

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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification**



THESE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE
DIPLOME DE DOCTORAT**

Option: Catalyse & Environnement

Par

Mme Fatiha ZAOUI

THEME

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
MATERIAUX.
APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALE &
EN CATALYSE**

Soutenu le 14/05/2013 devant le Jury composé de:

Pr. Boufeldja TABTI	Univ.A B-Tlemcen, Algérie	Président
Pr. Hocine KADI	Univ. Tizi Ouzou, Algérie	Examineur
Pr. Benali MOUFFOK	Univ. Sidi Belabbes , Algérie	Examineur
Pr. Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM	Univ.A B-Tlemcen, Algérie	Examineur
Pr. Harek Yahia	Univ.A B-Tlemcen, Algérie	Examineur
Pr. Mohamed Amine DIDI	Univ.A B-Tlemcen, Algérie	Encadreur
Pr Didier VILLEMIN	Univ.de Caen, France	Encadreur

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon père, de mes deux frères et de ma tante hadja,

A ma très chère mère,

A mon mari,

A mes chères princesses filles Bouchra et Innes,

A mon frère et mes sœurs,

A Mes nièces et mes neveux.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie moléculaire et Thio-organique (LCMT) à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de CAEN-France sous la direction du Professeur Didier Villemin, et au laboratoire des technologies de Séparation et de Purification à Université de Tlemcen sous la direction du Professeur Mohamed Amine Didi.

Je tiens particulièrement à les remercier pour leurs conseils et pour le soutien scientifique dont ils m'ont fait bénéficier afin de réaliser mon travail de thèse.

Je tiens à remercier mon Directeur de thèse le Professeur Didi Med Amine, très sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ce travail, pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité et ses conseils durant toute la période de préparation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon Directeur de thèse Mr Didier Villemin, Professeur à l'ENSI-CAEN pour m'avoir accueillie au sein de son équipe durant dix huit mois, m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son laboratoire, pour sa disponibilité, les nombreux conseils qu'il m'a donné et la liberté qu'il m'a laissé pour réaliser ce travail.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Dr Nathalie Bar, Maître de conférences, pour son encouragement et son sourire et le temps qu'elle m'a consacré pour le déroulement de cette thèse ainsi que pour ses conseils.

Je tiens à remercier vivement Mr Tabti Boufeldja Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également à:

Mr Kadi Hocine Professeur et Directeur du Laboratoire de Génie chimique à l'Université de Tizi Ouzou;

Mr Mouffok Benali Professeur et Directeur du Laboratoire de l'Environnement à l'Université de Sidi Bel Abbas;

Mr Choukchou-Braham Abderrahim Professeur et spécialiste en Catalyse à l'Université de Tlemcen;

Mr Harek Yahia Professeur Spécialiste en chimie-physique à l'Université de Tlemcen; pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues des universités de Saida et de Tlemcen pour leur encouragement.

RESUME

Ce présent travail se subdivise en trois parties:

La première partie consiste en la synthèse de nouveaux dérivés de la 8-hydroxyquinoléine via la réaction de Mannich et à partir des amines (primaire, secondaire, et polyamine). La caractérisation des produits a été réalisée par différentes méthodes spectroscopiques telles que la RMN du proton et du carbone, l'infra rouge, et la spectroscopie de masse.

Dans la deuxième partie nous avons réalisé deux systèmes catalytiques: Le premier est un catalyseur à base des ions cuivriques supporté par le PEI (Lupasol WK) qui est utilisé dans la synthèse catalytique des antioxydants par oxydation à la température ambiante des dérivés de phénol ainsi que le couplage de Glaser; le deuxième catalyseur c'est la silice imprégné par le PEI (Lupasol SK) appliqué dans les réactions de Knoevenagel et Michael par micro-ondes et sans solvant.

La polyéthylènimine a permis ainsi une meilleure activité catalytique en présence du cuivre ainsi que la silice. Ces catalyseurs ont montré une très bonne activité et les rendements de synthèses étaient très bons atteignant dans certains cas les 100%.

La dernière partie a été consacrée à l'extraction liquide-liquide de l'ion uranyl (UO_2^{2+}) par un des dérivés de 8HQ qu'on a synthétisé,

Les conditions optimales de l'extraction sont comme suit : $T=22^\circ C$, $t=30mn$, $[UO_2^{2+}]_0=60ppm$, $pH[0,65- 1,13]$, la détermination UO_2^{2+} a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible en présence d'Arzenazo III donnant la formation du complexe Arzenazo III-Uranium(VI) en solution. La capacité d'absorption de l'ion uranyl a été de 105mg/g dans ces conditions. Les paramètres thermodynamiques de l'extraction montrent que l'adsorption d' UO_2^{2+} est endothermique et que le processus est spontané.

Mots Clés : dérivés de l'8-Hydroxyquinoléine, réaction de Mannich, polyéthylènimine, Uranyl, Extraction liquide- liquide

Abstract

The presented work is divided into three main parts:

The first part consists of the synthesis of new 8-hydroxyquinoline derivatives via the Mannich reaction and from the amines (primary, secondary, and polyamines). The characterization of products was carried out by various spectroscopic methods such as: 1H and ^{13}C NMR, infrared and mass spectroscopy.

In the second part we carried out two catalytic systems. The first one is a catalyst of copper ions that are supported by the PEI (Lupasol WK) It is used in catalytic synthesis as antioxidant, by oxidation at ambient temperature of the by-products of phenol and the Glaser coupling. The second catalyst is an impregnated silica by PEI (Lupasol SK), applied in Knoevenagel reaction, and Michael reaction, by microwave irradiation and solvent-free. The polyethylenimine so allowed a better catalytic activity in the presence of copper as well as the silica. These catalysts showed a very good catalytic activity and the reaction yields approaches 100%.

The last part is devoted to the liquid-liquid extraction of the UO_2^{2+} by the DOAMQ. The optimum condition for extraction was at pH [0.65 to 1.13], $T=22^\circ C$, $t=30min$, $[UO_2^{2+}]_0=60ppm$. The determination UO_2^{2+} concentration was determined by spectrophotometry UV-Visible in presence of arzenazoIII, giving a complex arzenazoIII- UO_2^{2+} in solution. The complex is very stable and absorbs in the visible at $\lambda_{max} = 651$ nm. Adsorption capacity of uranyl was 105mg / g in these conditions. The thermodynamic parameter extraction shows that the adsorption of UO_2^{2+} was endothermic and the process is spontaneous.

Keywords: derivatives of 8-hydroxyquinoline, Mannich reaction, polyethylenimine, Uranyl, liquid-liquid Extraction.

ملخص

يحتوي هذا العمل على ثلاثة محاور:

المحور الأول: خاص بتحضير عن طريق تفاعل Mannich مشتقات جديدة من 8HQ وهذا انطلاقاً من المركبات الامينية الثانوية منها و الاولى .

يتم تحديد بنية هذه المركبات باستخدام المطيافية (RMN¹H, ¹³C, IR, SM)

المحور الثاني: خاص بتحضير مادتين للتخفيف بواسطة مادة PEI

المحفز الاول: تم تحضيره بواسطة مزيج من PEI و محلول النحاس (I) او (II) استعمل هذا المحفز في تفاعل اكسدة بعض مشتقات الفينول

تمت الاكسدة في ظروف عادية تحت درجة حرارة المخبر (عادية) و ايضا استعمل المحفز PEI/Cu(II) في تفاعل تزاوج Glaser

اما المحفز الثاني فتم تحضيره عن طريق خلط PEI بمادة silice و استعمل هذا الاخير في تفاعلات Knoevenagel مع الديهاتاروماتيكية مختلفة . وكذلك في

تفاعل Michael بدون مذيب و تحت اشعاعات ميكرو موجية . تم تحديد بنية المركبات الناتجة باستخدام المطيافية (RMN¹H, ¹³C, IR, SM)

اينت هذه المحفزات عن فاعلية كبيرة حيث كان مردود اغلب التفاعلات بين جيد و جيد جدا وصلت في بعض الحالات 100%.

المحور الاخير خصص للاستخلاص سائل -سائل لسوارد يورانين (UO_2^{2+}) بواسطة احد المشتقات 8HQ الذي حضرناه و هو DOAMQ تحت الشروط التالية - :

تفاعل Arzenazo III الذي أعطي معقد ثابت موجة امتصاصه تقدر ب $\lambda = 650nm$ و عن درجة امتصاص (UO_2^{2+}) بواسطة التحليل المطيافي UV visible بوجود المركب

ان العوامل الاثرية ديناميكية للاستخلاص اتبنت ان عملية الاستخلاص هي انية و ماصة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: الاستخلاص سائل-سائل- تفاعل Mannich-PEI-مشتقات 8HQ

Sommaire

PARTIE A SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : La 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés	2
I.1. Généralités	2
I.2. Structure	2
I.3 Propriétés physico-chimiques	3
I.4 Méthode de synthèse	3
I.5 Propriétés complexantes	3
I-6 Propriétés biologiques	4
I-7 Comportement de la 8HQ dans les solvants	5
II Dérivés de la 8HQ	6
II.1 Généralités	6
II. 2 Méthodes de synthèse	6
II.2-1 Réaction de substitution en position 5	6
II.2-2 Réaction de substitution en position 7	7
II.3 Propriétés complexantes et biologiques	9
II.4 Activité lumineuse	10
II.5 Fonctionalisation des résines	10
II.6 Applications à l'extraction liquide –liquide	11
Conclusion	11
Références	12
Chapitre II: La polyéthylènimine et les dendrimères	16
I- Polyéthylènimine	16
I-1 Introduction	16
I-2 Structure, synthèse et propriétés physiques de la polyéthylènimine	17
I-3 Applications	18
I-3-1 Domaines d'applications des produits PEI	18
II-5 Revue bibliographique sur l'application des PEI	19
II. Les dendrimères	20
II.1 Définition	20
II-2 Synthèse des dendrimères	20
II-2-1 La synthèse divergente	21
II-2-2 La synthèse convergente	21
II.3. Propriété des dendrimères	22
II.4. Applications	22
Conclusion	24
Références	25
Chapitre III La Polyéthylènimine en Catalyse	28
III-1- Importance de la catalyse	28
III-1-1 Introduction	28
III-I-2- Impact environnemental	28
III-2 Application de la catalyse	29
III.2.1 Complexe PEI/cuivre	29
III-2-1.1 Oxydation aérobie par le système catalytique amine /cuivre	29

a/ Oxydation des phénols	29
b/ Couplage de GLASER	31
III-2-2 Système catalytique amine/silice	31
a/ Réaction de Knoevenagel	32
b) La réaction de Michael	36
Conclusion	37
Références	38
Chapitre IV Chimie du l'Uranium, l'Arsénazo & l'Extraction liquide-liquide.....	42
IV.1.Chimie du l'Uranium	42
IV.1. 1.Introduction	42
IV.1.2. Caractéristiques	42
IV.1.2.1. L'uranium naturel	42
IV.1.2.1.1.Abandances	42
IV.1.2.1.2 Les isotopes de l'uranium naturel	43
IV.1.2.1.3. Mine d'uranium.....	43
IV.1.2.1.4. Autres propriétés.....	43
IV.1.3. Impact environnemental d'une mine d'uranium	44
IV.1.4. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de UO_2^{2+}	45
IV.1.5. Données structurales des espèces uranyles aqueuses	45
IV.2.Chimie de l'Arsénazo.....	46
IV.2.1. Introduction	46
IV.2.2. Propriétés de l'Arsénazo III.....	47
IV.2.3. Réactions de l'Arsénazo III.....	48
IV.2.4. Réactions de complexation de l'ion uranyle avec l'Arsénazo III	49
IV.2.4.1. Effet du pH sur la complexation.....	49
IV.2.4.2. Stœchiométrie du complexe Arsenazo III -Uranyle en fonction du pH.	51
Conclusion.....	52
IV-3 L'extraction liquide- liquide	52
IV-3 -1 Introduction	52
IV-3 -2. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide	53
IV-3 -3 Principe.....	53
IV-3 -4 Définitions	55
IV-3 -5 Paramètres d'extraction	56
IV 3 -6. Les mécanismes d'extraction liquide-liquide	58
IV-3 -7. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide	59
Conclusion.....	62
Références	63

PARTIE B EXPERIMENTALE

Introduction	66
I. Appareillages et Réactifs	66
I.1- Appareils et instruments de mesure utilisés	66
I.2. Réactifs utilisés	67
II Synthèses des dérivés de la 8-hydroxyquinoleine	68
Introduction	68
II-1 Synthèse à partir des amines secondaires.....	68
II-1- 1-Synthèse du 7-(morpholinométhyl)quinolin-8-ol 2	68
II-1- 2-Synthèse du 7-(thiomorpholinométhyl)quinoline8-ol (2).....	69

II-1-3 Synthèse de la 7-((4-((8-hydroxyquinolin-7-yl)méthyl)piperazin-1-yl)méthyl)quinolin-8-ol (3)	69
II-1- 4- Synthèse du 7-(((2-(((8-hydroxyquinolin-7-yl)méthyl)(méthyl) amino)éthyl)(méthyl) amino)méthyl)quinolin-8-ol (4).....	70
II-1- 5- Synthèse du 7 (dicyclohexylamineméthyl) quinolein8-ol) (5)	71
II-1- 6-Synthèse du 7-((dioctylaminno) méthyl) quinolin-8-ol (6)	71
II-2 Synthèse à partir d'amine primaire	72
Synthèse du 7-(octylamino) méthyl) quinolin-8-ol (7)	72
III La catalyse par la polyéthylènimine	73
III -1 Système catalytique PEI/Cuivre	73
III -1 -1 Application à l'oxydation de dérivés phénoliques	73
Introduction	73
III-1- 1-1 Préparation des catalyseurs.....	73
III-1-1-2- Procédé d'oxydation.....	73
III-1-2- Couplage de Glaser	79
Introduction	79
III-1-2-1- Couplage oxydatif de 1-éthynylcyclohexanol	79
III 1-2- 2- Couplage oxydatif des alcools acétyléniques.....	79
III-2 Système catalytique PEI /silice	81
III-2 -1 Application du système catalytique PEI /silice dans les réactions de Knoevenage.....	81
Introduction	81
III-2 -1 -1- Préparation du catalyseur	81
III-2 -1 -2- Procédé de synthèse	81
III-2 -2 Application du système catalytique PEI /silice dans les Réactions de Michael	87
Introduction	87
III-2 -2-1 Procédé de synthèse	87
IV Extration liquide-liquide de l'ion uranyl.....	93
Introduction	93
VI-2- Méthode d'analyse	94
VI -3- Préparation des solutions.....	94
VI - 4- Procédé d'extraction.....	94
VI -5- Etude paramétrique.....	95
VI -5-1 Effet de rapport molaire extractant/ UO_2^{2+}	95
VI -5-2 Effet de la concentration initiale	96
VI -5-3 Effet du temps	96
VI -5-4 Effet de pH	96
VI -5-5 Effet de la force ionique de la phase aqueuse	96
VI -5-6 Effet de la température	96
VI -5-7 Effet de rapport de volume.....	96
VI -5-8 Effet de la nature du solvant.....	96
Références	97

PARTIE C RESULTATS ET DISCUSSION

I - Synthèses de dérivés de la 8-Hydroxyquinoliène.....	98
II - La catalyse par la polyéthylènimine.....	102
II-1-Catalyseur PEI/Cu(II)	102
II-1-1 Oxydation aérobie des dérivés de phénol	102

II-1-2 Couplage de Glaser	105
II-2 Catalyseur PEI/Silice.....	105
II-2-1. Préparation du catalyseur	105
II-2-1-1.Réactions de knoevenagel des aldéhydes sous micro-onde et sans solvant..	106
Conclusion.....	110
II-2-1-2 Réaction d'addition de Michael en présence du système catalytique PEI/Silice	111
III-Extraction liquide -liquide de UO_2^{2+}	113
Introduction	113
III-1 Dosage par spectrophotométrie UV/visible de UO_2^{2+}	113
III-2Extraction liquide – liquide de UO_2^{2+}	113
III-3 Etude paramétrique	113
Introduction	113
III-3-1Effet du rapport molaire extractant/ UO_2^{2+}	113
III-3-2 Effet de la concentration initiale en UO_2^{2+}	114
III-3-3 Effet du pH initial de la phase aqueuse	115
III-3-4 Effet du temps d'agitation	116
III-3-5 Effet de la force ionique	118
III-3-6 Effet de la température	119
III-3-7 Effet du rapport volumique.....	120
III-3-8 Effet de la nature du solvant	121
III-4 Paramètres thermodynamiques	123
Conclusion.....	
Références	126
CONCLUSION GENERALE.....	130

LISTE DES ABREVIATIONS

8-HQ	: La 8-hydroxyquinoléine
PEI	: La polyéthylènimine
MO-8HQ	: La 7-Morpholinométhyl-8-hydroxyquinoléine
DOAMQ	: La 7-((Dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol
EDTA	: Ethylène diamine tétra acétique acide
OLED	: Des diodes électroluminescentes organiques
TESPI	: La 3-(triéthoxysilyl)-propyle isocyanate
THF	: Tétrahydrofurane
PAMAM	: Polyamidoamine
TMQ	: 2, 3,6-triméthyl-benzoquinone
TMP	: 2,3, 6-triméthylphénol
CWPO	: Catalytic wet peroxide oxidation
TMEDA	: Tetraméthylethylenediamine
PVC	: La polyvinyl chloride
TEPA	: Le tétraéthylènepentamine
P	: Le coefficient de partition
E	: Le coefficient de distribution
R	: Le rendement d'extraction
V_{aq}	: Le volume de la phase aqueuse
V_{org}	: Le volume de la phase organique
M	: Métal
DMSO	: Le diméthylsulfoxyde
$CDCl_3$: Chloroforme deutéré
TMS)	:Tetraméthylsilane
s: singulet ; d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet.	
H_{Ar}	: Proton aromatique
Abs_{av} et Abs_{ap}	: les absorbances des solutions de UO_2^{2+} en présence de l'arzenazo III avant et après extraction
Rdt	: Rendement de l'extraction
pHi	: pH initial
Mm	: Masse molaire
T_f	: Température de fusion

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure de la 8-hydroxyquinoléine.....	2
Figure 2 : La molécule MO-8HQ.....	4
Figure 3 : Le complexe MO-8HQ/Fe.....	5
Figure 4 : Structure linéaire(a) et ramifiée(b) de la polyéthylèneimine.....	16
Figure 5: Représentation de la structure d'un dendrimère.....	20
Figure 6 : Complexe PEI /Cu ²⁺	29
Figure 7: Représentation des structures des espèces uranyle hydrolysées [(UO ₂) ₂ (OH) ₂] ²⁺ (I) et [(UO ₂) ₃ (OH) ₅] ⁺ (II).....	46
Figure 8 : Complexe Arsenazo III.....	47
Figure 9 : Spectres d'absorptions de l'ArsenazoIII et de son complexe avec UO ₂ ²⁺	49
Figure.10 : Courbes d'absorbances du complexe d'ArsenazoIII –uranyle (haut), et a distribution des espèces en fonction de pH (bas) ; [AzIII]= [UO ₂]=8.43X 10.....	50
Figure.11 : Spectres de titrations du rapport molaire de l'ion uranyle dans une solution d'arsenazo III à pH 2,2 (haut) et 5,0 (bas).....	51
Figure 12:courbes d'absorbances des différents rapports molaires de l'ion uranyle dans une solution d'ArsenazoIII à pH 2,2 ;5,0 et 11,0.....	52
Figure 13- Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.....	54
Figure 14- : Présentation d'une extraction liquide-liquide.....	54
Figure 15 - : Schéma simplifié de l'interface en présence d'un extractant ionisable adsorbé à l'interface phase aqueuse- phase organique.....	60
Figure 16 : Représentation schématique des types d'interactions en solution.....	61
Figure.17: Procédé d'extraction Liquide – Liquide.....	94
Figure 18. Représentation Moléculaire du 3c et 3d.....	99
Figure 19 Surface du gel de silice sec et hydraté.....	106
Figure 20: Evolution du rendement d'extraction de UO ₂ ²⁺ en fonction de Q.....	115
Figure 21: Evolution du rendement d'extraction de UO ₂ ²⁺ en fonction de sa concentration initiale en phase aqueuse.....	115
Figure 22: Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de UO ₂ ²⁺	116
Figure 23: Evolution du rendement d'extraction de UO ₂ ²⁺ en fonction du temps d'agitation.....	117
Figure 24: Evolution du rendement d'extraction de UO ₂ ²⁺ en fonction de la masse de sel ajoutée.....	118
Figure 25: Evolution du rendement d'extraction de [UO ₂ ²⁺] en fonction de la température.....	120
Figure 26: Evolution du rendement d'extraction de UO ₂ ²⁺ en fonction du rapport R.....	121
Figure 27: Evolution du rendement d'extraction de UO ₂ ²⁺ en fonction du temps d'agitation.....	122
Figure 28:Evolution du rendement d'extraction de UO ₂ ²⁺ en fonction du temps d'agitation et de la nature du solvant.....	123
Figure 29: Evolution de l'équation Ln K en fonction 1/T.....	124

LISTES DES SCHEMAS

Schéma 1 : La synthèse de l'hydroxy-8 quinoléine	3
Schéma 2 : Réaction du Mannich.....	8
Schéma 3 : La synthèse des acides aminophosphoniques via la réaction Mannich	8
Schéma 4 : Synthèse de 5-aminométhyl-8-hydroxyquinoline.....	10
Schéma 5: Synthèse de la polyéthylènimine	17
Schéma 6: Synthèse divergente.....	21
Schéma 7: Synthèse convergente	22
Schéma 8. Schéma du processus d'Allan S. Hay	30
Schéma9. Couplage de Glaser.....	31
Schéma 10. Condensation de Knoevenagel catalysée par une amine primaire ou secondaire	32
Schéma 11 : Mécanisme de la condensation de Knoevenagel en milieu acide.....	33
Schéma 12. Mécanisme de la condensation de Knoevenagel en milieu basique	33
Schéma 13 : Isomérisation Z et E des oléfines	35
Schéma 14 : Réaction de Michael.....	37
Schéma15 : Synthèse des dérivées de la 8HQ par réaction de Mannich	68
Schéma 16. Synthèse du binaphtol.....	74
Schéma 17. Synthèse du (6 E, 8Z) -2, 3, 4, 6-tétrahydroxy-5H-benzo [7] annulen-5-one (purpurogallin).....	74
Schéma 18 : Synthèse du p-Benzozquinone	75
Schéma 19: Synthèse du 4-(3,5diméthoxy-4-oxocyclohexa-2,5-dienylidène)-2,6-diméthoxycyclohexa-2,5-dienone (G)	75
Schéma 20: Synthèse de la cétone de Pummerer	76
Schéma 21 : Synthèse 3,3',5, 5'-Tétraméthyl-4, 4'-diphénoquinone.....	77
Schéma 22: Synthèse 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-diphényldiphénoquinone (I).....	78
Schéma 23: Synthèse de 8,9b-dipropyl-4,4a-dihydrodibenzo[b,d]furan-3(9bH)-one (J).....	78
Schéma 24: Synthèse 8,9b-diéthyl-4,4a-dihydrodibenzo[b,d]furan-3(9bH)-one(N).....	78
Schéma 25. Couplage oxydatif du 1-éthynylcyclohexanol.....	79
Schéma26.Couplage oxydatif du méthyle-2 butyne-3 ol-2 (Synthèse du diol le 2,7-diméthyl-3,5-diène-2,7-diols).....	80
Schéma 27. Couplage oxydatif du propargylique (synthèse de 2,4-hexadiène-1,6-diols).....	80
Schéma 28 : Schéma représentatif de la réaction de Knoevenagel	81
Schéma 29.Schéma de réaction de condensation de l'héliotropine par la malononitrile	82
Schéma 30. Schéma de réaction de condensation du chlorobenzaldéhyde par la malononitrile	82
Schéma 31. Schéma de réaction de condensation du méthoxybenzaldéhyde par la malononitrile	83
Schéma 32. Schéma de réaction de condensation du méthylbenzaldéhyde par la malononitrile	83
Schéma 33. Schéma de réaction de condensation du chlorobenzaldéhyde par cynaoacétate d'éthyle.....	84
Schéma 34. Schéma de réaction de condensation du nitrobenzaldéhyde par le cynaoacétate d'éthyle	85
Schéma 35. Schéma de réaction de condensation du méthoxybenzaldéhyde par le cynaoacétate d'éthyle	85
Schéma 36. Schéma de réaction de condensation du piperonal par le cynaoacétate d'éthyle.....	86
Schéma 37. Schéma de réaction de condensation du méthylbenzaldéhyde par cynaoacétate d'éthyle.....	86
Schéma 38. Réaction de Michael	87
Schéma 39. Réaction de Michael avec le réactif d'éthylcinnamate	88
Schéma 40. Réaction de Michael avec le réactif acrylate d'éthyle.....	89
Schéma 41. Réaction de Michael en présence de dimédone.....	90
Schéma 42 : Réaction de Michael en présence de Malononitrile.....	91
Schéma 43: Synthèse des dérivés de 8-hydroxyquinoléine à partir des amines secondaires par la réaction Mannich	98
Schéma 44 : Mécanisme réactionnel de la synthèse des dérivées de la 8HQ via la réaction Mannich.....	101
Schéma 45. Mécanisme réactionnel des produits déphinoquinones.....	104
Schéma 46.Mécanisme réactionnel de la cétone dePummerer	104
Schéma 47. Mécanisme réactionnel du binaphtol	104
Schéma 48. Mécanisme réactionnel des tropolones.....	105
Schéma 49. La Réaction de Knoevenagel des aldéhydes aromatiques et composés à méthylène acide en présence du catalyseur PEI/silice	106
Schéma 50. Schéma réactionnel de l'addition de Michael en présence du catalyseur PEI /Silice	111



LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de la 8HQ	3
Tableau2: Propriétés physiques des Lupasols, SK, WF, FG	18
Tableau 3: Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III	48
Tableau 4: Sensibilité de détermination des complexes d'Arsenazo III	49
Tableau 5: Aspect des mélanges réactionnels avant et après ajout du catalyseur PEI / Cu ⁺	73
Tableau 6: Aspect des mélanges réactionnels avant et après ajout du catalyseur PEI / Cu ²⁺	74
Tableau 7: Aspect du mélange réactionnel en présence des catalyseurs	76
Tableau8: Résultats du réactif cyanoacétate d'éthyle et d'aldéhydes	84
Tableau9: Réaction de Michael avec le réactif l'éthylcinnamate	88
Tableau 10 : Réaction de Michael avec le réactif de l'acrylate d'éthyle	89
Tableau 11 Dérivés de la 8-hydroxyquinoléine obtenus par réaction Mannich	100
Tableau 12 : Tableau représentatif des résultats du couplage oxydative des phénols	103
Tableaux 13: Récapitulatif des résultats de la Réaction de Knoevenagel en présence de la Cyanoacétate d'éthyle	107
Tableaux 14. Récapitulatifs des résultats de la réaction de Knoevenagel en présence de la malononitrile	108
Tableau 15. Résultats de la condensation de Knoevenagel des différents aldéhydes aromatiques sous micro-onde et en présence du catalyseur PEI/Silice	109
Tableau 16. Efficacité du catalyseur PEI/Silice	110
Tableau 17. Résultats obtenus par le catalyseur recyclé.	110
Tableau 18. Résultats des réactions de Michael	112
Tableau 19: Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction	114
Tableau 20: Résultats de l'effet de la concentration initiale en UO ₂ ²⁺ sur le rendement d'extraction	115
Tableau 21: Evolution du rendement d'extraction en fonction du pH	116
Tableau 22: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation	117
Tableau 23: Effet de l'ajout de Na ₂ SO ₄	118
Tableau 24: Effet de l'ajout de NaNO ₃	118
Tableau 25: Evolution du rendement d'extraction de UO ₂ ²⁺ en fonction de la température	119
Tableau 26: Effet du rapport volumique sur l'extraction de UO ₂ ²⁺	121
Tableau 27: Effet de changement de solvant et du temps d'agitation sur l'extraction de UO ₂ ²⁺	122
Tableau 28: Evolution de Ln K en fonction de 1/T	124
Tableau 29: Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température	125

INTRODUCTION GENERALE

La nécessité de développer de nouvelles méthodes de préparations de molécules ayant des propriétés extractives, à activités antibactériennes, antiseptiques, et antioxydants toujours plus spécifiques et performantes, qui puissent répondre à la demande croissante de l'humanité d'une part, quant à la prise en charge de nombreuses maladies nuisant à la qualité de la vie, et compromet; tant la longévité des individus, ainsi que l'environnement, d'autre part. Cette situation a poussé depuis longtemps les chercheurs à décupler d'efforts pour découvrir de nouvelles voies de synthèses, moins coûteuses et soucieuses de l'environnement, de matériaux d'extraction, biologiques et pharmacologiques.

Cette thèse est divisée en trois parties dont la première concerne la synthèse de deux classes, l'une dérivée de la 8HQ, et l'autre dérivée de la polyéthylènimine hyperbranchée. Cette première classe concerne les réactifs aminés à haute basicité via la réaction de Mannich. Ces deux classes de matériaux permettent de résoudre de nombreux problèmes d'analyse du fait de leurs caractères complexant importants [1-25], dans divers secteurs agroalimentaires [26, 27-30], en tant qu'agent stabilisant dans la cosmétique [1,27-30], comme intermédiaires dans la synthèse des colorants [31-32], et de part leurs activités biologiques et pharmacologiques [2, 13,16, 17, 27-29, 33-45].

La deuxième partie porte sur l'application du PEI dans la catalyse, où nous nous sommes concentrés sur l'application des catalyseurs de type PEI /Cuivre et PEI/Silice. Le premier catalyseur PEI /Cuivre a été utilisé pour l'oxydation des dérivés de phénol et le couplage de Glaser afin d'aboutir à des molécules antioxydantes et à des biomolécules. Quant au deuxième catalyseur PEI/Silice, il est utilisé dans les réactions de Knoevenagel et de Michael; afin de synthétiser par une nouvelle voie des molécules extractives.

Enfin la troisième partie de cette thèse concerne l'extraction liquide-liquide de UO_2^{2+} par un dérivé de la 8HQ que nous avons synthétisé. Afin d'optimiser les conditions d'extraction de UO_2^{2+} , plusieurs facteurs expérimentaux ont fait l'objet de notre étude. Les paramètres considérés dans ce travail sont: l'effet du rapport molaire extractant/uranyl, pH initial de la phase aqueuse, concentration initiale en UO_2^{2+} , temps de contact, le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique, la température, la force ionique de la phase aqueuse et la nature de solvant organique.



synthèse bibliographique

PARTIE A

Chapitre I : La 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés

I.1. Généralités

La 8HQ et ses dérivés sont parmi les hétérocycles quinoléiques les plus importants, qui se développent très rapidement.

Le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds et l'extraction sélective des métaux stratégiques de leurs minerais ainsi que la recherche de produits à des activités antibactériennes et pharmacologiques, demeurent des domaines de recherche d'actualité.

Les chélatants tels que la 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés permettent de résoudre beaucoup de problèmes d'analyse; du fait de leurs caractères complexants importants, leurs activités biologiques et pharmacologiques [2, 13, 16, 17, 27-29, 33-45].

La réaction de Mannich [46] constitue une voie importante de synthèse conduisant aux dérivés de la 8-hydroxyquinoléine, à haute efficacité dans l'extraction, et présentant des caractères pharmaceutiques, antibiotiques et antibactériens [2, 5, 23, 27, 28, 40-47].

I.2. Structure

La 8-Hydroxyquinoléine (Figure 1) est un système conjugué, et en même temps une molécule à liaison hydrogène bifonctionnelle. Dans les solvants protiques, l'hydrogène du OH joue le rôle de donneur alors que l'atome N joue le rôle d'accepteur [48]. La 8-Hydroxyquinoléine est le nom le plus fréquemment utilisé dans la littérature de chimie analytique, le nom « oxine » est très pratique, en particulier pour la description des composés générateurs de complexes, qui peuvent être appelés oxinates.



Figure 1 : Structure de la 8-hydroxyquinoléine

La 8-Hydroxyquinoléine est un composé organique de formule C_9H_7NO , dérivé de la quinoléine hétérocyclique hydroxylé sur le carbone 8, qui se présente sous forme d'un solide à cristaux incolores d'usage très répandu comme chélateur, comme antiseptique ou encore comme pesticide sous un grand nombre de dénominations parallèles. Elle est aussi un

composé couramment utilisé pour réaliser des diodes électroluminescentes organiques dont les variations dans les substituants du noyau quinoléine permettent de les moduler.

I.3 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés sont résumées dans le tableau 1 [45].

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de la 8HQ

Famille chimique	Quinoléine
Type de pesticide	Fongicide bactéricide
L'origine des substances	Synthétique
Formule brute	C ₉ H ₇ NO
Formule structurale	plane
Poids moléculaire (g mol ⁻¹)	145.16
Solubilité dans l'eau à 20°C (mg L ⁻¹)	633
Solubilité dans les solvants organiques à 20°C (mg L ⁻¹)	10000 (n-Heptane 250000 (1, 2 dichlorométhane, Acétone) 250000 (Acetate d'éthyle)
Point de fusion (°C)	73.6
Point d'ébullition (°C)	265.6
Point d'éclair (°C)	Pas très inflammable
Coefficient de partage octanol /eau à pH =7, etT= 20°C	P : 8,32 10 ¹⁰ , LogP : 1.92
Densité (g ml ⁻¹)	1,03
Constante de dissociation (pKa) à 25°C	4,88
Tension de surface (mN m ⁻¹)	71,2
λ _{max} dans UV-vis (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	pH 1,5 : 251,5nm ε=42971.4, 357nm ε=1657.1 pH 6,9 : 239.5nm ε=34832.1, 309 nm ε=2603.6 pH 10,1: 253nm=29096.4, 333.5nm =2521.4

I.4 Méthode de synthèse

La 8HQ est souvent préparée à partir de l'acide quinoléine sulfonique -8, produit obtenu de la sulfonation de la quinoléine à 220 °C. La fusion alcaline de l'acide quinoléine sulfonique -8 conduit à l'hydroxy-8 quinoléine (oxine). [49].

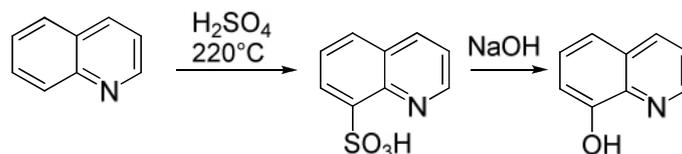


Schéma 1 : La synthèse de l'hydroxy-8 quinoléine

I.5 Propriétés complexantes

La 8-hydroxyquinoléine est un ligand puissant, fortement utilisé dans la séparation et l'enrichissement des ions métalliques à travers diverses techniques tel que l'extraction liquide – liquide. C'est un chélateur bidentat monoprotique formant des chélates avec les bases de Schiff dérivées du salicylaldehyde tels que le salicylaldoxime et le salen. En solution aqueuse à pH neutre, l'hydroxyle est dans sa forme protonée (pKa = 9,89) et l'azote n'est pas protoné

(pKa = 5,13). Cependant, un état isomère zwitterionique existe dans lequel l'ion H⁺ est transféré de l'oxygène à l'azote [51].

Le caractère complexant de la 8-hydroxyquinoléine est expliqué par le fait qu'elle crée des coordinations avec N et O de (OH), en formant avec des métaux des complexes insolubles dans l'eau ce qui permet de les doser, notant que de nombreux ions métalliques (Al, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Mg, Bi, Mn) donnent des précipités cristallins appelée oxinates bien définis avec la 8-hydroxyquinoléine dans des conditions particulières de pH. Ces précipités (complexes) sont de formule générale M [C₉H₆ON]_n, où n est le nombre de charge de l'ion Mⁿ⁺, l'oxine est libérée par traitement des oxinates par l'acide chlorhydrique dilué [1(a)].

I-6 Propriétés biologiques

La 8HQ constitue le motif structural principal d'un grand nombre de molécules présentant des propriétés pharmacologiques et qui ont trouvé leur utilisation dans le domaine thérapeutique et biologique.

L'application de la 8HQ dans le domaine médical et agricole a été conçue depuis longtemps quant à son activité fongicide et antibactérienne a été exploitée en fonction de son pouvoir chélatant vis-à-vis des ions métalliques.

La 8HQ est une biomolécule très intéressante, connue par sa forte cytotoxicité et ses propriétés antimicrobiennes et antibactériennes. Elle constitue le noyau des produits antiseptiques, désinfectants fongicides et comprimés antipaludiques [6, 33, 48]. Elle est connue pour son pouvoir chélatant intéressant nécessaire pour la catalyse enzymatique des biosynthèses de l'ADN. Notons qu'elle est cytotoxique à une concentration micromolaire pour des cellules carcino humaines. Des études antérieures ont montré que la 8HQ et ses dérivés empêchent la croissance de certaines cellules de mélanoma, de tumeur *Ehrlich* ascites et de cellules **P388 leukemia** [28].

