

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

Domaine : Sciences et Technologie

THESE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés pharmaceutiques

Par

NOM et Prénom

M^{me} TABTI Lilia

THEME

Synthèse, mécanisme de reconnaissance ionique et moléculaire, de nouveaux ligands et de leurs complexes en vue de leurs applications dans le domaine bioorganique et médicamenteux

Soutenue le, 03/02/2021 devant le Jury:

NAMOUNE Farid	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Président
BENTOUHAMI Embarek	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
CHARBONNIERE Loïc	Dir.Rech	CNRS Strasbourg-France	Co-Directeur
AZIZI Amor	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Examineur
MAKHLOUFI Laid	Professeur	Univ. A. Mira Bejaia	Examineur
BELHAMEL Kamel	Professeur	Univ. A. Mira Bejaia	Invité

À la mémoire de mon très cher père

À ma mère,

À mon mari Redha

À mes chers enfants Reyam et Karim,

À mes frères et mes sœurs

REMERCIEMENTS

En premier, je tiens à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (ALGERIE) pour m'avoir accordé en partie le financement de cette thèse (bourse PNE)

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (L.C.I.M.N) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, sous la direction de Monsieur le Professeur Embarek BENTOUHAMI, que je tiens vivement à remercier, pour sa disponibilité, son dévouement à l'acquisition de cette bourse et pour m'avoir guidé tout au long de cette thèse en co-direction étroite avec le Docteur Loïc CHARBONNIERE, Directeur de recherches au laboratoire de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) UMR 7178 CNRS/Ud Strasbourg, que je remercie fortement, d'abord pour ses qualités humaines ensuite pour avoir mis à ma disposition le soutien matériel et surtout moral en m'ayant accordé sa confiance et ma chance pour la réalisation de ce projet de thèse. Je tiens particulièrement à le remercier pour m'avoir initiée à la chimie des lanthanides.

Par ailleurs, je remercie le professeur Farid NAMOUNE d'avoir accepté de présider ce jury et les professeurs Amor AZIZI, Laid MAKHLOUFI et Kamel BELHAMEL d'avoir accepté d'en faire partie et pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à l'évaluation et à l'enrichissement de ce travail.

Je tiens également à remercier le Dr Aline NONAT pour ses suggestions et conseils qui se sont avérés précieux. Merci pour la confiance qu'elle m'a témoigné pour mener à bout ce projet de thèse en toute autonomie.

Je n'oublie pas de remercier Alexandre LECOINTRE et Sylvana BAHAMYIROU pour leur aide précieuse en synthèse et dans les mesures spectroscopiques ainsi que pour nos discussions enrichissantes.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire pour les bons moments passés ensemble, pendant les pauses café autour d'un thé, notamment Drs. Z. ASFARI, Christine CALINE et Alexandre pour l'ambiance qu'ils ont su créer par leur bonne humeur et leur gentillesse.

Je remercie également Nabila, Raphael, Cyrille et mes amis surtout Khayra, Hassiba, Salima et Habib qui ont supporté mais en même temps apprécié mes drôles histoires.

Je ne manque pas de remercier le personnel des services techniques des universités de Strasbourg et de Sétif pour leur disponibilité à la réalisation des caractérisations spectrales qui ont grandement contribué à la crédibilité de mes résultats.

A cet effet, je remercie, Dr Sarah SANGLIER et Dr Jean-Marc STRUB du service de spectrométrie de masse bio-organique de l'IPHC pour leur aide à la réalisation des spectres de masse et Lionel ALLOUCHE du service commun de RMN de l'université de Strasbourg pour l'acquisition et l'interprétation des spectres DOSY.

Merci également à Oscar Hernandez Alba pour sa disponibilité et son aide pour les analyses de mobilité ionique.

Je tiens à remercier l'équipe du Professeur A.AZIZI notamment Dr. M.R.KHELLADI et Dr. L.MENTAR pour m'avoir accueillie et aider à la réalisation des mesures électrochimiques et des aspects de surface par AFM.

Je n'oublie pas de remercier mes camarades de promotion doctorale, R.TABTI ; M. BOUDIAF ; A. DJEHAL en compagnie de notre Directeur de thèse E. BENTOUHAMI pour la l'ambiance conviviale qu'on a su créer lors de nos réunions de travail autour d'un repas copieux dans un sympathique restaurant à Strasbourg et pour les bons souvenirs.

Pour terminer, je voudrais remercier mes familles TABTI et ADJISSA, en particulier ma chère maman qui a toujours été à mes côtés surtout dans les moments difficiles ainsi que mes chères sœurs, pour m'avoir écoutée et réconfortée, même si ce n'était que par téléphone au moment où le moral venait à baisser et la tension augmentait. Merci pour leur soutien ! Merci à mes chers frères surtout RAMZI, pour leur affection, leur compréhension, sans oublier ma tante Amria et ma défunte belle-mère Keltoum.

Pour parapher, plus qu'un grand merci à mon cher mari Redha à qui j'exprime ma profonde gratitude et avec qui j'ai passé d'agréables moments sans oublier d'offrir de gros bisous à mes adorables bambins Reyam et Karim pour leur soutien, leur amour et la joie qu'ils ont su m'insuffler au moment où j'en avais le plus besoin.

Merci à tous

Sommaire

Liste des abréviations.....	1
Liste des figures.....	2
Liste des tableaux.....	5
Liste des schémas.....	6
INTRODUCTION GENERALE.....	7
CHAPITRE I. Les lanthanides	9
I.1. Généralités	9
I.2. Configuration électronique des lanthanides.....	10
I.3. Chimie de coordination des lanthanides.....	12
I.4. Propriétés fondamentales des lanthanides.....	12
I.5. Luminescence des lanthanides.....	13
I.5.1. Propriétés spectroscopiques des lanthanides.....	13
I.5.2. Effet d'antenne.....	14
I.5.2.1. Principe d'effet d'antenne.....	15
I.5.2.2. Mécanisme du transfert d'énergie ligand-métal.....	16
I.5.3. Paramètres de luminescence.....	17
I.5.3.1. Temps de vie de l'état excité.....	17
I.5.3.2. Rendement quantique.....	18
I.5.3.3. Nombre d'hydratation φ.....	19
I.5.4. Chromophores organiques et organométalliques.....	20
I.5.4.1. Fluorophores organiques.....	20
I.5.4.2. Fluorophores organométalliques.....	22
I.5.4.2.1. Ligands cryptants et leurs complexes d'ions lanthanides.....	22
I.5.4.2.2. Ligands macrocycles et leurs complexes d'ions lanthanides.....	23
I.5.4.2.3. Ligands acycliques d'ions lanthanides.....	23
I.5.5. Application des complexes de Ln(III) pour le diagnostic biomédical.....	24
I.5.5.1. Agent de contraste pour l'IRM.....	24
I.5.6. Phénomène de «Up-conversion».....	25
Références bibliographiques.....	27

CHAPITRE II. Synthèse du ligand et activité antioxydante.....	30
II.1. Synthèse du ligand L triphosphonaté.....	31
II.1.1. Synthèse du précurseur.....	31
II.1.2. Synthèse de la plateforme pyridinique.....	32
II.1.3. Synthèse de l'amine phosphonaté.....	32
II.1.4. Synthèse du ligand L.....	34
II.2. Résultats spectroscopiques.....	34
II.2.1. RMN ¹ H du ligand L.....	35
II.2.2. RMN ³¹ P du ligand L.....	36
II.2.3. RMN ¹³ C du ligand L.....	36
II.2.4. Spectre de masse du ligand L.....	37
II.2.5. Résultats de la microanalyse.....	37
II.3. Activité antioxydante.....	37
Radical stable DPPH.....	38
II.4. Principe de la méthode.....	38
II.4.1. Réaction entre le radical libre DPPH et l'antioxydant.....	38
II.5. Dosage du ligand L en utilisant une solution de DPPH.....	39
II.6. Fractions méthanoïques.....	41
Références bibliographiques.....	
CHAPITRE III. Partie expérimentale (conditions, méthodes d'études et résultats).....	43
III.1. Matériels et solvants.....	43
III.2. Caractérisation des produits.....	43
III.2.1. Spectroscopie RMN.....	43
III.2.2. Spectrométrie de masse.....	43
III.2.3. Analyse élémentaire.....	43
III.2.4. Spectroscopie IR.....	44
III.2.5. Spectroscopie d'absorption et d'émission.....	44
III.3. Synthèse des composés.....	44
III.4. Etude des complexes de lanthanides par spectroscopie.....	47
III.4.1. Titrage par spectrophotométrie d'absorption et spectrofluorimétrie d'émission du ligand L par M ³⁺ (M= Tb, Eu, Yb).....	47

III.4.2. Titration par spectrophotométrie d'émission à pH variable.....	47
III.4.3. Synthèse et étude des complexes [M:L] de stœchiométrie 1:1 (M = Eu, Yb, Lu) avec le ligand L	48
III.4.4. Etude des complexes de Ln (Ln = Yb, Eu, Lu) par RMN.....	48
III.4.5. Etude des complexes d'Europium et de Lutécium par spectrométrie de masse.....	49
III.4.6. Mobilité ionique (IM).....	49
III.5. Etude électrochimique par la corrosion.....	49
III.5.1. Conditions expérimentales.....	49
III.5.2. Solution agressive.....	50
III.5.3. Méthodes d'études.....	50
III.5.3.1. Méthode Gravimétrique.....	50
III.5.3.2. Méthode stationnaire (courbes de polarisation).....	51
III.5.3.3. Méthode transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique SIE).....	53
III.5.4. Analyses de surface.....	53
III.5.4.1. Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy – AFM).....	53
III.6. Evaluation de l'activité antioxydante.....	53
III.6.1. Préparation du DPPH.....	53
Préparation des échantillons.....	54
Références bibliographiques.....	55
CHAPITRE IV. Caractérisation des complexes lanthanidiques.....	56
IV.1. Etude spectroscopique du ligand L et de ses complexes.....	56
IV.1.1. Principes généraux.....	56
A. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	56
B. Spectroscopie de fluorescence.....	57
IV.2. Etude des complexes de Ln ³⁺ par spectrophotométrie d'absorption et d'émission.....	58
IV.2.1. Propriétés du Ligand.....	58
IV.2.2. Propriétés des coordinations du ligand L avec des ions Ln ³⁺ (Ln = Eu, Tb, Yb, Lu).....	58
IV.3. Titration avec les ions (Ln ³⁺) émettant dans le visible.....	59
IV.3.1. Titration UV-visible du ligand L par une solution d'europium.....	59
IV.3.2. Titration en émission du ligand L par une solution d'europium.....	60
IV.3.3. Analyse des résultats obtenus par le programme Specfit.....	61

IV.3.4. Titration UV-visible du ligand L par une solution de Terbium.....	64
IV.4. Titration spectrophotométrie en fonction du pH.....	68
IV.4.1. Spectre d'absorption de [Eu : L (1 :1)] en fonction du pH.....	68
IV.4.2. Spectre d'émission de [Eu : L (1 :1)] en fonction du pH.....	69
IV.5. Etude des complexes de Ln (Ln = Yb, Eu et Lu) par RMN du proton et du phosphore.....	70
IV.5.1. RMN ¹ H et RMN ³¹ P des complexes d'Eu ³⁺	70
IV.5. 2. Etude des complexes d'Europium par spectrométrie de masse.....	71
IV.6. Titration du complexe de l'ytterbium.....	76
IV.6.1. Titration par émission du ligand L par des solutions d'Yb.....	76
IV.6.2. RMN ¹ H et RMN ³¹ P des complexes d'Yb ³⁺	77
IV.7. Titration des complexes du Lu ³⁺	79
IV.8. Etude du complexe LuL par RMN DOSY.....	82
IV.9. Etude des propriétés spectroscopiques des complexes étudiés dans H ₂ O et D ₂ O.....	84
IV.10. Études structurales des espèces mono- et polynucléaires de l'Eu.....	86
Conclusion.....	89
Références bibliographiques.....	90
CHAPITRE V. Application électrochimique.....	92
V.1. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl (1M) par le ligand L.....	92
V.2. Etude gravimétrique.....	92
V.3. Courbes de polarisation.....	93
V.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	96
V.5. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	99
V.6. Microscopie à force atomique AFM.....	101
Conclusion.....	105
Références bibliographiques.....	106
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	108
ANNEXE.....	110
PUBLICATIONS.....	119

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

Liste des abréviations

A.E	Analyse élémentaire
AFM	Microscopie à Force Atomique
AcONH₄	Acétate d'ammonium
CN	Nombre de coordination
ClCOOEt	Chloroformiate d'éthyle
D₂O	Eau deutérée (<i>Oxyde de deutérium</i>)
DOSY	Diffusion-Ordered Spectroscopy
DPPH	2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle
éq	Equivalent
ESI	Electron Spray Ionisation
HPLC	High Performance Liquide Chromatography
IM	Mobilité ionique
IRM	Imagerie par résonance magnétique
IPHC	Institut Pluri-Disciplinaire-Hubert-Curien
Ln³⁺	Cation lanthanide
L	Nom du ligand synthétisé
M/L	Métal / Ligand
log(β)	Constante de formation
mCPBA	Acide méta chloroperbenzoïque
P(OEt)₃	Triethylphosphite
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SM	Spectrométrie de masse
TACN	1,4,7-Trizacyclonoane
TOF	Time - of -flight
Tris	Trishydrométhylaminométhane
THF	Tétrahydrofurane
UV-vis	Ultraviolet visible
τ	Temps de vie de l'état excité
φ	Rendement quantique
ϖ	Nombre d'hydratation
λ_{ex}	Longueur d'onde d'excitation
λ_{em}	Longueur d'onde d'excitation émission

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

- Figure I.1 :** Groupe des lanthanides dans la classification de Mendeleev.
- Figure I.2 :** Abondance des lanthanides dans le corps humain
- Figure I.3 :** Nom, nombre de coordination en fonction du rayon ionique et numéro atomique
- Figure I.4 :** Spectres d'émission de luminescence de quelques ions lanthanides
- Figure I.5:** Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux
- Figure I.6 :** Représentation d'un effet antenne
- Figure I.7 :** Diagramme de Perrin Jablonski pour la sensibilisation des Ln³⁺ par le ligand: mécanisme impliquant l'état triplet du ligand.
- Figure I.8 :** Représentation schématique des mécanismes de transfert d'énergie
- Figure I.10:** Principales familles de fluorophores organiques et leurs longueurs d'onde associées
- Figure I.11:** Exemple d'un ligand de type cryptant et les propriétés de son complexe d'Eu
- Figure I.12 :** Exemple du ligand macrocycle et les propriétés de son complexe d'Eu
- Figure I.13 :** Exemple de ligands acycliques et les propriétés de leurs complexes d'Eu
- Figure I.14 :** IRM méningiome en regard du cortex pariétal droit chez une patiente présentant des vertiges. Examen effectué sans injection de gadolinium (**a**); après injection d'agent de contraste (**b**).
- Figure I.15 :** Exemple d'un agent de contraste IRM
- Figure I.16 :** Complexe hétéronucléaire [(YbL)₂Tb]
- Figure I.17 :** Comparaison schématique entre «Down-conversion» et «Up-conversion»
- Figure II.1 :** Spectre RMN ¹H du ligand L (D₂O, pD =7, 400 MHz).
- Figure II.2 :** Spectre RMN ³¹P du ligand L (D₂O ; pD =7 ; 202 MHz).
- Figure II.3 :** Spectre RMN ¹³C du ligand L (D₂O ; pD =7 ; 125 MHz).
- Figure II.4 :** Spectre de masse du ligand L
- Figure II.5 :** Effet antioxydant du ligand L sur la réduction du DPPH
- Figure III. 1:** Cellule électrochimique à trois électrodes.
- Figure III. 2:** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel
- Figure III. 3:** Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.
- Figure IV.1:** Représentation du déplacement de Stokes
- Figure IV.2:** Titration spectrophotométrique en absorption du ligand L (5,32.10⁻⁵ M) par EuCl₃·6H₂O (9,82.10⁻⁴ M) dans Tris-HCl 0,01 M, pH=7.
- Figure IV.3:** Absorbance maximale à λ =267 nm en fonction du nombre d'équivalent d'Eu.

LISTE DES FIGURES

- Figure IV.4:** Spectre d'émission ($575\text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 720\text{ nm}$) obtenus par titrage d'une solution de ligand L à ($5,32 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) par $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($9,82 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) dans Tris/HCl ($0,01\text{ M}$) à $\text{pH}=7$.
- Figure IV.5:** Intensité totale d'émission à $\lambda=616\text{ nm}$ en fonction du nombre d'équivalents d'Eu.
- Figure IV.6:** Spectres d'émission calculés par modélisation avec SPECFIT pour les espèces de $[\text{L}] = 5,32 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Eu}] = 9,82 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ dans (Tris/HCl ($0,01\text{ M}$) à $\text{pH}=7$).
- Figure IV.7:** Évolution du pourcentage des espèces formées au cours du titrage d' Eu^{3+} .
- Figure IV.8:** Adéquation de l'évolution de l'intensité expérimentale à 616 nm par l'ajout d' EuCl_3 à celle théorique calculée par le programme SPECFIT.
- Figure IV.9:** Titration spectrophotométrique en absorption du ligand L ($5,32 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($8,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$) dans Tris/HCl ($0,01\text{ M}$) à $\text{pH}=7$.
- Figure IV.10:** Spectres d'émission ($470\text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 700\text{ nm}$) obtenus par titrage d'une solution de ligand L à ($5,32 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($8,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$) dans Tris/HCl ($0,01\text{ M}$) à $\text{pH}=7$.
- Figure IV.11:** Intensité totale d'émission à $\lambda=541\text{ nm}$ en fonction du nombre d'équivalents.
- Figure IV.12:** Évolution du pourcentage des espèces formées au cours du titrage à Tb^{3+} .
- Figure IV.13:** Spectres d'émission calculés par modélisation avec SPECFIT pour les espèces à $[\text{L}] = 5,32 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Tb}] = 8,52 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ dans (Tris/HCl $0,01\text{ M}$) à $\text{pH}=7$.
- Figure IV.14:** Courbes des données expérimentales et celles affinées des complexes de Tb en fonction du nombre d'équivalents.
- Figure IV.15:** Dosage pH-métrique d'une solution d'Eu-L par l'absorption en fonction du pH.
- Figure IV.16:** Dosage pH-métrique d'une solution d'Eu-L par fluorescence en fonction du pH.
- Figure IV.17:** Variation de l'intensité d'émission du complexe d'Eu-L à $\lambda=616\text{ nm}$ en fonction du pH.
- Figure IV.18:** Spectres RMN ^1H obtenus par titrage à l'Eu de 0 à 1,5 éq (D_2O , $\text{pD}=7$, 400 MHz)
- Figure IV.19:** Spectres RMN ^{31}P obtenus par titrage à l'Eu de 0 à 1,5 éq (D_2O , $\text{pD}=7$, 400 MHz)
- Figure IV.20:** Spectres de titrage d'une solution aqueuse de L par EuCl_3 entre 0 et 1 éq ajouté (AcONH_4 $0,01\text{ M}$, $\text{pH}=7$) par ESI⁺-MS.
- Figure IV.21 :** Spectres de titrage d'une solution aqueuse de L par EuCl_3 entre 1 et 5 éq ajoutés (AcONH_4 $0,01\text{ M}$, $\text{pH}=7$) par ESI⁺-MS.
- Figure IV.22:** Spectres ESI⁺-MS obtenus lors du titrage du ligand L par EuCl_3 à 5 éq ajoutés (AcONH_4 $0,01\text{ M}$, $\text{pH}=7$). En encadré, les distributions obtenues par mobilité ionique pour le pic à $938,99\text{ m/z}$ et leurs modèles isotopiques correspondants.
- Figure IV.23 :** Distribution obtenue par mobilité ionique de L par EuCl_3 à 5 éq ajoutés dans (AcONH_4 $0,01\text{ M}$, $\text{pH}=7$) pour le pic à $957,00\text{ m/z}$.
- Figure IV.24 :** Distribution obtenue par mobilité ionique de L par EuCl_3 à 5 éq ajoutés dans (AcONH_4 $0,01\text{ M}$, $\text{pH}=7$) pour le pic à $976,97\text{ m/z}$.
- Figure IV.25 :** Spectre d'émission ($1120\text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 920\text{ nm}$) par titrage du L par $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,14 \cdot 10^{-3}\text{ M}$) dans $0,01\text{ M}$ Tris/HCl, $\text{pH}=7$, $\lambda_{\text{ex}} = 267\text{ nm}$.
- Figure IV.26:** Evolution de l'intensité d'émission de l'Yb ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) à 976 nm en fonction du nombre d'équivalents.

LISTE DES FIGURES

- Figure IV.27:** Spectres RMN ^1H obtenus par titrage du ligand par la solution d'Yb entre 0 et 2,5 éq. (D_2O ; pD=7 ; 400 MHz).
- Figure IV.28:** Spectres RMN ^{31}P obtenus par titrage de de L par Yb^{3+} de 0 à 1,6 éq (D_2O pD=7, 400 MHz).
- Figure IV.29:** Spectres RMN ^1H obtenus par titrage du ligand par ajout de Lu^{3+} de 0 à 2,7 éq. (D_2O ; pD=7 ; 400 MHz).
- Figure IV.30:** Spectres RMN ^{31}P obtenus par titrage du ligand par ajout de Lu^{3+} de 0 à 2,5 éq dans (D_2O , pD=7 ; 400 MHz)
- Figure IV.31 :** RMN ^1H DOSY d'une solution de L par Lu^{3+} à 0,5 éq (25°C, D_2O , pD =7, 400 MHz).
- Figure IV.32 :** RMN ^{31}P DOSY d'une solution de de L après ajout de 1,6 éq de Lu^{3+} (25°C, D_2O , pD=7 , 400 MHz)
- Figure IV.33:** Evolution de la concentration des espèces formées en fonction du nombre d'équivalents de métal ajoutés d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
En pointillés : évolution des données expérimentales et *en traits pleins*, celles obtenus par simulation théorique
- Figure IV.34:** Spectres d'absorption UV/Vis (pointillées) et spectres d'émission ($\lambda_{\text{ex}}=265$ nm) des complexes avec Ln = Yb (marron), Tb (vert) et Eu (rouge) dans D_2O .
- Figure IV.35:** ORTEP des complexes $[\text{Eu-L}]$, $[\text{Eu-L}] \text{Cl}$ à ellipsoïdes thermiques avec une probabilité de 50%
- Figure V.1 :** Variation de la vitesse de corrosion et évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier XC48 en fonction de la concentration en milieu acide HCl 1M à 25 °C.
- Figure V.2 :** Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de L à 25°C avec $v=2$ mV/s.
- Figure V.3:** Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteur L à 25°C.
- Figure V.4 :** Variation de l'efficacité inhibitrice L en fonction de concentrations dans HCl 1M obtenu par les trois méthodes d'étude.
- Figure V.5 :** Variation de l'efficacité inhibitrice L en fonction des concentrations dans HCl 1M obtenue pour différents temps.
- Figure V.6 :** Image AFM en 3D de la surface de l'acier XC48 après 40h d'immersion dans HCl en absence et en présence d'inhibiteur L à différentes concentrations.
- Figure V.7 :** Image AFM en 2D de la surface de l'acier XC48 après 40h d'immersion dans HCl en absence et en présence d'inhibiteur L à différentes concentrations.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

- Tableau I.1 :** Abondance des lanthanides dans la croûte terrestre
- Tableau I.2 :** Configuration électronique, états d'oxydation et rayons ioniques des lanthanides trivalents.
- Tableau I.3 :** Valeurs A et B pour le Terbium et l'Europium
- Tableau I.4 :** Structures et propriétés de quelques fluorophores organiques
- Tableau II.1 :** Résultats de la microanalyse pour le ligand **L**
- Tableau IV.1:** Temps de vie de l' Eu^{3+} mesurés lors du titrage d'une solution de ligand **L** à ($5,32 \cdot 10^{-5}$ M) par $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($9,82 \cdot 10^{-4}$ M) dans Tris/HCl (0,01 M) à pH=7.
- Tableau IV.2 :** Valeurs des constantes globales de stabilité des complexes pour le dosage du ligand **L** par Eu^{3+} en émission (Tris/HCl 0.01M, pH=7), $\text{L} = 5,32 \cdot 10^{-5}$ M, $\text{Eu}^{3+} = 9,82 \cdot 10^{-4}$ M
- Tableau IV.3:** Temps de vie du Tb^{3+} mesurés lors du titrage d'une solution $5,32 \cdot 10^{-5}$ M de ligand **L** (H_2O ; pH 7, 0,01 M Tris/HCl) par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($8,5 \cdot 10^{-2}$ M).
- Tableau IV.4:** Récapitulatif des constantes de stabilité des espèces M_xL_y (1:1), (3:2) et (4:2)
- Tableau IV.5:** Paramètres de RMN DOSY ^{31}P après 1,6 éq Lu^{3+} à **L** (25°C , D_2O , pD=7)
- Tableau IV.6:** Paramètres obtenus par l'analyse des complexes isolés en absorption et en émission dans les solvants H_2O et D_2O à pH=7
- Tableau IV.7 :** Données cristallographiques pour les structures de $[\text{Eu-L}]$, $[\text{Eu-L}] \text{Cl}$.
- Tableau V.1:** Paramètres de corrosion obtenus par la méthode gravimétrique de l'acier **XC48** dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de **L** à 25°C , $S=3.14 \text{ cm}^2$ et $t=1 \text{ h}$.
- Tableau V.2:** Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation de l'acier **XC48** dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand **L** à 25°C .
- Tableau V.3 :** Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier **XC48** dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand **L** à 25°C .
- Tableau V.4 :** Paramètres de corrosion de l'acier **XC48** obtenus par gravimétrie dans HCl 1M, pour différents temps d'immersion à 25° en absence et en présence d'inhibiteur **L**, ($S=3.14 \text{ cm}^2$).
- Tableau V.5:** Paramètres de rugosité de l'acier **XC48** obtenus par AFM dans HCl 1M, en absence et en présence d'inhibiteur **L**.

LISTE DES SCHEMAS

Liste des schémas

- Schéma II.1:** Structure chimique du ligand **L**.
- Schéma II.2 :** Structure chimique du précurseur.
- Schéma II.3 :** Synthèse de la 2-chlorométhylpyridine-1-oxyde.
- Schéma II.4 :** Mécanisme réactionnel de la réaction de N-oxyde.
- Schéma II.5 :** Synthèse de la 2-chlorométhylpyridine-2-phosphonate.
- Schéma II.6 :** Mécanisme réactionnel de la synthèse l'amine phosphonaté.
- Schéma II.7 :** Synthèse du ligand **L** triphosphonate.
- Schéma II.8 :** Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand **L**.
- Schéma II.9 :** Réduction du radical DPPH par un antioxydant.
- Schéma IV.1 :** Structure générale d'un complexe lanthanidique.
- Schéma V.1 :** Structure de l'inhibiteur **L**.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

De nos jours, un intérêt croissant est porté à la luminescence et aux composés luminescents. La luminescence est un terme générique qui se définit comme l'émission de photons suite à une excitation. La nature de l'excitation est très variable. Il peut s'agir d'une source électrique pour les diodes électroluminescentes, d'une réaction enzymatique pour la bioluminescence de lucioles ou, plus classiquement, d'une autre source lumineuse comme le cas dans notre étude. Les lanthanides et leurs complexes sont pour la plupart luminescents. Ils sont utilisés pour plusieurs cas dans des applications dans les systèmes biologiques tels que le marquage de biomolécules, les diagnostics et comme sondes luminescentes dans des applications en imagerie *in vivo* et *in cellulo*. Les progrès ont été considérables en particulier durant ces vingt dernières années.

La recherche dans ce domaine a permis de découvrir différents complexes fluorescents d'ions lanthanides très luminescents et photostables présentant une durée de vie d'émission très longue à température ambiante et en milieu aqueux et spécialement avec les ions Tb^{3+} et Eu^{3+} . Cette propriété a permis aux ions lanthanides de connaître depuis plusieurs années un fort développement au niveau des applications biologiques et biomédicales.

Dans cette optique, le travail de cette thèse a consisté à développer de nouveaux ligands photosensibilisateurs pour la complexation des ions lanthanides et particulièrement pour les lanthanides émettant dans le proche infrarouge.

Comme objectif principal de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physico-chimiques et spectroscopiques de certains lanthanides complexés par le ligand **L** qui possède 3 chromophores (antennes) selon la répartition suivante des chapitres:

- * Le premier chapitre est consacré à la présentation des lanthanides et de leurs propriétés magnétiques et spectroscopiques vu leur utilisation incontournable dans l'imagerie médicale.
- * Le second chapitre a porté sur la synthèse d'une nouvelle famille de ligands macrocycliques fonctionnalisés par trois bras pyridine phosphonate. Cette synthèse a été réalisée en quatre étapes successives. Le motif chromophore permettant de collecter la lumière et de transférer l'énergie à l'ion lanthanide, ainsi que leur activité antioxydante.
- * Le troisième chapitre regroupe les protocoles expérimentaux que nous avons utilisés pour l'obtention du ligand et de ses complexes en solution, ainsi que leur caractérisation par les méthodes d'analyses physico-chimiques complétée par leur comportement électrochimique.

INTRODUCTION GENERALE

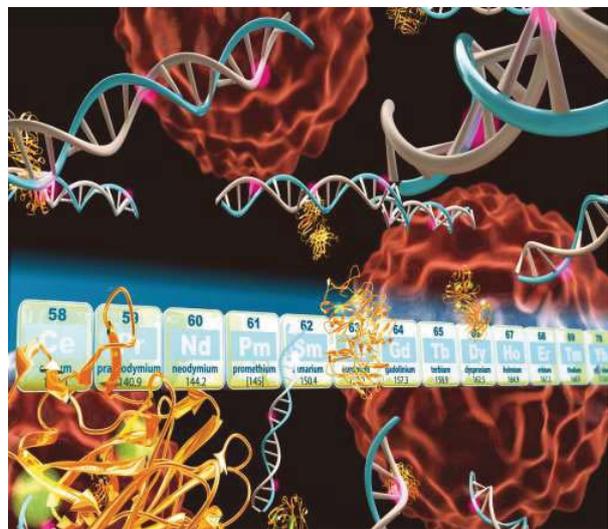
* Le quatrième chapitre décrit l'étude des propriétés de complexation du ligand **L** avec les ions lanthanides (**Tb³⁺**, **Eu³⁺**, **Yb³⁺** et **Lu³⁺**) où nous avons démontré que les fonctions pyridines présentes sur le ligand servent d'antennes et transfèrent leur énergie vers l'ion **Ln^{x+}**. Les titrages spectrophotométriques ont permis d'identifier les espèces formées en solution en présence de concentrations croissantes de métal pour déterminer les constantes de stabilité des espèces ($\log\beta$) d'une part ainsi que leurs durées de vie et leurs rendements quantiques d'émission d'autre part.

* Le dernier chapitre étudie l'effet anti corrosion de nouveaux composés organiques sur l'acier **XC48** en milieu agressif (ac.chlorhydrique HCl 1M) pour estimer le pouvoir inhibiteur du ligand **L**.

* Enfin, une conclusion générale paraphera l'essentiel des résultats obtenus.

CHAPITRE I

Les lanthanides



I.1. Généralités

Les lanthanides sont les 15 éléments qui occupent le bloc f du tableau périodique, compris entre le lanthane ($Z=56$) et le lutécium ($Z=71$), ils ont été principalement découverts au 19^{ème} siècle¹. Ce groupe a été complété par le scandium ($Z=21$) et l'yttrium ($Z=39$) puisqu'ils présentent des propriétés chimiques voisines. On appelle cette série les «Terres Rares»^{2,3} (**figure I.1**), qui sont des métaux plutôt abondants dans l'écorce terrestre sous forme d'oxyde (Ln_2O_3)⁴ comparés à d'autres métaux fortement utilisés. Par exemple la terre rare la moins abondante, le thulium, est 8 fois plus abondante que l'argent et 150 fois plus que l'or (**Tableau I.1**). Aujourd'hui La Chine produit 95% de l'offre mondiale en terres rares.

* Lanthanides

** Actinides

Figure I.1 : Groupe des lanthanides dans la classification de Mendeleev.⁵
(voir encadré en vert)

Tableau I.1 : Abondance des lanthanides dans la croûte terrestre.⁶

Terre rare	Abondance (ppm)	Oxyde
La	35	La_2O_3
Ce	66	CeO_2
Pr	9.1	Pr_6O_{11}
Nd	40	Nd_2O_3
Pm	0	Pm_2O_3
Sm	7	Sm_2O_3
Eu	2.1	Eu_2O_3
Gd	6.1	Gd_2O_3
Tb	1.2	Tb_2O_3
Dy	4.5	Dy_2O_3
Ho	1.3	Ho_2O_3
Er	3.5	Er_2O_3
Tm	0.5	Tm_2O_3
Yb	3.1	Yb_2O_3
Lu	0.8	Lu_2O_3
Y	31	Y_2O_3

Les lanthanides sont présents sous forme de traces dans les organismes vivants et ils n'ont aucun rôle biologique chez l'être humain, leurs concentrations moyennes varient entre 0,5 (tissus, osseux) et 10,3 $\mu\text{g/g}$ (foie) (**figure I.2**). Les ions lanthanides sont des acides de Lewis durs pouvant interagir de manière spécifique avec certaines substances biologiques, grâce à leur forte affinité pour les atomes donneurs et interagissent de manière électrostatique avec les atomes d'oxygène et d'azote en général, ils vont se lier très facilement aux composés acides aminés, sucres, nucléotides, nucléosides présentant des groupements oxygénés chargés négativement (carboxylates, phosphates) ou neutres tels que les carbonyles et les hydroxyles.

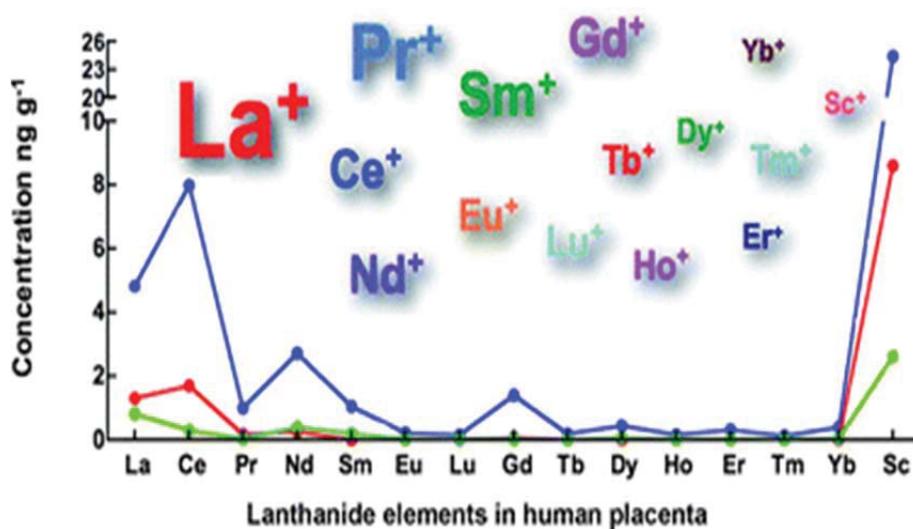


Figure I.2 : Abondance des lanthanides dans le corps humain. ⁷

I.2. Configuration électronique des lanthanides

Les lanthanides adoptent la configuration type $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$ où n varie de 0 à 14, (**Tableau I.2**) par remplissage successif des orbitales $4f$ ^{8,9}. Les orbitales $4f$ sont blindées par les couches externes $5s^2 5p^6$ et ont une faible extension radiale.

Du début à la fin de la série des lanthanides, le seul paramètre significatif variant de façon monotone le long de la série est le rayon ionique r_i . L'augmentation de la charge nucléaire provient du numéro atomique augmenté et le rayon ionique diminue régulièrement. Ce phénomène est appelé contraction lanthanidique. Les lanthanides ont des propriétés permettant de perdre trois électrons afin de former un ion Ln^{3+} qui domine largement la chimie de complexation des lanthanides ¹⁰. Certains éléments ont la possibilité d'être stabilisés à un degré d'oxydation inférieur II (comme l'euprium et le samarium) ^{11,12} ou supérieur IV pour (le cérium et le terbium) ^{13,14}.

Tableau I.2 : Configuration électronique, états d'oxydation et rayons ioniques des lanthanides trivalents.¹⁵

Nom Symbole	Numéro Atomique	Configuration électronique (Ln)	Configuration électronique (Ln ³⁺)	Rayon ionique(Å)	Degrés d'oxydation
Lanthane/La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰	1.160	+III
Cérium/Ce	58	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1.143	+III/+IV
Praséodyme/Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	1.126	+III
Néodyme/Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	1.109	+III
Prométhéum/Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	1.093	+III
Samarium/Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	1.079	+II/+III
Europium/Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	1.066	+II/+III
Gadolinium/Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	1.053	+III
Terbium/Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	1.040	+III/+IV
Dysprosium/Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	1.027	+III
Holmium/Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	1.015	+III
Erbium/Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	1.004	+III
Thullium/Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0.994	+III
Ytterbium/Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0.985	+II/+III
Lutécium/Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0.977	+III
Yttrium/Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]	1.019	+III
Scanadium/Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]	0.870	+III

I.3. Chimie de coordination des lanthanides

Il existe plusieurs spécificités de la chimie de coordination de la famille des ions Ln^{3+} , par rapport à celle des éléments de transition. Tout d'abord en raison de variations du rayon ionique des lanthanides trivalents, gouvernées par le phénomène de contraction lanthanidique précédemment explicité, cela va influencer la formation de leurs complexes, notamment leur géométrie de coordination et leur réactivité¹⁶ induite par des facteurs stériques, électrostatiques en raison de la dureté des bases de Lewis du ligand. Le nombre de coordination le plus souvent observé est 8 ou 9 mais il peut varier de 6 à 12. On observe souvent une décroissance du nombre de coordination sur la série (11 pour La^{3+} et 8 pour Lu^{3+}) qui est associée à la contraction des lanthanides (**figure I.3**).

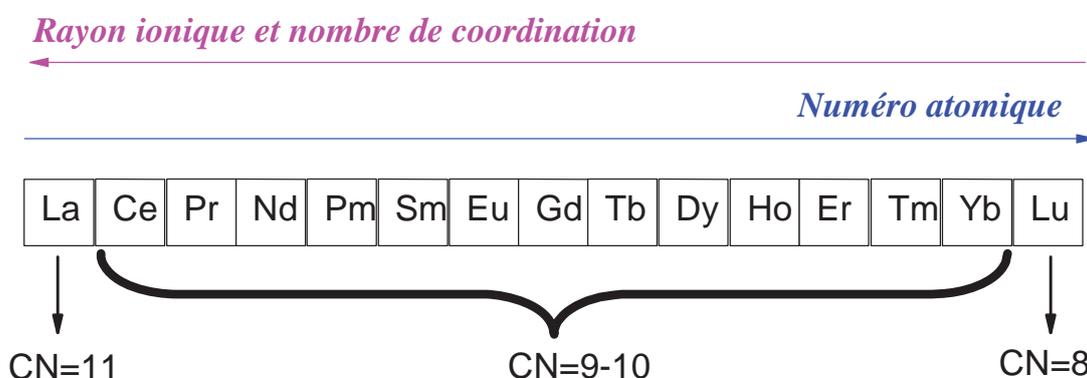


Figure I.3 : Nom, nombre de coordination en fonction du rayon ionique et numéro atomique.

I.4. Propriétés fondamentales des lanthanides

Les ions lanthanides sont tous paramagnétiques dans leur état fondamental, à l'exception du La (La^{3+}) et du Lu (Lu^{3+}) de configurations respectives $4f^0$ et $4f^{14}$.

L'ion Gd^{3+} est particulièrement intéressant, il possède sept électrons non appariés ($S = 7/2$) ce qui lui confère un moment magnétique élevé et la symétrie de son état orbitale S lui permet de présenter un temps de relaxation des protons long ($T > 10^{-9}$ s) par rapport aux autres ions ($\sim 10^{-13}$ s pour Eu^{3+} , Yb^{3+} et Dy^{3+})^{17,18}. De ce fait, les complexes de Gd^{3+} sont majoritairement utilisés comme agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique^{19,20}.

Les ions trivalents de lanthanides sont des acides très durs dans la classification de Pearson^{21, 22} des acides et des bases (durs et mous). Ils forment des édifices stables préférentiellement avec des ligands durs, entre autres contenant des atomes donneurs comme l'oxygène ou les halogènes .et une affinité moyenne pour les atomes «mous» comme le soufre, le phosphore et les atomes d'azote aromatique.

I.5. Luminescence des lanthanides

I.5.1. Propriétés spectroscopiques des lanthanides.

Hormis ces deux ions (La^{3+}) et (Lu^{3+}), tous les ions lanthanides sont luminescents, dans des domaines d'émission variables. La luminescence des lanthanides nécessite la compréhension des niveaux énergétiques relatifs à l'orbitale 4f des ions. Selon la différence d'énergie entre leur état émissif et leur état fondamental, les lanthanides recouvrent une large gamme spectrale allant de l'ultra-violet à l'infra-rouge (**figure I.4**)²³. Le spectre d'émission est constitué de raies fines. Le Lanthane, le Lutécium et le Prométhéum ne peuvent pas abriter de transitions électroniques (pour La^{3+} pas d'électrons dans les orbitales 4f, pour Lu^{3+} son orbitale est saturée et pour Pm^{3+} elle possède 4 électrons f non appariés, il est par conséquent radioactif et ne possède pas d'isotope stable et est certainement fluorescent).

Les électrons de valence des orbitales 4f sont protégés par les électrons présents dans les orbitales 5s et 5p ce qui explique l'apparition de bandes d'émission fines distinguables les unes des autres.

De plus, les transitions f-f sont interdites par la règle de Laporte²⁴ (ou règle de parité). Cette règle interdit les transitions entre les orbitales de même symétrie. Les ions lanthanides ont de ce fait un coefficient d'extinction molaire faible (entre 1 et $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et certains ions présentent un temps de vie de luminescence long de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-2} s (Nd, Yb, Er). De plus les électrons des orbitales 4f n'interagissant pas avec les orbitales du ligand, ils produisent, lors de leur retour à l'état fondamental des raies d'émission fines caractéristiques pour chaque lanthanide (**figure I.4**). En outre l'intensité d'émission dépend de la différence d'énergie ΔE entre le niveau excité le plus bas de l'ion et son état fondamental le plus proche (**figure I.5**). Plus cette différence est faible, plus l'état excité subit des désactivations non radiatives.

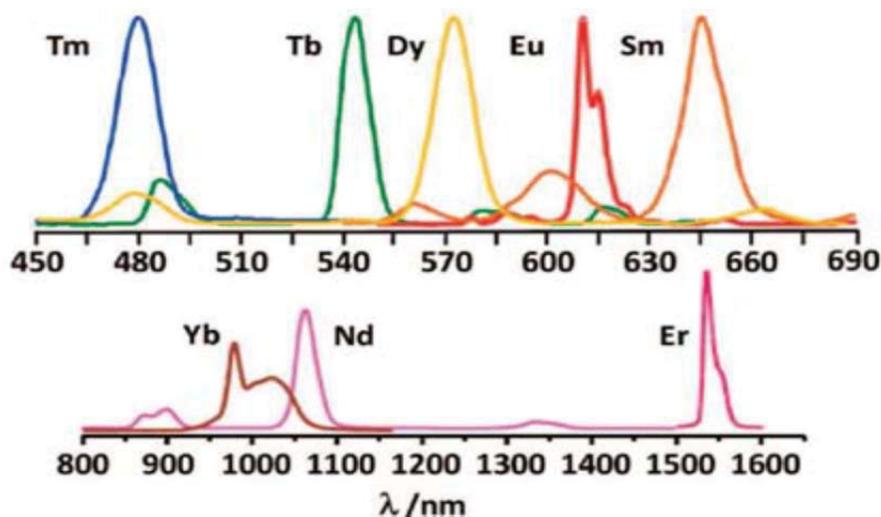


Figure I.4 : Spectres d'émission de luminescence de quelques ions lanthanides²³.

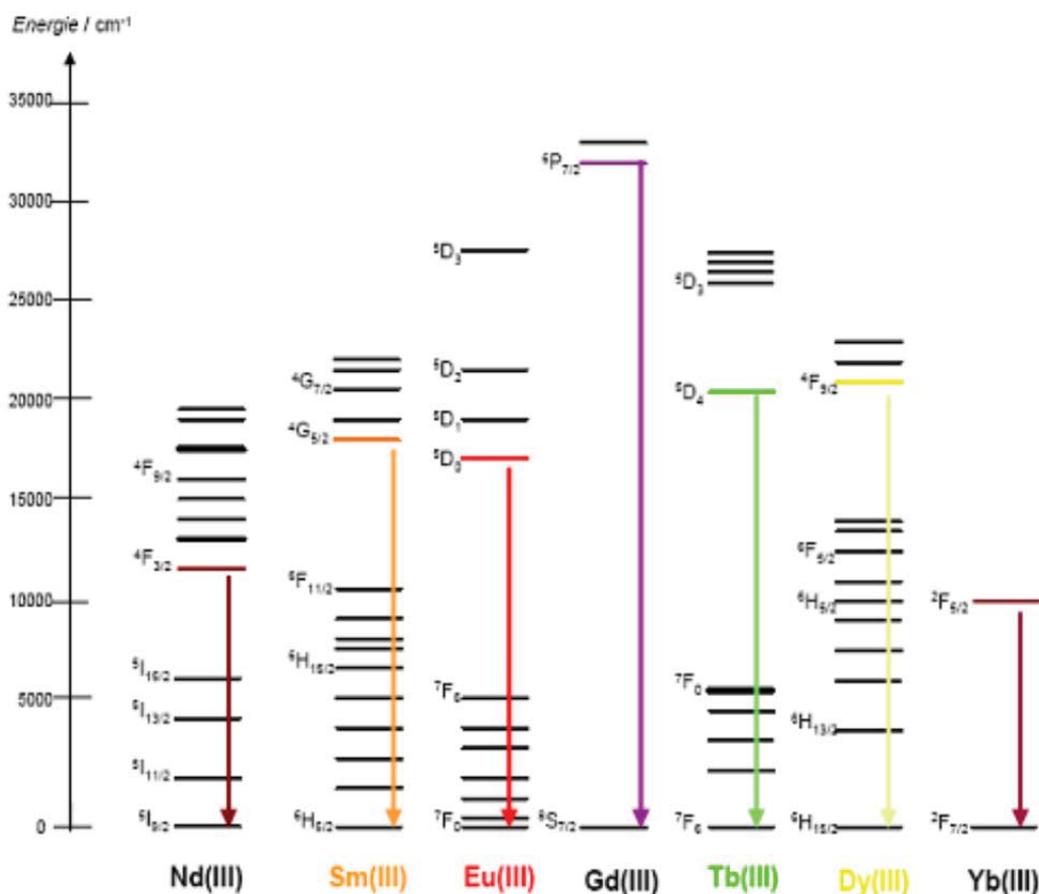


Figure I.5: Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) en milieu aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux²⁵.

I.5.2. Effet d'antenne

Les coefficients d'extinction molaires des ions Ln^{3+} étant faibles (de l'ordre de $1\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), il est nécessaire d'utiliser des sources intenses (Laser)²⁶ pour pouvoir les exciter de

manière directe. On peut toutefois les exciter de manière indirecte en les associant à un chromophore possédant un système π capable de photo-sensibiliser le métal, un coefficient d'extinction molaire élevé et jouant ainsi le rôle de collecteur de photons. Ainsi l'excitation de ce dernier peut être suivie d'un transfert d'énergie vers le lanthanide.

L'énergie transférée va ainsi permettre l'excitation du métal, suivie de sa désexcitation, cette dernière entraînant l'émission de lumière. Cette excitation, dite indirecte, est réalisable à l'aide de ces ligands, dits photo-sensibilisateurs. L'effet associé à cette luminescence est appelé «effet d'antenne»^{27,28} (figure I.6). Cet effet, fût décrit pour la première fois par S. I. Weissman en 1942.^{29,30}

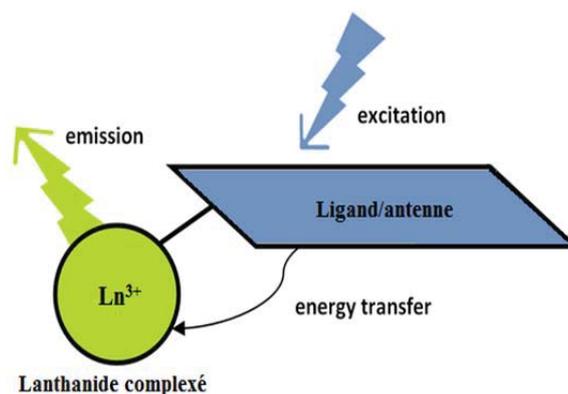


Figure I. 6 : Représentation d'un effet antenne

I.5.2.1. Principe d'effet d'antenne

L'efficacité de la luminescence dépend de la capacité du ligand à transférer son énergie au métal. Pour cela, le choix du ligand est déterminant. Lorsqu'un chromophore absorbe de l'énergie électromagnétique dans la gamme IR- UV-visible, il en résulte un état électronique d'énergie supérieur appelé état excité. Cet état est instable et sa désexcitation vers l'état fondamental peut se faire soit par des processus vibrationnels (10^{-12} - 10^{-14} s) soit par émission d'un photon. L'émission de photon associée à la relaxation d'un état électroniquement excité est appelée luminescence. L'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et le niveau accepteur de l'état fondamental. Les différents mécanismes de retour à l'équilibre ${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^1\pi\pi$ est illustré par le diagramme de Jablonski (figure I.7).

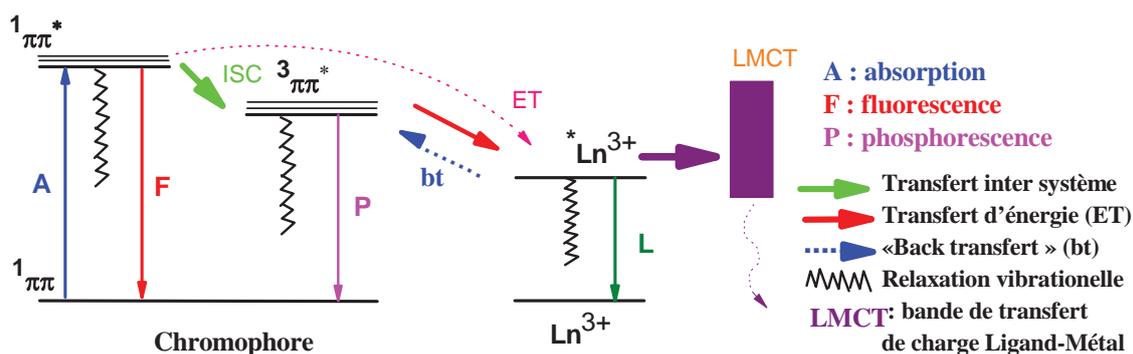


Figure I.7: Diagramme de Perrin Jablonski pour la sensibilisation des Ln^{3+} par le ligand: mécanisme impliquant l'état triplet du ligand.

Le principal mécanisme de luminescence le plus souvent impliqué, met en jeu l'état triplet du ligand, il se déroule en quatre étapes. L'absorption de lumière fait passer le chromophore dans un état excité singulet $1\pi\pi^*$, il peut retourner à l'état fondamental par fluorescence ou par émission non radiative. Le ligand est adapté si d'une part, un transfert intersystème permet le peuplement de son état excité triplet $3\pi\pi^*$. Cette étape est facilitée et favorisée pour les fluorophores organiques mais la présence d'un atome lourd comme les lanthanides perturbent les niveaux électroniques du système par un important couplage spin orbite qui le rend favorable.⁶ A partir de $3\pi\pi^*$, il y a soit un retour à l'état fondamental par phosphorescence ou par émission non radiative ou encore par transfert d'énergie vers l'état excité de l'ion (Ln^{3+}) qui retrouve son état fondamental par luminescence **L** impliquant les transitions (f-f) ou par un processus non radiatif.³¹

Cependant, si des niveaux sont trop proches, un transfert d'énergie en retour du métal (Ln^{3+}) vers l'état triplet du ligand $3\pi\pi^*$ serait également observé, entraînant une baisse de luminescence.

Un transfert d'énergie direct entre l'état excité $1\pi\pi^*$ vers l'état excité du Ln^{3+} serait aussi possible.

Dans le cas où des transitions émettant dans le proche infrarouge, la différence d'énergie serait trop grande (pour une vibration inférieure à 5000 cm^{-1})³², le processus de transfert d'énergie est défavorisé par rapport à la phosphorescence du ligand à partir de son état triplet. Cependant si cette différence d'énergie est trop faible (inférieure 1850 cm^{-1})³³, on observe également une mauvaise sensibilisation du lanthanide, à cause d'un transfert d'énergie en retour «back transfert» vers l'état $3\pi\pi^*$ du ligand et du premier niveau excité de l'ion lanthanide.

I.5.2.2. Mécanisme du transfert d'énergie ligand-métal

Il y a deux mécanismes pour expliquer le transfert d'énergie entre l'état triplet du ligand vers les états excités du métal, celui du transfert de type Dexter et celui du transfert de type Förster (voir **figure I.8**).

*Le mécanisme de Dexter ou mécanisme d'échange³⁴ nécessite un recouvrement orbitaire car il fait intervenir un transfert d'électron entre le donneur et l'accepteur. Un électron est déplacé de l'état excité du ligand vers l'état excité du Ln^{3+} , avec un autre électron simultanément déplacé vers le niveau fondamental du ligand. Ainsi, son efficacité dépend exponentiellement de la distance R entre le donneur et l'accepteur (e^{-R}). On peut considérer qu'il cesse d'être impliqué au-delà de $R = 3 \text{ \AA}$.

*Le mécanisme de Förster³⁵ est une interaction dipôle-dipôle qui est un mécanisme de résonance entre l'état excité du donneur et l'état fondamental de l'accepteur. Les molécules ne sont pas forcément en contact mais la distance est un paramètre important pour l'efficacité du transfert d'énergie

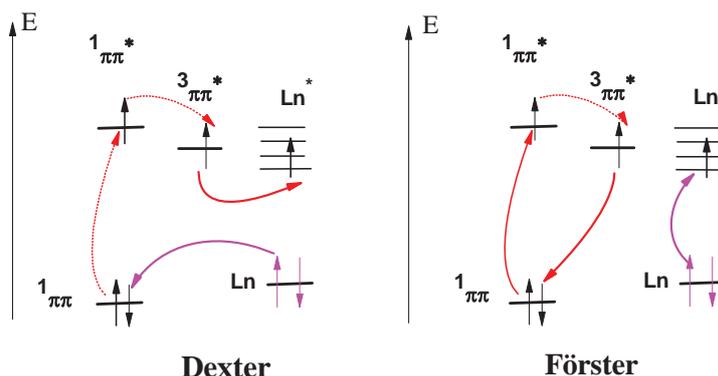


Figure I.8 : Représentation schématique des mécanismes de transfert d'énergie

I.5.3. Paramètres de luminescence

Le processus de luminescence est caractérisé par des paramètres importants tels que le temps de vie de l'état excité, le rendement quantique de luminescence et le nombre d'hydratation.

I.5.3.1. Temps de vie de l'état excité

Le temps de vie de l'état excité τ correspond à la durée nécessaire pour que le fluorophore reste à l'état excité avant de retourner à son état fondamental. Le retour se traduit par l'émission de lumière. L'intensité de luminescence au cours du temps suit une décroissance exponentielle selon l'équation (1).

$$I_{em}(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Au temps } t = \tau, \text{ on a } I(\tau) = \frac{I_0}{e^1} \quad (1)$$

Où τ : temps de vie à l'état excité

$I_{em}(t)$: Intensité de luminescence en fonction du temps t

I.5.3.2. Rendement quantique

Le rendement quantique de luminescence d'un composé, est défini comme étant le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés équation (2).

$$\phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad (2)$$

Il est fortement influencé par la position énergétique des niveaux excités et est d'autant plus fort que les désexcitations non radiatives sont minimisées. La technique généralement utilisée pour calculer le rendement quantique d'un composé étudié (x) équation (3) est basée sur une méthode comparative avec des composés de référence (r), dont les rendements quantiques ϕ_r sont connus.³⁶ Dans la mesure du possible il est souhaitable que les spectres d'émission des composés de référence couvrent le même domaine spectral que les composés étudiés.

$$\phi_x = \phi_r \times \frac{n_r^2}{n_x} \times \frac{S_r}{S_x} \times \frac{A_r}{A_x} \quad (3)$$

Avec n : Indice de réfraction du solvant utilisé

S : Intégrale des spectres d'émission

A : Absorbance des composés étudiés

L'erreur estimée de cette méthode est cependant entachée d'une valeur de $\pm 15\%$.³⁷

La référence généralement utilisée pour calculer le rendement quantique pour les complexes d'Europium est le $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ avec une absorbance de 0,05 dans l'eau ($\lambda_{ex} = 453$ nm, $\lambda_{em} = 622$ nm, $\phi = 4\%$)³⁸, pour les complexes de Terbium c'est la Rhodamine 6G ($\lambda_{ex} = 488$ nm, $\phi = 76\%$)³⁹ dans l'eau et pour les complexes d'Ytterbium avec les ligands protonés et partiellement deutérés, on utilise comme référence le cardiogreen avec une absorbance de 0,05 dans le méthanol ($\lambda_{ex} = 784$ nm, $\lambda_{em} = 815$ nm, $\phi = 7,8\%$).⁴⁰

I.5.3.3. Nombre d'hydratation φ

En solution aqueuse, il est courant que la coordination du ligand autour d'un cation soit complétée par une ou plusieurs molécules d'eau. Le nombre d'hydratation φ correspond au nombre de molécules d'eau coordonnées en première sphère. Ce nombre est un paramètre important lors de l'étude des complexes de lanthanides luminescents. En effet les molécules d'eau (oscillateurs de type O-H) liées aux lanthanides fournissent un chemin de désactivation non radiative et provoquent un dépeuplement de l'état excité des lanthanides ⁴¹ (**figure I.9**).

Les oscillateurs de type X-H (X= C, N, O) peuvent être aussi impliqués mais à moindre degré. La désactivation vibrationnelle est beaucoup moins efficace que lorsque les oscillateurs O-H sont remplacés par des oscillateurs O-D.⁴²

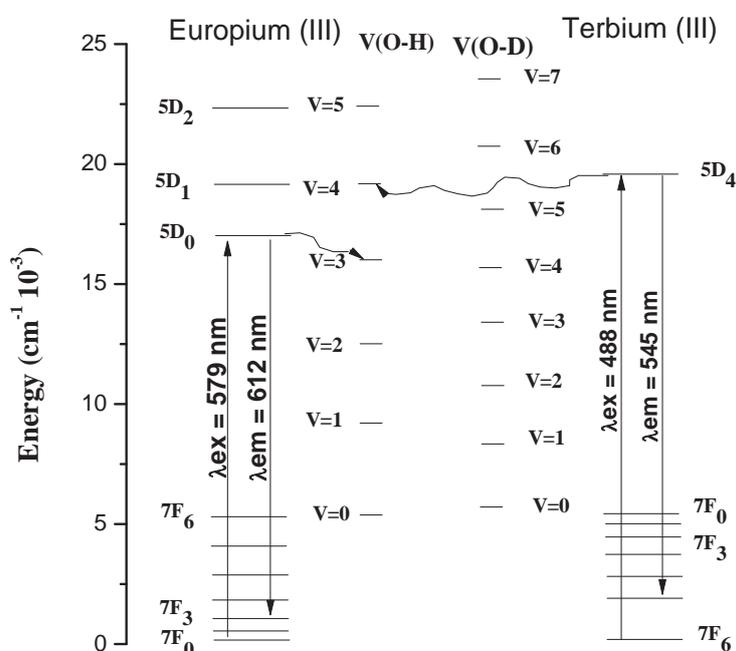


Figure I.9 : Désactivation de la luminescence via les oscillateurs O-H et O-D coordonnés à l'euporium(III) et au terbium(III).

