
- [37] J. C. Bünzli, *Chimie de coordination*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005
- [38] Jennifer Spero, Billa devito, louis theodore, *regulatory Chimecals hand Book*, CRC press, 2000, 1036 (ISBN0824703901)
- [39] J. E. Greedon, «*magnetic in encyclopedia inorganic chemistry* » ED.R. BRUCE Keng, John Wiley & Sons, 1994 (ISBN0471936200)
- [40] T. Akiyama, M. Sanada, K. Fuchibe. *Synlett.* **2003**, 17, 1463.
- [41] J.P. Klinman. *Chem Rev.* **1996**, 96, 2541-2561.
- [42] E.I. Solomon, U.M. Sundaram, and T.E. Machonkin. *Chem Rev.* **1996**, 96, 2563-2605.
- [43] R. Uauy, M. Olivares and M. Gonzalez. *Am J Clin Nutr.* **1998**, 67, S952-S959.
- [44] A.F. Miller. *Curr Opin Chem Biol.* **2004**, 8, 162-168.
- [45] Chavanne M., Jullien A., E. Flamand, G.J, *Chimie organique expérimentale*, Beaudoi, 2eme edit.
- [46] Denys Grandbois, professeur collègue Shawnigar. dépt chimie
- [47] Petrov, *Usp. Khim.* 1974, 43, 2045. (b) Zon, J.; *Pol. J. Chem.* 1981, 55, 643. (c) Laschat, S.; Kunz, H. *Synthesis* 1992, 90.

- [48] Chavanne M., Jullien A., E. Flamand, G.J, Chimie organique expérimentale,, Beaudoi, 2eme edit.
- [49] A.J. Bard, L.R. Faulkner. « *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed ». John Wiley and Sons, New York, **2001**.
- [50] R. Greef, R. Peat, D.Pletcher. « *Instrumental Methods in Electrochemistry* ». Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited. New York **1985**.
- [51] R. Sercik, *C.Z. Chem.* **1948**, 13, 349.
- [52] H. Matsuda, Y. Ayabe. *Electrochem.* **1955**, 59, 494
- [53] P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 75, 1953.
- [54] Galez P., Tamet F., Poulet G., Brondex A., Techniques Spectroscopiques d'analyse,
- [55] Spectrométrie Infra-Rouge, Annecy 2008.
- [56] I.P. Belets Kaya, M. M. Kabachnik *Mendeleev Commun.* 18 (2008) 113-120
- [57] Z Rezaei, H Ffirouzabadi .design and one-pot syntheses of α -aminophosphonates and bis(α -aminophosphonates) by iron (III) chloride and cytotoxic activity ,*Chemistry* 44(2009)4266-4275
- [58] E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1528 - 1531
- [59] W. Vogt, Institut fur Organische Chemie, Johannes Gutenberg Universitat , D - 6500-MAINZ (Allemagne) ;*ibid* . “ seminar on new separation chemistry techniques for radioactive waste and other application “, Rome, 16-18 mai, 1990
- [60] V. Bohmer, W. Vogt, S. Chafaa, J. Meullemestre, M.J .Schwing et F. Vierling, *Helv. chim .Acta*, 1993, 76 (sous presse)
- [61] R. Greef, R. Peat, D.Pletcher. « *Instrumental Methods in Electrochemistry* ». Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited. New York **1985**.
- [62] N.L. Allinger, M.P. Cava; D.C. De Jongh, C.R. Johnson
- [63] Lewis G. N., *Proc. Am. Acad.*, 13-07, 1959. N.A. Lebel. C.L. Stevens, “ *Organic Chemistry* ”, Worth PUBLISHERS Inc., New York, 1971, 806.
- [64] R. NICHOLSON et I. SCHAIN. *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [65] P. AUDEBERT, P. CAPEDVIELLE et M. MAUMY, *New J. Chem.* 16, (1992), 697.

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة الخواص الكهركيميائية و القدرة على تكوين المعقدات المعدنية مع مشتقات حمض الفسفون. لقد تم في هذا العمل،إصطناعا واحد الحموض ال- α -أمينوفسفونية المشتقة من L – leucine و طبقت الطرق الكروماتوغرافية (العمود و CCM) و الطيفية (IR)UV-Vis, (للتعرف على بنيته وتحديد خواصه. في المرحلة الثاني تمت دراسة ألفة تكوين المعقدات للحمض المحضر و حمض فوسفوني معروف ال: حمض ميثيل لفين مضاعف ميثيلنا الفوسفونيك AMPDMP مع الشوارد المعدنية: Cu (II) ، Fe(III) و Zr(VI) كتوابع لمختلف النسب المولارية وذلك بتطبيق الطريقة الفولتامبيرومترية الحلقية. هذه الدراسة أدت إلى خلاصة تفيد أن المرتبطة AMPDMP لها ألفة على تكوين معقدات ثابتة مع الشوارد المعدنية المدروسة و أن معقداتها مع Cu (II) ، Fe(III) و Zr(VI) هي معقدات كهرومبلمرة، مما يتيح إمكانية استعمالها في تحضير الكترودات محوّرة. الكلمات المفتاحية: الإصطناع ، حمض الفسفونيك ،كروماتوغرافيا، الطرق الطيفية، المعقدات معدنية، الفولتامبيرومترية الحلقية، كهرومبلمرة .

Résumé:

Nous avons synthétisé dans ce travail, un membre de la catégorie acides α -aminophosphoniques à base de L-leucine, le produit obtenu a été caractérisé par les méthodes chromatographiques (CCM, colonne) et spectroscopiques UV-Vis et IR.

D'une autre part nous avons étudié les propriétés complexométriques par voie électrochimique de l'acide 4-méthyl-phénol 2,6-diméthylphosphonique (AMPDMP), vis à vis des cations de Cu(II), Fe(III) et Zr(VI) en fonction de différents rapports molaires en appliquant la méthode voltampérométrie cyclique.

L'acide AMPDMP a une affinité à former des chélates avec les cations étudiés et que ses complexes avec Fe(III) et Zr(VI) sont polymérisables, ce qui offre des possibilités de leur utilisation dans la préparation des électrodes modifiées et comme des inhibiteurs de corrosion.

Mots clés : synthèse organo-phosphorique, acide phosphonique, chromatographie, spectroscopies, ligand, chélates, voltampérométrie cyclique, électropolymérisation.

Abstract :

This work aims to study and electrochemical properties of complexometric phosphonic acid derivatives.

We synthesized one member of the class α -aminophosphonic acids based on L-leucine, the resulting products were characterized by chromatographic methods (TLC and column) and UV-Vis spectroscopy and IR.

On the other hand we have studied properties of electrochemically complexometric acid 2,6-(dihydroxyphosphonyl) methyl, 4 methyl phenol (AMPDMP) towards cations Cu(II), Fe(III) and Zr(VI) based different molar ratios are applying cyclic voltametry method.

This study allowed use to conclude that AMPDMP has an affinity to form chelates with the cations studied and its complexes with Fe(III) and Zr(VI) are polymerisable, which offers opportunities for their use in preparing modified electrodes and as corrosion inhibitors.

Keywords: organophosphorus synthesis, phosphonic acid, ligand, chelates, cyclic voltametry, electropolymerization.