Le pouvoir chélatant de la 8HQ vis-à-vis des métaux divalents explique son activité biologique, ainsi la 7-Morpholinométhyl-8-hydroxyquinoléine (MO-8HQ) forme facilement des chélates avec l'ion ferreux (Fe²⁺) nécessaire à la catalyse enzymatique des biosynthèses de l'ADN, et étant très active contre les bactéries Gram+ et Gram- [11]. Les structures de la MO-8HQ et de son complexe avec Fe²⁺ sont représentées dans les figures 2 et 3 :

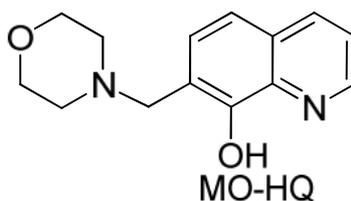


Figure 2 : La molécule MO-8HQ

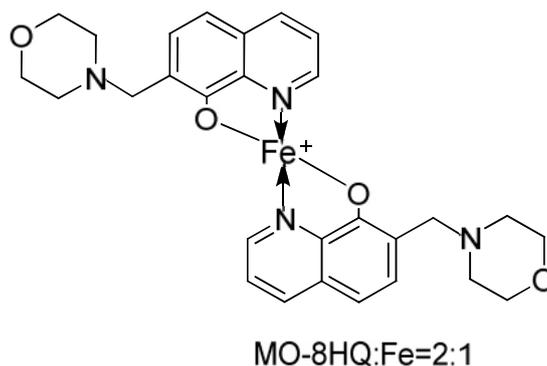


Figure 3 : Le complexe MO-8HQ/Fe

Cette biomolécule présente aussi une activité antifongique à des concentrations de 7 à 15 pg/mL, et exerce son activité biologique comme membrane active par l'intermédiaire de la chélation d'ion métallique; notons que l'activité biologique de la 8HQ a été attribuée à sa capacité de chélater les métaux essentiels pour le métabolisme.

Plusieurs autres dérivés de la 8HQ inhibent la capacité de transformation du virus de **Sancome de Rous** et empêche la production de son acide ribonucléique, d'autres virus tels que **Herpes Simplex** a été inactive par la 8HQ ainsi que par leurs complexes de cuivre [43]. La 8HQ a également une activité inhibitrice dans les cellules eukaryotic et de même elle inhibe la synthèse de l'ARN dans certaines levures [13]. Récemment il a été montré que la 8HQ inhibe l'ADN polymérase ARN dépendante du **virus d'Avian myeloblastosis**. Il a été montré que son activité inhibitrice contre les virus est augmentée par ces complexes de cuivre [43].

D'autres travaux ont été réalisés par Nabel A. Negm [34a], portant sur la synthèse des tensioactifs ayant une activité biologique contre les bactéries Gram⁺ et Gram⁻ et ceux de R. Mladenova [34b]. qui ont synthétisé des produits à base de la 8HQ et à partir de polyéthers afin de tester l'activité antibactérienne de ces derniers

I-7 Comportement de la 8HQ dans les solvants

Il est à noter que le comportement de la 8HQ dépend de la nature des solvants, par exemple dans les solutions aqueuses une liaison hydrogène intramoléculaire existe entre les groupements OH et l'atome d'azote N [14]. Dans les solvants chlorés, une molécule d'eau pontre vraisemblablement les groupements fonctionnels [48], et dans les alcanes, il se forme des dimères d'une grande stabilité.

Dans les trois types de solvants, l'excitation de la molécule conduit à la formation d'un tautomère non fluorescent, résultant de transferts couplés de protons et d'électrons. En présence de tensioactifs anioniques (AOT) ou cationiques (CTAC), on observe un phénomène d'association qui diminue la probabilité de tautomérisation photo-induite et engendre une

émission de fluorescence. La complexation avec un cation métallique réduit également de façon considérable les possibilités de tautomérisation.

II Dérivés de la 8HQ

II.1 Généralités

De nos jours, la recherche de nouveaux produits à usage thérapeutique et extractif est en évolution. La littérature nous a révélé que les dérivés de la 8HQ possèdent différentes activités biologiques telles qu'antipaludique, antibactérienne, antifongique, et anticancérogène et en outre elles présentent des propriétés extractives et fluorescentes importantes.

De ce fait, le développement de nouvelles méthodes de synthèses et la préparation des molécules à usage thérapeutique ou extractif constituent un objectif majeur et une préoccupation permanente pour de nombreux chercheurs.

II. 2 Méthodes de synthèse

En raison de l'intérêt biologique, extractif et pharmacologique, il existe un nombre considérable de méthodes de synthèse, seules les plus importantes sont rassemblées dans ce chapitre.

Les diverses méthodes de synthèse utilisées pour accéder aux dérivés de la 8HQ reposent sur deux voies principales:

La première voie est basée sur la complexation des métaux divalents donnant naissance aux métaquinolates.

La deuxième voie concerne les réactions de substitution qui est due à la liaison OH, site le peu influencé et qui conduisant aux substitutions ortho et para, généralement la substitution la plus favorable se fait en position 5 ou 7 [1, 2]; nous citons les principales réactions menant à ces deux substituants.

II.2-1 Réaction de substitution en position 5

Les réactions dont la substitution se fait en position 5 sont multiples, les plus importantes sont:

- a- Halogénéation et thiocyanation
- b-Sulfonation et nitration
- c-Nitrosation
- d-Réaction de couplage avec les composés diazonium en milieu alcalin
- e- Réaction de Reimer-Tiemann donnant naissance à l'acide 8-hydroxyquinoléine -5-carboxylique.

II.2-2 Réaction de substitution en position 7

Cette substitution est réalisée par plusieurs types de réaction, on cite les plus favorables:

- a- Réaction de Kolbe
- b-Réaction de condensation avec les aldéhydes
- c-Réaction de Mannich
- d-Réaction de Claisen

D'autres réactions comme celles de Buchère donnent les 8-aminoquinoléines par chauffage de l'oxine avec le sulfite d'ammonium à 150 °C; pendant plusieurs heures [1]. Mais dans notre étude nous nous sommes limités à la réaction de Mannich qui est le meilleur moyen qui conduit aux dérivés de la 8HQ. Cette réaction s'emploie largement en synthèse organique (substances naturelles et produits pharmaceutiques) [46].

Les bases de Mannich issues de la substitution en position 7 sont très variées; on cite quelques dérivés de la 8-hydroxyquinoléine synthétisés par Schen A Y et coll.[35] et qui ont étudié leurs cytotoxicités, comme le 7-pyrrolidinométhyl-8-hydroxyquinoline.

Réaction de Mannich

C'est une réaction de condensation d'une amine primaire ou secondaire avec un aldéhyde et un réactif nucléophile qui est souvent l'énol d'un composé carbonyle ou d'un phénol [46].

Ce qui caractérise cette réaction est le remplacement d'un atome d'hydrogène actif par un groupement aminométhyl (dans le cas où l'aldéhyde est le formaldéhyde) (schéma2).

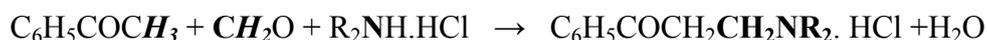


Schéma 2 : Réaction du Mannich

Mécanisme

C'est une condensation acide catalysée sur les amines secondaires. L'ion iminium intermédiaire $\text{R}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$ va rendre le $-\text{CH}_2$ sensible à l'attaque nucléophile de l'énol de l'acétone (schéma 3):

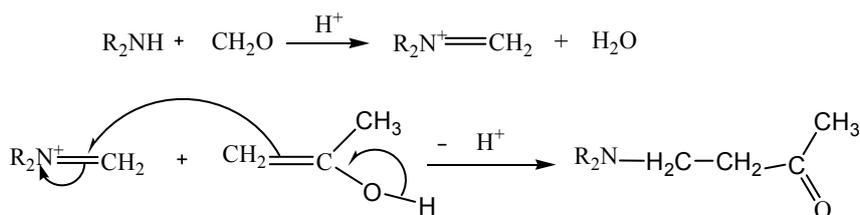


Schéma 3 : Mécanisme de la réaction de Mannich en présence d'acétone de méthanol et d'une amine secondaire

II.3 Propriétés complexantes et biologiques

Les propriétés de la 8HQ et ses dérivés leur confèrent de larges applications dans divers secteurs tels que l'agroalimentaire (agent antiseptique, désinfectant, antifongique), hydrodynamique (extraction des métaux lourds) et pharmaceutique.

Elle a été utilisée durant plusieurs années comme produit antiseptique et désinfectant important et elle présente une faible toxicité pour l'être humain [29]. La 8-hydroxyquinoléine est un agent complexant très utilisé en extraction occupant la seconde place après l'EDTA [51]. Son caractère fluorogénique peut être utilisé soit avec la molécule 8-HQ elle-même, soit avec un certain nombre de ses dérivés ou grâce à son insertion dans des structures plus élaborées présentant une meilleure sélectivité que la 8-HQ. Cependant, les propriétés complexantes et fluorogéniques de cette molécule déjà ancienne sont encore mises à profit de façon empirique.

Par exemple, A. Mellah et D. Benachour [8] ont étudié l'extraction de métaux lourds (zinc, cadmium et chrome) en milieu acide phosphorique par le 7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl)-8-hydroxyquinoléine solubilisé dans le kérosène.

A. Z. El-Sonbati et coll. [25] ont mis en évidence de nouveaux complexes d'ions métalliques (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) et UO₂(II)) par les dérivés de la 8HQ comme le 8-hydroxy-7-quinoline carboxaldéhyde et le 2-aminoéthanthiol. Ils ont ensuite synthétisé le 8-hydroxy-7-quinoline carboxaldéhyde (LH) et l'ont appliqué dans la complexation du Ruthénium (III).

Lihua Li et coll. [9] ont synthétisé la 5-Aminométhyl-8-hydroxyquinoline qui est un complexant intéressant vis à vis des métaux tels que (Zn, Ag, Pt, Al, In, Fe, Cu) sous sa forme dimère, trimère et tétramère (schéma 4).

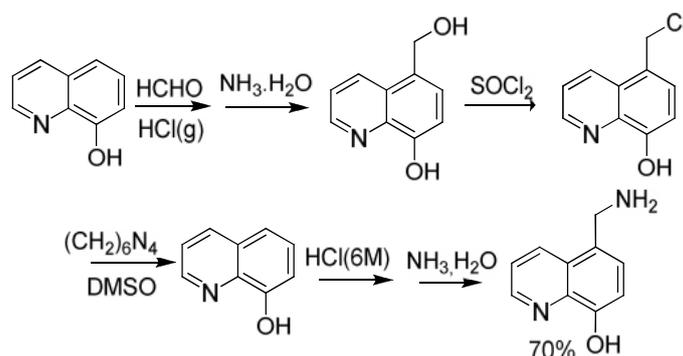


Schéma 4 : Synthèse de 5-aminométhyl-8-hydroxyquinoline

Parmi les applications de la 8HQ comme inhibiteur, les travaux de S.V.Lamaka et coll. ont montré que le pouvoir inhibiteur de la 8HQ contre la corrosion de l'aluminium 2024 est important [45].

II.4 Activité lumineuse

L'étude de l'activité lumineuse de la 8HQ et ses dérivés a été testée dans le système OLED par plusieurs chercheurs [16-24] tels que Yu-Long Sui et col.[24] qui ont modifié la 8HQ par le 1, 3-(triéthoxysilyl)-propyle isocyanate (TESPI) et l'ont testé dans la complexation des ions métalliques Al^{3+} , Zn^{2+} , Eu^{3+} , et Tb^{3+} . Les complexes ainsi obtenus manifestent une activité photolumineuse.

D.Maffeo et coll. [26] ont étudié l'effet lumineux de l'euporium (III) sur la 8-benzyloxyquinoléine.

La synthèse de deux nouveaux ligands tétraazamacrocyclique dont lesquels un des quatre azotes porte la 8-benzyloxyquinoliene complexé par l'euporium (III), sont lumineux en solution aqueuse.

N. Du et coll. [52] ont synthétisé deux nouveaux composés obtenus lors de la complexation de l'aluminium et le zinc avec la 8-hydroxyquinoléine. Les complexes ainsi obtenus présentent des caractères électrolumineux et photolumineux: ce sont des OLEDs.

II.5 Fonctionnalisation des résines

Concernant la fonctionnalisation des résines par la 8HQ, W. Zeng et coll.[10] ont fonctionnalisé la silice par la 8HQ via la réaction de Mannich. Le produit ainsi noté SiQH présente une capacité élevée d'échange métallique très utilisé pour la détermination des traces du plomb dans les eaux usées par la technique (FIA-ICP-MS).E.Rodriguez et coll.[53] ont synthétisé une membrane hybride contenant le Kelex100 (7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl)-8-hydroxyquinoléine) pour être utilisé pour le transport de Au^{3+} d'une solution concentré d'acide chlorhydrique.

V. Gurnani et coll. [54] ont fonctionnalisé la cellulose par la 8HQ pour être utilisée dans l'extraction liquide-solide des ions métalliques (Cu (II), Zn (II), Fe(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II)).

D'autres travaux ont été réalisés sur les résines Amberlites XAD et le gel de silice [55-57].

Diersen et coll. [14] ont synthétisé une résine à base de la 8HQ pour extraire les traces de métaux lourds (Zn, Co, Cd et Pb) présents dans les eaux usées acidifiées.

II.6 Applications à l'extraction liquide-liquide

La 8-hydroxyquinoléine et ces dérivés sont fortement utilisés pour leurs propriétés complexantes intéressantes dans la séparation et l'enrichissement des ions métalliques à travers des méthodes physico-chimiques tels que l'extraction liquide-liquide qui est l'un des procédés de séparation qui a connu les plus grands développements. Son domaine d'application est en effet très étendu puisqu'on peut l'utiliser pour éliminer d'une solution des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique et même à

l'état de trace. L'extraction liquide-liquide est une méthode de choix pour la séparation lorsque la distillation ou la cristallisation ne sont pas possibles ou trop difficiles. Les extractants à base de la 8-hydroxyquinoléine [58, 3, 5, 7-9, 15, 25] ont trouvé une large application dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques telles que:

1-La séparation à forte différence de solubilité des éléments radioactifs (traitement des combustibles nucléaires),

2 - La séparation de composés à températures d'ébullition voisines, (séparation des hydrocarbures aromatique et aliphatique),

3- La séparation des composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).

Conclusion

Les propriétés de la 8-HQ et ses dérivés ont été largement discutés en raison de leur pertinence biologique, leur capacité de coordination et de leur utilisation comme agents d'extraction d'ions métalliques. Elles présentent un intérêt particulier au vu de leurs propriétés antiseptiques, désinfectantes et pesticides. Par ailleurs, certains dérivés de la 8-HQ ont été employés dans le traitement du cancer, de la tuberculose et de la malaria. Ainsi, plusieurs de ces dérivés possèdent l'activité thérapeutique et chimio thérapeutique et agissent en tant qu'agents anti malaria et antiallergique et d'autres présentent d'excellentes activités électroluminescences et photo physiques.

Références

- [1] **a)** J. P. Philips. The Reactions of-Quinolinol. *Chem.Rev.* **1956**, 56, 271-297. **b)** M.Ghoul, M.Bacquet, M. Morcellet. Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI-silica gels. *Water Research* **2003**, 37, 729 -73. **c)** S. Kobayashi, K.Hiroichi, M.Tokunoh, T.Saegusa. Chelating properties of linear and branched polyethylenimines. *Macromolecules* **1987** 20(7)1496-500. **d)** BL. Rivas, K.E.Geckeler Synthesis and metal complexation of polyethylenimine and derivatives. *Adv. Polym.Sci* **1992**, 102, 173 -83. **e)** Preliminary Technical Information Lupasol Product Range (Polymeric Amines-Polyethylenimines) 1996.
- [2] **a)** M.Albrecht, O.Blau.Synthesis of Ethylene-Bridged Bis(8-hydroxyquinoline) Derivatives:New Building Blocks for Metallo Supramolecular Chemistry. *Synthesis*. **1997**, 28, 213-216. **b)** M.Albrecht, K.Witt, R.Fröhlich, OKataeva; Inter-and intramolecular hydrogen bonding in amid-and area-substituted 8-hydroxyquinoline derivatives, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 561- 567 .
- [3] **a)** B.Himmi, Banacer, JP.Joly, F.Hlimi, M.Soufiaoui, S.Kitane, A.Bahloul, A. Eddaif, A .Sebban .Synthesis of novel 5, 7-substituted 8-hydroxyquinoline. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, 45, 4, 1023-1026. **b)** B.Himmi, B.Messnaoui, S.Kitane, A.Eddaif, A.Bouklouz, M.Soufiaoui Study of Zn (II) extraction by 5-azidomethyl-8-hydroxyquinoline: Experiment and modelling. *Hydrometallurgy*. **2008**. 93, 39-44.
- [4] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Antonio M.Esteban Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a new solid phase extraction support. *Microchem. J.* **2009**. 93, 225-231.
- [5] N. M. Salem, K. A.K.Elbraheem, M.S .Mubara. The effects of spacer groups on the chelation characteristics of some new mannich polymers containing 8-hydroxyquinoline. *React. Funct. Polym.* **2004**, 5963-69.
- [6] I.Garcia-Santos, J. Sanmartin, A.M. Garcia-Deibe, M. Fondo, E. Gomez Structural and spectroscopic studies on some metal complexes of an 8-hydroxyquinoline derivative. *Inorg .Chimi. Acta* **2010**, 363, 193-198.
- [7] K.Gloe, H.Stephan, T.Krüger, A.Möckel, N.Woller, G.Subklew, M.J.Schwuger, Neumann, E.Weber. Solvent extraction of toxic heavy metal ions with 8-hydroxyquinoline extractants from effluents. *Progress. Colloid. Polym. Sci.* **1996**, 10, 145-148.
- [8] A.Mellah , D.Benachour , Solvent extraction of heavy metals contained in phosphoric acid solution by 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline in kerosene diluent . *Hydrometallurgy*. **2006** 81 100-103.
- [9] L. Li, B. Xu, Synthesis and characterization of 5-substituted 8-hydroxyquinoline derivatives and their metal complexes . *Tetrahedron*. **2008**, 64, 10986-10995.
- [10] W. Zheng, J. Miao, F.C.Lee, W.Xiaoru, Synthesis of 8-hydroxyquinoline Bonded Silica (SHQ) and its Application in flow injection-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis of Trace Metals in Seawater. *Chin. J. Anal Chem.* **2006**, 34, 4, 459-463.
- [11] S.Gonçalves, M.C.M.Laranjeira, V.T.de Favere Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ion on line preconcentration system. *Anal. Chim. Acta.* **2004**, 521 ,157- 162.
- [12] A.Alber, W. Gledhill. The choice of a chelating agent for inactivating trace metals. *Biochem.J.* **1947** ,41 ,529 -533.
- [13] B. Erdem, A.Özcan, A.Safa Özcan. Adsorption and solid phase extraction of 8-hydroxyquinoline from aqueous solutions by using natural bentonite . *Applied Surface Sci.* **2010**, 256, 5422-5427
- [14] H. Diersen, W .Wolfgangbalzer, M.Landing Simplified synthesis of 8-hydroxyquinoline chelating resin and a study of trace metal profiles from Jellyfish Lake Palau Marine. *Chemistry* . **2001**, 73, 173–192.
- [15] D. Wu, Q. Zhang, B. Bao, Solvent extraction of Pr and Nd(III) from chloride-acetate medium by 8-hydroxyquinoline with and without 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester as an added synergist in heptanes diluent . *Hydrometallurgy* **2007** ,88 ,210-215.
- [16] I.Garcia-Santos, J. Sanmartin , A. M. Garcia-Deibe, M. Fondo , E.Gomez. Structural and photophysical studies on a linear trinuclear zinc complex of 2-[(2- hydroxyethylimino) methyl] quinolin-8-ol. *Polyhedron*. **2009** ,28 ,3055-3059.
- [17] L.E.Sarmiento, M.Rodriguez, L.Echevarria, V. Lubes. Speciation of the Vanadium (III) Complexes with 1, 10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, and 8-hydroxyquinoline. *J.Sol. Chem.* **2010**, 39, 1484-1491.

- [18] Y. He, C. Zhong, A. He, Y. Zhou, H. Zhang. Synthesis and luminescent properties of novel bisfunctional polymeric complexes based on carbazole and 8-hydroxyquinoline groups. *Mate. Chem. and Phys.* **2009**, 114, 261-266.
- [19] P. Kumar, A. Misra, R. Bhardwaj, M. N. Kamalasanan, S. C. Jain, S. Chand, R. P. Tandon. Synthesis and characterization of some 5-coordinated aluminium- 8-hydroxyquinoline derivatives for OLED applications. *Displays*. **2008**, 29, 351-357.
- [20] H. Huang, C. Zhong, Y. Zhou. Synthesis and luminescent properties of polymeric metal complexes containing bis (8-hydroxyquinoline) group. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2944-2950.
- [21] O. M. Musa. Metal salts of quinolinols and quinolinol derivatives in curable composition **2008**, US007468407B2, Dec. 23.
- [22] W. Deliang, L. Qiangguo. Thermochemical study on coordination complex of Samarium with Salicylic Acid and 8-hydroxyquinoline. *J. of Rare Earths*. **2007**, 25, 253-256.
- [23] N. N. Shafa-Amry, F. I. Khalili, K. A. K. Ebraheem, M. S. Mubarak. Synthesis and chelation properties of Mannich polymers derived from piperazine and some hydroxyl benzaldoximes. *React. Funct. Polym.s.* **2006**, 66, 789-794.
- [24] Y. I. Sui, B. Yan. Fabrication and photoluminescence of molecular hybrid films based on the complexes of 8-hydroxyquinoline with different metal ions via sol-gel process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chim.* **2006**, 182, 1-6.
- [25] A. Z. EL. Sonbati, A. A. EL. Bandary, A. F. Shoair. Stereochemistry of new nitrogen containing heterocyclic aldehyde. VIII. Spectral and coordination modes of mixed-ligand of novel ruthenium (III) complexes. *Spectrochim. Acta Part A*. **2002**, 58, 3003-3009.
- [26] D. Maffeo, J. A. Gareth Williams. Intramolecular sensitisation of europium (III) luminescence by 8-benzyloxyquinoline in aqueous solution. *Inorg. Chim. Acta*. **2003**, 355, 127-136.
- [27] S. Rubbo, A. Albert, M. Gibson. The influence of chemical constitution on anti-bacterial activity. 5. The anti-bacterial action of 8-hydroxyquinoline. *Br. J. Exp. Pathol.* **1950**, 31, 425-441.
- [28] A. E. Shchavlev, A. N. Pankratov, A. V. Shalabay. DFT computational studies on rotation barriers, tautomerism, intramolecular hydrogen bond, and solvent effect in 8-hydroxyquinoline. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, 106, 4, 876-886.
- [29] National Toxicology Program (NTP) Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of 8-hydroxyquinoline in F344/N rats and B6C3F1 mice, NTPTR276, US. **1985** Department of Health and Human Services.
- [30] A. K. A. Hadi. Medium effect on pk values of some 8-hydroxyquinoline azo dyes. *Polish J. Chem.* **1994**, 68, 44, 803 -806.
- [31] A. Saylam, Z. Seferoglu, N. Ertan. Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines. *Dyes and Pigments*. **2008**, 76, 470-476.
- [32] J. Xie, L. Fan, J. Su, H. Tian. Novel polymeric metal complexes based on bis-(8-hydroxyquinolinol). *Dyes and Pigments*. **2003**, 59, 153 -162.
- [33] S. Madonna, C. Beclin et al. Structure-activity relationship and mechanism of action of antitumor bis 8-hydroxyquinoline substituted benzylamines. *European J. Med. Chem.* **2010**, 45, 2, 623-638.
- [34] a) N. A. Negem, S. M. I. Morsy, M. M. Said. Biocidal activity of some Mannich base cationic derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, 13, 5921- 5926. b) R. Mladenova, M. Ignatova, N. Manolova T. Petrova, I. Rashkov. Preparation, characterization and biological activity of Schiff base compounds derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde and Jeffamines ED. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 989-99.
- [35] A. Y. Shen, C. P. Chen, S. Roffler. A Chelating Agent Possessing Cytotoxicity and Antimicrobial Activity: 7-Morpholinomethyl-8-hydroxyquinoline. *Life Science* **1999**, 64, 813-825.
- [36] J. M. Tanzer, A. M. Slee, B. Kamay, E. Scheer. Activity of Three 8-hydroxyquinoline Derivatives against in Vitro Dental Plaque. *Antimicrobia, Agents and Chemotherapy*, **1978**, 1044-1045.
- [37] R. Fraser, J. Creanor. Rapid and selective inhibition of RNA synthesis in yeast by 8-hydroxyquinoline. *Eur. J. Biochem.* **1974**, 46, 67-73.
- [38] H. Gershon. Anti-fungal activity of bischelates of 5, 7 and 5,7-halogenated 8-quinolinols with copper (II). *J. Med. Chem.* **1974**, 17, 824-827.
- [39] a) I. Segal, A. Zablotskaya, E. Lukevics. Silyl Modification of Biologically Active Compound. 10. Lipid Type Organosilicom Derivatives of 8-hydroxyquinoline and N-(2-Hydroxyethyl)-

- 1,2,3,4-tetrahydro(sila,iso)quinolines. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, 41, 613- 626. **b)** C-F.Wang, Y-X. Lin, T. Jiang, F.He, R-X.Zhuo Polyethylenimine-grafted polycarbonates as biodegradable polycations for gene delivery. *Biomaterials* **2009**, 30, 4824-4832) Preliminary Technical Information Lupasol Product Range (Polymeric Amines-Polyethylenimines) **1996**.
- [40]V. Moret, N.Dereudre-Bosquet, P.Clayette, Y.Lares. Synthesis and anti-HIV properties of new hydroxyquinoline-polyamine conjugates on cells infected by HIV-1 LAV and HIV-1 Bal viral strains. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 5988 -5992.
- [41]D.Auld, H.Kawaguchi, D.Livingston, B.Vallee.RNA dependent DNA polymerase from avian myeloblastosis virus. A zinc metalloenzyme. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1974**, 71, 2091-2095.
- [42]A.Y.Shaw, C-Yi Chang, M-Y.Hsu, P-J.Lu, C.-N.Yang, H.-L.Chen, C.-W.Lo, Ch.-W.Shiau, M.-K. Chern.Synthesis and structure –activity relationship study of 8-hydroxyquinoline – derived Mannich bases as anticancer agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 2860 – 2867.
- [43]W. Rohde, P.Mikelens, J.Jackson, J.Balackman, J.Whitcher, W.Levinson. Hydroxyquinolines inhibit Ribonucleic Acid-Dependent Deoxyribonucleic Acid Polymerase and Inactivate Rous Sarcoma Virus and Herpes Simplex Virus. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy. A.S.M.* **1976**, 10, 234-240.
- [44]Y- L.Zhao, Y.-L.Chen, J-Y.Sheu, I-L.Chen, T-C.Wang, C.-C.Tzeng.Synthesis and antimycobacterial evaluation of certain fluoroquinolone derivatives. *Bioorg.Med.Chem.* **2005**, 13, 3921-3926.
- [45]S.V.Lamaka; M. L.Zheludkevich .K.A.Yasakau, (New high effective organic corrosion inhibitors for aluminium alloy 2024. *Electrochimica . Acta.* **2007**, 52, 7231-7247.
- [46]F.F.Blicke, The Mannich reaction, in Organic Reaction vol.1, Chap 10, J.Wiley, Chichester, **1947**, 303-341
- [47]H-C.Song, J.S. Bradshaw, Y.-W.Chen, G.-P. Xue, J. A.Chicara, K. E. Krakowiak, P. B. Savage, Z.-L. Xue, R. M.Izatt. Syntheses of diazadithiacrown ethers containing two 8-hydroxyquinoline side arms). *ARKIVOC* **2001**(v) 25-35.
- [48]E.M. Filip, I.V. Humelnicu, C. I. Ghirvu. Some Aspects of 8-hydroxyquinoline in Solvents. *Acta; Chemica .IASI*, **2009**, 17, 85-96.
- [49]Allinger, Cava, Johnson, Chimie Organique, *Applications vol.3, McGRAW-HILL*, **1975** 1976 Paris.
- [50]The PPDB website, (EMA/EMA On-line Pesticide Properties Database, FOOTPRINT, by European Commission).
- [51]**a)** Isabelle Devol.thèse doctorat université Paris 6 .Propriétés photophysique et complexantes de la 8-hydroxyquinoléine en milieu organique) **1996** N° 96PA066121, **b)** G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R. C. Denney, Textbook of quantitative chemical analysis, *Longman Scientific & technical*, 5^{ème} édition, **1989**.
- [52]N. Du; Q. Mei; M. Lu .Quinolate aluminum and zinc complexes with multi-methyl methacrylate end groups: synthesis, photoluminescence, and electroluminescence characterization *Synthetic metals* **2005**, 149 193-197.
- [53]E Rodríguez de San Miguel, Anel V. Garduño-García, J C. Aguilar, and J de Gyves. Gold (III) Transport through Polymer Inclusion Membranes: Efficiency Factors and Pertraction Mechanism Using Kelex 100 as Carrier. *Indust. & Eng. Chem. Res. (ACS Publication)*: **2007**, 46, 9, 2861 – 2869.
- [54]V. Gurnani, A. K. Singh, B. Venkataramani. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 485, 221–232
- [55]A. O.Martins, E. L. da Silva, E. Carasek, N. S. Gonçalves, M. C.M. Laranjeira, V. T. De Favere. Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on line preconcentration system *Anal. Chim. Acta* **2004**, 521, 157-162.
- [56]A.Goswami, A. K. Singh, B. Venkataramani .8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta* **2003** 60 1141- 1154.
- [57]Y.Fazaeli, M.M.Amini, E.Mohajerani, M.Sharbatdaran, N.Torabi .Grafting aluminium (III) 8-hydroxyquinoline derivatives on MCM-41 mesoporous silica for tuning of the light emitting color. *J. Colloid and Interface Sci.* **2010**, 346 384-390.

[58]a) Q. Zhang, Db. Wu , Bg. Bao. Synergistic extraction of praseodymium with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester and 8-Hydroxyquinoline. *J.Shanghai Univ*(Engl Ed) **2009**,13 (1) 72-75, **b)**C. Wang; Dean; Martin.Cloud-point extraction of chromium(III) ion with 8-hydroxyquinoline derivatives *J.Environmental Sci.and health. Part A, Environmental science and engineering* .**1999**, 34 705 - 719.**c)** T. Moeller .Extraction and Colorimetric Estimation of Certain Metals as Derivatives of 8-Hydroxyquinoline. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1943**, 15 (5), 346-349.

Chapitre II: La polyéthylèneimine et les dendrimères

I- Polyéthylèneimine

I-1 Introduction

La polyéthylèneimine est un polymère fortement cationique qui se lie à certaines protéines, utilisé comme marqueur immunologique, permet de précipiter et de purifier les enzymes ainsi que les lipides. La polyéthylèneimine (PEI) existe sous deux formes linéaire et ramifiée (Figure 4) ayant des caractéristiques très différentes. La forme linéaire de la PEI est solide à température ambiante et ne contient que des amines secondaires, tandis que la forme ramifiée du PEI est liquide quelque soit la masse moléculaire et contient des groupements amine primaire, secondaire et tertiaire [1-4]. C'est cette dernière forme qui va être utilisée dans notre travail. Elle fait partie des produits Lupasol appartenant à la classe des polymères cationiques; leur structure est constituée toujours d'une amine et de deux groupes méthylènes. Ils forment la classe des polymères cationiques ayant la plus haute densité de charge par molécule ou par poids, un pouvoir de fixation très élevé sur les surfaces polaires, l'adhésion qui en résulte est très forte.

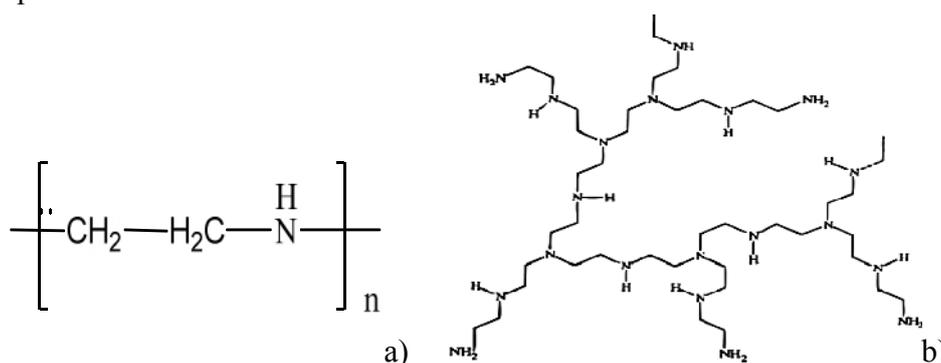


Figure 4 : Structure linéaire(a) et ramifiée(b) de la polyéthylèneimine

Les PEI sont des tensioactifs très puissants et peuvent lier fortement deux substrats. A faible concentration, ils forment un film mince (couche mono moléculaire) adhésif; 1mg de polyéthylèneimine peut couvrir totalement en couche mono moléculaire une surface d'environ 2m^2 d'une substance non poreuse. Avec des systèmes anioniques, les PEI forment des sels qui précipitent dans certaines solutions.

Les produits PEI réagissent bien avec les aldéhydes, cétones et colorants avec un léger changement dans la couleur. Les produits Lupasol peuvent être greffés sur diverses matrices de polymères comme les polyamides, polyesters, polyéthercétones, polyéthersulfones, polyoléfines, polystyrènes et autres.

Les PEI complexent réversiblement les sels des métaux lourds avec une force comparable à celle de l'EDTA. Les Lupasols spécifiquement modifiés peuvent faire des séparations sélectives de certains métaux [1].

Notre choix est porté sur la polyéthylèneimine seule ou après modification, au vu de ses propriétés physicochimiques et catalytiques intéressantes et ses caractères complexant vis à vis des métaux lourds [5-9]. Dans notre travail, nous avons préparé des catalyseurs à partir du polyéthylèneimine associée à des ions cuivriques et cuivreux d'une part, et en présence de silice d'autre part. Ces catalyseurs sont utilisés dans les réactions suivantes:

1. L'oxydation des dérivés de phénol,
2. Couplage de Glaser,
3. Réactions de Knoevenagel et Michael.

I-2 Structure, synthèse et propriétés physiques de la polyéthylèneimine

La structure de la polyéthylèneimine hyperbranchée est représentée dans la *Figure 4(b)*.

C'est un polymère commercial fourni par BASF. Il est produit selon la réaction (*Schéma 5*):

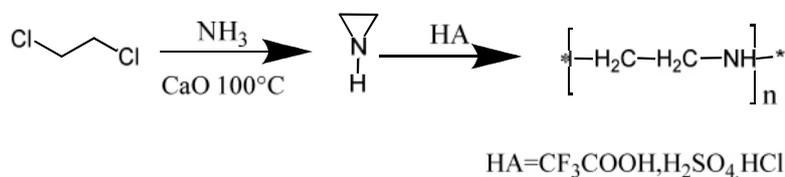


Schéma 5: Synthèse de la polyéthylèneimine

Les produits PEI sont des polymères aminés [1] obtenus principalement par l'homopolymérisation des monomères éthylèneimines. Les polyéthylèneimines peuvent être décrits par la formule générale (*Figure4(a)*) :

En réalité, les polyéthylèneimines homopolymériques sont ramifiées, les polyamines sont de forme sphérique ayant des rapports de fonctions amine primaire, secondaire et tertiaire bien définis et sont représentés dans la figure 4(b).

La structure chimique des PEI suit un ordre simple, une fonction amine (primaire, secondaire ou tertiaire) suivie toujours par deux groupes méthylène. Ce sont des produits très solubles dans l'eau, leurs viscosités dépendent de leurs poids moléculaires et de leurs teneurs en eau. Elles sont claires ou faiblement teintées en jaune, solubles dans les solvants polaires (méthanol,...), peu solubles dans l'acétate d'éthyle, tétrahydrofurane (THF) et toluène, insoluble dans le n-hexane. Trois types de produits Lupasols soient (SK, WF, FG) ont été utilisés dans notre travail; leurs propriétés physicochimiques sont données dans le tableau 2 suivant [1] :

Tableau2: Propriétés physiques des Lupasols, SK, WF, FG

Lupasol	SK	WF	FG
Aspect	Liquide	Liquide	Liquide
Viscosité à 20°C (mPas)	750	200000	3000
Teneur en eau (%)	76	< 1	2
Point de congélation (°C)	0	-3	
Point d'ébullition (°C)	100	>200	200
Température de décomposition (°C)		270	340
Densité à 20°C	1,06	1,10	1.03
pH (1% dans l'eau)	8,3	11	11
Poids moléculaire	2 10 ⁶	25000	800
Rapport des amines Prim./Sec./ Tert.	1/0,7/0,77	1 /1,2/0,76	1/0,82/0,53

I-3 Applications

Les monomères éthylèneimines fonctionnalisés par des groupements phosphoniques $R_2NCH_2PO(OH)_2$ sont utilisés dans l'extraction liquide-liquide pour la récupération de divers cations métalliques à partir de solutions d'acide chlorhydrique et sulfurique. Les études ont montré que cette famille d'extractants est très sélective pour le fer qui est éliminé après seulement une étape d'extraction [10-13]. Ils sont aussi utilisés comme des inhibiteurs de corrosion [14], dans le domaine de la médecine nucléaire, traitements des cancers par radiothérapie, pour le développement de composés organométalliques d'atomes radioactifs tel que le rhénium [15-17].

Les produits PEI sont classés dans la catégorie des polymères cationiques. Vu leur structure composée d'une amine et de deux groupes carbone, cette caractéristique leur confère une grande capacité d'échange cationique.

I-3-1 Domaines d'applications des produits PEI

➤ Dans les adhésifs, elles fonctionnent comme agents promoteurs dans leur composition. Elles peuvent ainsi être utilisées en les combinant avec les polyvinylalcools vinylacétate ou copolymère styrène comme additif.

Elles sont également utilisées dans le recouvrement des matrices polymères d'époxy et des résines polyuréthanes.

Elles sont utilisées dans le revêtement quand une forte adhérence exceptionnelle est nécessaire.