A partir de cette observation, Horrock et Sudnick⁴³ ont développé une équation (4) permettant de calculer le nombre d'hydratation φ_{H_2O} , à partir de la différence des temps de vie de luminescence des complexes de lanthanides dans l' H_2O et le D_2O .

$$Q = A \times \left(\frac{1}{\tau_{H_2O}} - \frac{1}{\tau_{D_2O}} \right) \quad (4)$$

La constante A représente la sensibilité des lanthanides à être désactivés par des oscillateurs O-H. Cependant cette équation englobe les molécules d'eau coordonnées sans distinction entre la première ou la seconde sphère. L'équation (4) doit être modifiée pour donner l'équation (5)⁴⁴.

$$Q = A \times \left(\frac{1}{\tau_{H_2O}} - \frac{1}{\tau_{D_2O}} - B \right) \quad (5)$$

Le terme B est un correcteur correspondant à la contribution des oscillateurs O-H en deuxième sphère de coordination. Les valeurs A et B varient en fonction de l'ion lanthanide utilisé (voir **tableau I.3**).

Tableau I.3 : Valeurs A et B pour le Terbium et l'Europium⁴²

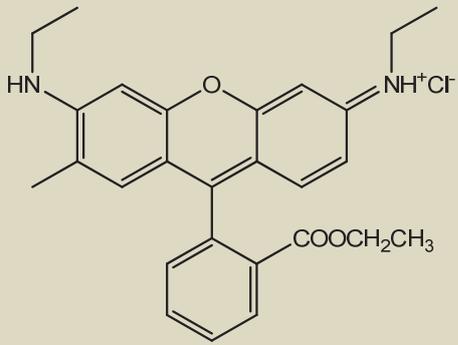
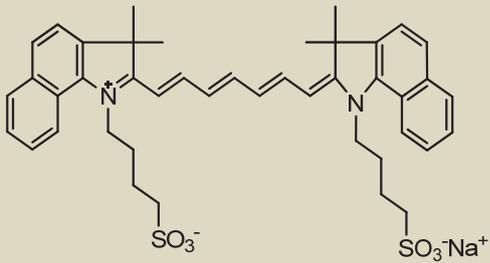
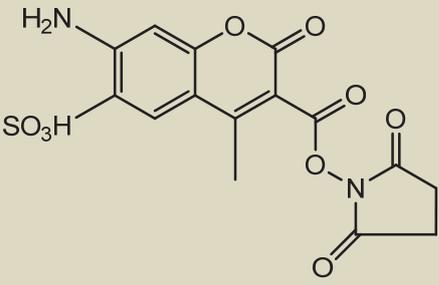
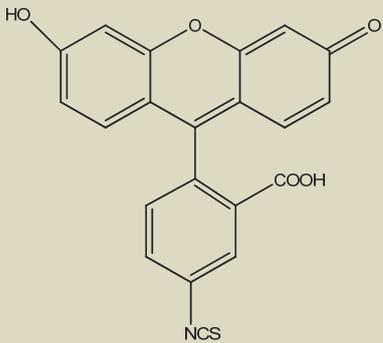
	Terbium	Europium
A	12	5
B	0,25	0,06

I.5.4. Chromophores organiques et organométalliques

I.5.4.1. Fluorophores organiques

Les fluorophores organiques sont à l'heure actuelle les plus utilisés en imagerie de fluorescence. Ce sont généralement des structures rigides polyaromatiques, comportant un ou deux hétérocycles, comme la fluorescéine, la rhodamine, la cyanine et la coumarine. Leurs propriétés d'absorption et d'émission en solution aqueuse tamponnée à pH 7,2 et à température 22°C sont recensées dans le **tableau I.4**. Les structures proposées permettent de balayer des gammes de longueur d'onde allant du bleu au proche infrarouge, comme le montre la (**figure I.10**).

Tableau I.4 : Structures et propriétés de quelques fluorophores organiques ³⁸⁻⁴⁰.

Structures	Famille	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ (%)	τ (ns)
<p>Rhodamine 6G</p> 	Rhodamine	530	552	61	2,5
<p>ICG</p> 	Cyanine	805	830	1,6	0,56
<p>Alexa Fluor</p> 	coumarine	346	442	-	-
<p>FITC</p> 	fluorescéine	470	515	92	4,1

Remarquons tout d'abord que les quatre fluorophores ne présentent que de faibles déplacements de Stokes, ce qui conduit à un domaine d'absorption, d'excitation et d'émission

équivalents entre eux, comme illustré ici dans le visible. Le rendement quantique de fluorescence est proche de 92% pour la fluorescéine.

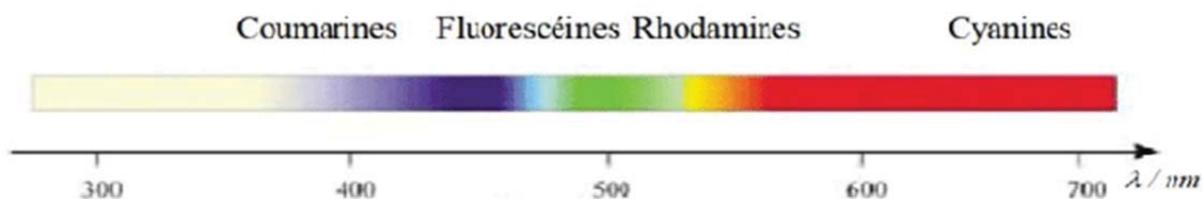


Figure I.10 : Principales familles de fluorophores organiques et leurs longueurs d'onde associées

I.5.4.2. Fluorophores organométalliques

Les fluorophores organiques ne satisfont ainsi pas toutes les conditions pour être des agents idéaux de contraste d'imagerie de fluorescence à usage biomédical. Avec le développement de la chimie de coordination, et plus largement organométallique, de nouvelles structures à base de lanthanides, présentent des caractéristiques de luminescence (*large déplacement de Stokes, durée de vie de luminescence* $> \mu\text{s}$ *et présentent d'une manière générale des rendements quantiques d'émission plus faibles que les fluorophores organiques*) et de photostabilité particulièrement intéressantes. De nombreux chercheurs se sont focalisés sur les ligands adaptés pour la complexation des ions lanthanides, on peut distinguer trois familles : les cryptants, les macrocycles, les acycliques.

1.5.4.2.1. Ligands cryptants et leurs complexes d'ions lanthanides

Dans cette famille, le ligand le plus connu est le cryptant trisbipyridine (**Figure I.11**) décrit par J. M. Lehn.⁴⁵ En raison de leur structure tridimensionnelle (bicyclique), les complexes d'ions Ln(III) correspondants sont caractérisés généralement par des constantes de stabilité très élevées en milieu aqueux et surtout par une excellente stabilité cinétique.

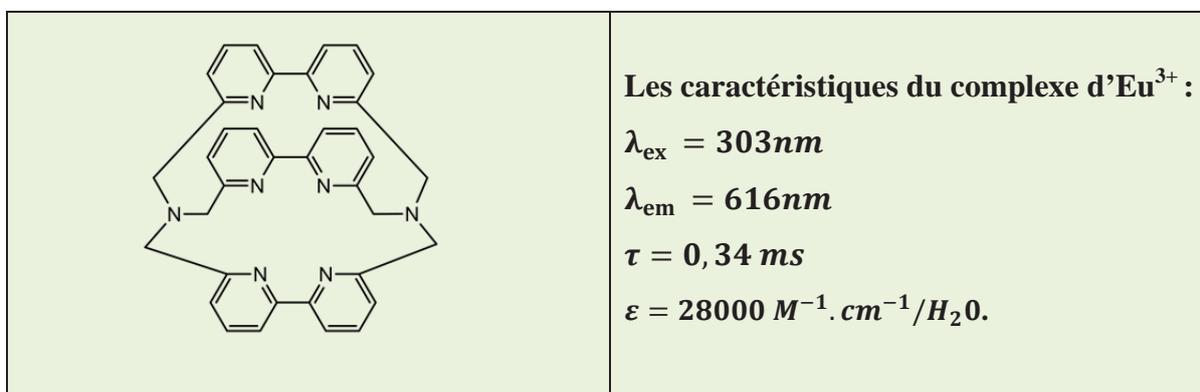


Figure I.11: Exemple d'un ligand de type cryptant et les propriétés de son complexe d'Eu

I.5.4.2.2. Ligands macrocycles et leurs complexes d'ions lanthanides

Les ligands macrocycles se distinguent par une forte stabilité et flexibilité structurale (**figure I.12**). La cavité macrocyclique assure une rigidité à l'ensemble tandis que les bras latéraux assurent une structure tridimensionnelle. Cependant, cette flexibilité réduite impose que la taille de cavité soit adaptée à celle de l'ion lanthanide étudié.

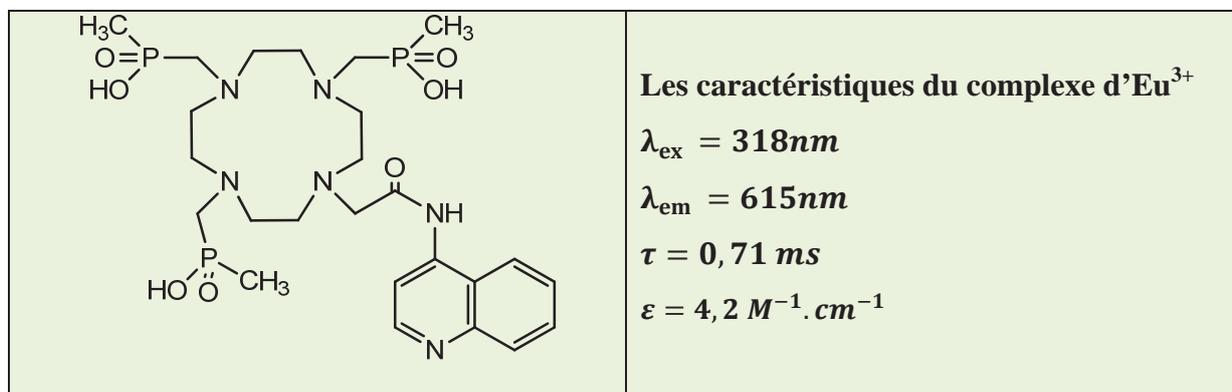


Figure I.12 : Exemple du ligand macrocycle et les propriétés de son complexe d'Eu

I.5.4.2.3. Ligands acycliques d'ions lanthanides

Cette famille de ligands est la plus décrite dans la littérature. Nous pouvons citer notamment les travaux de Latva et al⁴⁶ qui comportent un ou plusieurs chromophores de nature hétérocyclique contenant un ou plusieurs noyaux pyrazole et/ou pyridine associés à des motifs carboxylates. Il y a aussi des dérivés phosphonate décrits par K.Nichmie.Nano et al⁴⁷ (voir **figure I.13**).

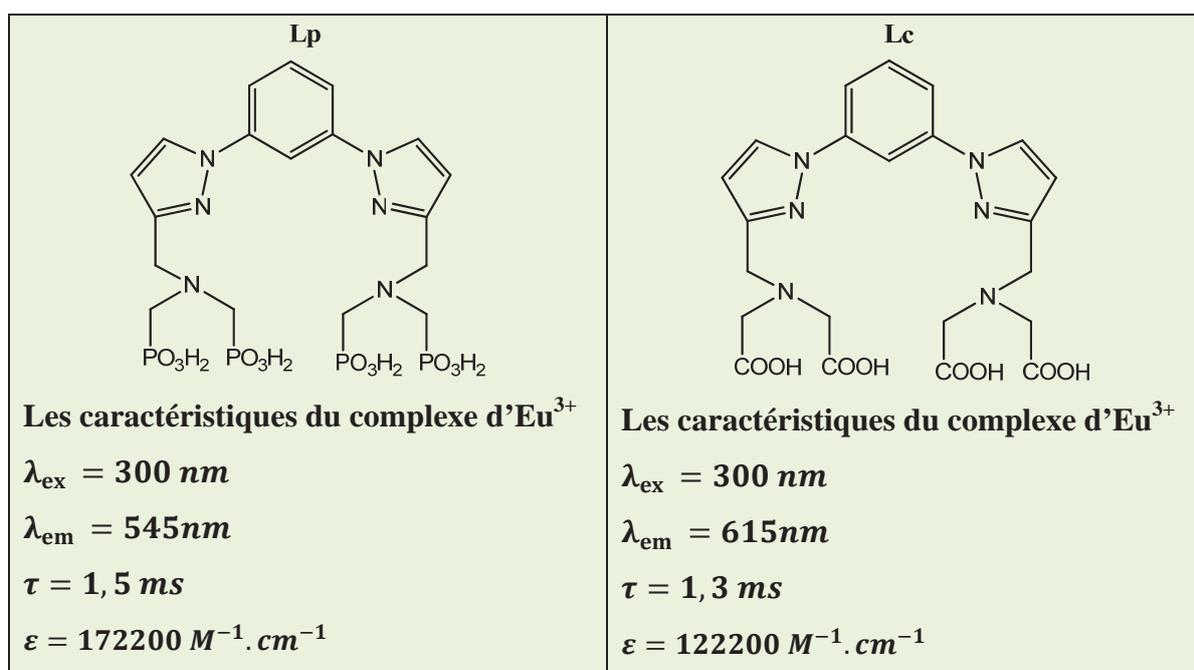


Figure I.13 : Exemple de ligands acycliques et les propriétés de leurs complexes d'Eu

I.5.5. Application des complexes de Ln(III) pour le diagnostic biomédical

Les complexes à base d'ions lanthanides sont largement utilisés dans le domaine biomédical. Ils sont souvent utilisés comme sondes chimiques luminescentes, tests immunologiques, et comme agents de contraste pour l'IRM.

I.5.5.1. Agent de contraste pour l'IRM

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est l'une des techniques les plus couramment utilisées en imagerie clinique grâce à de nombreux avantages. Cette technique n'est pas invasive et permet d'obtenir des images tridimensionnelles avec une haute résolution de l'ordre du millimètre. L'IRM est non seulement la technique d'imagerie donnant les informations anatomiques les plus riches mais elle permet également d'obtenir des informations sur l'organisation spatiale des vaisseaux sanguins (*angiographie IRM*), sur l'architecture fine du tissu neuronal et ses changements à l'échelle microscopique (IRM de diffusion), ou la distribution du sang dans le cerveau (*IRM fonctionnelle*). L'IRM est basée sur le temps de relaxation des protons de l'eau présents dans les tissus biologiques, soumis à un champ magnétique (*qui génèrent les signaux les plus intenses*). En dépit de ces avantages, la faible sensibilité de l'IRM nécessite dans la plupart des examens, l'injection d'un agent de contraste permettant d'accélérer la vitesse de relaxation des protons de l'eau et ainsi augmenter le contraste des images. Actuellement près de 30 à 40% des examens IRM requièrent l'utilisation d'un agent de contraste.

Les images obtenues de l'IRM sont en noir et blanc. En revanche, il est facile de les différencier puisque l'intensité du signal est une propriété intrinsèque et différente pour chaque tissu (voir **figure I.14**).

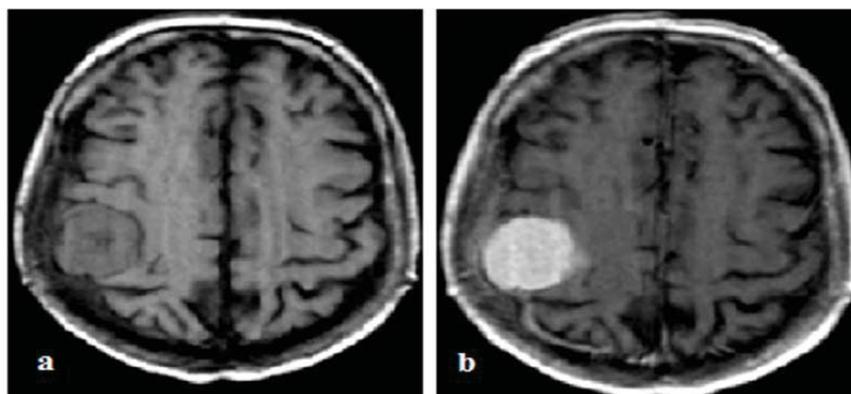


Figure I.14 : IRM méningiome en regard du cortex pariétal droit chez une patiente présentant des vertiges. Examen effectué sans injection de gadolinium (a); après injection d'agent de contraste (b).

Les agents de contraste IRM sont le plus souvent des complexes de métaux de transition (Fe^{3+} , Mn^{2+}) ou de l'ion lanthanide (gadolinium, Gd^{3+})⁴⁸. L'élément le plus répandu est le Magnevist®. La complexation du gadolinium par un chélate organique (voir **figure I.15**) permet d'éviter toute toxicité et de garantir l'excrétion rapide de l'agent paramagnétique de l'organisme. La conception de ce composé présentant un nombre important d'électrons non appariés ($S = 7/2$) va localement augmenter le signal IRM des atomes d'hydrogène présents dans les molécules d'eau présentes dans les cellules. Ils sont capables de diminuer les temps de relaxation nucléaire dont dépend directement l'intensité de l'image obtenue. En effet, le temps de relaxation d'un noyau avoisinant le centre métallique peut être modulé par ce dernier *via* des interactions dipolaires.

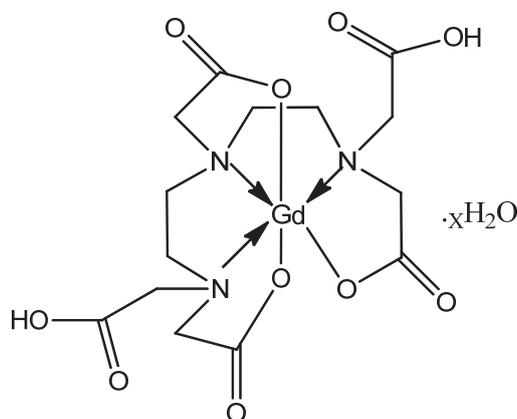


Figure I.15 : Exemple d'un agent de contraste IRM

I.5.6. Phénomène de «Up-conversion»

Certains lanthanides émettent dans l'UV-Vis alors que d'autres émettent dans le NIR. Les complexes de lanthanides utilisés à des fins biologiques sont généralement excités dans l'UV-Vis. Or, ces radiations sont fortement absorbées par les milieux biologiques (cellules, ADN, Hémoglobine) et provoquent des dégradations irréversibles. Une excitation moins énergétique dans le proche Infra-Rouge permettrait à la fois une meilleure pénétrabilité dans les tissus et de limiter les dégradations photo-induites.

L'étude de la conversion ascendante de photons «Up-conversion» sur les complexes de lanthanides est d'une grande importance et très prometteuse pour les applications biologiques⁴⁹, car elle permet le transfert d'énergie. Ce phénomène permet de convertir des photons de faible énergie (Proche Infra-Rouge) en photons de plus grande énergie (UV-Visible). Dans ce cas, l'énergie émise est plus élevée que l'énergie absorbée (Déplacement Anti-Stokes).

Le processus de «Up-conversion» a été mis en évidence pour la première fois par Franken en 1961.⁵⁰ Depuis, ce processus a été largement étudié à l'état solide⁴⁹ et sur des nanomatériaux.⁵¹ Le phénomène «Up-conversion» était également observé avec des systèmes supramoléculaires en solution à la température ambiante à l'aide de complexes de coordination de lanthanides.^{52,53}

L'équipe du LIMAA a récemment développé deux exemples de complexes hétéronucléaires de lanthanides donnant lieu à l'Up-conversion en solution dans D₂O. Le premier est un dimère d'Erbium et le deuxième est un complexe hétéronucléaire de Terbium et Ytterbium dont la structure est représentée par la **figure I.16**.

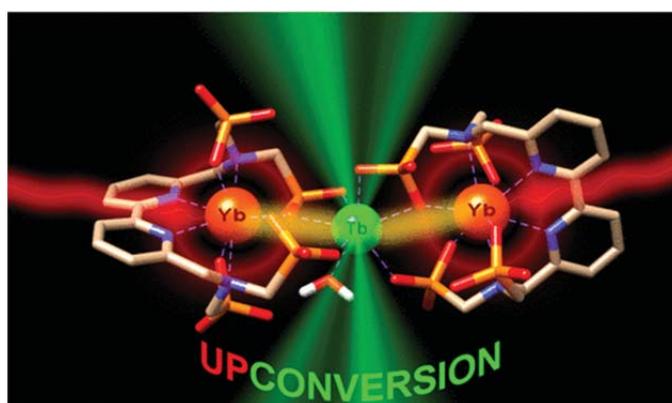


Figure I.16 : Complexe hétéronucléaire [(YbL)₂Tb]⁵³

Le processus inverse d'Up conversion est possible, ça veut dire que l'ion peut absorber un photon de haute énergie (UV-Visible) et produire deux photons (ou plus) de faible énergie (Infra-Rouge). Dans ce cas, on parle de phénomène «down-conversion» (voir **figure I.17**).

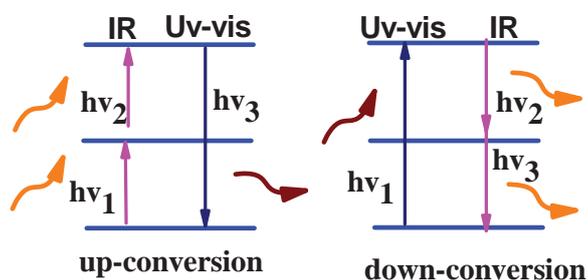


Figure I.17 : Comparaison schématique entre «Down-conversion» et «Up-conversion»

Références bibliographiques

- [1] C.K. Jorgensen, *Inorg.Chim.Acta.* 139 (1987) 1.
- [2] J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* 39 (2005) 53.
- [3] J.-C. G. Bünzli, in *Metal Ions in Biological Systems* (A. Sigel and H. Sigel, eds.), Marcel Dekker Inc.: New York. 42 (2004) 2.
- [4] F.A. Cotton, Wikinson, G, John Wiley and Sons: In *Advanced Inorganic Chemistry; 5th ed* New York (1988).
- [5] Base de données des atomes du tableau périodique (CSV, SQL et XML)
<http://sql.sh/2299-atomes-tableau-periodique> (accessed.2017 Mars 15).
- [6] S.A.Cotton, Lanthanide and Actinide chemistry; *Inorganic chemistry*; Wiley: Chichester, England; Hoboken, Nj, (2006)
- [7] C. K. Pamela, Lawrence M. Schell, Alice D. Stark and Patrick J. Parsons. *J. Anal. At. Spectrom.* 25(2010) 1183.
- [8] J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Rev.* 110 (2010) 2729.
- [9] K. Binnemans, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283.
- [10] R. Joseph, Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy Springer* (2006)
- [11] J.Garcia, M. J.Eur. Allen, *J. Inorg. Chem* (2012) 4550
- [12] Du, Z.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* 40 (2011) 7639.
- [13] J.W. Buchler, A .De, Ciam, J .Fisher, M. Kihn, H. Botulinski, R.J. Paulus, Weiss. *J. Am.Chem.Soc.* 108 (1986) 3652.
- [14] J .M osse, M.Dubois, M.ElGhozzi, Avignat, *D.J.Alloys and Comp.*374 (2004) 213.
- [15] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* 25(1969) 925.
- [16] S. Kobayashi, S.Nagayama, T. Busujima.*Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 9221.
- [17] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2293.
- [18] S.Viswanathan, Z.Kovacs, K.N Green, S.J.Ratakar, A.D Sherry, *Chem Rev.* 110 (2010) 2960.
- [19] S.Faulkner, O.A.Blackburn, N.Long, T. Wong, Eds. John Wiely & Sons, In *The Chemistry of W.-Molecular Imaging; Inc.* (2014)179.
- [20] M. Bottrill, L.Kwok, N.J.Long, *Chem.Soc.Rev.*35 (2006) 557.
- [21] R.G.Pearson, *J.Am.Chem.Soc.* 85(1963) 3533.
- [22] J, M. Lehn. In *Supramolecular Chemistry : Concept and Prespective ; VCHWeinheim* (1995)

- [23] J.-C. G. Bunzli, *Cheml Revi*, 110 (2010) 2729.
- [24] D.F.Schriver, P.W.Athinks, In *Inorganic Chemistry*, Thirded; Oxford University Press:New York (1999)
- [25] J. C. G. Bunzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048.
- [26] W.Horrocks, W. De, D.R. Sundnick, *Acc.Chem.Res.* 14 (1981) 384.
- [27] N.Sabbatini, M.Guardigli, J.M..Lehn, *Coord.Chem.Rev.* 123(1993) 201.
- [28] D.Parker, R.S.Dickins, H.Puschamann, C.Crossland, J.A.K. Howard, *Chem.Rev.*102 (2002)1977.
- [29] S. I. J. Weissman, *Chem. Phys.* 10 (1942) 214.
- [30] L.Charbonnier, *J. Curr. Inorg. Chem.* 1(2011) 2.
- [31] S. Tobita, M. Arakawa, I.Tanaka, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5649.
- [32] S.Comby, J.-C.G .Bunzli.I *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*; Elsevier: 37 (2007).
- [33] M.Latava, H .Takalo, V.-M. Mukkala, C.Matachescu, J.C.Rodriguez-Ubis, J.J .Kanakare, *Lumin.*75(1997) 149.
- [34] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [35] T. Forster, *Discussions of the Faraday Society.* 27 (1959) 7.
- [36] H.Haas, G.J. Stein, *Chem. Phys.* 75(1971) 3668.
- [37] B.Valeur, Wiley:Weinhiem. *In Molecular Fluorescence.* (2002) 161.
- [38] H. Ishida, S. Tobita, Y. Hasegawa, R. Katoh, K. Nozaki. *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2449.
- [39] J. Olmested, *J. Chem. Phys.* 83 (1979) 2581.
- [40] R. C. Benson, H. A. Kues. *Phys. Med. Biol.* 23 (1978) 159.
- [41] E.N.Rizkalla, G.R.Choppin, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* Elsevier Science Publ.B.V:Amsterdam. (1991) 15.
- [42] G.Stein, E.Wurzberg, *J.Chem.Phys.* 62 (1975) 208.
- [43] W. Horrock, D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* 101(1979) 334.
- [44] S. A. Beeby, I. M. Clarkson, R.S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc, Perkin Trans 2* (1999) 493.
- [45] B.Alpha, V.Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987)1266.
- [46] M.Latva, H.Taklo, V.M.-Mukkala, C.Matachescu, J.C.Rodriguez-Ubis, J.Kankare, *Journal of Luminescence* 57 (1997)149.

- [47] K.N.Nchimie, A. Lectointre, M.R.Figueroa. C.P,Iglesaias, L.Charbonniere.J, *J. Inorg. Chem.* 50 (2011)1689.
- [48] L. Fauvher, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de gadolinium visualisation de cellules in vivo en IRM*. Université Laval, Faculté des sciences et de Génie, 2012.
- [49] F, Auzel. *Chem. Rev* 104 (2004) 139.
- [50] P. A. Franken, A. E. Hill, C.W. Weinreich. *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118.
- [51] M. Haase, H. Schäfer, Upconverting Nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 5808.
- [52] A.Nonat, C.F.Chan, T.Liu, C.Platas-Iglesias, Z.Liu, W.-T. Wong, W.-K.Wong, K.-L.Wong, L. Charbonnière, *J. Commun.* 7 (2016) 11978.
- [53] N.Souri, P.Tian, C.Platas-Iglesias, K.-L.Wong, A. Nonat, L.Charbonnière,J. *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 1456.

CHAPITRE II

Synthèse du ligand et activité antioxydante

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse d'une nouvelle famille de ligand acyclique de type polyaminophosphonaté. Ce ligand possède un centre macrocycle TACN dans lequel sont placés trois méthyl-pyridines phosphonatéés). Les lanthanides complexent avec des ligands base de nature TACN substituées par des bipyridines,¹ picolinate,² 8-hydroxyquinoline,³ et pyridyl phosphinate^{4,6} qui se sont révélés très efficaces dans la conception de complexes de lanthanides mononucléaires très stables avec des propriétés photophysiques très intéressantes à l'état solide, en solution et même dans la cellulose^{7,8} ou sur les cellules membranes⁹ et se sont avérés des candidats idéaux pour le développement de sondes d'imagerie biomédicale. Les dérivés à antenne à deux photons sont également attrayants pour les expériences de microscopie à deux photons dans les gammes spectrales visible et proche infrarouge¹⁰.

Notre ligand se caractérise par un nombre de coordination 9 (*atome de coordination en rouge*). Ce remplissage complet est très important, sans quoi une ou plusieurs molécules d'eau peuvent se coordiner au métal. La présence de charge négative élevée sur les ligands est un caractère de base de Lewis dure qui devrait permettre d'accroître la stabilité des complexes en milieu aqueux, tout en préservant les propriétés de luminescence.

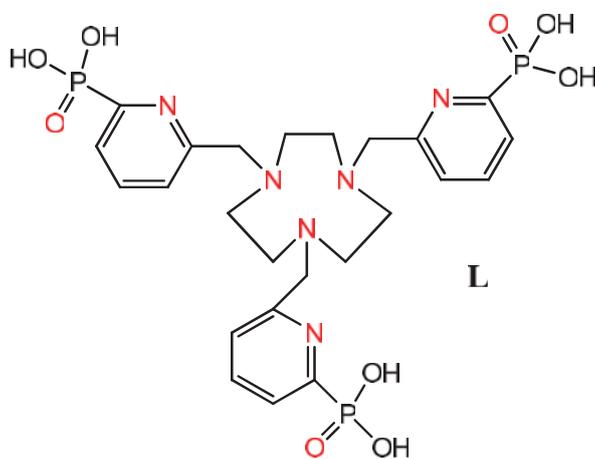


Schéma II.1 : Structure chimique du ligand L.

II.1. Synthèse du ligand L triphosphonaté

La synthèse de ce ligand nécessite d'abord la synthèse d'un précurseur et repose sur deux réactions principales : la première est la phosphorylation avec le triéthylphosphite sur un

dérivé chlorométhyl pyridine. La deuxième est la réaction de déprotection des esters phosphoniques avec du HCl (6M).

II.1.1. Synthèse du précurseur

L'obtention du ligand **L** nécessite la synthèse préalable de la plateforme pyridinique du composé **1** (le 2-chlorométhyl pyridine-1-oxide) qui va porter le bras du phosphonate.

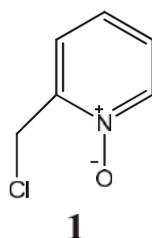


Schéma II.2 : Structure chimique du précurseur.

II.1.2. Synthèse de la plateforme pyridinique

La première étape est la synthèse du composé (**1**) (le 2-chlorométhyl pyridine-1-oxide¹¹). Ce composé a été obtenu en une seule étape par l'oxydation qui se fait par l'ajout de l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque (*mCPBA*) sur le 2-chlorométhyl pyridine disponible dans le commerce en présence de chloroforme (Schéma II.3). Le rendement est en quasi adéquation avec la littérature^{12,13} et son mécanisme réactionnel est illustré par le schéma II.4.

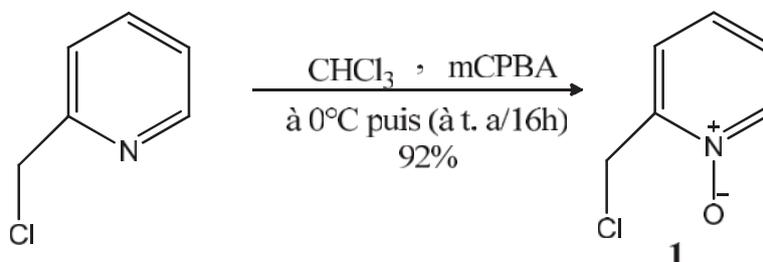


Schéma II.3 : Synthèse de la 2-chlorométhylpyridine-1-oxide.

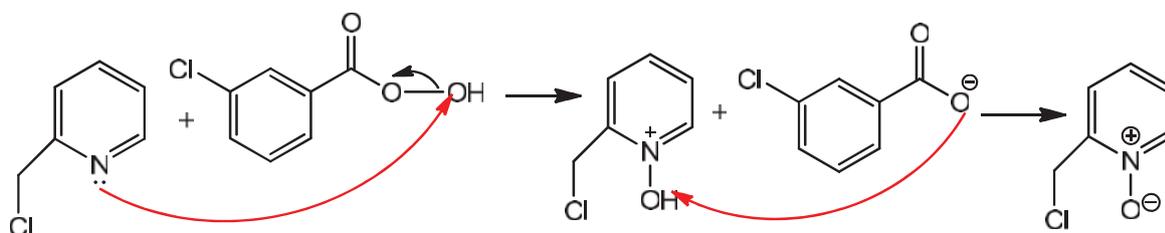


Schéma II.4 : Mécanisme réactionnel de la réaction de N-oxide

II.1.3. Synthèse de l'amine phosphonaté

Le composé (1) est mis en présence de chloroformiate d'éthyle dans le CH_2Cl_2 afin de former un carbonate intermédiaire activant par effet d'induction la position ortho de la fonction pyridine (**Schéma II.5**). L'ajout de triéthylphosphite se fait après quelques minutes de réaction et le mécanisme fait intervenir le chlore labile avec le triéthylphosphite pour permettre la formation du phosphonate. Enfin, une réaromatisation permet la formation de la 2-chlorométhyl pyridine-2-phosphonate composé (2) et son mécanisme réactionnel est illustré par le **Schéma II.6**. Cette voie de synthèse a été inspirée de la littérature.^{13,14}

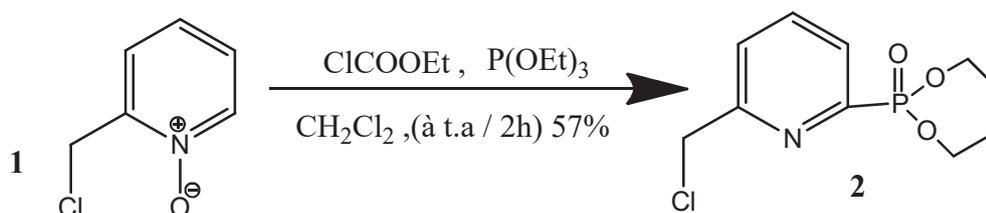


Schéma II.5 : Synthèse de la 2-chlorométhylpyridine-2-phosphonate.

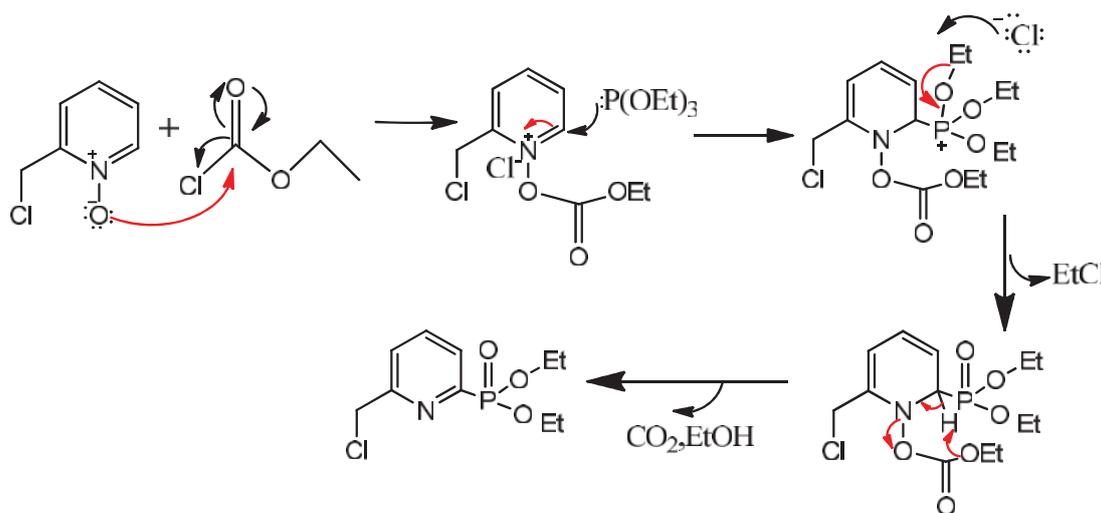


Schéma II.6 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'amine phosphonaté.

II.1.4. Synthèse du ligand L

Le ligand final est synthétisé via le couplage du méthyl (d_2)-pyridine phosphonaté (2) et du TACN (3) commercial. La substitution nucléophile suivante est possible grâce à l'action préalable du K_2CO_3 sur le TACN. Cette réaction nécessite une précaution toute particulière par rapport au nombre d'équivalent du composé (2) mis à réagir. En effet la formation des amines primaires, secondaires puis tertiaires voit leurs réactivités augmenter de manière

proportionnelle à leur degré de substitution. La formation d'un ammonium sur l'une de ces fonctions amines est donc observée si plus de 3 équivalents du composé (2) sont introduits dans le milieu réactionnel.

Le composé (4) est ensuite isolé après purification par chromatographie. Selon la stratégie adoptée, l'acidification du composé (4) en présence d'acide chlorhydrique (HCl 6M), pour donner le ligand L (Schéma II.7). Son mécanisme réactionnel est illustré par le Schéma II.8.

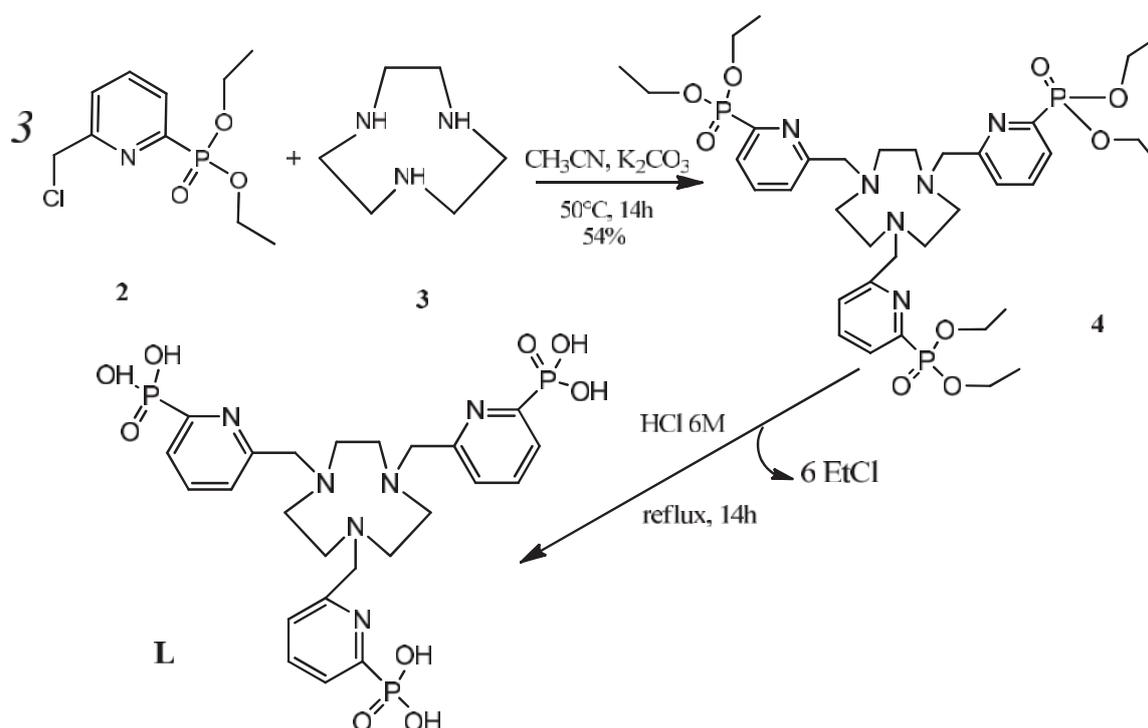


Schéma II.7 : Synthèse du ligand L triphosphonate.

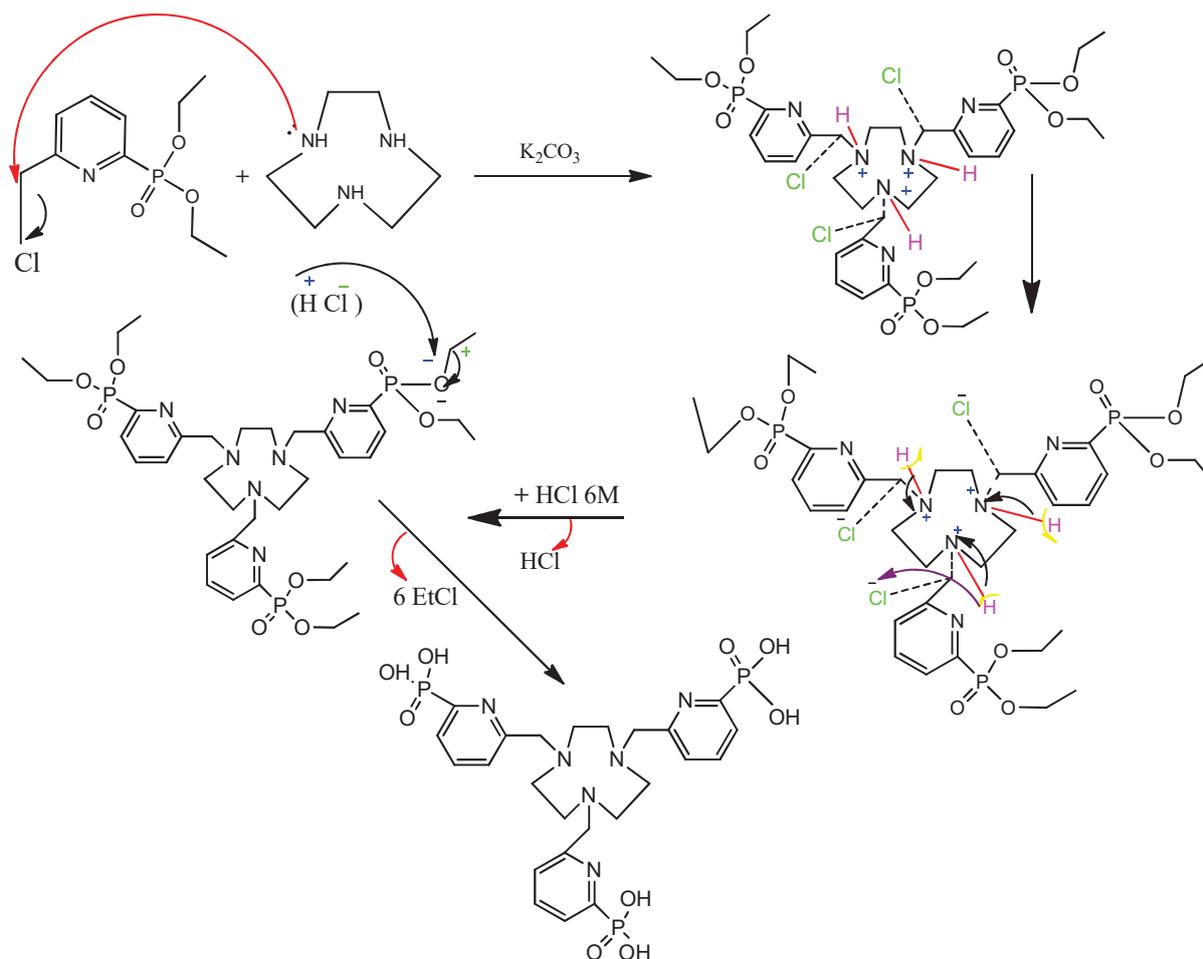


Schéma II.8 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand L.

Le ligand L soluble dans l'eau, est caractérisé par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P), par microanalyse et par spectrométrie de masse.

II.2. Résultats spectroscopiques

II.2.1. RMN ^1H du ligand L

Le spectre obtenu en RMN du proton (**figure II.1**) est représenté ci-dessous :

Le ligand L possède un axe de symétrie C_3 . Pour cela, les 12 protons du cycle TACN sont équivalents et apparaissent à 3 ppm. Les six protons du bras sont aussi équivalents et apparaissent à 4,3 ppm. Les protons du cycle pyridinique ne sont pas équivalents et apparaissent sous forme de deux doublets associés à un triplet à champ faible.

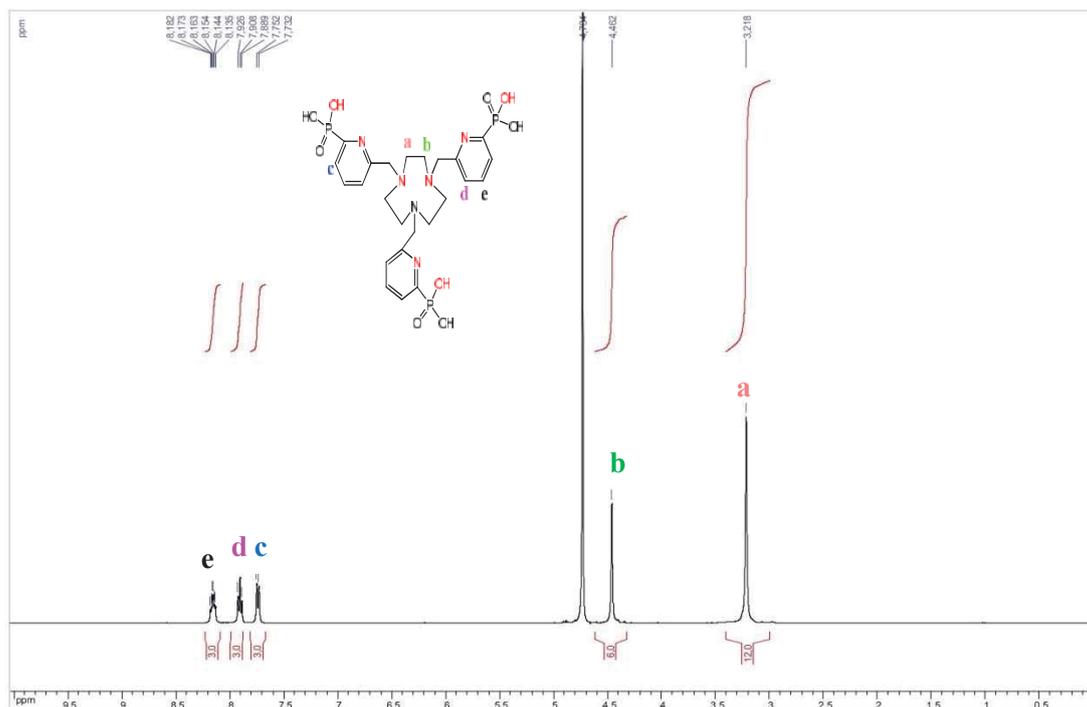


Figure II.1 : Spectre RMN ^1H du ligand L (D_2O , $\text{pD}=7$, 400 MHz).

II.2.2. RMN ^{31}P du ligand L

Le spectre RMN du phosphore ne présente qu'un seul pic à 1,84 ppm, ce qui confirme la présence d'une seule espèce (voir **figure II.2**).

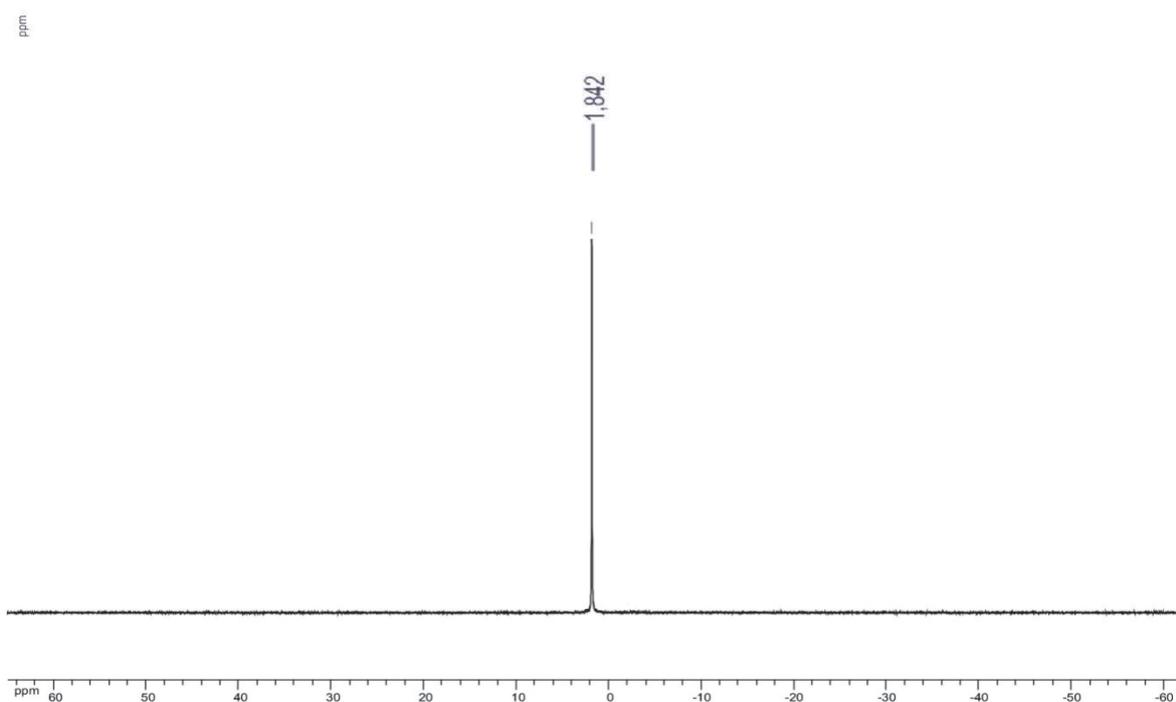


Figure II.2 : Spectre RMN ^{31}P du ligand L (D_2O ; $\text{pD}=7$; 202 MHz).

II.2.3. RMN ^{13}C du ligand L

Le spectre obtenu en RMN de ^{13}C (figure II.3) est représenté ci-dessous :
Le ligand L, montre 6 signaux (entre 50 et 153 ppm).

Un signal singulier dans un champ fort à une intensité forte, $\delta=50,09$ ppm correspondant à la molécule de TACN. Les bras de méthyle ($-\text{CH}_2$) sont équivalents et apparaissent à $\delta=57,7$ ppm avec une intensité forte. Les carbones du cycle pyridinique ne sont pas équivalents et apparaissent sous forme de deux doublets associés, d'intensité moyenne.

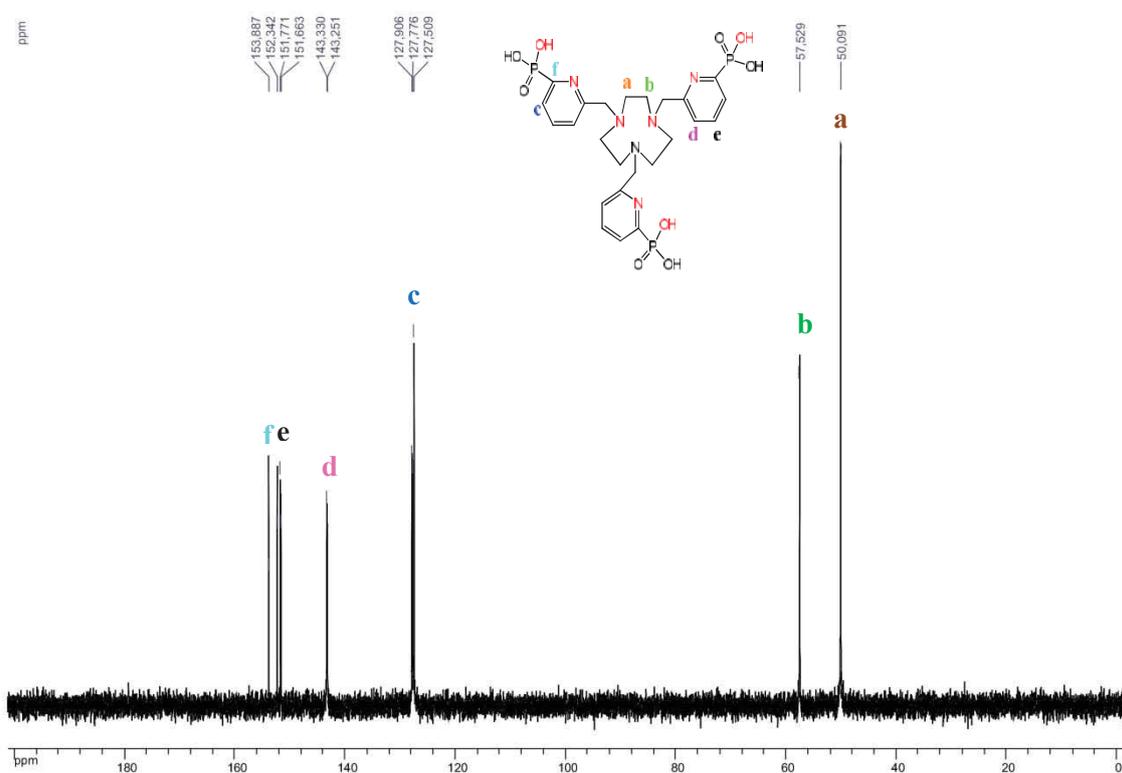


Figure II.3 : Spectre RMN ^{13}C du ligand L (D_2O ; pD=7 ; 125 MHz).

II.2.4. Spectre de masse du ligand L

Le spectre de masse MS-ESI du ligand L ($\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_9\text{P}_3+\text{H}^+$) est représenté ci-dessous et montre un pic parent à $m/z = 643,16$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%:

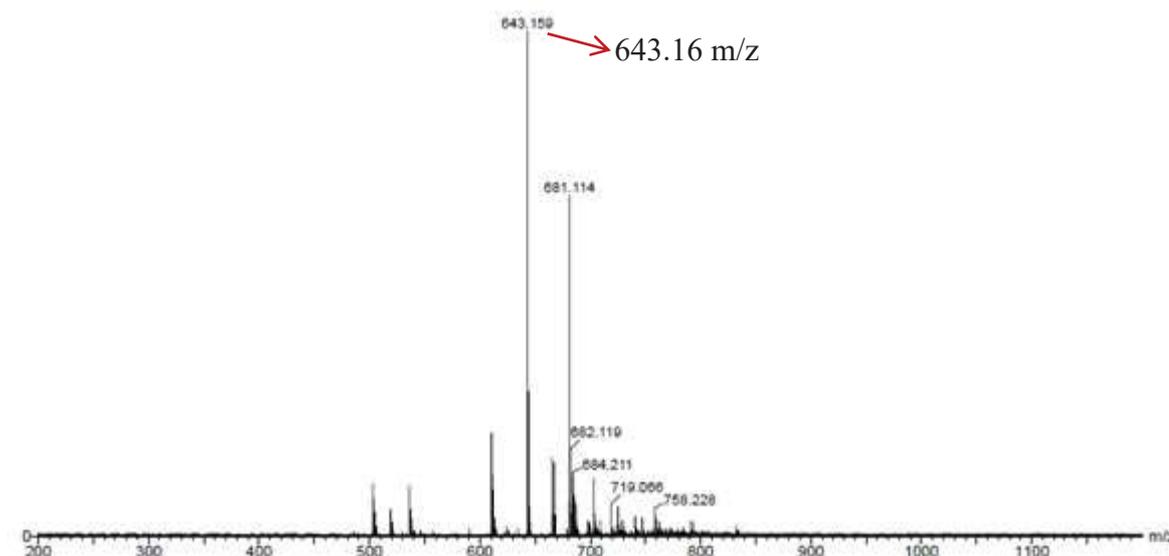


Figure II.4 : Spectre de masse du ligand **L**.

II.2.5. Résultats de la microanalyse

La microanalyse a donné lieu à des résultats concordants entre la valeur expérimentale et celle calculée comme illustré dans le tableau suivant.

Tableau II.1. Résultats de la microanalyse pour le ligand **L**

Produit (L)	%C	%H	%N
Calculée	35.77	5.25	10.43
Trouvée	35.38	5.08	10.45

Nous avons réussi à synthétiser un nouveau ligand macrocyclique polyamino-phosphonaté **L** intégrant dans sa structure un chromophore pyridine-phosphonate qui permet la complexation métallique trivalente (Ln^{3+}).

II.3. Activité antioxydante

Radical stable DPPH

Les antioxydants réduisent le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH.) ayant une couleur violacée qui absorbe dans l'UV-visible à la longueur d'onde 517nm^{15, 16}. Il fut l'un des premiers radicaux libres utilisé pour étudier la relation structure-activité antioxydante des composés phénoliques^{17, 20}.

Il possède un électron non apparié sur un atome du pont d'azote (**Schéma II.9**). Du fait de cette délocalisation, les molécules du radical ne forment pas des dimères. Le radical DPPH reste dans sa forme monomère relativement stable à température ordinaire ²¹.

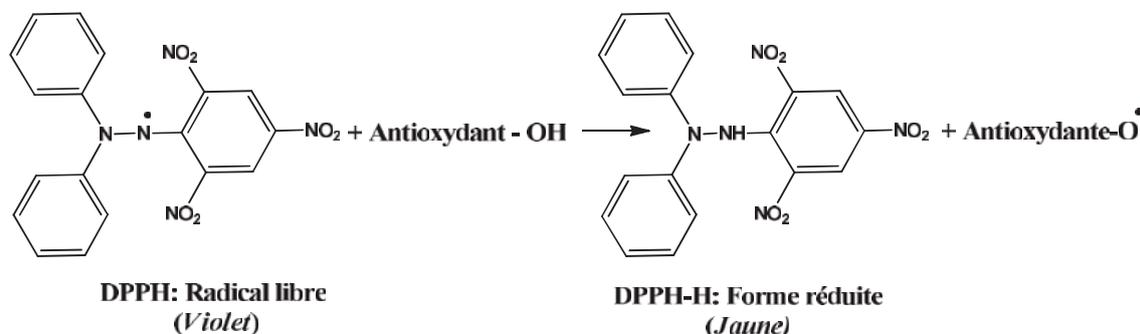


Schéma II.9: Réduction du radical DPPH par un antioxydant.

II.4. Principe de la méthode

II.4.1. Réaction entre le radical libre DPPH et l'antioxydant

La réduction du radical libre DPPH par un antioxydant peut être suivie par spectrophotométrie UV-visible, en mesurant la diminution de l'absorbance à 517 nm provoquée par la présence des extraits²². L'inhibition du DPPH est effectuée selon la méthode développée par (**Blois**). Cette méthode permet de mesurer le pouvoir piègeur et de calculer la concentration inhibitrice médiane des substances antioxydantes.

Le DPPH est initialement violet (*forme oxydée*), qui devient jaune (*forme réduite*) sous l'effet des substances antioxydantes qui lui cèdent un proton (**Schéma II.9**). Cette décoloration est représentative de la capacité des extraits à piéger ces radicaux libres indépendamment de toute activité enzymatique²³.

II.5. Dosage du ligand L en utilisant une solution de DPPH

Pour chaque concentration, l'absorbance correspondante mesurée nous a permis de calculer le pourcentage de réduction du DPPH.

Le paramètre EC_{50} (concentration équivalente à 50% de DPPH perdu) est défini comme étant la concentration du substrat qui cause la perte de 50% de l'activité de DPPH. Le pouvoir antioxydant est déterminé de façon à ce qu'une quantité de l'extrait d'une concentration bien déterminée neutralise 50% du radical. Les résultats exprimés en EC_{50} qui sont calculés à partir des courbes de variation du pourcentage d'inhibition I% en fonction de

la concentration de chaque extrait. Il faut rappeler que plus la valeur de EC_{50} est petite, plus l'activité antioxydante des extraits est grande ²¹. Le pouvoir d'inhibition est exprimé en % et est déterminé en appliquant la formule suivante :

$$\% \text{ d'inhibition du radical DPPH} = [Ac - At / A c] \times 100 \quad \text{Où}$$

Ac= Absorbance du contrôle.

At= Absorbance du blanc du test.

II.6. Fractions méthanoïques

La méthode du DPPH est indépendante de la polarité du substrat. Cette méthode est basée sur la réduction d'une solution alcoolique de DPPH en présence d'un antioxydant qui donne un hydrogène ou un électron. Ainsi la forme non radicalaire DPPH-H est formée. Le graphe ci-dessous représente la variation du pourcentage du pouvoir inhibiteur en fonction de la concentration de chaque fraction méthanoïque (**figure II.5**).