Des films polymères à multicouche peuvent être scellés de manière très efficace avec les produits Lupasol à poids moléculaire élevé. Aussi, dans le domaine des fibres textiles, elles permettent de mieux retenir les colorants.

- Dans les cosmétiques, en raison de leurs fortes affinités aux protéines, les PEI peuvent remplir différentes fonctions pour les cheveux, la peau, et les soins dentaires.
- Dans la synthèse des médicaments, les produits PEI à hauts poids moléculaires peuvent fixer des substances actives.

- Les Lupasol comme agents dispersant des flocculants, sont très efficaces ; et comme complexants (chélates), ils ont le pouvoir de fixer les métaux lourds de la même manière que l'EDTA. Les Lupasol modifiées sont en mesure de se lier sélectivement à certains métaux lourds, une forte liaison peut être réalisée avec des ions bivalents tels Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , et Fe^{2+} , trivalents comme Rh^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} et monovalent tel que Ag^+ .
- Dans la modification des polymères, les produits Lupasol peuvent être appliqués dans une variété de matrice de polymères (polyamine, polyester, polyetherketone, polyoléfine) dans le but de modifier leurs propriétés.

Des caractéristiques comme l'aptitude à la teinture, le revêtement, l'adhésion à diverses substances pour former une couche protectrice contre les CO_2 , NO_x , SO_x , O_3 , aldéhydes, cétones et autres produits chimiques peuvent être considérablement améliorées avec l'apport des PEI.

II-5 Revue bibliographique sur l'application des PEI

La polyéthylèneimine a été utilisée comme support d'enzymes artificielles avec succès pour mimer des enzymes sans centre métallique [18].

Les monomères éthylèneimines en présence d'ions cuivriques ou cuivreux, ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche essentiellement dans l'oxydation catalytique des dérivés de phénol [19,20]. Des études ont montré que la silice [19-25] et les biomasses [26] modifiées par la polyéthylèneimine permettent une meilleure extraction des métaux lourds.

La PEI est connu pour sa capacité chélatante vis à vis des métaux lourds, due à la présence des groupements amines dans les molécules. Plusieurs études ont été effectuées dans différents domaines, à savoir l'extraction des métaux lourds en hydrométallurgie [27], biologie [28-34] et pharmacologie [35-42].

Généralement, la PEI est utilisée pour modifier les surfaces actives de certains matériaux telle que la silice dans le but d'augmenter le volume poreux. Ghoul et coll. [5] ont montré que la silice modifiée par la PEI donne de meilleurs résultats d'extraction pour les métaux lourds.

S. Deng et Coll. [26]. ont montré qu'on peut modifier la surface des biomasses par la PEI par simple liaison chimique et l'appliquer dans la bio adsorption des ions métalliques Cu(II), Pb(II) et Ni(II)

La PEI et ses dérivés tels que le PPEI sont utilisés dans la précipitation des métaux lourds. Les études de Ronald .R et coll. [7] ont montré que les polyélectrolytes complexes « PPEI – PEI » constituent une meilleure technique de concentration pour les métaux lourds

Dans le domaine pharmacologique, U. Lunwitz et coll. [37] ont étudié les systèmes non-viraux par l'application du PEI comme agent thérapeutique.

T. Mikami et Coll. [41] ont étudié la préparation des nanoparticules à base de PEI comme agent stabilisant

Enfin, d'autres chercheurs utilisent la PEI dans la fonctionnalisation des résines inertes, on peut citer ceux de M. Chanda et coll. [42,43].

II. Les dendrimères

II.1 Définition

On appelle dendrimère toute macromolécule constituée de monomères qui s'associent selon un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel (*Figure 5*). La construction arborescente s'effectue par la répétition d'une même séquence de réactions jusqu'à l'obtention à la fin de chaque cycle réactionnel d'une nouvelle génération, et d'un nombre croissant de branches identiques. Après quelques générations; le dendrimère prend généralement une forme sphérique, hautement ramifiée et pluri fonctionnalisée grâce aux nombreuses fonctions terminales présentes en périphérie [44-47].

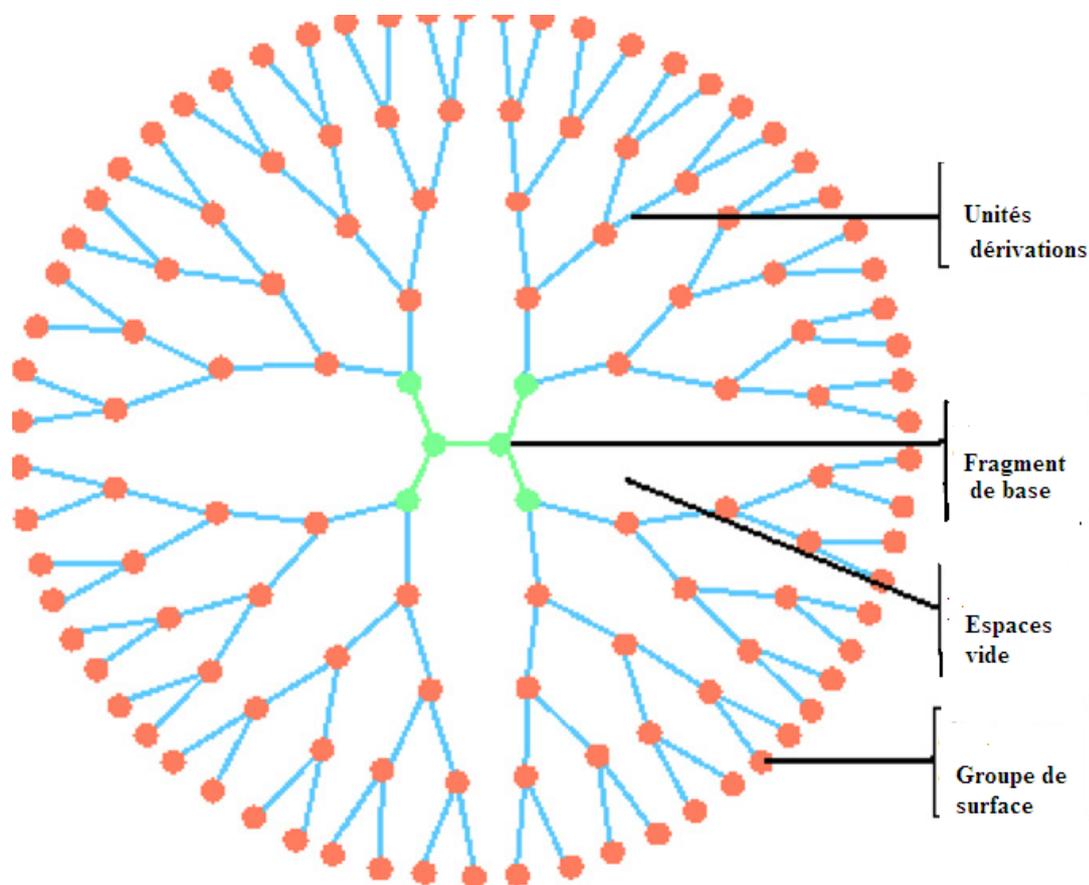


Figure 5: Représentation de la structure d'un dendrimère

II-2 Synthèse des dendrimères

Deux méthodes de synthèse peuvent être employées pour obtenir des dendrimères : la synthèse divergente et la synthèse convergente.

II-2-1 La synthèse divergente

Elle s'effectue du cœur vers la périphérie, en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules sur la surface multifonctionnalisée du dendrimère, (*Schéma 6*)

Cette synthèse a été réalisée par Tomalia et coll. [48-53] et Jain et Khopade [54].

Les dendrimères PAMAM sont synthétisés par voie divergente.

La plupart des dendrimères synthétisés par voie divergente nécessitent un excès de monomère et de longues séparations chromatographiques en particulier à haute génération.

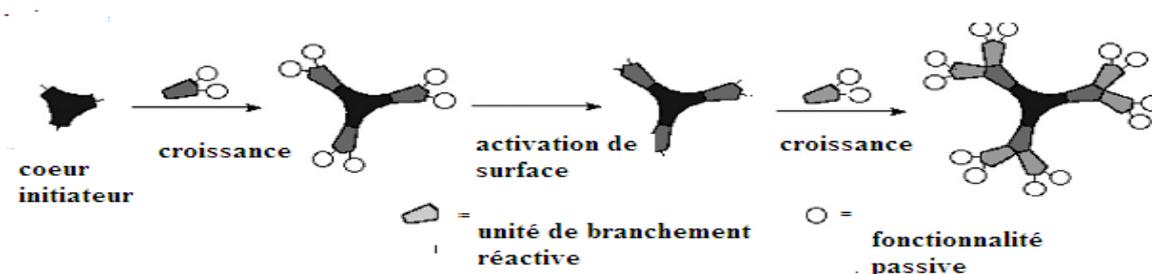


Schéma 6: Synthèse divergente

II-2-2 La synthèse convergente

Cette synthèse consiste à construire le dendrimère de la périphérie vers le cœur à l'aide de fragments dendritiques appelés dendrons, qui sont rattachés lors d'une étape finale à un cœur plurifonctionnel (*Schéma 7*).

Elle a été réalisée par Hawker et Fréchet [55] ainsi que Matthews et coll. [56]. Dans cette synthèse un petit nombre de sites réactifs sont fonctionnalisés dans chaque étape donnant un nombre minimal de paroi possible par réaction pour chaque étape. L'avantage de cette méthode est la possibilité de contrôler avec précision le poids moléculaire, Les produits de cette synthèse sont facilement séparés par purification [44].

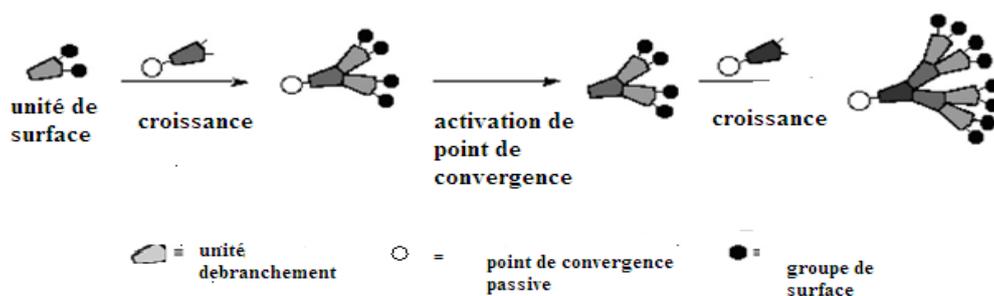


Schéma 7: Synthèse convergente

II.3. Propriété des dendrimères

Les dendrimères sont des polymères de la classe dendritique qui sont construits selon une structure moléculaire bien définie qui leur confère une propriété d'excellente dispersion. Ils sont de taille nanométrique et sont souvent appelés protéines artificielles. La polyvalence des dendrimères permet de nombreuses interactions car ils coordonnent les matériaux.

La polyvalence montre la présentation extérieure de groupes réactifs à l'extérieur de nanostructures dendrimères.

Il a été suggéré que les nanostructures de dendrimères de génération supérieure serviraient à imiter la synthèse des protéines.

II.4. Applications

Les dendrimères sont des polymères plurifonctionnels aux propriétés particulières de solubilité, de viscosité et de stabilité thermique. Ils offrent une large palette d'applications allant de la chimie moléculaire et supramoléculaire à la biochimie en passant par la biologie, les nanosciences, les matériaux, etc.

Ces applications découlent des propriétés intrinsèques des polymères mais aussi et surtout des caractéristiques des dendrimères: fonctions aisément accessibles en surface, porosité de ces nanomolécules, flexibilité des branches internes en présence de cavités fonctionnalisables, accessibilité au cœur, etc.

La plupart des grands secteurs industriels sont concernés par l'émergence de cette nouvelle classe de polymères [45-47]. En pharmacologie et en agrochimie où la chimie combinatoire est très utilisée. En catalyse hétérogène où la synthèse de métalodendrimères ouvre de vastes perspectives d'avenir, on peut greffer un grand nombre de métaux (Rh, Ru, Pd, Pt, Au, Fe etc.) soit à la surface des dendrimères, soit à l'intérieur des cavités plus ou moins près du cœur. De plus ces métalodendrimères sont hydrosolubles et conduisent à des processus propres de catalyse asymétrique compatibles avec des contraintes et de préservation de

l'environnement; les catalyseurs sont récupérables par ultrafiltration et recyclables. En nanoélectronique où une nouvelle chimie supramoléculaire est en train de naître avec les réseaux tridimensionnels de clusters métalliques, des super clusters organisés en réseaux sous forme d'hexagones très purs pourraient constituer des systèmes performants en nanoélectronique, de tels réseaux tridimensionnels de rhodium, ruthénium, palladium, platine ont en outre des propriétés particulières en catalyse hétérogène. Les polyélectrolytes dendrimériques, de par l'introduction d'un grand nombre de charges, des matériaux conducteurs de type polyphosphazène ont été réalisés.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base des dendrimères ont vu leurs applications se développer en catalyse hétérogène, en dépollution, purification, et en capsulation de diverses substances. Aussi, une nouvelle génération de matériaux perméables à l'oxygène, hydrophiles, flexibles, non cassantes, usinables et résistantes aux rayures, est en train de naître.

Dans le domaine des capteurs chimiques et des biocapteurs, les dendrimères se déposent parfaitement sous forme de films minces monocouches sur diverses surfaces (quartz, mica, or) pour la construction de systèmes multicouches.

Les polymères à motif phosphore-azote ont fait leur entrée dans divers domaines comme en photochimie, cristaux liquides, optique non linéaire, électro ou photochromisme, céramique piézoélectricité tribologie, holographie, biomédecine, membranes etc Certains de ces matériaux se comportent comme des matériaux biologiquement actifs (antitumoraux, fertilisants). Ils sont utilisés comme additifs dans des filtres synthétiques pour des matériaux à base de cellulose.

Les dendrimères connaissent de grandes applications comme agents de diagnostic ou agents thérapeutiques, comme dans la prévention d'infection par des virus ou par des bactéries, thérapie de certains cancers, thérapie génique, agents de contrastes en imagerie médicale etc...

Les dendrimères sont aussi des macromolécules de choix pour la stabilisation des colloïdes et pour le contrôle de leur taille puisqu'ils sont modulables à souhait et porteurs en surface de fonctions variées pouvant assurer ce rôle de stabilisant (groupement thiols, phosphines, amines).

Enfin, les dendrimères constituent de véritables pièges à métaux et jouent un rôle déterminant dans les processus classiques de catalyse (récupération et recyclage du catalyseur à base de dendrimère par ultrafiltration) et de traitement des effluents (membranes à base de dendrimères).

Conclusion

La polyéthylèneimine hyperbranchée et les dendrimères sont des polymères possédant une structure ramifiée qui leur confère des propriétés très intéressantes. De ce fait, ils offrent en effet un large éventail d'applications aussi bien dans le domaine médical (vectorisation de principes actifs, thérapie, imagerie médicale) que dans les adhésifs.

Depuis quelques années, de nombreux scientifiques s'intéressent à ces applications potentielles. Notre intérêt porte sur l'application de la polyéthylèneimine en catalyse hétérogène. L'étude des dendrimères devrait connaître dans les dix prochaines années un essor considérable.

Références

- [1] Lupasol Product Range, Preliminary Technical Information, Colorants and Process Chemicals BASF (Polymeric Amines-Polyethylenimines) **1996**.
- [2] S. Kobayashi, K. Hiroishi, M. Tokunoh, T. Saegusa. Chelating properties of linear and branched polyethyleneimines. *Macromolecules*. **1987**, 20, 7, 1496-500.
- [3] W. Johnson Timothy and Irving M. Klotz. Preparation and Characterization of Some Derivatives of Poly (ethylenimine). *Macromolecules*. **1974**, 7, 2, 149-153.
- [4] M. Ogris. Gene delivery using polyethylenimine and copolymers. In: Polymeric gene delivery: principles and applications, Mansoor, A. (Ed.), *CRC Press, Boston, Massachusetts, USA*, **2004**, 97-106.
- [5] M. Ghoul, M. Bacquet, M. Morcellet. Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI- silica gels. *Waters Res.* **2003**, 37 (4) 729-734.
- [6] B.L. Rivas, K.E. Geckeler. Synthesis and metal complexation of polyethyleneimine and derivatives. *Adv Polym Sci.* **1992**, 102, 173 -183.
- [7] R. R. Navarro, S. Wada, K. Tatsumi. Heavy metal precipitation by polycation – polyanion complex of PEI and its phosphonomethylated derivative. *Journal of Hazardous Materials*. **2005** B123, 203-209.
- [8] W. Maketon, C. Z. Zenner, K L. Ogden. Removal Efficiency and Binding Mechanism of Copper and Copper-EDTA Complexes using Polyethyleneimine. *Environ.Sci.Technol.* **2008**, 42, 2124-2129.
- [9] a) Yu.M. Sultanov, D. Wöhrle, A.A. Efendiev. Metal–polymer complex catalysts on the base of polyethyleneimine for oxidation of sulfides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 258, 77–82. b) L.S. Molochnikov, E. G. Kovaleva, A.A. Zagorodni, Yu.M. Sultanov, M. Muhammed, A.A. Efendiev, *Polyme.* **2003**, 44, 4805.
- [10] F. Delmas BASF A.G. Germany; AN **1998**: 221137 CAN 128:273076
- [11] F. Delmas. Solvent extraction for the 21st century, proceeding of ISEC 99, Barcelona, Spain AN **2002**: 128243 CAN 136: 266074, 11-16.
- [12] M. Ehle, K. Oppenlaender, Ger. Offen AN **1996**: 121128 CAN 124 :151521.
- [13] D. Leroy, L. Martinot, P. Mignonsin, D. Strivay, G. Weber, C. Jérôme and R. Jérôme, Complexation of uranyl ions by polypyrrole doped by sulfonated and phosphonated polyethyleneimine, *Journal of applied polymer science*. **2003**, 88, 2, 352-359.
- [14] M. Finšgar, S. Fassbender, F. Nicolini, I. Milošev Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media. *Corrosion Science*. **2009** 51, 525-533.
- [15] J. R. Zeevaart; W. K. A. Louw; Z. I. Kolar; E. Kilian; F. E. Jansen van Rensburg; I. C. Dormehl. Biodistribution and pharmacokinetics of variously molecular sized 117mSn (II)-polyethyleneiminomethyl phosphonate complexes in the normal primate model as potential selective therapeutic bone agents. *Arzneimittel Forschung*, **2004**, 54, (6) 340-347.
- [16] J. R. Zeevaart, W. K. A. Louw, Z. I. Kolar, J. M. Wagener. A thermodynamic approach, using speciation studies, towards the evaluation and design of bone-seeking radiopharmaceuticals as illustrated for Sn(II)-PEI-MP. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, **2003**, 257, 1, 83 -91.
- [17] O. Abderahim, Thèse de doctorat, Etude de l'extraction liquide-solide de différents Métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimine méthylène phosphonique. Etude comparative. **2006**. Univ. Tlemcen. Algérie.
- [18] a) I. M. Klotz, G. P. Royer, E. ST. Scarpa. Des dérivés synthétiques de polyéthylène-imine avec l'enzyme de type d'activité catalytique (synzymes) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1971**, 68, 263 -266. b) L. Liu, R. Breslow. Un puissant polymère/ pyridoxamine enzyme imiter. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4978 -4979. c) L. Liu, R. Breslow. Polymères et d'enzymes de pyridoxal dendrimérique imite. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, 12, 3277 -3287.
- [19] K. Takehira, M. Shimizu, Y. Watanabe, H. Orita, T. Hayakawa. A novel oxygenation of 2,4,6-trimethylphenol to 3,6-diethyl-4-hydroxybenzaldehyde by dioxygen with copper amine complex catalyst. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 18, 2607-2608.
- [20] M. Hovorka, J. Giinterova, J. Zdvada. Highly selective oxidative cross-coupling of substituted p-naphthols: a convenient approach to unsymmetrical 1, 1'-binaphthalene-2,2'-diols. *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 3, 413-416.

- [21] B.C.Ong, Y.K.Leong, S.B.Chen. Interparticle forces in spherical monodispersed silica dispersions; Effects of branched polyethylenimine and molecular weight. *J. Colloid and Interface Sci.* **2009**, 337, 24-31.
- [22] Y-M.Chung, H-K.Rhee. Silica-supported dendritic chiral auxiliaries for enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde. *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 695-705.
- [23] I -Y. Park, I-Y. Kim, M- K. Yoo, Y- J. Choi, M-H. Cho, Ch-S Cho. Mannosylated polyethylenimine coupled mesoporous silica nanoparticles for receptor-mediated gene delivery. *International Journal of Pharmaceutics*. **2008**, 359, 280-287.
- [24] M. Arkas, D. Tsiourvas; Organic/inorganic hybrid nanospheres based on hyperbranched polyethylenimine encapsulated into silica for the sorption of toxic metal ions and polycyclic aromatic hydrocarbons from water. *Journal of Hazardous Mater.* **2009**, 170, 35-42.
- [25] B.Gao, P. Jiang, H. Lei. Studies on adsorption property of novel composite adsorption material PEI/SiO₂ for uric acid. *Materials Lett.* **2006**, 60, 3398-3404.
- [26] B. Gao; Y. Li; Z.Chen. Adsorption behaviour of functional grafting particles based on polyethylenimine for chromate anions. *Chem. Eng. J.* **2009**, 150, 2-3, 337-343.
- [27] J.Martinez Urreaga, M.U.de la Orden. Modification of cellulose with amino compounds; A fluorescence study. *Carbohydrate Polymers*. **2007**, 69, 14-19.
- [28] S. Deng, Y-P. Ting. Characterisation of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II) Pb (II) and Ni(II). *Water Res.* **2005**, 39, 2167-2177.
- [29] R-S.Juang, M-N. Chen. Retention of copper (II)-EDTA chelates from dilute aqueous solutions by polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process. *J.Memb. Sci.* **1996**, 119, 28-37.
- [30] H. Kuroda R. H. Kutner, N. G. Bazan, J. Reiser. Simplified lentivirus vector production in protein-free media using polyethylenimine-mediated transfection. *J.Virological Methods* **2009**, 157, 113-121.
- [31] C-F.Wang, Y-X.Lin, T.Jiang, F.He, R-X.Zhuo. Polyethylenimine-grafted polycarbonates as biodegradable polycations for gene delivery. *Biomaterials*. **2009**, 30, 4824 - 4832.
- [32] C.Brunota, L.Ponsonnet, C.Lagneau, P.Fargeb, C. Picarte, B. Grosgeat. Cytotoxicity of polyethylenimine (PEI), precursor base layer of polyelectrolyte multilayer films. *Biomaterials*. **2007**, 28, 632-640.
- [33] H. Liu, Y.Chen, D. Zhu, Z. Shen, S-Edd. Styril (Hyperbranched polyethylenimines as versatile precursors for the preparation of different type of unimolecular micelles). *React. Funct Polym.* **2007**, 67, 383-395.
- [34] B.C.C.Pessela, L.Betancor, F.Lopez-Gallego, R.Torres, G.M. Dellamora-Ortiz. Increasing the binding strength of proteins to PEI coated supports by immobilizing at high ionic strength) *Enzyme and Microbial Technology*. **2005**, 37, 295-299.
- [35] J. Jagur-Grodzinski. Biomedical application of functional polymers. *React. Funct. Polym.* **1999**, 39, 99-138.
- [36] M.Yakup Arica, G. Bayramoğlu. Reversible immobilization of tyrosinase onto polyethylenimine-grafted and Cu (II) chelated poly(HEMA-co-GMA) reactive membranes. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2004**, 27, 255-265.
- [37] U.Lngwitz, M.Breunig, T.Blunk, A.Göpferich. Polyethylenimine-based non-viral gene delivery systems. *Eur.J. Pharma.* **2005**, 60 247-266.
- [38] A.El-Aneed. An overview of current delivery systems in cancer gene therapy. *J Control Release*. **2004**, 94, 1-14.
- [39] O.Boussif, F. Lezoualc'h Zanta, M. A. Mergny, M. D. Scherman, D. Demeneix, B.Behr. A versatile vector for gene and oligonucleotide transfer into cells in culture and in vivo: Polyethylenimine. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1995**, 92, 7297-7301.
- [40] A. Akinc Thomas, M. Klibanov, A. M. Langer, R. Exploring polyethylenimine-mediated DNA transfection and the proton sponge hypothesis. *Journal of gene medicine*. **2005**, 7, 5, 657-663.
- [41] T. Mikami, Y. Takayasu, I. Hirasawa. PEI-assisted preparation of Au nanoparticles via reductive crystallization process. *Chemical Engineering Research and Design*. **2010**, 88(9A), 1248-1251.
- [42] M. Chanda, Gd.L. Rempel. *In.Eng.Chem.Res.* **2001**, 40, 1624-1632.
- [43] K. Kunath, A. Harpe, D. Fischer, H. Petersen, U.Bickelb, K.Voigt, T.Kissela. Low-molecular-weight polyethylenimine as a non-viral vector for DNA delivery: comparison of physicochemical

- properties, transfection efficiency and in vivo distribution with high-molecular-weight polyethylenimine. *Journal of Controlled Release*. **2003**, 89, 113–125.
- [44] B. K. Nanjwade, H.M. Bechra., G.K. Derkar, F.V. Manvi, K. N. Veerendra. Dendrimers: Emerging polymers for drug-delivery systems. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2009**, 38, 185-196.
- [45] J.M. Oliveira., A. J. Salgado, N. Sousac, J.F. Mano. Dendrimers and derivatives as a potential therapeutic tool in regenerative medicine strategies. *A review Progress in Polymer Science*. **2010**, 35, 1163–1194.
- [46] Les dendrimères: des outils pour une chimie innovatrice, **2000**, CNRS info n° 383 – avril.
- [47] K. Basavaraj. Nanjwade .Dendrimers: Emerging polymers for drug-delivery systems. *Eur. J. Pharm.Sci.* **2009**, 38, 185-196.
- [48] D.A., Tomalia, H. Baker, J.Dewald , M.Hall , G. Kallos, S. Martin, J.Roeck, J. Ryder, P. Smith. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. *Polym. J.* **1985**, 17, 117–132.
- [49] D.A. Tomalia . Starburst/cascade dendrimers: fundamental building blocks for a new nanoscopic chemistry set. *Aldrichim. Acta.* **1993**, 26, 91–101.
- [50] D.A. Tomalia. Starburst dendrimers-nanoscope macromolecules according to dendritic rules and principles. *Macromol.Symp.* **1996**, 101, 243–255.
- [51] D.A. Tomalia. Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry. *Prog.Polym.Sci.* **2005**, 30, 294–324.
- [52] D.A. Tomalia, J.R. Dewald. The Dow Chemical Company. Dense star polymers having core branches, terminal groups. *US Patent.* **1985**, 4, 507, 466.
- [53] D.A. Tomalia, I.Majoros. Dendrimeric supramolecular and supramacromolecular assemblies. In: Ciferri, A. (Ed.), *Supramolecular Polymers*. Marcel Dekker, New York, **2000**, 359–435
- [54] N.K. Jain, A.J. Khopade, Dendrimers as potential delivery systems for bioactives.In: Jain, N.K. (Ed.), *Advances in controlled and novel drug delivery*. CBS Publishers & Distributors, New Delhi. **2001**, 361-380.
- [55] C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet. Preparation of polymers with controlled molecular architecture.A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638–7647.
- [56] O.A. Matthews, Shipway, A.N., Stoddart, J.F. Dendrimers-branching out from curiosities into new technologies. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1-56.

Chapitre III : La Polyéthylènimine en Catalyse

III-1- Importance de la catalyse

III-1-1 Introduction

Des catalyseurs ont été commercialisés depuis plus d'un siècle, datant du procédé Deacon, le premier à être utilisé vers la fin du 18^{ème} siècle. La synthèse de l'ammoniac par Fritz Haber peut être considérée comme étant le procédé qui a fait naître la catalyse industrielle moderne.

Le principal rôle de la catalyse est de contrôler les réactions chimiques puis de comprendre leurs mécanismes. Les catalyseurs employés en industrie sont nombreux et sont de différentes formes.

La catalyse homogène, qui correspond au cas où le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide ou gazeuse), peut être utilisé difficilement pour les industriels, en raison des difficultés rencontrées lors des phases de séparation des produits et du catalyseur, ou simplement lors du recyclage de ce dernier. C'est pour cette raison que la plupart des études récentes tendent à favoriser la transformation des catalyseurs de l'homogène à l'hétérogène tout en conservant les propriétés principales des complexes solubles.

III-1-2- Impact environnemental

Quant à son impact environnemental, des progrès envers l'environnement sont marqués par la réduction de la dépendance sur les produits chimiques dangereux et les sous produits qui peuvent être générés. La solution alternative est souvent les procédés catalytiques.

La catalyse hétérogène, longuement utilisée dans les procédés chimiques pilotes, commence à se fier un chemin dans l'industrie de la chimie fine [1,2].

Dans le passé, le besoin de réduire le coût était le souci principal sans tenir compte des effets sur l'environnement car les procédés de traitement des effluents sont onéreux.

Actuellement un grand public est concerné par l'environnement, ce qui a poussé les responsables à accélérer la régulation de cette tendance.

Deux mesures importantes sur l'impact environnemental des processus chimiques [3] sont effectuées. Ce sont les E-facteurs, définis par le rapport de la masse des déchets au produit désiré; puis l'utilisation de l'atome, calculée en divisant la masse moléculaire du produit désiré par la somme des masses moléculaires de toutes les substances produites. Les sources majeures de la production de déchets sous forme de sels et de métaux lourds correspondent à des E-facteurs élevés.

III-2 Application de la catalyse

III.2.1 Complexe PEI/cuivre

L'étude des réactions, catalysées par des sels de cuivre monovalent, et divalent qui se produisent entre des composés organiques et l'oxygène moléculaire, s'est considérablement développée durant ces dernières années. C'est ainsi, en particulier, que le système CuCl/O_2 a été utilisé pour effectuer le couplage oxydatif de phénols, en absence ou en présence de ligands aminés. Le système $\text{CuCl}/\text{pyridine}/\text{O}_2$ a la propriété de transformer indifféremment le monophénol ou l'orthodiphénol (catéchol) en acide cis-cis muconique est considéré par les auteurs comme un modèle non enzymatique de la pyrocatechase, bien qu'un seul des oxygènes de O_2 soit incorporé dans le produit d'oxydation et que le métal soit différent [4].

La PEI forme des complexes stables avec les ions Cu^{2+} dans le domaine de pH compris entre 4 et 12. La Figure 6 illustre la coordination des atomes d'azotes de la PEI avec le Cu^{2+} et $\text{Cr}(\text{CN})_6$ [5-7].

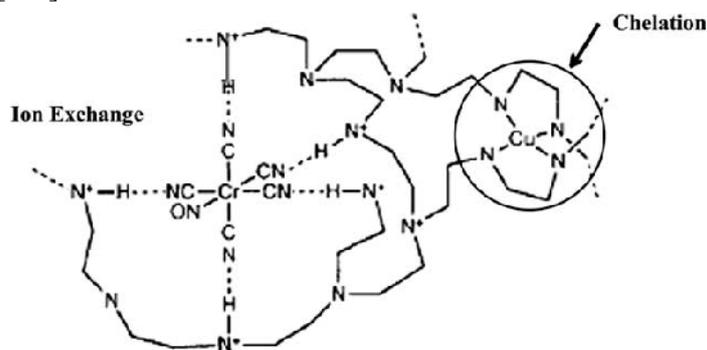


Figure 6 : Complexe PEI/ Cu^{2+}

Dans le complexe PEI/ Cu^{2+} , l'ion cuivrique forme une liaison avec quatre atomes d'azote. En nous appuyant sur l'ensemble de ces données, nous nous sommes proposé d'examiner s'il était possible de transformer par action d'un système sel de cuivre monovalent ou divalent /ligand / oxygène moléculaire, des phénols en quinones et en diphénoquinones et de réaliser ainsi une oxydation dans des conditions douces.

III-2-1.1 Oxydation aérobie par le système catalytique amine /cuivre

a/ Oxydation des phénols

Dans le cadre de l'oxydation catalytique des dérivés du phénol où de nombreuses recherches sont toujours en cours, et vue l'importance des produits obtenus; différents modes d'oxydation ont été mis au point en utilisant des catalyseurs à base de cuivre supporté [8-11]. Les complexes (amine / cuivre) constituent d'excellents catalyseurs pour l'oxydation des phénols par l'oxygène moléculaire [12-18]. Ce système oxydant présente l'avantage d'une grande simplicité expérimentale et des conditions très douces.

Le champ d'application de ce procédé est très large, à ce titre nous citons par exemple les travaux de Allan S. Hay et coll. [13] qui ont publié la première synthèse par l'oxydation de produits à haute masse moléculaire, obtenus par couplage des phénols (2,6-disubstitué du phénol) en présence d'amine et d'ions cuivreux à la température ambiante; le produit obtenu est le 2,6-disubstitué 1,4-phénylène éthers, le processus de synthèse est présenté dans le schéma 8. D'autres travaux ont été effectués par le groupe de chercheurs C. Jallabert et coll. [4] qui ont montré que le système catalytique CuCl /O₂ constitue un meilleur moyen de couplage oxydatif de phénols et on trouve que le système CuCl / amine/O₂ donne de meilleurs résultats dans l'oxydation des alcools en aldéhydes. D'autres travaux effectués par Patrice C. et coll. [14] sur l'oxydation en para des phénols par des complexes cuivriques oxydants ont prouvé que le complexe cuivrique (CuCl₂/amine) présente un excellent catalyseur d'oxydation des phénols par l'oxygène moléculaire. Citons aussi les travaux de Y. Takizawa et coll. [15] qui ont publié un article sur l'oxydation catalytique des mono phénols par le système chlorure de cuivre/oxygène/alcool; l'oxydation a été effectuée à une température de 60°C avec un système de barbotage d'oxygène pendant 24-48 h et suivit par CCM. K Takehira et coll. [9] ont mis en évidence une nouvelle procédure d'oxydation à la température ambiante du 2, 3, 4-triméthylphénol en présence de catalyseur à base d'ions cuivriques aminés dont le rapport est 1/1 et un solvant alcoolique qui a permis d'obtenir des diphénoloquinones avec un bon rendement.

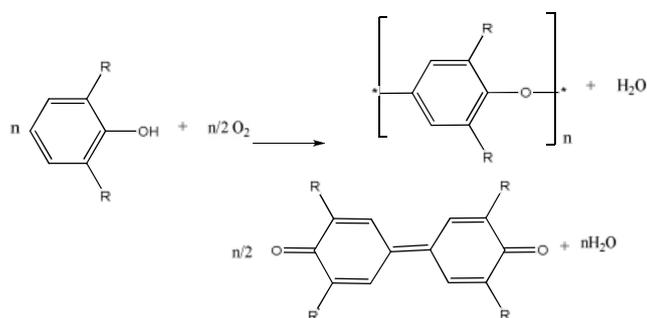


Schéma 8. Schéma du processus d'Allan S. Hay [13]

Les travaux réalisés par les chercheurs M. M. Hashemi et coll. [19] portent sur l'oxydation des phénols par l'oxygène en utilisant comme catalyseur un mélange de cobalt et de manganèse supporté sur le gel de silice, ont abouti aux produits paraquinones.

D'autres travaux ont été réalisés par la voie du peroxyde d'hydrogène comme agent d'oxydation et en présence du cobalt (II) et de manganèse (II). Ceux de R Mostaghim & coll. [20] ont montré que l'oxydation des phénols en quinones à la température ambiante et en présence du peroxyde d'hydrogène en excès donne de bons résultats et que l'augmentation de la température n'influe pas sur le rendement.

En 2005, les chercheurs Hongjial et coll. [10] ont mis en évidence une nouvelle méthode de synthèse du TMQ à partir de l'oxydation catalytique du TMP; en utilisant le chlorure cuivrique comme catalyseur. La réaction d'oxydation a été effectuée sous faible pression

d'oxygène, en présence d'une quantité de sel chlorure de cuivre dans un liquide ionique avec le n-butanol comme solvant.

En 2010 Isabel U .Castro et col. [11] ont synthétisé des complexes à base de cuivre pour l'oxydation des phénols par le peroxyde d'hydrogène par voie humide (CWPO).

En nous appuyant sur l'ensemble de ces données nous nous sommes proposé d'examiner s'il était possible de transformer par action d'un système sel de cuivre monovalent ou divalent en présence du polyéthylimine (PEI) et l'oxygène de l'air, des phénols en quinones et de réaliser ainsi une oxydation dans des conditions douces.

b/ Couplage de GLASER

Le couplage de Glaser a permis de préparer des diyne symétriques (*schéma 9*). Il consiste à faire réagir un alcyne terminal en présence d'un halogénure de cuivre (I) et d'oxygène. Le cuivre (I) est utilisé en quantité catalytique. Il est oxydé par l'oxygène au fur et à mesure de l'avancement de la réaction [21]. C'est une réaction d'homocouplage d'alcynes, dans le but est d'obtenir des poly-yne symétriques. Puis, Hay [22] apporta une modification à cette méthodologie en adjoignant le complexe TMEDA au chlorure de cuivre (I) dans l'acétone, permettant ainsi de meilleurs rendements; l'avantage de cette modification est que le catalyseur est soluble dans de nombreux solvants. Les alcynes constituent les squelettes importants de quelques produits analogues à beaucoup de produits naturels, les antifongiques en particulier [23]. Vue l'importance de ces produits, beaucoup exemples d'homocouplages d'alcynes ont été publiés [24-34].