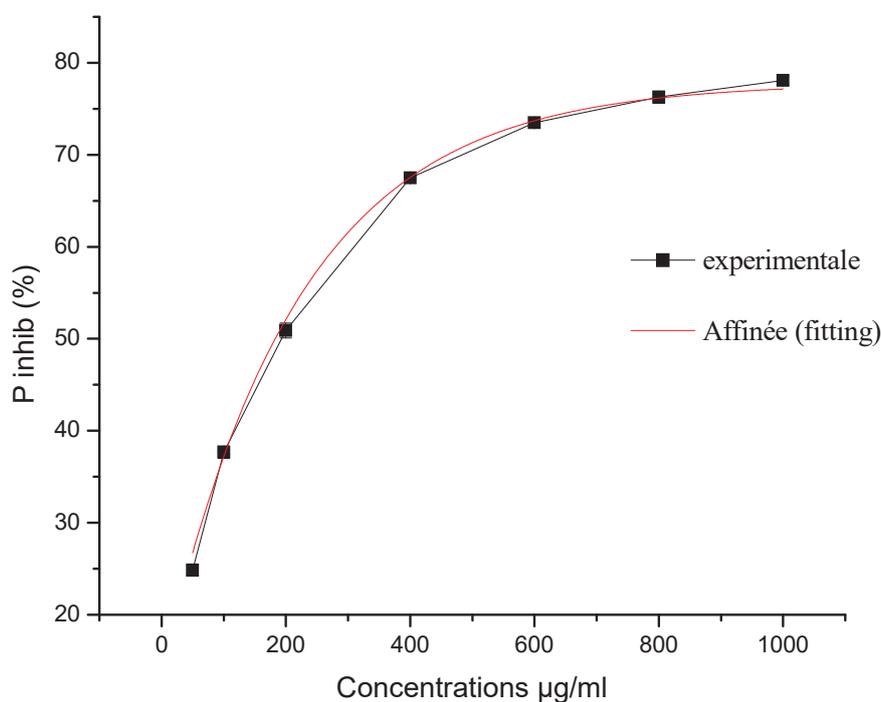


Figure II.5 : Effet antioxydant du ligand L sur la réduction du DPPH.

Le pourcentage de l'activité anti-oxydante augmente graduellement ou progressivement c'est une relation proportionnelle.

De cette comparaison, nous constatons que notre extrait possède une forte capacité de piégeage des radicaux libres. La valeur d'EC₅₀ est inversement liée à la capacité antioxydante d'un composé, comme elle exprime la quantité de l'antioxydant nécessaire pour diminuer 50% de la concentration du radical. Le tableau ci-dessous donne la valeur de EC₅₀ d'une DPPH perdu.

Tableau II.2. La valeur d'EC₅₀ de DPPH perdu.

Nom	Activité antioxydante
EC ₅₀	182,7052846 µg/ml

Références bibliographiques

- [1] Charbonnière, L.; Ziessel, R.; Guardigli, M.; Roda, A.; Sabbatini, N.; Cesario, M. J. *Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2436
- [2] Nocton, G.; Nonat, A.; Gateau, C.; Mazzanti, M. *Chim. Acta.* 92 (2009) 2257.
- [3] Nonat, A.; Imbert, D.; Pécaut, J.; Giraud, M.; Mazzanti, M. *Inorg. Chem.* (2009), 48 (9), 4207.
- [4] Walton, J. W.; Di Bari, L.; Parker, D.; Pescitelli, G.; Puschmann, H.; Yufit, D. S.. *Chem. Commun.* 47 (2011) 12289.
- [5] Starck, M.; Pal, R.; Parker, D. *J. Chem. - Eur.* 22 (2016) 570.
- [6] Frawley, A. T.; Pal, R.; Parker, D.. *Chem. Commun.* 52 (2016) 13349.
- [7] Walton, J. W.; Bourdolle, A.; Butler, S. J.; Soulie, M.; Delbianco, M.; McMahon, B. K.; Pal, R.; Puschmann, H.; Zwier, J. M.; Lamarque, L.; Maury, O.; Andraud, C.; Parker, D. *J. Chem. Commun.* 49 (2013) 1600.
- [8] Butler, S. J.; Delbianco, M.; Lamarque, L.; McMahon, B. K.; Neil, E. R.; Pal, R.; Parker, D.; Walton, J. W.; Zwier, J. M. EuroTracker (R) Dyes: Design. *Dalton Trans.* 44 (2015) 4791.
- [9] Delbianco, M.; Sadovnikova, V.; Bourrier, E.; Mathis, G.; Lamarque, L.; Zwier, J. M.; Parker, D. *Bright. J. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 10718.
- [10] Bui, A. T.; Grichine, A.; Brasselet, S.; Duperray, A.; Andraud, C.; Maury, O. *Chem. - Eur. J.* 21 (2015) 17757.
- [11] Poláček, M.; Šedinová, M.; Kotek, J.; Vander Elst, L.; Muller, R. N.; Hermann, P.; Lukeš, I. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 455.
- [12] Miloslav Polasek, M.S. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 455.
- [13] Sang-Jin.Lee,Hyun-Soo.Kim,Hae-WonYang,Byung-Woo Yoo,and Cheol Min Yoon..*Bull.Korean . Chem. Soc.* 35 (2014) 2155.
- [14] Lee, S.; Kim, H.; Yang, H.; Yoo, B.; Yoon, C. M. *Bull. Korean. Chem. Soc.* 35 (2014) 2155.
- [15] Wootton-Beard, P. C., Moran, A. & Ryan, L. *Food Research International* .44 (2011). 217
- [16] Çetinus, Ş. A., Göze, İ, Saraç, B. &Vural, N. *Fitoterapia.*78 (2007) 129.
- [17] Blois, M.S. Antioxidant determinations by use of a stable free radical. *Nature.* 181 (1958) 1199
- [18] Osman, A. M. *Biochemical and Biophysical Research Communications.* 412 (2011) 473.

- [19] Villaño, D., Fernández-Pachón, M. S., Moyá, M. L., Troncoso, A. M. & García-Parrilla, M. C. *Talanta*. 71 (2007) 230.
- [20] Floegel, A., Kim, D.-O., Chung, S.-J., Koo, S. I. & Chun, O. K. *Journal of Food Composition and Analysis*. 24 (2011) 1043
- [21] Popovici, C., Saykova, I. & Tylkowski, B. *Revue de Génie Industriel* 4, 25 (2009) 39.
- [22] Wu, H. *Pro Quest Edition*. (2007), p 28.
- [23] Hadbaoui, Z. Thèse de Doctorat : *Université de Kasdi Merbah OUARGLA-ALGERIE*. (2012)

CHAPITRE III

Partie expérimentale

(Conditions, méthodes d'études et résultats)

Ce chapitre est consacré au protocole détaillé de la synthèse du ligand et de ses complexes, leur titrage par spectrophotométrie d'absorption et spectrofluorimétrie d'émission par des ions lanthanides notés (Ln^{3+}). Cette étape est suivie par la détermination des structures des complexes formés à l'aide de la combinaison des techniques d'analyse (IR, UV-Vis, RMN¹H, RMN³¹P, RMN¹³C, A.E, SM, RMN DOSY). Cette étude a été enrichie par l'étude du comportement électrochimique des ligands obtenus vis-à-vis de la corrosion et leur comportement bactériologique (anti-oxydant).

III.1. Matériels et solvants

Les solvants et les matériaux utilisés sont de marque Aldrich, Acros, Alfa Aesar et utilisés sans purification préalable. Les manipulations nécessitent des conditions anhydres réalisées sous atmosphère d'argon. L'acétonitrile a été séché dans la colonne d'oxyde d'alumine. Les autres réactifs et les solvants ont été utilisés sans purification. Les produits obtenus ont été purifiés par chromatographie TLC et sur colonne sur gel de silice (10-63 μm , Macherey Nagel).

III.2. Caractérisation des produits

III.2.1. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ¹H, ¹³C, ³¹P et DOSY ont été enregistrés à température ambiante dans un spectromètre Bruker Avance (300, 400, 500 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au solvant deutéré résiduel CDCl_3 . Les constantes de couplage sont données en Hertz. Dans les spectres RMN ¹H, l'allure des signaux est décrite comme suit: singulet (s), doublet (d), doublet dédoublé (dd), triplet (t), quadruplet (q), multiplet (m). Les données ont été analysées avec le logiciel MestReNova.

III.2.2. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus grâce à la spectrométrie de masse à impact électronique (ESI) réalisée sur un appareil Bruker Daltonics Data Analysis 3.1 au niveau de l'ECPM de Strasbourg.

III.2.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée grâce à un appareil EL III-ELEMENTAR au niveau de l'institut de chimie Strasbourg.

III.2.4. Spectroscopie IR

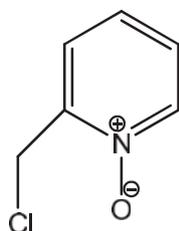
Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Spectrum One sur des échantillons solides. Les bandes d'absorption sont données en cm^{-1} .

III.2.5. Spectroscopie d'absorption et d'émission

Les spectres UV-Vis ont été réalisés sur un spectromètre Specord Jean Analyticso spectrophotomètre *PerkinElmer lambda 950* avec une cellule en quartz de 1 cm. Les spectres d'émission, les temps de vie de luminescence et les rendements quantiques ont été mesurés grâce au spectrofluorimètre *Edinburg Instrument FLS920*. La source d'excitation utilisée est une lampe continue au Xénon (450 W), la détection dans le visible se fait grâce au photomultiplicateur *Hamamatsu R928* alors que la détection dans le proche Infra-rouge se fait grâce au photomultiplicateur *Hamamatsu R5509-72*. Les rendements quantiques de la luminescence ont été mesurés selon les procédures classiques¹ où on utilise comme référence le cardiogreen avec une absorbance de 0,05 dans le méthanol ($\lambda_{ex} = 784\text{nm}$, $\lambda_{em} = 815\text{nm}$, $\phi = 0,078$) pour l'Yb².

III.3. Synthèse des composés

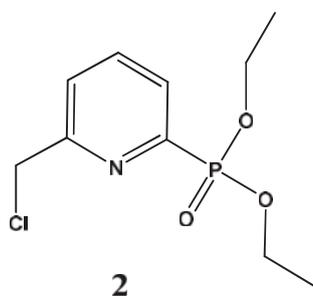
Composé 1 : Le 2-(chlorométhyl) pyridine-1-oxide



1 Le 2-chlorométhyl pyridine hydrochloride (5.0g, 30.48 mmol) commercial a été purifié d'abord sur une courte colonne d'alumine par éluant de chloroforme (500 ml). Les impuretés marrons ont été retenues sur la colonne. Dans un ballon à fond rond, on met la solution résultante dans un bain de glace. Une solution d'acide méta-chloroperbenzoïque (mCPBA 11.25g, 65.16 mmol) a été ajoutée goutte à goutte pendant 90 minutes. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante pendant 16 heures. La solution est purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, gradient 95:5). La solution est concentrée sous vide pour donner le composé **1** sous forme d'une huile de couleur jaune pâle qui s'est cristallisée spontanément après. Le solide a été écrasé et les solvants résiduels

évaporés pour donner le produit final **1** (4055mg, 92%). **RMN¹H** (CDCl₃, 400 MHz, δ en ppm): δ 8.2 (d, 1H), δ 7.57 (d, 1 H), δ 7.25-7.19 (m, 2 H), δ 4. 87 (m, 2 H).

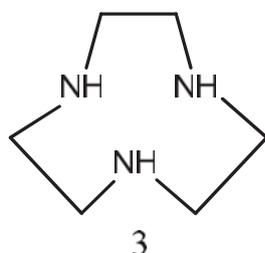
Composé 2 : Le diethyl (6-(chloromethyl) pyridin-2-yl) phosphonate



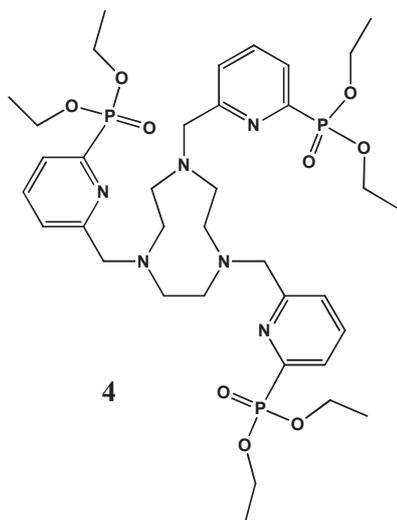
4000 mg de 2-chlorométhyl pyridine-1- oxide **1** (4,00 g, 27.9 mmol) sont solubilisés dans du dichlorométhane (100 ml). Le mélange réactionnel est maintenu sous atmosphère d'argon. Le chloroformate d'éthyl (3eq, 83,7mmol, 8ml) est ajouté. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique à température ambiante pendant 60 minutes avec un changement de couleur, du jaune au rouge. Une seconde addition de triéthylphosphite est ajoutée goutte à goutte (3eq, 86.3mmol ,14.8ml) et le mélange est de nouveau agité à température ambiante pendant 2h. La solution résultante a été lavée une fois avec 100ml de NaHCO₃ saturé, deux fois avec H₂O (2x100 ml) et du NaCl saturé (100 ml), pour obtenir le composé **2** (4170mg, 57%). La couche organique a été séchée à l'aide de MgSO₄ anhydre et la solution obtenue est évaporée après un concentré sous vide à 100°C pendant 2 heures.

RMN¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ en ppm): δ 7.78 (m, 2 H), δ 7.57 (td, $J_1= 7.7$ Hz, $J_2= 1.6$ Hz, 1 H), δ 4.65 (s, 2 H), δ 4.15 (m, 4 H), δ 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H). **RMN¹³C** (CDCl₃, 75 MHz): δ 157.7 (d, $J = 22.8$ Hz), δ 151.6 (d, $J = 226.7$ Hz), δ 137.2 (d, $J = 12.1$ Hz), δ 127.2 (d, $J = 24.9$ Hz), δ 125.2 (d, $J = 3.6$ Hz), δ 63.2 (d, $J = 5.9$ Hz), δ 46.4, δ 16.4 (d, $J = 5.9$ Hz). **RMN³¹P** (CDCl₃, 162 MHz): δ 10.0. **ESI⁺/MS**: $m/z = 270.064$ ($[M+Li]^+$, 100%). **Anal. Cal.** Pour C₁₀H₁₅ClNO₃P: C=45.55%, H=5.73%; N= 5.31%. **Trouvé** : C=44.91%, H=5.71%; N= 5.28%

Composé 3 : 1,4 ,7- triazacyclononane (**TACN**), macrocycle: produit commercial.



Composé 4 : 1,4,7-tris [hydrogen (6- methylpyridin-2-yl) diethylphosphonate]-1,4,7-triazacyclononane)

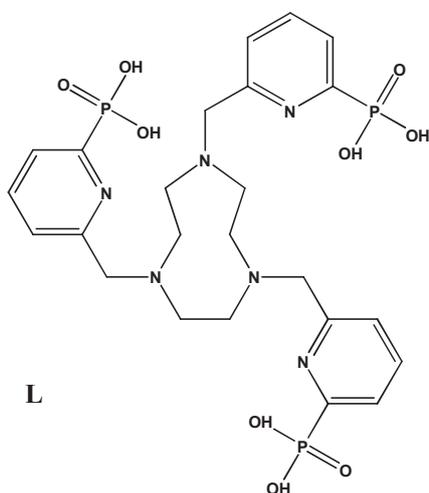


Dans un schlenk, sont introduits du carbonate de potassium (4eq, 1,75g, 12,7 mmol) et du TACN (1eq, 325mg, 2,5mmol). Le mélange est maintenu sous atmosphère d'argon, puis le composé **2** (3eq, 2g, 7.6 mmol) est solubilisé dans l'acétonitrile (10ml) puis ajouté à la réaction. La réaction est agitée à température 50 °C pendant une nuit. Le CH₃CN est éliminé par évaporation rotative. Le solvant a été récupéré et lavé avec CH₂Cl₂ (20 ml), deux fois avec H₂O (2x20 ml) et séché par Na₂SO₄, ensuite évaporé et séché sous vide. Le produit brut obtenu est purifié par

chromatographie sur colonne d'alumina (CH₂Cl₂/MeOH, gradient 100:00 à 95:5), pour donner le composé **4** sous forme d'une huile jaune (1.18 g, 56%).

RMN¹H (CDCl₃, 500 MHz, δ en ppm): δ 7.74 (t, J = 6.8 Hz, 3 H), 7.68 (td, J₁ = 7.6 Hz, J₂ = 5.9 Hz, 3 H), 7.60 (d, J = 7.6 Hz, 3 H), 4.23-4.11 (m, 12 H), 3.89 (s, 6 H), 2.85 (s, 12 H), 1.28 (t, J = 7.1 Hz, 18 H). **RMN¹³C** (CDCl₃, 125 MHz): δ 161.6 (br), 151.3 (d, J = 227.5 Hz), 136.5 (d, J = 12.3 Hz), 126.5 (d, J = 25.4 Hz), 125.7, 64.4, 63.0 (d, J = 5.9 Hz), 55.9, 16.5 (d, J = 5.9 Hz). **RMN³¹P** (CDCl₃, 202 MHz): 11.0 ppm **IR** (cm⁻¹, ATR): ν 2982 (w), 2906 (w), 1672 (w), 1582 (w), 1443 (m), 1391 (w), 1367 (w), 1254 (s, ν_{P=O}), 1163 (m), 1016 (s), 961 (s), 790 (m), 760 (m), 564 (m), 532 (m). **ESI⁺/MS**: m/z = 811.34 ([M+H]⁺, 100%). **Anal. Cal.** Pour C₃₆H₅₇N₆O₉P₃ : C=52.17%, H= 7.15%, N=10.14%. **Trouvé**: C=51.79%, H= 6.96%, N=9.64%.

Ligand L : 1,4,7-tris[hydrogen (6- methylpyridin-2-yl)phosphonate]-1,4,7-triazacyclononane)



Le composé **4** (200 mg, 0.24mmol) est solubilisé dans HCl 6M (30 mL) et le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique à reflux pendant 16 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite.

Le produit est bien séché sous vide pour obtenir une poudre blanche avec une masse de **L** de (175 mg, 0.20 mmol, 90%).

RMN ^1H (D_2O , 500 MHz, δ en ppm): δ 8.21 (td, $J_1 = 7.9$ Hz, $J_2 = 3.7$ Hz, 3 H), 7.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 7.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 3 H), 4.51 (s, 6 H), 3.27 (s, 12 H). **RMN ^{13}C** (D_2O , 125 MHz): δ 153.1 (d, $J = 194.4$ Hz), 152.7 (d, $J = 13.7$ Hz), 143.3 (d, $J = 10.0$ Hz), 127.8 (d, $J = 16.4$ Hz), 127.5, 57.5, 50.1. **RMN ^{31}P** (D_2O , 202 MHz): δ 1.84. **IR** (cm^{-1} , ATR): ν 2638 (m, br), 1628 (w), 1403 (w), 1147 (m), 925 (s), 812 (m), 692 (m), 532 (s). **ESI $^+$ /MS**: $m/z = 643.15$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%). **Anal. Cal** .Pour $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_9\text{P}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C= 33.47; H= 4.56; N= 9.76. **Trouvé**: C= 33.54; H=4.82; N,=9.62.

III.4. Etude des complexes de lanthanides par spectroscopie

III.4.1. Titrage par spectrophotométrie d'absorption et spectrofluorimétrie d'émission du ligand L par M^{3+} (M= Tb, Eu, Yb)

Les titrages ont été réalisés par ajouts successifs de microvolumes d'une solution d'environ 10^{-3}M de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ et Yb) à 2 mL de solution du ligand L ($5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ dans du Tris-HCl 0,01 M à $\text{pH} = 7,0$) dans une cellule en quartz de 1 cm. Après chaque addition de la solution de métal, les spectres d'absorption UV-visible sont enregistrés, ainsi que les spectres d'émission lors de l'excitation du ligand à $\lambda = 267$ nm.

Le logiciel **Hypspec** a été utilisé pour déterminer le modèle de coordination et calculer les constantes de stabilité ($\log \beta$) de l'espèce formée ³.

Tous les temps de vie de phosphorescence mesurés au cours de ce travail ont aussi été effectués sur le même spectrofluorimètre en utilisant la lampe Flash au Xénon comme source d'excitation tout en réglant l'intervalle de temps.

III.4.2. Titrage par spectrophotométrie d'émission à pH variable

Pour ce titrage, on prépare une solution de mélange Eu:L (1éq). À une solution $5,05 \cdot 10^{-5}\text{M}$ de ligand L, on ajoute 1éq d'une solution d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à $9,82 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Les mesures d'émission ont été réalisées en augmentant le pH de 1 à 12 par l'ajout de NaOH, puis en le diminuant inversement de 12 à 1 par l'ajout d'HCl. Les mesures sont faites sur le spectrofluorimètre.

III.4.3. Synthèse et étude des complexes [M:L] de stœchiométrie 1:1 (M = Eu, Yb et Lu) et le ligand L

Pour chaque synthèse, environ 40 mg de ligand sont solubilisés dans du D₂O auquel on ajoute 1 éq de métal LnCl₃.6H₂O (Ln = Eu, Lu et Yb). La solution est ajustée à pD=7 par une solution de NaOD (0,1M) pour favoriser la complexation, qui est ensuite analysée en RMN pour être sûr d'être à la bonne stœchiométrie. Le pH est ensuite ajusté à 3,5 pour précipiter le complexe formé. Pour mieux favoriser la précipitation, on y ajoute du THF et du méthanol. Le précipité est ensuite séparé du surnageant par centrifugation et séché à l'évaporateur rotatif. Pour éliminer les résidus d'eau, on le sèche sous vide dans un bain d'huile à 40°C pendant 2 h.

Une analyse RMN (*voir annexes IV.36- IV.43*) est ensuite effectuée pour prévoir qu'il s'agit bien des complexes attendus. Les complexes isolés sont ensuite purifiés par HPLC sur une colonne phase inverse C₁₈ Chromabond flash afin d'éliminer au maximum les sels et d'éventuels traces de ligand.

III.4.4. Etude des complexes de Ln (Ln = Yb, Eu, Lu) par RMN

Toutes les mesures RMN ¹H et ³¹P ont été réalisées dans du D₂O par les *spectromètres Bruker Avance* 400 MHz et 500 MHz. A chaque ajout de métal, le pD a été ajusté à 7 avec une solution de NaOD (0,1M) afin que les spectres soient comparables. Le pH mesuré a été corrigé pour l'effet isotopique du deutérium selon l'équation ($pD = pH + 0.4$)⁴.

- Le titrage du Lutécium a été effectué de 0 à 2,5 éq. par ajouts successifs de 0,1 éq. d'une solution de LuCl₃.6H₂O (5,4.10⁻² M) à une solution à 0,017 M de ligand L.
- Le titrage de l'Ytterbium a été effectué de 0 à 2,5 éq. par ajouts successifs de quelques microlitres d'une solution d'YbCl₃.6H₂O (0,1 M) à une solution de 6,94.10⁻³ M de ligand L.
- Le titrage de l'Europium a été effectué de 0 à 1,5 éq. par ajouts successifs de quelques microlitres d'une solution d'EuCl₃.6H₂O (0,1M) à une solution de 0,11M de ligand L
- Un titrage RMN DOSY (Diffusion-Ordered-Spectroscopy) du Lutécium a aussi été effectué dans le but de déterminer le coefficient de diffusion D et le rayon R_H hydrodynamique de chaque espèce formée en solution grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi \eta r_s} \quad (1) \quad \text{Où :}$$

K : représente la constante de Boltzmann en $J.K^{-1}$

T : température en K

η : viscosité du solvant en mPa.s et

r_s : rayon hydrodynamique de la molécule en m.

Les mesures ont été effectuées en ajoutant (0,5 et 1,6 éq) d'une solution de $LuCl_3.6H_2O$ ($5,4.10^{-2}$ M) à une solution de ligand L (0,021 M).

III.4.5. Etude des complexes d'Europium par spectrométrie de masse

Un titrage du ligand L par l'ion Eu^{3+} a été effectué par spectrométrie de masse en mode Electrospray (ESI⁺) avec un analyseur de type temps de vol (QTOF) sur l'instrument (*Waters SYNAPT G2*). Une solution d'acétate d'ammonium 50 mM (pH 6,8) a été préparée et utilisée comme solvant de dilution. Une solution de ligand L (20.10^{-6} M) préparée dans l'acétate d'ammonium ($AcONH_4$) a été titrée par ajout de 0 à 5 éq, d'une solution d' $EuCl_3.6H_2O$ (2.10^{-4} M).

III.4.6. Mobilité ionique (IM)

Réalisées sous une pression constante de N_2 de 3,3 mbar dans la cellule IM à ondes progressives. Une pression constante de $1,4.10^{-3}$ mBar d'He a été appliquée pour focaliser les ions avant la séparation IM. La hauteur et la vitesse de la vague IM étaient de 40 V et 950 m/s, respectivement. L'énergie de collision de transfert a été réglée à 10 V pour extraire les ions de la cellule IM à l'analyseur TOF.

III.5. Etude électrochimique de la corrosion

III.5.1. Conditions expérimentales

Les essais électrochimiques ont été réalisés avec une cellule cylindrique, à trois électrodes. Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'acétone, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant. L'électrode de travail (ET) est sous forme d'un disque en acier XC48. ($S=3.14 \text{ cm}^2$). Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine SiC (grade 600-2000) avant chaque manipulation. Une

plaque de platine est utilisée comme électrode auxiliaire (CE) ($0,5 \text{ cm}^2$) et celle au calomel saturée en KCl (ECS) comme électrode de référence (**figure III.1**).

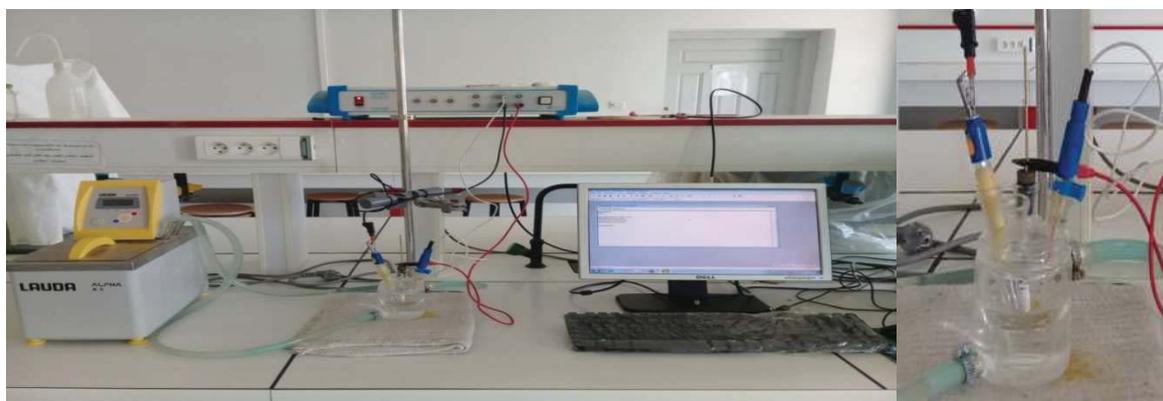


Figure III.1 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

III.5.2. Solution agressive

La solution agressive utilisée est constituée d'acide chlorhydrique HCl 37% (E. Merck) préparée dans de l'eau distillée. La gamme des concentrations pour les inhibiteurs utilisés est comprise entre (0,010 et 0,075 mM).

III.5.3. Méthodes d'études

L'étude des propriétés électrochimiques du ligand **L** a été réalisée par trois méthodes: la gravimétrie, le stationnaire et la transitoire.

III.5.3.1 Méthode gravimétrique

Les mesures des pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse Δm (mg) subie par un échantillon de surface S , pendant le temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température constante. Afin de réaliser les mesures gravimétriques, on a effectué des essais sur un acier sous forme de pièces circulaires de 2 cm de diamètre et de 0.7cm d'épaisseur.

La vitesse de corrosion A , le taux de recouvrement Θ et l'efficacité inhibitrice $EI(\%)$ sont déterminés après 1h d'immersion à température constante égale à 25°C . Ils sont calculés par les formules suivantes.^{5,6}

$$A = \frac{\Delta W}{S \cdot t} \quad (2)$$

Où $\Delta W = (W_0 - W)$ représente la différence de masse de l'acier (mg) avant et après l'immersion, S la surface de l'acier (cm²) et t le temps d'immersion (h).

$$\theta = \frac{A^{\circ}corr - A_{corr}}{A^{\circ}corr} \quad (3)$$

Où $A^{\circ}corr$, A_{corr} représentent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

La valeur de l'efficacité inhibitrice (EI (%)) donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est calculée à partir de l'équation suivante:

$$EI(\%) = \frac{A^{\circ}corr - A_{corr}}{A^{\circ}corr} \times 100 \quad (4)$$

III.5.3.2. Méthode stationnaire (courbes de polarisation)

Les courbes stationnaires courant-tension ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel $\log(I) = f(E)$ (voir **figure III.2**).

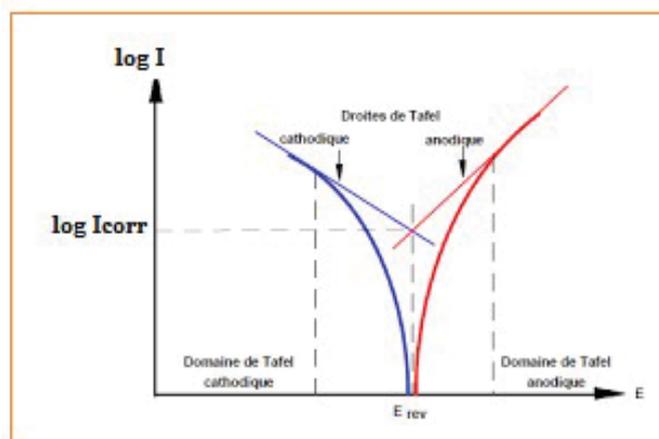


Figure.III.2: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Les courbes de polarisation seront réalisées par un voltalab 40 muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur. Les densités du courant de corrosion ont été obtenues graphiquement par extrapolation linéaire des courbes de Tafel, entre -700 et -250 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 2 mV/s.

III.5.3.3 Méthode transitoire: (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : Le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (voir **figure. III.3**).

Le diagramme d'impédance de type Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dl}).

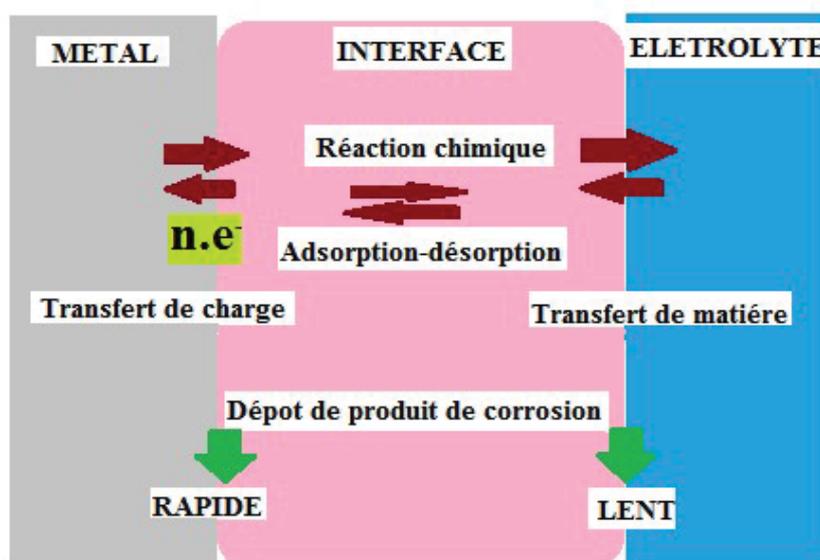


Figure.III.3. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel d'abandon, à différentes concentrations. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence (10 – 100 Hz) avec une amplitude de perturbation de 0,01V.

III.5.4. Analyses de surface

III.5.4.1. Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy–AFM)

Cette technique consiste à balayer une surface à une distance de quelques Angström, à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (magnétisme, forces électroniques, forces de Van der Waals, température, etc...) et pour étudier l'influence des inhibiteurs sur la production et la progression de la corrosion à l'interface métal/solution. L'enregistrement à l'AFM a permis l'obtention d'images tridimensionnelles de la surface de l'acier XC48 trempée dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur pendant 40 h.

III.6. Evaluation de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante est évaluée en utilisant la méthode du test 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) selon le protocole décrit par Blois.

III.6.1. Préparation du DPPH

3.15 mg de DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazine) est dissoute dans 100ml de méthanol (CH₃-OH) pour obtenir une solution de DPPH.

Préparation des échantillons

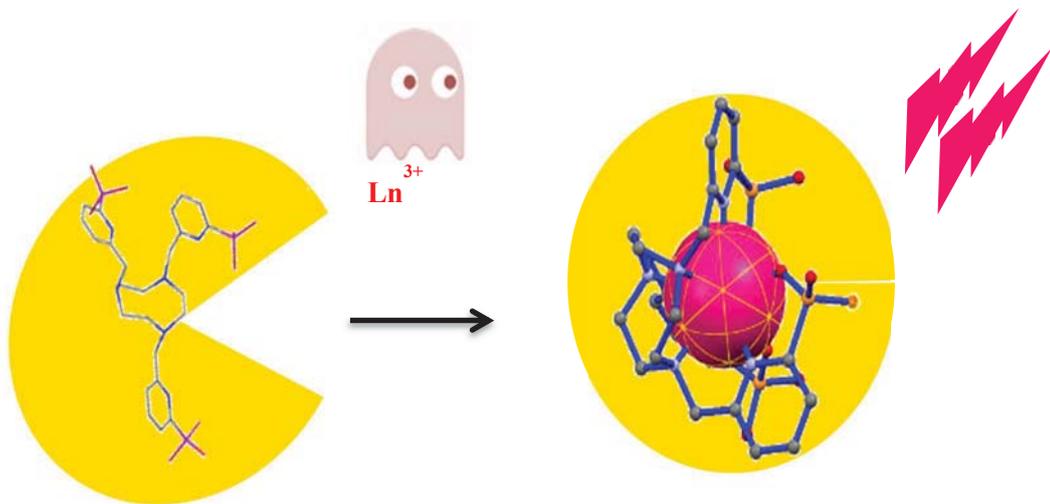
2ml de notre extrait (ligand L) sont dissous dans 1 ml de méthanol (tube 1). A partir de cette concentration, on prépare 7 tubes moins concentrés que le premier entre (50-1000) $\mu\text{g/ml}$ en ajoutant 1 ml de DPPH. Le mélange obtenu est ensuite gardé à l'abri de lumière à température ambiante pendant 30 minutes. La lecture de la densité optique à 517nm. Pour chaque concentration, le test est réalisé en 3 fois pour s'assurer de la reproductibilité du résultat.

Références bibliographiques

- [1] H.Haas, G.Stein, *J. Chem. Phys.* 75 (1971) 3668.
- [2] R. C. Benson, H. A. Kues. *Phys. Med. Biol.* 23 (1978) 159.
- [3] X.Liu, J Qiu,. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8746.
- [4] K. Mikkelsen, S.O. Nielsen. *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 632.
- [5] D.K.Yadva.M.A.Quarishi, B.Maiti, *Corros.sci.* 55 (2012) 266.
- [6] A. Ahmed.Farag, M.R.Noor El-Din, *Corros.Sci.* 64 (2012) 183.

CHAPITRE IV

Caractérisation des complexes lanthanidiques



IV.1. Etude spectroscopique du ligand L et de ses complexes

Les ions lanthanides sont utilisés dans diverses applications, en particulier dans les dosages fluoro immunologiques. En général, les complexes d'ions lanthanides comme ceux de l'euprimum et le terbium émettent dans le visible mais absorbent fortement dans la région UV^{1,2} du spectre électromagnétique.

Les complexes émettant dans le proche infrarouge³ comme ceux de l'ytterbium sont particulièrement intéressants pour une application dans le domaine biomédical, car ils permettent d'explorer des tissus beaucoup plus profonds et ainsi permettent d'augmenter la durée de vie apparente de la luminescence.⁴

Au vu de leur faible coefficient d'absorption molaire, la luminescence des ions lanthanides est difficilement observable après excitation par une source lumineuse classique. Nous avons vu que le peuplement d'un état excité de l'ion est facilité par la présence d'un ligand organique agissant comme collecteur d'énergie (effet d'antenne). Deux critères sont indispensables à l'émission d'une luminescence intense: protection par rapport aux désactivations non-radiatives du milieu et transfert d'énergie du ligand au métal.

L'objectif de ce chapitre est de réaliser le titrage du ligand L par l'addition d'ions lanthanides, suivie par l'absorption électronique et par émission de fluorescence afin d'étudier les propriétés des complexes formés en solution.

IV.1.1. Principes généraux

A. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le dosage spectrophotométrique UV-visible est une technique d'analyse bien adaptée pour apporter des informations sur la nature des niveaux d'énergie et des transitions électroniques susceptibles d'être observées sur la plage de balayage, ainsi que de déterminer la stœchiométrie des complexes formés.

Quantitativement à partir de la concentration exacte de l'échantillon étudié, il est possible de déterminer le coefficient d'absorption molaire associé à chaque longueur d'onde caractéristique (ϵ). Cette constante intrinsèque est donnée par la loi de Beert-Lambert (équation 1) qui permet de calculer l'absorbance. Cette équation fait intervenir plusieurs paramètres dont :

- l (cm), longueur de la cellule.
- ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), le coefficient d'extinction molaire.
- C ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), la concentration du soluté.
- I_0 , intensité du rayonnement incident.

- I, intensité du rayonnement ayant traversé la solution du soluté.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C \quad (1)$$

Selon les propriétés de complexation et d'absorption du ligand, il est en effet possible d'observer des modifications spectrales qui sont spécifiques à chaque élément métallique susceptible d'interagir avec lui. Ces changements peuvent se traduire par des abaissements ou des accroissements des intensités ou / et des déplacements de la bande principale d'absorption avec des allures des spectres des complexes semblables à celles des ligands libres.

Les spectres d'absorption permettent de repérer les bandes où le ligand, ou le complexe absorbe le plus. Cette information est nécessaire pour l'investigation des propriétés d'émission.

B. Spectroscopie de fluorescence

Le but de cette méthode est d'exciter les électrons (par exemple avec un laser) et déterminer d'autres paramètres tels que le temps de vie, le rendement quantique de luminescence et le nombre d'hydratation qui dépend uniquement des systèmes étudiés selon les solvants.

Le spectre d'émission correspondant aux transitions électroniques radiatives lors du retour à l'état fondamental d'un échantillon après son irradiation à une longueur d'onde donnée, généralement, celle où l'absorption est maximale. L'intensité de ces spectres est un facteur lié à la concentration et à la nature de l'échantillon.

La fluorescence est un processus de désactivation radiative par émission d'un photon à partir d'un état singulet. Ce phénomène a une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde. Ces caractéristiques ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation.

Enfin, la relaxation radiative jusqu'à l'état fondamental produit la luminescence. On a donc une perte d'énergie entre l'énergie absorbée et l'énergie émise, se traduisant par un écart de longueur d'onde entre leurs bandes d'absorption et d'émission, ceci est appelé le déplacement de Stokes (**figure IV.1**). Lors d'une conversion standard, l'énergie émise est plus faible que l'énergie absorbée (longueur d'onde plus grande).

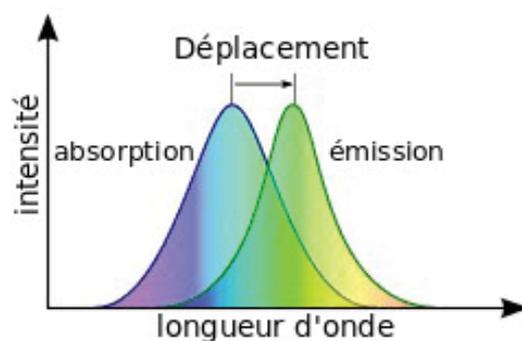


Figure IV.1 : Représentation du déplacement de Stokes

IV.2. Etude des complexes de Ln^{3+} par spectrophotométrie d'absorption et d'émission

IV.2.1. Propriétés du Ligand

La valeur du coefficient d'extinction molaire du ligand a été déterminée par la mesure du spectre d'absorption UV-visible dans le tampon Tris-HCl à pH 7. Pour ces mesures, un ligand de formule brute $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_9\text{P}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été utilisé, donnant un coefficient d'extinction molaire de $14660 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour une série de 3 mesures réalisées de manière indépendantes.

IV.2.2. Propriétés des coordinations du ligand L avec des ions Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$)

Les propriétés de coordination des ligands L avec les ions de Ln dans H_2O à pH = 7,0 (Tris / HCl 0,01 M) ont été étudiées en surveillant les modifications des spectres d'absorption UV-visible et d'émission à l'état d'équilibre lors de l'ajout d'une quantité croissante de métal. Considérant que les divers complexes de Ln formés au cours des expériences peuvent être présents sous une très grande variété d'états de protonation mais que nous n'avons pas été en mesure de les identifier sans ambiguïté (*par exemple par des expériences de potentiométrie pour lesquelles une précipitation a été observée*), les complexes ne seront pas spécifiés, à moins qu'ils ne soient clairement définis (*voir par exemple la structure cristalline aux rayons X du complexe Eu-L ci-dessous*).



Schéma IV.1 : Structure générale d'un complexe lanthanidique.

IV.3. Titrage avec les ions (Ln^{3+}) émettant dans le visible

IV.3.1. Titrage UV-visible du ligand L par une solution d'euporium

Une première expérience avec le ligand L a consisté à mesurer une série de spectres d'absorption, lors de l'ajout de quantités croissantes d'une solution d'euporium réalisée avec un nombre d'équivalents variant de 0 à 5 pour le métal, à une solution de ligand.

Ce titrage fait apparaître des variations entre les allures du spectre d'absorption du ligand seul et ceux correspondants à leurs espèces métalliques

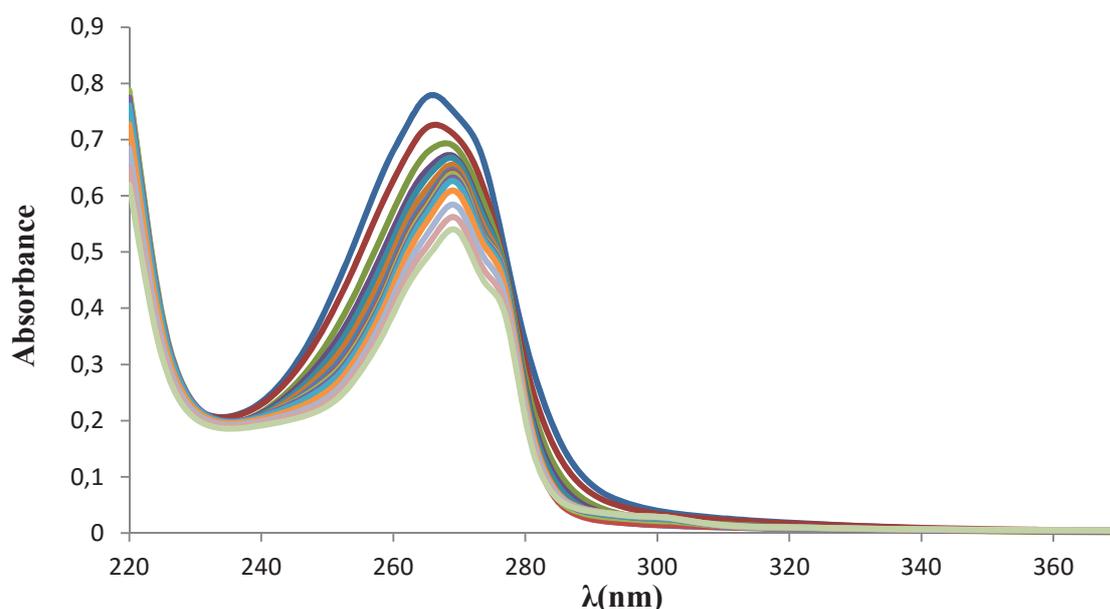


Figure IV.2 : Titrage spectrophotométrique en absorption du ligand L ($5,32 \cdot 10^{-5} \text{M}$) par $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($9,82 \cdot 10^{-4} \text{M}$) dans Tris/HCl (0,01 M) à pH=7.

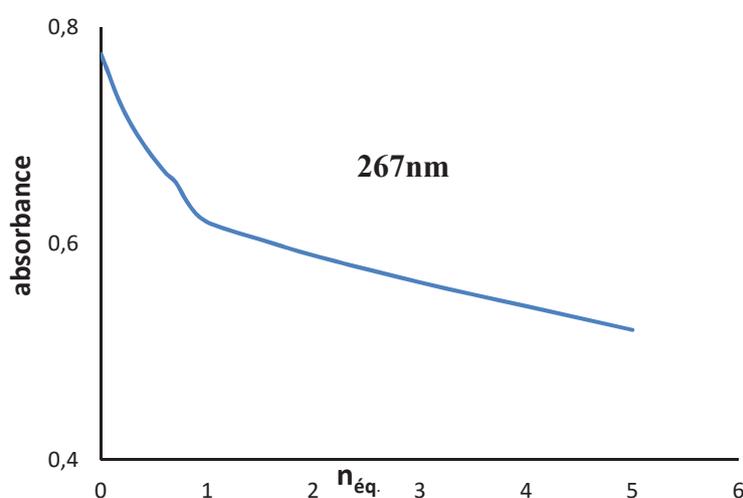


Figure IV.3. Absorbance maximale à $\lambda = 267 \text{ nm}$ en fonction du nombre d'équivalent d'Eu.

En absence du métal, le spectre d'absorption présente une bande d'absorption à 267 nm ($\epsilon=14\,660\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui correspond à la transition électronique $\pi\text{-}\pi^*$ des fractions pyridinephosphonates. L'addition de sels métalliques a provoqué un déplacement hypochrome des spectres d'absorption concomitants à un déplacement bathochrome de 3 nm. Des évolutions similaires ont été observées le long de la série Ln^{3+} et dans tous les cas, la présence d'un point d'inflexion proche de 1 équivalent de Ln^{3+} ajouté suggère la formation d'un complexe mononucléaire avec d'autres espèces polynucléaires.

IV.3.2. Titrage en émission du ligand L par une solution d'euporium

L'émission de fluorescence du complexe a été obtenue par excitation au niveau de la bande d'absorption typique de chromophore à 267 nm. Ces bandes ont été attribuées aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ de l'euporium à 578 nm, (J=0) nm, 588 (J=1) nm, 610-620 (J=2) nm, 650 (J=3) nm, 682-689 (J=4) nm avec un maximum d'émission pour J=2.

L'intensité de luminescence augmente progressivement jusqu'à environ 1 équivalent d'euporium ajouté, puis diminue lentement (**figure IV.4**), ce qui soutient dans ces conditions la formation d'un complexe mononucléaire M_1L_1 (1:1) ainsi que d'espèces polynucléaires. Cela se traduit en absorption par une variation de la pente au-delà de 1 eq.

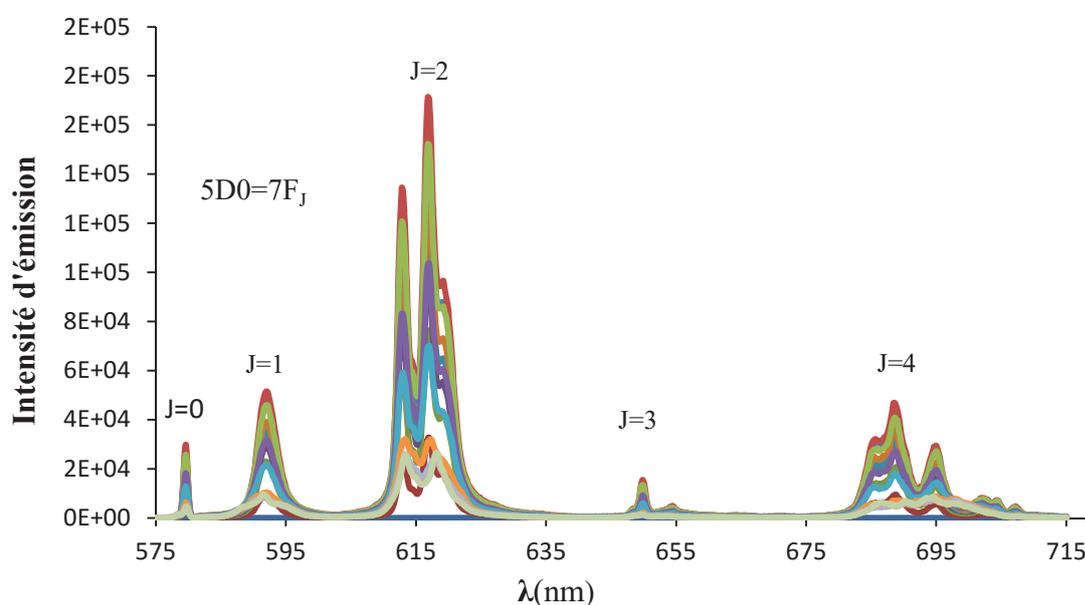


Figure IV.4: Spectre d'émission ($575\text{nm} < \lambda_{\text{em}} < 720\text{ nm}$) obtenus par titrage d'une solution de ligand L à ($5,32 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) par $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($9,82 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) dans Tris/HCl (0,01 M) à pH=7.

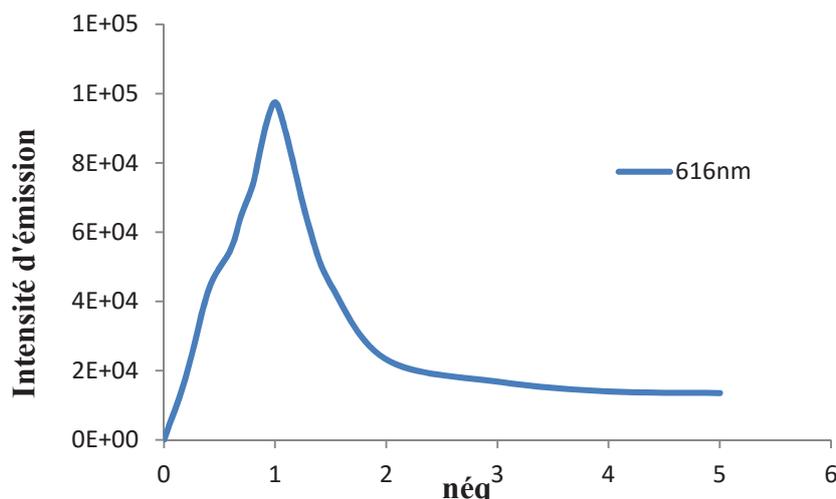


Figure IV.5 : Intensité totale d'émission à $\lambda=616$ nm en fonction du nombre d'éq d'Eu.

En plus des spectres d'absorption et d'émission, on mesure aussi la durée de vie à l'état excité du complexe. Celle-ci varie d'une espèce à une autre au cours du titrage en fonction des espèces qui se forment. Les temps de vie mesurés à certains points du titrage sont résumés ci-dessous.

Tableau IV. 1: Temps de vie de l' Eu^{3+} mesurés lors du titrage d'une solution de ligand L à ($5,32 \cdot 10^{-5}$ M) par $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($9,82 \cdot 10^{-4}$ M) dans Tris/HCl (0,01 M) à pH=7.

$n_{\text{éq}}$	0	0,6	0,9	1	1,1	1,3	1,5	2	3	4	5
τ_{Eu} (μs)	-	1328	1323	1324	1160	815	578	325	284	285	295

En analysant les temps de vie mesurés, on note une diminution du temps de vie au-delà de 1 éq. Cela est cohérent avec la formation de nouvelles espèces polynucléaires. Au vu de la variation du temps de vie, on pourrait penser à la formation de 2 espèces différentes au-delà de 1 éq.

IV.3.3. Analyse des résultats obtenus par le programme SPECFIT (HYPSPPEC)

Les résultats obtenus ont été soumis au logiciel HYPSPPEC confirmant la formation d'espèces métalliques afin d'obtenir la stœchiométrie des espèces formées et leurs constantes de stabilité. Aussi, le programme a bien confirmé le modèle proposé à trois espèces avec des rapports stœchiométriques $M_x:L_y$ de rapports (1:1), (3:2) et (4:2).

Dans ce cas, un tel modèle peut bien reproduire l'évolution de l'intensité de luminescence émise en fonction des rapports M/L (figure IV.6, IV.8). Les constantes de stabilité globales déterminées pour les complexes des ions Eu^{3+} est résumée dans le **tableau IV.2**. Les spectres d'émission calculés des espèces ML , M_3L_2 et M_4L_2 ($\text{M} = \text{Eu}$), ainsi que l'évolution des concentrations des espèces formées sont présentés dans la **figure IV.7**.

Tableau IV.2 : Valeurs des constantes globales de stabilité des complexes pour le dosage de ligand L par Eu en émission (Tris/HCl 0.01M, pH=7, $\text{L} = 5,32 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{Eu} = 9,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

Espèces (M_xL_y)	Constantes de formation $\log(\beta)$
(1:1)	$12,92 \pm 0,26$
(3 :2)	$38,55 \pm 0,3$
(4:2)	$46 \pm 0,6$

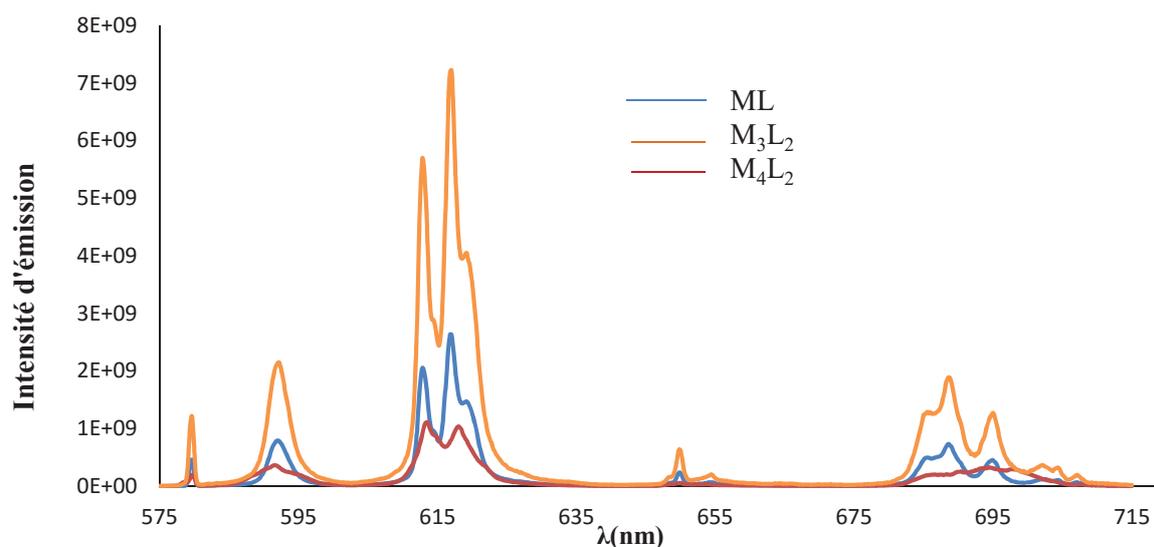


Figure IV.6: Spectres d'émission calculés par modélisation avec SPECFIT pour les espèces de $[\text{L}] = 5,32 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Eu}] = 9,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans (Tris/HCl 0,01 M) à pH=7.

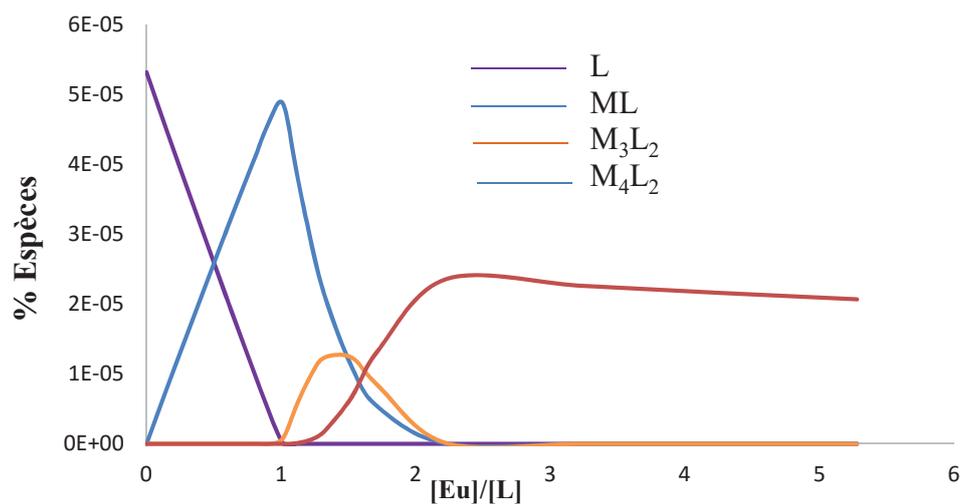


Figure IV.7. Évolution du pourcentage des espèces formées au cours du titrage à l'Eu³⁺.

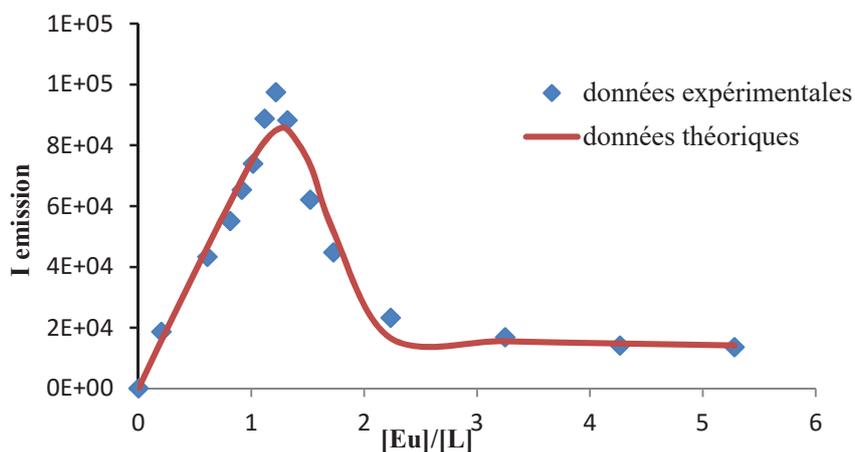


Figure IV.8 : Adéquation de l'évolution de l'intensité expérimentale à 616 nm par l'ajout d'EuCl₃ à celle théorique calculée par le programme SPECFIT.

Ces observations sont en accord avec les résultats expérimentaux, montrant que le modèle est bien adapté. Dans notre cas, les deux courbes sont corrélées comme illustré dans la figure IV.8.

IV.3.4. Titrage UV-visible du ligand L par une solution de Terbium

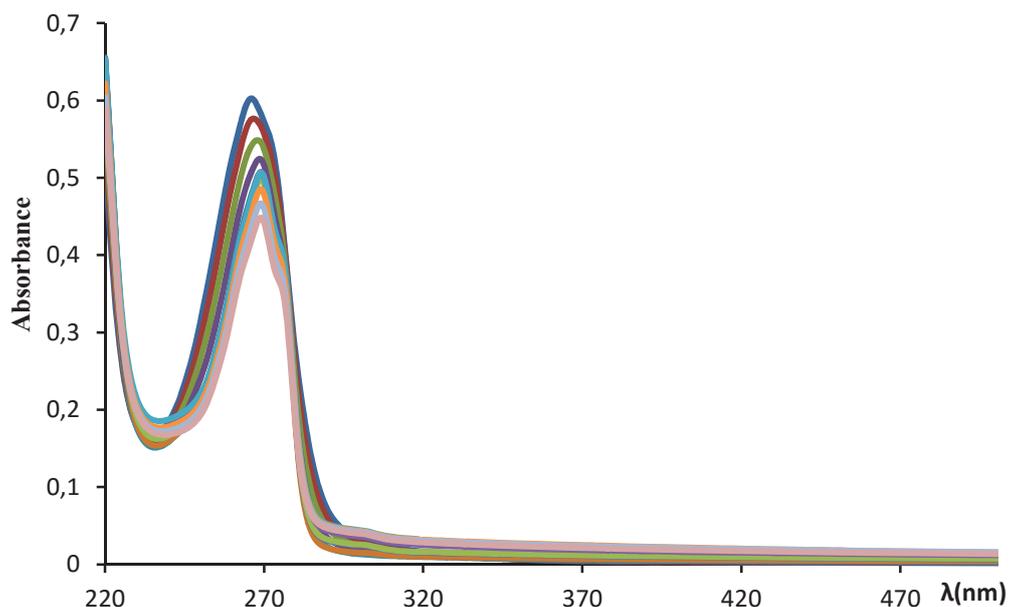


Figure IV.9: Titrage spectrophotométrique en absorption du ligand L ($5,32 \times 10^{-5} \text{ M}$) par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($8,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) dans Tris/HCl (0,01 M) à pH=7.

On observe les mêmes phénomènes de déplacements en intensité d'absorbance (*hypochrome*) et de longueur d'onde (*bathochrome*) avec le Tb qu'avec l'Eu.