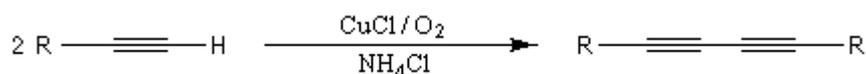


Schéma9. Couplage de Glaser

Dans notre étude nous avons décidé de tester le complexe cuivre /PEI dans le couplage Glaser.

III-2-2 Système catalytique amine/silice

L'utilisation de bases solides a été établie comme un sujet principal en catalyse. Durant ces dernières années, la préparation des matières organiques à l'aide des catalyseurs hétérogènes organiques ou inorganiques ou support sans employer un solvant organique a été d'un grand intérêt [35-38]. Notons que dans la dernière décennie plusieurs travaux ont abordé cette approche, la plupart d'entre eux sont basés sur la modification de surface des gels de silice qui a été utilisé efficacement dans la bio synthèse grâce à sa simplicité et sa disponibilité; en plus c'est un catalyseur hétérogène acide doux, à bon marche et qui est facilement séparable des

produits de réaction [36, 37, 39-44]. A cet effet, nous nous sommes intéressés à l'application du gel de silice comme support pour la polyéthylènimine dans la synthèse des biomolécules via les réactions de Knoevenagel et Michael.

a/ Réaction de Knoevenagel

La réaction de condensation de Knoevenagel [45] est une réaction très utilisée pour la synthèse de liaisons de type C=C. Dans ce type de réactions, on fait réagir un aldéhyde ou cétone avec un composé à méthylène actif en présence d'une base comme la pyridine, pipéridine ou éthylenediamine [46]. La malononitrile, cyanoesters, l'acide malonique et les malonates sont généralement utilisés comme agents à méthylènes actifs [47].

En outre la réaction de Knoevenagel peut être catalysée par des acides, des bases ou des acides-bases [48].

La réaction de Knoevenagel se prête particulièrement bien à une activation micro-ondes. C'est une réaction équilibrée où une molécule d'eau est libérée:



L'eau formée absorbe fortement les micro-ondes et est évaporée quasi instantanément, déplaçant l'équilibre vers la droite. L'efficacité de la méthode est aussi liée aux réactifs utilisés. Les aldéhydes sont des molécules polaires qui s'échauffent en général très rapidement sous un champ micro-ondes.

Quant à son mécanisme réactionnel, la réaction de condensation de Knoevenagel peut être conduite en milieu basique ou en milieu acide. Le choix du catalyseur est dicté par la nature du composé à méthylène actif à condenser. Différents mécanismes ont été décrits. Dans le cas de l'utilisation d'une base aminée primaire ou secondaire en milieu homogène, Knoevenagel a montré qu'il y avait d'abord réaction entre l'aldéhyde et l'amine pour donner l'imine ou le sel d'iminium correspondant, qui réagit avec l'anion dérivé du composé à méthylène actif (Schéma 10)

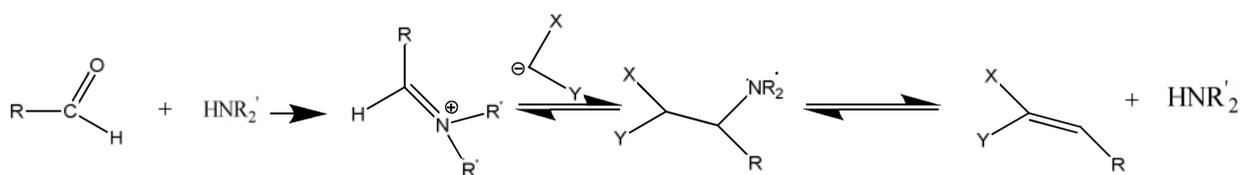


Schéma 10. Condensation de Knoevenagel catalysée par une amine primaire ou secondaire

Notre étude porte sur les condensations de Knoevenagel en milieu hétérogène avec des catalyseurs supportés. Nous proposons les deux mécanismes ci-dessous, suivant le type de catalyseurs, acide ou basique (Schémas 11 & 12).

En catalyse acide selon Brönsted

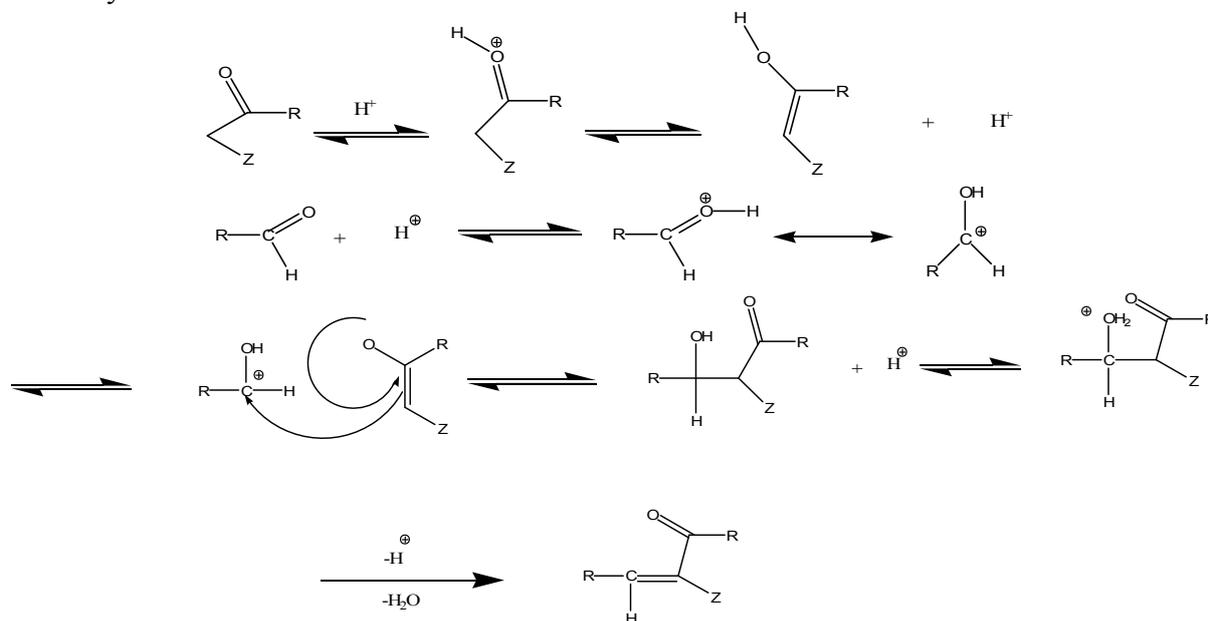


Schéma 11 : Mécanisme de la condensation de Knoevenagel en milieu acide

Dans des conditions de catalyse acide, la forme énolique du composé carbonyle est favorisée. Elle joue le rôle de nucléophile protoné.

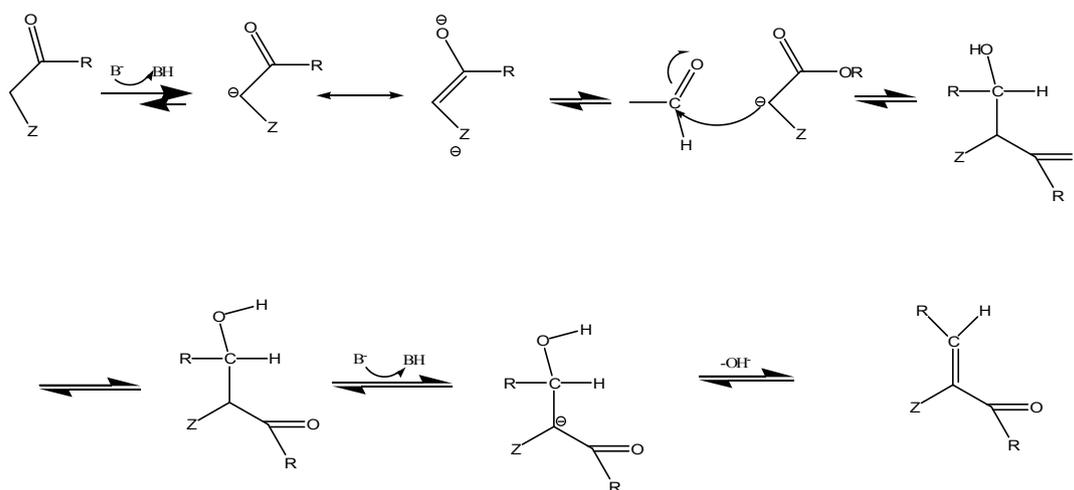


Schéma 12. Mécanisme de la condensation de Knoevenagel en milieu basique

En catalyse basique selon Brönsted, le nucléophile et le composé à méthylène acide sont déprotoné par la base. La réaction de Knoevenagel dans des conditions de catalyse basique est limitée par deux facteurs:

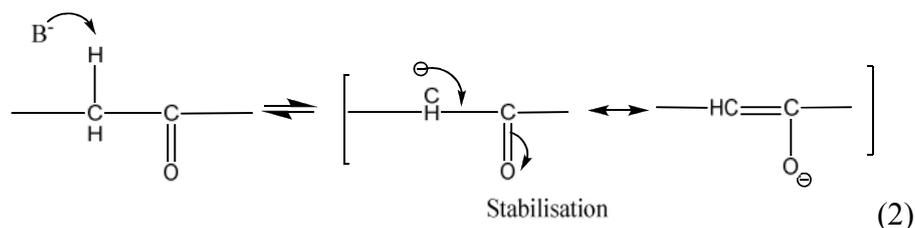
- l'électrophilie du carbonyle de l'aldéhyde,

- l'acidité carbonée du composé à méthylène acide.

Le carbonyle de l'aldéhyde est polarisé par la différence d'électronégativité entre l'oxygène et le carbone. Le groupement en α du carbonyle peut influencer sur la charge partielle positive (δ^+) portée par le carbone à travers un effet inducteur ou mésomère. Un groupement à effet électro attracteur ($-I$) attire à lui les électrons en augmentant la charge (δ^+) du carbone.

Quelques observations peuvent être faites: la charge calculée portée par les aldéhydes aromatiques et hétéroaromatiques est supérieure à celle des aldéhydes aliphatiques. La réactivité des aldéhydes aromatiques est en effet expérimentalement supérieure à celle des aldéhydes aliphatiques dans les réactions de Knoevenagel. Le cycle aromatique attire légèrement les électrons à lui en rendant le carbone plus électropositif. Les effets de substituant sur le cycle aromatique sont très limités si l'on prend pour référence le benzaldéhyde. Les aldéhydes hétéroaromatiques sont d'après ces données les aldéhydes les plus réactifs.

Le second facteur limitant la réaction de Knoevenagel en catalyse basique est l'acidité carbonée du composé à méthylène actif. Cette acidité est déterminée par la présence ou non de groupements électro attracteurs en α de ce méthylène. Dans le cas de composés carbonylés, la labilité de l'hydrogène du méthylène provient de l'effet inductif exercé par l'oxygène et la stabilisation par résonance de l'ion énolate.



Les composés à méthylène acide type XCH_2Y sont de plusieurs types: les composés cycliques ou acycliques et les composés symétriques ou non symétriques. Il existe dans la littérature des tentatives de classement des groupements en α du CH_2 qui augmentent l'acidité des méthylènes dans les réactions de Knoevenagel. Ces classements doivent être néanmoins considérés avec la plus grande prudence en tenant plus de la réalité. En effet, les interactions entre les deux groupements X et Y sous forme de chélation, d'effet stérique ou encore de résonance, ont aussi un effet important sur la réactivité et ne sont pas toujours à priori prévisibles.

La stéréochimie de la réaction de Knoevenagel peut engendrer les isomères Z et E dans le cas de la condensation avec des produits à méthylène acide non symétriques (*Schéma 13*). On observe pour certaines de ces transformations une stéréospécificité très prononcée. La stéréochimie de la réaction est en grande partie gouvernée par des facteurs stériques. C'est en général le produit le plus stable thermodynamiquement qui est formé de façon majoritaire. Néanmoins, il existe dans la littérature des exemples de produits allant à l'encontre de ces observations [49].

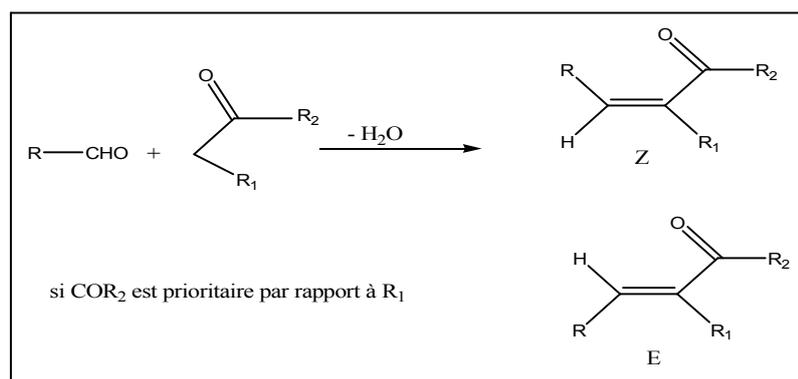


Schéma 13. Isomérisation Z et E des oléfines

L'utilisation des solides supports alliés à la technologie micro-ondes permet de s'affranchir en grande partie de ce problème de sélectivité et d'obtenir, en général, sélectivement un seul isomère de condensation.

Dans le cas de l'obtention d'un mélange des deux oléfines isomères, la configuration géométrique des produits obtenus peut être souvent déterminée par spectroscopie RMN ¹H. Le déplacement chimique du proton oléfinique n'est pas identique pour les deux stéréoisomères. Le proton oléfinique de la configuration E se situe dans le cône de blindage du carbonyle et son signal en RMN ¹H apparaît à un champ plus fort que celui du proton oléfinique de la configuration Z.

Quant aux travaux de réactions de Knoevenagel catalysées, plusieurs systèmes catalytiques ont été utilisés [38-42,44, 50-58].

Depuis 1996, la recherche sur de nouveaux catalyseurs permettant d'activer les réactions de Knoevenagel dans des conditions douces ne cessent de croître, nous citons les plus importants.

Duncane J. et coll. [44] ont utilisé l'aminopropylsilica pour catalyser des réactions de Knoevenagel avec différentes aldéhydes et cétones. Ils ont étudié l'effet de solvant sur le système catalytique et ils ont montré que leurs résultats étaient quantitatifs avec de faibles quantités de catalyseurs.

B.M. Choudary et coll. [40] ont mis en évidence un nouveau catalyseur à base de la MCM-41, ils ont fonctionnalisé la silice (MCM-41) par le 3-triméthoxysilylpropylethylenediamine. Ils ont montré que ce système catalytique conduit efficacement à des réactions d'aldolisation et de Knoevenagel dans des conditions douces (les réactions sont effectuées à 50°C dans le toluène comme solvant), avec la possibilité de sa régénération.

S. Sebti et coll. [53] ont effectué la réaction de Knoevenagel en milieu hétérogène sans solvant et à température ambiante, en utilisant la hydroxyapatite (HAP) comme catalyseur. Ils ont montré que les meilleurs rendements ont été trouvés par l'ajout de l'eau et du BTEAC simultanément à l'hydroxyapatite, avec la possibilité de régénérer le catalyseur.

F. Dong et coll. [54] ont réalisé la réaction de Knoevenagel à partir d'une série d'aldéhydes aromatiques par la cyanoacétate d'éthyle et la malononitrile, en présence d'un système catalytique composé du chlorure de polyvinyl (PVC) supporté par le tétraéthylènepentamine (TEPA). Ils ont utilisé l'éthanol 95% et les réactions ont été portées à reflux. Ils ont montré l'efficacité et la régénération du catalyseur PVC-TEPA.

M.B Gawande et coll. [56] ont montré l'efficacité du catalyseur MgO/ZrO_2 dans la condensation de Knoevenagel d'une série d'aldéhydes aromatiques.

Y. Moussaoui et coll. [41] ont étudié la réaction de Knoevenagel en présence des catalyseurs solides à base d'alumine, KSF et K10 montmorillonites. Ils ont synthétisés divers composés coumarines.

K.M. Parida et coll. [59] ont préparé un catalyseur par la fonctionnalisation d'amines par le MCM-41 afin d'effectuer la condensation de Knoevenagel, et ils l'ont caractérisé par différentes techniques physiques et spectroscopiques (TG-DTA, DRX, BET, IR,...).

Y. Zhang et coll. [52] ont préparé d'autres catalyseurs à partir de liquides ioniques. Ils ont fonctionnalisé la hydroxyapatite-encapsulés $\gamma-Fe_2O_3$ par des liquides ioniques basiques; ils ont prouvé l'efficacité de ce catalyseur pour réaliser les réactions de Knoevenagel à basse température et dans des conditions douces. La récupération du catalyseur (nanoparticules) du mélange réactionnel se fait par simple décantation magnétique.

G. Postole et coll. [50] ont synthétisé un système catalytique constitué par des nanocristaux tridimensionnelles de type $Ce_xZr_{1-x}O_2$, de haute stabilité thermique, pour l'appliquer dans les réactions de Knoevenagel. Différentes techniques d'analyse ont été effectuées sur ce type de catalyseur.

En vertu de ces données nous nous sommes proposés d'étudier la réaction de Knoevenagel en présence du système catalytique PEI /Silice.

b) La réaction de Michael

La réaction de Michael est une addition nucléophile d'un carbanion sur un composé carbonyle α, β -insaturé (aldéhyde, cétone, nitrile et amide) (Schéma14). Elle permet la création de liaisons carbone-carbone. Cette réaction joue un rôle important en synthèse organique [60, 61].

Une variété d'amines réagit avec les composés α, β -éthyléniques pour donner les dérivés β -amino correspondants:

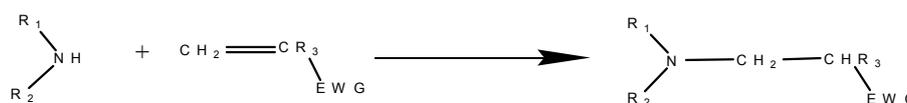


Schéma 14 : Réaction de Michael

Les réactions de Michael impliquant des esters acryliques de type acrylate de méthyle ou méthacrylate de méthyle se distinguent par une absence de réactivité en milieu organique et en milieu aqueux. Alors que dans le cas d'une cétone ou nitrile α, β -insaturée, la réactivité est accrue en milieu aqueux. Y. Moussaoui et coll. [62,63] ont expliqué ce phénomène par le fait que l'adduit de Michael est soumis, dans le cas des esters acryliques à une réaction réversible de type rétro-Michael générant les réactifs de départ, et que la réaction de Michael débute par une addition nucléophile générant la liaison C-N et la formation d'un intermédiaire zwitterionique. Ils ont montré que cette forme zwitterionique est stabilisée par le biais de liaisons hydrogènes, inhibant ainsi toute éventuelle décomposition de type rétro-Michael.

Beaucoup d'études ont montré que l'addition de Michael peut être réalisée en présence de système catalytique à base de silice [64-69].

En vertu de ces données nous nous sommes proposé d'examiner l'effet de l'activation catalytique de la polyéthylènimine supportée par la silice dans les réactions de Michael.

Conclusion

La présence de la polyéthylènimine dans les systèmes catalytiques à base de cuivre et de silice permet une meilleure activité catalytique pour les réactions d'oxydation des phénols ainsi que les condensations de Knoevenegal et l'addition de Michael.

Références

- [1] P. Diddams, M. Butters, in: K. Smith (Ed.), *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis, Ellis Horwood and PTR Prentice Hall*, New York and London, **1992** (Chapters 1, 3 and 5).
- [2] S. Ratton. Heterogeneous catalysis in the fine chemicals industry: From dream to reality *Chimica Oggi, Catal.Today*, **1998**, 16, 33-37.
- [3] M.Thomas, T. Maschmeyer, B.F.G. Johnson, D.S.Shephard. Constrachircatalysts. *J.Mol.Catal* **1999**, 141, 139 -144.
- [4] C. Jallabert, H.Riviere. Activation de l'oxygène moléculaire par des sels de cuivre monovalent: transformation d'alcool en aldéhyde par le système CuCl/amine/O₂. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 14, 1215-1218.
- [5] B.L. Rivas, K.E. Geckeler. Synthesis and metal complexation of poly(ethyleneimine) and derivatives. *Adv. Polym. Sci.* **1992**,102, 171-188.
- [6] L.Steinmann, J.Porath, P.Hashemi. Preparation and some properties of a polyethyleneimine-agarose metal adsorbent. *Talanta*. **1994**, 41, 1707-1713.
- [7] W. Maketon, K.L. Ogden. Synergistic effects of citric acid and polyethyleneimine to remove copper from aqueous solutions. *Chemosphere*. **2009**, 75, 206-211.
- [8] A. Alejandra, F. Medina, A. Fortunya, P. Salagreb, J.E. Sueirasa. Characterisation of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*. **1998**, 16, 53-67.
- [9] K. Takehira, M.Shimizu, Y.Watanabe. A Novel Oxygenation of 2, 4, 6-Trimethylphenol to 3,5-Dimethyl-4-Hydroxybenzaldehyde by dioxygen with copper(II)-amine complex catalyst. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31 (18), 2607-2608.
- [10] H. Sun, X. Li, J. Sundermeyer. Aerobic oxidation of phenol to quinone with copper chloride as catalyst in ionic liquid, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2005**, 240, 119-122.
- [11] U.Isabel Castro, C.David Sherrington, A. Fortuny, A.Fabregat, F. Stuber, J.Font, C.Bengoa. Synthesis of polymer-supported copper complexes and their evaluation in catalytic phenol oxidation. *Catalysis Today*. **2010**, 157, (1-4), 66-70.
- [12] A.S.HAY. Polymerization by oxidative coupling. *Communications to editor*. **1959**, 6335- 6336.
- [13] A. S. Hay . p, p'-Biphenols. *J. Org. Chem.* **1969**,34, 4, 1160-1161.
- [14] Patrice capdevielle, michel maumy. Oxydation selective en para des phénols par complexe cuivrique oxydant. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, (50), 5611-5614.
- [15] Y.Takizawa, T. Munakata. Novel Oxidative Coupling of Monophenols in the System of Cupric Chloride-Oxygen-Alcohol. *J.Org.Chem.* **1985**, 50, 4383-4386.
- [16] M. Hovorka, J. Gunterova, J. Zavada. Highly selective oxidative cross-coupling of substituted 2-naphthols; a convenient approach to unsymmetrical 1,1'-binaphthalene -2-2'-diols. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, (3), 431- 416.
- [17] M. Hovorka, J. Zavada .The oxidative cross-coupling of substituted 2-naphthol, part II: selectivity as mechanistic probe. *Tetrahedron*. **1992**, 48, (43), 9517-9530.
- [18] M. Hovorka, R.Scigel, J. Gunterova, M. Tichy , J. Zavada. The oxidative cross-coupling of substituted 2-naphthol, part I: the scope and limitation. *Tetrahedron* **1992**, 48, (43), 9503-9516.
- [19] M. Hashemi, Y. Ahmadi Beni. Oxidation of Phenols to Quinones by Oxygen Catalysed by a Mixture of Cobalt and Manganese Salts of p-Aminobenzoic Acid Supported on Silica Gel. *J.Chem.Res. (S)* **1998**, 138 -139.
- [20] R. Mostaghim, Y. Ahmadibeni. Novel oxidation of phenols to quinones by hydrogen peroxide in the presence of cobalt (II) and manganese (II) acetate. *Acta. Chim.Slov.* **2003**, 50, 569-572.
- [21] a) Glaser, C. *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, 154, 137. (b) Glaser, C. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422. c) Harry. A., Stansbury, J.R, W. Proops. *Oxidative Coupling of Acetylenic Alcohols*. **1961**, 27, 3202.
- [22] a) Hay, A. S. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320. b) A.S. Demir, O. Reis, M. Emrullahoglu, *J. Org. Chem.* **2003**, 68 10130. c) Jin-Heng Li, Yun Liang, Xu-Dong Zhang. Amine- and phosphine-free palladium (II)-catalyzed homocoupling reaction of terminal alkynes. *Tetrahedron*. **2005** , 61 1903-1907.
- [23] a) Y.-Z. Zhou, H.-Y. Ma, H.Chen, L.Qiao, Y.Yao, J.-Q.Cao, Y.-H.Pei. *Chem.Pharm. Bull.* **2006**, 54, 1455; b) Y.Nakai, I.Sakakibara, K.Hirakura, S.Terabayashi, S.Takeda, *Chem. Pharm. Bull.* **2005**,

- 53, 1580; c) M. Stavri, K. T. Mathew, T. Gibson, R. T. Williamson, S. Gibbons. *J. Nat. Prod.* **2004**, 67, 892; d) M. L. Lerch, M. K. Harper, D. J. Faulkner. *J. Nat. Prod.* **2003**, 66, 667; e) Biologically Active Natural Products-Potential Use in Agriculture; Cutler, H., Ed.; *ACS Symposium Series Vol. 380, American Chemical Society: Washington, DC, 1988*; f) J. Lam, H. Breteler, T. Arnason, L. Hansen. *Chemistry and Biology of Naturally-Occurring Acetylenes and Related Compounds [NOARC]*, Eds. *Bioactive Molecules; Elsevier: New York, 1988*; Vol. 7, g) M. Bohlmann, T. Burkhardt, C. Zdero. *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press: London, 1973. Yamasaki, R.; Saito, S. *Angew. Chem Int. Ed.* **2009**, 48, 504.
- [24] M. Yu, D. Pan, W. Jia, W. Chen, N. Jiao. Copper-catalyzed decarboxylative cross-coupling of propiolic acids and terminal alkynes. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1287–1290
- [25] L. Li, J. Wang, G. Zhang, Q. Liu. A mild copper-mediated Glaser-type coupling reaction under the novel CuI/NBS/DIPEA promoting system. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4033–4036.
- [26] N. Mizuno, K. Kamata, Y. Nakagawa, T. Oishi, K. Yamaguchi. Scope and reaction mechanism of an aerobic oxidative alkyne homocoupling catalyzed by a di-copper-substituted silicotungstate. *Catalysis Today* **2010**, 157, 359–363.
- [27] W. Marcio Paixão, Mine'ia Weber, L. Antonio Braga, B. Juliano de Azeredo, M. Anna. Deobald, A. He'lio Stefani. Copper salt-catalyzed homo-coupling reaction of potassium alkynyltrifluoroborates: a simple and efficient synthesis of symmetrical 1,3-diynes. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 2366–2370.
- [28] X. Meng, Ch. Li, Bao. Han, Tian. Wang, Bao. Chen. Iron/copper promoted oxidative homo-coupling reaction of terminal alkynes using air as the oxidant. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 4029–4031.
- [29] P. Irina Beletskaya, V. Andrei Cheprakov. Copper in cross-coupling reaction. The post-Ullmann chemistry. *Rev. Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2337–2364.
- [30] Daf. Li, K. Yin, Ji. Li, Xue. Jia. CuI/iodine-mediated homocoupling reaction of terminal alkynes to 1,3-diynes. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5918–5919.
- [31] Lioud. Fomina, Blanc. Vazquez, Ekate. Tkatchouk, Serg. Fomine. The Glaser reaction mechanism. A DFT study. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 6741–6747.
- [32] Sas. Ghosal, P. George Luke, S. Keith Kyler. Formation of 1, 3-Diynes, 1,3-Dienes, and Biphenyls via the Copper(II) Nitrate Mediated Coupling of Organotin Compounds. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4296–4298.
- [33] J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, K. Bhaskar Reddy, K. Uma Gayathri and A. R. Prasad. Glaser oxidative coupling in ionic liquids: an improved synthesis of conjugated 1, 3-diynes. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6493–6496.
- [34] Yas. Nishihara, Masa. Okamoto, Yosh. Inoue, Miki. Miyazaki, Mits. Miyasaka, Ken. Takagi. Synthesis of symmetrical 1,3-butadiynes by homocoupling reactions of alkynylboronates mediated by a copper salt. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8661–8664.
- [35] D. Dharani Das, J. E. Peter Harlick, Abd. Sayari. Applications of pore-expanded MCM-41 silica: 4. Synthesis of a highly active base catalyst. *Catalysis Communications*, **2007**, 8, Issue 5, 829–833.
- [36] M. Laspéras, T. Llorett, L. Chaves, I. Rodriguez, A. Cauvel, D. Brunel. Amine functions linked to MCM-41-type silicas as a new class of solid base catalysts for condensation reactions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1997**, 108, 75–82.
- [37] M. Tomiko Suzuki, Mas. Yamamoto, Kei. Fukumoto, Yus. Akimoto, Kazu. Yano. Investigation of pore-size effects on base catalysis using amino-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres as a model catalyst. *Journal of Catalysis*, **2007**, 251, (2), 249–257.
- [38] Young. yun Choi, Keun-Sik Kim, Jong-Ho Kim, Gon Seo. Knoevenagel condensation between ethylcyano acetate and benzaldehyde over base catalysts immobilized on mesoporous materials. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, 135–139.
- [39] Be. Martin. Thèse de doctorat. Réactions de condensation sans solvant sous irradiation micro-ondes: synthèse de produits de Knoevenagel et d'hétérocycles azotés. Ecole Doctorale Normande Chimie Biologie. **1996**, 29.
- [40] B. M. Chodary, M. Lakshmi. Knoevenagel and aldol condensations catalysed by a new diamino-functionalised mesoporous material. *J. Mol. Cat. A: Chemical*. **1999**, 142, 361–365.
- [41] Y. Moussaoui, Ridha Ben Salem. Catalysed Knoevenagel reactions on inorganic solid supports: Application to the synthesis of coumarine compounds. *C.R. Chimie*. **2007**, 10, 1162–1169.

- [42] D.Maria Gracia, J.Maria Jurado, Raf. Luque, M.Juan Campelo, Die. Luna, M. Jose Marinas, A.Antonio Romero. Modified SBA-1 materials for the Knoevenagel condensation under microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2009**, 118, (1-3), 87-92.
- [43] Young-Hui Seo, Sang-Cheol Han, Sang-Eon Park. Amino functionalized silica nanotube for base catalyzed. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **2008**, 174, Part 2, 1081-1086.
- [44] D.J.Macquarrie, J.H. Clark, A.Lambert, J.E.G. Mdoe, A.Priest. Catalysis of the Knoevenagel reaction by γ -aminopropylsilica. *React.Funct.Polym*. **1997**, 35, 153-158.
- [45] G. Jones. Knoevenagel Condensation in Organic Reaction, Wiley, New York, vol. 15, **1967**. 204.
- [46] a) F. Freeman, *Chem. Rev.* **1980** (80) 329; b) M.J.S. Dewar, E.G. Zebisch, E.F. Healy, J.P.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [47] D.Villemin. Activation anionique de composés organiques par adsorption sur de l'alumine et de l'alumine-K. *J.Chem. Soc. Chem. commun.* **1983**, 1092-1093.
- [48] L.F.Tietze. Réactions Domino en synthèse organique. *Chem.Rev.* **1996**, 96, 115.
- [49] L. F. Tietze, U. Beifuss. *Comprehensive Organic Synthesis. Pergamon Press.* **1991**, 341.
- [50] G.Postole, B.Chowdhury. Knoevenagel condensation reaction over acid-base bifunctional nanocrystalline $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions. *J. Cat.* **2010**, 269, 110-121.
- [51] E.Angeletti, C.Canepa, G.Martinetti, P.Venturello, Amino groups immobilized on silica gel: an efficient and reusable heterogeneous catalyst for the Knoevenagel condensation *J.Chem.Soc. Perkin Trans.* **1989**,1, 105.
- [52] Yan.Zhang, Yingwei Zhao, Chungu, Xia, (Basic ionic liquids supported on hydroxyapatite-encapsulated γ - Fe_2O_3 nanocrystallites: An efficient magnetic and recyclable heterogeneous catalyst for aqueous Knoevenagel condensation. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2009**,306, 107-112.
- [53] Sa. Sebti, Ra. Tahir Nazih, Ah. Saber, Saï. Boulaajaj. Hydroxyapatite as new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent. *Applied Catalysis A: General.* **2002**, 228, 155-159.
- [54] F. Dong, Y.Qun Li, R. Feng Dai. Knoevenagel condensation catalysed by poly(vinyl chloride) supported tetraethylenepentamine (PVC-TEPA). *Chin. Chem. Lett.* **2007**, 18, 266-268.
- [55] T.Saito, H.Goto, K. Honda, T. Fujii, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7535.
- [56] M.B.Gawande, R.V.Jayaram. A novel catalyst for the Knoevenagel condensation of aldehydes with malononitrile and ethyl cyanoacetate under solvent free conditions. *Catalysis Communications.* **2006**, 7, 931-935.
- [57] G. Kaupp, M. Reza Naimi-Jamal, J. Schmeyers. Solvent-free Knoevenagel condensations and Michael additions in the solid state and in the melt with quantitative yield. *Tetrahedron.* **2003**, 59, 3753-3760.
- [58] J. Mondal, A. Modak, A. Bhaumik. Highly efficient mesoporous base catalyzed Knoevenagel condensation of different aromatic aldehydes with malononitrile and subsequent noncatalytic Diels-Alder reactions. *J Mole Catal A: Chem* **2011**, 335, 236-241.
- [59] K.M. Parida, Dharitri Rath. Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *Journal of Mol Catal A: Chem* **2009**, 310, 93-100.
- [60] P. Perlmutter, *Conjugated Addition Reaction in Organic Synthesis, Pergamon Press, Oxford, UK,* **1992**, 114.
- [61] Y.S. Kim, S. Matsunaga, J. Das, A. Sekine, T. Ohshima, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6506.
- [62] Y. Moussaoui, R. Ben Salem. Catalyse par transfert de phase solide /liquide en l'absence de solvant. *C.R.Chimie.* **2007**,10, 630-636.
- [63] B.D.Mather, K. Viswanathan, Kevin, M. Miller, Timothy E. Long. Michael addition reaction in macromolecular design for emerging technol. *Prog.Polym.Sci.* **2006**, 31, 487-531.
- [64] H.Firouzabadi, N. Iranpoor, M. Jafarpour, A.Ghaderi. Silica gel catalyzed highly selective C S bond formation via Michael addition of thiols α, β unsaturated ketones under solvent-free conditions. *J Mol Catal A: Chem.* **2006**, 249 98-102.
- [65] P. Li, L. Wan, Y. Zhang, G. Wang. Silica gel supported pyrrolidine-based chiral ionic liquid as recyclable organo catalyst for asymmetric Michael addition to nitrostyrenes. *Tetrahedron.* **2008**, 64, 7633-7638.
- [66] A.Fuerte, A. Corma, F. Sa'nchez. Heterogenised chiral amines as environmentally friendly base catalysts for enantioselective Michael addition. *Catalysis Today.* **2005**, 107-108, 404-409.

- [67] S. Angloher, J. Kecht, T. Bein. Mesoporous ordered silica structures modified by metal organoreagents and their application in catalytic Michael additions. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2008**, 115, 629-633.
- [68] Q.Z, LiangFu, F.Ren, F.Tan,W.J.Xiao. Highly enantio selective Michael addition of aldehydes to nitro olefins catalyzed by primary amine thiourea organo catalysts. *Tetrahedron*. **2010**, 66, 5367-5372.
- [69] M. C. Varela, Seth M. Dixon, Kit S. Lam, Neil E. Schore. Asymmetric epoxidation, Michael addition, and triple cascade reaction using polymer-supported prolinol-based auxiliaries. *Tetrahedron*. **2008**, 64, 10087–10090.

Chapitre IV. Chimie de l'Uranium, l'Arsénazo(III) & l'Extraction liquide-liquide

IV.1. Chimie de l'Uranium

IV.1.1. Introduction

L'uranium a été mis en évidence en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth, en chauffant la pechblende (UO_2), un minerai d'uranium. Klaproth donna le nom d'« urane » ou « uranite » au composé qu'il venait d'identifier, en référence à la découverte de la planète Uranus faite par William Herschel huit ans plus tôt (1781).

Ce n'est que cinquante ans plus tard que le chimiste français Eugène Péligot établit que l'urane était composé de deux atomes d'oxygène et d'un métal, qu'il isola et nomma uranium.

IV.1.2. Caractéristiques

De symbole U, l'uranium est le dernier élément naturel du tableau périodique de Mendeleïev. Chaque atome d'uranium possède 92 protons et entre 135 et 148 neutrons.

A l'état pur, l'uranium solide est un métal radioactif gris à blanc (voir argenté), qui rappelle la couleur du nickel. Il est dur et très dense. De plus, l'uranium est l'atome le plus lourd (qui contient le plus de nucléons) présent naturellement sur la Terre.

L'uranium a dix-sept isotopes, tous radioactifs, dont trois seulement sont présents à l'état naturel : ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U . Ces trois isotopes forment ce que l'on appelle l'uranium naturel.

IV.1.2.1. L'uranium naturel

L'uranium naturel est présent dans pratiquement tous les milieux naturels : roches et eau. Il y a en effet 3 mg/tonne d'uranium dans l'eau de mer ce qui représente tout de même 4,5 milliards de tonnes d'uranium dans les océans.

L'uranium est relativement répandu dans l'écorce terrestre, notamment dans les terrains granitiques et sédimentaires. La concentration d'uranium dans ces roches est de l'ordre de 3 g/tonne.

IV.1.2.1.1. Abondances

Quelles que soient les teneurs en uranium des milieux, les abondances entre les trois isotopes formant l'uranium naturel sont approximativement les mêmes :

$$99,28\% \quad ^{238}\text{U} \quad 0,71\% \quad ^{235}\text{U} \quad 0,0054\% \quad ^{234}\text{U}$$

On trouve donc dans une tonne d'uranium naturel pur 992,8 kg d'uranium 238, 7,1 kg d'uranium 235 et 0,054 kg d'uranium 234.