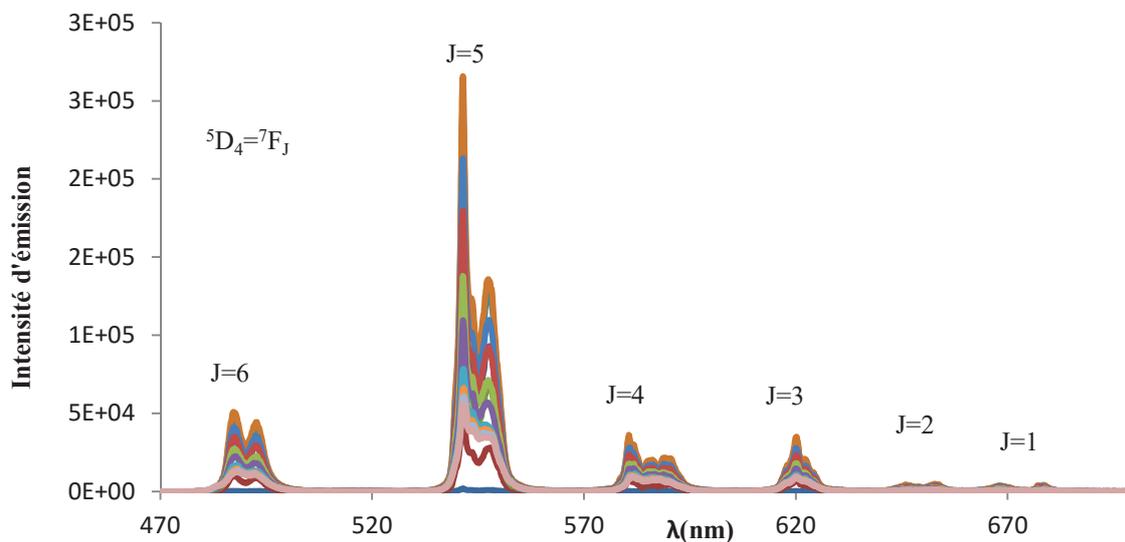


Figure IV.10: Spectres d'émission ($470 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 700 \text{ nm}$) obtenus par titrage d'une solution de ligand L à ($5,32 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) par $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($8,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) dans Tris/HCl (0,01 M) à pH=7.

Le spectre d'émission a été obtenu après excitation à λ du maximum d'absorption de complexe (267nm). On observe les bandes caractéristiques des transitions électroniques $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ du terbium à 666-674 nm (J=1) nm, 642-651 (J=2) nm, 620 (J=3) nm, 580-591 (J=4) nm, 541-547 (J=5) nm, 486-492 (J=6) nm avec une bande lumineuse la plus intense à 541nm correspondant à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Les raies associées au transistons $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ sont de faible intensité.

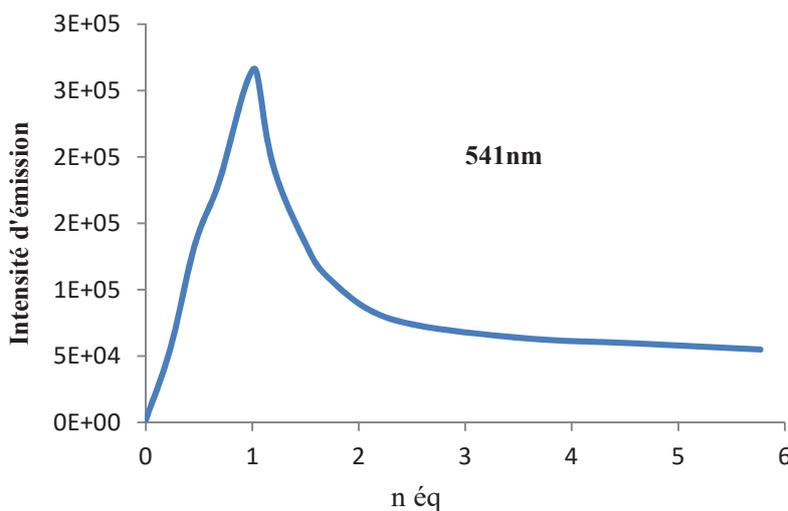


Figure IV.11: Intensité totale d'émission à $\lambda=541$ nm en fonction du nombre d'équivalents.

Le titrage en émission par Tb^{3+} indique qu'il y a une augmentation de l'intensité pour atteindre une valeur maximale à 1 équivalent, ce qui pourrait être en accord avec la formation du complexe M_1L_1 (1:1). Au-delà de ce rapport, l'ajout supplémentaire du métal entraîne une diminution de l'intensité d'émission, ce qui peut se traduire par la formation d'espèces polynucléaires.

Ces résultats ont été complétés par la détermination des temps de vie mesurés à certains points du titrage du Tb et qui sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.3: Temps de vie du Tb^{3+} mesurés lors du titrage d'une solution $5,32 \cdot 10^{-5}$ M de ligand L (H_2O ; pH=7, 0,01 M Tris/HCl) par $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ ($8,5 \cdot 10^{-2}$ M).

n_{eq}	0	0,2	0,5	0,8	1	1,2	1,5	1,7	2	2,5	4	5
τ_{Tb} (μs)	-	2798	2827	2610	2600	2495	1477	1313	1119	1035	962	856

L'évolution des durées de vie moyennes de la luminescence de l'ion Tb^{3+} , traduisent un comportement similaire à celui observé pour l' Eu^{3+} .

Le traitement des données expérimentales par SPECFIT pour la détermination des constantes de stabilité, a été très compliqué du fait de la complexité du nombre d'espèces polynucléaires formées avec un affinement de spéciation assez complexe. Ces constantes de stabilité sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.4: Récapitulatif des constantes de stabilité des espèces $M_x:L_y$

Espèces (M_xL_y)	Constantes de formation $\log(\beta)$
(1:1)	12,92
(3 :2)	36,63
(4:2)	41,97

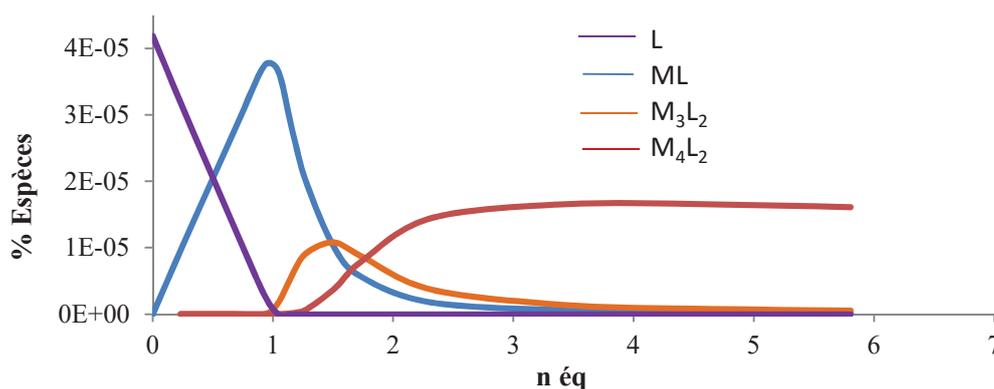


Figure IV.12: Évolution du pourcentage des espèces formées au cours du titrage à Tb^{3+} .

D'après cette figure, nous constatons que le complexe de Tb le plus stable est l'espèce mononucléaire ML obtenu à pratiquement 100% pour 1 eq et confirmé d'ailleurs par la disparition totale du ligand libre. A 0,5 eq ce complexe se départage la formation à 50% avec le ligand L. A partir de 2 eq, ML disparaît totalement au profit des espèces polynucléaires M_3L_2 minoritaire qui disparaît à son tour à partir de 3eq et donc instable mais surtout M_4L_2 qui atteint son maximum à 30% entre 2eq et 5eq.

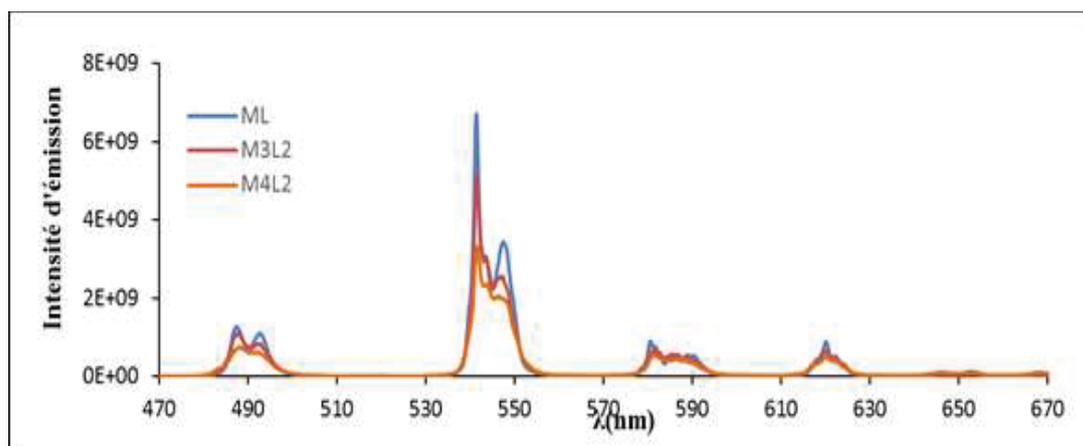


Figure IV.13: Spectres d'émission calculés par modélisation avec SPECFIT pour les espèces à $[L] = 5,32 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Tb}] = 8,52 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ dans (Tris/HCl 0,01 M) à pH=7.

Le tracé de l'intensité d'émission en fonction de la quantité de terbium ajoutée, a montré deux tendances (**figure IV.13**) : une augmentation constante et régulière de l'intensité d'émission avec l'augmentation de la concentration de terbium jusqu'à ce que la proposition stœchiométrique du ligand et de métal soit atteinte, puis au-delà de ce point d'équivalence, l'addition de terbium a pour effet de diminuer l'intensité d'émission.

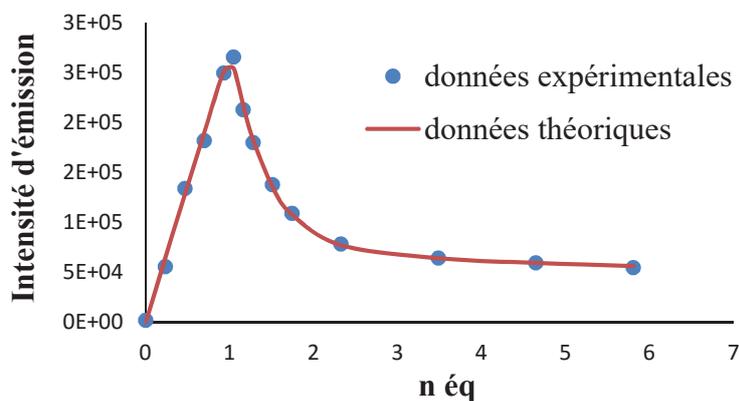


Figure IV.14: Courbes des données expérimentales et celles affinées des complexes de Tb en fonction du nombre d'équivalents.

A partir du tracé de l'intensité d'émission des complexes de Tb (**Figure IV.14**) en fonction du nombre d'équivalents, on observe que les deux courbes sont corrélées.

IV.4. Titrage spectrophotométrique en fonction du pH

Ce titrage a été effectué dans le but de définir les conditions expérimentales dans lesquelles les complexes de lanthanides doivent être isolés

Compte tenu de la grande stabilité des complexes [LnL], il a été envisagé d'isoler les complexes mononucléaires d' Eu^{3+} , de Tb^{3+} , d' Yb^{3+} et de Lu^{3+} . Afin de déterminer les conditions optimales pour leurs synthèses et leurs purifications, l'influence du pH sur une solution (contenant des quantités stœchiométriques 1:1 de L et d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a d'abord été contrôlée en enregistrant les spectres d'émission d' Eu^{3+} lors de l'excitation dans la bande d'absorption du ligand (figure IV.15, figure IV.16).

IV.4.1. Spectre d'absorption de [Eu:L (1:1)] en fonction du pH

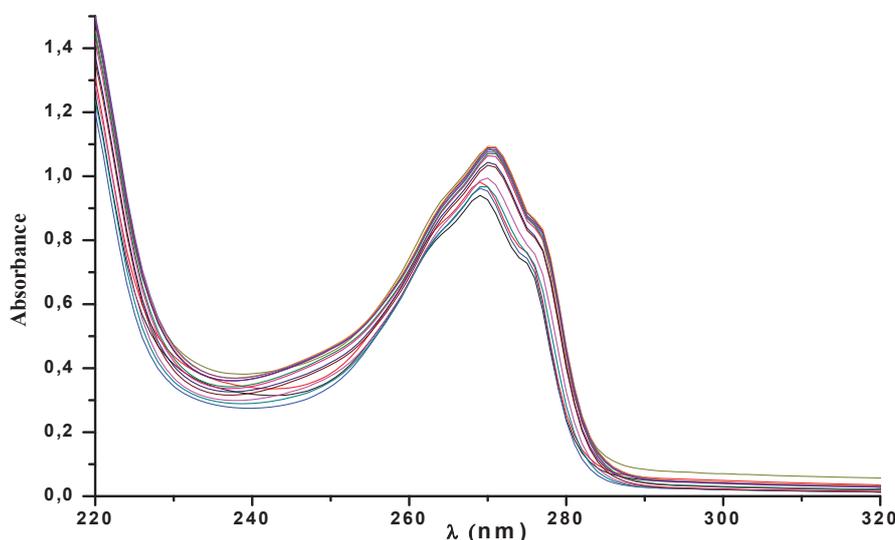


Figure IV.15: Dosage pH-métrique d'une solution d'Eu-L par l'absorption en fonction du pH.

Le spectre d'absorption des complexes d' Eu^{3+} formés avec le ligand L se caractérise par une bande d'absorption dont son maximum est centrée à 275 nm et qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de la pyridine. Lorsque le pH augmente, un déplacement bathochrome d'environ 7nm est observé. Ces variations spectrales témoignent des modifications géométriques et structurales importantes du complexe d'Eu(III).

IV.4.2. Spectre d'émission de [Eu:L (1:1)] en fonction du pH

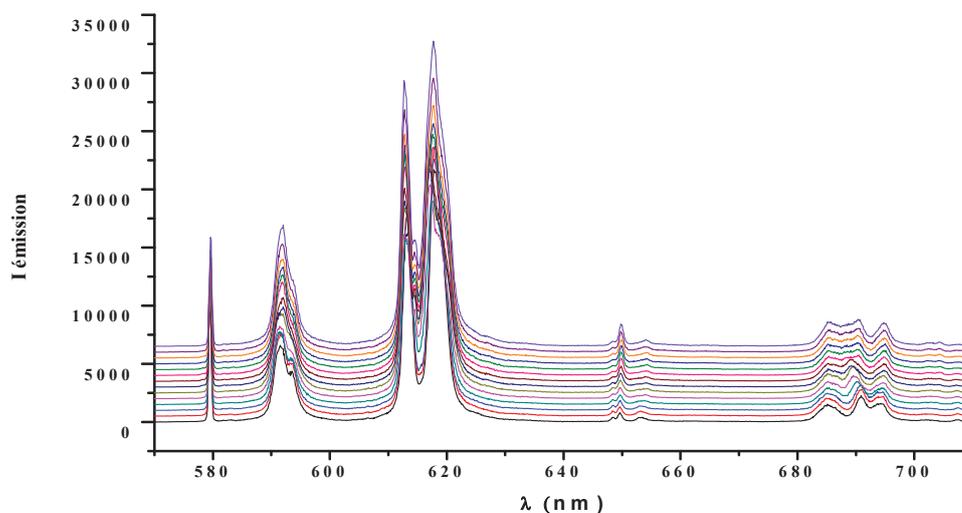


Figure IV.16: Dosage pH-métrique d'une solution d'Eu-L par fluorescence en fonction du pH

L'émission de fluorescence du complexe EuL (**figure IV.16**) a été obtenue par excitation au niveau de la bande d'absorption typique du complexe d'Eu³⁺ formés avec le ligand L à 265 nm. Ces bandes ont été attribuées aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ de l'euprium avec un maximum d'émission pour $J=2$.

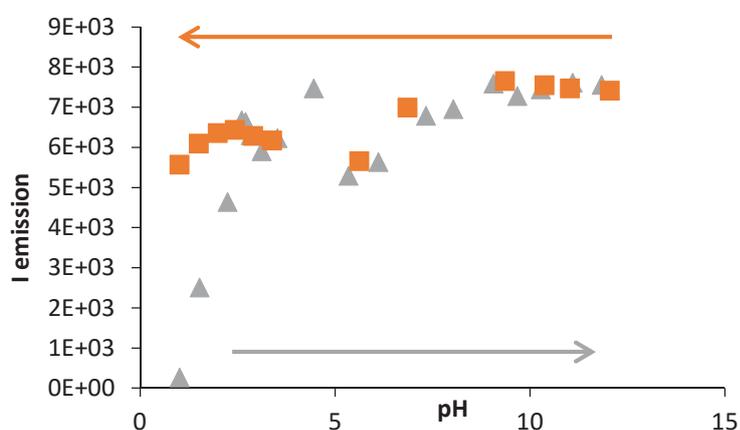


Figure IV.17 : Variation de l'intensité d'émission du complexe d'Eu-L à $\lambda = 616$ nm en fonction du pH.

Ce dosage montre qu'à pH acide, on a une faible luminescence. L'augmentation du pH conduit à une augmentation de l'intensité de luminescence. Cela prouve que le complexe se forme à partir du pH 4,45. Une fois formé, le complexe [EuL] est resté plus ou moins stable dans la gamme de pH de 12,04 à 1,98. Par conséquent, la formation des complexes

mononucléaires souhaités a été réalisée à pH neutre, leur précipitation a été observée autour de $\text{pH} = 3,5$ et écarter ainsi la possibilité de formation de complexes polynucléaires.

IV.5. Etude des complexes de Ln (Eu, Yb et Lu) par RMN du proton et du phosphore

L'objectif de ces titrages est de confirmer la spéciation obtenue par les titrages spectrofluorimétriques. Afin d'évaluer la structure des espèces formées, les titrages RMN ^1H et ^{31}P d'une solution de ligand ($\sim 10^{-2}$ M) sont mesurés en suivant l'ajout d'une quantité croissante de métal. Les métaux Eu, Yb et Lu ont été choisis pour ce dosage. L'Eu et l'Yb sont des éléments paramagnétiques, mais en jouant sur la gamme spectrale d'analyse, le nombre de scans et le délai de relaxation, on peut aussi les analyser.

Toutes les solutions sont préparées dans du D_2O et ajustées à un $\text{pD}=7$ et $25\text{ }^\circ\text{C}$. Il est important de vérifier et d'ajuster le pD à chaque ajout de métal pour que les spectres soient comparables. Aussi, selon le titrage par variation de pH effectué précédemment, à pD acide, on peut avoir la protonation complète du ligand ce qui limite la formation du complexe. De même, à pD basique, on note la formation d'hydroxyde de métal $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ce qui limiterait une formation complète du complexe .

Ce dosage nous permettra donc de mettre en évidence l'apparition de nouveaux signaux dus aux complexes formés et la disparition complète des signaux liés au ligand.

IV.5.1. RMN ^1H et ^{31}P des complexes d' Eu^{3+}

Les spectres obtenus en RMN du proton et du phosphore sont représentés dans la figure ci-dessous. Suite aux interactions avec le métal, on a une rupture de la symétrie qui conduit à l'apparition de nouveaux signaux.

La comparaison des spectres ^1H et du ^{31}P montrent la disparition complète du ligand à l'ajout de 1 éq de métal et la formation complète du complexe mononucléaire (1:1) à symétrie C_3 a été clairement observée. A l'ajout de 1,5 éq de sel métallique, on note un élargissement des signaux. Cela fait penser au début de la précipitation du complexe qui n'est cependant pas remarquable à l'œil nu, mais observée quelques jours après de façon plus intense, ce qui suggère la formation de nouvelles espèces moins solubles.

Les spectres en RMN ^{31}P montrent une disparition complète des signaux en dessous d'1 éq laissant place à un bruit de fond au-delà.

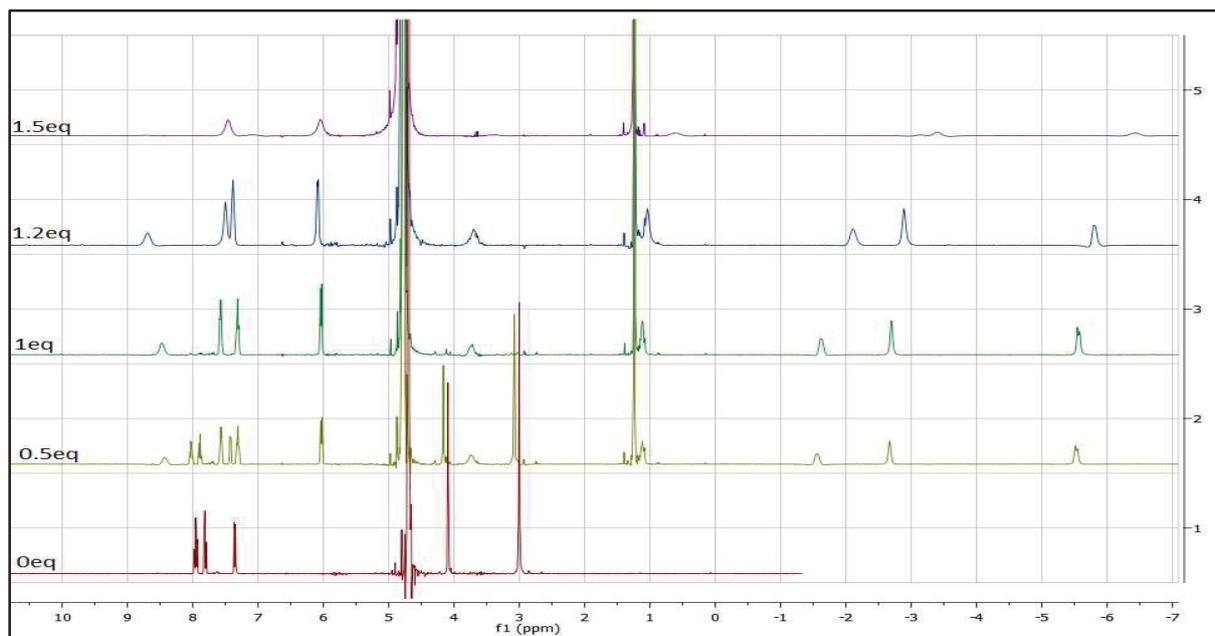


Figure IV.18: Spectres RMN ^1H obtenus par titrage à l'Eu de 0 à 1,5 éq (D_2O , $\text{pD}=7$, 400 MHz)

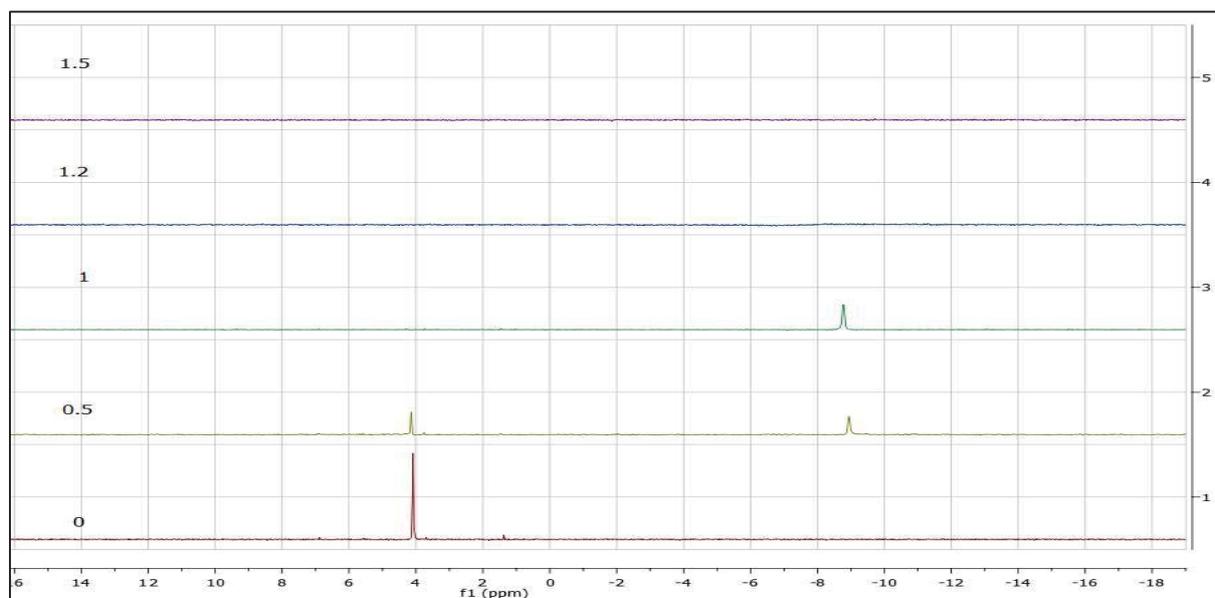


Figure IV.19: Spectres RMN ^{31}P obtenus par titrage à l'Eu de 0 à 1,5 éq (D_2O , $\text{pD}=7$, 400 MHz)

IV.5.2. Etude des complexes d'Europium par spectrométrie de masse

Afin d'éclaircir la présence et la composition de l'espèce polynucléaire supposée, un titrage similaire du ligand de 0 à 5 équivalents d' EuCl_3 dans l'eau (acétate d'ammonium 0,01 M, $\text{pH} = 7,0$) a été suivi par spectrométrie de masse ESI. Les spectres de masse de 0 à 1 éq sont présentés dans la **figure IV.20**. Les pics du ligand observés à 643,16 m/z ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 681,11 m/z ($[\text{M} + \text{K}]^+$), 703,10 m/z ($[\text{M} + \text{K} + \text{Na}]^+$) et à 681,11 m/z ($[\text{M} + \text{K}]^+$) ont diminué pour former un motif avec un pic isotopique à 791,07 m/z, ce qui correspondrait à l'espèce

$[\text{EuL-2H}]^+$ dont la distribution isotopique correspondante liée à ^{151}Eu (48%) et ^{153}Eu (52%). Au-dessus de 1 équivalent et dans les mêmes conditions expérimentales, le complexe mononucléaire reste la principale espèce majeure (**figure IV.21**) et ce probablement en raison de la fragmentation des adduits polynucléaires à la source, ce qui rend le titrage peu informatif. Cependant, un examen détaillé des spectres enregistrés en présence de 1,2 éq et plus, a révélé la présence d'une série de pics pouvant être attribués à des espèces polymétalliques (**figure IV.22**).

Des expériences de spectrométrie de masse à mobilité ionique a aussi été effectuée afin de distinguer toutes les espèces présentes (**figure IV.22**, **figure IV.23** et **figure IV.24**). La séparation des ions de rapport m/z 940,97 ; 958,98 et 978,95 se fait en fonction de leurs taille et de leurs charge (m/z). Pour un rapport m/z donné, les ions sont piégés puis mis sous un champ électrique. En fonction de leurs charges z , ils seront détectés plus ou moins rapidement, ce qui permet de remonter à la charge et donc à la stœchiométrie.

Les répartitions du temps d'arrivée de la mobilité ionique sont présentées dans les **figures IV.22 ; IV.23** et **IV.24**.

Pour chaque pic, deux contributions ont pu être clairement mises en évidence, pour chaque espèce et qui correspondent à $[\text{Eu}_4\text{L}_2]^{2+}$ ($[\text{Eu}_4\text{L}_2-4\text{H}]^{2+}$ à **938,99 m/z** et de $[\text{Eu}_4\text{L}_2-6\text{H} + 2\text{Na}]^{2+}$ à **957,00 m/z**, $[\text{Eu}_4\text{L}_2 -7\text{H} + 2\text{Na} + \text{K}]^{2+}$ à **976,97 m/z** et $[\text{Eu}_2\text{L}]^+$ ($[\text{Eu}_2\text{L-2H}]^+$ à **938,99 m/z**, $[\text{Eu}_2\text{L-2H} + \text{H}_2\text{O}]^+$ à **957,00 m/z**, $[\text{Eu}_2\text{L- 3H} + \text{Na} + \text{H}_2\text{O}]^+$ à **976,97 m/z**) d'adduits. Toutefois, à ce stade, il a été difficile de conclure si les deux espèces étaient simultanément présentes en solution ou si l'agrégation de l'espèce $[\text{Eu}_2\text{L}]^+$ ou la dissociation de l'espèce $[\text{Eu}_4\text{L}_2]^{2+}$ s'est produite à la source.

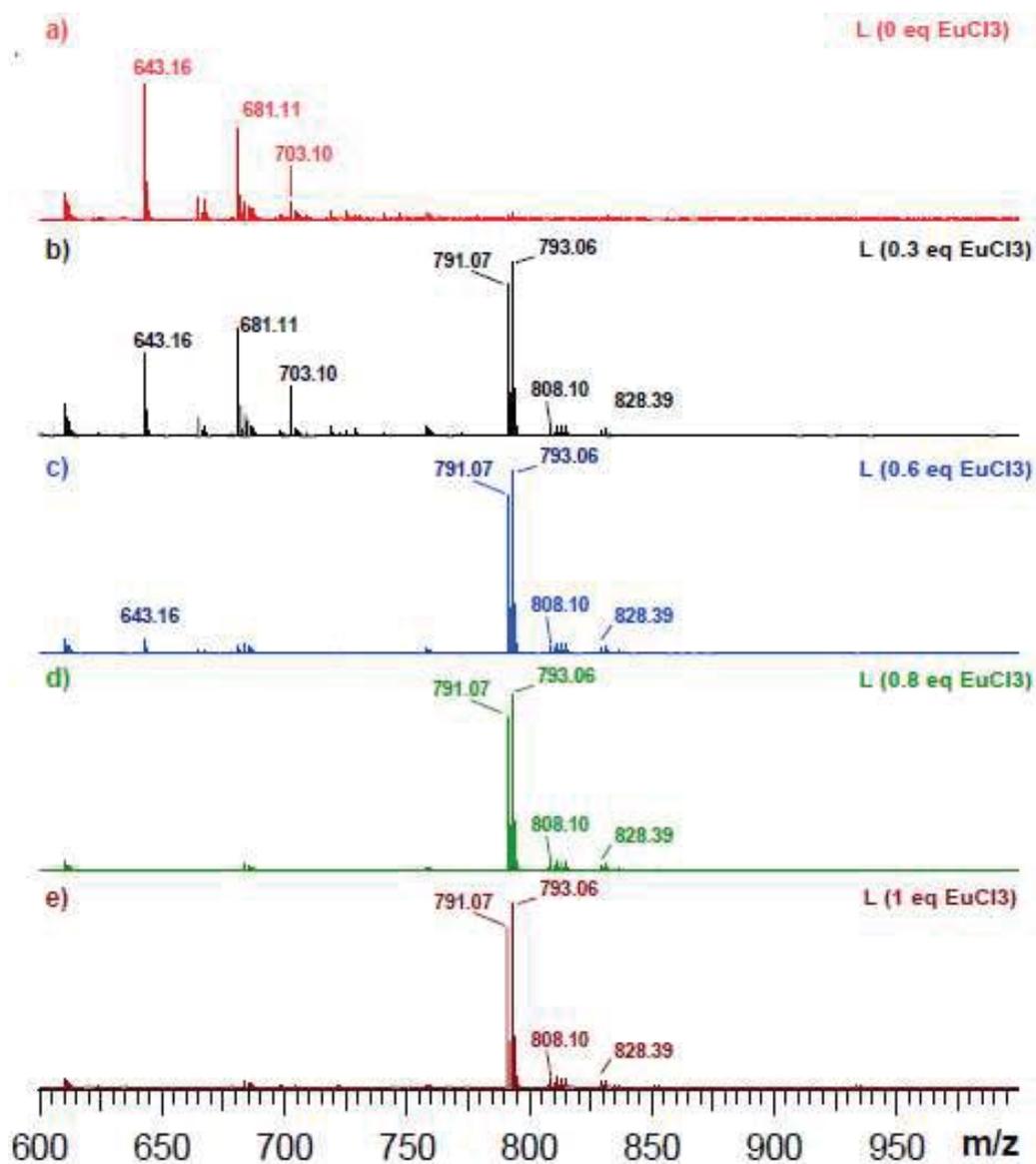


Figure IV.20 : Spectres de titrage d'une solution aqueuse de L par EuCl_3 entre 0 et 1 éq ajouté (AcONH_4 0,01 M, $\text{pH} = 7$) par ESI^+ -MS.

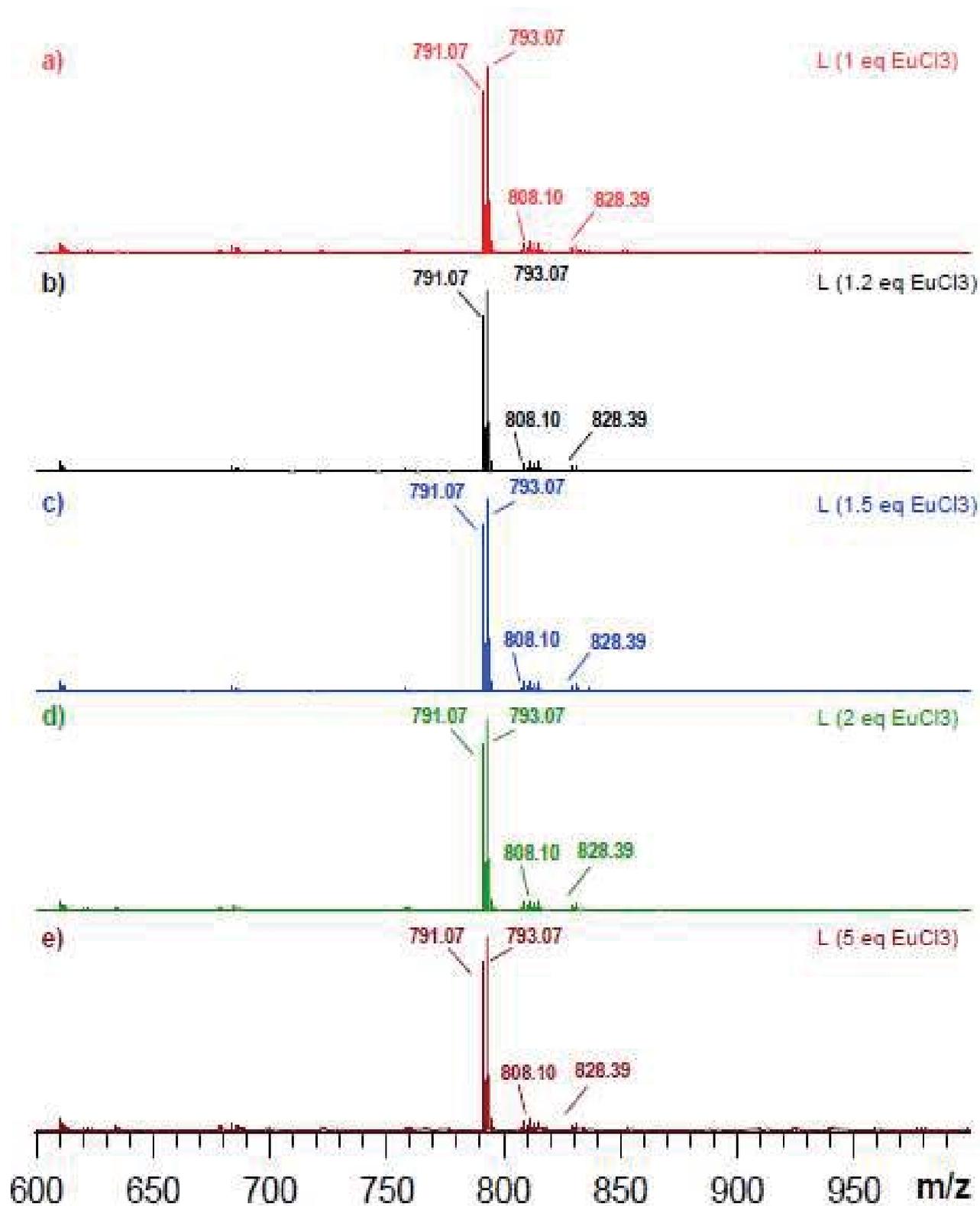


Figure IV.21 : Spectres de titrage d'une solution aqueuse de L par EuCl_3 entre 1 et 5 éq ajoutés (AcONH_4 0,01 M, $\text{pH} = 7$) par ESI^+ -MS

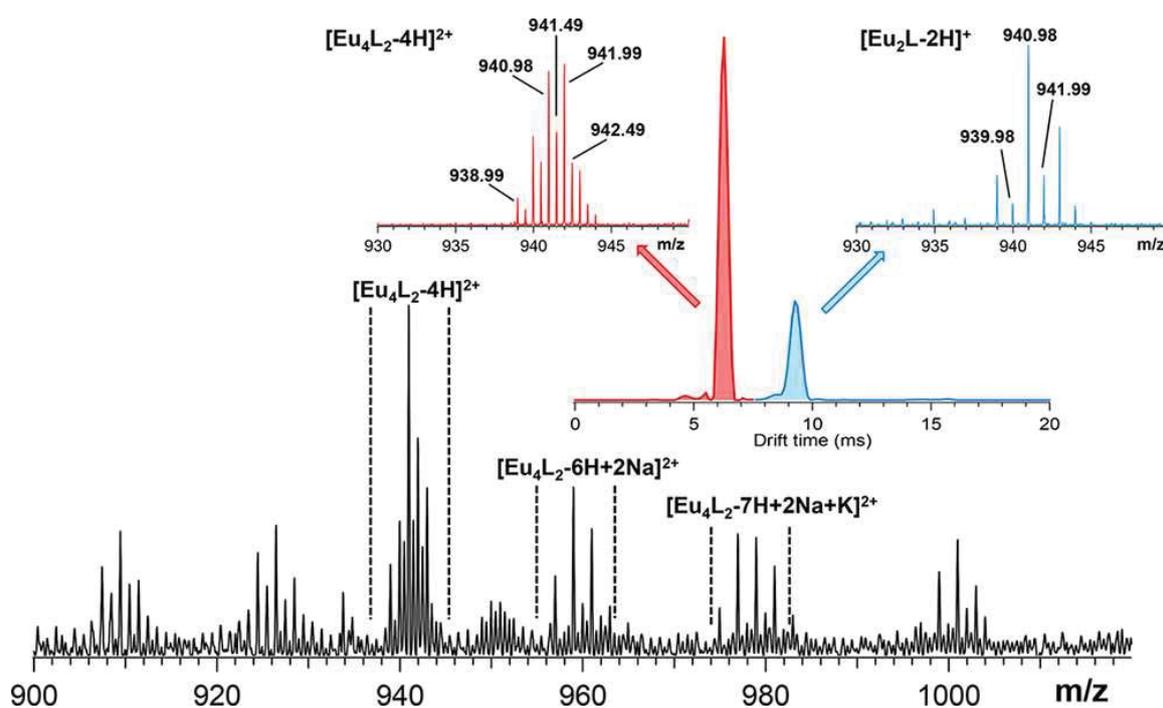


Figure IV.22: Spectres ESI⁺-MS obtenus lors du titrage du ligand L par EuCl₃ à 5 éq ajoutés (AcONH₄ 0,01 M, pH=7). En encadré, les distributions obtenues par mobilité ionique pour le pic à 938,99 m/z et leurs modèles isotopiques correspondants

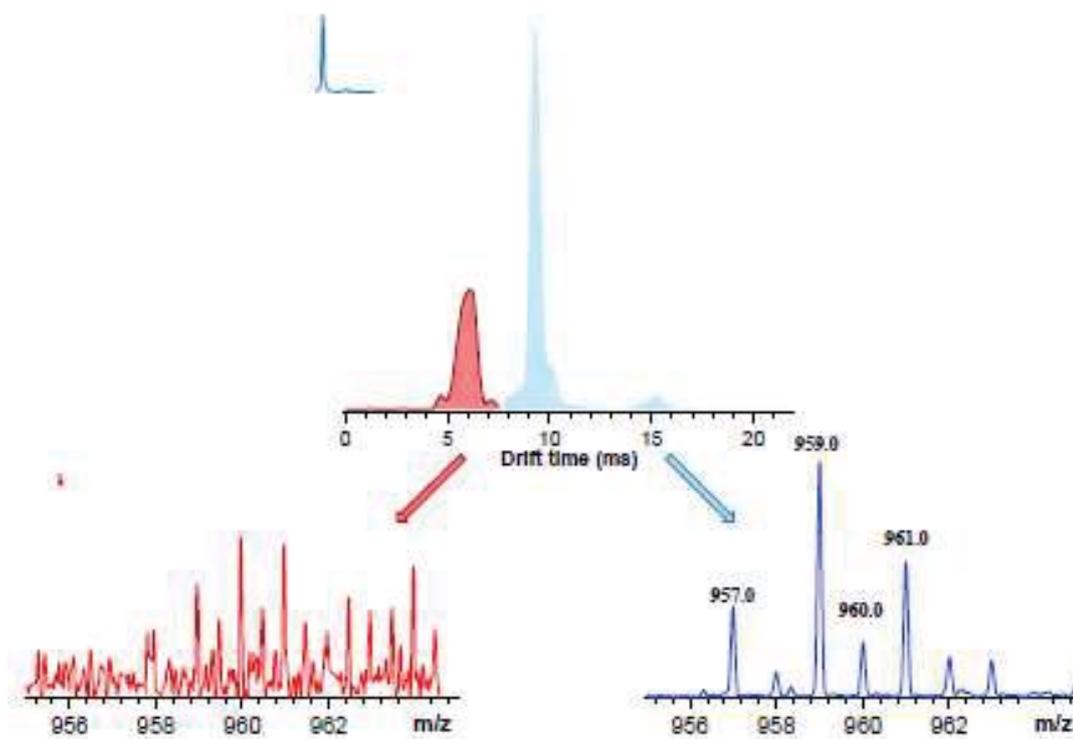


Figure IV.23 : Distribution obtenue par mobilité ionique de L par EuCl₃ à 5 éq ajoutés dans (AcONH₄ 0,01 M, pH = 7) pour le pic à 957,00 m/z.

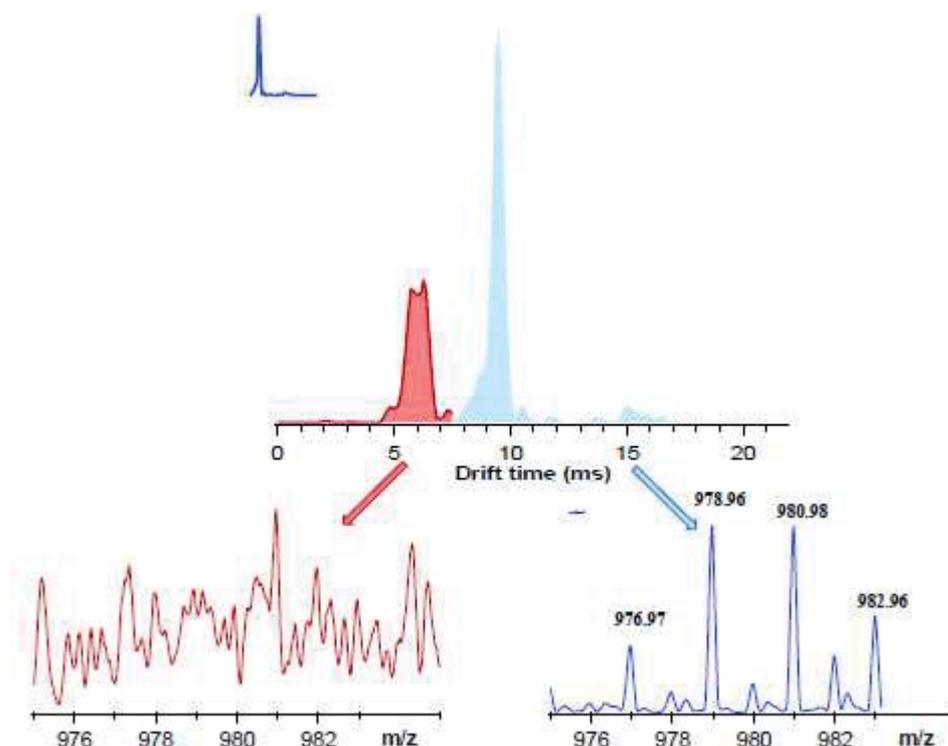


Figure IV.24 : Distribution obtenue par mobilité ionique de L par EuCl_3 à 5 éq ajoutés dans (AcONH_4 0,01 M, $\text{pH} = 7$) pour le pic à 976,97 m/z.

IV.6. Titration du complexe de l'ytterbium

IV.6.1. Titration par émission du ligand L par des solutions d'Yb

Le titrage à l'ytterbium (**figure IV.25**) se fait comme le dosage à l'euporium et le terbium précédemment développés. Le spectre d'émission du complexe a été obtenu par excitation au niveau de la bande d'absorption typique du chromophore à 267 nm (*voir annexe figure IV.41*). L'excitation dans le ligand à 267 nm a conduit à une sensibilisation efficace de la luminescence NIR Yb^{3+} centrée par effet antenne et par l'observation de la bande d'émission $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de Yb^{3+} .

L'intensité de luminescence augmente progressivement jusqu'à environ 1 éq d'Yb ajouté (**figure IV.26**), ce qui soutient la formation d'un complexe mono- nucléaire puis diminue lentement de 1 à 5 éq pour donner les espèces polynucléaires.

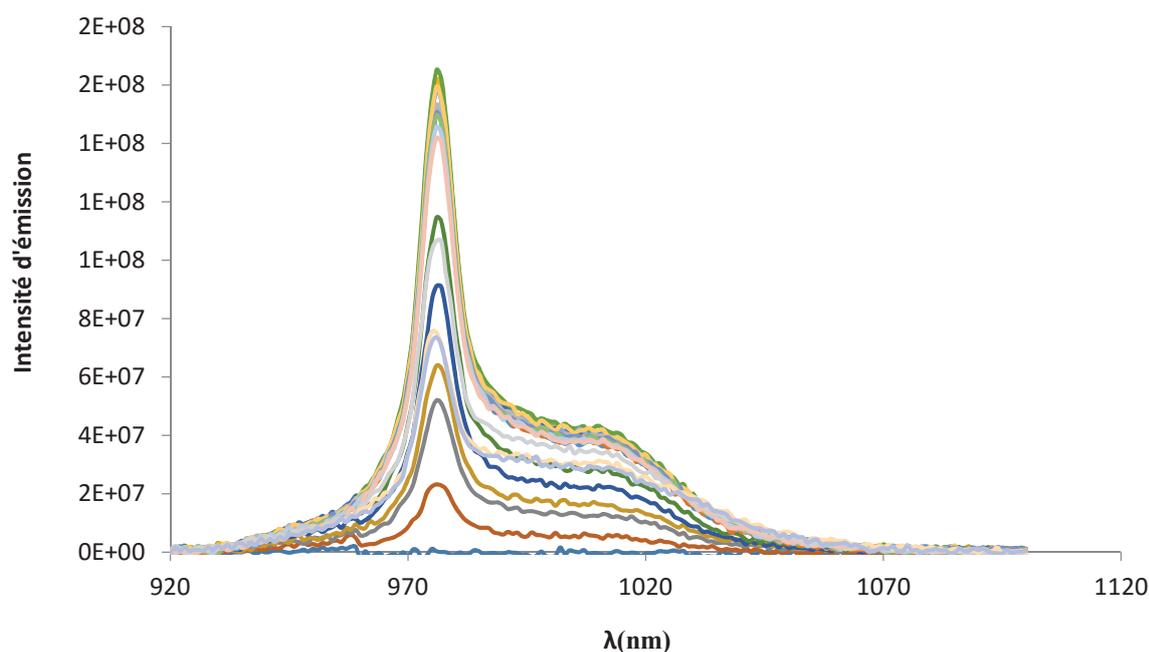


Figure IV.25 : Spectre d'émission ($1120\text{ nm} < \lambda_{em} < 920\text{ nm}$) par titrage du L par $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,14 \cdot 10^{-3}\text{ M}$) dans $0,01\text{ M}$ Tris/HCl, $\text{pH}=7$, $\lambda_{ex} = 267\text{ nm}$.

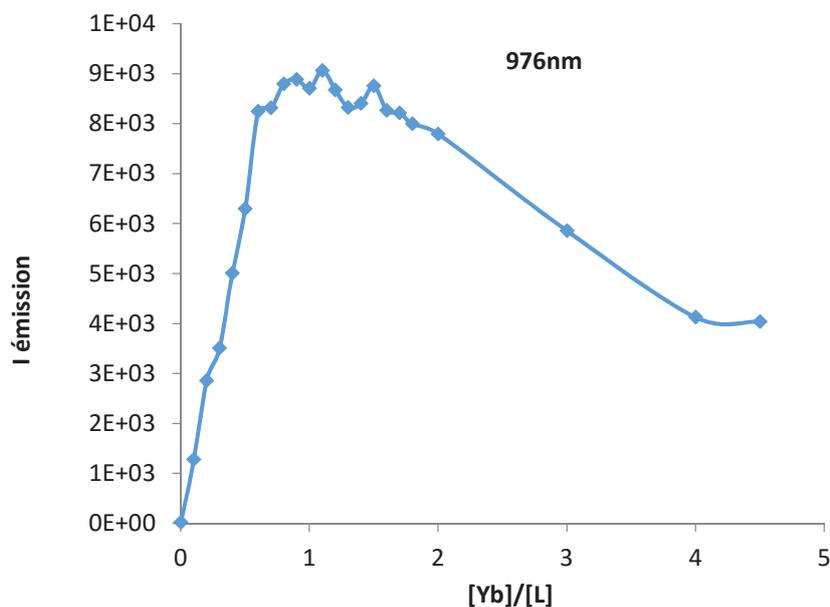


Figure IV.26: Evolution de l'intensité d'émission de l'Yb (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) à 976 nm en fonction du nombre d'équivalents.

IV.6.2. RMN ${}^1\text{H}$ et ${}^{31}\text{P}$ des complexes d' Yb^{3+}

Les spectres des complexes d'Yb correspondants sont représentés sur les **figures IV.27** et **IV.28**. La formation d'un complexe mononucléaire $[\text{YbL}]$ présentant une symétrie rigide C_3 a été clairement observée et a atteint sa concentration maximale après addition de 1

équivalent de sel métallique. L'ajout de 1,2 équivalent d'Yb a entraîné la formation d'une espèce secondaire non symétrique $[Ln_3L_2]$ qui est devenue prédominante à 1,6 éq de métal ajouté et qui a été caractérisée par deux ensembles de 9 pics dans le spectre RMN 1H (*figure IV.27 et voir annexe figure IV.44*). À 2 éq, une troisième espèce a commencé à apparaître, l'élargissement des signaux a été observé parallèlement à la formation d'un précipité dans le tube.

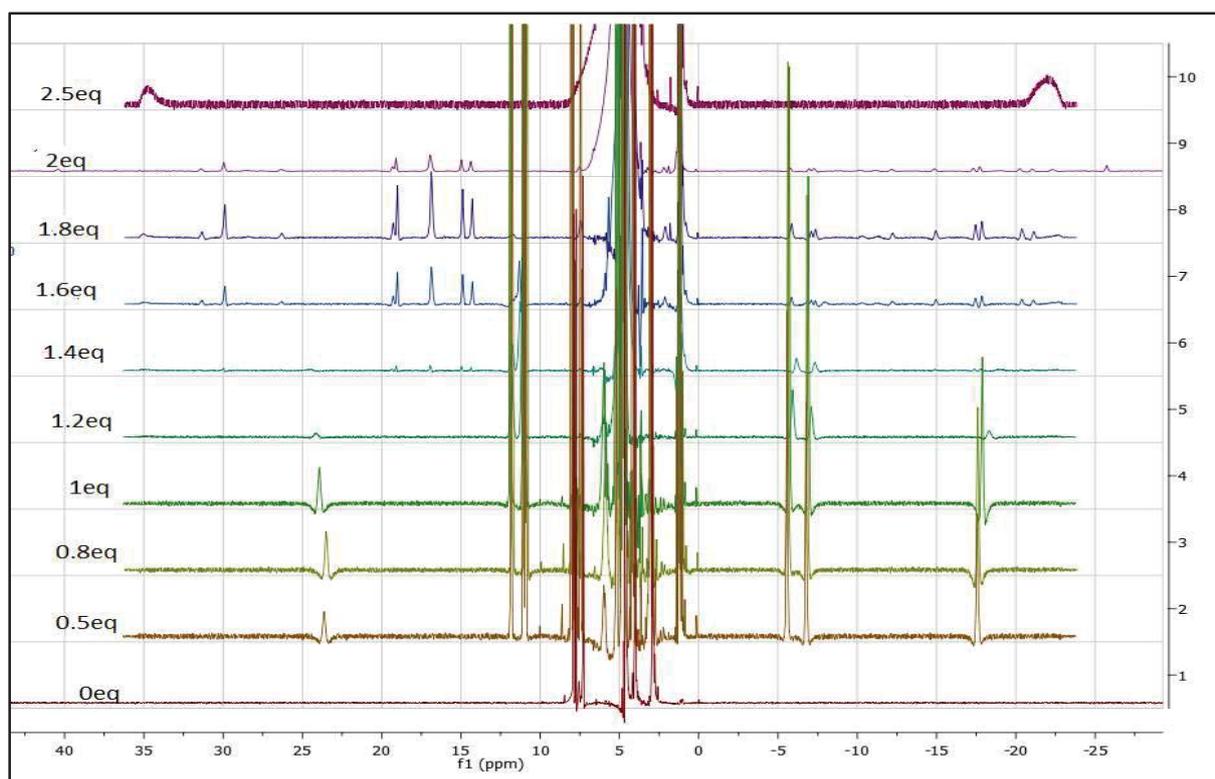


Figure IV.27: Spectres RMN 1H obtenus par titrage du ligand par la solution d'Yb entre 0 et 2,5 éq. (D_2O ; pD=7 ; 400 MHz).

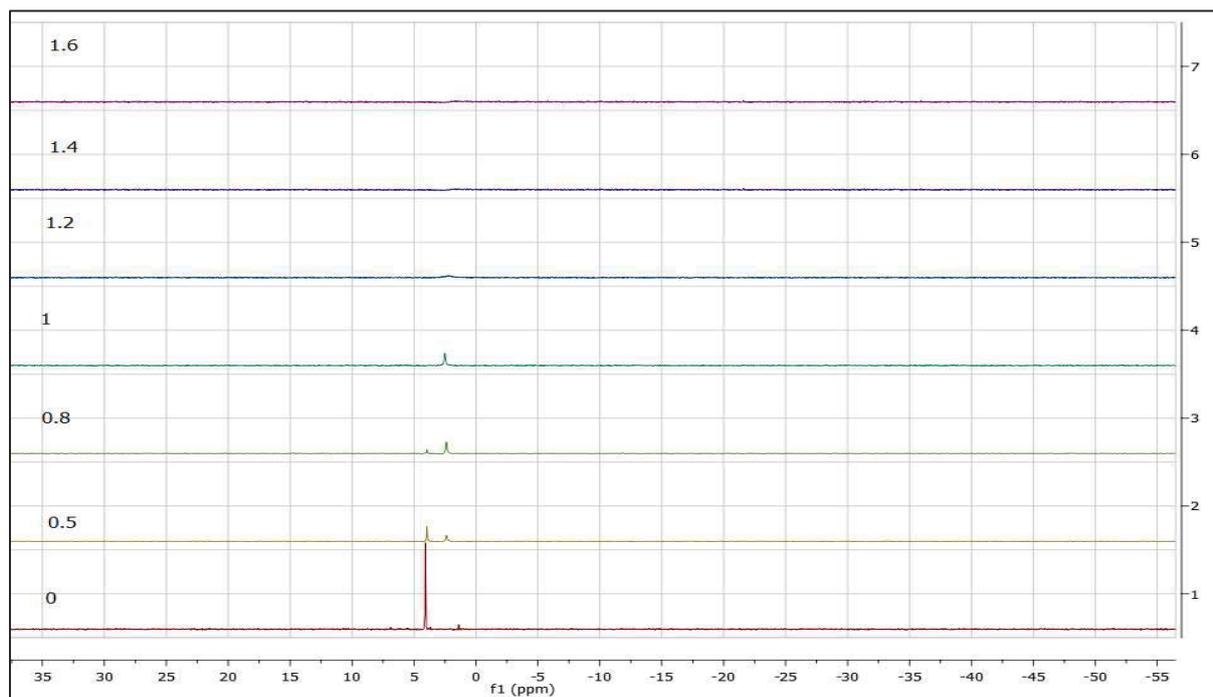


Figure IV.28: Spectres RMN ^{31}P obtenus par titrage de L par Yb^{3+} de 0 à 1,6 éq (D_2O pD=7, 400 MHz).

La **figure IV.28** montre qu'à partir de 1,2 éq, des précipitations sont observées, accompagnées d'une disparition complète des pics RMN ^{31}P pré-existants à 1 équivalent (voir annexe **figure IV.45**).

IV.7. Titrage des complexes de Lu^{3+}

Les spectres obtenus en RMN du proton et du phosphore sont représentés dans les **figures IV.29** et **IV.30**. Suite aux interactions avec le métal, on a une rupture de la symétrie qui conduit à l'apparition de nouveaux signaux.

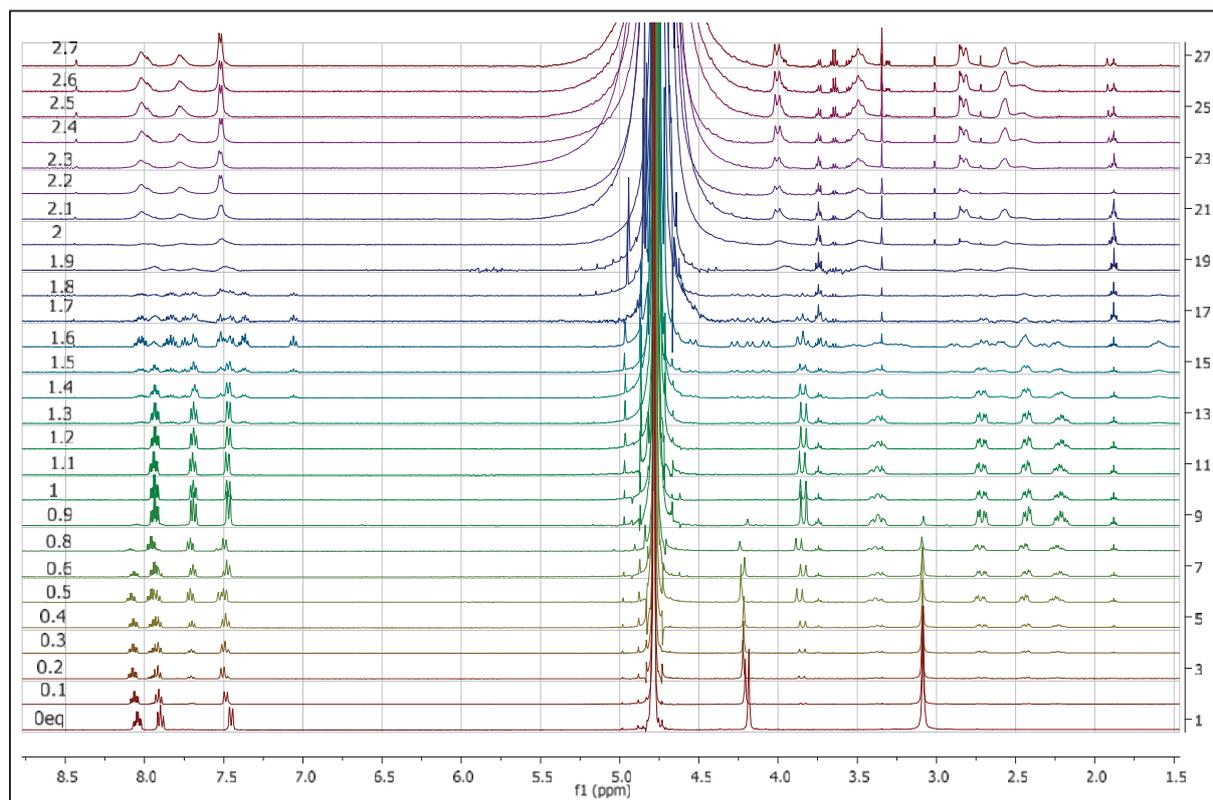


Figure IV.29: Spectres RMN ^1H obtenus par titrage du ligand par ajout de Lu^{3+} de 0 à 2,7 éq. (D_2O ; $\text{pD}=7$; 400 MHz).

Les spectres RMN ^1H du ligand ont été enregistrés en présence de 0 à 2,7 éq de LuCl_3 . Entre 0,1 et 0,9 éq de Lu^{3+} , deux ensembles de signaux sont clairement observés, correspondant respectivement au ligand libre et au complexe mononucléaire $[\text{LuL}]$.

Après addition de 1 éq de Lu^{3+} , les pics du ligand ont complètement disparu, laissant un ensemble de 8 signaux dans lesquels 3 multiplets situés dans la région de 7,4 à 8,0 ppm représentent les protons aromatiques, un signal est observé à 3,84 ppm pour l'un des deux protons CH_2 diastéréotopiques du bras suspendu et quatre systèmes de spin dans la plage de 2,22 à 3,38 ppm attribués aux protons du squelette TACN. Ce schéma est en très bon accord avec le complexe mononucléaire rigide de symétrie C_3 .

Aucun changement ne s'est produit entre 0,9 et 1,2 éq de Lu^{3+} ajoutés, ce qui est conforme aux observations antérieures effectuées par RMN ^1H , et qui confirme la forte prédominance des espèces mononucléaires $[\text{LuL}]$ à ces rapports stœchiométriques

Entre 1,2 et 1,8 éq de métal, le pic assigné à $[\text{LuL}]$ s'est progressivement élargi et quatre nouveaux signaux ont été observés, tous présentant la même intégrale dans l'erreur

expérimentale (voir annexe pour l'intégration des spectres enregistrés après addition de 1,6 éq), suggérant donc soit une espèce unique à quatre atomes de phosphore non équivalents, soit un mélange équimolaire de deux espèces avec deux atomes de phosphore. À partir de 1,9 éq., des précipités sont observés avec disparition complète des pics de RMN ^1H .

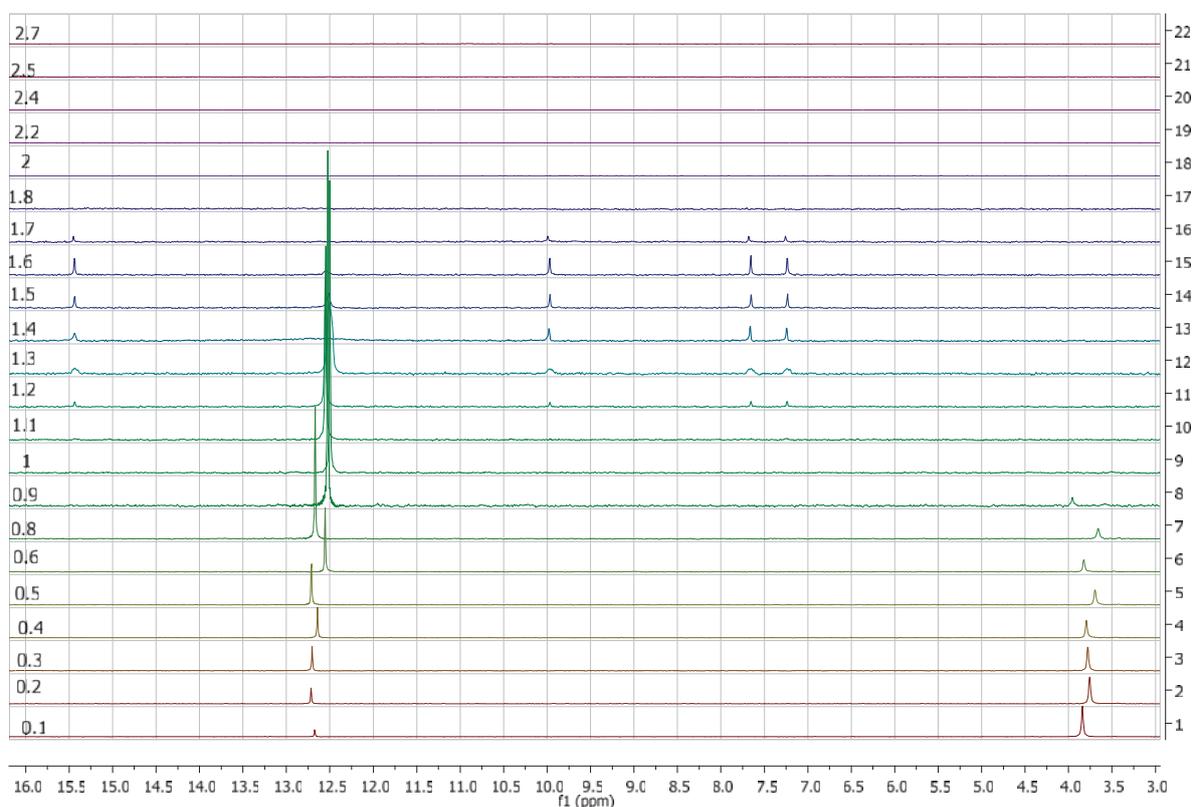


Figure IV.30: Spectres RMN ^{31}P obtenus par titrage du ligand par ajout de Lu^{3+} de 0 à 2,5 éq dans (D_2O , pD=7 ; 400 MHz)

Après addition de 0,1 à 0,9 éq de LuCl_3 , on a observé une forte déstructuration à 12,5 ppm du singlet ^{31}P , en raison de la coordination des unités phosphonates.

Entre 1,2 et 1,8 éq de Lu^{3+} ajoutés dans la solution, les pics assignés à $[\text{LuL}]$ ont disparu et quatre ensembles de neuf nouveaux protons ont été observés. Au-dessus de 1,8 éq, un élargissement des signaux a été observé, qui est concomitant à la formation d'un précipité. D'autres renseignements sur la structure des espèces formées ont été obtenus en suivant le même échantillon par RMN ^{31}P .

IV.8. Etude du complexe Lu-L par RMN DOSY

Des détails supplémentaires sur les espèces intermédiaires ont été obtenus en enregistrant les spectres DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) ^1H et ^{31}P en présence respectivement de 0,5 et 1,6 éq de LuCl_3 . Cette analyse permet d'obtenir essentiellement le coefficient de diffusion de chaque espèce formée en solution. La relation de Stokes-Einstein décrite précédemment (chapitre III, équation 1) permet de déduire le rayon hydrodynamique et le volume hydrodynamique des espèces.

Pour chaque espèce, le coefficient de diffusion a été déterminé en utilisant le tBuOH comme référence interne. En présence de 0,5 éq de sel métallique, deux espèces ont été clairement identifiées et les coefficients de diffusion s'élèvent respectivement à $283 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ et $301 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ pour [Lu-L] et L, (**figure IV.31**). Des espèces à coefficient de diffusion rapide ont également été observées à $732 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ et $1870 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$, avec un déplacement chimique correspondant aux protons d'eau. L'espèce la plus rapide est en bon accord avec le coefficient de diffusion indiqué pour le HOD en D_2O ($1902 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$)⁶ et l'autre pic pouvant correspondre à des molécules d'eau en interaction avec la seconde sphère de coordination du complexe.

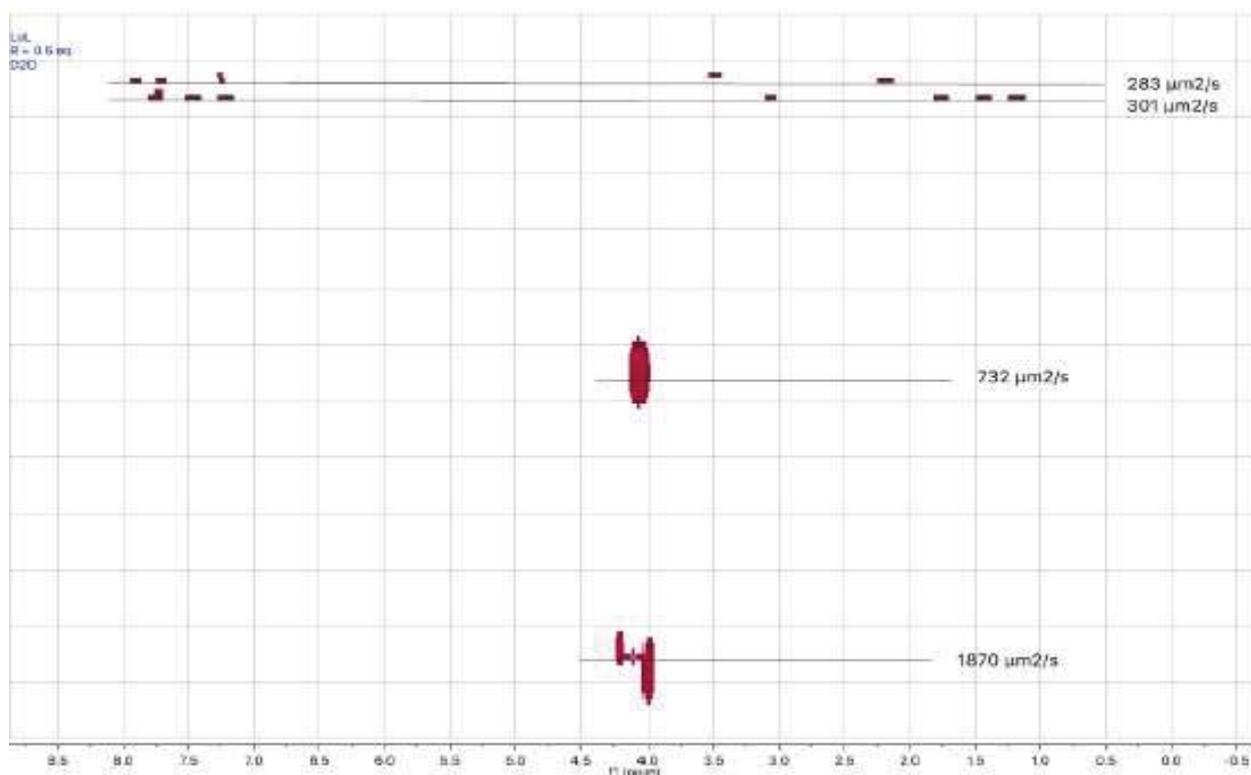


Figure IV.31 : RMN DOSY ^1H d'une solution de L par Lu^{3+} à 0,5 éq (25°C, D_2O , pD =7, 400 MHz).

Cependant, des informations précises peuvent être obtenues à partir de RMN DOSY ^{31}P (**figure IV.32**). Dans ces conditions, 5 signaux présents au niveau du phosphore DOSY. Il s'agirait donc de trois espèces clairement observées. La première avec un singulet à 12,64 ppm, ayant un coefficient de diffusion de $205 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$; correspond à l'espèce (1:1), ce qui est en bon accord avec la valeur déterminée pour [LuL] par RMN DOSY ^1H . Les deux autres espèces présentent des coefficients de diffusion très proches l'une à $D = 145 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ donnant lieu à deux singulets à 15,45 ppm et à 7,68 ppm et l'autre à $D=150 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ caractérisée par deux singulets à 10,00 et 7,26 ppm, ce qui laisse penser à la présence d'un seul type d'espèce (3:2) présentant 2 isomères, ce qui est révélateur de la formation d'adduits de plus grande taille, chaque adduit donnant lieu à une paire de singulets en RMN ^{31}P .

Les rayons et volumes hydrodynamiques des trois espèces peuvent être obtenus à partir de l'équation de Stokes-Einstein et sont résumés dans le **tableau IV.5**. À partir de ces données, les volumes hydrodynamiques calculés pour les espèces polynucléaires étaient 2,5 à 2,8 fois plus importants que le volume déterminé pour le monomère [LuL]. Sur la base des proportions stœchiométriques des composés en solution ($[\text{Lu}^{3+}] / [\text{L}] = 1,5$) et de leurs volumes hydrodynamiques, nous avons postulé que les deux ensembles de signaux ^{31}P pouvaient être attribués à deux espèces avec $[\text{Lu}_3\text{L}_2]$, composition en accord avec la possibilité de deux diastéréoisomères.

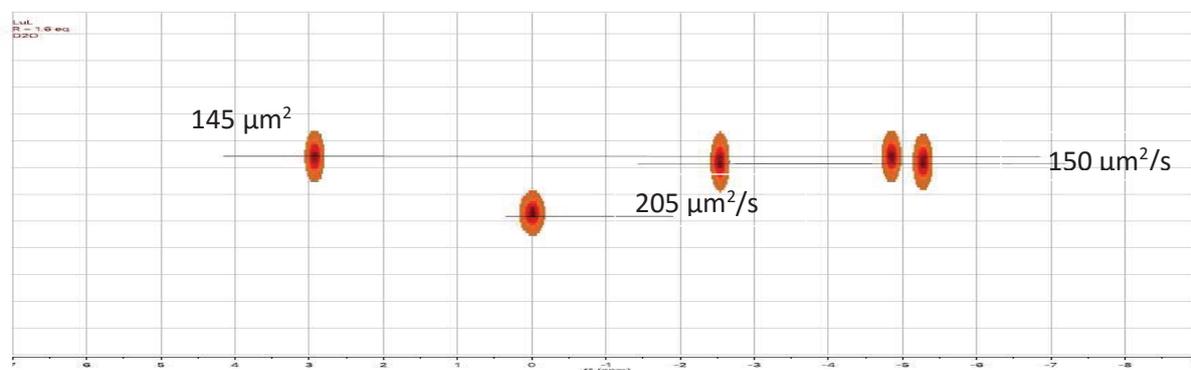


Figure IV.32 : RMN DOSY ^{31}P d'une solution de L après ajout de 1,6 éq de Lu^{3+} (25°C , D_2O , $\text{pD}=7$, 400 MHz)

Tableau IV.5: Paramètres de RMN DOSY ^{31}P après 1,6 éq Lu^{3+} à L (25°C , D_2O , $\text{pD}=7$)

$\delta^{31}(\text{ppm})$	D ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	R_H (Å)	V_H (Å^3)	Espèces (M:L)
3,75	301	5,80	817	0:1
12,64	205	8,51	2582	1:1
7,29/10,2	150	11,6	6538	3:2
7,69/15,48	145	12,0	7328	3:2

Le tracé de l'évolution de l'intensité des signaux observés en RMN ^{31}P du Lutécium est représenté sur la **figure IV.33**, qui confirme bien la présence successive de 4 espèces : le ligand, le complexe (1:1) le complexe (3:2) et le complexe de stœchiométrie (4:2). Cette figure représente une comparaison entre les espèces de distribution théoriques (*lignes complètes*) et l'intensité des signaux expérimentaux de RMN ^{31}P (*lignes pointillées*) et montre une corrélation frappante entre les données de la RMN ^{31}P et le modèle obtenu à partir de titrages spectrofluorimétriques de l'Europium calculé par SPECFIT.

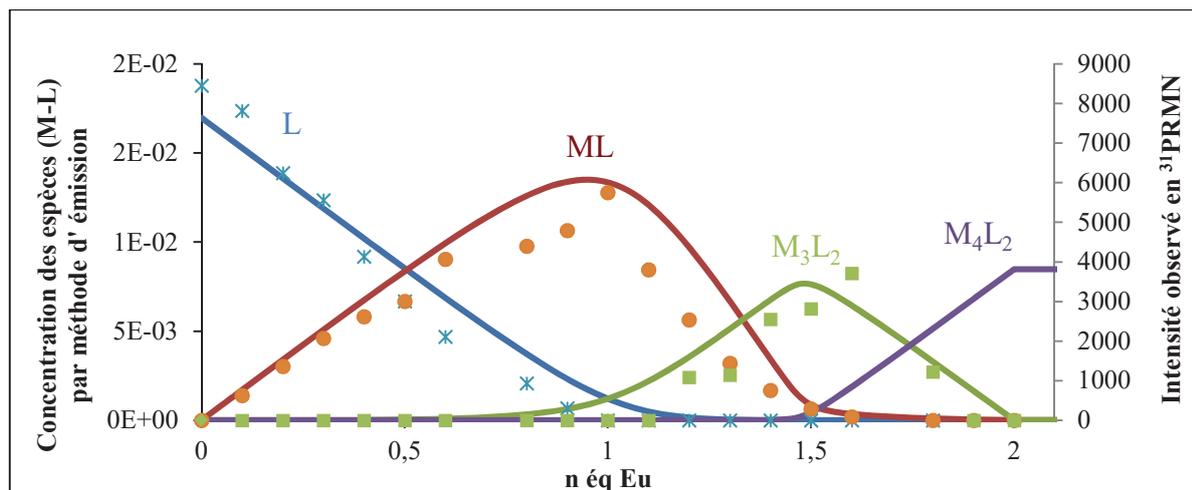


Figure IV.33. Evolution de la concentration des espèces formées en fonction du nombre d'équivalents de métal ajoutés d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En pointillés : évolution des données expérimentales et *en traits pleins*, celles obtenus par simulation théorique.

IV.9. Etude des propriétés spectroscopiques des complexes étudiés dans H_2O et D_2O

Les propriétés spectroscopiques des complexes ont été mesurées dans H_2O et D_2O et les spectres d'absorption et d'émission correspondants sont présentés par la **figure IV.34**. D'autres paramètres physico-chimiques des complexes luminescents de LuL, TbL, EuL, et YbL sont présentés dans le **tableau IV.6**. Trois points ont attiré l'attention pour tous les complexes. Dans un premier temps, la décroissance mono-exponentielle de la luminescence confirme la présence d'une seule espèce. Deuxièmement, l'absence de molécules d'eau de la sphère interne confirme la coordination nonadentate du ligand et la bonne protection du métal à l'intérieur de la cavité. Troisièmement, les propriétés de luminescence du complexe Yb sont plutôt intéressantes en termes de durée de vie et de rendement quantique. En particulier, la durée de vie mesurée dans l'eau deutérée qui est plutôt longue par rapport aux valeurs typiques obtenues pour les émetteurs d' Yb^{3+} efficaces⁷⁻¹² et de même plus longue que celle rapportée pour le $[\text{Yb}(\text{thqtcn-SO}_3)]\text{tacn}$ ($8,63 \mu\text{s}$)¹³. Toutefois, cette valeur reste

significativement plus courte que les valeurs obtenues pour YbL et YbL ($> 30 \mu\text{s}$ en D_2O)¹⁴ et autres complexes deutérées partiellement dans les solvants organiques.¹⁵⁻¹⁷

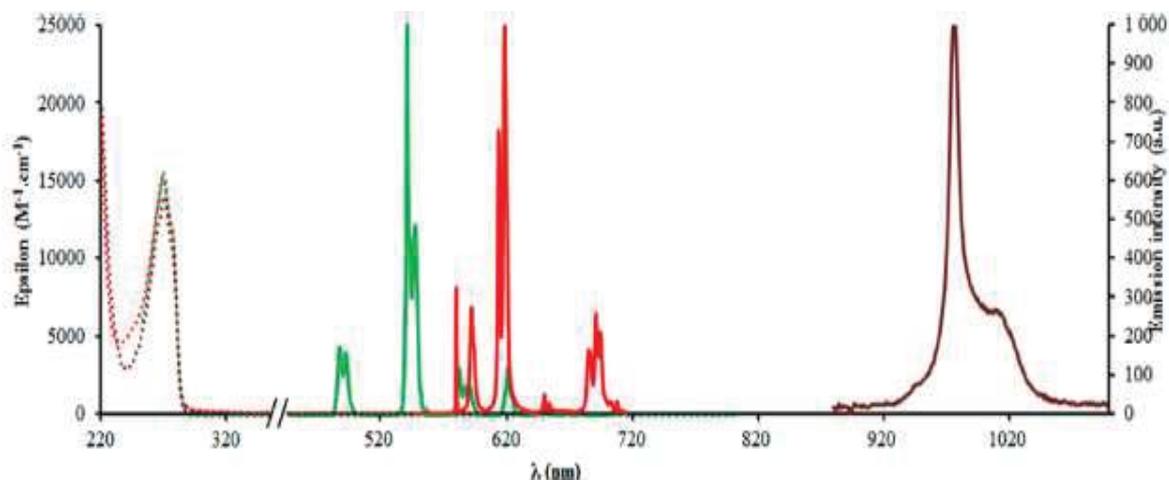


Figure IV.34: Spectres d'absorption UV/Vis (*pointillés*) et spectres d'émission ($\lambda_{\text{ex}}=265$ nm) des complexes avec Ln = Yb (*marron*), Tb (*vert*) et Eu (*rouge*) dans D_2O .

D'autre part, l'excellent blindage des cations des molécules de solvant ($q \approx 0$ pour tous les complexes)¹⁸; les rendements quantiques de luminescence du complexe Eu étaient plutôt modestes comparés à ceux obtenus avec des ligands possédant des bras carboxy pyridyles (picolines)^{19,20} ou phosphinates²¹.

Tableau IV.6: Paramètres obtenus par l'analyse des complexes en absorption et en émission dans les solvants H_2O et D_2O à pH=7.

ML	$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\lambda=265$ nm	$\epsilon_{\text{D}_2\text{O}}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\lambda=265$ nm	$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)	$\Phi_{\text{D}_2\text{O}}$ (%)	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ (μs)	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ (μs)	q
TbL	14880	15450	51	52	2890	2980	-0,2
EuL	12260	13870	2	8	1252	1375	-0,2
YbL	13050	13300	0,15	0,42	2,82	10,21	0,0
LuL	12610	-	-	-	-	-	

Au vu du bon blindage et de la longue durée de vie de luminescence, on peut supposer que ces faibles rendements quantiques de luminescence peuvent être liés à un transfert d'énergie du ligand au métal.

IV.10. Études structurales des espèces mono- et polynucléaires de l'Eu

Lors de l'isolement des complexes mononucléaires, on a obtenu des cristaux simples convenant à l'analyse par diffraction des rayons X pour [EuL] dans des conditions acides sous forme de mélange d'espèces [EuL] et [EuL-Cl]. Le diagramme ORTEP (à 50%) est représenté par la **figure IV.35**, (et le diagramme ORTEP à 30% est représentée dans l'annexe **figureIV.44**). L'ion métallique Eu est coordonné par trois atomes d'azote du cycle TACN, trois atomes d'azote des groupes aromatiques et trois atomes d'oxygène des fonctions phosphonates avec une symétrie de pseudo-C₃.

Les bras pendentifs pyridinephosphonate lient le lanthanide de façon hélicoïdale et les deux énantiomères (Δ et Λ) sont présents dans les structures à l'état solide, ce qui conduit à des groupes spatiaux centrosymétriques (P2₁ / a). Des structures similaires ont déjà été recueillies pour les ligands à base de TACN avec la pyridinecarboxylate²², la 8-hydroxy-quinoléine à bras pendants¹³ et la 6-carboxy-2,2'-bipyridine²³.

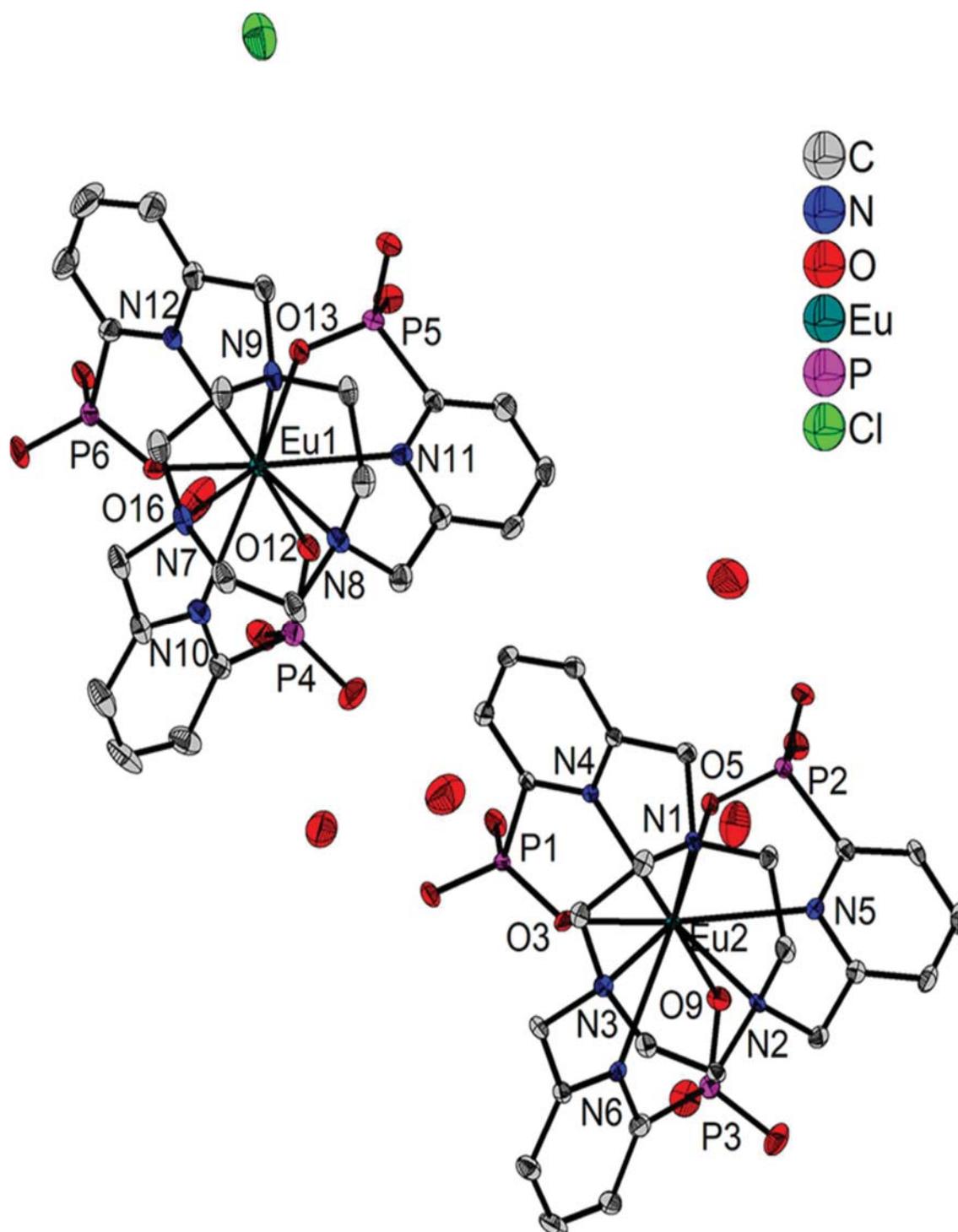


Figure IV.35 : ORTEP des complexes [Eu-L], [Eu-L] Cl à ellipsoïdes thermiques avec une probabilité de 50%

Les paramètres, les distances et les angles sélectionnés sont présentés dans (*tableau IV.7*), le reste des paramètres est en annexe (*tableau IV.11*)

Tableau IV.7 : Données cristallographiques pour les structures de [Eu-L], [Eu-L] Cl.

([Eu-L], [Eu-L] Cl, 9H₂O)₂	
Formula	C ₉₆ H ₁₅₈ Cl ₂ Eu ₄ N ₂₄ O ₅₄ P ₁₂
Molecular weight (g.mol⁻¹)	3562.83
Temperature (K)	150 K
Crystal size (mm)	0.11 × 0.03 × 0.01
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /a
Unit-cell dim. (Å,°)	<i>a</i> = 17.4890(13)
	<i>b</i> = 20.8449(14)
	<i>c</i> = 19.4669(15)
	<i>β</i> = 8.241(3)
Volume (Å³); Z	6658.5(9); 2
Density (calc.) (g.cm⁻³)	1.777
Abs. coeff. (mm⁻¹)	2.142
F(000)	3600
θ_{max}	27.45
Reflections collected	57968
Independent reflections	15258
Parameters	923
R1, wR2 (I>2σ(I))	0.0464, 0.94
R1, wR2 (all data)	0.0683, 0.1222

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé une nouvelle famille de complexes isolés monométalliques avec des ions Eu^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} et Lu^{3+} . Ces derniers ont ensuite été caractérisés par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse ESI. Nous avons pu démontrer avec le ligand L que le groupement aminophosphonate était particulièrement efficace pour la coordination des lanthanides à travers la détermination d'une constante de stabilité. Nous avons également rapporté que les complexes sont très stables dans l'eau et présentent des propriétés luminescentes, en raison d'une sensibilisation efficace des ions Eu^{3+} , Tb^{3+} et Yb^{3+} par l'antenne pyridinephosphonate. Les propriétés de luminescence du complexe Yb^{3+} dans D_2O ($\tau=10,2 \mu\text{s}$ et $\phi=0,42\%$) se sont avérées performantes. De plus, en utilisant une combinaison de spectrométrie d'absorption UV-Vis, spectrofluorimétrie, RMN ^1H et ^{31}P , DOSY, spectrométrie de masse ESI et diffraction rayons X, nous avons démontré que ce ligand L nonadentate identifié est un bon élément constitutif pour la formation de complexes mononucléaires hautement stables (LnL) et polynucléaires assez stables ($[\text{LnL}]_2\text{Ln}_x$] stœchiométrie ($x=1$ et $x=2$).

Références bibliographiques

- [1] Beeby, A.; Parker, D.; Williams, J. A. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1996) 1565.
- [2] Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048.
- [3] N. M. Shavaleev, G. Accorsi, D. Virgili, Z. R. Bell, T. Lazarides, G. Calogero, N. Armaroli, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 61.
- [4] D. Imbert, M. Cantuel, J. C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15698
- [5] Comby, S.; Bünzli, J.-C. Chapter 235 *Phys. Chem. Rare Earths* 37 (2007) 217
- [6] Longworth, L. G. The mutual diffusion of light and heavy water. *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1914.
- [7] Bui, A. T.; Beyler, M.; Grichine, A.; Duperray, A.; Mulatier, J.-C.; Guyot, Y.; Andraud, C.; Tripier, R.; Brasselet, S.; Maury, O. *Chem. Commun.* 53 (2017) 6005.
- [8] D'Aléo, A.; Bourdolle, A.; Brustlein, S.; Fauquier, T.; Grichine, A.; Duperray, A.; Baldeck, P. L.; Andraud, C.; Brasselet, S.; Maury, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* 51 (2012) 6622.
- [9] Moore, E. G.; Xu, J.; Dodani, S. C.; Jocher, C. J.; D'Aléo, A.; Seitz, M.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4156.
- [10] Comby, S.; Imbert, D.; Vandevyver, C.; Bünzli, J.-C. G. *Chem. - Eur. J.* 13 (2007) 936.
- [11] Werts, M. H. V.; Woudenberg, R. H.; Emmerink, P. G.; van Gassel, R.; Hofstraat, J. W.; Verhoeven, J. W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 4542.
- [12] Zhang, T.; Zhu, X.; Cheng, C. C. W.; Kwok, W.-M.; Tam, H.-L.; Hao, J.; Kwong, D. W. J.; Wong, W.-K.; Wong, K.-L. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 20120.
- [13] Nonat, A.; Imbert, D.; Pécaut, J.; Giraud, M.; Mazzanti, M. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4207.
- [14] Souri, N.; Tian, P.; Platas-Iglesias, C.; Wong, K.-L.; Nonat, A.; Charbonnière, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 1456.
- [15] Hu, J.-Y.; Ning, Y.; Meng, Y.-S.; Zhang, J.; Wu, Z.-Y.; Gao, S.; Zhang, J.-L. *Chem. Sci.* 8 (2017) 2702.
- [16] Doffek, C.; Seitz, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 54 (2015) 9719.
- [17] Ning, Y.; Liu, Y.-W.; Meng, Y.-S.; Zhang, J.-L. *Inorg. Chem.* 57 (2018) 1332.
- [18] Beeby, A.; Clarkson, I. M.; Dickins, R. S.; Faulkner, S.; Parker, D.; Royle, L.; de Sousa, A. S.; Williams, J. A. G.; Woods, M. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1999) 493.

- [19] Regueiro-Figueroa, M.; Bensenane, B.; Ruscsák, E.; Esteban- Gómez, D.; Charbonnière, L. J.; Tiresó, G.; Tóth, I.; de Blas, A.; Rodríguez-Blas, T.; Platas-Iglesias, C. *Inorg. Chem.* 50 (2011) 4125.
- [20] Guanci, C.; Giovenzana, G.; Lattuada, L.; Platas-Iglesias, C.; Charbonnière, L. J. *AMPED: A Dalton Trans.* 44 (2015) 7654.
- [21] Walton, J. W.; Carr, R.; Evans, N. H.; Funk, A. M.; Kenwright, A. M.; Parker, D.; Yufit, D. S.; Botta, M.; De Pinto, S.; Wong, K.-L. *Inorg. Chem.* 51 (2012) 8042.
- [22] Nocton, G.; Nonat, A.; Gateau, C.; Mazzanti, M. *Helv. Chim. Acta* 92 (2009) 2257.
- [23] Charbonnière, L.; Ziessel, R.; Guardigli, M.; Roda, A.; Sabbatini, N.; Cesario, M. J. *Am. Chem. Soc.* 123 (2001), (10) 2436.

CHAPITRE V

Application électrochimique

V. Inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl (1M) par le ligand L

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans ou avec addition de composé organique va être évalué en utilisant différentes techniques, la mesure de perte de masse (gravimétrie), l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et le diagramme d'impédance de type Nyquist. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM) et enfin nous avons mis en évidence l'existence de corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur testé et son activité inhibitrice.

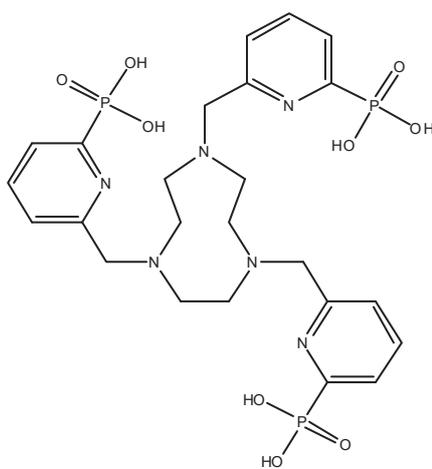


Schéma V.1 : Structure de l'inhibiteur L.

V.1. Etude gravimétrique

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple.

Le **tableau V.1** regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice (EI(%)) calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du ligand L en milieu HCl 1M à 25°C.

L'observation du **tableau V.1** permet de remarquer que, d'une part, la vitesse de corrosion diminue et que d'autre part, l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur L, et atteint une valeur maximale de 41% en présence de L à $7,5 \cdot 10^{-5}$ M. Cette dernière peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier¹.

Tableau V.1: Paramètres de corrosion obtenus par la méthode gravimétrique de l'acier XC48 dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de L à 25°C, S=3.14 cm² et t= 1h

Concentration (mM)	Δm (mg)	A (mg/cm ² h)	Θ	EI (%)
Blanc	476.3	151.68	--	--
0.010	368.5	117.35	0.226	22.60
0.025	345.6	110.06	0.274	27.40
0.050	325.1	103.53	0.317	31.70
0.075	282.2	89.87	0.407	40.70

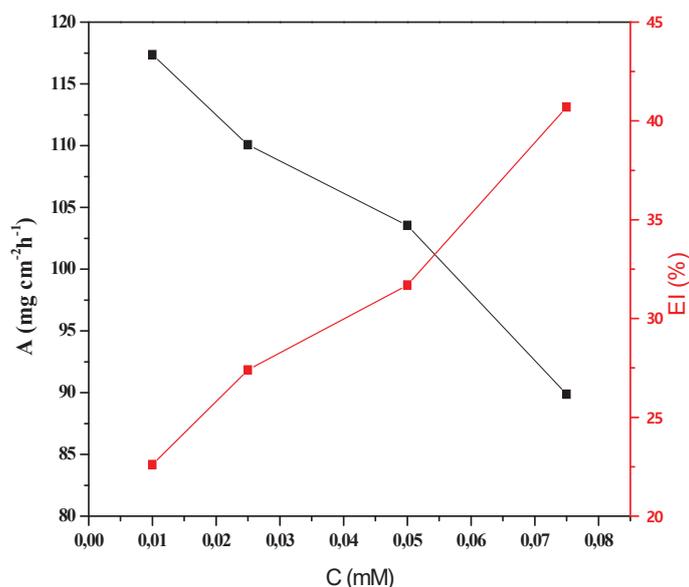


Figure V.1 : Variation de la vitesse de corrosion et évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier XC48 en fonction de la concentration en milieu acide HCl 1M à 25 °C.

V.2. Courbes de polarisation

La **figure V.2** représente, la courbe de polarisation en absence et en présence de ligand L, à différentes concentrations en milieu HCl à 25°C. Des résultats obtenus, on observe que l'addition du composé L se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

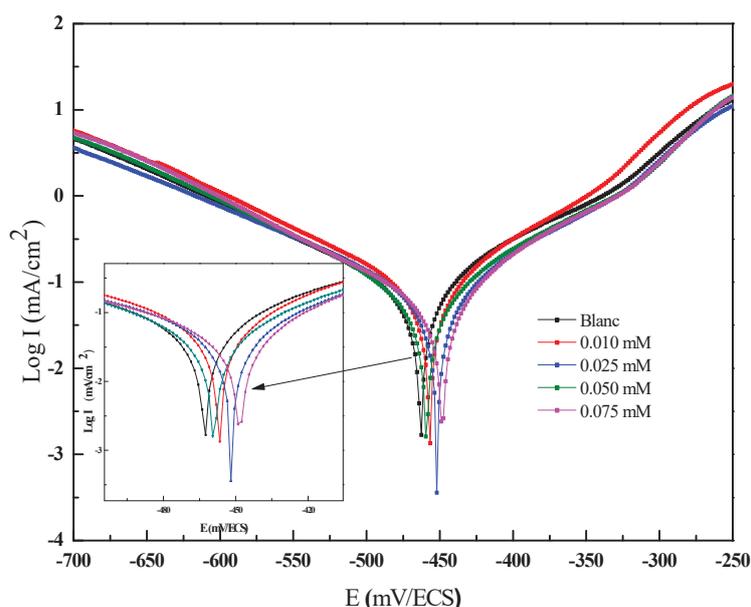
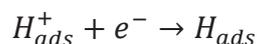


Figure V.2 : Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de **L** à 25°C avec $v=2$ mV/s.

La courbe montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur qui en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel correspondant à la dissolution du métal (*fer de l'acier*) décrite par la réaction d'oxydation $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ainsi que la diminution du courant cathodique correspondant à la réaction de réduction du dégagement d'hydrogène $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

Généralement, cette réaction d'inhibition nécessite deux étapes successives².

*La première réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer):



*La seconde étape pourrait être

-Soit purement chimique: $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$ (Réaction de Tafel)

-Soit électrochimique: $H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$ (Réaction d'Heyrovski)

Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droites de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

Le **tableau V.2** regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir de la courbe de polarisation précédemment obtenue tels que, le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (B_c

et Ba) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion EI (%) et le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de ligand L en milieu HCl 1M à 25°C.

L'efficacité inhibitrice (EI%) et le taux de recouvrement (θ) sont définies par les équations (1) et (2) ^{3,4}.

$$EI(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \quad (2)$$

Où I_{corr} et $I_{\text{corr(inh)}}$ correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion de l'acier en absence et en présence d'inhibiteur déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide.

Tableau V.2: Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand L à 25°C.

Concentration (mM)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)	θ
Blanc	463	150.5	119.1	0.090	246.6	--	--
0.010	458	129.3	104.2	0.074	287.2	17.77	0.17
0.025	454	114.4	139.6	0.067	319.5	25.55	0.25
0.050	451	123.2	102.2	0.062	328.4	31.11	0.31
0.075	446	102.6	112.5	0.044	338.1	51.11	0.51

D'après ces résultats, on peut conclure que :

*Dans le domaine cathodique, l'ajout du composé L en milieu corrosif se traduit par une légère modification des pentes de Tafel cathodique (B_c), montrant que la réaction de réduction des protons H^+ à la surface de l'acier XC48 n'est pas modifiée par l'addition des inhibiteurs et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure⁵⁻⁸. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage par ses sites actifs⁸.

*Dans le domaine anodique pour des potentiels supérieurs à -250 mV/Ecs, le potentiel de désorption, (*appelé aussi potentiel de non polarisabilité ou potentiel of unpolarizability par Heusler et Cartledge ou par Bartos et Hackerman*) ⁹⁻¹¹, est dépassé et l'inhibiteur n'a

pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques; la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout dans la région des surtensions élevées. Ce comportement a été largement documenté dans le cas de l'acier dans des solutions d'acide chlorhydrique ¹⁰⁻¹¹. Toutefois, même si l'inhibiteur se résorbe de la surface métallique, il inhibe la corrosion puisque les densités de courant anodique restent légèrement inférieures à celles du blanc. Ce qui indique clairement que l'adsorption et la désorption du ligand **L** dépendent du potentiel d'électrode.

*Le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbée à la surface de l'électrode ¹²⁻¹⁶. Notons également que les valeurs du potentiel de désorption sont pratiquement constantes (autour de -330 mV/ECS) pour les différentes concentrations étudiées, cela permet de suggérer que les valeurs du potentiel de désorption sont légèrement affectées par le recouvrement des molécules de l'inhibiteur⁷.

*De manière générale, nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration en inhibiteur, la différence de potentiel de corrosion est inférieure à 85 mV ¹⁷⁻¹⁸ et que les deux courants partiels anodique et cathodique sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte d'inhibiteur et montrent clairement que l'inhibiteur **L** réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H^+ .

L'efficacité inhibitrice EI(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre respectivement une valeur maximale de $51,11\%$ (pour 1 heure de trompage). Ce résultat est en bon accord avec ceux déterminés à partir des mesures de perte de poids pour 10 heures.

V.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier de déterminer le mode d'action du ligand **L**. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur l'acier XC48 en milieu HCl 1M. Le diagramme de Nyquist de l'acier immergé dans la solution d'acide avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteur (*ligand L*) est représenté par la (**figure V.3**).

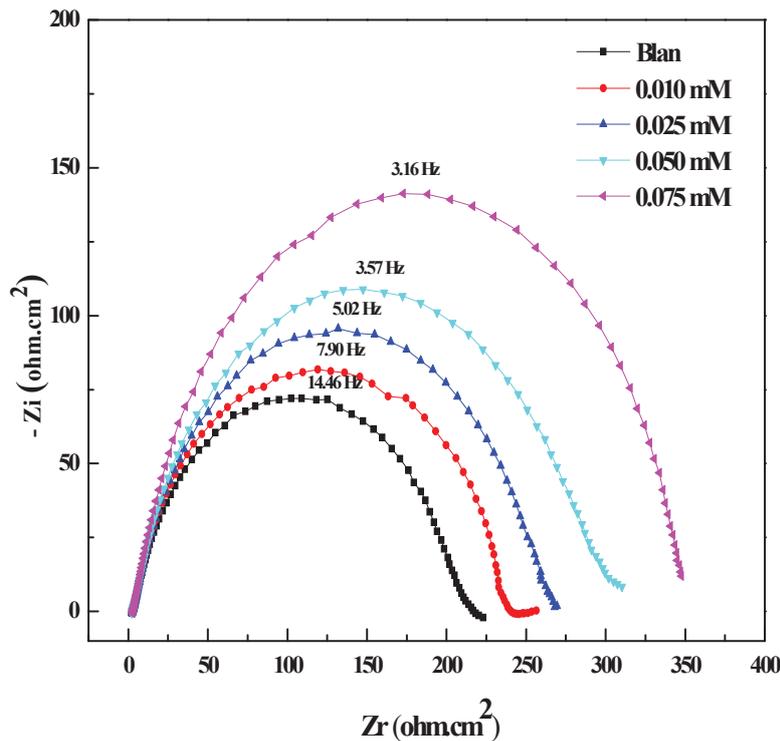


Figure V.3 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteur L à 25°C.

Le diagramme d'impédance obtenu est constitué d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale¹⁹⁻²⁰, généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses²¹⁻²². Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière²³⁻²⁴.

L'efficacité inhibitrice EI(%) de corrosion est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) selon la relation suivante:

$$EI(\%) = \frac{R_{cto}^{-1} - R_{ct}^{-1}}{R_{cto}^{-1}} \times 100 \quad (3)$$

où $R_{cto}^{-1} < R_{ct}^{-1}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion ; avant et après addition d'inhibiteur. Lors de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M, les valeurs des paramètres électrochimiques et celle de l'efficacité inhibitrice (EI(%)) obtenues par S.I.E pour différentes concentrations de ligand sont regroupées dans le **tableau V.3**.

Tableau V.3 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier XC48 dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand L à 25°C.

Concentration (mM)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	EI (%)
Blanc	2.54	196.4	293.2	--
0.010	2.63	244.5	172.0	19.67
0.025	3.02	256.1	153.5	23.31
0.050	2.68	264.6	151.5	25.77
0.075	3.10	283.3	95.4	30.67

Les valeurs de la résistance de transfert R_{ct} deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de ligand. La diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption de molécules organiques à la surface de l'acier formant une couche protectrice. La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur de l'inhibiteur adsorbé à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion ²⁵⁻²⁷. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression du modèle d'Helmutz ²⁸⁻²⁹.

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^0 \varepsilon}{d} S \quad (4) \quad \text{où :}$$

d : Epaisseur du dépôt.

S : Surface de l'électrode.

ε^0 : Permittivité du vide.

ε : Constante diélectrique.

En solution acide, les composés contenant des atomes d'azote tels que, les triazoles, peuvent exister sous forme protonée. Ces espèces protonées peuvent s'adsorber sur les sites cathodiques de la surface d'acier en diminuant le dégagement d'hydrogène. Ces molécules sont aussi capables de s'adsorber sur un des sites anodiques en présence des groupements électro-donneurs comme les hétéroatomes (N, S et O) et les motifs aromatiques (*phényle*) ce qui permet de diminuer la dissolution anodique de l'acier.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction des concentrations du composé **L** en milieu HCl 1M est illustrée par la (figure V.4).

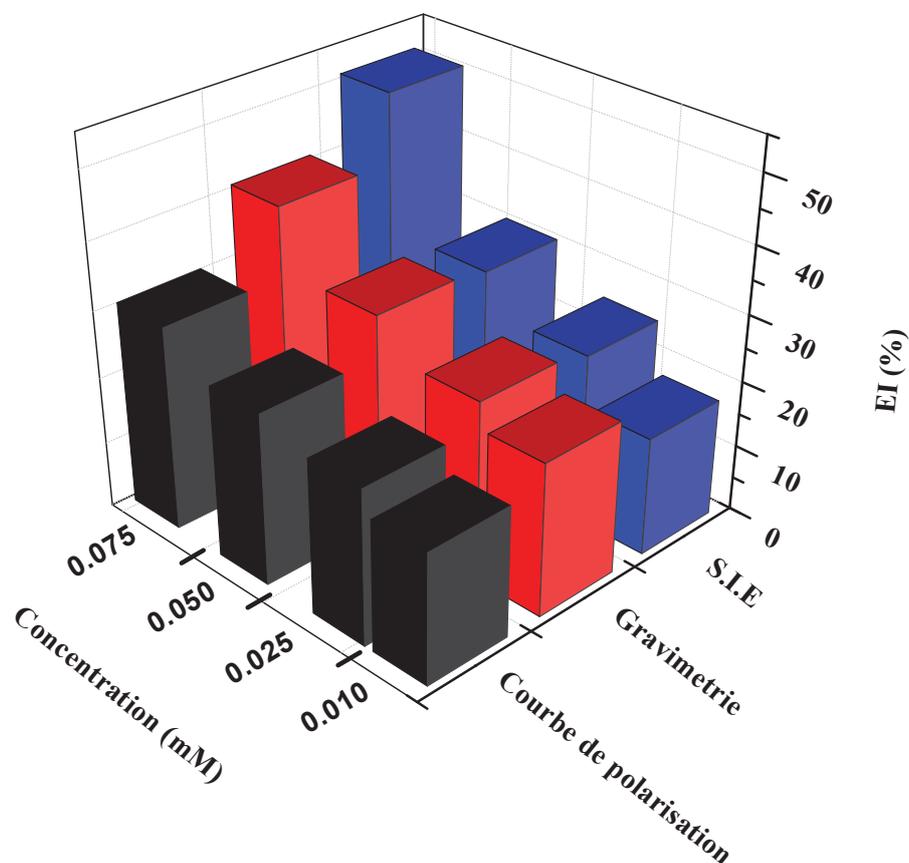


Figure V.4 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction des concentrations de **L** (dans HCl 1M) obtenues par les trois méthodes d'étude.

V.4. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

L'étude de l'évolution de la vitesse de corrosion et celle du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion à 25°C dans le milieu agressif HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteurs, permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité du film ainsi formé lors du phénomène d'inhibition. Le **tableau V.4** regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (A) de l'acier dans HCl 1M et l'efficacité inhibitrice EI(%) à différents temps d'immersion du **L** ; calculées par gravimétrie.

Tableau V.4 : Paramètres de corrosion de l'acier XC48 obtenus par gravimétrie dans HCl 1M, pour différents temps d'immersion à 25° en absence et en présence d'inhibiteur L, S=3.14 cm².

Concentration / temps (mM)	Δm (mg)	A (mg/cm ² h)	Θ	EI (%)
Blanc	476.3	15.16	--	--
0.010	288.1	9.17	0.40	40
0.025 10 Heures	240.7	7.66	0.48	48
0.050	190.6	6.07	0.60	60
0.075	150.2	4.78	0.68	68
Blanc	476.3	7.58	--	--
0.010	252.8	4.03	0.47	47
0.025 20 Heures	211.3	3.36	0.55	55
0.050	145.2	2.31	0.70	70
0.075	101.5	1.62	0.78	78
Blanc	476.3	5.04	--	--
0.010	232.5	2.46	0.51	51
0.025 30 Heures	190.8	2.01	0.60	60
0.050	120.5	1.27	0.75	75
0.075	082.6	0.87	0.83	83
Blanc	476.3	3.792	--	--
0.010	220.0	1.751	0.54	54
0.025 40 Heures	157.1	1.250	0.67	67
0.050	095.1	0.757	0.80	80
0.075	051.9	0.413	0.90	90

La vitesse de corrosion de l'acier XC48 et l'efficacité inhibitrice du composé L varient avec le temps d'immersion. Ces résultats sont représentés par un histogramme voir **figure V.5**.

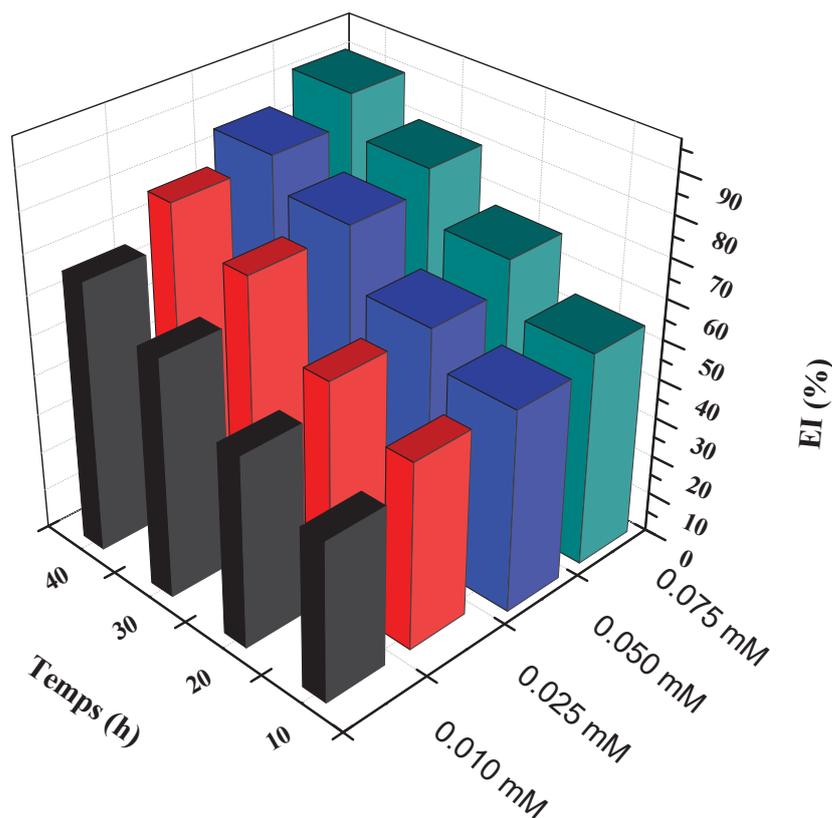


Figure V.5: Variation de l'efficacité inhibitrice L en fonction de ses concentrations dans HCl 1M obtenue pour différents temps.

V.5. Microscopie à force atomique A.F.M

La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de l'acier XC48 a été réalisée par microscopie à force atomique.

Les images **3D** et **2D** tridimensionnelles de la surface de l'acier XC48 en absence et en présence d'inhibiteur pendant 40h, sont représentés dans les **figures V.6** et **V.7**. La rugosité calculée est donnée dans le **tableau V.5**.

L'image de la surface de l'acier nu immergé dans HCl 1M, montre clairement que ce dernier est attaqué et qu'il subit une corrosion en absence d'inhibiteur, alors qu'en sa présence, la surface du métal est nettement protégée.

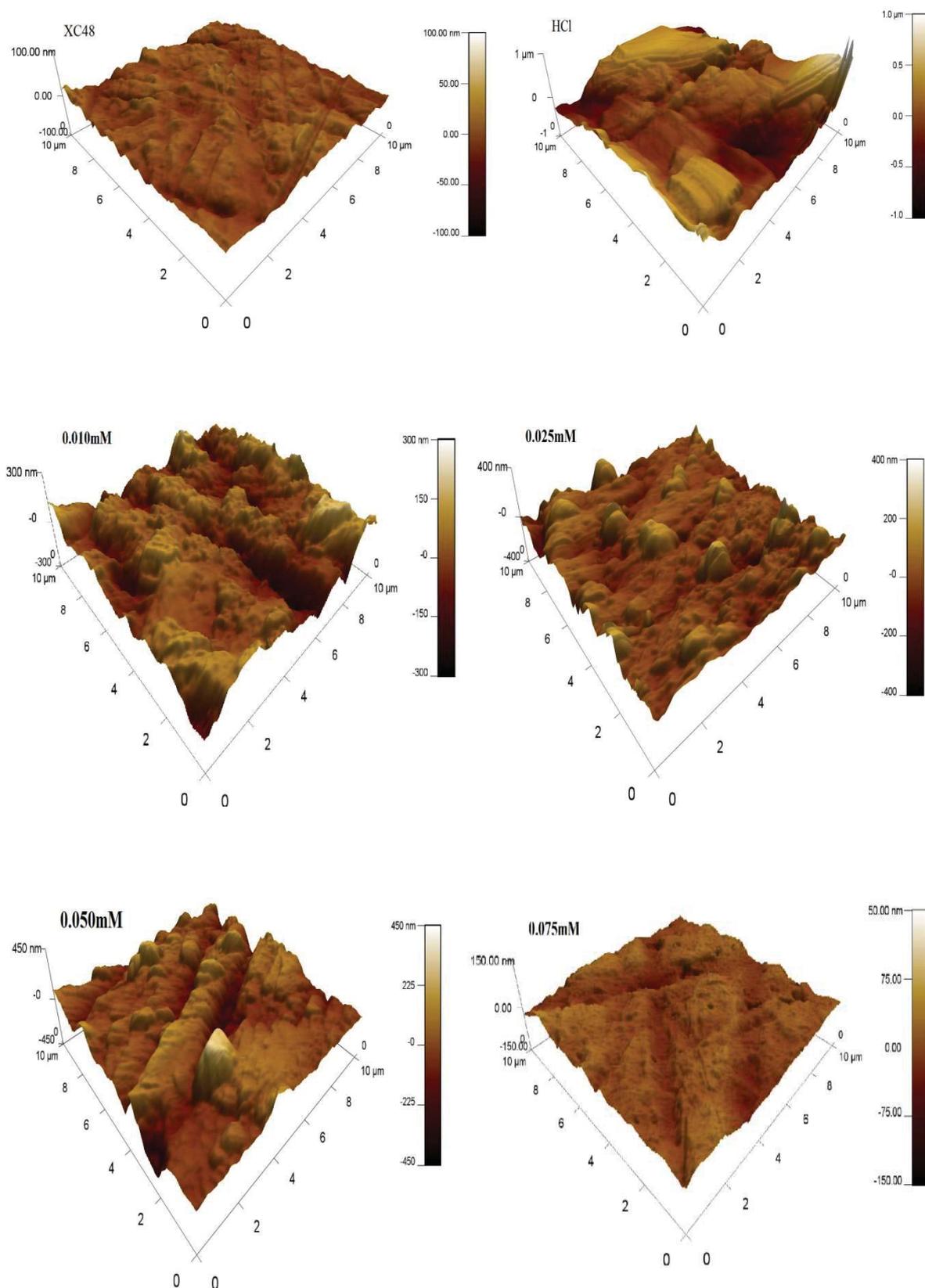


Figure V.6 : Image AFM en 3D de la surface de l'acier XC48 après 40h d'immersion dans HCl en absence et en présence d'inhibiteur L à différentes concentrations.

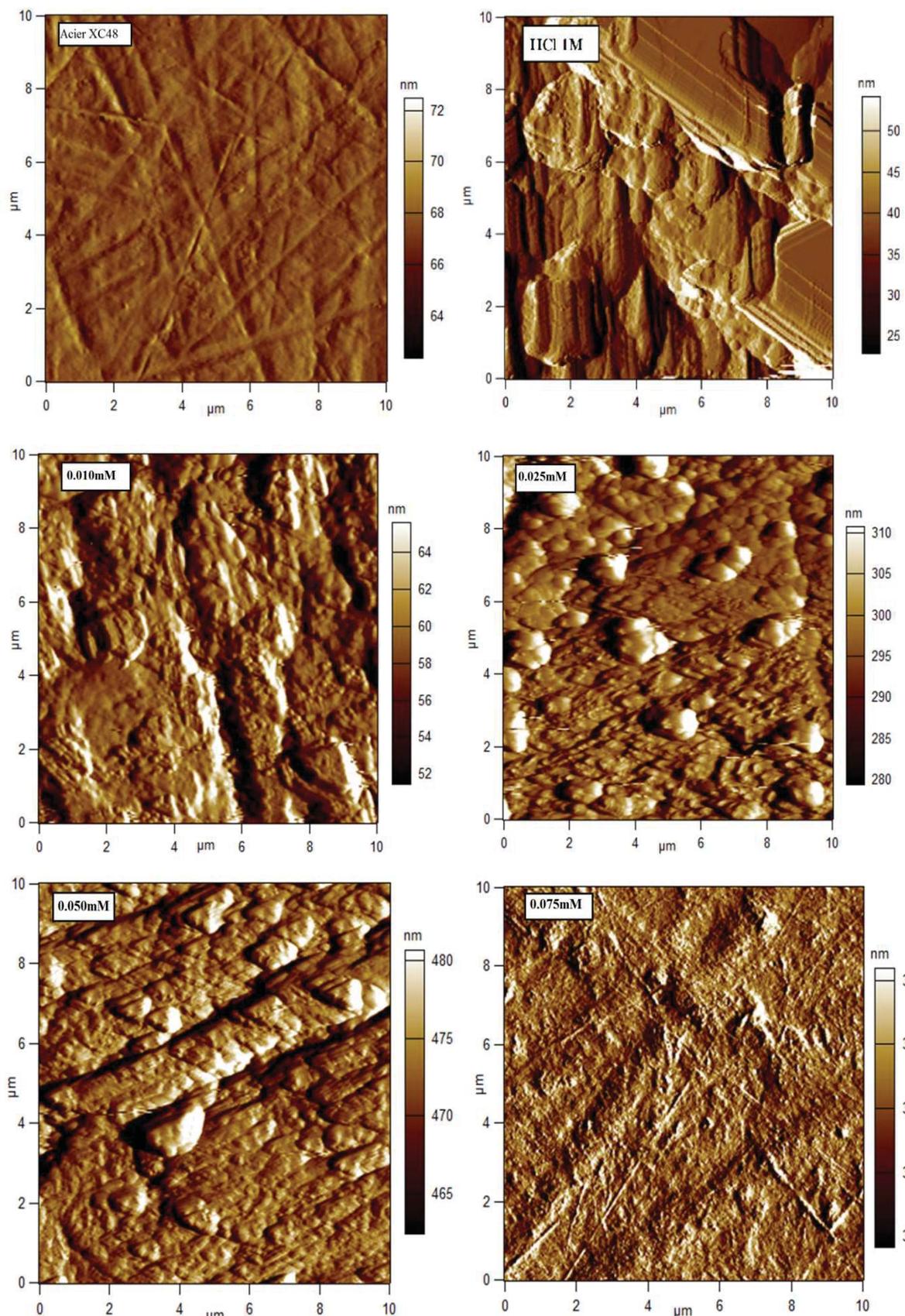


Figure V.7 : Image AFM en 2D de la surface de l'acier XC48 après 40h d'immersion dans HCl en absence et en présence d'inhibiteur L à différentes concentrations.