IV.1.2.1.2 Les isotopes de l'uranium naturel

L'uranium naturel est composé de trois isotopes : l'uranium 235, l'uranium 238 et l'uranium 234.

L'uranium 235 est le seul nucléide naturel qui soit fissile, ou fissionnable : il est donc susceptible de subir la fission nucléaire.

Au contraire de l'uranium 235, l'uranium 238, lorsqu'il capture un neutron, ne fissionne pas (sauf neutrons rapides). Il devient de l'uranium 239 instable, qui par désintégration β^- , va se transformer en neptunium 239. Or ce dernier est lui aussi radioactif β^- , et va alors donner naissance à un nouveau noyau, le plutonium 239. Ce radio-isotope est fissile, comme l'uranium 235. L'uranium 238 est un isotope fertile, qui peut conduire à des produits fissiles.

L'uranium 234 n'est ni fissile, ni fertile, et provient de la décomposition radioactive de l'uranium 238.

IV.1.2.1.3. Mine d'uranium

Le minerai d'uranium est broyé aux abords de la mine par concassage puis il est concentré lors de diverses opérations chimiques :

- attaque chimique (oxydation, lixiviation) ;
- extraction du métal (échange d'ions, extraction par solvant) ;
- extraction de l'uranium (précipitation puis lavage, séchage et emballage).

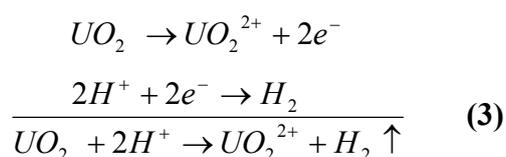
Le résultat est une pâte jaune dont la teneur en uranium est de 750 kg/tonne.

IV.1.2.1.4. Autres propriétés

En raison de son affinité pour l'oxygène, l'uranium s'enflamme spontanément dans l'air à température élevée, voire à température ambiante lorsqu'il se trouve sous forme de microparticules.

De plus, l'élément uranium se retrouve toujours en combinaison avec d'autres éléments tels l'oxygène, l'azote, le soufre et le carbone. On le trouve par exemple en combinaison avec l'oxygène dans l'uraninite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux (UO_2).

Enfin, UO_2 se dissout très bien dans la plupart des acides, comme dans l'acide nitrique ou fluorhydrique en donnant des sels d'uranyle tel que le nitrate d'uranyle. L'équation de dissolution de l'ion uranyle en sel uranyle dans l'acide nitrique est la suivante :



IV.1.3. Impact environnemental d'une mine d'uranium

L'uranium est un élément faiblement radioactif, qui ne présente pas de danger pour l'environnement s'il reste dans son état naturel. Cependant, après le démantèlement d'une mine d'uranium, il reste plus de 80 % des radioisotopes dans les collines de déblais. Le vent diffuse des particules radioactives dans toutes les directions. L'eau ruisselante est contaminée et s'infiltre dans les nappes phréatiques ou les ruisseaux.

Une mine d'uranium en exploitation produit de nombreux déchets:

- **des rejets atmosphériques** : le radon et les poussières radioactives. L'un des rejets les plus dangereux d'une mine d'uranium est le radon, un gaz rare invisible et inodore qui se propage depuis les installations de conditionnement et les collines de déblais ou les réservoirs de déchets liquides. Le radon entraîne un risque de cancer du poumon.
- **des rejets liquides** : l'eau d'exhaure créée par les forages et l'évacuation d'eaux de ruissèlement à l'intérieur de la mine peut être plus ou moins bien traitée avant rejet.
- **des déchets solides** : les boues et les précipités en provenance du traitement des effluents liquides.
- **des stériles** : les roches extraites qui ne contiennent que très peu d'uranium et qui, par conséquent ne sont pas traitées. La quantité des stériles de mines d'uranium atteint des centaines de millions de tonnes. Si les stériles ne sont pas bien couverts et situés, ils rejettent du radon et des poussières radioactives dans l'air et par infiltration d'eau de pluie des matières toxiques et radioactives passent dans les eaux souterraines et superficielles.
- **des minerais pauvres** : les minerais dont la teneur en uranium se situent entre 0,03 et 0,8 % environ ne sont pas toujours traités. Les stocks posent les mêmes problèmes que les stériles, aggravés par la teneur supérieure en uranium.

Ces déchets exposent l'environnement à la radioactivité des radioisotopes, qui peut entraîner une contamination radioactive des humains, de la faune et de la flore. De plus, certains déchets ont non seulement un danger lié à la radioactivité mais aussi un risque lié à la toxicité des produits chimiques conventionnels tels que l'acide sulfurique et les métaux lourds, résidus du traitement du minerai d'uranium.

IV.1.4. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de UO_2^{2+}

Une description détaillée de la répartition des électrons dans les orbitales de liaison uranium-oxygène est nécessaire pour comprendre les propriétés de coordination de l'ion uranyle. Les configurations électroniques à l'état fondamental de l'oxygène ($Z = 8$) et de l'uranium ($Z = 92$) s'écrivent $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ et $[\text{Rn}] (5f)^3(6d)^1(7s)^2$, où $[\text{Rn}]$ représente la configuration électronique du radon (86). Au degré d'oxydation +VI, la configuration électronique de l'uranium (U^{+6}) devient $[\text{Rn}] (5f)^0(6d)^0(7s)^0$, tandis que la configuration

électronique de chaque ligand oxygéné (O^{2-}) est $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. D'un point de vue purement ionique, les orbitales atomiques de valence U(5f) et U(6d) de U^{+6} sont vides et ne peuvent donc pas participer à la liaison chimique U-O. Cependant, les calculs de chimie quantique entrepris dans le cadre de recherches sur la théorie des orbitales moléculaires de UO_2^{2+} [1-6] montrent que l'orbitale atomique U (5f) contribue à la formation de l'orbitale de liaison HOMO (orbitale moléculaire occupent la plus haute en énergie) de UO_2^{2+} . Si les auteurs s'accordent pour attribuer aux orbitales atomiques 5f de l'uranium un rôle prédominant dans la formation de la liaison U-O, ils sont en revanche partagés sur la participation des orbitales atomiques 6d de l'uranium à cette liaison. La description des orbitales moléculaires de valence de UO_2^{2+} a donc donné lieu à de nombreux débats. C'est ainsi que Meinrath [7] a publié récemment une synthèse des études réalisées dans ce domaine dont les points principaux sont reportés ci-dessous (points (i) à (iii)) :

- (i) il a été établi sur la description des orbitales moléculaires de valence de l'ion uranyle que l'orbitale HOMO de l'ion uranyle était de symétrie σ_u ,
- (ii) que l'orbitale LUMO de l'ion uranyle est de symétrie $u \phi$; elle est formée à partir d'une orbitale atomique U (5f) vide,
- (iii) et que même si l'ordre énergétique et le caractère des orbitales moléculaires plus stables en énergie que la HOMO varient suivant les calculs, il existe un consensus : l'orbitale atomique de coeur U (6p) se combine avec les orbitales atomiques O (2s) et O(2p) des ligands oxygénés pour former la liaison U-O. Ce résultat, issu de la théorie, a été confirmé par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) : le déplacement chimique du signal associé aux électrons 6p de l'uranium de plusieurs minéraux uranyles a été relié à la longueur de la liaison U-O dans ces composés et a été interprété sur la base du recouvrement U (6p)-O (2s).

IV.1.5. Données structurales des espèces uranyles aqueuses

En solution aqueuse, l'ion uranyle est hydraté. Il est entouré de cinq molécules d'eau et se présente sous la forme $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$. Les déprotonations successives de ces molécules d'eau donnent naissance à différents produits d'hydrolyse (l'ion uranyle se comporte comme un acide faible). A ce jour, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de la structure des espèces uranyle aqueuses hydrolysées [8-11]. Ces travaux s'intéressent plus particulièrement à l'étude des complexes $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ (I) et $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ (II). Ces espèces possèdent des environnements de coordination différents autour du cation UO_2^{2+} (Figure 7).

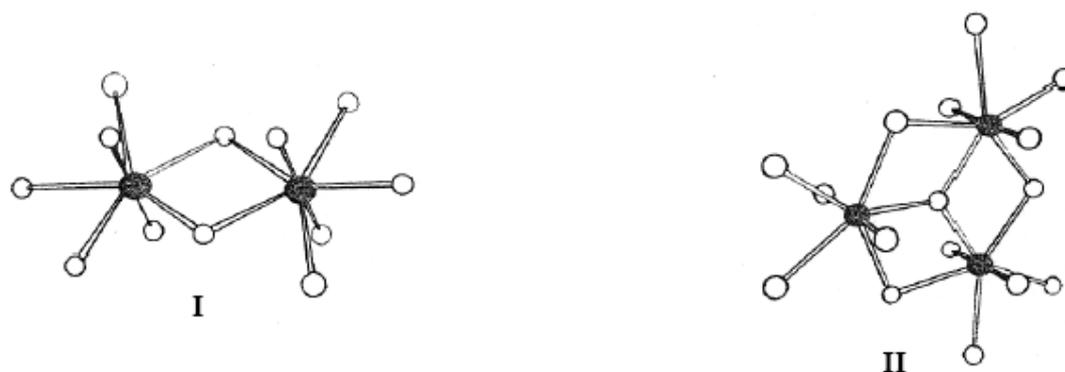


Figure 7: Représentation des structures des espèces uranyle hydrolysées $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ (I) et $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ (II).

Les paramètres structuraux communs à ces deux espèces sont :

- (i) Le nombre de coordination de chaque ion uranyle est égal à 5, le nombre de ligands hydroxo coordonnés au cation UO_2^{2+} est égal à 2 et 3 pour les complexes **I** et **II**, respectivement. Le nombre de ligands aquo étant défini de façon à compléter l'environnement de coordination de chaque cation, et la coordination des ligands dans le plan équatorial de la molécule.
- (ii) Cependant, les complexes **I** et **II** possèdent des caractéristiques structurales qui leur sont propres. Ainsi, dans le trimère (**II**), les trois cations uranyle forment un triangle équilatéral, les atomes d'uranium étant séparés de 3,86 Å. Ils sont reliés entre eux par des ponts oxygène, la distance U-O entre les atomes d'uranium et les atomes d'oxygène qui forment le pont est égale à 2,23 Å. Les atomes d'oxygène qui forment les ligands aquo sont en revanche situés à une distance moyenne de 2,40 Å de l'atome d'uranium central. Dans le dimère (**I**), les atomes d'uranium sont distants de 3,94 Å.

IV.2.Chimie de l'Arsénazo

IV.2.1. Introduction

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- AsO_3H_2 . Parmi ces réactifs, en 1941 pour la première fois [12], a été synthétisé l'arsénazo. Plusieurs analogues de l'arsénazo ont été synthétisés; tels l'arsénazo II qui est une double molécule d'arsénazo [13] et l'arsénazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-aminophenylarsonique et de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique (Figure 8) [14]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible.

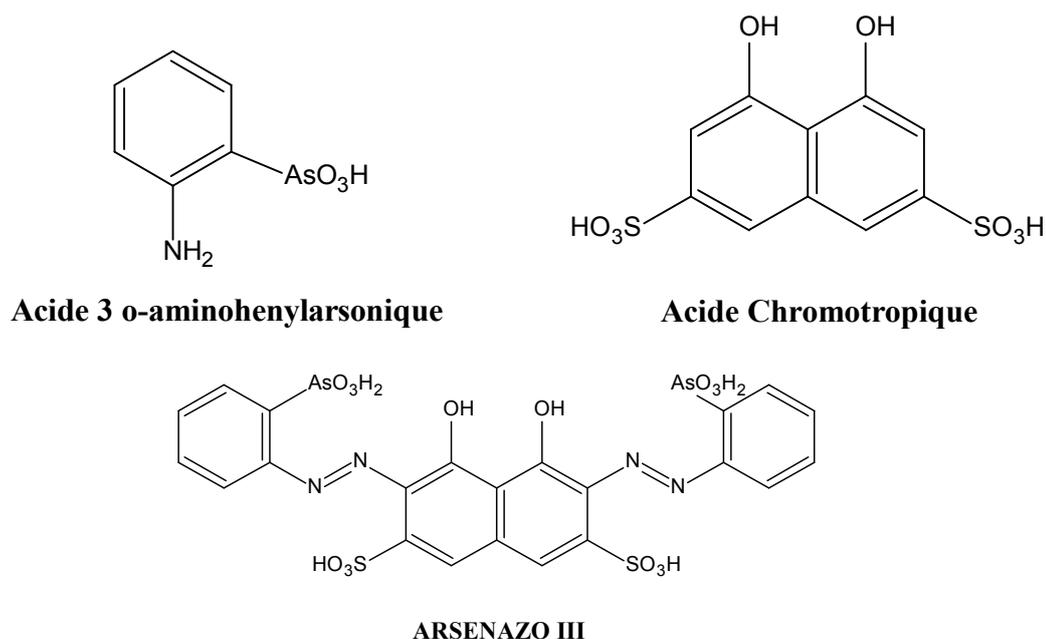


Figure 8 : Complexe l'Arsenazo III

L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes [15] et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [16]. La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'Arsenazo III est simple et sélective et a été largement étudiée [17-21]. L'Arsenazo III sodique a montré une grande sensibilité que d'autres analogues tels que le thorane, pour la détermination de l'uranium présent dans divers matériaux [22-24]. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués [16, 19, 22, 23, 29]. Diverses procédures approfondies et complexes ont été rapportées pour la détermination de l'uranium dans les milieux organiques et acides minéraux. [25-31]. L'Arsenazo III continue toujours à être un réactif par excellence pour la détermination de l'uranium par spectrophotométrie [29, 32, 33].

IV.2.2. Propriétés de l'Arsenazo III

L'Arsenazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H₂O₂, Cl₂, Br₂) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur d'une solution aqueuse d'Arsenazo III dépend du pH. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique « 4 à 10N » et qui est

la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

IV.2.3. Réactions de l'Arsenazo III

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 3). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 µg/ml de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 µg/ml ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

Tableau 3: Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [16]

Élément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
<i>réactif a blanc</i>	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisie	
<i>Th</i>	HCl 0,01-10N	Vert	<i>Zr¹</i>
<i>U(IV)</i>	HCl 0,05-10N	Vert	<i>Th¹</i>
<i>Zr</i>	HCl 0.2-10N	Vert	<i>Th</i>
<i>UO₂²⁺</i>	pH= 1- 4	Vert	<i>Zr, terres rares, Ca</i>
<i>Sc</i>	pH=1-4	Violet	<i>Th, Zr, U, Ca, Cu,</i>
<i>Y, La et lanthanides</i>	pH =3-4	Vert	<i>Th, Zr, U, Ca, Cu,</i>
<i>Bi</i>	pH =1,5-4,5	Violet-bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Pb</i>	pH 4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Fe(III)</i>	pH =1,5-3	Lilas -violet	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Cu</i>	pH =4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Ba</i>	pH =4,5-5	Violet-bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Ca</i>	pH =4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>

1) En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium.

2) En présence de Trilon B et de fluorure de potassium, pour masquer le thorium et d'autres éléments.

La sélectivité élevée des réactions de couleurs, liée au bon contraste défini par la transition de la couleur du réactif vers celle des complexes formés très stables; permet d'atteindre des degrés élevés de dilution sans dissociation du complexe. Ainsi le spectre d'absorption du complexe est caractérisé par deux pics (Figure9) et il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité (Tableau 4) en optimisant l'absorption de ces deux pics. L'excès d'Arsenazo III n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe.

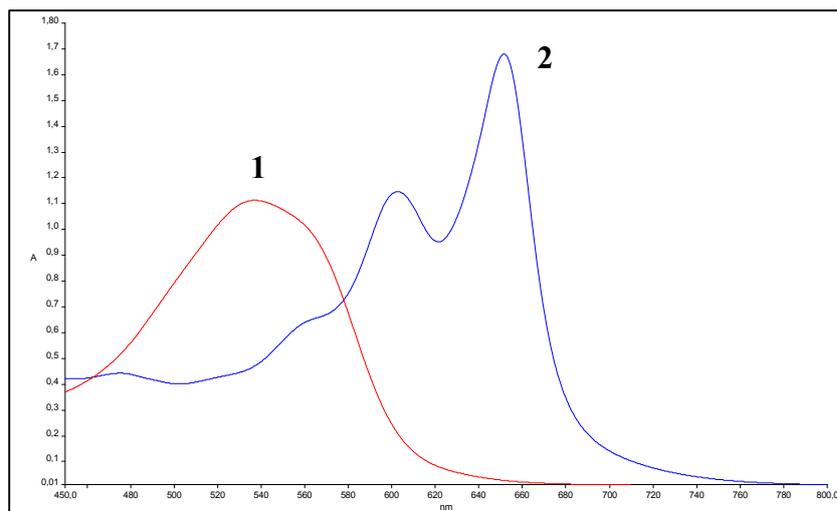


Figure 9 : Spectres d'absorptions de l'ArsenazoIII (1) et de son complexe avec UO_2^{2+} (2)

Tableau 4: Sensibilité de détermination des complexes d'ArsenazoIII [16]

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité $\mu\text{g/ml}$	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1
<i>Zr</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1
<i>Hf</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>U(IV)</i>	HCl à 4N	$\lambda = 670\text{nm}$	0,02	1-2
UO_2^{2+}	pH = 2,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Sc</i>	pH = 1,7	$\lambda = 675\text{nm}$	0,02	3-4
<i>Y</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>La</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ce</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Gd</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Tb</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Yb</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Zn</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ca</i>	pH = 5,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,05-0,1	3-5
<i>Pb</i>	pH = 5,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,05-0,1	3-5

IV.2.4. Réactions de complexation de l'ion uranyle avec l'Arsenazo III

IV.2.4.1. Effet du pH sur la complexation

Le spectre UV visible d'une solution du complexe arsenazoIII-uranyle est fortement lié au pH. A pH = 0,5, le spectre d'une solution arsenazoIII-uranyle (1:1) est identique au spectre d'arsenazo III libre, ce qui indique que la complexation ne se produit pas dans ces conditions. Par une augmentation du pH, la quantité complexée augmente avec des pics du complexe atteignant leur intensité maximale à pH 2,0-2,4. Le spectre se compose alors de deux pics à 603 nm et à 651 nm, le deuxième pic possède une intensité plus grande.

Pour des $\text{pH} > 2,4$, l'intensité de ces deux pics décroît et conduit ainsi à une large bande à 625 nm. Seuls de petits changements de la bande du complexe se produisent pour un pH compris entre 5,0 et 11,0. La variation du rapport molaire de l'ion uranyle/Arsenazo III à pH de 5,0 à 10,0 montre que la complexation se produit toujours.

Le graphe supérieur de la figure 10 montre la variation de l'absorbance à des longueurs d'ondes choisies en fonction du pH . Ces courbes sont expliquées par la formation d'un complexe 1:1 à pH 0,5-2,2 avec la libération de deux protons, tandis que les changements consécutifs de l'absorbance de pH 2,2 à 11,0 produisent une dissociation successive des protons singuliers du complexe. Cela indique que le complexe 1:1 possède quatre états différents de protonation, respectivement à pH 2,2 ; 5,0 ; 7,8 et $>10,0$.

Le graphe inférieur de la figure 10 représente les courbes correspondantes de distribution d'espèces.

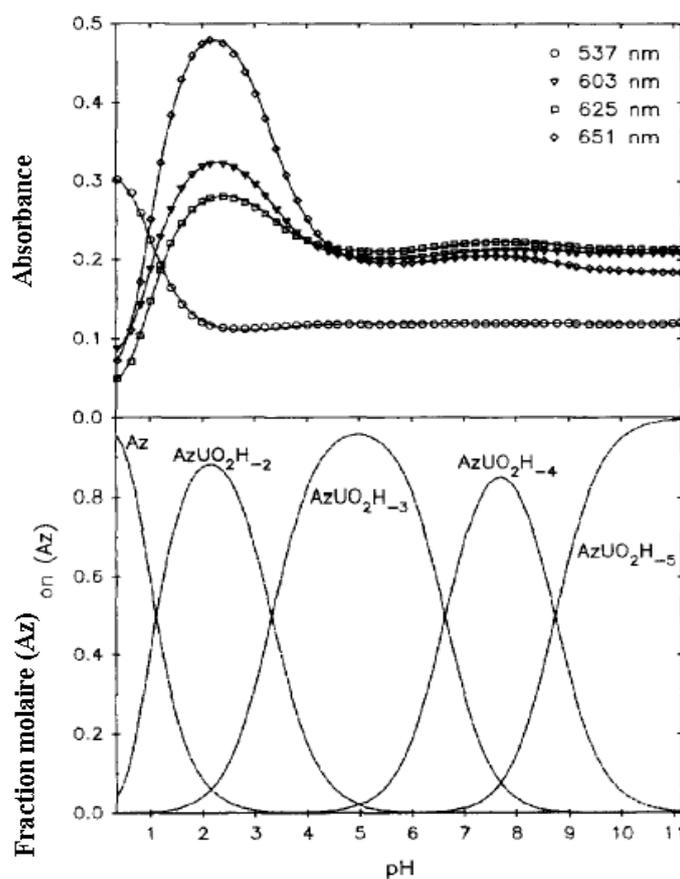


Figure.10 : Courbes d'absorbances du complexe d'ArsenazoIII-uranyle (haut), et a distribution des espèces en fonction de pH (bas) ; $[\text{AzIII}] = [\text{UO}_2] = 8.43 \times 10^{-5}$

IV.2.4.2. Stœchiométrie du complexe Arsenazo III -Uranyle en fonction du pH

La variation du rapport molaire de l'ion uranyle dans une solution d'arsenazo III à pH 2,2 ; 5,0 et 11,0 a été réalisée pour déterminer la stœchiométrie du complexe qui se forme.

A ces valeurs de pH, les différents états de protonation du complexe 1:1 sont prépondérants. On fait remarquer que la titration à pH 7,8 n'a pas été effectuée en raison de la difficulté de le maintenir.

La Figure 11 montre les changements spectraux qui se produisent lors des variations du rapport molaire à pH 2,2 et 5,0. Des points isobestiques clairs ont été obtenus ce qui suggère la formation d'un seul complexe.

La Figure 12 montre les courbes d'absorbance pour différentes titrations. Ces courbes confirment la formation d'un complexe de type 1:1.

Les résultats montrent que l'ion uranyle forme seulement des complexes de type 1:1 avec l'Arsenazo III pour l'intervalle de pH 1,0 à 11,0.

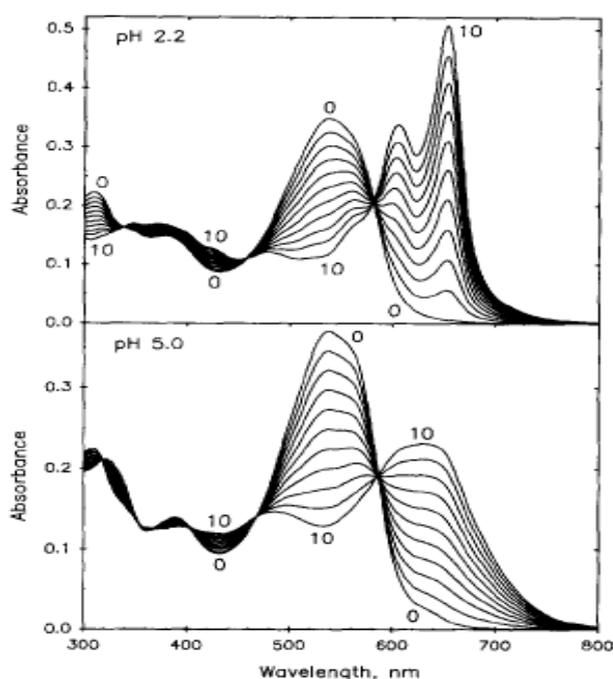


Figure.11 : Spectres de titrations du rapport molaire de l'ion uranyle dans une solution d'arsenazo III à pH 2.2 (haut) et 5,0 (bas) ; $[AzIII]=8.55 \times 10^{-6} M$ (pH 2,2) ; $9,27 \times 10^{-6} M$ (pH 5,0) ; rapport molaire ($[UO_2]/[Az]$) pour les différents spectres: 1)0 ; 2)0,2 ; 3)0,3 ; 4)0,4 ; 5)0,5 ; 6)0,6 ; 7)0,7 ; 8)0,8 ; 9)0,9 ; 10)1,0 [34]

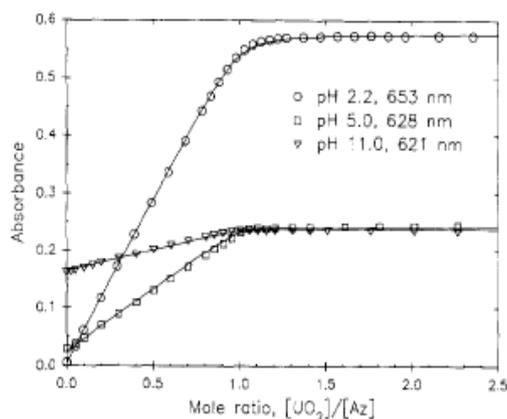


Figure 12 : courbes d'absorbances des différents rapports molaire de l'ion uranyle dans une solution d'Arsénazo III à pH 2,2 ;5,0 et 11,0; $[Az]=9,27 \times 10^{-6} M$ [34]

Conclusion

L'uranium en plus d'être radioactif, est un métal toxique. L'exposition à l'uranium augmente le risque d'avoir un cancer en raison de sa radioactivité. L'uranium est concentré dans certaines parties spécifiques du corps, de sorte que le risques de cancer des os, cancer du foie, et la maladie du sang (comme la leucémie) sont élevés [35].

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'extraction de l'uranium, tels que l'extraction liquide-liquide.

IV-3 L'extraction liquide- liquide

IV-3 -1 Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée dans des domaines aussi variés que la pétrochimie, la synthèse organique et pharmaceutique, l'industrie agroalimentaire, traitement des effluents [36], et en hydrométallurgie [37]. Quoique cette méthode de séparation a été employée depuis longtemps, ce sont les industries nucléaires et pharmaceutiques qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique au cours des années 1955-1965.

C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, etc...).

L'importance du contrôle de la pollution de l'environnement a augmenté considérablement durant les dernières années. Cette pollution est à l'origine de la présence de métaux lourds, pesticides, herbicides, hydrocarbures chlorés, des radionucléides dans le sol et l'eau, dans les effluents industriels aqueux, et leur haute toxicité présente un risque potentiel [38].

IV-3 -2. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide [39, 40,41]

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules.

Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour :

- la séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- la séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques);
- la concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium);
- la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium) ;
- l'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique) ;
- Production des radionucléides ; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique est obtenu par extraction liquide-liquide.
- En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant du point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaire et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).
- Traitement des effluents industriels, les eaux contaminées afin de répondre aux exigences environnementales.

IV-3 -3 Principe

L'extraction liquide-liquide est un procédé hydrométallurgique qui doit son origine à la chimie analytique dont les méthodes d'identification des espèces en solution sont fondées sur des techniques de séparation.

Plus précisément, elle permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles [36].

Le passage de l'espèce à extraire de la phase aqueuse vers la phase organique se fait par mélange intime entre les deux phases (figures 13 et 14).

La phase organique (ou solvant) se compose d'une ou plusieurs molécules extractantes dissoutes dans un diluant organique.

La phase aqueuse comporte un ou plusieurs cations métalliques qui seront plus ou moins extraits en phase organique par formation de complexes organosolubles avec l'extractant.

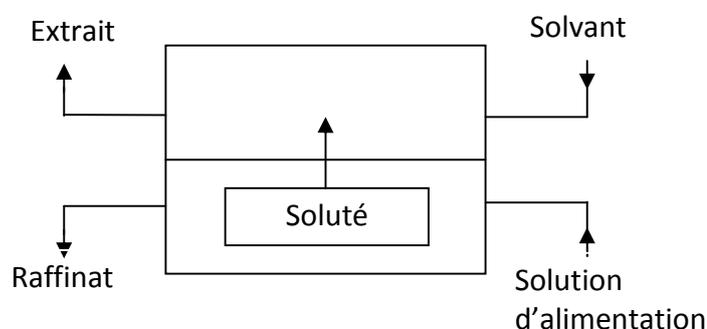


Figure 13- Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [42].

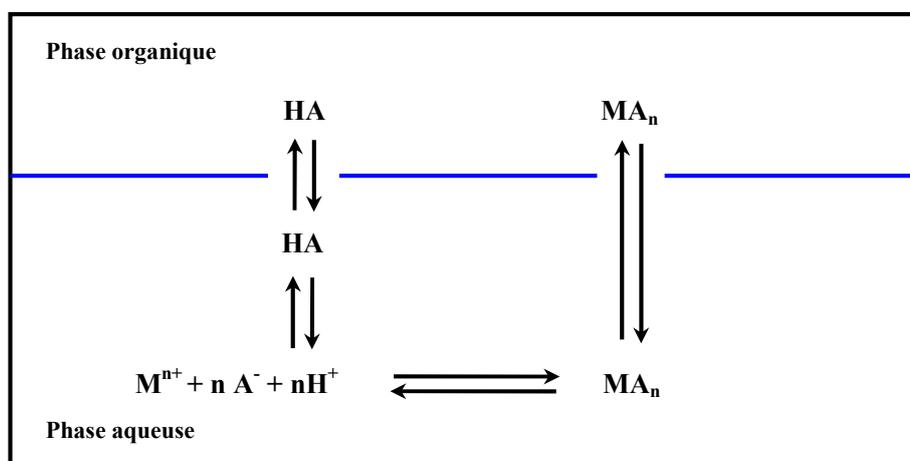


Figure 14- : Présentation d'une extraction liquide-liquide

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, loi de distribution, a été introduit pour la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleisch [36] et résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891 [37].

Ce principe est la loi fondamentale en extraction liquide-liquide.



Les travaux de Nernst ont montré que le potentiel chimique de M dans les deux phases μ_{aq} et μ_{org} est le même quand le soluté M est en équilibre entre les deux phases et :

$$\mu_{aq}^0 + RT \ln C_{aq} + RT \ln \gamma_{aq} = \mu_{org}^0 + RT \ln C_{org} + RT \ln \gamma_{org} \quad (5)$$

A partir de cette équation, le rapport entre les concentrations du soluté dans les deux phases est donné par :

$$\frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{\gamma_{aq}}{\gamma_{org}} \times \exp\left(-\frac{(\mu_{org}^0 - \mu_{aq}^0)}{RT}\right) \quad (6)$$

D'où :

$$P = \frac{a_{i\ aq}}{a_{i\ org}} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_i}{RT}\right) \quad (7)$$

Avec P, le coefficient de partition qui sera défini plus loin.

IV-3 -4 Définitions

Il est indispensable de définir certaines dénominations des composants de la phase organique ainsi que les grandeurs usuelles rencontrées.

Solvant

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

Extractant

Tout comme le solvant, l'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique un composé organo-soluble.

Ses propriétés physiques, cependant, ne l'autorisent pas à former avec la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible.

Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont [44,45]:

- * Relativement pas cher,
- * Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- * Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- * Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- * Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- * Sa purification est facile après l'extraction,

* Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Diluant

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse.

On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité) [45, 46, 47].

Bien évidemment, des critères d'ordre économique (disponibilité et coût) et technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle,...) entrent en jeu dans le choix du diluant.

Il représente le constituant principal d'un solvant industriel (60 à 95%), il a été pour très longtemps considéré que le rôle d'additif inerte était l'amélioration des propriétés physico-chimiques de l'extractant (masse volumique, viscosité, émulsivité, tendance aux entraînements mécaniques ou par solubilité après contact, stabilité chimique ou radiolytique).

Les études récentes ont montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique de l'échange liquide-liquide.

Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant et donc bouleverser les mécanismes d'extraction ; les acides organophosphorés sont des dimères dans les hydrocarbures saturés et sont des monomères dans les solvants polaires ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane, heptane,...), aromatiques (benzène, toluène, chloroforme,...), et leurs dérivés halogénés (tétrachlorure du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène,...).

IV-3 -5 Paramètres d'extraction

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " E ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction " R ".

a) Coefficient de partition

Le coefficient de partition " P " est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{a_{i \text{ aq}}}{a_{i \text{ org}}} = e^{(\Delta\mu_i / R T)} \quad (8)$$

où :

$\Delta\mu_i$: représente l'énergie de transfert du soluté " i " d'une phase à l'autre .

a_i : l'activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par l'équation suivante :

$$a_i = \gamma \times C_i \quad (9)$$

avec :

γ : coefficient d'activité.

C_i : concentration de l'espèce i.

L'équation (9) devient :

$$P = \frac{a_{i\text{aq}}}{a_{i\text{org}}} = \frac{(\gamma_i C_i)_{\text{aq}}}{(\gamma_i C_i)_{\text{org}}} \quad (10)$$

En solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de l'unité et le coefficient de partition peut être confondu avec le rapport des concentrations :

$$P = \frac{C_{i\text{aq}}}{C_{i\text{org}}} \quad (11)$$

Remarque: si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de partition ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases.

b) Coefficient de distribution "E"

La mise en contact par brassage d'une phase organique (extractant + diluant) et d'une phase aqueuse contenant un soluté, permet à ce dernier de se distribuer entre les deux phases jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'égalisent entre eux [48].

Cette distribution est mesurée par un coefficient de distribution qui est donné par la relation suivante:

$$E = \frac{C_{M\text{aq}}}{C_{M\text{org}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad (12)$$

Avec : $C_M = \sum n_j C_j \quad (13)$

Où :

$C_{M\text{aq}}$, $C_{M\text{org}}$: la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases aqueuse et organique.

"j" représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j coefficient stœchiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution " E " dépend de plusieurs facteurs: la température, le rapport des volumes V_{aq} / V_{org} , la concentration de l'extractant, le pH, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

c) *Rendement*

Le rendement d'une extraction " R " est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique.

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (14)$$

soit:

$$R = \frac{C_{M_{org}} \times V_{org}}{C_{M_{aq}} \times V_{aq} + C_{M_{org}} \times V_{org}} \quad (15)$$

La relation entre E et R est donnée comme suit:

$$E = \frac{R}{100} \times \left(\frac{m_i}{m_f} \right) \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (16)$$

IV 3 -6. Les mécanismes d'extraction liquide-liquide

Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit de types de réactions gouvernant le transfert du soluté.

De manière schématique, on peut remarquer que le transfert d'un soluté d'une phase d'alimentation dans un solvant peut nécessiter un transfert réciproque de matière c'est-à-dire du solvant vers la phase d'alimentation ou ne pas en nécessiter (voir *Figure 14*).

La cinétique d'extraction est gouvernée par la vitesse des réactions chimiques se produisant au cours de cette opération et est dépendante aussi de la vitesse de diffusion des espèces en présence. Chaque réaction à l'interface est accompagnée par un processus de diffusion des réactants du sein de la solution vers l'interface, si la réaction chimique est moins importante que celle de la diffusion, la réaction à l'interface sera gouvernée par le processus de diffusion [49].

Ces deux facteurs sont en compétition dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

IV-3 -7. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide

On classifie les mécanismes d'extraction en cinq catégories principales:

a) Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes [50].

Si on note \overline{Ex} le composé organique extractant, M^{m+} l'ion métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit comme suit :



Cet équilibre montre que l'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant \overline{Ex} sera élevée.

De même en chargeant la phase aqueuse en ion X^- sous forme d'acide ou de sel non extractible, on favorise l'extraction. Ce phénomène est appelé relargage.

b) Extraction par échange d'ions [37, 51,52]

En ce qui concerne la famille des extractions par échange d'ions qui reposent par essence même sur une réaction chimique, il faut distinguer les extractions fondées sur un échange de cations (réaction du type 15) et celles impliquant un échange d'anions (réactions du type 17).

Extractions par échange de cations

Les échangeurs de cations sont, par nature même, des composés ayant un caractère acide ou encore les sels de tels composés.

L'extractant dans ce cas là est un acide organique AH doté d'une acidité suffisante, il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction suivante :



Avec :

$$\text{Log}E = \text{Log}K + m \text{Log} \overline{AH} + m \text{pH} \quad (19)$$

Si l'échange cationique s'effectue avec un ion H^+ (c'est-à-dire si l'extractant est utilisé sous sa forme acide) la distribution du métal entre la phase aqueuse et le diluant dépend généralement du pH.

Les réactions conduisant à l'extraction d'un métal par échange de cations sont très variées. Une telle diversité trouve son origine dans le fait que les extractants présents dans le solvant peuvent être plus ou moins auto-associés et plus ou moins ionisés (Figures 15 et 16),

mais aussi dans le fait que les espèces extraites peuvent exister sous des formes très différentes (paires d'ions, complexes moléculaires simples, complexes cycliques neutres, complexes polymétalliques moléculaires, etc...).