Les valeurs de la rugosité sont regroupées dans le **tableau V.5**. Ce dernier montre que la valeur de la rugosité calculée de l'acier XC48 en milieu HCl (1M) sans inhibiteur (187,456 nm) était supérieure à celle de l'acier seul (7,310 nm). Ceci confirme l'attaque de l'acide sur la surface d'acier. En présence d'inhibiteur la rugosité a été réduite à 47,051 nm pour une concentration optimale de 0,075 mM. Cette observation indique que les molécules d'inhibiteur ont été adsorbées sur la surface de l'acier XC48 et ont réduit la vitesse de corrosion du métal.

Tableau V.5: Paramètres de rugosité de l'acier XC48 obtenus par l'AFM dans HCl 1M, en absence et en présence d'inhibiteur L.

Paramètre de l'AFM	Acier XC48 nu	Acier XC48 + HCl (1M)	Acier XC48 + HCl (1M) + Inhibiteur (mM)			
			10,010	0,025	0,050	0.075
Rugosité (nm)	7,310	187,456	81,069	66,661	59,209	47,051

Conclusion

La détermination de l'efficacité de ce nouveau inhibiteur organique sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M a été effectuée par des méthodes gravimétriques et électrochimiques à la fois stationnaires (courbes de polarisation potentiostatique) et transitoires (mesures de l'impédance électrochimique). L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie à force atomique (AFM). L'étude menée sur un ligand **L** de la famille des pyridinephosphonates, a montré qu'il est un inhibiteur efficace dans la corrosion de l'acier en milieu acide. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration, elle dépend du potentiel de l'électrode. La réaction de réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure et l'ajout de l'inhibiteur influe très peu sur le mécanisme de réduction des protons. L'effet du temps d'immersion a également été réalisé.

Cette étude a été effectuée pour toutes les concentrations et a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée à la surface métallique. L'observation de la surface de l'acier par AFM a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion.

Références bibliographiques

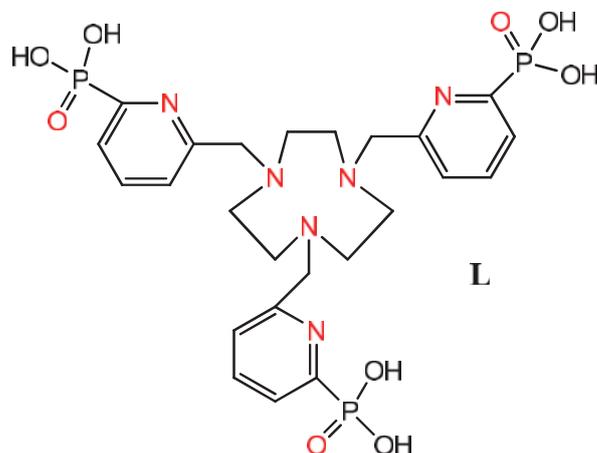
- [1] I.B.Obot, N.O.Obi-Egbedi, *Curr. Appl. Phys.* 11(2011) 382.
- [2] A.Benyachi, M.Roch, J.Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et technique* 76(1988) 36.
- [3] Z. Tao, S. Zhang, Li.W.Houib, *Corro. Sci* 51(2009) 2588.
- [4] M.Tourabi, K.Nohair, M.Traisnel, J.Jama, F.Bentiss, *Corro. Sci.*75 (2013) 123.
- [5] F. Xu, J. Duan, S. Zhang, B. Hou, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4072.
- [6] A. Silva, E. D'Elia, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788.
- [7] R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı, M. Erbil, *Colloid. Surf. A* 312 (2008) 7.
- [8] H. Hassan, E. Abdelghani, M. Amina, *Electroch. Acta*, 52 (2007) 63596.
- [9] F. Bentiss, M. Bouaniss, B. Mernari et al, *J. Applied Electrochem.* 32 (2002) 671.
- [10] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3428.
- [11] D. Mac Farlane, S. Smedley, *J. Electrochem. Soc.*133 (1986) 2240.
- [12] Y. Feng, K. Siow, W. Teo, A. Hsieh, *Corros. Sci.* 41 (1999) 829.
- [13] Q. Qu, Z. Hao, L. Li, W. Bai, Y. Liu, Z. Ding, *Corros. Sci.* 51 (2009) 569.
- [14] W. Lorentz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 31 (1986) 467.
- [15] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, *Mater. Chem. Phys.*119 (2010) 330.
- [16] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corros. Sci.* 61 (2012) 1.
- [17] N. Negma, N. Kandile, E. Badr, M. Mohammed, *Corros. Sci.* 65 (2012) 94.
- [18] Q. Zhang, Y. Hua, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1881.
- [19] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, *Corros. Sci.* 42 (2000) 929.
- [20] M. El Achouri, S. Kertit, H.Goultaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 267.
- [21] M. Hegazy, A. Badawi, S. Abd El Rehim, W. Kamel, *Corros. Sci.* 69 (2013) 110.
- [22] M. Motamedi, A. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, *Corros. Sci.* 70 (2013) 46.
- [23] [31] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352.
- [24] K. Benchekroun, F. Dalard, J. Rameau, *New J. Chem.* 26 (2002) 946.
- [25] M. Moradi, J. Duan, X. Du, *Corros. Sci.* 69 (2013) 338.
- [26] S. Deng, X. Li, X. Xie, *Corros. Sci.* 80 (2014) 276.

- [27] E. Cafferty, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 146.
- [28] A. Fouda, A. Eldesoky, A. El-Sonbati, S. Salam, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1867.
- [29] A. Fouda, F. El-TaibHeakal, M. Radwan, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 391.

**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

Conclusion générale et perspectives

Le ligand **L** synthétisé et dont le cycle est le 1,4,7- triazacyclononane substitué par 3 unités acide pyridine-2-phosphonique et caractérisé par les techniques RMN ^1H ; ^{13}C ; ^{31}P ; SM et A.E permet de collecter les photons incidents et de transférer cette énergie lumineuse à l'ion lanthanide.



* Le ligand **L** forme des complexes polynucléaires avec les ions Ln^{3+} et de ce point de vue, il est particulièrement intéressant pour une application en Up-conversion. La complexation du ligand avec les ions lanthanides (Eu, Tb, Yb et Lu) se révèle être rapide du point de vue cinétique pour un $\text{pH} > 5$ et les complexes formés sont thermodynamiquement stables. De plus, de tels complexes se sont avérés très stables dans l'eau et présentent des propriétés luminescentes.

Il y a suffisamment de sites de coordination sur le ligand **L** ($\text{NC}=9$) permettant de saturer la sphère de coordination de l'ion lanthanide et ainsi, toutes les molécules d'eau liées aux lanthanides sont responsables de la désactivation non radiative.

* Les complexes mononucléaires avec les lanthanides ont été synthétisés et par ailleurs caractérisés par spectroscopie d'absorption et d'émission, par RMN ^1H et ^{31}P et par spectrométrie de masse grâce aux différents outils de caractérisation mis à disposition. La stœchiométrie des espèces formées (M_xL_y) a pu être déterminée et l'espèce (**1:1**) caractérisée par une forte luminescence a été identifiée lors de tous les titrages réalisés.

* De plus, nous avons démontré que ce ligand est un bon élément constitutif de la formation des complexes polynucléaires hautement stables de type $[(\text{LnL})_2 \text{Ln}_x]$ de stœchiométrie ($x = 1$

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

et $x = 2$). Les titrages RMN du proton, du phosphore ont été réalisés pour les complexes de **Eu**, **Yb** et **Lu** en plus de l'expérience DOSY pour celui du **Lu**, ont été déterminants dans l'identification de l'espèce (**3:2**).

* La structure du complexe d'**Eu** calculée par l'ORTEP confirme que le métal se situe bien à l'intérieur de la molécule.

*Les études des propriétés de luminescence du complexe d'**Yb** obtenues par voie directe dans le D_2O ($\tau_{D_2O} = 10.2\mu s$ et $\phi_{D_2O} = 0.42\%$) sont accompagnées d'une bonne stabilité en milieu aqueux autorisant l'utilisation de tels complexes dans différentes applications telles que biologique, imagerie optique et sondes chimiques luminescentes et en biomédical comme dans les tests immunologiques et comme agents de contraste pour l'IRM.

* L'évaluation de l'activité anti-oxydante consiste à l'utilisation du test DPPH, qui est basée sur la réduction du radical libre 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle **DPPH** (*cette méthode est indépendante de la polarité du substrat*). Les résultats obtenus montrent que le composé actif **L** a été capable de réduire le radical libre, même à de faibles concentrations, ce qui prouve que notre ligand **L** a relativement un bon pouvoir antioxydant.

*Lors de notre étude électrochimique, il a été constaté que le ligand synthétisé **L** (*pyridine-phosphonaté*) est un excellent inhibiteur pour l'acier **XC48** en milieu chlorhydrique, et ce même à très faible concentration. L'action inhibitrice de cet élément dépend de sa concentration et de son temps d'immersion. L'évaluation du pouvoir de l'efficacité inhibitrice est de l'ordre de **90 %** pour la concentration $7,5 \cdot 10^{-5}$ M à $t = 40$ h dans HCl 1M.

*L'observation de la surface de l'acier par microscopie à force atomique AFM a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion.

*En **perspectives** de ce travail, il serait intéressant d'exploiter les résultats en cours actuellement de nos études potentiométriques et Up-conversion, afin de déterminer les constantes de protonation du ligand **L** et des complexes mono- et polynucléaires protonés.

*D'après nos prévisions, on s'attend aussi que la complexation du gadolinium Gd^{3+} par notre ligand **L** (*chélate organique*) permettra d'éviter encore mieux toute toxicité et de garantir l'excrétion rapide de l'agent paramagnétique de l'organisme.

ANNEXES

1. Complexes isolés M:L de stœchiométrie 1:1

1.1. Europium

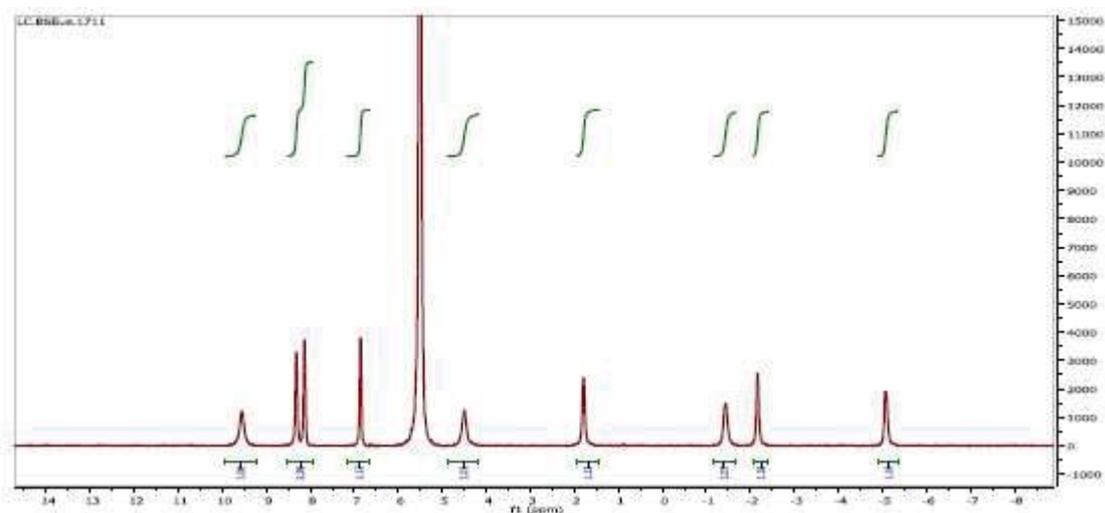


Figure IV.36: Spectre RMN ^1H du complexe isolé Eu : L (1:1), (D_2O ; pD=7 ; 400 MHz)

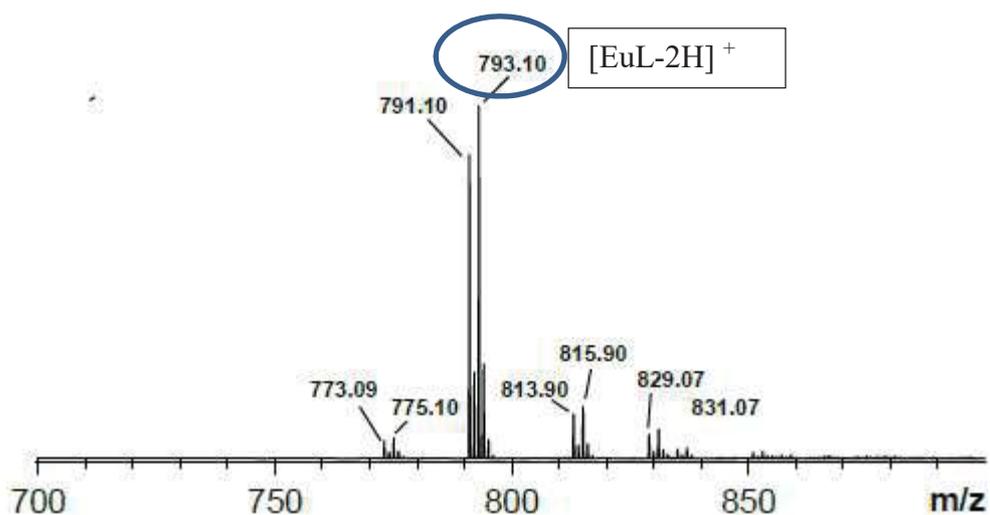


Figure IV.37 : Spectre de masse (ESI^+ -MS) du complexe isolé Eu:L (1:1) avec $[\text{EuL-2H}]^+$ ($m/z=793.10$).

I.2.1. Analyse élémentaire du complexe Eu-L

Tableau IV.8: Analyse élémentaire du complexe isolé Eu-L

Composé	Nom	C %	H %	N %
Eu-L	Moyenne mesurée	31,67	3,54	8,21
	Valeur calculée	31,83	3,53	7,95
	MW (g/mol)	1056,50		
	Formule	$(\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_9\text{P}_3\text{Eu}) + 2\text{TFA} + 2(\text{H}_2\text{O})$		

1.2. Lutécium

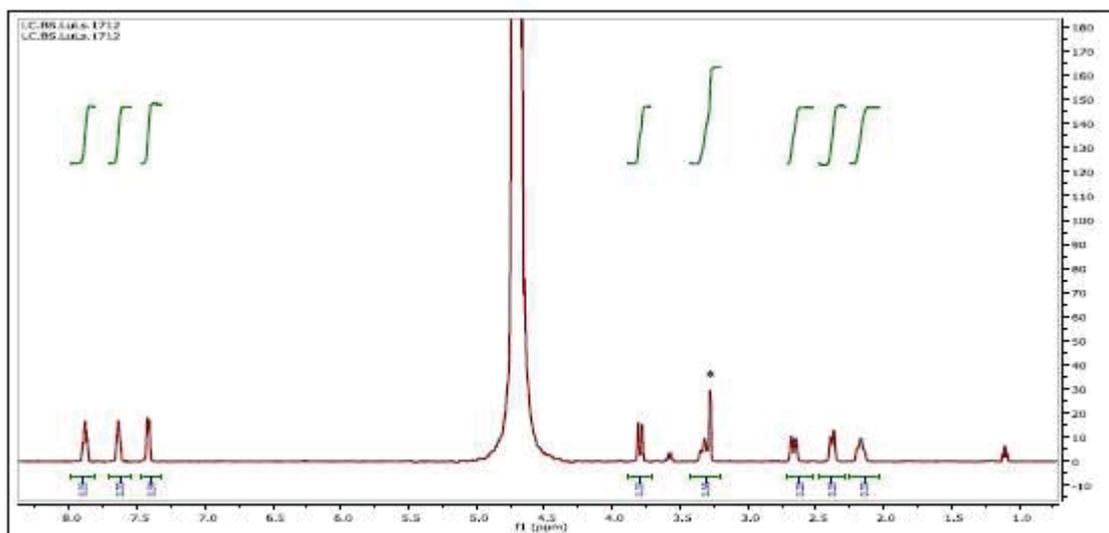


Figure IV.38: Spectre RMN ^1H du complexe isolé Lu : L (1:1), (D_2O ; pD7 ; 400 MHz)

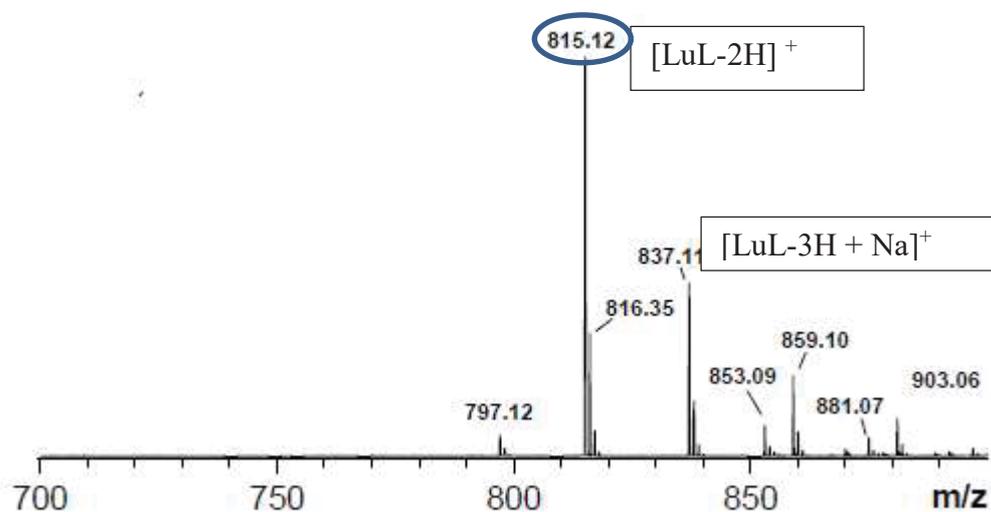


Figure IV.39 : Spectre de masse ($\text{ESI}^+\text{-MS}$) du complexe isolé Lu:L (1:1) avec $[\text{LuL-2H}]^+$, ($m/z = 815.1$) et $[\text{LuL-3H+Na}]^+$ ($m/z = 837.1$).

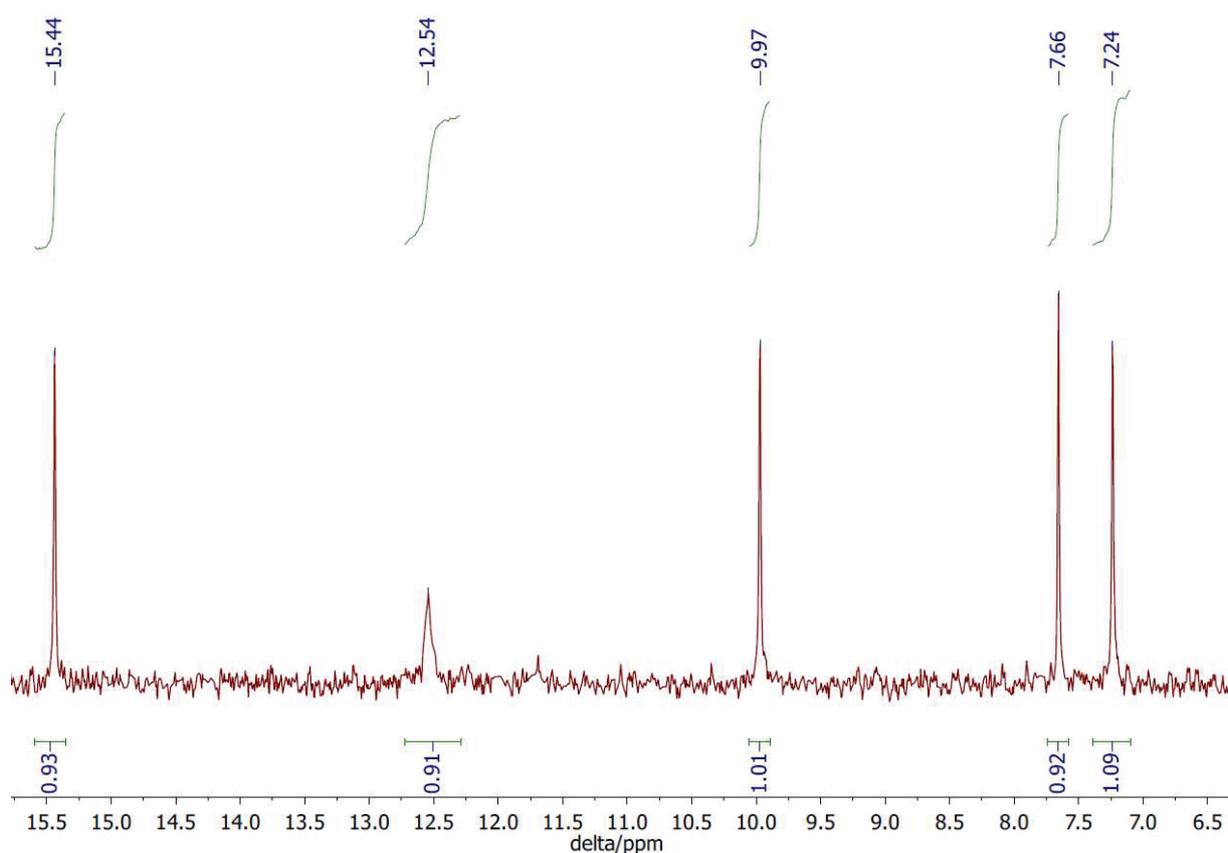


Figure IV.40: Spectre RMN ^{31}P du complexe du L par Lu à 1,6 eq dans (D_2O , pD=7, 162 MHz)

Tableau IV.9: Analyse élémentaire du complexe isolé Lu-L

Composé	Nom	C %	H %	N %
Lu-L	Moyenne mesurée	22,04	3,05	6,32
	Valeur calculée	22,23	3,03	6,48
	MW (g/mol)	1296,59		
	Formule	$(\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_9\text{P}_3\text{Lu}) + 7(\text{NaCl}) + 4(\text{H}_2\text{O})$		

1.3. Ytterbium

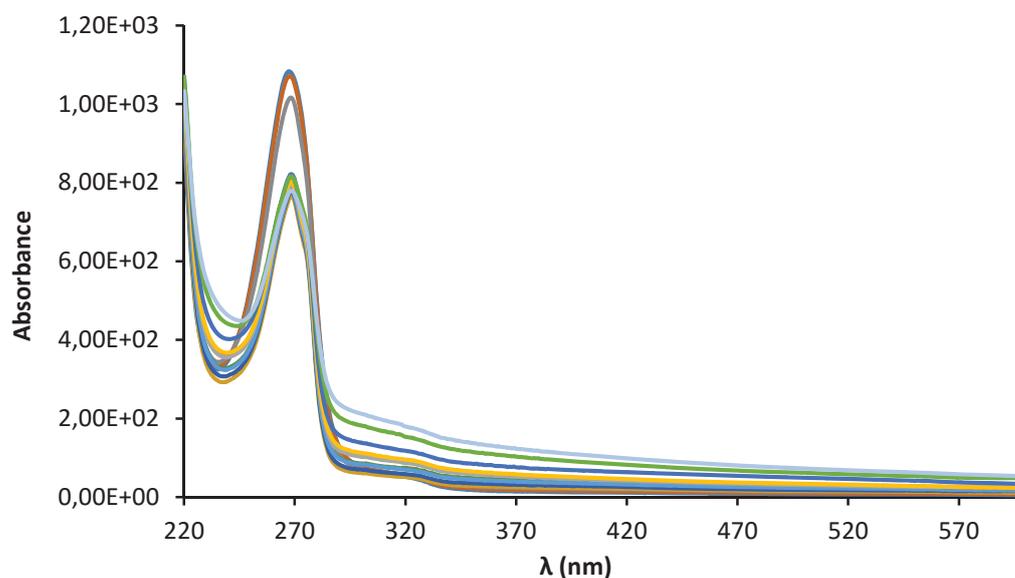


Figure IV.41 : Spectre d'absorption par titrage d'une solution $4,30 \cdot 10^{-5}$ M de ligand L (0,01 M TRIS/HCl, pH 7) par $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,14 \cdot 10^{-5}$ M)

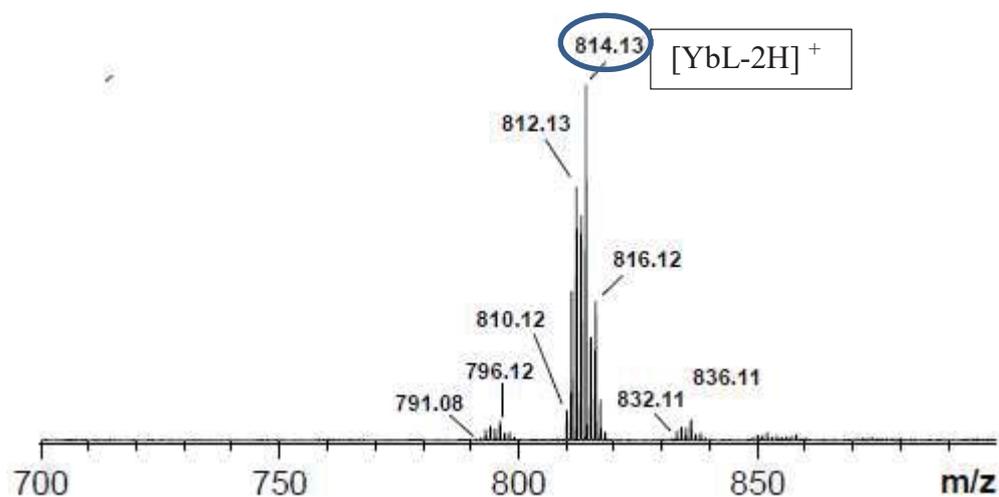


Figure IV.42: Spectre de masse (ESI^+ -MS) du complexe isolé Yb:L avec $[\text{YbL-2H}]^+$ ($m/z = 814.13$).

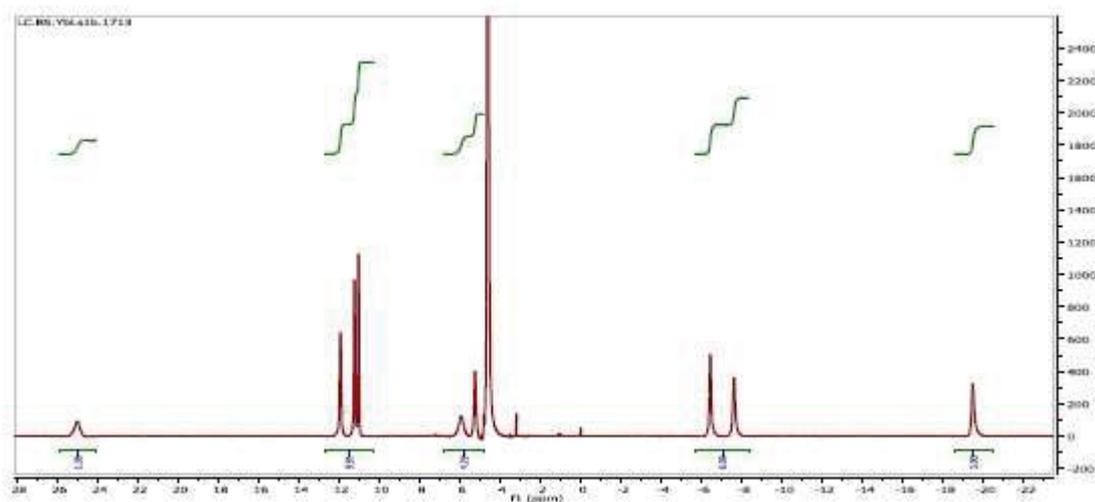


Figure IV.43 : Spectre RMN ^1H du complexe isolé Yb:L (1:1), (D_2O ; pD7 ; 400 MHz)

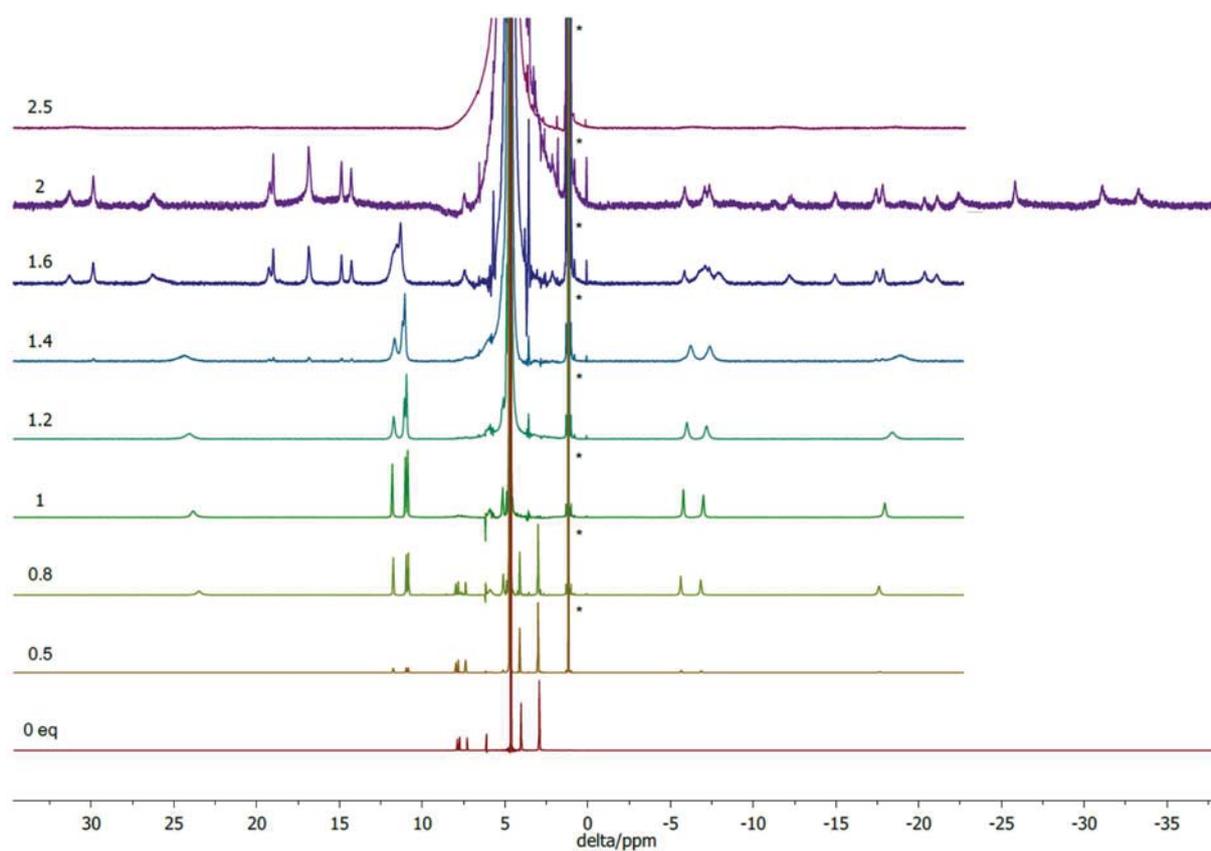


Figure IV.44: Spectres RMN ^1H obtenus par titrage du ligand par la solution d'Yb entre 0 et 2,5 éq. (D_2O ; pD=7 ; 400 MHz).

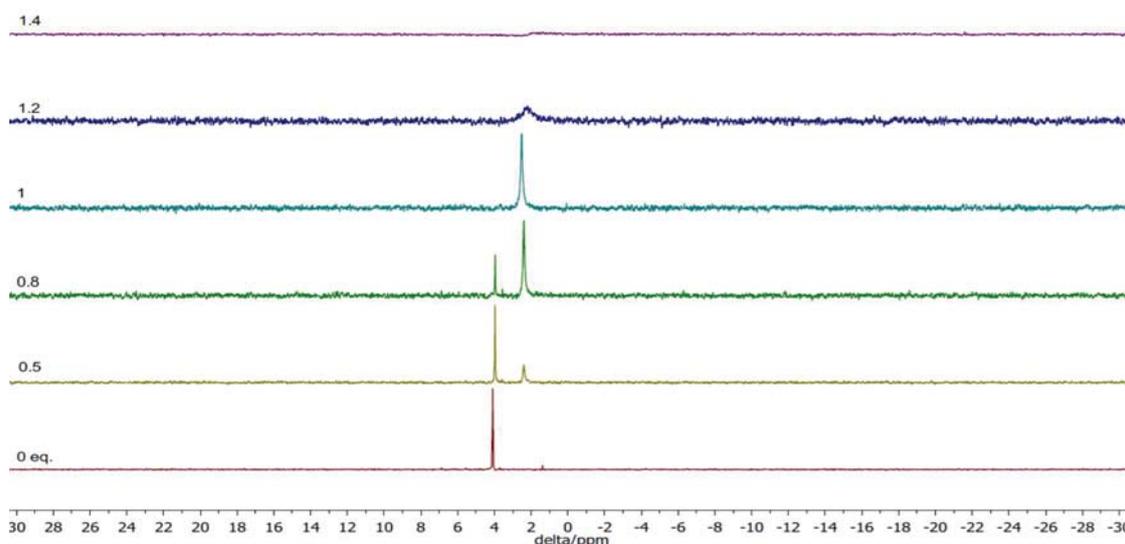


Figure IV.45: Spectres ^{31}P RMN obtenus par titrage de L par Yb^{3+} de 0 à 1,6 éq (D_2O pD=7, 400 MHz).

Tableau IV.10: Analyse élémentaire du complexe isolé Yb-L

Composé	Nom	C	H	N
		%	%	%
Yb-L	Moyenne mesurée	29,20	3,08	5,79
	Valeur calculée	28,77	2,84	5,92
	MW (g/mol)	1419,65		
	Formule	$(\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_9\text{P}_3\text{Yb}) + 5(\text{TFA}) + 2(\text{H}_2\text{O})$		

2. Structures des espèces mono-nucléaire de l'Eu

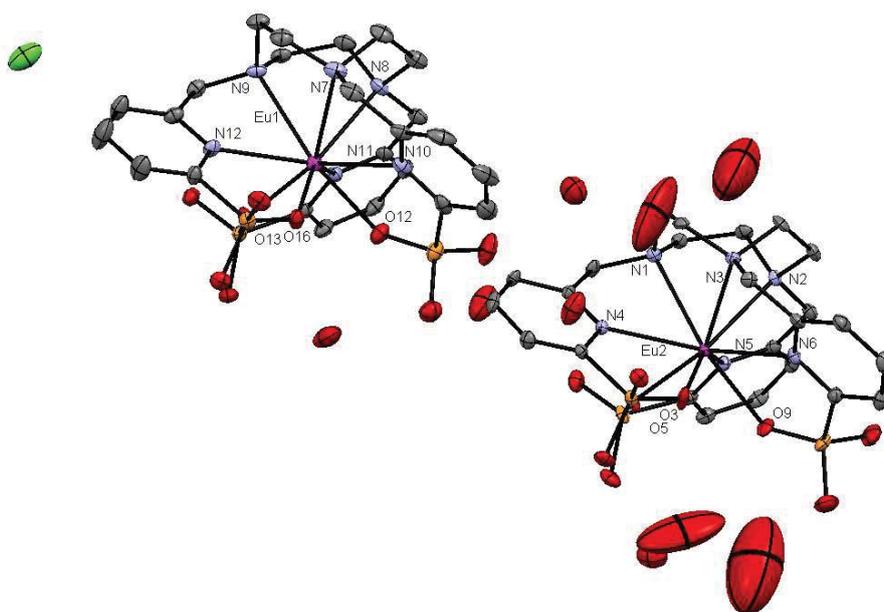


Figure IV.46: ORTEP des complexes $[\text{Eu-L}]$, $[\text{Eu-L}] \text{Cl}$ avec ellipsoïdes thermiques avec une probabilité de 30%.

Table IV.11 : Données cristallographiques pour les structures de ([Eu-L] et [Eu-L] Cl

([Eu-L], [Eu-L]Cl, 9H ₂ O) ₂	
Bond lengths (Å):	
Eu(1)-N(7)tcn	2.707(5)
Eu(1)-N(8)tcn	2.662(6)
Eu(1)-N(9)tcn	2.671(4)
Eu(1)-N(10)py	2.637(4)
Eu(1)-N(11)py	2.683(4)
Eu(1)-N(12)py	2.643(5)
Eu(1)-O(16)	2.374(4)
Eu(1)-O(13)	2.358(3)
Eu(1)-O(12)	2.324(4)
Eu(2)-N(1)tcn	2.656(4)
Eu(2)-N(2)tcn	2.695(5)
Eu(2)-N(3)tcn	2.687(5)
Eu(2)-N(4)py	2.645(5)
Eu(2)-N(5)py	2.662(4)
Eu(2)-N(6)py	2.653(4)
Eu(2)-O(3)	2.365(4)
Eu(2)-O(5)	2.357(3)
Eu(2)-O(9)	2.371(4)
Angles (°):	
O(13)-Eu(1)-O(12)	87.0595
O(13)-Eu(1)-N(12)	69.0507
O(13)-Eu(1)-N(11)	65.9718
O(13)-Eu(1)-N(10)	145.4161
O(13)-Eu(1)-N(9)	88.5345
O(13)-Eu(1)-N(8)	122.8625
O(13)-Eu(1)-N(7)	147.67
O(12)-Eu(1)-N(12)	2.7837
O(12)-Eu(1)-N(11)	66.0776
O(12)-Eu(1)-N(10)	67.1330
O(16)-Eu(1)-O(13)	88.3226
O(16)-Eu(1)-O(12)	84.1888
O(16)-Eu(1)-N(12)	66.3734
O(16)-Eu(1)-N(11)	1.6509
O(16)-Eu(1)-N(10)	67.3017
O(16)-Eu(1)-N(9)	125.5427
O(16)-Eu(1)-N(8)	148.0857
O(16)-Eu(1)-N(7)	92.0978
O(12)-Eu(1)-N(9)	149.7952
O(12)-Eu(1)-N(8)	90.3485
O(12)-Eu(1)-N(7)	125.7156
N(12)-Eu(1)-N(11)	123.8098
N(12)-Eu(1)-N(10)	117.8448
N(12)-Eu(1)-N(9)	61.8939
N(12)-Eu(1)-N(8)	9.5149
N(12)-Eu(1)-N(7)	81.0453
N(11)-Eu(1)-N(10)	3.3337

ANNEXES

N(11)-Eu(1)-N(9)	84.8804
N(11)-Eu(1)-N(8)	61.99
N(11)-Eu(1)-N(7)	125.8336
N(10)-Eu(1)-N(9)	125.3607
N(10)-Eu(1)-N(8)	81.5827
N(10)-Eu(1)-N(7)	61.7472
N(9)-Eu(1)-N(8)	67.3205
N(9)-Eu(1)-N(7)	64.7427
N(8)-Eu(1)-N(7)	65.8989
O(9)-Eu(2)-O(5)	86.4007
O(9)-Eu(2)-O(3)	85.2001
O(9)-Eu(2)-N(6)	66.0860
O(9)-Eu(2)-N(5)	67.4821
O(9)-Eu(2)-N(4)	1.9080
O(9)-Eu(2)-N(3)	125.1927
O(9)-Eu(2)-N(2)	91.6048
O(9)-Eu(2)-N(1)	150.2858
O(5)-Eu(2)-O(3)	89.3236
O(5)-Eu(2)-N(6)	145.0507
O(5)-Eu(2)-N(5)	66.6594
O(5)-Eu(2)-N(4)	67.912
O(5)-Eu(2)-N(3)	148.1537
O(5)-Eu(2)-N(2)	123.5658
O(5)-Eu(2)-N(1)	89.4560
O(3)-Eu(2)-N(6)	68.1859
O(3)-Eu(2)-N(5)	143.8697
O(3)-Eu(2)-N(4)	66.3279
O(3)-Eu(2)-N(3)	89.5517
O(3)-Eu(2)-N(2)	146.7465
O(3)-Eu(2)-N(1)	124.1960
N(6)-Eu(2)-N(5)	116.8480
N(6)-Eu(2)-N(4)	5.9784
N(6)-Eu(2)-N(3)	61.4690
N(6)-Eu(2)-N(2)	80.2555
N(6)-Eu(2)-N(1)	125.1472
N(5)-Eu(2)-N(4)	122.1266
N(5)-Eu(2)-N(3)	125.2157
N(5)-Eu(2)-N(2)	60.8197
N(5)-Eu(2)-N(1)	83.8747
N(4)-Eu(2)-N(3)	82.5779
N(4)-Eu(2)-N(2)	126.9397
N(4)-Eu(2)-N(1)	61.7914
N(3)-Eu(2)-N(2)	65.4930
N(3)-Eu(2)-N(1)	65.2923
N(2)-Eu(2)-N(1)	66.5196

3. Activité antioxydante

Solide (extrait)										
Concentrations µg/ml	T1	T2	T3	B1	B2	B3	CTR1	CTR2	CTR3	Moyenne CTR
50	0,376	0,376	0,376	0,042	0,042	0,041	0,442	0,448	0,445	0,445
100	0,295	0,294	0,295	0,042	0,042	0,041	0,407	0,405	0,406	0,406
200	0,238	0,239	0,244	0,041	0,041	0,041	0,407	0,405	0,406	0,406
400	0,175	0,173	0,174	0,042	0,042	0,042	0,407	0,405	0,406	0,406
600	0,15	0,151	0,15	0,043	0,043	0,042	0,407	0,405	0,406	0,406
800	0,138	0,14	0,14	0,043	0,043	0,043	0,407	0,405	0,406	0,406
1000	0,135	0,133	0,131	0,044	0,044	0,044	0,407	0,405	0,406	0,406

AT1	AT2	AT3	Inhibition 1	Inhibition 2	Inhibition 3	M inhib	E type	
0,334	0,334	0,335	24,4343891	25,4464286	24,7191011	24,8666396	0,52190196	0,26095098
0,253	0,252	0,254	37,8378378	37,7777778	37,4384236	37,6846798	0,21536795	0,10768398
0,197	0,198	0,203	51,5970516	51,1111111	50	50,9027209	0,81866557	0,40933278
0,133	0,131	0,132	67,3218673	67,654321	67,4876847	67,4879577	0,166227	0,0831135
0,107	0,108	0,108	73,7100737	73,3333333	73,3990148	73,4808073	0,2012482	0,1006241
0,095	0,097	0,097	76,6584767	76,0493827	76,1083744	76,2720779	0,33592855	0,16796428
0,091	0,089	0,087	77,6412776	78,0246914	78,5714286	78,0791325	0,46745916	0,23372958

X0	dx	A1	A2	A	B	A/B	A/B-1	LN	IC50
				A1-A2	50-A2				X0+dx*ln
-		-			-				
1356,81484	218,055	32337	77,8067	-32415	27,8067	1165,73	1164,73	7,06024	182,7052846

PUBLICATIONS

ARTICLE N°1

Formation of Mono- and Polynuclear Luminescent Lanthanide Complexes based on the Coordination of Preorganized Phosphonated Pyridines

Jérémy Salaam,^{†,‡} Lilia Tabti,^{†,‡,§} Sylvana Bahamyirou,^{†,‡} Alexandre Lecointre,[‡] Oscar Hernandez Alba,^{||} Olivier Jeannin,[⊥] Franck Camerel,[⊥] Sarah Cianfèrari,^{||} Embarek Bentouhami,[§] Aline M. Nonat,^{*,‡,⊕} and Loïc J. Charbonnière^{*,‡,⊕}

[‡]LIMAA, IPHC, UMR 7178, Université de Strasbourg, ECPM, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

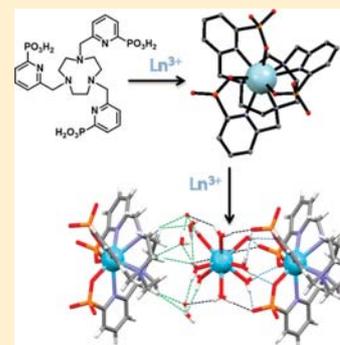
[§]LCIMN Laboratory, Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University Ferhat Abbas, 19000 Sétif, Algeria

^{||}LSMBO, IPHC, UMR 7178, Université de Strasbourg, ECPM, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

[⊥]Univ Rennes, CNRS, ISCR-UMR6226, F-35000 Rennes, France

Supporting Information

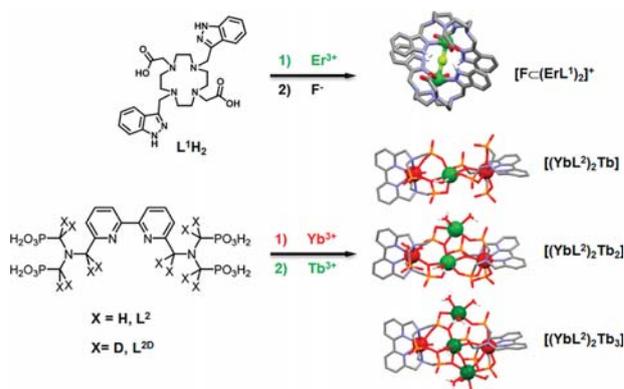
ABSTRACT: A series of polynuclear assemblies based on ligand L (1,4,7-tris[hydrogen (6-methylpyridin-2-yl)phosphonate]-1,4,7-triazacyclononane) has been developed. The coordination properties of ligand L with Ln^{III} (Ln = La, Eu, Tb, Yb, Lu) have been studied in water (pH = 7.0) and in D₂O (pD = 7.0) by UV-absorption spectrometry, spectrofluorimetry, ¹H and ³¹P NMR, DOSY, ESI-mass spectrometry, and X-ray diffraction. This nonadentate ligand forms highly stable mononuclear complexes in water and provides a very efficient shielding of the Ln cations, as emphasized by the very good luminescence properties of the Yb complex in D₂O, especially regarding its lifetime ($\tau_{D_2O} = 10.2 \mu s$) and quantum yield ($\phi_{D_2O} = 0.42\%$). In the presence of excess Ln^{III} cation, polynuclear complexes of [(LnL)₂Ln_x] stoichiometry (x = 1 and x = 2) are observed in solution. In the solid state, a dinuclear complex of La could be isolated and structurally characterized by X-ray diffraction, unraveling the presence of strong hydrogen bonding interactions between a La(H₂O)₉³⁺ cation and the [LaL]³⁻ complex.



INTRODUCTION

Photonic up conversion (UC) is very appealing for bioanalytical assays and theranostic applications since it allows for the conversion of low energy photons in the near-infrared to visible emission.¹ Although this phenomenon is usually observed in solid state materials² and nanomaterials,^{3,4} a few discrete molecular systems have proven their efficiency.^{5–9} In particular, we have recently demonstrated that UC was also possible with supramolecular systems in solution at room temperature using lanthanide coordination complexes.^{7,8} In the first example,⁷ visible up converted emission of Er³⁺ was observed upon laser excitation of a sandwich [(L¹Er)-F-(L¹Er)]⁺ assembly, in which the two Er centers were embedded in a macrocyclic DOTA derivative (L¹, Scheme 1), which holds the dimeric structure by π - π stacking interactions and H-bonding.¹⁰ In the second strategy, heteropolynuclear lanthanide (Ln) assemblies have been developed in order to promote Yb \rightarrow Tb energy transfers. In this case, the tetraphosphonated octadentate ligand L² (Scheme 1) formed highly stable mononuclear [LnL²] complexes which, in the presence of excess Ln³⁺ salts, self-assembled into polynuclear [(LnL²)₂Ln], [(LnL²)₂Ln₂], and [(LnL²)₂Ln₃] species. The assembly is driven by the strong polarization of the ligand due to the electron-rich phosphonated pendant arms.¹¹ Such engineering

Scheme 1. Polynuclear Lanthanide Assemblies with Ligands L¹, L², and L^{2D}

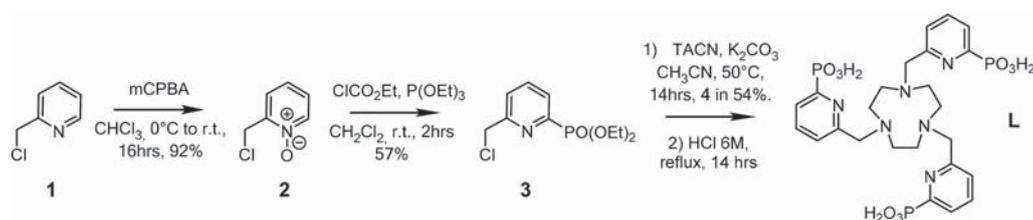


offers a very good shielding of the Ln cations by the ligands and very interesting photophysical properties in water and D₂O. In particular, the deuterated analogue YbL^{2D} was used in the

Received: March 13, 2018

Published: May 10, 2018

Scheme 2. Synthesis and Chemical Structure of Ligand L



formation of $[(YbL^{2D})_2Tb_x]$ complexes ($x = 1-3$), which afforded characteristic visible UC emission of Tb, upon NIR excitation of the Yb at 980 nm.

In our search for new systems with improved efficiency, we turned our interest toward the development of chelates based on the 1,4,7-triazacyclononane (tacn) macrocycle appended with pyridine phosphonate units (Scheme 2). Lanthanide complexes with ligands based on tacn substituted with bipyridines,¹² picolinate,¹³ 8-hydroxyquinoline,¹⁴ and pyridyl phosphinate¹⁵⁻¹⁷ have proven to be very efficient in the design of highly stable mononuclear lanthanide complexes with very interesting photophysical properties in the solid-state, in solution, and even in *cellulo*^{18,19} or on cell membranes²⁰ and are ideal candidates for the development of biomedical imaging probes. Derivatives with two-photon antenna are also appealing for two-photon microscopy experiments in both the visible and near-infrared spectral ranges.²¹

Introduction of 6-phosphonated-2-methylene bridged pyridines on the nitrogen atoms is expected to lead to the formation of two five-membered chelate rings per arm; a nonadentate coordination suited to the protection of the first coordination sphere of the Ln cations and a C_3 symmetry with the negatively charged phosphonate functions on one side of the complexes, with the possibility to further develop electrostatic interactions in excess of Ln cations and second sphere interactions.^{11,22} Furthermore, phosphonated pyridines are expected to provide highly stable lanthanide complexes compared to their carboxylated analogues^{11,13,23} and efficient sensitization of Tb³⁺, Eu³⁺, and, more interestingly, Yb³⁺.

In this study, we report the synthesis of the new ligand L (Scheme 2) and a detailed analysis of its coordination properties with Ln³⁺ ions by UV-absorption spectrometry, spectrofluorimetry, ¹H and ³¹P NMR, DOSY, ESI-mass spectrometry, and X-ray diffraction.

EXPERIMENTAL SECTION

General Methods. Solvents and starting materials were purchased from Aldrich, Acros, and Alfa Aesar and used without further purification. Flash column chromatography was performed with silica gel (10–63 μ m, Macherey Nagel) or on C18 reversed phase silica (Macherey Nagel). IR spectra were recorded on a PerkinElmer Spectrum One spectrophotometer as solid samples, and only the most significant absorption bands are given in cm^{-1} . Elemental analysis and mass spectrometry analysis were carried out by the Service Commun d'Analyses of the University of Strasbourg. ¹H, ³¹P, and ¹³C NMR spectra and 2D COSY, NOESY, HSQC, and HMBC experiments were recorded on Avance 300 and Avance 400 spectrometers operating at 300 and 400 MHz for ¹H, respectively. Chemical shifts are reported in ppm, with residual protonated solvent as internal reference.²⁴ When unspecified, coupling constants refer to H–H coupling. The given pH values are corrected for the deuterium isotopic effects ($pD = \text{apparent pH} + 0.4$).²⁵

Synthesis of Diethyl (6-(Chloromethyl)pyridin-2-yl)phosphonate (3). In a 250 mL round-bottom flask, 2-(chloromethyl)pyridine-1-

oxide²⁶ (4.00 g, 27.9 mmol) was dissolved in dichloromethane (100 mL) under an argon atmosphere. Ethyl chloroformate (8.0 mL, 83.7 mmol) was added, and the solution was stirred at r.t. for 30 min. Triethyl phosphite (14.8 mL, 86.3 mmol) was added dropwise, and the resulting solution was stirred at r.t. during 2 h. The resulting mixture was washed with saturated NaHCO₃, water, and brine, dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated to dryness under vacuum. Impurities were removed by distillation under reduced pressure. Purification of the crude product was performed by column chromatography over silica gel (CH₂Cl₂/MeOH gradient from 100:0 to 97:3), yielding 3 (4.17 g, 57%) as an oil. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.78 (m, 2H), 7.57 (td, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.15 (m, 4H), 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 157.7 (d, $J = 22.8$ Hz), 151.6 (d, $J = 226.7$ Hz), 137.2 (d, $J = 12.1$ Hz), 127.2 (d, $J = 24.9$ Hz), 125.2 (d, $J = 3.6$ Hz), 63.2 (d, $J = 5.9$ Hz), 46.4, 16.4 (d, $J = 5.9$ Hz) ppm. ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ 10.0 ppm. IR (cm^{-1} , ATR): ν 2983 (m), 1582 (m), 1478 (w), 1447 (m), 1392 (w), 1249 (s, $\nu_{P=O}$), 1182 (m), 1016 (s), 961 (s), 881 (m). ESI⁺/MS: $m/z = 270.064$ ($[M+Li]^+$, 100%). Anal. Calcd for C₁₀H₁₅ClNO₃P: C, 45.55; H, 5.73; N, 5.31. Found: C, 44.91; H, 5.71; N, 5.28.

Synthesis of Compound 4. A Schlenk tube containing 3 (2.00 g, 7.6 mmol), tacn (325 mg, 2.5 mmol), and flame-dried K₂CO₃ (1.75 g, 12.7 mmol), dissolved in anhydrous CH₃CN, was stirred for 16 h at 50 °C. The remaining K₂CO₃ was removed by filtration, and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting residue was dissolved in dichloromethane, washed with water and brine, dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated to dryness under vacuum. Purification of the crude product was performed by column chromatography over alumina (CH₂Cl₂/MeOH gradient from 100:0 to 95:5), yielding compound 4 (1.18 g, 56%) as pale yellow oil. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 7.74 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 7.68 (td, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 5.9$ Hz, 3H), 7.60 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H), 4.23–4.11 (m, 12 H), 3.89 (s, 6H), 2.85 (s, 12H), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 18H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 161.6 (br), 151.3 (d, $J = 227.5$ Hz), 136.5 (d, $J = 12.3$ Hz), 126.5 (d, $J = 25.4$ Hz), 125.7, 64.4, 63.0 (d, $J = 5.9$ Hz), 55.9, 16.5 (d, $J = 5.9$ Hz) ppm. ³¹P NMR (CDCl₃, 202 MHz): δ 11.0 ppm. IR (cm^{-1} , ATR): ν 2982 (w), 2906 (w), 1672 (w), 1582 (w), 1443 (m), 1391 (w), 1367 (w), 1254 (s, $\nu_{P=O}$), 1163 (m), 1016 (s), 961 (s), 790 (m), 760 (m), 564 (m), 532 (m). ESI⁺/MS: $m/z = 811.34$ ($[M+H]^+$, 100%). Anal. Calcd for C₃₅H₅₇N₆O₉P₃•H₂O: C, 52.17; H, 7.15; N, 10.14. Found: C, 51.79; H, 6.96; N, 9.64.

Synthesis of Ligand L. Compound 4 (200 mg, 0.24 mmol) was dissolved in 6 N HCl solution (30 mL) and was refluxed during 16 h. The solvent was removed under vacuum, and ligand L (175 mg, 0.20 mmol, 90%) was obtained as a white powder. ¹H NMR (D₂O, 500 MHz): δ 8.21 (td, $J_1 = 7.9$ Hz, $J_2 = 3.7$ Hz, 3 H), 7.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 7.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 3 H), 4.51 (s, 6 H), 3.27 (s, 12 H) ppm. ¹³C NMR (D₂O, 125 MHz): δ 153.1 (d, $J = 194.4$ Hz), 152.7 (d, $J = 13.7$ Hz), 143.3 (d, $J = 10.0$ Hz), 127.8 (d, $J = 16.4$ Hz), 127.5, 57.5, 50.1 ppm. ³¹P NMR (D₂O, 202 MHz): δ 1.84 ppm. IR (cm^{-1} , ATR): ν 2638 (m, br), 1628 (w), 1403 (m), 1147 (m), 925 (s), 812 (m), 692 (m), 532 (s). ESI⁺/MS: $m/z = 643.15$ ($[M+H]^+$, 100%). Anal. Calcd for C₂₄H₃₃N₆O₉P₃•3HCl•3H₂O: C, 35.77; H, 5.25; N, 10.43. Found: C, 35.38; H, 5.08; N, 10.45.

Synthesis and Characterization of the Ln³⁺ Complexes. General Method. In order to control the strict 1:1 stoichiometry of the complexes and to avoid excess of Ln cations in the formed

complexes, the complexes were prepared in D₂O and the formations of the complexes were monitored by ¹H NMR. To a solution of ligand L (ca. 40 mg) in D₂O, a volume corresponding to half an equivalent of Ln cation of a stock solution of LnCl₃·xH₂O in D₂O was added. The ¹H NMR spectrum of the solution was recorded, and the exact volume corresponding to the missing half equivalent was added. A 0.1 M NaOD solution was added to raise the pD to 7 and the complete formation of the mononuclear complex was verified by ¹H NMR. Addition of HCl until pH = 3.5 resulted in the formation of a precipitate. Complete precipitation was achieved by addition of a THF/methanol mixture. The precipitate was isolated by centrifugation, dried under reduced pressure (2h, 40 °C), and purified (except for the Lu and Tb complexes) by flash column chromatography on a reverse phase C18 column (H₂O/MeOH/TFA 0.1%) to give [LnL] complex as a white powder.

[EuL]. From 456 μL of EuCl₃·6H₂O at 0.11 M (50 mmol) and 40.0 mg (50 mmol) of ligand L, one obtains 35.1 mg of [EuL]·(CF₃CO₂H)₂·2H₂O (70%). ¹H NMR (D₂O, pD = 7.0, 400 MHz): δ 8.42 (s, br, 3H), 7.53 (s, 3H), 7.30 (tr, br, 3H), 6.03 (d, br, ³J = 7.0 Hz), 3.72 (s, br, 3H), 1.03 (s, br, 3H), -1.72 (s, br, 3H), -2.82 (s, br, 3H), -5.61 (s, br, 3H) ppm. ESI⁺/MS: m/z = 791.1 ([EuL]+H)⁺, 85%, 793.1 ([EuL]+H)⁺, 100%. ¹⁹F NMR (D₂O, 282 MHz): δ -75.60 (s). Anal. Calcd for C₂₄H₃₀EuN₆O₉P₃·2TFA·2H₂O (C₂₈H₃₆EuF₆N₆O₁₅P₃): C, 31.86; H, 3.44; N, 7.96. Found: C, 31.67; H, 3.54; N, 8.21.

[YbL]. From 415 μL (50 mmol) of a 0.11 M solution of YbCl₃·6H₂O and 40.0 mg (50 mmol) of ligand L, one obtains 22.6 mg (32%) of [YbL]·5(CF₃CO₂H)·2H₂O. ¹H NMR (D₂O, 300 MHz, pD = 7.87): δ 23.00 (s, br, 3H), 11.69 (s, br, 3H), 10.94 (s, br, 6H), 5.90 (s, br, 6H), -5.45 (s, br, 3H), -6.60 (s, br, 3H), -17.18 (s, br, 3H) ppm. ¹⁹F NMR (D₂O, 282 MHz): δ -75.60 (s). Anal. Calcd for C₂₄H₃₀N₆O₉P₃Yb·5TFA·2H₂O (C₃₄H₃₉F₁₅N₆O₂₁P₃Yb): C, 28.79; H, 2.77; N, 5.92. Found: C, 29.20; H, 3.08; N, 5.79. ESI⁺/MS: m/z = 814.1 ([YbL]+H)⁺, 100%.

[LuL]. From 944 μL (51 mmol) of a 0.054 M solution of LuCl₃·6H₂O and 40.9 mg (51 mmol) of ligand L, one obtains 27.9 mg (44%) of [LuL]. ¹H NMR (D₂O, 400 MHz, pD = 6.3): δ 7.98 (td, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, ⁴J_{p-H} = 3.7 Hz, 3H, H_{4pyr}), 7.73 (t, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, ³J_{p-H} = 6.5 Hz, 3H, H_{2pyr}), 7.52 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 3H, H_{5pyr}), 4.25 (AB system, δ_A = 4.70 ppm, δ_B = 3.81 ppm, J_{AB} = 13.9 Hz, 6H), 3.37 (td, J = 12.8 Hz, J = 4.2 Hz, 3H), 2.75 (dd, J = 16.2 Hz, J = 5.2 Hz, 3H), 2.41 (dd, J = 12.9 Hz, J = 4.4 Hz, 3H), 2.27 (td, J = 13.8 Hz, J = 5.0 Hz, 3 H) ppm. ESI⁺/MS: m/z = 814.1 ([LuL-2H]⁺, 100%); 837.1 ([LuL-3H+Na]⁺, 40%). ³¹P NMR (D₂O, 202 MHz, pD = 6.3): δ 12.86 ppm. Anal. Calcd for C₂₄H₃₀N₆O₉P₃Lu·7NaCl·4H₂O (C₂₄H₃₈Cl₇LuN₆Na₇O₁₃P₃): C, 22.25; H, 2.96; N, 6.49. Found: C, 22.04; H, 3.05; N, 6.32.

[TbL]. 46.2 mg (123.7 μmol) of TbCl₃·6H₂O in D₂O (2 mL) were added to 97.9 mg (122 μmol) of ligand L. ¹H NMR (D₂O, 400 MHz, pD = 7.96): δ 84.56 (s, br, 3 H), 32.84 (s, br, 3 H), 17.11 (s, br, 3 H), -5.48 (s, br, 3 H), -8.40 (s, br, 3 H), -9.77 (s, br, 6 H), -14.53 (s, br, 3 H), -70.05 (s, br, 3H). ³¹P NMR (D₂O, 202 MHz, pD = 7.96): δ -94.37 (br). ESI⁻/MS: m/z = 398.02 ([M-2H]²⁻, 100%); 797.04 ([M-H]⁻, 74%). Anal. Calcd for C₂₄H₃₀N₆O₉P₃Tb·3NaCl·7H₂O (C₂₄H₄₄Cl₃TbN₆Na₃O₁₆P₃): C, 26.65; H, 3.91; N, 7.77. Found: C, 26.68; H, 4.10; N, 7.78.

X-ray Crystallography. Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of aqueous solutions. The crystals were placed in oil, and a single crystal was selected, mounted on a nylon loop, and placed in a low-temperature N₂ stream. X-ray diffraction data collection was carried out on a Bruker APEX II Kappa-CCD or a D8 VENTURE Bruker AXS diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N₂ device, using Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å) at 150(2) K (Centre de diffractométrie X, Université de Rennes 1, France). The Bruker SMART program was used to refine the values of the cell parameters. Data reduction and correction absorption (SADABS) were carried out using the Bruker SAINT programs. The structures were solved by direct methods using the SIR97 program²⁷ and then refined with full-matrix least-squares methods based on F² (SHELX-97)²⁸ with the aid of the WINGX program.²⁹ All non-

hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. For the [EuL] structure, the H atoms of phosphonate groups have been found in the electron density maps and refined as idealized hydroxyl group with torsion from electron density (AFIX 147 instruction). H atoms on the less agitated water molecules have been found in electron density map and refined with restraints on O...H (DFIX 0.84 0.01) and H...H (DANG 1.34 0.01). The four most agitated water molecules were squeezed. Their contribution to the calculated structure factors was estimated following the BYPASS algorithm,³⁰ implemented as the SQUEEZE option in PLATON.³¹ The new data set, free of the four highly agitated water molecules contribution, was then used in the final refinement. For the [LaL] structure, H atoms on water molecules are found in electron density map and refined with restraints on O...H (DFIX 0.84 0.01) and H...H (DANG 1.34 0.01). All the other hydrogen atoms localized on carbon atoms were included in their calculated positions. Crystallographic data for structural analysis of the mononuclear Eu and of the La dinuclear complexes have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre under CCDC nos. 1589355 and 1589357, respectively. Copies of this information are available free of charge from the Web site (www.ccdc.cam.ac.uk).

Physicochemical and Spectrophotometric Studies. Materials. Distilled water was purified by passing through a mixed bed of ion-exchanger (Bioblock Scientific R3-83002, M3-83006) and activated carbon (Bioblock Scientific ORC-83005). All the stock solutions were prepared by weighing solid products using an AG 245 Mettler Toledo analytical balance (precision 0.01 mg). Metal cation solutions were prepared from their chloride (LaCl₃·7H₂O, EuCl₃·6H₂O, TbCl₃·6H₂O, YbCl₃·6H₂O, LuCl₃·6H₂O, 99.9%, Sigma-Aldrich), and their concentrations were determined by colorimetric titrations with EDTA (10⁻² M, Merck, Titriplex III) according to standard procedures, using xylenol orange as indicator.³² Sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl) were used to adjust pH during titrations. All the experiments described were repeated at least two times. Spectroscopic measurements were performed with 10 × 10 mm² quartz Suprasil certified cells (Helma Analytics). UV/vis absorption spectra were recorded on a PerkinElmer lambda 950 or on a Specord spectrometer from Jena Analytics. Steady state emission spectra were recorded on an Edinburgh Instrument FLP920 spectrometer working with a continuous 450 W Xe Lamp and a red sensitive R928 photomultiplier from Hamamatsu in Pelletier housing for visible detection (230 to 900 nm) or a Hamamatsu R5 509-72 photomultiplier for the Vis-NIR part. All spectra were corrected for the instrumental functions. For emission spectra upon UV excitation, a 399 nm cutoff filter was used to eliminate second order artifacts. Phosphorescence lifetimes were measured on the same instrument working in the Multi-Channel Spectroscopy (MCS) mode, using a Xenon flash lamp as the excitation source. For short millisecond lifetimes, the intensity decay was corrected from the lamp intensity decay profile using a scattering solution of Ludox in water. Luminescence quantum yields were measured according to conventional procedures,³³ with optically diluted solutions (optical density <0.05), using [Ru(bipy)₃Cl₃] in water (Φ = 0.04)³⁴ as reference for Eu, a bipyridine Tb complex, [TbL(H₂O)] in water (Φ = 0.31)³⁵ as reference for Tb, and cardiogreen (IR125) in MeOH (Φ = 0.078) for Yb.³⁶ The errors are estimated to be 10% on the lifetimes and 15% on the luminescence quantum yields.

¹H and ³¹P NMR Titrations. Aliquots of a stock solution of the lanthanide trichloride salt in D₂O ([Lu³⁺] = 5.4 × 10⁻² M, [Yb³⁺] = 0.1 M, [Eu³⁺] = 0.1 M) were added to a ligand solution in D₂O at pD = 7 ([L] = 17 mM for Lu³⁺, [L] = 6.9 mM for Yb³⁺ and 110 mM for Eu³⁺). After each addition, pD was adjusted to a value of 7.0 with 0.1 M NaOD solution in D₂O. Changes after addition from 0 to 2.5 equiv of metal were monitored by recording the ¹H (400 MHz) and ³¹P spectra (162 MHz), respectively. In the case of Lu³⁺, diffusion spectroscopy (DOSY) NMR studies were carried out in order to measure the diffusion coefficient of the species present in solution. To this aim, a second titration was performed by adding 0, 0.5, 1.2, 1.6, and 2.0 equiv of a LuCl₃·6H₂O solution in D₂O (5.4 × 10⁻² M) to a ligand stock solution (0.021 M) at pD = 7.0.

Mass Spectrometry and Ion Mobility Mass Spectrometry. Mass spectrometry and ion mobility experiments were performed on a QTOF mass spectrometer (Synapt G2, Waters, Manchester, UK), coupled to an automated chip-based nano-electrospray device (Triversa Nanomate, Advion, Ithaca, U.S.A.) operating in the positive ion mode. The sampling cone and the extraction cone voltages were set to 40 and 4 V, respectively. Ions were efficiently thermalized with a constant trapping voltage of 7 V and subsequently transferred into the TOF analyzer.

Ion mobility (IM) experiments were performed under a constant pressure of N₂ of 3.3 mbar in the traveling wave IM cell. A constant pressure of 1.4×10^{-3} mbar of He was applied to focus the ions prior to IM separation. The IM wave height and velocity were 40 V and 950 m/s, respectively. Transfer collision energy was set to 10 V to extract the ions from the IM cell to the TOF analyzer.

Spectrophotometric and Spectrofluorimetric Titrations. Titrations were performed by stepwise addition of microvolumes of a 10^{-3} M stock solution of the lanthanide salt (LnCl₃·6H₂O, Ln = Eu, Tb, Yb) at pH 7.0 (Tris-HCl 0.1 M) to 2 mL of ligand solution (5×10^{-5} M in Tris-HCl 0.1 M at pH = 7.0) in 1 cm quartz Suprasil cell. After each addition, the UV–visible absorption spectra were recorded, together with the emission spectra upon excitation of the ligand at $\lambda_{\text{ex}} = 267$ nm. The software Hypspec V1.1.33 was used to determine the coordination model and calculate the stability constants ($\log \beta$) of the formed species.³⁷

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of Ligand L. Ligand L was obtained in four synthetic steps starting from the commercially available 2-chloromethylpyridine 1 as depicted in Scheme 2.

The pyridine-*N*-oxide 2 was first obtained according to a literature procedure.²⁶ Diethyl (6-(chloromethyl)pyridin-2-yl)-phosphonate 3 was obtained by an adaptation of the procedure described for the parent pyridine,³⁸ using ethyl chloroformate and triethylphosphite in CH₂Cl₂. Alkylation of 1,4,7-triazacyclonane (TACN) in acetonitrile affords precursor 4, which is hydrolyzed with 6 M hydrochloric acid to give ligand L as a hydrated trihydrochloride salt.

Studies of the Coordination Properties of Ligand L with Ln³⁺ Ions (Ln = La, Eu, Tb, Yb, Lu). *UV–Visible Absorption and Spectrofluorimetry.* The coordination properties of L with Ln cations in water at pH = 7.0 (0.01 M Tris/HCl) were investigated by monitoring the changes in UV–visible absorption and steady-state emission spectra upon addition of an increasing amount of metal. Considering that the various Ln complexes formed during the experiments can be present under a very large variety of protonation states but that we have not been able to unambiguously ascertain these later (for example by potentiometry experiments for which precipitation was observed), the protonation states of the complexes will not be specified, unless they are clearly defined (see for example the X-ray crystal structure of the Eu complex below). The absorption spectra of the ligand displayed broad bands in the UV region characteristic of $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the pyridinephosphonate moieties, with a maximum at 267 nm ($\epsilon_{267} = 14\,660 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Addition of metal salts caused a hypochromic shift of the absorption spectra concomitant to a 3 nm bathochromic shift (see Figures S1–S3 for Ln = Yb, Tb, and Eu). Similar evolutions were observed along the Ln³⁺ series, and in all cases, the presence of an inflection point near one equivalent of the added Ln³⁺ suggested the formation of a mononuclear complex together with other polynuclear species. In the case of Yb³⁺, excitation in the ligand at 267 nm led to efficient sensitization of NIR Yb³⁺-centered luminescence by an antenna effect and observation of the characteristic ²F_{5/2} →

²F_{7/2} emission band of Yb.³⁹ The luminescence intensity gradually increases up to ca. 1 equiv of metal added and then slowly decreases (Figure 1), which supports the formation of a mononuclear complex together with polynuclear species under these conditions.

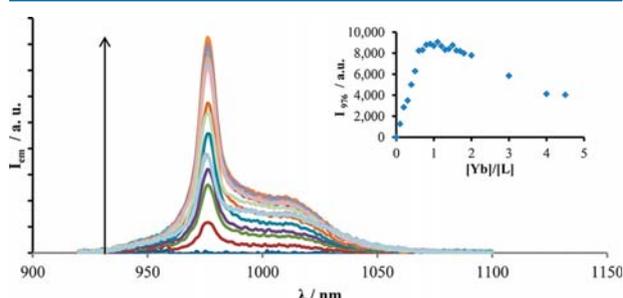


Figure 1. Evolution of the emission spectra of a solution of L in 0.01 M Tris-HCl (4.0×10^{-5} M, pH = 7.0, $\lambda_{\text{ex}} = 267$ nm) upon addition of aliquots of YbCl₃·6H₂O (1.14×10^{-3} M). Inset: evolution of the intensity at 976 nm as a function of the [Yb]/[L] ratio.

These observations are also supported by measurements recorded with Eu³⁺ and Tb³⁺ cations (see Figures S4–S5) and in particular by the evolution of the average luminescence lifetimes recorded upon addition of Eu³⁺ and Tb³⁺, which significantly shorten for [M]/[L] ratios above unity (Figure 2).

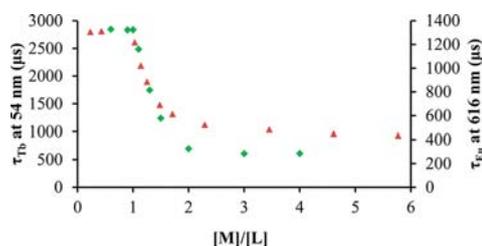


Figure 2. Evolution of the average luminescence lifetimes ($\lambda_{\text{ex}} = 267$ nm) measured for the titrations of a ligand solution by EuCl₃·6H₂O (red triangles, $\lambda_{\text{em}} = 616$ nm) and TbCl₃·6H₂O (green diamonds, $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm) (in water, TRIS/HCl 0.01 M, pH = 7.0, [L] = 5.32×10^{-5} M for Eu and 4.76×10^{-5} M for Tb).

¹H and ³¹P NMR Studies. In order to elucidate the structure of the formed species, NMR titrations of ligand L with Ln = La³⁺, Eu³⁺, Yb³⁺, and Lu³⁺ in D₂O (pD = 7.0, 25 °C) were performed. The ¹H NMR spectra of the ligand were recorded in the presence of 0 to 2.7 equiv of LuCl₃, and they are shown in Figure 3 (see Figure S6 for the full spectra). Between 0.1 and 0.9 equiv of Lu³⁺, two sets of signals are clearly observed, which correspond to the free ligand and to the mononuclear [LuL] complex, respectively. After addition of 1 equiv of Lu³⁺, complete disappearance of the ligand peaks occurred, leaving a single set of 8 signals in which 3 multiplets in the 7.4–8.0 ppm region account for the aromatic protons, one signal is observed at 3.84 ppm for one of the two diastereotopic CH₂ protons of the pendant arm, and four spin systems in the 2.22–3.38 ppm region are assigned to the protons of the tacn skeleton. This pattern is in very good agreement with a rigid mononuclear complex with C₃ symmetry. Evidence of the second methylene proton atom at 4.76 ppm, hidden by the peak of residual nondeuterated water, can be found by recording a ¹H–¹H COSY experiment (Figure S7). Between 1.2 equiv and 1.8

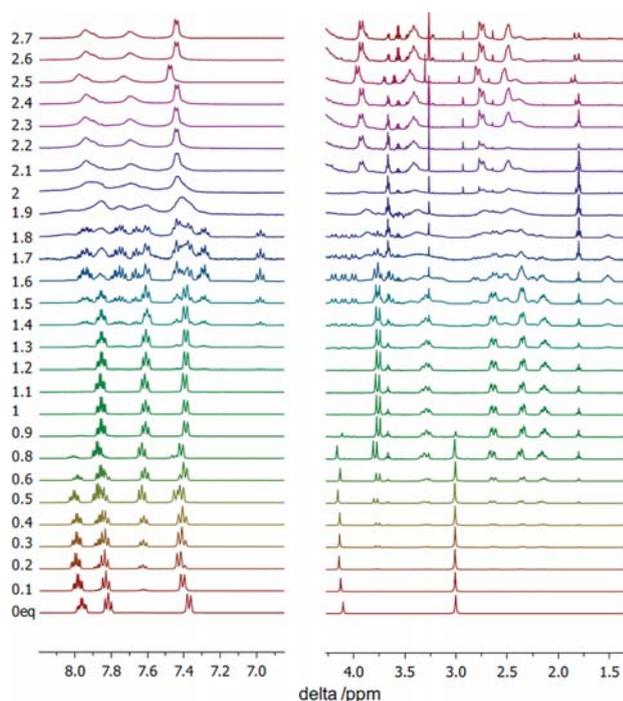


Figure 3. ^1H NMR spectra of ligand L upon addition of 0 to 2.7 equiv of $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D_2O , $\text{pD} = 7$, 400 MHz).

equiv of added Lu^{3+} in the solution, the peaks assigned to $[\text{LuL}]$ disappeared and four sets of nine new protons were observed. Above 1.8 equiv, a broadening of the signals was observed, which was concomitant to the formation of a precipitate.

Further insights into the structure of the species formed were obtained by monitoring the same sample by ^{31}P (Figure 4).

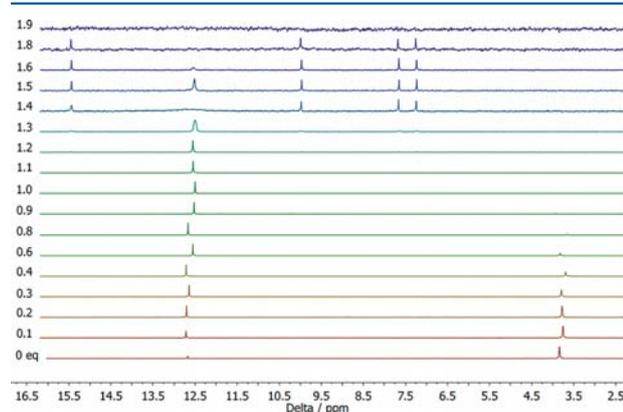


Figure 4. ^{31}P NMR spectra of ligand L upon addition of 0 to 1.9 equiv of $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D_2O , $\text{pD} = 7.0$, 162 MHz).

Upon addition of 0.1 to 0.9 equiv of LuCl_3 , a strong deshielding by *ca.* 9 ppm of the ^{31}P singlet was observed, due to the coordination of the phosphonate units. No changes occurred between 0.9 and 1.2 equiv of added Lu^{3+} which, in line with previous observations by ^1H NMR, confirmed the large predominance of the mononuclear $[\text{LuL}]$ species at these stoichiometric ratios. Between 1.2 and 1.8 equiv of metal, the peak assigned to $[\text{LuL}]$ progressively broadened and four new

signals were observed, all having the same integral within experimental error (see Figure S8 for the integration of the spectra recorded after addition of 1.6 equiv), therefore suggesting either a unique species with four nonequivalent phosphorus atoms or alternatively an equimolar mixture of two species with two nonequivalent phosphorus atoms each, possibly two diastereoisomeric species. At 1.9 equiv and above, precipitation was observed together with the complete disappearing of the NMR peaks.

Further details on the intermediate species were obtained by recording the ^1H and ^{31}P DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) spectra in the presence of 0.5, 1.2, 1.6, and 2.0 equiv of LuCl_3 , respectively. The corresponding figures are displayed in the Supporting Information. For each species, the diffusion coefficient was determined by using $^t\text{BuOH}$ as an internal reference. In the presence of 0.5 equiv of metal salt, two species were clearly identified and the diffusion coefficients amount to $283 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ and $301 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ for L and $[\text{LuL}]$, respectively (Figure S9). Species with fast diffusion coefficients were also observed at $732 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ and $1870 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, with a chemical shift corresponding to water protons. The faster species is in good agreement with the diffusion coefficient reported for HOD in D_2O ($1902 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$),⁴⁰ and the other peak may correspond to water molecules in interaction with the second coordination sphere of the complex. As expected from ^1H NMR spectra, ^1H DOSY data in the presence of 1.2 and 1.6 equiv were rather complex; however, neat information can be obtained from ^{31}P NMR DOSY (Figure 5). In these conditions,

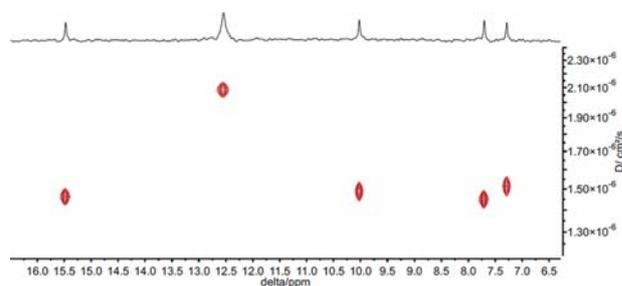


Figure 5. ^{31}P DOSY of a solution of L in the presence of 1.6 equiv of LuCl_3 in D_2O (25°C , $\text{pD} = 7$).

three species could clearly be observed. The first species (with a singlet at 12.64 ppm) had a diffusion coefficient of $205 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, which is in good agreement with the value determined for $[\text{LuL}]$ by ^1H DOSY. The two other species display very close diffusion coefficients at 145 and $150 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, respectively, which was indicative of the formation of adducts with larger sizes, each adduct giving rise to a pair of singlets in ^{31}P NMR. Hence, they were expected to have similar size and composition. One is characterized by two singlets at 10.00 and 7.26 ppm, respectively, and $D = 150 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. The other gave rise to two singlets at 15.45 ppm and 7.68 ppm and a diffusion coefficient $D = 145 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (Figure 5). The hydrodynamic radii and volumes of the three species could be obtained from the Stokes–Einstein equation and are summarized in Table 1. From these data, the hydrodynamic volumes calculated for the larger species were 2.5 and 2.8 times larger than the volume determined for the $[\text{LuL}]$ monomer. On the basis of the stoichiometric proportions of the compounds in solution ($[\text{Lu}^{3+}]/[\text{L}] = 1.5$) and their hydrodynamic volumes, we postulated that the two sets of ^{31}P signals could be

Table 1. Diffusion Coefficients (D), Hydrodynamic Radii (R_H), Hydrodynamic Volumes (V_H), the Corresponding Chemical Shifts (δ), and the Postulated Composition of the Species as Obtained from ^{31}P NMR DOSY for a Solution of L in the Presence of 1.6 equiv of LuCl_3 in D_2O (25 °C, $\text{pD} = 7$)

δ ^{31}P (ppm)	D ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	R_H (Å)	V_H (Å 3)	Species (M:L)
3.75	301	5.80	817	0:1
12.54	205	8.51	2582	1:1
7.29/10.2	150	11.6	6538	3:2
7.69/15.48	145	12.0	7328	3:2

attributed to two species with a $[\text{Lu}_3\text{L}_2]$ composition in agreement with the possibility of two diastereoisomers.

At 2.0 equiv, broadening of the signal occurred and the determination of the diffusion coefficients was no longer possible, presumably because of the formation of aggregates of higher M:L stoichiometry.

Variable temperature NMR experiments were also performed on a sample with $[\text{M}]/[\text{L}] = 1.6$. ^1H and ^{31}P spectra from 25 to 80 °C are displayed in Figure S10 and S11, respectively. Significant sharpening of the ^1H NMR signals was clearly observed upon increasing the temperature, thereby suggesting the occurrence of dynamic phenomena such as chemical exchange and/or rearrangement leading to the progressive loss of the four ^{31}P signals.

^1H and ^{31}P NMR titrations were also performed with LaCl_3 , YbCl_3 , and EuCl_3 , and the corresponding spectra are displayed in Figures S12–S17. In all cases, the formation of a mononuclear $[\text{LnL}]$ complex with rigid C_3 symmetry was clearly observed and reached its maximum concentration upon addition of 1 equiv of metal salt. However, different behaviors were observed in excess of lanthanide ion. Addition of 1.2 equiv of YbCl_3 resulted in the formation of a nonsymmetrical $[\text{Ln}_3\text{L}_2]$ secondary species which became predominant at 1.6 equiv of added metal and which was characterized by two sets of 9 peaks in the ^1H NMR spectrum (Figure S12). At 2.0 equiv, a third species started to grow and above, broadening of the signals was observed concomitantly to the formation of a precipitate in the tube. In the case of Eu^{3+} and La^{3+} , precipitation started to occur as soon as 1.5 equiv of metal salts were added, also suggesting the formation of new species with lower solubility.

Mass Spectrometry Analysis. In order to enlighten the composition of the polynuclear species, a similar titration of the ligand with 0 to 5 equiv of EuCl_3 in water (ammonium acetate 0.01 M, $\text{pH} = 7.0$) was monitored by ESI-mass spectrometry. Mass spectra (in positive mode) are presented in the Supporting Information. From 0 to 1 equiv (Figure S18), the ligand peaks at 643.16 m/z ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 665.15 m/z ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), and 681.11 m/z ($[\text{M} + \text{K}]^+$) decreased to form a pattern with an isotopic peak at 791.07 m/z , which corresponds to the $[\text{EuL-2H}]^+$ species with the corresponding isotopic distribution related to ^{151}Eu (48%) and ^{153}Eu (52%). Above 1 equiv and under the same instrumental conditions, the mononuclear complex remains the major species (Figure S19), possibly as a result of the fragmentation of the polynuclear adducts in the source, which renders the titration little informative. However, a detailed examination of the spectra recorded in the presence of 1.2 equiv and above, indicated the presence of a series of peaks which could be attributed to polynuclear species (Figure 6).

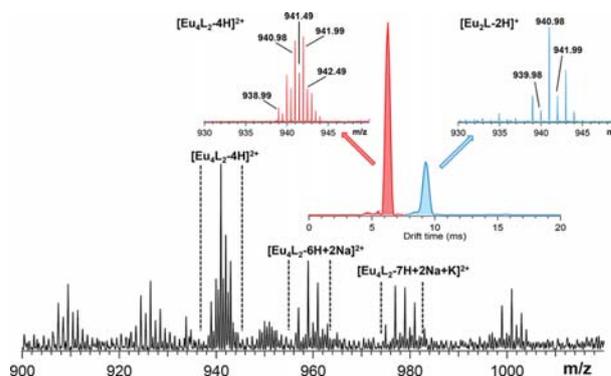


Figure 6. ESI-MS spectrum of a solution of L in water with 5 equiv of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AcONH_4 0.01 M, $\text{pH} = 7$). Inset. Arrival time distributions obtained by ion mobility for the peak at 938.99 m/z and the corresponding isotopic patterns of each peak.

Ion mobility mass spectrometry experiments on the same sample were used to separate the ions at 940.97, 958.98, and 978.95 m/z as a function of their size. Ion mobility arrival time distributions are presented in Figure 6 (inset) and in Figures S20–S21. For each peak, two contributions could be clearly evidenced, which correspond to $[\text{Eu}_4\text{L}_2]^{2+}$ ($[\text{Eu}_4\text{L}_2-4\text{H}]^{2+}$ at 938.99 m/z , $[\text{Eu}_4\text{L}_2-6\text{H}+2\text{Na}]^{2+}$ at 957.00 m/z , $[\text{Eu}_4\text{L}_2-7\text{H}+2\text{Na}+\text{K}]^{2+}$ at 976.97 m/z) and $[\text{Eu}_2\text{L}]^+$ ($[\text{Eu}_2\text{L-2H}]^+$ at 938.99 m/z , $[\text{Eu}_2\text{L-2H}+\text{H}_2\text{O}]^+$ at 957.00 m/z , $[\text{Eu}_2\text{L-3H}+\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$ at 976.97 m/z) adducts. However, at this stage it was difficult to conclude whether both species were simultaneously present in solution or if aggregation of the $[\text{Eu}_2\text{L}]^+$ species/or dissociation of the $[\text{Eu}_4\text{L}_2]^{2+}$ species occurred in the source.

Speciation and Thermodynamic Stability Constants. In light of these observations, a global analysis of the spectrofluorimetric titration experiments was performed with the Hypspec program by implementing a model with three species with M:L stoichiometric ratios of 1:1, 3:2, and 4:2. In both cases, such a model can nicely reproduce the evolution of the emitted luminescence intensity as a function of the M/L ratios (see Figures S22–S24). The overall stability constants determined for Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes are summarized in Table 2. The calculated emission spectra of the ML, M_3L_2 , and

Table 2. Overall Stability Constants of Eu^{3+} and Tb^{3+} Complexes with Ligand L ($[\text{L}] \approx 5 \times 10^{-5}$ M, TRIS/HCl 0.01 M, $\text{pH} = 7.0$), $\lambda_{\text{ex}} = 267$ nm

Species (M_xL_y)	$\text{Log } \beta_{\text{Eu}}$	$\text{Log } \beta_{\text{Tb}}$
1:1	12.9	12.9
3:2	38.6	36.6
4:2	46	42

M_4L_2 species ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Tb}$), together with the evolution of the concentrations of the species formed are displayed in Figures S23–S25.

Assuming a minor variation of the thermodynamic stability constant along the lanthanide series, this model was used to analyze NMR data recorded with Lu^{3+} . In particular, Figure 7 represents a comparison between the theoretical distribution species (full lines) and the intensity of the experimental ^{31}P NMR signals (points) and shows a striking correlation between ^{31}P NMR data and the previous model obtained from spectrofluorimetric titrations.

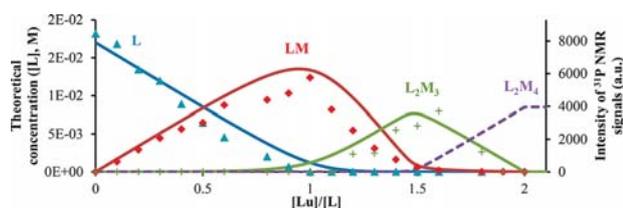


Figure 7. Theoretical representation of the concentration of the species formed (with $\log \beta_{1:1} = 12.9$, $\log \beta_{3:2} = 38.6$, $\log \beta_{4:2} = 46$, full lines) and evolution of the intensity measured by ^{31}P NMR for the three species: L (blue triangles), LM (red diamonds), L_2M_3 (green plus signs) upon titration of ligand L with $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D_2O , $\text{pD} = 7.0$, 162 MHz). The M_4L_2 species was observed by ESI-MS and spectrofluorimetric titrations.

This analysis also endorses our initial attribution of the two sets of two peaks observed in the ^{31}P NMR spectra between 1.3 and 1.8 equiv of Lu added, to two diastereoisomers with a 3:2 M:L stoichiometry and C_3 symmetry. In conclusion, although the identification of the polynuclear species was not straightforward, a global analysis by NMR, mass spectrometry, and spectrofluorimetric experiments converged toward the evidence of the formation $[\text{Ln}_3\text{L}_2]$, $[\text{Ln}_4\text{L}_2]$ polynuclear species.

Synthesis and Spectroscopic Characterization of the $[\text{LnL}]$ Complexes. Considering the high stability of the $[\text{LnL}]$ complexes, it was envisaged to isolate the mononuclear complexes of Eu^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , and Lu^{3+} . In order to determine the optimal conditions for their synthesis and purification, the influence of the pH on a solution containing stoichiometric amounts of L and $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was first monitored by recording the Eu^{3+} emission spectra upon excitation in the ligand absorption band (Figure S26). This titration indicated that complete formation of the complex occurred above $\text{pH} = 4.45$ and once formed, the $[\text{EuL}]$ complex remained stable in the pH range from 12.04 to 1.98. Hence, the formation of the desired mononuclear complexes was achieved at neutral pH whereas their precipitation and purification was accomplished under slightly acidic conditions ($\text{pH} = 3.5$), in order to avoid the formation of polynuclear complexes. The complexes were further purified by reverse phase chromatography on C18 and analyzed by elemental analysis and ESI mass spectrometry, showing expected isotopic patterns for $[\text{LnL} \cdot 2\text{H}]^+$ species (Figures S27–S29). The complexes were further characterized by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy, except for Tb^{3+} , each one giving a set of 9 signals in ^1H NMR (Figures S30–S32) and a

singlet at 12.51 ppm, -8.71 ppm, and 2.51 ppm, for the ^{31}P NMR spectra for Lu, Eu, and Yb, respectively.

Finally, the spectroscopic properties of the complexes were measured in water and D_2O and the corresponding absorption and emission spectra are presented in Figure 8. Additional parameters are presented in Table 3, and three points have attracted our attention. At first, strictly monoexponential luminescence decays confirm the presence of unique species in solution. Second, the absence of inner-sphere water molecule endorses the nonadentate coordination of the ligand and the good protection of the metal inside the cavity. Third, the luminescence properties of the Yb complex are rather interesting in terms of lifetimes and quantum yields. In particular, the lifetime measured in deuterated water is rather long in comparison to typical values obtained for efficient Yb^{3+} emitters^{41–46} and longer than the one previously reported for the tacn-based $[\text{Yb}(\text{thqtcn} \cdot \text{SO}_3)]$ ($8.63 \mu\text{s}$).¹⁴ However, this value remains significantly shorter than the values obtained for YbL^2 and $\text{YbL}^{2\text{D}}$ ($>30 \mu\text{s}$ in D_2O)⁸ and other per-deuterated complexes in organic solvents.^{47–49}

Surprisingly, despite the excellent shielding of the cations from the solvent molecules ($q \approx 0$ for all complexes),⁵⁰ the luminescence quantum yields of the Eu complex were rather modest compared to those obtained with ligands possessing carboxy pyridyl arms (picolinates)^{51,52} or phosphinate ones.⁵³ Considering the good shielding and the long luminescence lifetimes, it is surmised that these poor luminescence quantum yields are to be linked with a modest ligand to metal energy transfer.

Structural Studies of the Mono- and Polynuclear Species. While isolating the mononuclear complexes, single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained for $[\text{EuL}]$, which was isolated in acidic conditions as a mixture of $[\text{EuL}]$ and $[\text{EuLH}]\text{Cl}$ species. The ORTEP diagram is represented in Figure 9. Selected parameters, distances, and angles are presented in Tables S1–S2. The metal ion is nine-coordinated by three nitrogen atoms from the tacn ring, three nitrogen atoms from the aromatic groups, and three oxygen atoms from the phosphonate functions with a pseudo- C_3 symmetry. The pyridinephosphonate pendant arms bind the lanthanide in a helical fashion and both enantiomers (Δ and Λ) are present in the solid state structures, therefore leading to centrosymmetric space groups ($P2_1/a$). Similar structures have previously been collected for tacn-based ligands with pyridinecarboxylate,¹³ 8-hydroxyquinoline pendant arms,¹⁴ and 6-carboxy-2,2'-bipyridine arms.¹²

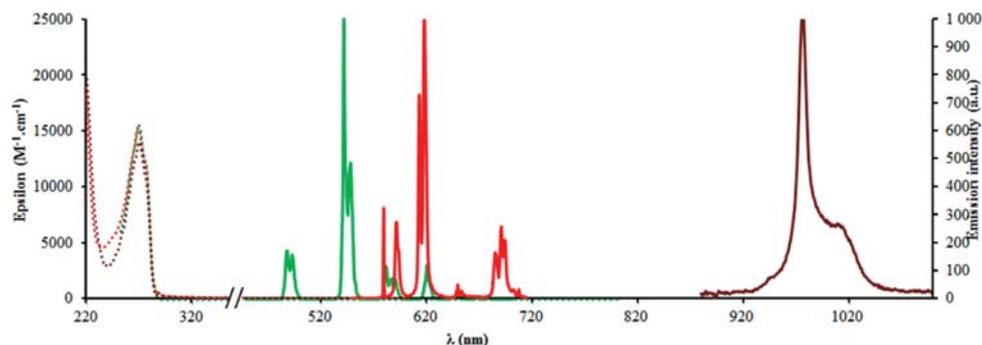


Figure 8. UV/vis absorption (dotted lines) and normalized emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 265$ nm, straight lines) of a D_2O solution of $[\text{LnL}]$ with $\text{Ln} = \text{Yb}$ (brown), Tb (green), and Eu (red).

Table 3. Main Spectroscopic Parameters of the YbL, TbL, EuL, and LuL Complexes in Water and D₂O at pH = 7.0

	$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	$\epsilon_{\text{D}_2\text{O}}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	$\phi_{\text{H}_2\text{O}}$ (%) ^b	$\phi_{\text{D}_2\text{O}}$ (%) ^b	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ (μs)	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ (μs)	q^c
YbL	13050	13300	0.15	0.42	2.8	10.2	0.0
TbL	14880	15450	51	52	2890	2980	-0.2
EuL	12260	13870	2	8	1252	1375	-0.2
LuL	12610						

^a $\lambda = 265$ nm. ^b ϕ measured relative to [Ru(bipy)₃Cl₃]³⁴ for Eu, to [TbL(H₂O)]³⁵ for Tb, and to IR125³⁶ for Yb. ^cCalculated according to ref 50.

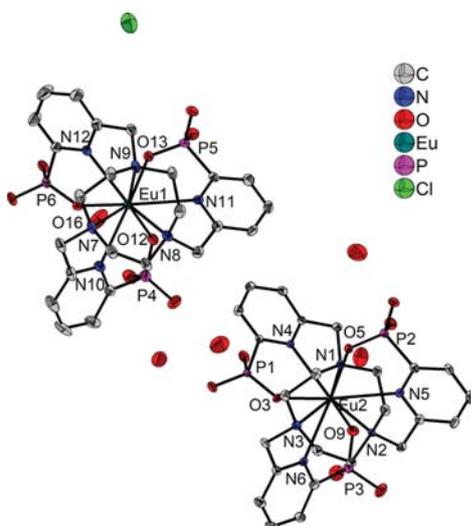


Figure 9. ORTEP diagram of the complexes [EuL], [EuLH]Cl with thermal ellipsoids at 50% probability.

Interestingly, single crystals could be obtained upon cooling a water solution of ligand L containing 1.5 equiv of lanthanum chloride, originally heated at 80 °C. The crystal structure of the [(LaL)La(H₂O)₉] species is represented in Figure 10.

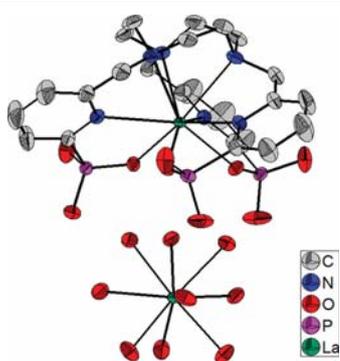


Figure 10. Solid state structure of the [(LaL)La(H₂O)₉] complex (ellipsoids drawn at 50% probability).

Structural parameters and selected distances and angles are summarized in Tables S1 and S3. The structure is composed of a nonacoordinated [LaL]³⁻ mononuclear complex in which the La³⁺ cation is coordinated inside the cavity of the ligand as for the mononuclear [EuL] complex (noted La1) together with a nonahydrated [La(H₂O)]³⁺ complex (noted La2). Considering the C₃ symmetry of [La1L], the position of the phosphonate allows us to define two kind of interactions between La1 and La2, a head to head (HH) one in which the phosphonate functions of [La1L] point toward La2 and a head to tail (HT)

interaction in which La2 faces the triazacyclononane macrocycles. The two motives are repeated along the *c* axis, at distances of 5.716 Å (HH) and 8.461 Å (HT) between the two lanthanum ions (Figure 11). In a column, all [La1L] complexes

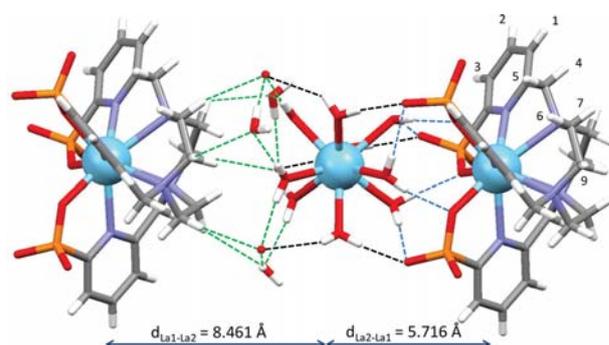


Figure 11. Representation of the hydrogen bonding interactions observed in the crystal structure of the [(LaL)La(H₂O)₉] complexes (see text for the color code of H bonding interactions) and numbering scheme of the H atoms used for the interpretation of the NMR spectrum.

display the same chirality (Δ or Λ). This chirality is inverted between two adjacent columns. Within the two entities in a HH conformation, the three water molecules coordinated to the hydrated La2 atom and pointing toward the [La1L] complex are held by a H-bond network in which the two proton atoms of a water molecule are linked to one oxygen atom of a phosphonate function coordinated to La1 and to an oxygen atom not directly coordinated to La1 of an adjacent phosphonate function (blue dashed lines in Figure 11).

The three water molecules coordinated in the equatorial plane of La2 (relative to the pseudo-C₃ axis) are also hydrogen bonded to the three oxygen atoms of the phosphonate functions of the neighboring [La1L] complex (black dashed lines in Figure 11). The other H atoms of these water molecules are bonded to an oxygen atom of a phosphonate function of a [La1L] complex from an adjacent column (isolated oxygen atoms in red in Figure 11).

Weak interactions are also observed between [La(H₂O)₉] and a neighboring [La1L] complex in the HT configuration. These interactions are relayed by three water molecules or by the oxygen atom of a phosphonate function of a [La1L] complex in a neighboring column (green dashed lines in Figure 11).

We hypothesized that this strong H bonding network may be responsible for the high stability of the [Lu₃L₂] species observed by NMR and spectroscopy in solution. For a trinuclear complex in the THH configuration ([LuL)Lu(LuL)] as schematized in Figure 11, one would expect the observation of two peaks in the ³¹P NMR, depending on the HH or HT interaction between the central Lu atom and the

LuL complex. If one now assumes that the chirality of the LuL complexes in the trinuclear complexes can be exchanged for one of the LuL complexes, two pairs of peaks would be expected for the $[\Delta(\text{LuL})\text{Lu}\Delta(\text{LuL})]$ and $[\Delta(\text{LuL})\text{Lu}\Lambda(\text{LuL})]$ diastereoisomeric species.

To further confirm this hypothesis, a mixture containing 1.4 equiv of $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per ligand L was analyzed by ^1H , COSY, NOESY, and ROESY NMR experiments. The attribution of the signals is presented in Figure 12. In this spectrum, five families

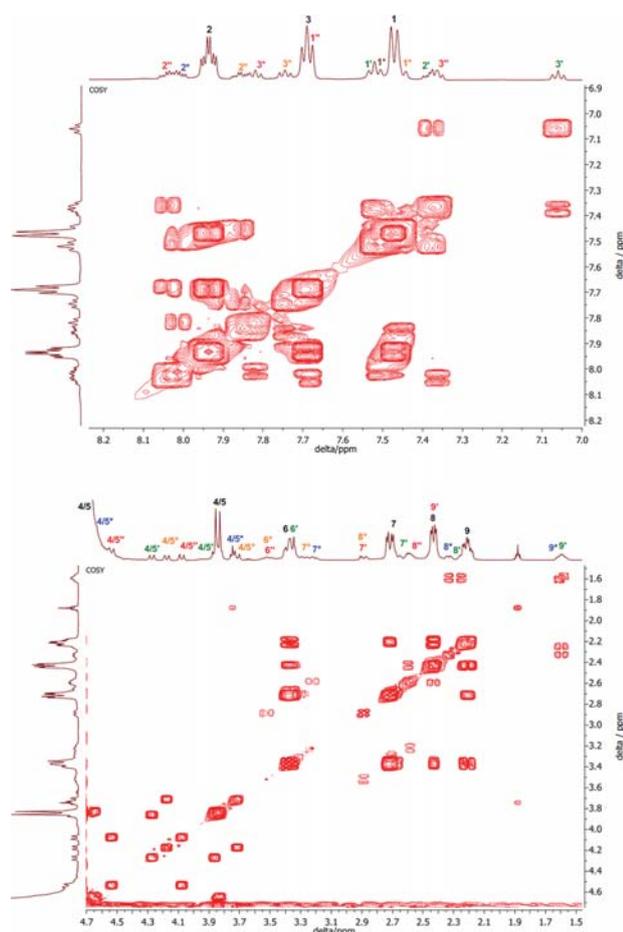


Figure 12. ^1H - ^1H COSY spectra of ligand L upon addition of 1.4 equiv of $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D_2O , $\text{pD} = 7.0$, 400 MHz) and peak assignment (see numbering in Figure 11).

of 9 signals were observed and their attribution could be partially performed by looking at ^1H - ^1H correlations in the COSY experiment (Figure 12). The first family (1–9, in black) corresponds to the mononuclear $[\text{LuL}]$ complex. A nuclear Overhauser effect was observed between H1 and H4/5 (see Figure 11 for H numbering); however, dipole–dipole interactions between other species could not be observed. Their attribution was possible with the examination of the ROESY spectrum, based on the $1^x, 4/5^x$ correlations ($x = ', ', \circ$, Figure S33). No correlation could clearly be distinguished for the fourth family (1*–9*, in blue). Another striking point in the examination of the NOESY spectrum (Figure S34) is the observation of exchange correlations between, on the one hand, the two protons 4 and 5 corresponding to the AB system and on the other hand, between proton atoms from the

triazacyclononane backbone such as 7* and 7', 7 $^\circ$ and 7, or 8' and 8. Such exchanges are typical of $\Delta \leftrightarrow \Lambda$ interconversion processes associated with the concerted rotation of the pendant arms in C_3 symmetric LnL complexes. However, this observation is particularly surprising for two reasons. The $\Delta \leftrightarrow \Lambda$ interconversion process could not be observed in the isolated $[\text{LuL}]$ complex, even by heating the solution up to 80 $^\circ\text{C}$ in D_2O and is not observed in the NOESY spectrum for the AB spin system of H4 and H5 protons of the remaining $[\text{LuL}]$ complex. Then, if such an isomerization has already been observed for lanthanide complexes with 1,4,7-triazacyclononane derivatives such as H_4nota ⁵⁴ and H_3bpatcn ,⁵⁵ they always correspond to ligands with decreased denticity (CN = 6 for H_4nota and 8 for H_3bpatcn), whereas isomerization was not reported for tacn ligands with functionalized pyridines displaying CN = 9. On the opposite, enantiopure Eu and Tb complexes with trispyridylphosphinate triazacyclononane could be isolated, either using chiral HPLC¹⁷ or directly synthesized thanks to the inclusion of a stereogenic center on the tcn ring.⁵⁶

A possible explanation of the observed exchange is that the interconversion occurs between the diastereomeric pairs, exchanging the $[\Delta(\text{LuL})\text{Lu}\Delta(\text{LuL})]$ into the $[\Lambda(\text{LuL})\text{Lu}\Lambda(\text{LuL})]$ (and similarly with $[\Lambda(\text{LuL})\text{Lu}\Delta(\text{LuL})]$ and $[\Delta(\text{LuL})\text{Lu}\Lambda(\text{LuL})]$). Considering that the $\Delta \leftrightarrow \Lambda$ interconversion of $[\text{LuL}]$ is slow on the NMR time scale, the exchange between the diastereomeric pairs would require a dissociation process. Unfortunately, within a dyad such as depicted in Figure 11, distances between the two mononuclear LuL complexes are too high to expect any correlations by 2D NOESY NMR. Interestingly, ^1H NMR spectra of mixed species have been recorded by addition of 1 equiv of LuCl_3 on the mononuclear $[\text{YbL}]$ complex and by addition of 1 equiv of YbCl_3 and $[\text{LuL}]$ (Figure S35), and they indicate no decoordination and no ion exchange at room temperature and upon heating up to 80 $^\circ\text{C}$, therefore confirming the formation of kinetically inert complexes.

CONCLUSION

In conclusion, the assembly of pyridinephosphonate units into the nonadentate tripodal ligand L allows the synthesis of highly stable monomeric lanthanide complexes that are isostructural along the series. Moreover, such complexes are highly stable in water and display luminescent properties, due to an efficient sensitization of Eu, Tb, and Yb ions by the pyridinephosphonate antenna. More importantly, such a scaffold is responsible for relatively low vibrational quenching, as emphasized by the very good luminescence properties of the Yb complex in D_2O ($\tau_{\text{D}_2\text{O}} = 10.2 \mu\text{s}$ and $\phi_{\text{D}_2\text{O}} = 0.42\%$). Furthermore, using a combination of UV-absorption spectrometry, spectrofluorimetry, ^1H and ^{31}P NMR, DOSY, ESI-mass spectrometry, and X-ray diffraction, we demonstrated that this nonadentate ligand is a good building block for the formation of highly stable polynuclear complexes of $[(\text{LnL})_2\text{Ln}_x]$ stoichiometry ($x = 1$ and $x = 2$). Such architectures are very interesting for studying intermetallic communication and energy transfer within heteropolynuclear species and can potentially lead to very appealing photon up conversion properties. Future works are engaged in this direction.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.inorgchem.8b00666](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00666).

Evolution of the UV–visible absorption and emission spectra of a solution of L upon addition of Yb³⁺, Tb³⁺, and Eu³⁺ (Figures S1–S5); ¹H NMR, ³¹P NMR, and ¹H DOSY experiments with Lu:L mixtures (Figures S6–S11); ¹H and ³¹P NMR titrations of ligand L with Yb³⁺ (Figures S12–S13), Eu³⁺ (Figures S14–S15), and La³⁺ (Figures S16–S17); ESI-MS titrations of L with Eu³⁺ and ionic mobility chromatograms (Figures S18–S21); calculated spectra and species distribution diagrams for the spectrofluorimetric titrations of L with Eu³⁺ (Figures S22–S23) and Tb³⁺ (Figures S24–S25); pH titration of a solution of Eu:L 1:1 (Figure S26); ESI-MS and ¹H NMR spectra of isolated [EuL] (Figures S27–S31); [LuL] (Figures S28–S30); [YbL] (Figures S29–S32); crystallographic data for [EuL] and [LaL] structures (Tables S1–S3); 2D ¹H NMR spectra of a L:Lu 1:1.4 mixture (Figures S33–S34) (PDF)

Accession Codes

CCDC 1589355 and 1589357 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: aline.nonat@unistra.fr.

*E-mail: l.charbonn@unistra.fr.

ORCID

Sarah Cianferani: 0000-0003-4013-4129

Aline M. Nonat: 0000-0003-0478-5039

Loïc J. Charbonnière: 0000-0003-0328-9842

Author Contributions

[†]J.S., L.T., and S.B. contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French Centre National de la Recherche Scientifique and the University of Strasbourg. The authors thank Lionel Allouche (Service commun de RMN, Université de Strasbourg) for the acquisition and the interpretation of the DOSY experiments and Jean-Marc Strub for his help when recording mass spectra. The authors thank GIS IBSA and Région Alsace for financial support in purchasing a Synapt G2 HDMS instrument.

■ REFERENCES

- Resch-Genger, U.; Gorris, H. H. Perspectives and Challenges of Photon-Upconversion Nanoparticles - Part I: Routes to Brighter Particles and Quantitative Spectroscopic Studies. *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, *409* (25), 5855–5874.
- Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 139–174.

- Liu, X.; Qiu, J. Recent Advances in Energy Transfer in Bulk and Nanoscale Luminescent Materials: From Spectroscopy to Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (23), 8714–8746.

- Haase, M.; Schäfer, H. Upconverting Nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (26), 5808–5829.

- Suffren, Y.; Golesorkhi, B.; Zare, D.; Guénee, L.; Nozary, H.; Eliseeva, S. V.; Petoud, S.; Hauser, A.; Piguet, C. Taming Lanthanide-Centered Upconversion at the Molecular Level. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (20), 9964–9972.

- Hyppänen, I.; Lahtinen, S.; Ääritalo, T.; Mäkelä, J.; Kankare, J.; Soukka, T. Photon Upconversion in a Molecular Lanthanide Complex in Anhydrous Solution at Room Temperature. *ACS Photonics* **2014**, *1* (5), 394–397.

- Nonat, A.; Chan, C. F.; Liu, T.; Platas-Iglesias, C.; Liu, Z.; Wong, W.-T.; Wong, W.-K.; Wong, K.-L.; Charbonnière, L. J. Room Temperature Molecular up Conversion in Solution. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11978.

- Souri, N.; Tian, P.; Platas-Iglesias, C.; Wong, K.-L.; Nonat, A.; Charbonnière, L. J. Upconverted Photosensitization of Tb Visible Emission by NIR Yb Excitation in Discrete Supramolecular Heteropolynuclear Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1456–1459.

- Charbonnière, L. J. Bringing Upconversion down to the Molecular Scale. *Dalton Trans.* **2018**, Advance Article, doi: [10.1039/C7DT04737A](https://doi.org/10.1039/C7DT04737A).

- Nonat, A.; Liu, T.; Jeannin, O.; Camerel, F.; Charbonnière, L. J. Energy Transfer in Supramolecular Heteronuclear Lanthanide Dimers and Application to Fluoride Sensing in Water. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 3784–3792.

- Souri, N.; Tian, P.; Lecointre, A.; Lemaire, Z.; Chafaa, S.; Strub, J.-M.; Cianferani, S.; Elhabiri, M.; Platas-Iglesias, C.; Charbonnière, L. J. Step by Step Assembly of Polynuclear Lanthanide Complexes with a Phosphonated Bipyridine Ligand. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (24), 12962–12974.

- Charbonnière, L.; Ziesel, R.; Guardigli, M.; Roda, A.; Sabbatini, N.; Cesario, M. Lanthanide Tags for Time-Resolved Luminescence Microscopy Displaying Improved Stability and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (10), 2436–2437.

- Nocton, G.; Nonat, A.; Gateau, C.; Mazzanti, M. Water Stability and Luminescence of Lanthanide Complexes of Tripodal Ligands Derived from 1,4,7-Triazacyclononane: Pyridinecarboxamide versus Pyridinecarboxylate Donors. *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92* (11), 2257–2273.

- Nonat, A.; Imbert, D.; Pécaut, J.; Giraud, M.; Mazzanti, M. Structural and Photophysical Studies of Highly Stable Lanthanide Complexes of Tripodal 8-Hydroxyquinolate Ligands Based on 1,4,7-Triazacyclononane. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (9), 4207–4218.

- Walton, J. W.; Di Bari, L.; Parker, D.; Pescitelli, G.; Puschmann, H.; Yufit, D. S. Structure, Resolution and Chiroptical Analysis of Stable Lanthanide Complexes of a Pyridylphenylphosphinate Triazacyclononane Ligand. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (45), 12289–12291.

- Starck, M.; Pal, R.; Parker, D. Structural Control of Cell Permeability with Highly Emissive Europium(III) Complexes Permits Different Microscopy Applications. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22* (2), 570–580.

- Frawley, A. T.; Pal, R.; Parker, D. Very Bright, Enantiopure Europium(III) Complexes Allow Time-Gated Chiral Contrast Imaging. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (91), 13349–13352.

- Walton, J. W.; Bourdolle, A.; Butler, S. J.; Soulie, M.; Delbianco, M.; McMahon, B. K.; Pal, R.; Puschmann, H.; Zwier, J. M.; Lamarque, L.; Maury, O.; Andraud, C.; Parker, D. Very Bright Europium Complexes That Stain Cellular Mitochondria. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (16), 1600–1602.

- Butler, S. J.; Delbianco, M.; Lamarque, L.; McMahon, B. K.; Neil, E. R.; Pal, R.; Parker, D.; Walton, J. W.; Zwier, J. M. EuroTracker (R) Dyes: Design, Synthesis, Structure and Photophysical Properties of Very Bright Europium Complexes and Their Use in Bioassays and Cellular Optical Imaging. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (11), 4791–4803.

- (20) Delbianco, M.; Sadovnikova, V.; Bourrier, E.; Mathis, G.; Lamarque, L.; Zwier, J. M.; Parker, D. Bright, Highly Water-Soluble Triazacyclononane Europium Complexes To Detect Ligand Binding with Time-Resolved FRET Microscopy. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (40), 10718–10722.
- (21) Bui, A. T.; Grichine, A.; Brasselet, S.; Duperray, A.; Andraud, C.; Maury, O. Unexpected Efficiency of a Luminescent Samarium(III) Complex for Combined Visible and Near-Infrared Biphotonic Microscopy. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (49), 17757–17761.
- (22) Elhabiri, M.; Abada, S.; Sy, M.; Nonat, A.; Choquet, P.; Esteban-Gómez, D.; Cassino, C.; Platas-Iglesias, C.; Botta, M.; Charbonnière, L. J. Importance of Outer-Sphere and Aggregation Phenomena in the Relaxation Properties of Phosphonated Gadolinium Complexes with Potential Applications as MRI Contrast Agents. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (17), 6535–6546.
- (23) Abada, S.; Lecointre, A.; Elhabiri, M.; Esteban-Gómez, D.; Platas-Iglesias, C.; Tallec, G.; Mazzanti, M.; Charbonnière, L. Highly Relaxing Gadolinium Based MRI Contrast Agents Responsive to Mg²⁺ Sensing. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4085–4087.
- (24) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512–7515.
- (25) Mikkelsen, K.; Nielsen, S. O. Acidity measurements with the glass electrode in H₂O-D₂O mixtures. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64* (5), 632–637.
- (26) Polášek, M.; Šedinová, M.; Kotek, J.; Vander Elst, L.; Muller, R. N.; Hermann, P.; Lukeš, I. Pyridine-N-Oxide Analogues of DOTA and Their Gadolinium(III) Complexes Endowed with a Fast Water Exchange on the Square-Antiprismatic Isomer. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (2), 455–465.
- (27) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. SIR97: A New Tool for Crystal Structure Determination and Refinement. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- (28) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (29) Farrugia, L. J. WinGX Suite for Small-Molecule Single-Crystal Crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–839.
- (30) van der Sluis, P.; Spek, A. L. BYPASS: an Effective Method for the Refinement of Crystal Structures Containing Disordered Solvent Regions. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 194–201.
- (31) Spek, A. L. Structure Validation in Chemical Crystallography. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155.
- (32) *Méthodes d'analyse Complexométriques Avec Les Titriplex*; Merck E: Darmstadt, 1990.
- (33) *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2nd ed.; Valeur, B., Berberan-Santos, M. N., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2013.
- (34) Ishida, H.; Tobita, S.; Hasegawa, Y.; Katoh, R.; Nozaki, K. Recent Advances in Instrumentation for Absolute Emission Quantum Yield Measurements. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21), 2449–2458.
- (35) Weibel, N.; Charbonnière, L. J.; Guardigli, M.; Roda, A.; Ziessel, R. Engineering of Highly Luminescent Lanthanide Tags Suitable for Protein Labeling and Time-Resolved Luminescence Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (15), 4888–4896.
- (36) Benson, R. C.; Kues, H. A. Fluorescence Properties of Indocyanine Green as Related to Angiography. *Phys. Med. Biol.* **1978**, *23* (1), 159–163.
- (37) Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C.; Zuberbühler, A. Calculation of Equilibrium-Constants from Multiwavelength Spectroscopic Data 0.1. Mathematical Considerations. *Talanta* **1985**, *32* (2), 95–101.
- (38) Lee, S.; Kim, H.; Yang, H.; Yoo, B.; Yoon, C. M. Synthesis of Diethyl Pyridin-2-Ylphosphonates and Quinolin-2-Ylphosphonates by Deoxygenative Phosphorylation of the Corresponding N-Oxides. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35* (7), 2155–2158.
- (39) Comby, S.; Bünzli, J.-C. Chapter 235 Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **2007**, *37*, 217–470.10.1016/S0168-1273(07)37035-9
- (40) Longworth, L. G. The mutual diffusion of light and heavy water. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64* (12), 1914–1917.
- (41) Bui, A. T.; Beyler, M.; Grichine, A.; Duperray, A.; Mulatier, J.-C.; Guyot, Y.; Andraud, C.; Tripiet, R.; Brasselet, S.; Maury, O. Near Infrared Two Photon Imaging Using a Bright Cationic Yb(III) Bioprobe Spontaneously Internalized into Live Cells. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (44), 6005–6008.
- (42) D'Aléo, A.; Bourdolle, A.; Brustlein, S.; Fauquier, T.; Grichine, A.; Duperray, A.; Baldeck, P. L.; Andraud, C.; Brasselet, S.; Maury, O. Ytterbium-Based Bioprobes for Near-Infrared Two-Photon Scanning Laser Microscopy Imaging. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (27), 6622–6625.
- (43) Moore, E. G.; Xu, J.; Dodani, S. C.; Jocher, C. J.; D'Aléo, A.; Seitz, M.; Raymond, K. N. 1-Methyl-3-Hydroxy-Pyridin-2-One Complexes of Near Infra-Red Emitting Lanthanides: Efficient Sensitization of Yb(III) and Nd(III) in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (9), 4156–4166.
- (44) Comby, S.; Imbert, D.; Vandevyver, C.; Bünzli, J.-C. G. A Novel Strategy for the Design of 8-Hydroxyquinolinolate-Based Lanthanide Bioprobes That Emit in the Near Infrared Range. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13* (3), 936–944.
- (45) Werts, M. H. V.; Woudenberg, R. H.; Emmerink, P. G.; van Gassel, R.; Hofstraat, J. W.; Verhoeven, J. W. A Near-Infrared Luminescent Label Based on Yb(III) Ions and Its Application in a Fluoroimmunoassay. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39* (24), 4542–4544.
- (46) Zhang, T.; Zhu, X.; Cheng, C. C. W.; Kwok, W.-M.; Tam, H.-L.; Hao, J.; Kwong, D. W. J.; Wong, W.-K.; Wong, K.-L. Water-Soluble Mitochondria-Specific Ytterbium Complex with Impressive NIR Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (50), 20120–20122.
- (47) Hu, J.-Y.; Ning, Y.; Meng, Y.-S.; Zhang, J.; Wu, Z.-Y.; Gao, S.; Zhang, J.-L. Highly Near-IR Emissive Ytterbium(III) Complexes with Unprecedented Quantum Yields. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (4), 2702–2709.
- (48) Doffek, C.; Seitz, M. The Radiative Lifetime in Near-IR-Luminescent Ytterbium Cryptates: The Key to Extremely High Quantum Yields. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54* (33), 9719–9721.
- (49) Ning, Y.; Liu, Y.-W.; Meng, Y.-S.; Zhang, J.-L. Design of Near-Infrared Luminescent Lanthanide Complexes Sensitive to Environmental Stimulus through Rationally Tuning the Secondary Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (3), 1332–1341.
- (50) Beeby, A.; Clarkson, I. M.; Dickens, R. S.; Faulkner, S.; Parker, D.; Royle, L.; de Sousa, A. S.; Williams, J. A. G.; Woods, M. Non-Radiative Deactivation of the Excited States of Europium, Terbium and Ytterbium Complexes by Proximate Energy-Matched OH, NH and CH Oscillators: An Improved Luminescence Method for Establishing Solution Hydration States. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 493–504.
- (51) Regueiro-Figueroa, M.; Bensenane, B.; Ruscsák, E.; Esteban-Gómez, D.; Charbonnière, L. J.; Tircsó, G.; Tóth, I.; de Blas, A.; Rodríguez-Blas, T.; Platas-Iglesias, C. Lanthanide DOTA-like Complexes Containing a Picolinate Pendant: Structural Entry for the Design of Ln(III)-Based Luminescent Probes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (9), 4125–4141.
- (52) Guanci, C.; Giovenzana, G.; Lattuada, L.; Platas-Iglesias, C.; Charbonnière, L. J. AMPED: A New Platform for Picolinate Based Luminescent Lanthanide Chelates. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (16), 7654–7661.
- (53) Walton, J. W.; Carr, R.; Evans, N. H.; Funk, A. M.; Kenwright, A. M.; Parker, D.; Yufit, D. S.; Botta, M.; De Pinto, S.; Wong, K.-L. Isostructural Series of Nine-Coordinate Chiral Lanthanide Complexes Based on Triazacyclononane. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (15), 8042–8056.
- (54) Gerald, C. F. G. C.; Alpoim, M. C.; Marques, M. P. M.; Sherry, A. D.; Singh, M. Nuclear Magnetic Resonance and Potentiometric Studies of the Protonation Scheme of a Triaza Triacetic Macrocyclic and Its Complexes with Lanthanum and Lutetium. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (23), 3876–3881.
- (55) Nonat, A.; Gateau, C.; Fries, P. H.; Mazzanti, M. Lanthanide Complexes of a Picolinate Ligand Derived from 1,4,7-Triazacyclononane with Potential Application in Magnetic Resonance Imaging and

Time-Resolved Luminescence Imaging. *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12* (27), 7133–7150.