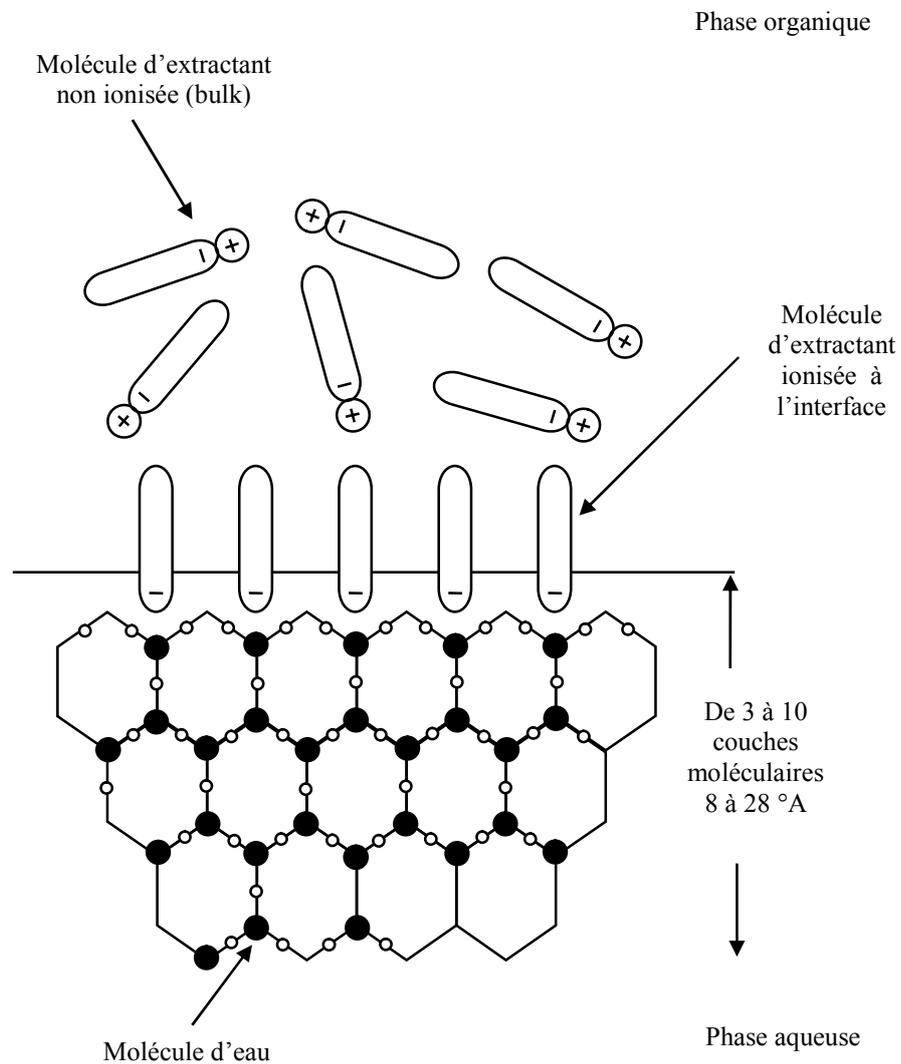


Figure -15 - : Schéma simplifié de l'interface en présence d'un extractant ionisable adsorbé à l'interface phase aqueuse- phase organique

La figure 18 illustre un nombre d'orientations à travers lesquelles deux extractants peuvent former un dimère.

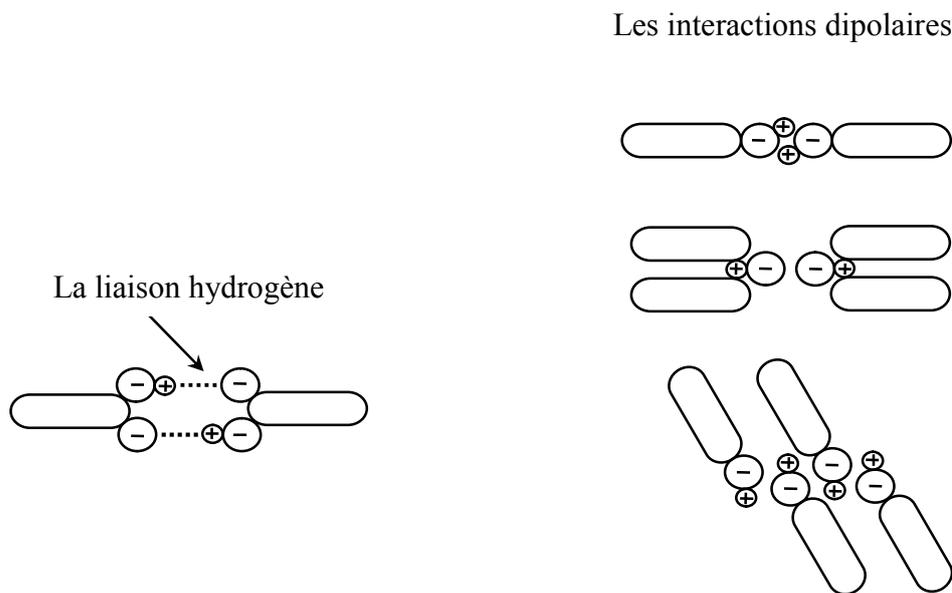


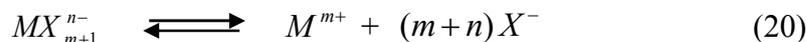
Figure -16- Représentation schématique des types d'interactions en solution.

La neutralisation partielle des groupements hydrophiles entraîne une augmentation de la solubilité de l'acide dans le solvant organique.

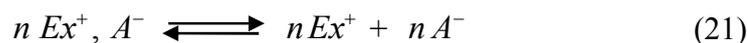
Extractions par échange d'anions

Les échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles (ALAMINE® 336, HOSTAREX® A324, etc.) protonées ou d'ammoniums quaternaires (ALIQAT® 336). Leur action s'apparente à celle des solides échangeurs d'anion.

Ce type d'extraction nécessite d'une part que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X^- (réactions du type 20)



Et d'une part que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions (réaction du type 21)



La dés-extraction des éléments métalliques peut être obtenue en déstabilisant les complexes anioniques extraits et/ou, pour ce qui est des amines, en revenant à la forme

moléculaire de ces dernières. Par exemple, le cobalt (II) peut être tout simplement désextrait dans l'eau.

Industriellement, les extractions par échange d'anions sont utilisées pour réaliser la séparation cobalt-nickel en milieu chlorure (le cobalt est extrait sélectivement sous la forme de complexe chlorure anionique) ou encore l'extraction de l'uranium en milieu sulfate acide [51].

Les principaux extractants les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées.

c) Extraction par chélation

Dans ce cas la molécule extractante joue le rôle d'un échangeur de cations d'une part et celui d'un extractant solvatant d'autre part.

Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel: l'un acide et l'autre sous forme d'un atome donneur de doublets électroniques.

Un tel extractant a l'avantage de pouvoir saturer les électrovalences et les sites de coordination du métal [47].

Si le nombre de coordination du métal à extraire est le double de sa charge, ce dernier forme avec l'extractant un complexe très stable anhydre et organosoluble donc très extractible. Comme le cas d'extraction par échange cationique, l'extraction par chélation sera favorisée en milieu très acide.

d) Extraction par substitution

Elle consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse dans ce cas, l'échange est intermétallique, et la distribution est le plus souvent indépendante du pH.

Conclusion

En conclusion, l'extraction par solvant présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances tels que les éléments actinides comme l'uranium.

Références

- [1] P.F. Walch, D.E. Ellis, Effects of secondary ligands on the electronic structure of uranyl. *J. chem. phys.*, **1976**, 65 (2387).
- [2] K. Tatsumi, R. Hoffmann. Bent Cis d^0 MoO_2^{2+} vs. Linear Trans $d^0f^0\text{UO}_2^{2+}$ A Significant role for on valence 6p Orbitals in Uranyl. *Inorg. chem.*, **1980**, 19, 2656.
- [3] M. Boring, J. H. Wood. A note on SCF calculations of valence levels in heavy molecules. *J. chem. Phys.* **1979**, 71, 392.
- [4] P. Pyykkö, L. Laaksonen,. Relativistically parameterized extended Hückel calculations.8. Double-zeta parameters for the Actinoids Th, Pa, U, Np, Pu, and Am and an application on Uranyl. *J. Phys. Chem.***1984**, 88, 4892.
- [5] J. H.Wood, M. Boring, S. B. Woodruff, Relativistic electronic structure of UO_2^{++} , UO_2^+ , and UO_2 . *J. chem. phys.* **1981**, 74, 5225.
- [6] R. E. Connick, Z. Z. Hugus Jr. The Participation of f Orbitals in Bonding in Uranium and the transuranium Elements. *J. Am.Chem. Soc.* **1952**, 74, 6012.
- [7] a) G. Meinrath, Aquatic chemistry of Uranium a review focusing on aspects of environmental chemistry, 1, **1998**, Technische universität-Bergakademie Freiberg. b) Hartinger **1994** Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry.2nd edn. Finishing publications Ltd, Stevenage. ISBN0-904477-14-2. c) L.M.Camacho, S.Deng, RR.Parra. Uranium removal from ground water by natural clinoptilolite zeolite; effet of pH and initial feed concentration. *J.Hazard Mater*, **2010**,175 (1-3) 393-398.
- [8] A. J. Dent, J. D. F. Ramsay, S. W. Swanton, An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids. *J.of colloid and Interface Sci.* 1992, 150, 45.
- [9] C. Chisholm-Brause, C. T. Buscher, P. G. Eller, D. E. Morris, S. D. Conradson, Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite. *Geochimica Cosmochimica acta*, **1994**, 58 , 3625.
- [10] H. Moll, T. Reich, Z. Szabó, The hydrolysis of dioxouranium(VI) investigated using EXAFS and O-17-NMR. *Radiochimica acta*, **2000**, 88, 411.
- [11] Jr. Evans, *Uranyl ion coordination Sc.*, 141 (**1963**).
- [12] V. I. Kuznetsov, *Doklady Akad. Nauk USSR*, **1941**, 31, 895.
- [13] Idem, *Zhur. analit. I&M.*, 7 (**1959**) 14
- [14] S. B. Savvin, *Doklaa'y Akad. Nauk USSR*, **1959**,127, 1231
- [15] S. B. Savvin, Org. reagents of Arsenazo III Group, *Atomizat*, Moscow, **1971**.
- [16] S. B. Savvin, Analytical Use of Arsenazo III Determination of Thorium, Zirconium, Uranium and Rare Earth Elements, *Talanta Pergmon Press Ltd*, **1961**, 8, 673.
- [17] F. D. Snell, *Photometric & Fluorometric Methods of Analysis*, J. Wiley & Sons, New York, **1978**.
- [18] C. J. Kantipuly, A. D. Westland, Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, *Talanta*, **1988**, 35, 1.
- [19] a)M. H. Khan, S. M. Hasany, M. A. Khan, Spectrophotometric determination of microamounts of thorium with disodium salt of 2-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-benzene arsonic acid (thorin) as a chromogenic reagent"*J. Radioanal Nucl. Chem.* **1994**, 188, 341-353. b) M. H. Khan and S. Shahida "Liquid-liquid extraction of uranium from nitric acid solution using di-n-butylsulfoxide in petroleum ether as extractant" *J. Radiochim. Acta* **2008**, 96 , 35-40 .
- [20] a) M.H. Khan, , P. Warwick, and N .Evans. Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid.*Chemosphere*, **2006**, 63, 1165-1169.
- b) E. R. El Sweify, F. H. Kamel, M. M. Shabana, Arab J. Nucl. Sci. Appl.**1997**, 30, 95.
- [21] H. Rohwer, N. Rheeder, E. Hosten, Interactions of uranium and thorium with arsenazo III in anaqueous medium.*Anal. Chim.Acta.* 1997, 341, 263-268.
- [22] K. Burger, Org. Reagents in Metal Analysis, Hungarian Acad. of Sci., Budapest, **1973**.
- [23] F. W. E. Strelow, M. L. Kokot, T. N. Van der Walt, B. Bhaga, *J. S. Afr. Chem.* **1976**, 29, 97.
- [24] R. Kuroda, M. Kurosaki, Y. Hayashibe, S. Ishimaru, Simultaneous determination of uranium and thorium with Arsenazo III by second-derivative spectrophotometry.*Talanta*, 1990, 37(6), 619-624.
- [25] P. A. Greene, C. L. Copper, D. E. Berv, J. D. Ramsey, G. E. Collins, *Talanta*, **2005**, 66 , 961.

- [26] C. D. Sharma, M. C. Eshwar, Rapid spectrophotometric determination of thorium(IV) with 1-(2'-thiazolylazo)-2-naphthol. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1985**, 91, 323.
- [27] H. Amoli, H. Salar, M. Rajabi. Determination of uranium in Caspian Sea water. *Chem. Res.* **1999**, 9, 586-589.
- [28] L. Pranvera, C. Alqi, D. Safet, L. Filip, Determination of Uranium by. Spectrophotometric method with Arsenazo-III. *Asian J. Chem.* **2000**, 12, 732-738.
- [29] M. F. Barakat, M. M. Abdel-Hamid, Differentia estimation of U(VI) and U(IV) Ions in Aqueous Solutions by Arsenazo1. *Radioanal.Nucl. Chem.* **2001**, 24 , 159-163.
- [30] A. M. Starvin, T. P. Rao, Solid Phase Extractive Preconcentration of. Uranium (VI) onto Diarylazobisphenol Modified Activated Carbon, *Talanta*, **2004**, 63, 225.
- [31] a) K. Venkatesh, B. Maiti, Preconcentration and Separation of Uranium from. Thorium by Solid Phase Extraction with XAD-4 Modified with Organic Reagents. *Sep. Sci. Technol.* **2004**, 39, 1779. b) M. H. Khan , S. Manzoor H. Bukhari ,A. Ali , K. Liaqat, S. Fazal; Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in the presence of N-cetyl-N,N,N-tri-methylammonium bromide as surfactant. *J Radioanal Nucl Chem.* **2011** 289,113–119. c) M. Kazeraninejad, A. M. Haji Shabania, S. Dadfarnia, and S. H. Ahmadi. Solid Phase Extraction of Trace Amounts of Uranium (VI)from Water Samples Using 8-Hydroxyquinoline Immobilized on Surfactant Coated Alumina1. *Journal of Analytical Chemistry*, **2011**, 66, 11–15.
- [32] M. H. Khan, P. Warwick, N. Evans, Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid, *Chemosphere*, **2006**,63 ,1165-1169.
- [33] B. N. Singh, B. Maiti, Separation and preconcentration of U(VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxy quinoline. *Talanta*, **2006**, 69, 393-396.
- [34] E. Hosten, H. E. Rohwer, Complexation reactions of uranyl with arsenazo III. *Analytica Chimica Acta.* 1997, 355, 95-100 .
- [35] Revue générale Uranium: propriétés et effets biologiques après contamination interne. *Ann Biol Clin.* 2009; 67 (1): 23-38.
- [36] Bertholot and Jungfleisch. 1872. The laws which regulate the distribution of a substance between two solvents. (In French). *Ann.chim. et phys.* **1872** 26: (4) 396. *Via J. Chern. Soc.* 25: (2) 783.
- [37] M. Cox and H. Reinhardt. The Use of Solvent Extraction In The Recovery Of Waste. In: Jan Rydberg., M. Cox., C.Musikas., G. R. Choppin (eds)., *Solvent Extraction Principles and Practice. Marcel Dekker pub.* New York .U.S.A., **2004**, 1-39.
- [38] Blumberg (R.). – Liquid-liquid extraction. *Academic Press*, Londres. **1988**,192.
- [39] M. Streat, J.Danish Malik, and S. Basudeb. Adsorption and Ion-Exchange Properties of Engineered Activated Carbons and Carbonaceous Materials. Dans: Arup K. Sen Gupta, Yizhak Marcus, Jacob A. Marinsky (eds). *Ion Exchange and Solvent Extraction A Series of Advances. Taylor & Francis Group.* New York.U.S.A. **2004**, 16, 1-3.
- [40] Hans-Jörg Bart. Reactive Solvent Extraction. In:Yizhak Marcus, Arup K.SenGupta, Jacob A.Marinsky (eds). *Ion Exchange and Solvent Extraction A Series of Advances. Marcel Dekker pub.* New York .U.S.A. **2004**, 17,1-5.
- [41] A.Azzouz, M.A.Didi, M.Attou, A.Elias, D.Dorhoi Morariu, L.Meddour, B.Zaoui. Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés. Edition *GAMA. IASI.* Roumanie. **1998**.
- [42] John R. Dean. *Extraction Methods for Environmental Analysis.* John Wiley & Sons. UK, **1998**, 23-34.
- [43] Treybal RE. *Liquide Extraction.* 2 nd Ed.; *Mc Graw-Hill pub*,New York,U.S.A ,1963.
- [44] A.Léblanc. *Phosphorus, Sulphur and silicon.* **1993**, 80, 141.
- [45] J. Starry, E. Hlardky, *Anal. Chem. Acta*, **1963**, **28**, 227.
- [46] G.M.Ritcy and A.W. Ashbook, “Solvent Extraction principles and Applications to process Metallurgy”, *Part I*; **1984**.
- [47] A.Hanni, Mémoire de Magister ; milieu phosphochlorhydrique et extraction de l'uranium. Alger. **1984**.
- [48] Y.Marcus and Kertes. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes *Willey Interscience.* New York .**1969**.166, 1391-1392

[49] Hitoshi Watarai, Catalytic Effect Of The Liquid-Liquid Interface In Solvent Extraction Kinetics. In: Alexander G. Volkov. Liquid Interfaces In Chemical, Biological And Pharmaceutical Applications., *Marcel Dekker*, New York, **2001**.

[50] Y.Marcus and Kertes. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. *Willey Interscience*. New York. **1969**, 815-858.

[51] Cote G. Extraction Liquide-Liquide, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. *fascicules J*. 2760.

[52] M.Kaid. Synthèse Et Caractérisation D'acides Alkyldiphosphoniques Et Diaminoalkyltetraphosphoniques. Applications à l'extraction des Acétates de Cu(II), Zn(II) et Mn(II) ". Mémoire De Magister, Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen. **2001**.

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Celles-ci concernent:

I. Appareillages et Réactifs

I.1- Appareils et instrument de mesure utilisés

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à 250MHz, à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 400 MHz sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), le diméthylsulfoxyde (DMSO), avec référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz. Les signaux sont désignés par les abréviations suivantes: s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à 62,9MHz avec découplage ^1H en large bande à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 100,6 MHz avec découplage ^1H en large bande sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), le diméthylsulfoxyde (DMSO), avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum One équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption ν sont exprimées en cm^{-1} . Seuls les pics significatifs sont listés.

Les analyses GC/MS ont été effectuées par Karine Jorsalé du LCMT (UMR6507) sur un appareil QTOFMicro (Waters), ionisation par electrospray positif (ESI), lockspray PEG, introduction (5ml/mn), température de la source 80°C, température de désolvation 120°C et sur un appareil VARIAN GC/MS/MS équipé des modules CP 3800 (GC) et Saturn 2000 (MS/MS). Les intensités relatives des principaux pics (m/z), obtenues en impact à 70 eV, sont données en pourcentage.

Les irradiations micro-onde ont été effectuées soit dans un four multimode (four classique) Brandt Navis d'une puissance 900 Watts et dans une cavité monomode Syntheware 402 de Prolabo d'une puissance maximale de 300 Watts, piloté par microordinateur.

Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées sur des plaques de silices Merck 60 F₂₅₄.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Kofler.

Pour la centrifugation, les solutions ont été centrifugées à l'aide d'une centrifugeuse SIGMA Laborzentrifugen.

La modélisation moléculaire et l'énergie minimale ont été exécutées par le programme MP3 utilisant Spartan Software.

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre type Consort 831 en utilisant une électrode en verre combinée.

Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique de marque KERN.

L'étude de l'effet de la température est réalisé en utilisant une plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température de marque Yellow Line.

L'analyse quantitative du UO_2^{2+} en phase aqueuse est faite sur un spectromètre d'absorption UV-Visible de marque SPECORD 210/Plus.

I.2. Réactifs utilisés

Les réactifs et solvant utilisés lors de ce travail sont cités ainsi que leurs fournisseurs :

Les différents solvants utilisés sont: Formaldéhyde 37%(PROLABO), éthanol 95% (RECTAPUR), l'acétonitrile (ACROS Organics), acétone, dichlorométhane (CARLO ERBA), Acétate d'éthyle, n-hexane, DMF, Bromobutane, triméthylamine (Alfa Aesar).

Les différents réactifs utilisés dans la synthèse des dérivés de la 8-hydroxyquinoléine sont:

La N-Octylamine, la pipérazine, la morpholine, la thiomorpholine, la dicyclohexylamine 99%, la dioctylamine, la N,N'-Diméthylethylendiamine, la polyéthylènimine, la 2,2-éthylendioxy) bis (éthylamine) 98%, et l'O-(2-Aminoprométhoxyéthyl) polypropylèneglycol qui proviennent d'Aldrich.

Les réactifs utilisés dans l'oxydation des dérivés de phénols sont : Le p-crésol, le 2-naphtol, pyrogallol, hydroquinoline, le 2,6-diméthoxyphénol, le 4-propylphénol, le diméthylphénol, le 4-éthylphénol et le 2,6-di-tert-butylphénol .

Les réactifs utilisés dans les réactions de Knoevenagel sont: la malonitrile, la cynanoacétate d'éthyle, la phénylacetonitrile, les aldéhydes (le p chlorobenzaldéhyde ; le nitrobenzaldéhyde, le méthoxybenzaldehyde, le 4-méthylbenzaldéhyde).

Les réactifs utilisés dans les réactions de Glaser sont: le 1-éthynylcyclohexanol, la méthyl-2 butyn-3 ol-2, alcool propagylque et le diéthylaminopropyne fournis par Lancaster.

Pour le système catalytique A, les réactifs utilisés sont: La polyéthylènimine Lupasol WF(25000), le chlorure cuivrique et le chlorure cuivrique (JANSSEN CHEMICA).

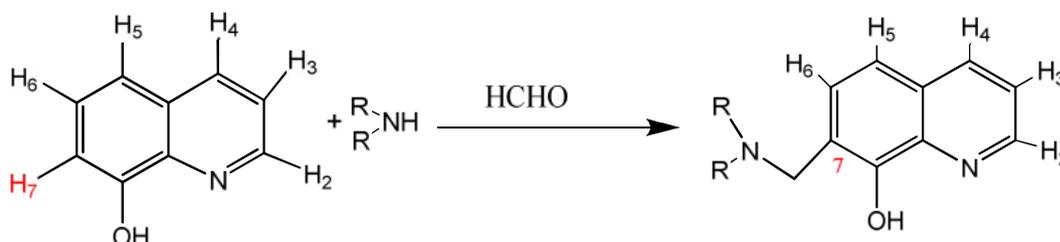
Pour le système catalytique B, les réactifs utilisés sont : la polyéthylènimine Lupasol SK(20000) et la silice.

Dans l'extraction liquid-liquide, les réactifs et les solvants utilisés sont: Nitrate d'uranium ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); Nitrate de sodium, formaldéhyde 35% et l'Arsenazo III de Merck. Acide nitrique 65% de Fluka. Le 7-((dioctylaminno)méthyl)quinolin-8-ol synthétisé par moi, L'acétate d'éthyle, provenant de Riedel-deHaën, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, le chloroforme et l'éthanol provenant de Prolabo, l'iodure de potassium, l'eau distillée et le sulfate de sodium, provenant de Merck .

II Synthèses des dérivés de la 8-hydroxyquinoléine

Introduction

Dans ce présent paragraphe nous présentons la synthèse de quelques dérivés de la 8-hydroxyquinoléine via la réaction de Mannich [1-3] à partir des amines secondaires et primaires. Elle est schématisée selon la réaction globale:



S

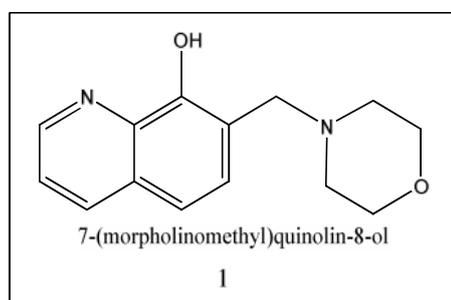
chéma15 : Synthèse des dérivées de la 8HQ par réaction de Mannich

Nos synthèses ont été effectuées soit à la température ambiante soit à reflux. Différentes techniques d'analyse (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR, spectroscopie de masse) ont été utilisées pour identifier et caractériser nos produits de synthèse.

II-1 Synthèse à partir des amines secondaires

II-1- 1-Synthèse du 7-(morpholinométhyl)quinolin-8-ol 2

Dans un ballon monocol de 100mL, contenant de la 8-hydroxyquinoléine (2,9g, 20mmol) préalablement dissoute dans un volume de 35 mL d'éthanol, est ajoutée de la morpholine (1,8mL, 20mmol) et de la solution de formaldéhyde 37% (2,7mL). Le mélange est agité à la température ambiante puis laissé durant une nuit (12h). Le solvant est évaporé avec lavage. Le produit (**2**) obtenu est un liquide d'aspect visqueux, de couleur orange, de masse $m=4,73\text{g}$ avec un rendement de 97%.



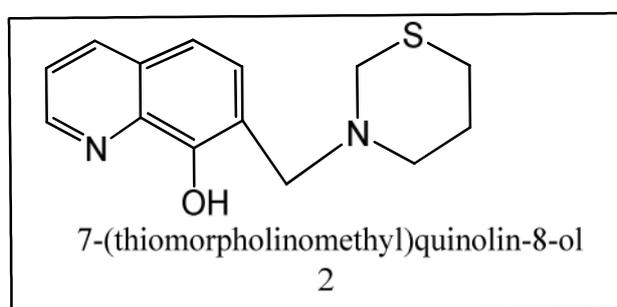
Rdt : 97%
Aspect ; liquide orange
visqueux
Mm ; $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2$: 245.13g

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta=$ 2.67 (m, 4H, NCH_2CH_2), 3.76 (m, 4H, CH_2O), 3.88 (s, 2H, NCH_2), 7.27 (s, 2H, H_5, H_6), 7.38 (dd, 1H, $J=4.2\text{ Hz}, J=8.4\text{ Hz}, \text{H}_3$), 8.07 (dd, 1H, $J=1.2\text{ Hz}, J=8.4\text{ Hz}, \text{H}_4$), 8.85 (dd, 1H, $J=1.2\text{ Hz}, J=4.2\text{ Hz}, \text{H}_2$), RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta=$ 152.8, 149,148.7, 139.2, 135.8, 128.5, 128.1, 121.4, 117.7, 67.2, 60.5, 53.3, IR : 2959, 2853, 1502, 1456, 1347,

1112.MS:m/z(%):158.1127(100), 245.2056(50) (M+H) HRMS (ES-QTOF) calculé pour $C_{14}H_{17}N_2O_2$ 245.1290, trouvé 245.1300.

II-1- 2-Synthèse du 7-(thiomorpholinométhyl)quinoline-8-ol (2)

Dans un ballon monocol de 100mL, contenant de la 8-hydroxyquinoléine (2,9 g, 20mmol) préalablement dissoute dans un volume de 35 mL d'éthanol, est ajoutée de la thiomorpholine (1,04mL, 20mmol) et de la solution de formaldéhyde 37% (1,2 mL). Le mélange est agité à la température ambiante puis laissé durant la nuit (12h). Le mélange réactionnel ainsi obtenu est soumis à une évaporation sous vide afin de chasser l'éthanol. Le produit (2) obtenu est un liquide d'aspect visqueux, de couleur jaunâtre, de masse $m = 5.14g$ avec un rendement de 99%.



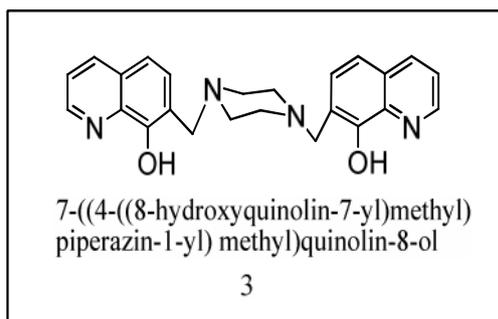
Rdt : 99%
Aspect ; liquide jaune
visqueux
Mm : $C_{14}H_{17}N_2OS$, 261.1069g

RMN 1H ($CDCl_3$) : $\delta = 2,83$ (m, 4H, SCH_2CH_2), 2.94-2.95 (m, 4H, NCH_2CH_2), 3.95 (s, 2H, NCH_2Ar), 7.31 (s, 2H, H_5, H_6), 7.39 (dd, 1H, $J = 4,2$ Hz et $J = 8,4$ Hz, H_3), 8,11 (dd, 1H, $J = 1,6$ Hz et $J = 8,4$ Hz, H_4), 8.88 (d, 1H, $J = 1,6$ Hz et $J = 4,2$ Hz, H_2) RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ : 152.7, 148.9, 139.1, 135.7, 128.4, 127.9, 121.4, 117.7, 117.6, 60.8, 54.7, 28.1 .IR: 3354, 2921, 2791, 1503, 1454, 1365, 1283. MS: (m/z) %: 261.1069(100)(M+H) $C_{14}H_{16}N_2SO$ (261.107). HRMS (ES-QTOF) calculé pour $C_{14}H_{17}N_2OS$ (261,1062) trouvé 261,1069.

II-1-3 Synthèse de la 7-((4-((8-hydroxyquinolin-7-yl)méthyl)piperazin-1-yl)méthyl)quinolin-8-ol (3)

Dans un ballon monocol de 100mL, contenant de la 8-hydroxyquinoléine (2,9g, 20mmol) préalablement dissoute dans un volume de 35 mL d'éthanol, est ajoutée de la pipérazine (0,89g, 10mmol) et de la solution de formaldéhyde 37%. Le mélange est agité à la température 20°C puis laissé durant toute la nuit (12h). Après quelques heures, le mélange devient trouble avec formation d'un solide jaune. Le produit solide obtenu est filtré puis lavé par le diéthyléther (25mL). 2,48g de produit (3) de couleur jaunâtre est obtenu, soit un rendement de 62%.

Le point de fusion du produit est de 204°C.

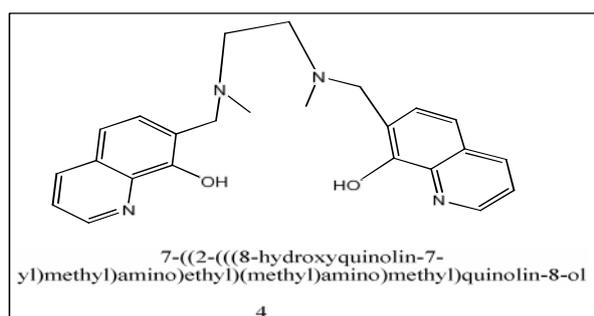


Rdt : 62%
Aspect ; Solide jaune
T_f : 204°C
Mm; C₂₄H₂₅N₄O₂, 401.199g

RMN¹H (DMSO-d₆): δ=2.50 (s, 2×4H, NCH₂(CH₂N)), 3.75 (s, 2×2H, ArCH₂N), 7.36 (d, 2×H, J=8.4Hz, H₆), 7.47 (d, 2×H, J=8.4Hz, H₅), 7.50 (dd, 2×H, J=4.4Hz, et J=8.4 Hz, H₃), 8.28 (dd, 2×H, J=1.6Hz et J=8.4Hz, H₄), 8.82(dd, 2×H, J=1.6Hz, et J=4.4Hz, H₂), RMN ¹³C (DMSO-d₆): δ=151.4, 148.1, 138.2, 135.9, 128.8, 127.6, 121.4, 119.6, 116.9, 56.5, 52.6; IR : 2947, 1504, 1464, 1376. MS:m/z(%): 158(100) (C₁₀H₈ON), 244(30) (C₁₄H₁₈ON₃), 401(40)(M+H)(C₂₄H₂₅N₄O₂). HRMS (ES-QTOF) calculé pour C₂₄H₂₅N₄O₂ 401.1978 trouvé 401.1989.

II-1- 4- Synthèse du 7-(((2-(((8-hydroxyquinolin-7-yl)méthyl)(méthyl) amino)éthyl)(méthyl) amino)méthyl)quinolin-8-ol (4)

Le N,N' diméthyléthylendiamine (0,53mL, 5mmol), et la solution du formaldéhyde (1mL) sont ajoutés à une solution de la 8-hydroxyquinoléine (1,45g, 10mmol) dans l'éthanol (20mL). Le mélange est agité et chauffé à reflux à 50°C pendant 5h .Après refroidissement et évaporation, un liquide marron visqueux de masse 1,68g (R=84 %) est obtenu et qui cristallisé à la température ambiante

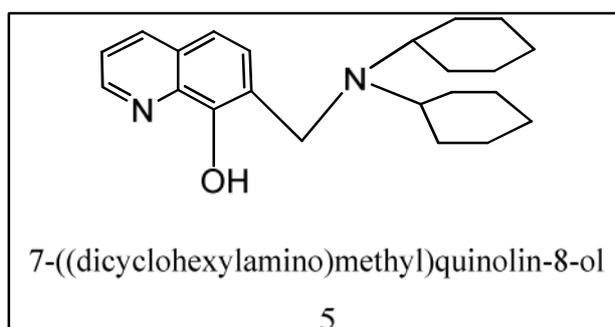


Rdt : 84%
Aspect : liquide visqueux marron
Mm : C₃₄H₂₇N₄O₂ = 403.2134g

RMN ¹H (CDCl₃)δ (ppm): 2.36 (s, 2×3H, NCH₃), 2.77 (s, 2×2H, NCH₂CH₂), 3.86 (s, 2×2H, ArCH₂N), 7.21 (d, 2H, J=8.4 Hz, H₆), 7.29 (d, 2×H, J=8.4 Hz, H₅), 7.36 (dd, 2×H, J=4.2 Hz et J=8.4 Hz, H₃), 8.07 (dd, 2H, J=1.6 Hz et J=8.4 Hz, H₄), 8.84 (dd, 2H, J=2.5 Hz et J=4.2 Hz, H₂). RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm): 152.7, 148.8, 139.2, 135.8, 128.4, 128.3, 121.4, 118.9, 117.5, 58.6, 54.5, 42.4. IR (cm⁻¹): 2924, 1501, 1457, 1371, 1271. SM: (m/z) %: 403 (80 M+H), 246 (100), 158 (60). ESI-HRMS calculé pour C₃₄H₂₇N₄O₂ 403.2134, trouvé 403.2125.

II-1- 5- Synthèse du 7 ((dicyclohexylamino)méthyl)quinolin-8-ol (5)

La dicycloxylamine (3,98ml, 20mL) est ajoutée à une solution de formaldéhyde (1,7mL); le mélange est agité pendant 30 minutes. A ce mélange est ajouté de la 8- hydroxyquinoléine (2,9g, 20mmol) dans l'éthanol (17mL), le mélange est agité et porté à reflux à 70°C pendant 2 heures, puis laissé refroidir jusqu'à température ambiante. Après évaporation sous vide, le produit est lavé avec diéthyléther (25mL), un produit (5), d'aspect visqueux, de couleur marron et de masse 3,9g (57,6%) est obtenu.

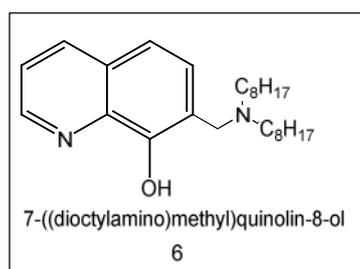


Rdt : 57,6%
Aspect ; liquide visqueux
marron
Mm : C₂₂H₃₁N₂O:339.2433g

RMN ¹H (CDCl₃) : δ=8,86 (dd, 1H, J=1,6Hz et J=4,4 Hz, H₂), 8.08 (dd, 1H, J=1,6Hz et J= 8,0 Hz, H₄), 7.33 (dd, 1H, J= 4,4Hz et J=8,0Hz, H₅), 7.19 (d, 1H, J=8,4 Hz, H₅), 7.13(d, 1H, J=8,4Hz, H₆), 4.13 (s, 2H, ArCH₂N), 2.74-2.84 (m, 2×H, NCH), 1,01-1,96(m, 20H, 2(CH₂)₅), RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 154.8,149.0, 139.8,135.6, 128.4, 126.9, 121.0,116.8, 119.5, 58.2, 53.2, 49.9, 30.6, 26.2. IR: 2924, 2850, 1505, 1379, 1278, 828, 788. SM: (m/z) %: 339.36 (M+H) (100), 182(50), 158(10), HRMS (ES-QTOF) calculé pour C₂₂H₃₁N₂O (339.2433) trouvé 339.2436.

II-1- 6-Synthèse du 7-((dioctylamino) méthyl) quinolin-8-ol (6)

De la dioctylamine (4,82g, 2.10⁻²M) et la solution de formaldéhyde 37% (1,67mL, >210⁻²M) sont ajoutée à la 8-hydroxyquinoléine (2,9g, 2.10⁻²M) dans 40mL d'éthanol. De l'acide chlorhydrique concentré (1,3mL) est ensuite ajouté au mélange réactionnel, puis est agité et porté à reflux à 60 °C pendant 6 heures. Après refroidissement, un précipité est obtenu, puis lavé par le diéthyléther (25mL) .Un produit solide jaune est obtenu de masse 4,61g (58%).



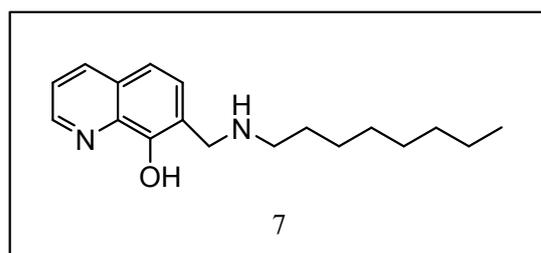
Rdt : 58%
Aspect Solide jaune
T_f : 252°C
Mm : C₂₆H₄₂N₂O :398.33g

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.75-0.90 (m, $2 \times 3\text{H}$, CH_3), 1.10-1.40 (m, $2 \times 10\text{H}$, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.86-1.90 (m, $2 \times 2\text{H}$, NCH_2CH_2), 2.87-2.89 (m, $2 \times 2\text{H}$, NCH_2), 4.48 (s, 2H , $\text{NCH}_2\text{Ar}_{\text{o or p}}$), 4.56 (s, 2H , $\text{NCH}_2\text{Ar}_{\text{o or p}}$), 7.10-7.60 (m, $2 \times 3\text{H}$, $\text{ArH}_{\text{o,p}}$), 8.02-8.18 (m, $2 \times \text{H}$, $\text{ArH}_{\text{o,p}}$), 8.66-8.80 (m, $2 \times \text{H}$, $\text{HAr}_{\text{o,p}}$). (^{13}C (CDCl_3)) δ (ppm)=14.10, 15.32, 22.79, 26.91, 29.13, 31.68, 47.81, 50.50, 52.16, 150.98, 148.55, 138.02, 136.27, 128.45, 127.18, 121.39, 122.92, 118.81. IR (cm^{-1}): 3359, 2923, 1504, 1464, 1374. SM (m/z): 399 (30 M+H), 242 (100), 158 (30). ESI-HRMS calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}$ 399.3375, trouvé 399.336. Rapport 60/40.