(56) Evans, N. H.; Carr, R.; Delbianco, M.; Pal, R.; Yufit, D. S.; Parker, D. Complete Stereocontrol in the Synthesis of Macrocyclic Lanthanide Complexes: Direct Formation of Enantiopure Systems for Circularly Polarised Luminescence Applications. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (44), 15610.

ARTICLE N°2

Corrosion Protection of Mild Steel by a New Phosphonated Pyridines Inhibitor System in HCl solution

Lilia Tabti^{1,a}, Redha. M. Khelladi^{1,2,b}, Nadjib Chafai^{3,c}, Alexandre Lecointre^{4,d}, Aline M. Nonat^{4,e} and Loic J. Charbonnière^{4,f*}, Embarek Bentouhami^{1,g*}.

¹LCIMN, Laboratory, Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University Ferhat Abbas Setif -1, 19000 Sétif, Algeria

²Department of Materials Science, Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arredj 34030, Algeria

³LEMMC, Laboratory, Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University Ferhat Abbas Setif -1, 19000 Sétif, Algeria

⁴SynPA, IPHC, UMR 7178, CNRS / University of Strasbourg, ECPM, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

^a1987lilia@gmail.com, ^bredha2022@yahoo.fr, ^cn.chafai@univ-setif.dz,

^dalexandre.lecointre@unistra.fr, ^ealine.nonat@unistra.fr, ^fl.charbonn@unistra.fr,

^glabunivstrasbg@gmail.com.

Keywords: Phosphonated Pyridines, TPP, Inhibitor, Cyclic voltammetry, DFT calculations.

Abstract. The adsorption behavior and inhibition mechanism of (1, 4, 7-Tris [hydrogen (6-methylpyridin-2-yl) phosphonate] -1, 4, 7-triazacyclononane) (TPP) on the corrosion of mild steel in 1 M HCl were investigated by weight loss technique, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods for different concentrations was 0.010, 0.025, 0.050 and 0.075 mM at 25°C. The results show that the inhibition efficiency values depend on the amount of immersion times and the concentration. A 90% efficiency is found at the highest concentration of the studied compound according to weight loss measurements. The adsorption of the investigated inhibitor on the mild steel surface was well supported using atomic force microscopy (AFM). For the assignment of the absorption sites, we performed quantum chemical calculations with (DFT) method. The interaction between the inhibitor and iron surface were performed by molecular dynamic (MD) simulations. In this paper, experimental methods and results used to assess the efficiency of the studied compound are presented.

Introduction

Mild steel is widely used as a structural material in automobiles, pipes and chemical industries [1], it undergoes severe corrosion in pickling processes. Hydrochloric and sulfuric acids are widely used for the pickling and the de-scaling of mild steel [2–4]. The use of organic inhibitors is one of the most practical methods and cost-effective choices for protecting metals against corrosion. These organic inhibitors are usually adsorbed on the metal surface via formation of a coordinate covalent bond (chemical adsorption) or the electrostatic interaction between the metal and inhibitor (physical adsorption) [5]. This adsorption produces a uniform film, which isolates the metal surface from the aggressive medium and consequently reduces the corrosion extent [6]. The extent of adsorption depends on the electronic and structural characteristics of the inhibitor, the nature of the surface, the temperature and the pressure of the reaction, the flow velocity as well as the composition of the aggressive environment [7–12]. In general, organic inhibitors containing triple or conjugated double bonds, or aromatic rings in their molecular structures, and those rich in heteroatoms such as sulfur, phosphorus, nitrogen and oxygen were found to be highly electronegative and having electron donating ability; this increases the inhibition efficiency of these compounds in acidic media [13–15]. The implementation of phosphonic acids for the protection of iron and its alloys from corrosion in different media have been the subject of several research works [16–20].

In this paper, we report a new organic inhibitor (1,4,7-tris[hydrogen (6-methylpyridin-2-yl) phosphonate]-1,4,7-triazacyclononane) (TPP) [21,22]. To our knowledge, TPP has not been considered as a corrosion inhibitor. TPP is chosen as a such mainly based on the following factors: the first is that it contains multiples N, P and O [23, 24] as active centers and a pyridine rings system. Secondly, it has a high solubility in acidic media. The inhibition effect of the TPP on the corrosion of mild steel XC48 in hydrochloric acid using the gravimetric and electrochemical techniques such as potentiodynamic polarization and impedance measurements. On an other hand, the surface state of the mild steel specimens was observed by using atomic force microscopy (AFM). Theoretical studies on electronic and molecular structures were conducted using quantum chemical calculations. Finally, MD simulations studies are used to discuss the adsorption configuration, adsorption energy and explain the mechanism of TPP on iron (110) surface.

2. Experimental

2.1. Inhibitor

(1, 4, 7-tris [hydrogen (6-methylpyridin-2-yl) phosphonate]-1, 4, 7-triazacyclononane)(TPP) was synthesized from tacn (325 mg, 2.5 mmol), and flame-dried K_2CO_3 according to literature [21]. The chemical structure of the compound is given in Fig. 1.

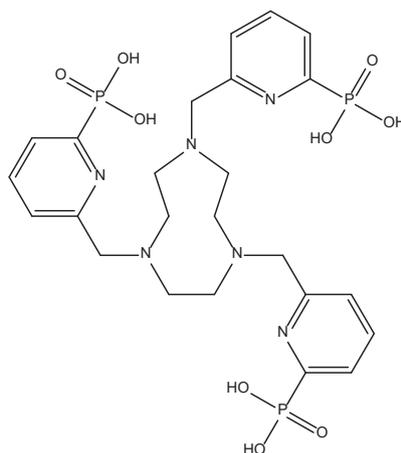


Figure 1. The chemical structure of the inhibitor TPP

2.2. Electrolytic Solution

The aggressive 1 M HCl solution electrolyte was prepared by dilution analytical grade of 37% HCl with distilled water. The concentrations of the inhibitors TPP was varied from 0.010 mM to 0.075 mM.

2.3. Gravimetric Measurements

Steel specimens are sectioned to cylindrical samples of 3.14 cm^2 area cleaned with different grades of emery papers, washed several times with distilled water, acetone then dried in desiccator. The specimens were immersed in 50 mL of 1 M HCl for 40 h in both the absence and the presence of different concentrations of the inhibitor TPP. After an amount of time, the specimens were taken out, washed and weighted. The experiment was performed three times, from gravimetric measurements, [25, 26] the corrosion rate (A), the surface coverage (θ) and inhibition efficiency ($\eta_w\%$) follows the following equations:

$$A = \frac{\Delta W}{St} = \frac{W_1 - W_2}{S \times t} \quad (1)$$

$$\theta = \frac{A_{\text{corr}}^{\circ} - A_{\text{corr}}}{A_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (2)$$

$$\eta_w \% = \frac{A_{\text{corr}}^{\circ} - A_{\text{corr}}}{A_{\text{corr}}^{\circ}} \times 100 \quad (3)$$

W_1 and W_2 are respectively the weight of specimens before and after plunge in the examined solution, ΔW is the average weight loss (mg). S is the total area of the specimen (cm^2), t is the corrosion time (h), A_{corr}° and A_{corr} are corrosion rates in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

2.4. Electrochemical Measurement

Electrochemical measurements such as Tafel polarization and electrochemical impedance were conducted on a (PGZ 301 voltalab40 model potentiostat/galvanostat). The electrochemical cell consists of an ordinary three-electrode with platinum as a counter electrode, saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode and a mild steel specimen as a working electrode.

The mild steel specimens was exposed to 1M HCl corrosive medium in the absence and presence of different concentrations of inhibitor for 1h before starting the electrochemical experiments at room temperature and under an open circuit potential (OCP) to reach a steady-state for 45 min. The impedance experiments (EIS) were carried out from Nyquist plot using alternating current (AC) signal of 0.01 V amplitude for the frequency spectrum from 100 kHz to 0.01 Hz. [27]

The values of inhibition efficiency is calculated from charge transfer resistances was obtained using the following equation :

$$E_R \% = \frac{R_{t(\text{inh})} - R_{t(0)}}{R_{t(\text{inh})}} \times 100 \quad (4)$$

$R_{t(0)}$ and $R_{t(\text{inh})}$ are respectively the charge transfer resistances in the absence and presence of the inhibitor.

Tafel plots were registered after the impedance measurement by polarizing the specimen from -700 to -250 (mV/SCE) at a scan rate 2 mV/s. The inhibitory efficiency $E_p\%$ and the surface coverage (θ) are determined by the following equations [27, 28].

i_{corr}° and $i_{\text{corr}}(\text{inh})$ correspond to the corrosion current density in the absence and in the presence of inhibitor respectively.

$$E_p \% = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}(\text{inh})}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \times 100 \quad (5)$$

$$\theta = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}(\text{inh})}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (6)$$

2.5. Surface studies

The surface morphology of an immersed mild steel specimen in 1 M hydrochloric acid in the absence and presence of inhibitor for 24 h at 25°C were examined by Atomic Force Microscopy (AFM) and recorded using an Asylum Research MFP-3D Classic AFM appliance.

3. Computational Details

3.1. Quantum chemical calculations

The quantum chemical study is performed using density function theory (DFT) method, the Becke three-parameter hybrid functional together and the Lee–Yang–Paar correlation functional (B3LYP) with a 6-31G (d, p) basis set using Gaussian 09 program package was chosen for all the calculations [29, 30].

E_{HOMO} and E_{LUMO} energies (highest occupied molecular orbital energy and lowest unoccupied molecular orbital energy) are used to calculate all the quantum chemical parameters such as energy gap (ΔE_{GAP}), Hardness (η), Softness (σ), Electrophilicity index (ω), Electronegativity (χ) and fraction of transferred electrons (ΔN), [31,32] these are calculated according to the following equations respectively.

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (8)$$

$$\omega = \frac{x^2}{2\eta} \quad (9)$$

$$\chi = \frac{-(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (10)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{[2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})]} \quad (11)$$

Where

χ_{Fe} and χ_{inh} : are the absolute electronegativity of Fe and inhibitor molecule respectively. η_{Fe} and η_{inh} : are the absolute hardness of metal and the inhibitor molecule, respectively. A value of 7.0 eV is used for χ_{Fe} , while η_{Fe} is taken as 0 for the calculation of the fraction of transferred electrons [33, 34]. The previous parameters are very important to understand the chemical reactivity of the synthesized compound.

3.2. Molecular dynamics (MD) simulations

The simulations were carried with periodic boundary conditions in Materials Studio 7.0 (from Accelrys. Inc) [35] using the force field. Fe (110) surface was chosen for the simulation study. The simulation was carried out in a simulation box with the following dimensions 17.20 × 22.93 × 22.93 Å. The iron slab, the water slab comprising the investigated inhibitor and a vacuum layer were included in the simulation box. The Fe (100) surface and the molecular structure of the inhibitor in gas phase was first optimized to minimum energy. The temperature was performed at 298 K. NVT set, (constant number of atoms, constant-volume, constant-temperature) with a time step of 0.1 fs and simulation time of 50 ps using the COMPASS (condensed phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies). The following equation is used to determine the interaction energy ($E_{interaction}$) between the inhibitor and Fe (110) surface.

$$E_{interaction} = E_{total} - E_{Fe+H_2O} - E_{inh} \quad (12)$$

Where E_{total} is the total energy of mild steel and inhibitor molecules, E_{Fe+H_2O} is the energy of iron surface simultaneously with H_2O molecules and E_{inh} represent the total energy inhibitor. The binding energy ($E_{binding}$) of the inhibitor is the negative value of the interaction energy.

$$E_{binding} = -E_{interaction} \quad (13)$$

4. Results and Discussion

4.1. Weight loss results

The effect of addition of the inhibitor TPP, at different concentrations on the corrosion of mild steel at different immersion times in 1 M HCl solution was studied by gravimetric measuring. A variation of the inhibition efficiency with concentrations of the inhibitor and various weight loss is shown in Fig. 2 the values deduced for θ and $\eta_w\%$ are summarized in Table 1. Data in Table 1 shows that the corrosion rate A decreases with the increase in concentration of the inhibitor; consequently, the surface coverage θ and inhibition efficiency $\eta_w\%$ are increased with the increase of the concentration of the inhibitor. Which might be due to the increase adsorption of the inhibitor TPP at the metal / solution interface as their concentration increases [36]. The adsorbed layer from the inhibitor acts as an isolation between the steel and the aggressive medium and hence delays the acidic attack [37, 38]. This type of corrosion inhibitor is increased for a long time however, the inhibitor delays the corrosion at a reduced time.

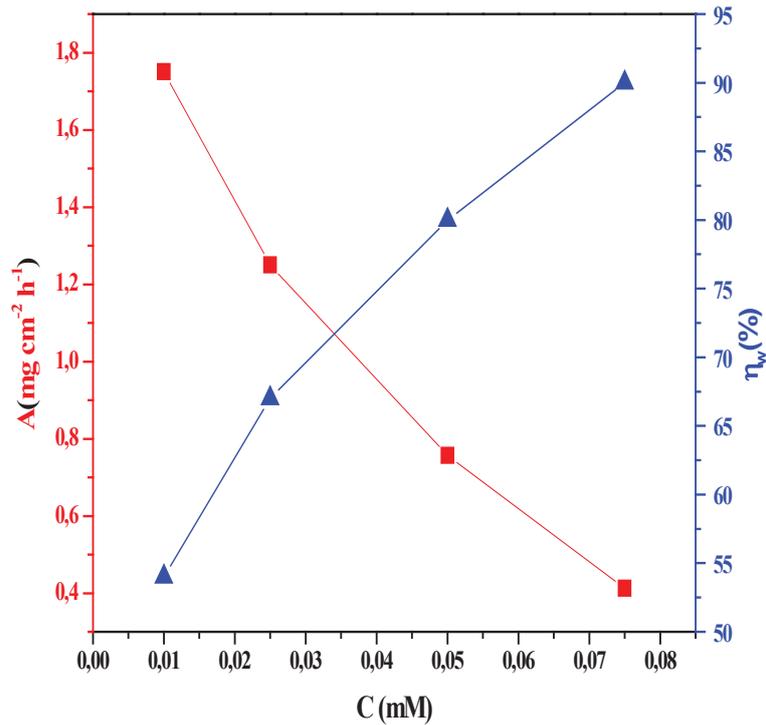


Figure 2. Variation of the corrosion rate A (■) and the inhibition efficiency η_w (▲) with various concentration of inhibitor (TPP).

Table 1. Gravimetric results of mild steel at different immersion times in 1M HCl without and with the addition of the inhibitor at 25°C ($S=3.14\text{cm}^2$).

Concentration (mM)	Time (h)	Δm (mg)	A (mg/cm ² h)	θ	η_w (%)
Blank		476.3	15.16	--	--
0.010	10	288.1	9.17	0.40	40
0.025		240.7	7.66	0.48	48
0.050		190.6	6.07	0.60	60
0.075		150.2	4.78	0.68	68
Blank		476.3	7.58	--	--
0.010	20	252.8	4.03	0.47	47
0.025		211.3	3.36	0.55	55
0.050		145.2	2.31	0.70	70
0.075		101.5	1.62	0.78	78
Blank		476.3	5.04	--	--
0.010	30	232.5	2.46	0.51	51
0.025		190.8	2.01	0.60	60
0.050		120.5	1.27	0.75	75
0.075		82.6	0.87	0.83	83
Blank		476.3	3.792	--	--
0.010	40	220.0	1.751	0.54	54
0.025		157.1	1.250	0.67	67
0.050		95.1	0.757	0.80	80
0.075		51.9	0.413	0.90	90

4.2. Potentiodynamic polarization curve

Fig.3 show the polarization curve for mild steel XC48 immersed in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of inhibitor (TPP). The principal electrochemical parameters of corrosion extracted from polarization such as corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), anodic and cathodic Tafel slopes, polarization resistance (R_p), surface coverage (θ) and inhibition efficiency (E_p) are given in Table 2. It is clear that the values of both cathodic (β_c) and anodic (β_a) Tafel constants are strongly changed in the presences of the inhibitor (TPP). This confirms the mixed type inhibition action of the inhibitor (TPP) without changing the anodic dissolution of the metal and the cathodic evolution of hydrogen [39]. Furthermore, a slight change occurs in (i_{corr}) value with increasing the concentration of the inhibitor, which indicates a delay in the corrosion process [40] add to that, the maximum value of the inhibition efficiency (E_p) 51.11% at 0.075 mM. This result indicates that the inhibition activity of the studied molecule (TPP) can be related to adsorption on the metal surface to form a barrier film. This behavior leading therefore to the reduction of the anodic mild steel dissolution and the delay of the cathodic hydrogen reaction.

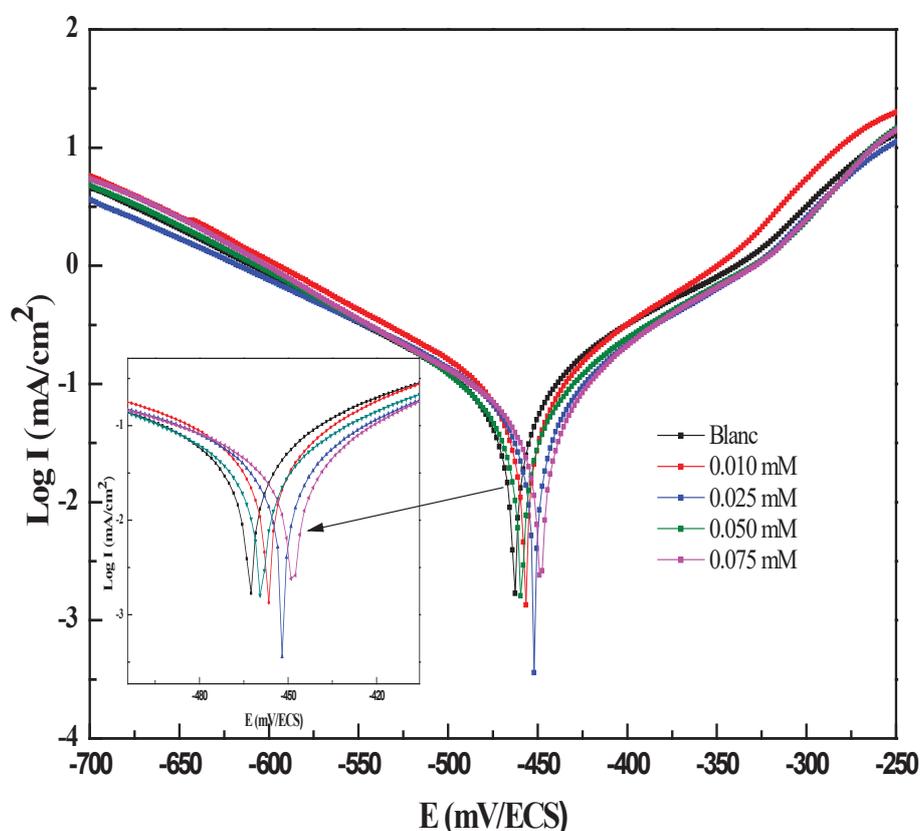


Figure 3. Tafel polarization curves for the corrosion of mild steel XC48 in 1 M HCl with and without various concentrations of the inhibitor at 25°C.

Table 2. Electrochemical corrosion parameters of mild steel in the absence and presence of various concentrations of inhibitor (TPP) in 1M HCl 25°C / 1h.

Concentration (mM)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (Ωcm^2)	E_p (%)	θ
Blank	463	150.5	119.1	0.090	246.6	--	--
0.010	458	129.3	104.2	0.074	287.2	17.77	0.17
0.025	454	114.4	139.6	0.067	319.5	25.55	0.25
0.050	451	123.2	102.2	0.062	328.4	31.11	0.31
0.075	446	102.6	112.5	0.044	338.1	51.11	0.51

4.3. Electrochemical Impedance Spectroscopic Studies

The Nyquist diagrams obtained of XC48 mild steel in 1 M HCl in the absence and presence of the inhibitor (TPP) at different concentrations at 25°C are show in Fig 4. According to Nyquist diagrams, comparing between the semicircle identical forms of the mild steel shows that the real axis intercept at low frequencies in the presence of inhibitor is bigger than that in the absence of the inhibitor (blank) and increases as the same time as the concentration. This shows that no significant modification in the corrosion mechanism arises as a consequence of the inhibitor presence [41]. In effect, such phenomenon is usually attributed to the frequency dispersal which is assigned to the surface heterogeneity generated from the roughness of the surface and chemical content of mild steel [42]. Furthermore, the addition of an inhibitor increases the values of charge transfer resistance (R_{ct}) is due to the formation of a protective film on the metal/solution interface [43]. And reduces the double layer capacitance (C_{dl}). All this is due to the reduction in local dielectric constant and/or an increment in the thickness of the electrical double layer. The phenomenon proposed that the inhibitor molecule function by the adsorption at the metal surface. Thus, the change in (C_{dl}). is due to the gradual replacement of the water molecule by the adsorption of the inhibitor molecule on the metal surface, decreasing the magnitude of metal dissolution [44].

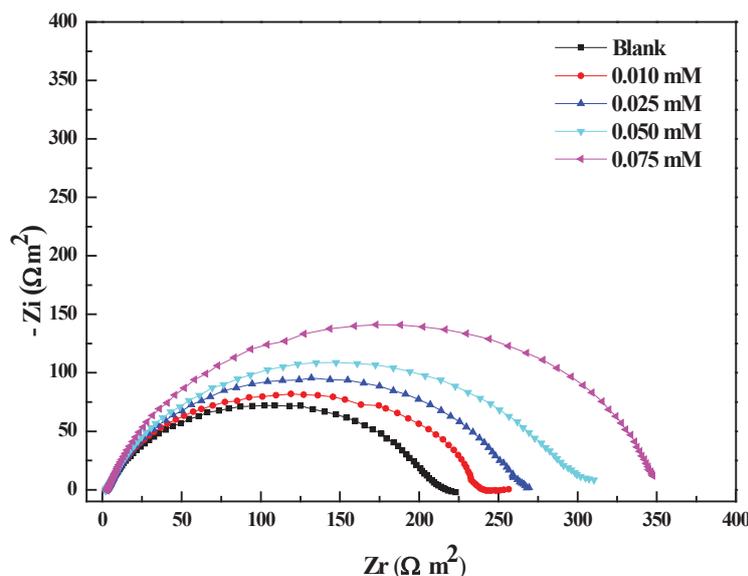


Figure 4. Nyquist plots for the mild steel XC48 in 1 M HCl solution without and with different concentrations of the inhibitor (TPP).

The value of inhibition efficiency ($E_R\%$) increases with the concentrations of inhibitor (TPP) and maximum efficiency (30.67%) reached at 0.075 mM of the inhibitor for 1h, the results are summarized in Table 3.

Table 3. Electrochemical impedance parameters for mild steel in 1M HCl containing different concentrations of inhibitor (TPP) 25°C/1h.

Concentration (mM)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	E_R (%)
Blank	2.54	196.4	293.2	--
0.010	2.63	244.5	172.0	19.67
0.025	3.02	256.1	153.5	23.31
0.050	2.68	264.6	151.5	25.77
0.075	3.10	283.3	95.4	30.67

In general, the efficiency of an organic substance as an inhibitor for metallic corrosion depend on the structure and the concentration of the inhibitor, the nature of the metal and other experimental conditions, such as the temperature of the medium [20,45].

4.4. Atomic force microscopy (AFM) studies

Fig. 5 represents the AFM surface morphology of the mild steel immersed in 1M HCl for 24 h solutions without and with the optimum concentration of the inhibitor was taken in 2D and 3D to confirm the formation of a protective layer on the mild steel surface. It can be seen from the AFM micrograph of the mild steel (Fig.5a) in the absence of the inhibitor (Fig. 5b) that the surface showed a very irregular morphology with highly corroded and damaged surface due to corrosive attack of acid. On the other hand, in the presence of optimum concentration 0,075mM of the inhibitor (Fig. 5c), the corrosion product on the corrosion product on the surface of the metal was diminished and the surface became smoother.

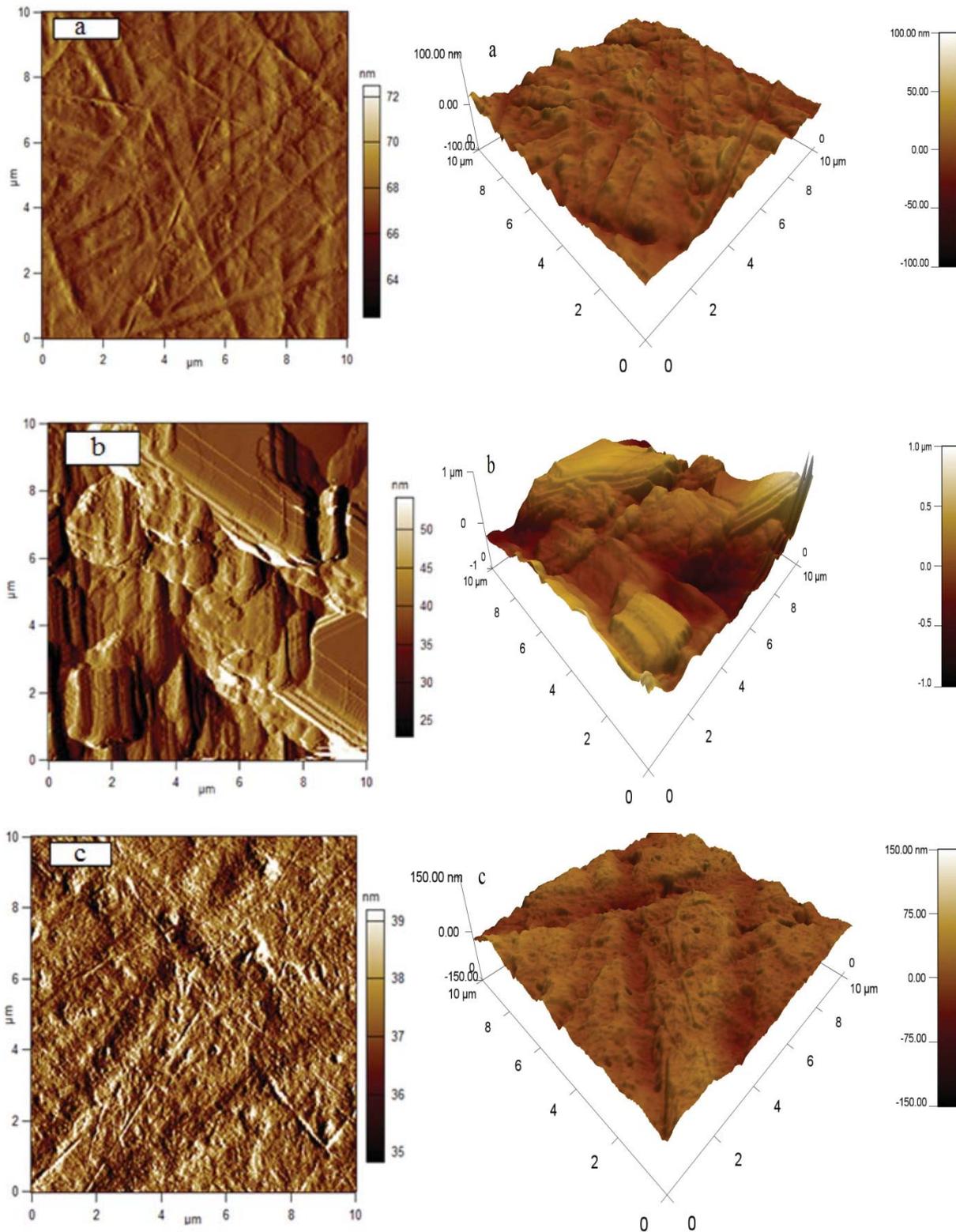


Figure 5. AFM images 2D (on the Left) and 3D (on the Right), mild steel surface XC48; (a) polished mild steel, (b) mild steel in 1 M HCl, (c) mild steel after immersion in 1 M HCl + 0.075mM of inhibitor(TPP).

The calculated surface roughness (given in table 4) of mild steel in 1 M HCl without the inhibitor (187.46 nm) was higher than that of the mild steel (7.31 nm). But in the presence of the inhibitor the value roughness was reduced to (47.05 nm) and this reduction, which confirms the formation protective surface layer by the inhibitor and corrosion rate is reduced.

Table 4. AFM data obtained of mild steel in 1 M HCl immersed in inhibited and uninhibited at 298 K.

AFM data	Polished Mild steel	1 M HCl	0,075mM Inhibitor
roughness (nm)	7.31	187.4647.05	

4.5. Computational study

4.5.1. Quantum chemical calculations

The optimized molecular structure of the inhibitor (TPP) calculated using B3LYP/6- 31G (d, p) method of the most stable form is shown in Fig. 6.

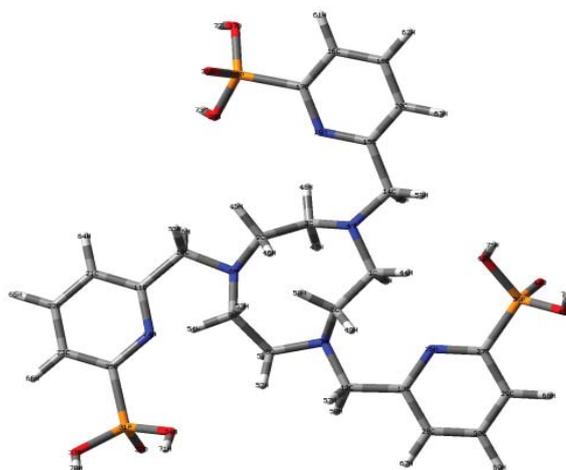


Figure 6. Optimized molecular structure of inhibitor **TPP**.

The literature shows that the adsorption of the inhibitor on the metal surface can be placed on the basis of donor–acceptor interactions between the π -electrons of the heterocyclic structure and the vacant d-orbital of the metal surface atoms. The electron acceptor distribution in the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the electron donor distribution in the highest occupied molecular orbital (HOMO) are shown in Fig.7.

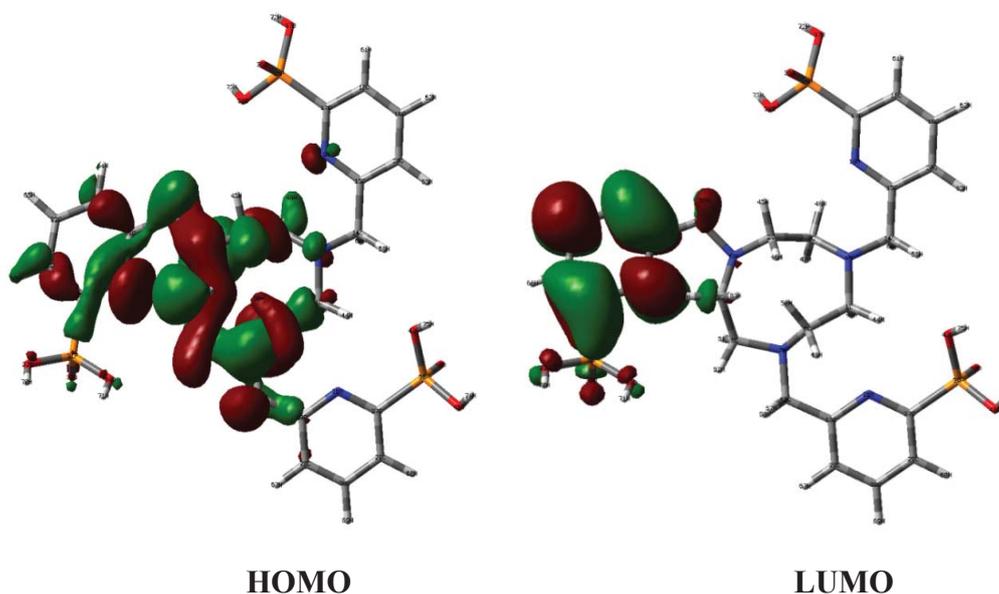


Figure 7. The frontier molecular orbital density distributions for inhibitor (TPP).

Lately, quantum chemical calculations were largely used in corrosion inhibition investigations. Especially since they seem to be effective in the study of corrosion inhibition mechanisms of organic compounds [46, 47], the effectiveness of an inhibitor can be attached to some quantum chemical parameters such as: energy gap $\Delta E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, the dipole moment (μ), and Mullikan charges on the backbone atoms which were determined by optimization and they can be related to the metal-inhibitor interactions [48]. The obtained values of the quantum chemical parameters for the investigated inhibitor are listed in Table 5.

Table 5. Calculated quantum chemical parameters of the investigated inhibitor (TPP).

Quantum chemical parameter	Inhibitor (TPP)
E_{Tot} (eV)	-80660.795
E_{HOMO} (eV)	-8.629
E_{LUMO} (eV)	-5.352
ΔE_{GAP} (eV)	3.278
μ (Debye)	6.461
η (eV)	1.639
σ	0.610
χ (eV)	6.991
ω	14.910
ΔN	0.003

From Fig. 7 and Table 5, we can notice that the E_{HOMO} is found to reside on the pyridine ring and heteroatoms for the studied compound and the higher value of E_{HOMO} indicates the tendency of electron transfer to an appropriate acceptor molecule which facilitates the adsorption of the inhibitor on the metal surface by influencing the electron transfer processes through the adsorbed layer [49, 50]. Moreover, the lower value of E_{LUMO} , the easier is the acceptance of electrons from the d orbital of the metal [51]. On an other hand, the value of ΔE_{GAP} provides a measure for the stability of the formed complex on the metal surface. In principle, a decrease in the energy gap leads to easier polarization of the molecule, greater adsorption on the surface and improved the inhibition efficiency of the inhibitor [52, 53].

Several researchers have shown that the dipole moment is resultant to the polarity of an inhibitor and the elevated values of μ are answerable for great inhibition effectiveness [54, 55]. Table 5 shows that the high value of the dipole moment acquired and the low energy gap causes electron transfer from the molecule to the surface and this takes place during adsorption on the mild steel surface.

ΔN means that the fraction of transferred electrons from the inhibitor molecule to the mild steel surface and indicates the capability of the inhibitor to donate electrons. The literature shows that a value of $\Delta N < 3.6$, the inhibition effectiveness raises the electrons donating capability at the metal surface [56].

4.5.2. Molecular electrostatic potential surfaces (MEP)

The molecular electrostatic potential map which demonstrates molecular size, shape as well as charge distribution of the compound to find the active sites responsible for electrophilic and nucleophilic attacks is a powerful tool in the study of interaction of a molecular system with its surroundings. Furthermore, MEP is related to the electronic density. Fig. 8 illustrates the map of the studied inhibitor represented by different colors. The yellow zones of the MEP represent the negative potential related to electrophilic reactivity, while the blue color represents the positive zones related to nucleophilic reactivity.

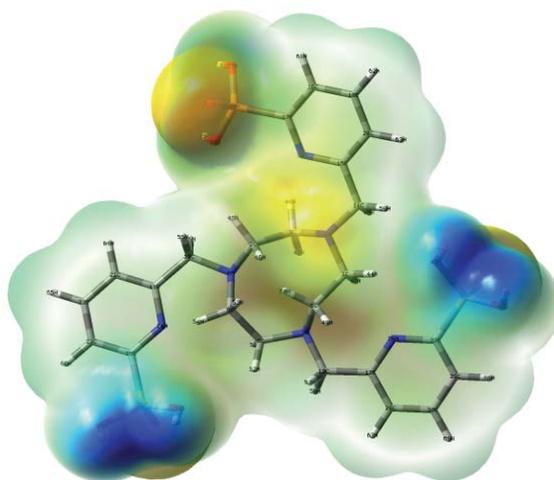


Figure 8. Molecular electrostatic potential of inhibitor (TPP).

The region of the phosphonate groups is highly negatively charged (fig.8, table.6) correspond of atom oxygen obtained with Milliken charge were located on O32, O33,O34,O36,O37,O38, O40,O41,O42, whereas positive potentials are presented at hydrogen atoms. It is clear from the Table.6 that the nitrogen atom and some carbon of TACN and pyridine of the inhibitor have negative charges, which are probably the active adsorptive sites.

Table 6. Obtained Mullikan atomic charges of the inhibitor (TPP).

Atom	Mulliken Charge	Atom	Mulliken Charge	Atom	Mulliken Charge
C1	-0.4062436	N26	-0.5924872	H51	0.2832758
C2	-0.4408006	C27	0.2390047	H52	0.2668431
C3	-0.4636576	C28	-0.3732743	H53	0.2767447
N4	-0.4827192	C29	-0.3896199	H54	0.3216647
C5	-0.3685648	C30	-0.2408759	H55	0.2925512
N6	-0.4010391	P31	1.7598520	H56	0.3009605
N7	-0.4406184	O32	-0.9412391	H57	0.2999258
C8	-0.3692009	O33	-0.8002294	H58	0.3022151
C9	-0.5867098	O34	-0.7998068	H59	0.2819155
C10	-0.4273687	P35	1.7669255	H60	0.2881563
C11	0.4210028	O36	-0.9464684	H61	0.2742818
C12	-0.4881902	O37	-0.8034906	H62	0.2833459
C13	0.3961610	O38	-0.8048440	H63	0.2806907
C14	-0.4518575	P39	1.7616839	H64	0.2802377
C15	0.4137919	O40	-0.9432346	H65	0.2834756
C16	-0.3839464	O41	-0.8019828	H66	0.2733855
C17	0.2415364	O42	-0.7782755	H67	0.2800620
C18	-0.2352215	H43	0.2695002	H68	0.2740097
N19	-0.6074982	H44	0.2768180	H69	0.2839072
C20	-0.3682742	H45	0.2799293	H70	0.4849134
C21	-0.3656204	H46	0.2882830	H71	0.4837532
C22	-0.2252762	H47	0.2714893	H72	0.4844964
C23	-0.3914421	H48	0.2882618	H73	0.4839059
N24	-0.6253853	H49	0.2808502	H74	0.4845003
C25	0.2672377	H50	0.1894533	H75	0.4844648

4.5.3. MD simulations

The objective of this study is to find the nearer inhibitor molecule to Fe (110) surface. MD simulations were performed on a system comprising TPP molecule and iron surface in a vacuum slab (Fig. 9).

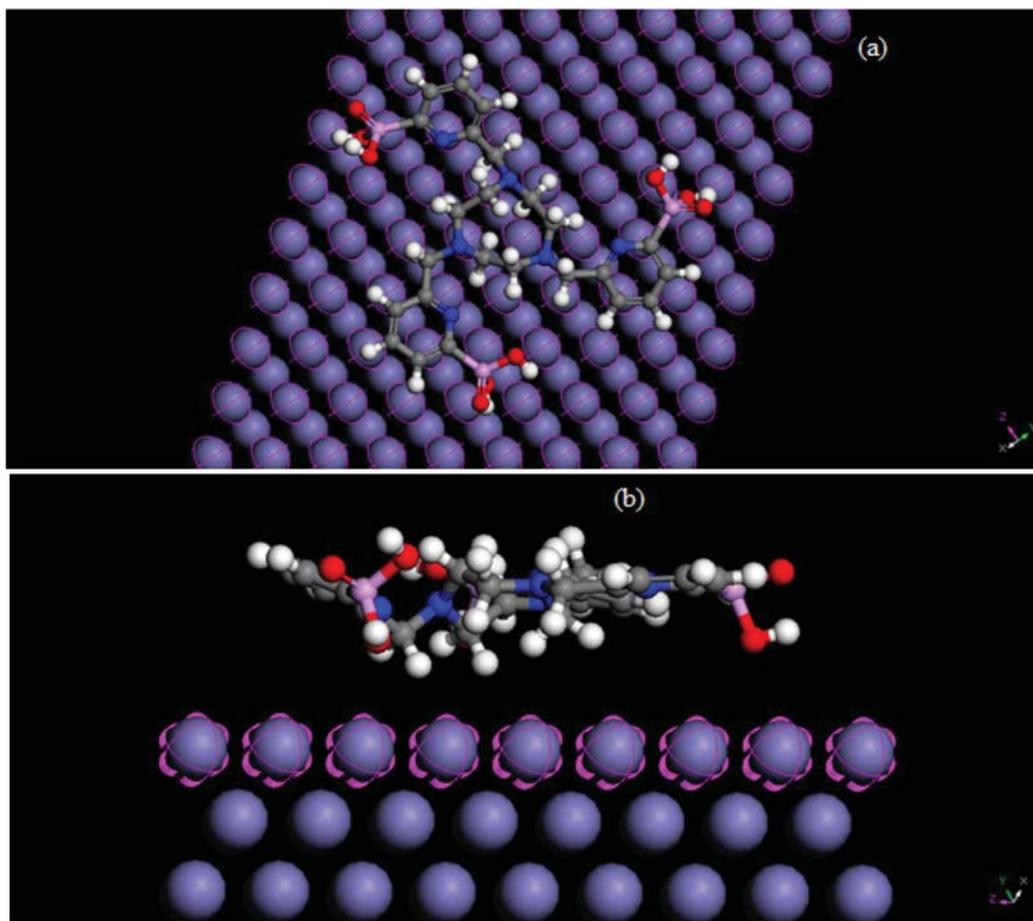


Figure 9. Equilibrium configuration of the adsorbed molecule on the Fe (110) surface vacuum slab: (a) top view, (b): side view.

From Fig. 9 we can see that the investigated inhibitor is adsorbed nearly parallel to the metal surface, this adsorption on the Fe (110) surface through oxygen, nitrogen and the pyridine rings present in the inhibitor, which leads to the formation of coordinate bonds (chemical interactions) [57]. The calculated values of the interaction and the binding energies are given in Table 7.

Table 7. Interaction and binding energies between the inhibitor molecules (TPP) and Fe (100) surface.

Systems	$E_{\text{interaction}} (KJ mol^{-1})$	$E_{\text{binding}}(KJ mol^{-1})$
Fe + Inhibitor	- 1071,181	1071,181

Conclusion

From the above results, we can deduce the following conclusions:

The new compound TPP treated as a corrosion inhibitor in 1 M HCl in the mild steel.

The gravimetric measurements showed that the inhibition efficiency increases with the inhibitor at different concentration and immersion times.

The potentiodynamic polarization showed that the TPP acts as a mixed type inhibitor. EIS results reveal that the presence of the inhibitor molecules increases in the charge transfer resistance values while reducing the double layer capacitance values.

The AFM studies showed that the surface roughness decreases in the presence of TPP, due to establishment of a protective surface

The quantum chemical study shows that the nitrogen and oxygen atoms in the inhibitor molecule are the main active sites that result in adsorption of TPP on the mild steel surface.

The binding energy calculated by the MD method was also in accordance with the experimental results, and the binding energy of TPP was the highest

References

- [1] M. Shymala, P.K. Kasthuri, The inhibitory action of the extracts of *Adathodavasica*, *Ecliptaalba*, and *Centellaasiatica* on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium: a comparative study, *Int. J. Corros.* (2012) 1–13.
- [2] L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1143–1161.
- [3] S.S. Shivakumar, K.N.S. Mohana, *Ziziphusmauritiana* leaves extracts as corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄ and HCl solutions, *Eur. J. Chem.* 3 (2012) 426–432.
- [4] M.A. Quraishi, A. Singh, V.K. Singh, D.K. Yadav, A.K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murrayakoenigii* leaves, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 114–122.
- [5] G. Avci, Inhibitor effect of N,N-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 234–238.
- [6] E.S. Meresht, T.S. Farahani, J. Neshati, 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbon-ate/bicarbonate solution, *Corros. Sci.* 54 (2012) 36–44.
- [7] M. Heydari, M. Javidi, Corrosion inhibition and adsorption of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions, *Corros. Sci.* 61 (2012) 148–155.
- [8] X. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke, Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2636–2658.
- [9] A. Garnica-Rodriguez, J. Genesca, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, Electrochemical evaluation of aminotriazole corrosion inhibitor under flow conditions, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1809–1819.
- [10] P.C. Okafor, X. Liu, Y.G. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 761–768.
- [11] A.A. Mazhar, W.A. Badaway, M.M. Abou-Romia. Impedance studies of corrosion resistance of aluminium in chloride media. *Surf. Coat. Technol.* 29 (1986) 335–345.
- [12] A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, R. Salghi, A. Dafali, Lh. Bazzi, L. Bammou, S.S. Al-Deyab, Electrochemical impedancespectroscopy and weight loss study for new pyridazine derivative as inhibitor for copper in nitric acid, *Der Pharm. Chem.* 4 (2012) 337–346.
- [13] M. Gopiraman, N. Selvakumar, D. Kesavan, R. Karvembu, Adsorption and corrosion inhibition of N-(phenylcarbamothioyl)benzamide on mild steel in acidic medium, *Prog. Org. Coat.* 73 (2012) 104–111.
- [14] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa. Electro-chemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Corros. Sci.* 88 (2014) 234–245.
- [15] S.L. Granese, B.M. Rosales, C. Oviedo, J.O. Zerbino. The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. *Corros. Sci.* 33(1992)1439–53.
- [16] El Ashry E, El Nemr A, Essawy S, Ragab S. Corrosion inhibitors part V: QSAR of benzimidazole and 2-substituted derivatives as corrosion inhibitors by using the quantum chemical parameters. *Prog. Org. Coat.* 61 (2008) 11–20.
- [17] M. Djenane, S. Chafaa, N. Chafai, R. Kerkour, A. Hellal. Synthesis, spectral properties and corrosion inhibition efficiency of new ethyl hydrogen [(methoxyphenyl) (methylamino) methyl] phosphonate derivatives: Experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure.* 1175 (2018) 398–413.

- [18] M.R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Derja, D. Villemin. Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid medium by hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid) *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016) 245–251
- [19] H.Amar, J.Benzakour, A.Derja, D.Villemin, B.Moreau, T.Braisaz. Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media. *Applied Surface Science* 252 (2006) 6162-6172
- [20] K.Benbouguerra, S. Chafaa, N. Chafai, M. Mehri, O. Moumeni, A. Hellal. Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: Experimental and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure*. 1157 (2018) 165–176.
- [21] J.Salaam, L.Tabti, S.Bahamyrou, A.Lecointre, O.H.Alba, O.Jeannin, F.Camerel, S. Cianfèrani, E.Bentouhami, A.M. Nonat, and L.J. Charbonnière. Formation of Mono- and Polynuclear Luminescent Lanthanide Complexes based on the Coordination of Preorganized Phosphonated Pyridines *Inorg. Chem.* 57 (2018) 6095–6106
- [22] A. Nonat, S. Bahamyrou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L.J. Charbonnière, Molecular upconversion in 15áter in heteropolynuclear supramolecular Tb/Yb assemblies *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 1568-1576.
- [23] J.V.Nardeli, C.S.Fugivara, M.Taryba, E.R.P.Pjnto, M.F.Montemor, A.V.Benedetti, Tannin: A natural inhibitor for aluminum alloys, *Progress in Organic Coatings*, ISSN:0300-9440, 135(2019)368-381.
- [24] J.C.da Rocha, J.A.C.P.Gomes, E.D'Elia, Corrosion inhibition of carbon Steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corros., Sci.* 52(2010), pp. 2341-2348, 10.1016/J.corsci.2010.03.033.
- [25] A. A. Farag, M.R. Noor El-Din, The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 64 (2012) 174–183.
- [26] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: an experimental and theoretical correlation. *Corros. Sci.* 55 (2012) 254–266.
- [27] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives. *Corros. Sci.* 51 (2009) 2588-2595.
- [28] M. Shahin, S. Bilgic, H. Yilmaz, The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl medium. *Appl. Surf. Sci.* 195(2003) 1–7.
- [29] A.D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys* 98 (1993) 1372-1377.
- [30] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [31] B. Ramaganthan, M. Gopiraman, L.O. Olasunkanmi, M.M. Kabanda, S. Yesudass, I. Bahadur, A.S. Adekunle, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Synthesized photo-cross-linking chalcones as novel corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 76675–76688.

- [32] E.E. Oguzie, C.B. Adindu, C.K. Enenebeaku, C.E. Ogukwe, M.A. Chidiebere, K.L. Oguzie, Natural products for materials protection: mechanism of corrosion inhibition of mild steel by acid extracts of *Piper guineense*, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13603–13615.
- [33] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.*, 27 (1988), PP. 734-740, 10.1016/J.corosci.2008.08.043.
- [34] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi . Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors. *Corrosion* 53 (1997) 617–629.
- [35] Materials studio, 7.0 San Diego, CA: Accelrys Inc.; 2013.
- [36] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi. Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: experimental and theoretical investigations, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 382–392.
- [37] A.K. Maayta, N.A.F. Al-Rawashdeh. Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds. *Corros. Sci.* 46 (2004) 1129-1140
- [38] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836-1843
- [39] C.Cao. On Electrochemical technique for interface inhibitor research. *Corros. Sci.* 38 (1996) 2073-2082.
- [40] I.B .Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozi. Acenaphtho[1,2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M H₂SO₄. *Corros. Sci.* 52(2010) 923–926.
- [41] N.Labjar, M.Lebrini, F.Bentiss, N.E.Chihib, S.ElHadjjaji, C.Jama. Corrosion inhibition of mild steel and antibacterial proprieties of aminotris(methyl nephosnic) acid, *Mater.Chem.Phys.* 119 (2010) 330-336.
- [42] F.Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)- 1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [43] W. Li, Q. He, S. Zhang, C. Pei, B. Hou, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 289–295.
- [44] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 67 (2013) 281–291.
- [45] R. Hasanov, M. Sadıkoğlu, S. Bilgic, Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3913–3921.
- [46] G. Gece .The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *CorrosSci* 50 (2008) 2981–2992.
- [47] E. Jamalizadeh, S.M.A. Hosseini, A.H.Jafari. Quantum chemical studies on corrosion inhibition of some lactones on mild steel in acid media. *CorrosSci* 51 (2009) 1428–1435.
- [48] K. F. Khaled .Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminum in molar nitric acid using some sulphur-containing amines. *CorrosSci* 52 (2010) 2905–2916.
- [49] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó, E. Kálmán. LKP model of the inhibition mechanism of thiourea compounds. *Corrosion* 53 (1997) 915–919.
- [50] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.A. Rahoma, H. Mesmari, Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4- dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid, *J. Mol. Struct.* 969 (2010) 233–237.
- [51] M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milošev, A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution, *Electrochim. Acta* 53 (28) (2008) 8287–8297.
- [52] D. Zhang, Z. An, Q. Pan, L. Gao, G. Zhou, Comparative study of bis-piperidiniummethyl-urea and mono-piperidiniummethyl-urea as volatile corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 1437-1448.

-
- [53] A.S. Fouda, A.S. Ellithy. Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution. *Corros. Sci.* 51 (2009) 868–875.
- [54] R.M. Issa, M.K. Awad, F.M. Atlam, Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2433-2441.
- [55] M. Lashkari, M.R. Arshadi, DFT studies of pyridine corrosion inhibitors in electrical double layer: solvent, substrate, and electric field effects, *Chem. Phys.* 299 (2004) 131-137.
- [56] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, Corrosion inhibitors-correlation between electronic structure and efficiency, *Corrosion* 57 (2001) 3-8.
- [57] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri. Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 mild steel in 0.5 M H₂SO₄: Experimental and theoretical studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 70 (2017) 331–344

Résumé

Les lanthanides ont été très étudiés pendant la dernière décennie. L'association de la luminescence des lanthanides permet de créer des systèmes brillants, stables et d'avoir des propriétés spectroscopiques remarquables afin d'être utilisés comme marqueurs en imagerie médicale.

Ce travail de thèse vise, en premier lieu, la synthèse d'une nouvelle famille de ligands macrocycles du type polyaminephosphonate. À partir de ce ligand **L**, on a développé ses propriétés de coordination avec Ln^{3+} (**Ln = Eu, Tb, Yb et Lu**) étudiées dans l'eau (pH=7.0) et dans D_2O (pD=7.0) par spectrophotométrie (UV-vis, fluorescence, RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P , DOSY, SM et ORTEP). Le ligand **L** nonadentate a formé des complexes mononucléaires très stables et solubles dans l'eau.

Le complexe d'**Yb** avec le ligand **L** dans D_2O montre une luminescence très intense dans le proche infrarouge, avec un temps de vie de l'état excité 10,2 μs et un rendement quantique de 0,42%. La présence d'un excès de cation Ln^{3+} en solution a conduit à des espèces polynucléaires $[(\text{LnL})_2\text{Ln}_x]$ avec une stœchiométrie observée dans la solution de type ($x = 1$ et $x = 2$).

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier **XC48** en milieu acide (HCl 1M) sans ou avec addition de ligand polyaminephosphonate a été évalué en utilisant, la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique et le diagramme d'impédance électrochimique. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur de notre inhibiteur (ligand **L**) et l'aspect de la surface de notre acier **XC48** nu et traité, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM).

Les résultats obtenus de nos tests de l'étude biologique, ont décelé un bon pouvoir antioxydant du ligand **L**. Le changement de couleur, indiquant une éventuelle activité antioxydante.

Mots clés: polyaminephosphonate, lanthanides, complexe, propriété spectroscopique, inhibiteur de corrosion, DPPH, antioxydant.

Abstract

Lanthanides have been extensively studied over the past decade. The combination of lanthanide luminescence creates brilliant, stable systems that have remarkable spectroscopic properties for use as markers in medical imaging.

This work aims, first of all, the synthesis of a new family of macrocycle ligand of polyaminephosphonate. From this ligand **L**, has been developed the coordination properties of ligand **L** with Ln^{3+} (**Ln=Eu, Tb, Yb and Lu**) have been studied in water (pH=7.0) and in D_2O (PD=7.0) by the spectrophotometer (UV-vis, fluorescence, ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR, DOSY, MS and ORTEP). This nonadentat ligand forms highly stable and solubility mononuclear complexes in water

The **Yb** complex with the ligand **L** in D_2O shows very intense luminescence in the near infrared, concerning the lifetime 10, 2 μs and quantum yield 0, 42 %. In the presence of the excess of Ln^{3+} cation, polynucluar complexes of $[(\text{LnL})_2\text{Ln}_x]$ stoichiometry ($x = 1$ and $x = 2$) are observed in solution.

The inhibiting effect of these polyaminephosphonate ligand **L** on the corrosion of the mild in acidic media (HCL 1M) without or with the addition of the inhibitor **L** has been studied by using, potential dynamic polarization and electrochemical impedance, on the other hand, the surface state of the **XC48** bare steel and treated was observed by using atomic force microscopy (AFM) The results obtained from our tests of the biological study, detected a good antioxidant power. The change in color, indicating possible anti-oxidant activity.

Key words: polyaminephosphonate, lanthanides, complexes, spectroscopic properties, inhibitor of corrosion, antioxydant.

ملخص

تمت دراسة اللانثانيدات على نطاق واسع خلال العقد الماضي. يؤدي الجمع بين اللعنان اللانثاندي إلى إنشاء أنظمة رائعة ومستقرة لها خصائص طيفية ملحوظة لاستخدامها كعلامات في التصوير الطبي.

تتضمن هذه الأطروحة بشكل أساسي تخليق عائلة جديدة من روابط الدرجات الكبيرة من نوع عديد الأمينوفوسفونات من هذا ليجند **L** قمنا بتطوير خصائص التنسيق لهذه تساندية **L** مع Ln^{3+} (**Ln = Eu, Tb, Yb و Lu**) تمت دراستها في الماء (pH = 7.0) وفي D_2O (pD = 7.0) بواسطة قياس الطيف الضوئي (UV-vis, RMN ^1H et RMN ^{31}P , DOSY, SM). شكلت هذه الرابطة تساندية رقم تسعة مجمعات أحادية النواة مستقرة جدًا وقابلة للذوبان في الماء.

يظهر مركب **Yb** مع تساندية **L** في D_2O تألؤًا شديدًا للغاية في الأشعة تحت الحمراء القريبة، مع عمر حياة يبلغ (10.2 م ث) وعائد كمي بنسبة 0.42%. وجود فائض من الكاتيون Ln^{3+} في المحلول أدى إلى أنواع متعددة النوى $[(\text{LnL})_2\text{Ln}_x]$ مع قياس العناصر المتكافئة في المحلول من النوع ($x=1$ و $x=2$)

تم تقييم قدرة تثبيط التآكل لفلاد **XC48** في وسط حمضي (1M HCl) بدون أو مع إضافة مركبات عضوية باستخدام قياس الجاذبية والاستقطاب الديناميكي والكهروكيميائية. لإتمام هذه الطرق الأساسية ومن أجل تصور الفيلم الواقعي، استخدمنا مجهر القوة الذرية (AFM).

النتائج التي تم الحصول عليها من اختباراتنا للدراسة البيولوجية، كشفت عن قوة جيدة من مضادات الأكسدة والتغير في اللون، مما يشير إلى النشاط المضاد للأكسدة.

مفتاحية كلمات: بولي أمينو فوسفونات، اللانثانيدات، المركب، الخصائص الطيفية، مثبطات التآكل، DPPH و مضادات الاكسدة،