II-2 Synthèse à partir d'amine primaire

Synthèse du 7-(octylamino) méthyl) quinolin-8-ol (7)

De l'octylamine (1,65mL, 10 mmoles) est ajouté à une solution de formaldéhyde (1,7mL), le mélange est agité pendant 30 minutes. A ce mélange est ajouté de la 8- hydroxyquinoléine (1,45, 10mmol) dans l'éthanol (17mL). Le tout est agité et porté à reflux pendant 1 heure, Après évaporation, un produit liquide visqueux jaune de masse 2,8g (98%) est obtenu.



Rdt :98%
Aspect Liquide visqueux
Mm ; $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}$: 286g

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) = 0.84-0.87 (m, 3H , CH_2CH_3), 1.17-1.24 (m, $5 \times 2\text{H}$, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.57-1.63 (m, 2H , NCH_2CH_2), 2.80-2.83 (m, 2H , NCH_2CH_2), 4.15 (s, 2H , ArCH_2N), 7.14 (d, 1H , $J=8.4\text{Hz}$, H_6), 7.31 (d, 1H , $J=8.4\text{Hz}$, H_5), 7.38 (dd, 1H , $J=4.2\text{Hz}$ et $J=8.4\text{Hz}$, H_3), 8.07 (dd, 1H , $J=1.6\text{Hz}$ et $J=8.4\text{Hz}$, H_4) 8.89 (dd, 1H , $J=1.6\text{Hz}$ et $J=4.2\text{Hz}$, H_2), RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 149.6, 149.3, 139.3, 135.8, 128.0, 126.1, 121.1, 118.7, 118.1, 51.7, 50.5, 31.7, 29.4, 28.1, , 27.1 , 22.5, 14.0. IR: 2923, 2852, 1501, 1463, 1371, 912, 826, 792, 659. SM: (m/z) %: 287,31(M+H) $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (286). HRMS (ES-QTOF) calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}$ (287.2123) trouvé 287.2135.

III La catalyse par la polyéthylèneimine

III -1 Système catalytique PEI/Cuivre

III -1 -1 Application à l'oxydation de dérivés phénoliques

Introduction

L'oxydation catalytique de dérivés phénoliques [4,5] par des catalyseurs constitués de la polyéthylèneimine (Lupasol WF) et d'ions cuivriques et d'ions cuivreux est réalisée à la température ambiante.

III-1- 1-1 Préparation des catalyseurs

430 mg de la polyéthylèneimine sont dissous dans 100mL d'éthanol. Une solution incolore est obtenue, suivi par l'ajout de 494mg de chlorure cuivreux. La solution vire immédiatement au bleu (complexation). Avec la même quantité de polyéthylèneimine dissoute dans 100mL d'éthanol est ajouté 672mg de chlorure cuivrique (5mmol). La solution obtenue est verte (complexation). Les mélanges sont agités durant plusieurs jours à la température ambiante.

III-1-1-2 Procédé d'oxydation

Le réactif phénolique de masse m est dissout dans 20 mL d'éthanol auquel on ajoute 2mL de catalyseur. La solution change de couleur, elle est agitée durant une semaine à la température ambiante. Le solvant est alors évaporé sous vide. Le produit ainsi obtenu est lavé par une dissolution de HCl 10%, puis analysé.

A -Oxydation en présence du catalyseur PEI / Cu⁺

Les observations sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5: Aspect des mélanges réactionnels avant et après ajout du catalyseur PEI / Cu⁺

Réactifs dans 20 mL d'éthanol	Ion cuivreux (Cu ⁺ + PEI) (2mL)	
	Aspect avant l'ajout du catalyseur	Aspect après l'ajout du catalyseur
Hydroquinone A(1 mmole, 110mg)	Solution Homogène et incolore	Verte puis grenat
2 Naphtol B (1 mmole, 144mg)	Solution Homogène et incolore	Bleu puis vert bleu
Pyrogallol C (1 mmole, 126mg)	Solution Homogène et incolore	Vert clair puis grenat foncé

Remarque: qualitativement, le changement de couleur nous indique qu'il y a bien eu oxydation.

B-Oxydation en présence du catalyseur PEI / Cu²⁺

On utilise les mêmes réactifs et le même mode opératoire décrit précédemment. Le tableau 6 suivant résume les différentes observations.

Tableau 6: Aspect des mélanges réactionnels avant et après ajout du catalyseur PEI / Cu²⁺

Reactifs Dans 20 mL d'éthanol	Ion cuivrique (Cu ²⁺ + PEI) (2mL)	
	Aspect avant l'ajout du catalyseur	Aspect après l'ajout du catalyseur
Hydroquinone A (1mmole, 110mg)	Solution Homogène et incolore	Vert clair puis vert olive
2 Naphtol B (1 mmole, 144mg)	Solution Homogène et incolore	Vert foncé
Pyrogallol C (1 mmole, 126mg)	Solution Homogène et incolore	Marron puis précité grenat

1. Oxydation de 2-Naphtol

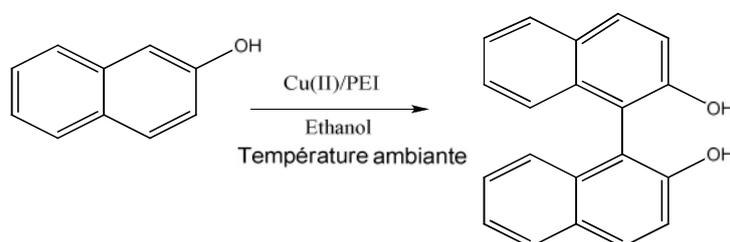


Schéma 16. Synthèse du binaphtol [6-9].

L'oxydation de 2-Naphtol en binaphtol se fait selon le même mode opératoire précédemment décrit. Le temps d'oxydation est de 24 heures. Un produit solide de couleur vert-bleuté est obtenu avec un rendement de 77%. La température de fusion est de 98-102 °C.

RMN¹H (DMSO)(δ ppm): 7.06(d, 2H, J=2.4Hz, HAr), 7.24(t, 2H, J=1.04Hz, HAr), 7.34(d,1H, J=3.9Hz, HAr), 7.39(d,2H, J=1.12Hz, HAr), 7.73(m, 2H, HAr). RMN¹³C (DMSO)(δ ppm): 118.99, 123.01, 126.36, 126.48, 127.92, 129.67, 155.66. SM: (m/z) 145.132, 282.3848. IR (v cm⁻¹):1583, 767, 3270, 1405.

2. L'oxydation du pyrogallol

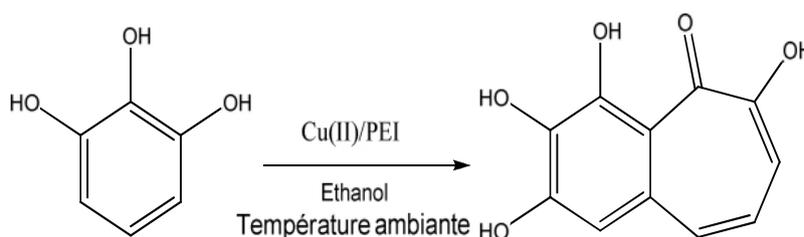


Schéma 17. Synthèse du (6E,8Z)-2,3,4,6-tétrahydroxy-5H-benzo [7] annulen-5-one (purpurogallin)[10]

L'oxydation du pyrogallol se fait selon le mode opératoire général précédemment décrit. Le temps d'oxydation est de 24 heures.

Produit solide de couleur grenat obtenu avec un rendement de 66%. La température de fusion est de 120-122°C.

RMN¹H (CDCl₃), δ(ppm): 6,17(s, 1H, HAr), 6,30(d, 1H, J=8.2Hz, Hcycl.), 6,59(d, 1H, J=6.2Hz, Hcycl.), 6.85(s, 1H). IR (ν cm⁻¹): 1705, 1602, 1476, 1188. SM:(m/z):221(M⁺), masse moléculaire 220g/mol, C₁₁H₈O₅.

3. L'oxydation de l'hydroquinone

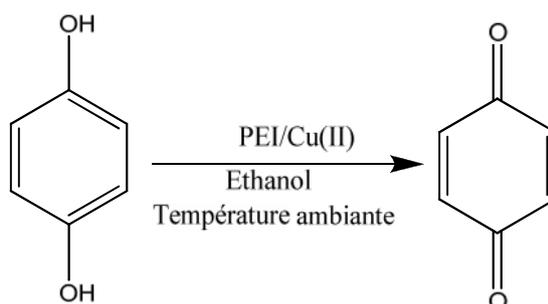


Schéma 18 : Synthèse du p-Benzoquinone [11 ,12].

L'oxydation de l'hydroquinone en p-benzoquinone se fait selon le mode opératoire général. Le temps d'oxydation est de 24 heures.

Un produit solide vert olive est obtenu, avec un rendement de 85%. La température de fusion est de 164°C.

RMN ¹H (DMSO), δ(ppm)):6.8(s, 4H), IR (ν cm⁻¹) 1870, 1588, 1077.

4. Oxydation du 2,6diméthoxyphenol

Au 2,6 diméthoxyphenol (1mmol, 154mg) dissout dans l'éthanol (20 mL) est ajouté un volume de 1mL de catalyseur. Le mélange est soumis à une agitation magnétique et laissé à la température ambiante pendant une semaine.

Le couplage oxydative du 2,6 diméthoxyphénol a duré une semaine. Un produit marron est obtenu après centrifugation, avec un rendement 52%. La réaction d'oxydation est la suivante:

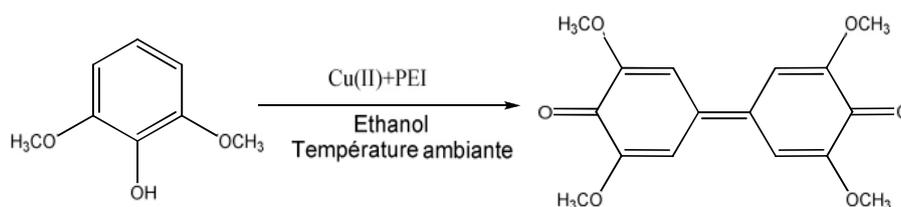


Schéma 19: Synthèse du 4-(3,5diméthoxy-4-oxocyclohexa-2,5-dienylidène)-2,6-diméthoxycyclohexa-2,5-dienone (G) [13,14]

RMN¹H ((CDCl₃), δ(ppm)) : 6,90(s ,4H) , δ 3.96(s ,12 H). IR (v cm⁻¹): 1626, 1557,1440, 1267, 844. MS:(m/z) =305(M⁺). C₁₆H₁₆O₆(304g/mol).

5– Oxydation du p -crésol (Synthèse de la cétone de Pummerer)

La réaction d'oxydation du p -crésol est donnée selon le schéma suivant:

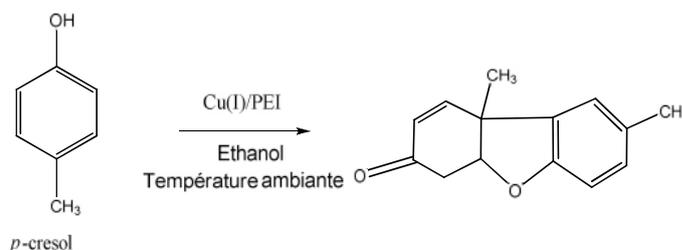


Schéma 20: Synthèse de la cétone de Pummerer [15]

A une solution de p-crésol (206mg, 2mmol) dans 20 mL d'éthanol est ajouté un volume de 1mL du catalyseur Cu(I)/PEI. Le mélange est soumis à une agitation magnétique à la température ambiante durant une semaine.

Après évaporation sous vide un produit liquide de couleur bleu est obtenu avec un rendement 25%.

RMN ¹H ((CDCl₃), δ(ppm)):δ1,54(s, 1H, CH₃), 2,14(s, 3H, CH₃), 4,19(d, H, J=11.2Hz, CH₂CH₂), 4,30(d, 1H, J= 11.2Hz, CH₂O), 4,84(s, 1H, CHO), 6,69(d, H, J=8Hz, HCycl), 6,71(d, H, J=8.4Hz, HAr), 6,99(m, H, HAr), 7,015(m, 1H, HAr), 7,23(s,1H, HCycl) RMN¹³C ((CDCl₃), δ(ppm)) : 20,59, 31,76, 40,1, 46, 77,47, 115,21, 124, 125, 129,98, 130, 153,50, 157,9, 207,31 IR (v cm⁻¹):1667, 1598, 1489, 1357, 1211, 1103, 810. SM: (m/z):215(M⁺), C₁₄H₁₄O₂(214g/mol).

6-Oxydation catalytique d'autres dérivés de phénol

Nous avons poursuivi les testes d'oxydations catalytiques pour d'autres dérivés de phénols. Les résultats sont résumés dans le tableau 7 suivant:

Tableau 7: Aspect du mélange réactionnel en présence des catalyseurs

Réactifs	Cu(I)/PEI	Cu(II)/PEI
4-propylphénol (J) (m=136mg, 1mmol)	Vert bleu	Vert bleu trouble
4éthylphénol(N) (m= 122mg, 1mmol)	Bleu clair	Vert clair
le 2 ,6 diméthylphénol (M) (m=122mg, 1mmol)	Vert bleu clair	Vert bouteille
2 , 6- di -tert -butylphenol (I) (m= 206 mg, 1mmol)	Vert bleu foncé	Vert bouteille trouble

Le changement de couleur et ou de l'aspect du mélange montre l'oxydation de chaque dérivé en présence d'ions cuivreux et cuivriques complexés par le PEI et cela après deux semaines et 2 jours de réactions. Après évaporation totale du solvant, il y a formation de solide de couleur noir (pour les produits issus de M et I) et de liquide de couleur vert très foncé issue de N et J. La chromatographie sous couche mince effectuée sur les produits d'oxydation, issues des échantillons (M, N, I et J) révèle la formation des produits.

L'extraction des produits est réalisée par le dichlorométhane et une solution d'acide chlorhydrique à 10%. La phase organique colorée est séchée sur le sulfate de magnésium, filtrée et évaporée. Les produits obtenus sont réparties comme suit :

Les solides de couleur marron obtenues lors de l'oxydation du Met I.

Des produits liquides de couleur vert et d'odeur piquante sont obtenus lors de l'oxydation de N et J.

6.1. Oxydation du 2,6 diméthylphénol

En ce qui concerne le produit obtenu par oxydation du 2,6 diméthylphénol M, c'est le 3,3',5,5'-Tétraméthyl-4,4'-diphenoquinone qui est obtenu selon la réaction:

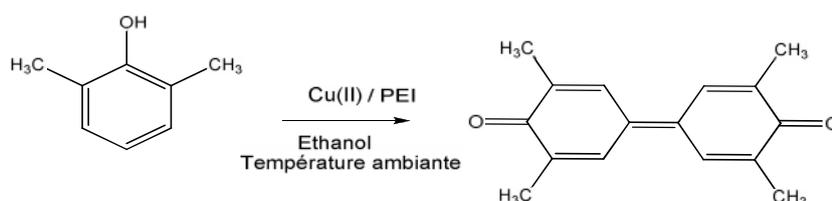


Schéma 21 : Synthèse 3,3',5,5'-Tétraméthyl-4,4'-diphenoquinone [13]

Le produit (M) est un solide rouge brique, de rendement 88% et de température de fusion 194°C.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 6,49(s, 4H, HAr), δ 1,56(s 12 H, CH_3). IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 1652, 1594, 1424, 1304, 1183, 958. Masse molaire (240,3g/mol) $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

6.2. Oxydation du 2,6-di-tert-butylphénol

Le produit obtenu par oxydation catalytique du 2,6-di-tert-butylphénol (I) est le 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-diphényldiphenoquinone) obtenu par la réaction:

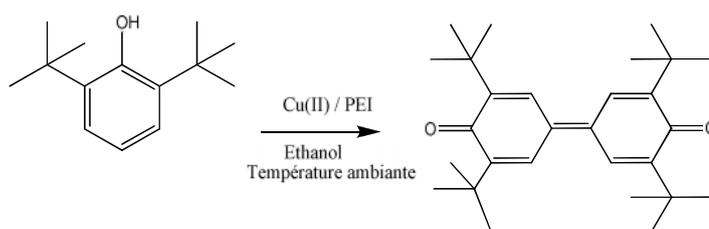


Schéma 22: Synthèse 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-diphényldiphenoloquinone (I) [13]

Le produit est un solide brique rouge de masse 0,31g (rendement 35%) et la température de fusion 255°C.

RMN ^1H ((CDCl_3), δ (ppm)): δ 6.84 (s, 4H, HAr), δ 1.16 (s, 36 H, CH_3). IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 1710, 1639, 1456, 1040, 1089, 932. SM : (m/z) 409(M^+), $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (408g/mol).

6.3. Oxydation du 4-propylphénol

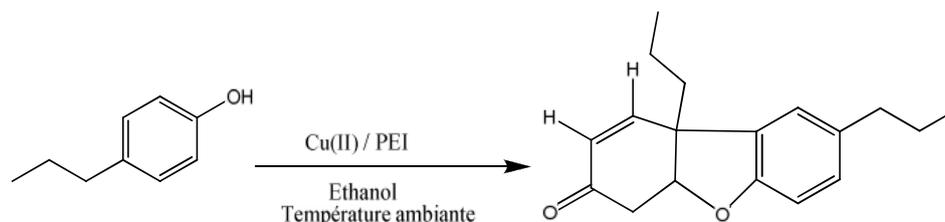


Schéma 23: Synthèse de 8,9b-dipropyl-4,4a-dihydrodibenzo[b,d]furan-3(9bH)-one (J)

Produit obtenu par oxydation catalytique du 4-propylphénol(J), c'est le 8,9b-dipropyl-4,4a-dihydrodibenzo[b,d]furan-3(9bH)-one (J).

Le produit est d'aspect liquide et de couleur verte avec un rendement 34% et dont les caractérisations sont :

RMN ^1H ((CDCl_3), δ (ppm)): δ 0,98(m,6H), 1,26(m,2H), 1,65(m,2H), 1,34(m,2H), 2,50, 2,52(dd,2H), 2,54(m,2H), 4,23, 4,20(t, 2H), 6,67(d,1H), 7,06(d,1H), 7,55(dd, H), 7,70(dd, 1H), 7,73(dd, 1H,). IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 1710 , 1612, 1512 , 1445, 1035 , 953.

6.4. Oxydation du 4-éthylphénol

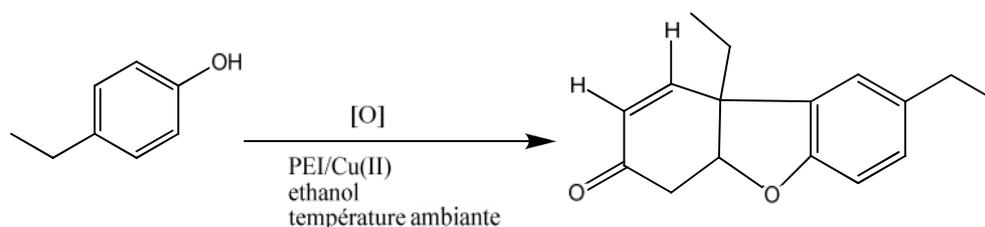


Schéma 24: Synthèse 8,9b-diéthyl-4,4a-dihydrodibenzo[b,d]furan-3(9bH)-one(N)

Produit obtenu par oxydation catalytique du 4-éthylphénol (N). C'est le 8,9b-diethyl-4,4a-dihydrodibenzo[b,d]furan-3(9bH)-one(N).

D'après les résultats de la spectroscopie IRTF des produits d'oxydation du 4-éthylphénol en présence des ions cuivriques et cuivreux supportés par le PEI, soient (N1 et N2), on obtient les mêmes spectres, il s'agit donc du même produit d'aspect liquide et de couleur verte, dont les caractéristiques sont: IR (ν cm^{-1}):1667, 1447, 1217, 1048, 881, 729.

III-1-2 Couplage Glaser

Introduction

Nous nous sommes intéressés à l'application du catalyseur à base d'ions cuivreux et la polyéthylénimine pour effectuer des réactions de couplage de Glaser des composés d'alcynes terminaux et alcools acétyléniques [16-19].

III-1-2-1 Couplage oxydatif de 1-éthynylcyclohexanol

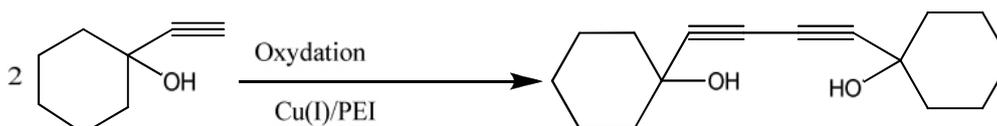


Schéma 25. Couplage oxydatif du 1-éthynylcyclohexanol

1.24g de l'éthynylcyclohexanol est ajouté au mélange PEI (0.1g) et Cu (I) 0.012g présents dans l'éthanol. Le mélange réactionnel est porté sous barbotage d'oxygène à la température ambiante. Au bout de 3heures de réaction le mélange réactionnel de couleur bleu foncé est évaporé. Le produit ainsi obtenu est lavé par l'acide chlorhydrique dilué, puis par l'éther. La phase étherée est lavée par le carbonate de sodium, séché sur le sulfate de magnésium et évaporée. Un liquide jaune huileux est obtenu de masse 0.5g (Rdt 40 %), le produit attendu est le 1,4 -Bis (1-hydroxycyclohexyl) buta-1,3-diyne) qui devrait être un solide blanc de température de fusion 173 -175 °C où les caractéristiques spectroscopiques sont les suivantes:

RMN ^1H (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) : 1 .95- 1,91(m, 4H), 1,82 (s, 2H)1,71(t, J= 8 .0 Hz ,4 H) ,1,63 -1,53 (m, 8H) ,1,26-1,20 (m, 4H) ;RMN ^{13}C (100 MHz CDCl_3) : δ 83, 69, 68,39,25, 23 . MS m/z (%) (246 M^+), 210 (100) [17].

III 1-2- 2 Couplage oxydatif des alcools acétyléniques

Toujours dans le but de tester la polyéthylénimine comme agent complexant d'ion cuivreux dans la réaction de Glaser, nous avons continué nos tests de couplage oxydatifs de quelques alcools acétyléniques en suivant le mode opératoire issu de la référence [16].

a) Oxydation du méthyl-2 butyn-3 ol-2

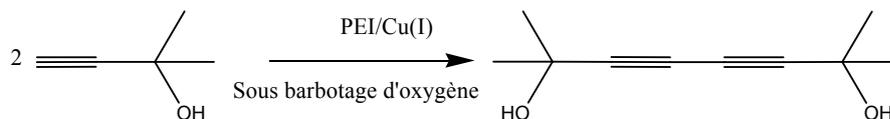


Schéma 26. Couplage oxydatif du méthyl-2 butyn-3 ol-2 (Synthèse du diol le 2,7-diméthyl octa-3,5-diyne-2,7-diol)

0,87mL de méthyl-2 butyn-3 ol-2 (10^{-2} mol) est ajouté au mélange de la polyéthylèneimine ($0,25 \cdot 10^{-3}$ mol) et de sel cuivreux ($0,012 \cdot 10^{-2}$ mol) dans l'éthanol (40 mL). Le mélange réactionnel est agité sous barbotage d'oxygène à la température de 35°C . La solution obtenue est homogène et coloré en bleu clair (complexation). Au bout d'1h 45mn, la couleur du mélange réactionnel devient plus foncé (bleu). Après évaporation totale du solvant, un produit liquide dense bleu (le diol) est obtenu avec un rendement de 40%. Le produit ainsi obtenu est lavé par l'acide chlorhydrique 5%, puis par l'éther, ensuite la phase étherée est lavée par une solution de carbonate de sodium, et séchée par sulfate de magnésium; une très faible quantité de produit est obtenue.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1,44 (s, 12 H , CH_3).

Le produit obtenu est le 2,7-Diméthyl octa-3,5-diyne -2,7-diol, est un solide blanc dont les caractéristiques sont: Cristaux blancs, T_f 131°C . Lit(131 - 133°C) [18];

RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1,89 (s, 2H, OH), 1,53(s, 12H, CH_3), ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3) δ (ppm): 84,0, 66,3, 65,6, 31,0.

b) Oxydation de propaglylique

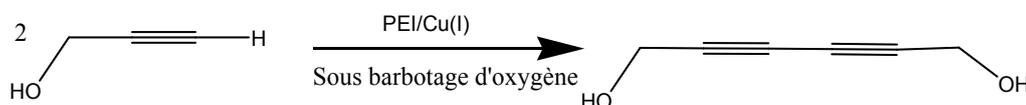


Schéma 27. Couplage oxydatif du propaglylique (synthèse de 2,4-hexadiyne-1,6-diol).

0,57mL de l'alcool acétylénique (10^{-2} mol) est ajouté au mélange de la polyéthylèneimine (0,16g, $0,25 \cdot 10^{-2}$ mol) et sel cuivreux ($0,012 \cdot 10^{-2}$ mol) dans l'éthanol (40mL), le mélange réactionnel est porté sous agitation et sous barbotage d'oxygène à la température 35°C . La solution obtenue est homogène et colorée en vert bleu (complexation). Au bout d'une heure la couleur du mélange réactionnel devient plus foncée. Après évaporation totale du solvant, le résidu s'est

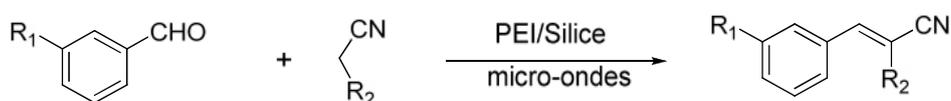
polymérisé et devient (gélatineux), de couleur bleu vert (le diol) et est obtenu avec un rendement de 60%.

III-2 Système catalytique PEI /silice

III-2 -1 Application du système catalytique PEI /silice dans les réactions de Knoevenagel

Introduction

Cette partie présente l'application de la polyéthylèneimine (Lupasol SK) modifiée par la silice comme système catalytique dans les réactions de Knoevenagel avec différents aldéhydes sans solvant et sous irradiation micro-onde. La réaction de condensation Knoevenagel est donnée selon le schéma suivant:



Où R_1 représente le groupement piperonal, chlorure, methyl, methoxy, nitro, et R_2 représente le groupement méthylène active phényle, CN, et COOEt.

Schéma 28 : Schéma représentatif de la réaction de Knoevenagel

III-2 -1 -1 Préparation du catalyseur

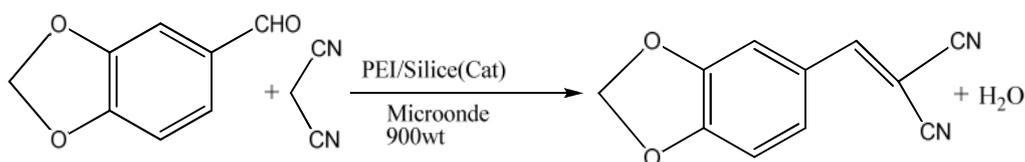
4,2g de la polyéthylèneimine est dissoute dans 40mL d'éthanol. 20g de silice est ajoutée. Le mélange ainsi obtenu avec un rapport de 1/5 (PEI/Silice), puis est évaporé sous vide. Obtention d'un mélange PEI- silice sous forme de poudre.

III-2 -1 -2 Procédé de synthèse

(5 mmol) du réactif R_2CH_2CN est ajouté à $0,5 \cdot 10^{-2}$ moles d'aldéhyde. Le catalyseur (3g) est ajouté ensuite au mélange. Le mélange réactionnel est irradié dans un microonde classique à une puissance 900 W jusqu'à sa coloration en jaune. Le produit est extrait par le dichlorométhane (ou acétonitrile) filtré sous vide puis évaporé. Un solide jaune est obtenu, caractérisé par la spectroscopie RMN 1H , ^{13}C et IR.

a/ Réaction de Knoevenagel des aldéhydes avec le catalyseur PEI/SILICE et la malononitrile

a.1.) Synthèse de 2-(benzo(d)[1,3]dioxol-5-ylméthylène)malononitrile.



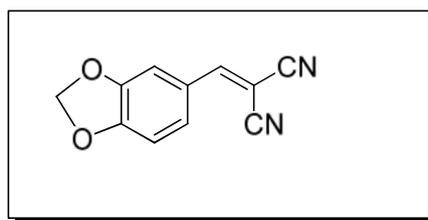


Schéma 29. Schéma de réaction de condensation de l'héliotropine par la malononitrile

Produit: solide jaune, rdt 65% ; formule brute $C_{11}H_6N_2O_2$, masse molaire 198.18 g/mol, température de fusion $198^{\circ}C$.

RMN 1H ($CDCl_3$), δ (ppm): 7.6 (d, $J=1.9$ Hz, 1H, ArH), 7.59 (s, 1H, HC=C), 7.32 (dd, $J=1.9$ Hz, $J=8.2$ Hz, 1H, ArH), 6.94 (d, $J=8.2$ Hz, 1H, ArH), 6.13 (s, 2H, OCH_2O), ^{13}C ($CDCl_3$) 158.7, 149.0, 130.1, 125.6, 114.3, 113.1, 109.2, 108.3, 102.7, 68.4, IR (ν cm^{-1}): 2961, 2223, 1684, 1567, 1492, 1446, 1257, 1096, 1030, 924, 850, 813, ESI-HRMS: masse calculé pour $C_{11}H_6N_2O_2Na$: 221.0327; masse trouvé: 221.0335

a.2/ Synthèse du 2-(4-chlorobenzylidène) malononitrile

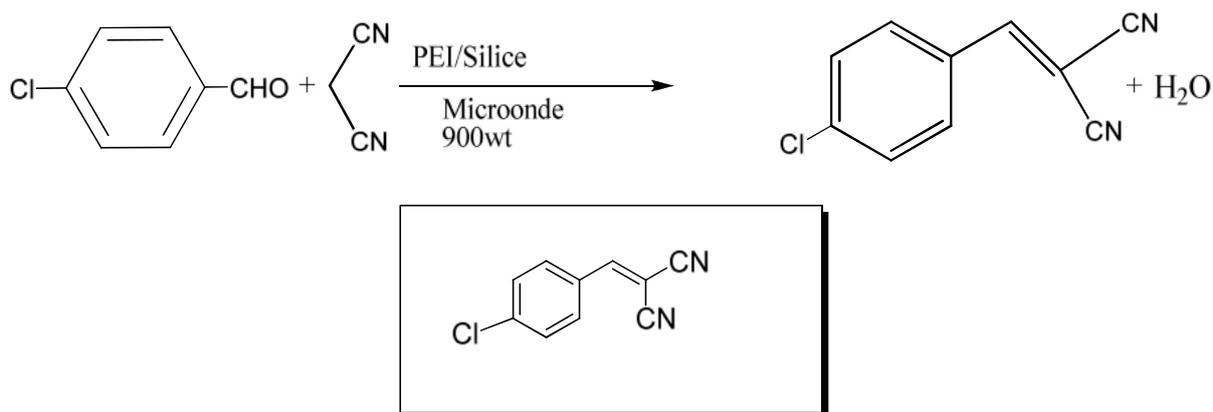
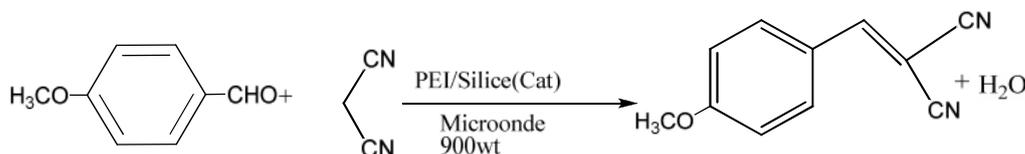


Schéma 30. Schéma de réaction de condensation du chlorobenzaldéhyde par la malononitrile

Produit solide crémé, rdt 47% Formule brute: $C_{10}H_5ClN_2$, masse molaire 188,01g/mol, température de fusion $161^{\circ}C$, lit. (161-162) [21, 22].

RMN 1H ($CDCl_3$) δ (ppm): 7,52(d, 4H, $J=1,8$ Hz HAr), 7,86(s, H, CH=), ^{13}C : δ (ppm): 83,42, 113,44, 129,28, 130,109, 131,85, 141,15, 158,26; IR (ν cm^{-1}) : 3040, 2226, 1582, 1487, 1094, 827.

a.3/ Synthèse du 2-(4-méthoxybenzalidène) malononitrile



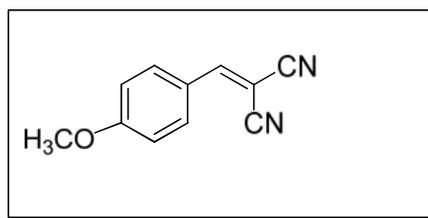


Schéma 31. Schéma de réaction de condensation du methoxybenzaldehyde par la malononitrile

Produit solide jaune, rdt 71 % Formule brute : $C_{11}H_8N_2O$, masse molaire 184,06g/mol, température de fusion 110 °C, lit. (114-115°C) [23]. RMN 1H ($CDCl_3$) δ (ppm) : 7.91 (dd, $J=3.0$ Hz, $J=10.0$ Hz, 2H, ArH), 7.65 (s, 1H, HC=C), 7.01(dd, $J=3.0$ Hz, $J=10.0$ Hz, 2H, ArH), 3.91 (s, 3H, OCH_3), $^{13}C(CDCl_3)$ 164,9, 158,9, 133,5 , 124,1, 115,2 , 113,4, 78,6, 55,9, IR: 2938, 2220, 1602, 1557, 1509, 1253, 1176, 1019, 831 , ESI-HRMS: masse calculé pour $C_{11}H_8N_2ONa$: 207.0534; masse trouvé : 207.0544.

a.4/ Synthèse du 2-(4-méthylbenzylidene) malononitrile

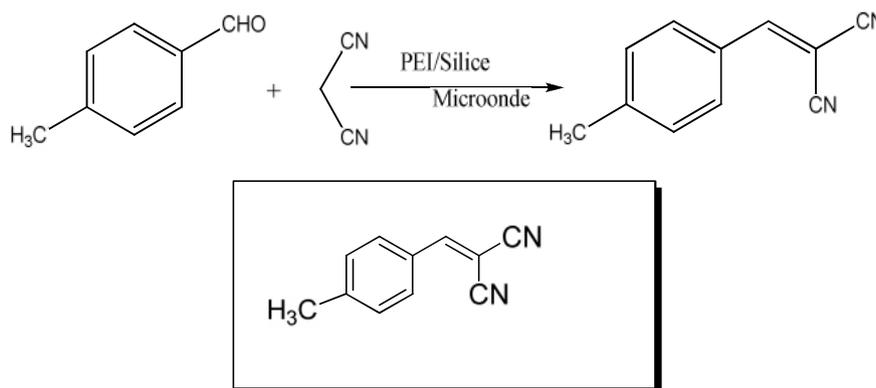


Schéma 32. Schéma de réaction de condensation du méthylbenzaldehyde par la malononitrile

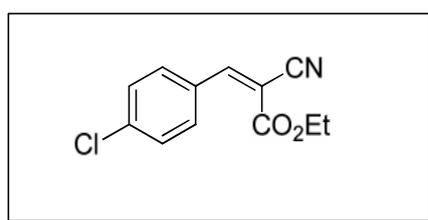
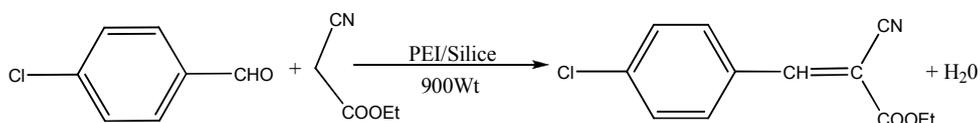
Formule brute : $C_{13}H_{13}NO_2$, masse molaire 215,09g/mol, température de fusion 95°C, lit.(93-95°C) [21, 23]. RMN 1H ($CDCl_3$) δ (ppm) :2,51(d, 3H, $J=3,23$ Hz, CH_3), 7,40(d, 4H, $J=8$ Hz, HAr), 7,77(s,H ,CH=) , $^{13}C(CDCl_3)$: δ (ppm):22,03, 83,24, 114,25, 128,49, 130,40 , 134,146,39, 159,77, IR(v,cm^{-1}), 3035,71, 2223, , 1604, 1510, 1372,88, 1167.

b/ Réaction de Knoevenagel avec le catalyseur PEI/SILICE et le Cyanoacétate d'éthyle

Nous avons suivi le même mode opératoire décrit précédemment, pour effectuer d'autres réactions de condensations avec d'autres aldéhydes .Le tableau (8) suivant donne le temps de réaction, la coloration des produits et le rendement.

Tableau8: Résultats du réactif cyanoacétate d'éthyle et d'aldéhydes

Réactif / la cyanoacétate d'éthyle	Aspect du produit	Temps de réaction aux micro-ondes (900W)	Rendement
para chlorobenzaldehyde (0.70g)	Solide de couleur crémé (m=0,72g)	6 minutes	60,5%
para nitrobenzaldehyde 0.75g	Solide jaune m=0,83g	6 minutes	67,47%
Méthoxybenzaldehyde 0.60mL	Liquide orange se cristallisé à T.amb m=0 ,90g	25 minutes	77,92%

b.1/ Synthèse du -(Z) d'éthyle 3-4-(4-chloro phényl) – 2- cyanoacrylate**Schéma 33.** Schéma de réaction de condensation du chlorobenzaldéhyde par cyanoacétate d'éthyle

Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$, masse molaire 235,04 g/mol, température de fusion 92°C, lit.(89-90°C) [20 ,23].

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) :1,20(s,3H, CH_3), 3,94(s, 2H, CH_2O), 7.33(d, 2H , J= 8.1Hz, 2HAr), 7 ,49(d, 4H, J= 8.2Hz , 2HAr), 8,21(s ,H, CH=) ^{13}C :14 ,16, 62,90, 103,25, 115,28,

129,70, 132,22, 139,62, 153,41, 162,26. IR : (ν cm^{-1}) 3036,2223, 1446-1610, 1564,37 ,1491, 1309-1364, 1721,93, 1019-1197.

b.2/ Synthèse du (Z)d'éthyl 2-cyano-3-(4-nitrophényl) acrylate:

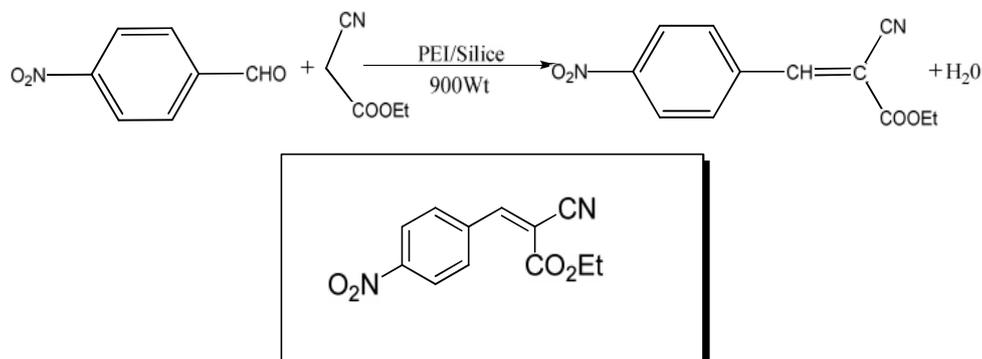


Schéma 34. Schéma de réaction de condensation du nitrobenzaldéhyde par le cyanoacétate d'éthyle

Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$, masse molaire 246,06 g/mol, température de fusion 168°C, lit. (168-170°C) [20 ,23].

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,36(t, 3H, $J=7\text{Hz}$, CH_2CH_3), 4,45(q, 2 H , $j=7\text{Hz}$, CH_2), 8 ,31(s, H, CH=), 8 ,16(d, 2H, $J=8,3\text{Hz}$, HAr), 8,12(d, 2H, $J=8.5\text{Hz}$, HAr); ^{13}C (CDCl_3) : 14,12, 63,37, 107, 41, 114, 54, 124, 34, 131, 52, 136,92, 149, 75, 151, 73, 161, 42. IR :(νcm^{-1}): 3096, 2226, 1718, 1615, 1591, 1470, 1363 , 1199 .

b.3/ Synthèse du (Z) d'éthyl2-cyano-3-(4-méthoxyphényl) acrylate:

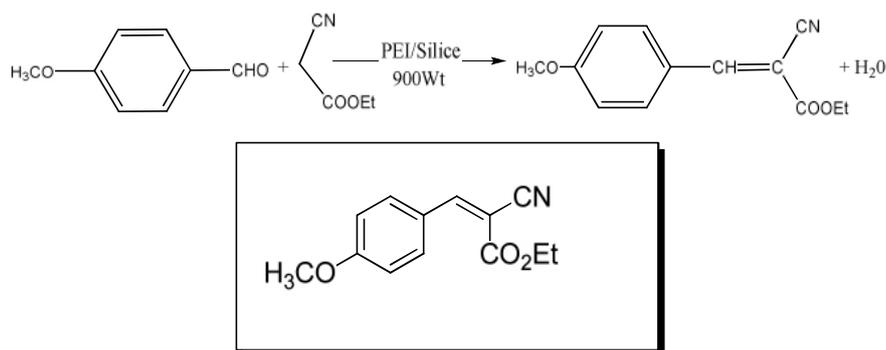


Schéma 35. Schéma de réaction de condensation du méthoxybenzaldéhyde par le cyanoacétate d'éthyle

Produit solide jaune, rdt: 78%, formule brute : $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$, masse molaire 231,09 g/mol, température de fusion 78 °C, lit. (80-81°C)[20]. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1.39 (t, $J= 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 4.36 (q, $J= 7.1$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 7.00-6.97 (m, 2H, ArH), 8.02-7.93 (m, 2H, ArH)8.17 (s, 1H, HC=C), ^{13}C (CDCl_3) 163.8, 163.2, 154.5, 133.7, 124.4, 116.3, 114.8, 99.4, 62.5, 55.6, 14.3,IR(νcm^{-1}): 2992, 2215, 1713, 1583, 1559, 1481,

1256, 1208, 1175, 1017, 836,ESI-HRMS: masse calculé pour $C_{13}H_{13}NO_3Na$: 254.0793; masse trouvé: 254.0802.

b.4/ Synthèse du (Z) d'éthyl 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-2-cyanoacrylate:

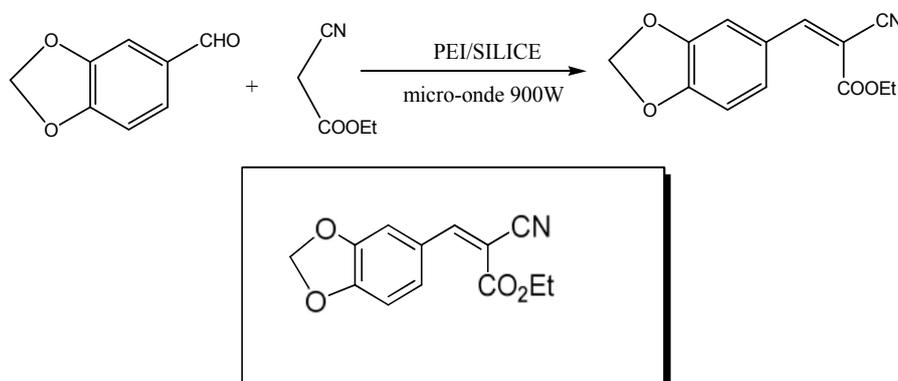


Schéma 36. Schéma de réaction de condensation du piperonal par le cyanoacétate d'éthyle

Produit solide jaune, rdt 70%, température de fusion $104^{\circ}C$, formule brute $C_{13}H_{13}NO_4$, masse molaire 247g/mol.

1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1.39(t, 3H, $J=7.1$ Hz, OCH_2CH_3) 4.36 (q, 2H, $J=7.1$ Hz, OCH_2CH_3) 6.09 (s, 2H, OCH₂O) 6.90 (d, 1H, $J=8.1$ Hz, ArH), 7.40 (dd, 1H, $J=1.7$ Hz, $J=8.1$ Hz, ArH), 7.71 (d, $J=1.7$ Hz, 1H, ArH), 8.11 (s, 1H, HC=C), ^{13}C ($CDCl_3$): 190,4, 163,0, 154,4, 152,3, 148,7, 129,8, 126,0, 116,0, 109,0, 108,9, 102,3, 62,6, 14,2, IR(cm^{-1}): 2923, 2218, 1723, 1685, 1581, 1501, 1442, 1237, 1032, 924, 819 ESI-HRMS: masse calculé pour $C_{13}H_{12}NO_4 [M+H]^+$: 246.0766; masse trouvé: 246.0770.

b.5/ Synthèse du (Z) d'ethyl2-cyano-3p-tolycrylate

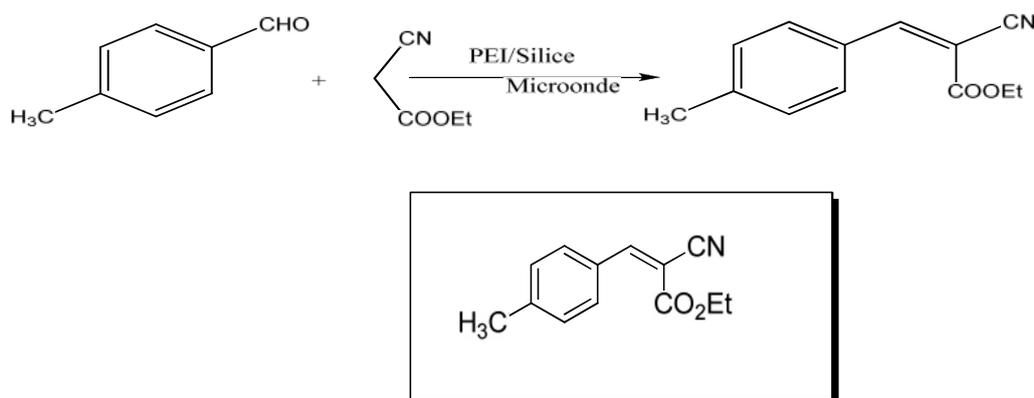


Schéma 37. Schéma de réaction de condensation du méthylbenzaldéhyde par le cyanoacétate d'éthyle

Formule brute : $C_{13}H_{13}NO_2$, masse molaire 215,09 g/mol, température de fusion $92^{\circ}C$, lit.(90- $92^{\circ}C$)[23].RMN 1H ($CDCl_3$) δ (ppm): 1,40(t, 3H, $J=8Hz$, CH_2CH_3), 2,46(s, 3H, CH_3), 4,41(q, 2H, $J=7,08$, CH_2CH_3), 7,92(d,4H, $J=8,24Hz$, HAr), 8, 22(s, H, CH=). ^{13}C ($CDCl_3$):

14, 35, 22,04, 62,90, 101,76, 115,95, 126,88, 130,76, 144,82, 155,17, 162,94 ; IR : (ν cm^{-1}), 2940,2216, 1722, 1565, 1463, 1366, 1017.

III-2 -2 Application du système catalytique PEI /silice dans les Réactions de Michael

Introduction

Nous avons de même utilisé de la polyéthylénimine (Lupasol SK) supportée sur la silice dans les réactions Michael avec différents acrylate sans solvant et sous irradiation micro-onde. Nous nous proposons d'examiner l'effet de l'activation catalytique de la polyéthylénimine supportée par la silice dans les réactions de Michael.

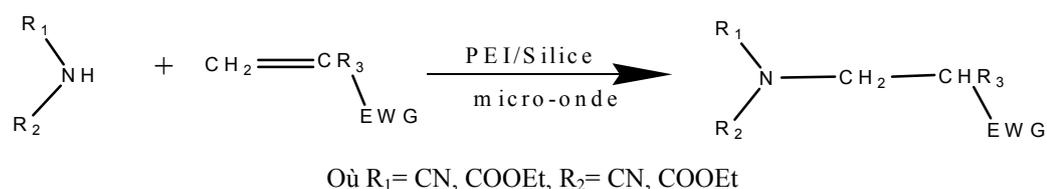


Schéma 38. Réaction de Michael

III-2 -2-1 Procédé de synthèse

Le catalyseur PEI/Silice (3g) est ajouté au mélange de l'éthylcinnamate (0.84mL, $0.5 \cdot 10^{-2}$ mol) et de la malononitrile (0.33g, $0.5 \cdot 10^{-2}$ mol), le mélange réactionnel est irradié dans un micro-onde classique pendant un temps correspond au changement de sa couleur. Ensuite traité par le dichlorométhane et suivit d'une évaporation sous vide, le produit ainsi obtenu est un liquide de couleur orange.

Remarque

Le même mode opératoire est réalisé dans le cas des réactifs diéthylmalonate (0.75mL), et d'éthylcyanomalonate (0.53mL).

Le tableau 9 suivant nous montre le temps de réaction et l'aspect de chaque produit obtenu à partir de l'éthylcinnamate.

Tableau9: Réaction de Michael avec le réactif l'éthylcinnamate

Réactif A	Temps (min)	Aspect de produit
	3	Marron clair
	15	Marron clair
	36	Jaune clair

Les réactions de Michael que nous avons envisagé sont représentées dans le schéma (39) comme suit:

1) Réactif éthylcinnamate

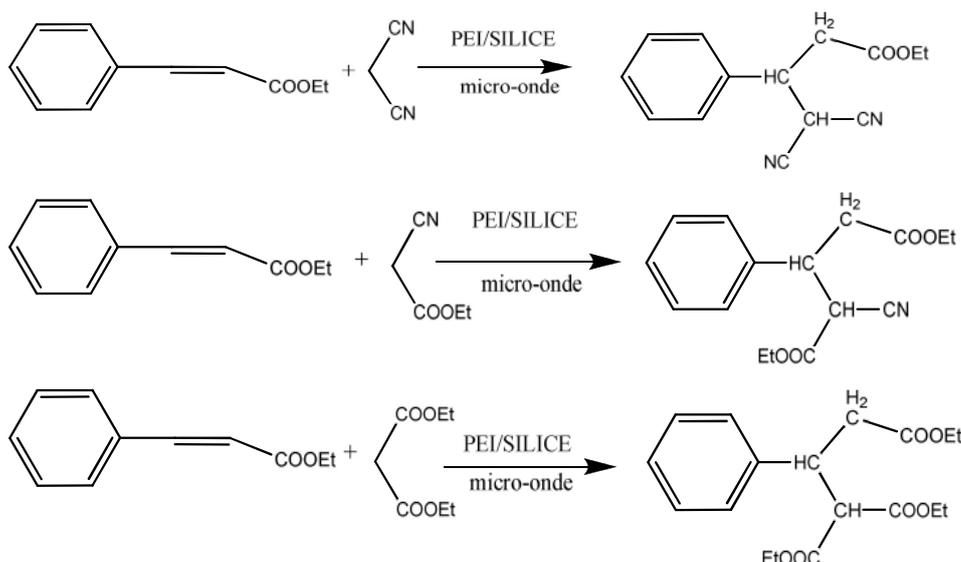


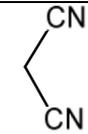
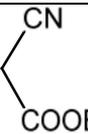
Schéma 39. Réaction de Michael avec le réactif d'éthylcinnamate

Remarque: d'après l'analyse spectroscopique RMN ^1H , avec ce réactif, la réaction d'addition n'a pas eu lieu.

2) Réactif Acrylate

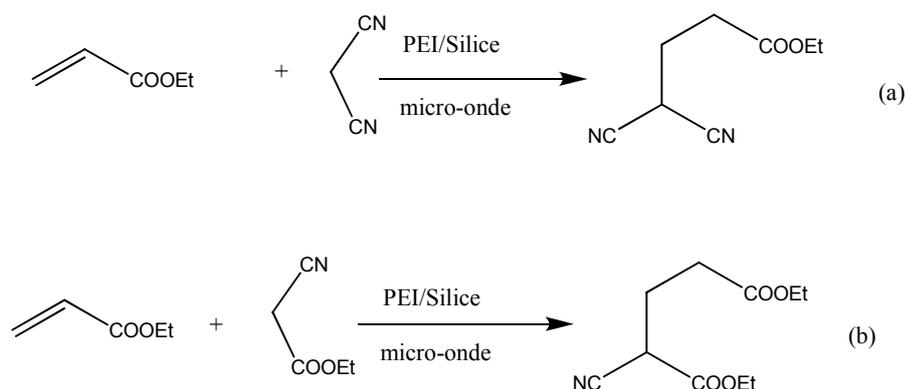
La réaction de Michael avec l'acrylate d'éthyle (0.54mL, $0.5 \cdot 10^{-2}$ mol.) comme réactif principal, en suivant le même mode opératoire que celui utilisé avec le réactif l'éthylcinnamate et le traitement des produits est effectué par lavage à l'acétonitrile. Des produits liquides colorés sont obtenus comme le montre le tableau (10).

Tableau 10: Réaction de Michael avec le réactif de l'acrylate d'éthyle

Réactif A	Temps (min)	Aspect de produit
	15	Marron clair
	25	Jaune clair

L'analyse RMN ^1H des produits obtenus montre que l'addition de Michael a eu lieu, vu la disparition des pics correspondants aux hydrogènes éthyliques, avec la remarque que dans le cas de la réaction avec d'éthylcyanomalonate une partie de ce réactif n'a pas réagit.

Avec l'acrylate d'éthyle la réaction d'addition de Michael a eu lieu dans les deux cas (a, et b) (schéma 40) car l'analyse spectroscopie RMN ^1H montre bien la disparition des pics qui correspondents à la double liaison.

**Schéma 40.** Réaction de Michael avec le réactif acrylate d'éthyle

2.1. Ethyl 4,4 – dicyanobutanoate (a)

RMN ^1H (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 1.28 (t, 3H, $J=7\text{Hz}$, CH_3), 2.30 (t, 2H, $J=1.8\text{Hz}$, CH_2), 2.54 (dd, 2H, $J=2.1\text{Hz}$, 1.9Hz , CH_2), 3.38 (t, 1H, $J=3\text{Hz}$, HC), 4.13 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$, CH_2). RMN ^{13}C (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 14.1, 21.5, 25.5, 29.89, 61.4, 112.8, 172.

2.2. Diethyl 2 –cyanopentanedioate (b)

RMN ^1H (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 1.29(t, 3H, $J=7\text{Hz}$, CH_3), 1.96 (t, 2H, $J=2.1\text{Hz}$, CH_2), 2.50 (dd, 2H, $J=2.1\text{Hz}$, 2.3Hz , CH_2), 3.43(t, 1H, $J=3\text{Hz}$, HC), 4.12 (q, 2H, CH_2), 4.21 (q, 2H, CH_2).

Afin d'optimiser les réactions de synthèse nous avons répétés les réactions avec la dimédone et la malononitrile en présence d'excès de réactif de Michael soit deux équivalents.

3) Réactif dimédone

Dans un erlen de 25mL, on introduit la dimédone (0,7g, $0,5 \cdot 10^{-2}$ M), deux équivalents (10^{-2} M) du réactif (l'acrylate d'éthyle (1,09mL), méthyle vinylcétone (0,84mL), l'acrylonitrile (0,66mL) et du catalyseur PEI/Silice (3g). Le mélange réactionnel est irradié jusqu'au changement de sa couleur. L'extraction du produit se fait par lavage au dichlorométhane, suivie d'une filtration et une évaporation du solvant; un produit coloré est obtenu.

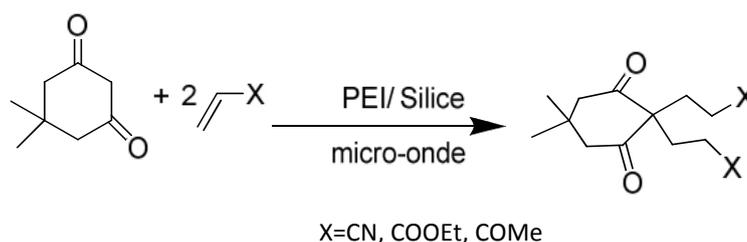
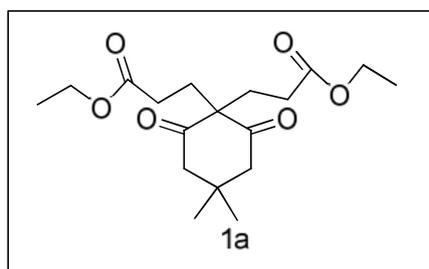


Schéma 41. Réaction de Michael en présence de dimédone

3.1. Diéthyl 3,3'-(4,4-diméthyl-2,6-dioxocyclohexane-1,1-diyl) dipropanoate

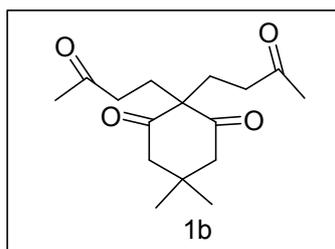


Aspect : solide jaune

Rendement 35% (0.6g) RMN¹H (CDCl₃): 1.10(s, 6H, CH₃), 1.24(t, 6H, J=7.2Hz, CH₃), 2.17(t, 4H, J, CH₂), 2.36(t, 4H, J=15Hz, CH₂), 2.43(s, 4H, CH₂), 4.14 (dd, 4H, J=7Hz, CH₂).

IR : 3033, 2223, 1694, 1589, 1567, 1449, 1217, 957, 753, 677.

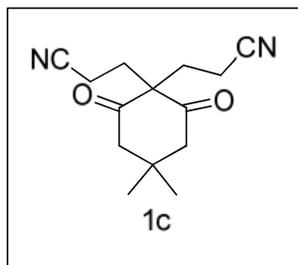
3.2 Le 5,5-diméthyl-2,2-bis (3-oxobutyl) cyclohexan-1.3-dione



Aspect : liquide jaune qui cristallise à froid, Rendement 73%.

RMN¹H (CDCl₃) :δ(ppm) :0.99(s, 6H, CH₃), 2.01(t,4H, J=7Hz, CH₂),2.15(s, 6H, CH₃), 2.66(s, 4H, HCycle), 2.24(m, 4H, CH₂),IR:3417, 2952, 1708, 1686, 1602, 1364, 1165 , 1064, 924, 834, 711, 663.

3.3 Le 3,3'-(4,4-diméthyl-2,6-dioxocyclohexane-1,1-diyl) dipropanenitrile

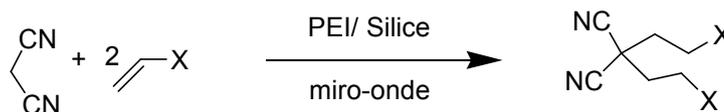


Aspect: solide jaune T_f144 °C, Rendement: 34%.

RMN¹H (CDCl₃) :δ(ppm):1.04(s,6H,CH₃), 2.2(t, 4H, J=7Hz, CH₂), 2.38(m, 4H, CH₂), 2.45(m, 4H, CH₂), IR: 2954, 1904, 1575, 1514, 1464 1346, 1303, 1225, 963, 873 ,828.

4) Réactif la malononitrile

Dans un erlen de 25mL, est introduit de la malononitrile (0,33g, 0,5 10⁻² mol), deux équivalents du réactif (l'acrylate d'éthyle (1,09mL), méthylvinylcétone (0,84mL), l'acrylonitrile (0,66mL)) et le catalyseur PEI/Silice (3g). Le mélange réactionnel est irradié jusqu'au changement de sa couleur. L'extraction du produit se fait par lavage au dichlorométhane, suivit d'une filtration et une évaporation du solvant; un produit coloré est obtenu.

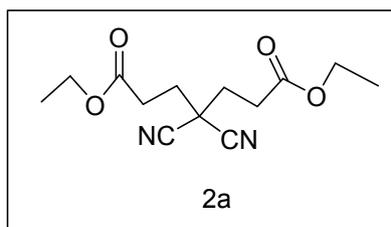


X=CN, COOEt, COMe

Schéma 42 : Réaction de Michael en présence de Malononitrile

Nous avons également utilisé le système catalytique PEI /silice pour effectuer des additions de Michael. Les mêmes conditions opératoires ont été maintenues. Nous avons utilisé la dimedone, et le malononitrile comme donneur de Michael et l'acrylate d'éthyle méthylvinylcétone, et acrylonitrile comme accepteur de Michael.

4.1. Diéthyl 4, 4-dicyanoheptanediate

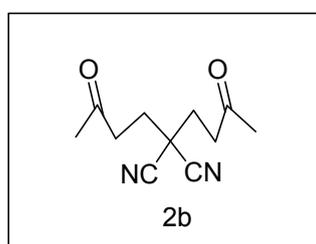


Aspect : liquide visqueux orange.

Rendement 34%.

RMN¹H (CDCl₃): δ(ppm) 1.30(t, 6H, J=7Hz, CH₃), 2.35(t, 4H, J=7 Hz, CH₂), 2.67(t, 4H, J=6.7Hz, CH₂), 4.2(q, 4H, CH₂). IR : 2987, 2220, 1727, 1379, 1191, 1027, 860.

4.2. Le 2,2-bis (3-oxobutyl) malononitrile

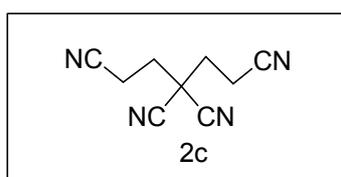


Aspect : liquide visqueux orange.

Rendement 48%.

RMN¹H (CDCl₃): δ(ppm) 2.1(s, 6H, CH₃), 2.2(t, 4H, J=7Hz, CH₂), 2.8(t, 4H, J=7.6Hz, CH₂). IR : 3220, 2953, 2208, 1715, 1611, 1518, 1448, 1355, 1226, 1167, 984, 873.

4.3. Pentane-1, 3, 3, 5 –tetracarbonitrile



Aspect: solide marron.

Rendement 59%.

RMN¹H (CDCl₃): δ(ppm) 2.44(t, 4H, J= 7Hz, CH₂), 2.8(t, 4H, J=7Hz, CH₂). IR : 2964, 2931, 2272, 2256, 1451, 1392, 1109, 983.

IV Extraction liquide-liquide de l'ion uranyl

Introduction

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction d'uranyl (UO_2^{2+}) [24, 25] à partir d'une solution aqueuse de UO_2^{2+} par un nouveau extractant, le 7-((dicoctylamino) méthyl) quinolin-8-ol que nous avons synthétisé. La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – liquide. L' UO_2^{2+} en phase aqueuse est analysé par UV/visible.

Plusieurs tests d'extractions sont réalisés pour étudier les effets des paramètres suivants sur le rendement de l'extraction d' UO_2^{2+} :

- ❖ Le temps nécessaire pour atteindre d'équilibre,
- ❖ La concentration initiale en UO_2^{2+} ,
- ❖ Le pH initial de la phase aqueuse,
- ❖ Le rapport $Q = \text{nombre de mol d'extractant} / \text{nombre de mol de } \text{UO}_2^{2+}$,
- ❖ Le rapport $Q = \text{volume de la phase organique} / \text{volume de la phase aqueuse}$,
- ❖ La concentration des sels NaNO_3 et Na_2SO_4 dans la phase aqueuse (force ionique),
- ❖ La température.

VI-2- Méthode d'analyse

Le suivi de la concentration de UO_2^{2+} avant et après extraction a été réalisé par la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arsenazo (III) comme agent complexant [26,27].

VI -3- Préparation des solutions

a- Préparation de la solution mère de nitrate d'uranyl 8.10^{-3} mol/l

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on a introduit 4,016 g de nitrate d'uranyl (502,03g/mol), on a solubilisé cette quantité dans le minimum d'une solution 1,0 M d'acide sulfurique, puis on a complété, avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

b- Préparation des solutions de UO_2^{2+} de différentes concentrations

Dans des fioles jaugées de 20 mL, on a introduit des volumes bien mesurés de la solution mère (8.10^{-3} mol/L), puis on a complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge afin d'avoir des solutions de concentrations 4, 2, 1, 0,5, 0,33, 0,25, 0,2, et $0,17.10^{-3}$ mol/L.

c- Préparation de la solution de DOAMQ 10^{-3} mol/L

Dans une fiole jaugée de 200 mL, on a introduit 0,080g de DOAMQ (398 g/mol), on a solubilisé cette quantité dans le minimum d'acétate d'éthyle, puis on a complété avec le même solvant jusqu'au trait de jauge.

d- Préparation de la solution d'acide sulfurique H_2SO_4 1,0 mol/L

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on a introduit 5,4 mL d'acide sulfurique (98g/mol, 98%) puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

VI - 4- Procédé d'extraction

Les expériences d'extraction de UO_2^{2+} , à partir de nitrate d'uranyl par le DOAMQ, ont été réalisées dans des erlenmeyers de 10 mL. Un volume de 5 mL de la solution de l'élément à extraire est mis en contact avec un même volume de la solution de l'extractant et le tout est soumis à une agitation magnétique pendant des temps différents allant de 2 à 360 mn à la température de 22°C. Après la fin de l'agitation, les deux phases sont séparées par décantation et la teneur en UO_2^{2+} de la phase aqueuse avant et après l'extraction est déterminée par dosage spectrophotométrique en présence de l'ArsenazoIII à pH égale 2.

Le procédé d'extraction est schématisé dans la figure 17 suivante:

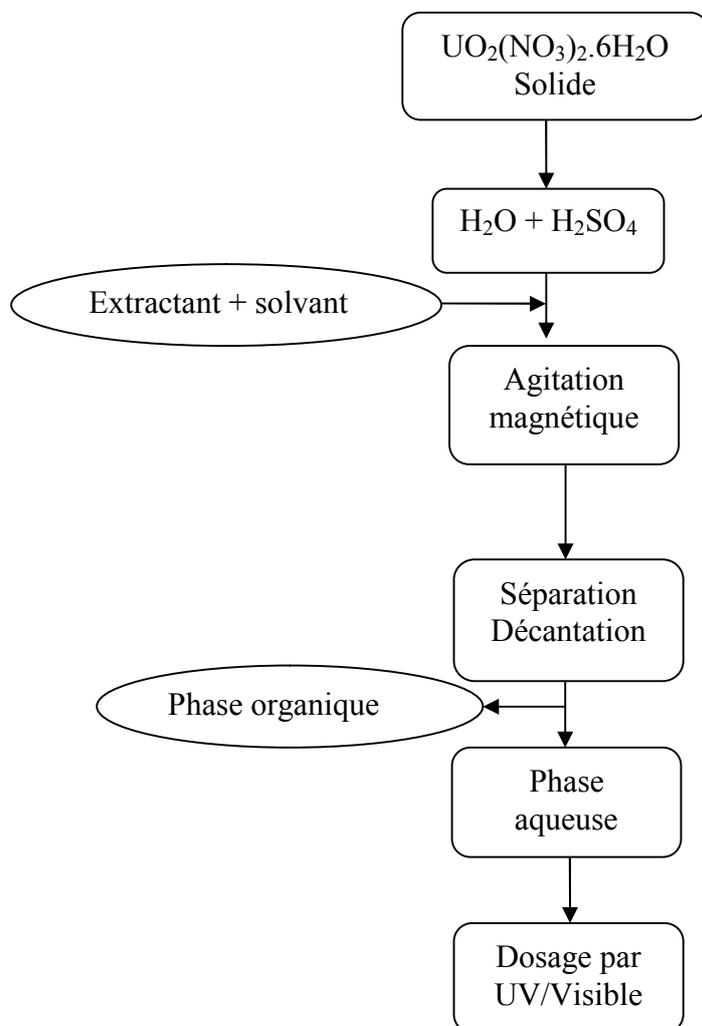


Figure.17: Procédé d'extraction Liquide – Liquide

VI -5- Etude paramétrique

Dans cette étude on a suivi l'influence de quelques paramètres sur l'extraction liquide – liquide de UO_2^{2+} : la concentration initiale de la solution aqueuse en UO_2^{2+} , le temps d'agitation, le pH initial de la phase aqueuse, la force ionique de la phase aqueuse, la température, le rapport molaire (n extractant/n UO_2^{2+} , le rapport volumique (volume organique/volume aqueux) et la nature du solvant organique.

VI -5-1 Effet de rapport molaire extractant/ UO_2^{2+}

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les autres paramètres et on ne faisant varier que le rapport entre le nombre de mole de l'extractant dans la phase organique/ le nombre de mol du UO_2^{2+} dans la phase aqueuse.

VI -5-2 Effet de la concentration initiale

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les autres paramètres et on ne faisant varier que la concentration en UO_2^{2+} .

VI -5-3 Effet du temps

Dans des erlenmeyers, on met en contact et sous agitation magnétique 5 mL d'une solution de UO_2^{2+} à la concentration 60 ppm avec un même volume d'extractant, 10^{-3} mol/L) pendant des temps bien déterminés (2, 5, 10,15, 20, 30, 45, 60, 120 et 360 minutes). A la fin du temps fixé, on sépare les deux phases par décantation et on dose la quantité de UO_2^{2+} dans la phase aqueuse par UV/visible.

VI -5-4 Effet de pH

L'extraction de UO_2^{2+} est réalisée à partir de plusieurs solutions de UO_2^{2+} (5 mL) ayant la même concentration, 60 ppm mais à des pH initiaux différents. Le réglage de pH est effectué par ajout d'une solution de KOH. Le temps d'agitation est égal au temps d'équilibre trouvé en 3. Après ce temps les deux phases sont séparées et UO_2^{2+} est dosé, dans la phase aqueuse, par spectrophotométrie UV/visible.

VI -5-5 Effet de la force ionique de la phase aqueuse

A chaque mélange de solutions de UO_2^{2+} de mêmes concentrations initiales, 60ppm même volume (5 mL), même pH initiale et même volume de d'extractant de $C= 10^{-3}$ mol/L, on ajoute des quantités bien déterminées de NaNO_3 ou de Na_2SO_4 . Chaque mélange est soumis à une forte agitation pendant le temps d'équilibre déterminé en 3. Après ce temps les deux phases sont séparées et UO_2^{2+} est dosé dans la phase aqueuse par spectrophotométrie UV/visible.

VI -5-6 Effet de la température

Dans des erlenmeyers, on met en contact et sous agitation sur plaque chauffante avec régulateur de température, 5 mL d'une solution de UO_2^{2+} de 60 ppm avec un même volume d'extractant de $C = 10^{-3}$ mol/L aux températures 22, 30, 40, 45, 50 et 55°C. Après environ 30 minutes, on sépare les deux phases par décantation et on dose la quantité d' UO_2^{2+} dans la phase aqueuse par UV/visible.

VI -5-7 Effet de rapport de volume

Dans des erlenmeyers, on met en contact et sous agitation des volumes différents de solution de UO_2^{2+} de concentration initiale 60 ppm avec des volumes différents de l'extractant de concentration initiale 10^{-3} mol/L. Après environ 30 mn, on sépare les deux phases par décantation et on dose la quantité d' UO_2^{2+} dans la phase aqueuse par UV/visible.

Remarque: Pour ce paramètre on a gardé le rapport molaire entre l'extractant et l' UO_2^{2+} constant.

VI -5-8 Effet de la nature du solvant

➤ Préparation de la solution de DOAMQ, 10^{-3} mol/L

Dans une fiole jaugée de 200 mL, on a introduit 0,08g de l'extractant (398 g/mol), on a solubilisé cette quantité dans le minimum de chloroforme puis on a complété avec le même solvant jusqu'au trait de jauge.

➤ Etude cinétique

Dans des erlenmeyers, on met en contact et sous agitation 5 mL d'une solution de UO_2^{2+} de concentration 60 ppm avec un même volume d'extractant de concentration, 10^{-3} mol/L, solubilisé dans le chloroforme et avec la même concentration (10^{-3} mol/L), pendant des temps bien déterminé (2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120 et 360 minutes. A la fin de chaque agitation, les deux phases sont séparées par décantation et l' UO_2^{2+} est dosé par UV/visible.

Références

- [1] F.F.Blicke, The Mannich reaction, in Organic Reaction vol.1, Chap 10, J.Wiley, Chichester, **1947**, 303-341.
- [2] M.Albrecht, O.Blau. Synthesis of Ethylene-Bridged Bis (8-hydroxyquinoline) Derivatives: New Building Blocks for Metallo-Supramolecular Chemistry. *Synthesis* **1997** 28, 213 -216
- [3] A.Y. Shen, C.P. Chen, S. Roffler. A Chelating Agent Possessing Cytotoxicity and Antimicrobial Activity: 7-Morpholinomethyl-8-hydroxyquinoline. *Life Science* **1999**, 64, 813-825.
- [4] A.S.HAY. Polymerization by oxydative coupling. *Communications to editor*. **1959**, 6335- 6336.
- [5] Patrice capdevielle, Michel Maumy. Oxydation sélective en para des phénols par complexe cuivrique oxydant. *Tetrahedron Letters*. **1983**, 24, (50), 5611-5614.
- [6] A. S. HAY . p, p'-Biphénols , *Journal of Organic Chemistry* , **1969**, 34,(4), 1160-1161.
- [7] M. Hovorka, J. Gunterova, J. Zavada . Highly selective oxidative cross-coupling of substituted 2-naphthols; a convenient approach to unsymmetrical 1,1'-binaphthalene -2-2'-diols. *Tetrahedron Letters*. **1990**, 31, (3), 431-416 .
- [8] M. Hovorka , J. Zavada .The oxidative cross-coupling of substituted 2-naphthol, part ii: selectivity as mechanistic probe. *Tetrahedron*. **1992**, 48, (43), 9517-9530.
- [9] M. Hovorka , R.Scigel, J. Gunterova, M. Tichy , J. Zavada . The oxidative cross-coupling of substituted 2-naphthol, part I: the scope and limitation. *Tetrahedron* **1992**, 48, (43), 9503-9516.
- [10] K. Miyazaki, S.Arai,T. Iwamoto, M.Takasaki and A.Tomodo. Metabolism of Pyrogallol to Purpurogallin by Humain Erythrocytic Hemoglobin; *Thoku J.Exp.Med.*, **2004**, 203, 319 -330.
- [11] M.Hashemi,Y. Ahmadi beni. Oxidation of Phenols to Quinones by Oxygen Catalysed by a Mixture of Cobalt and Manganese Salts of p-Aminobenzoic Acid Supported on Silica Gel . *J.Chem. Research* , (S) **1998**, 138 -139.
- [12] R. Mostaghim, Y. Ahmadibeni. Novel oxidation of phenols to quinones by hydrogen peroxide in the presence of cobalt (II) and manganese (II) acetate. *Acta.Chim. Slov*. **2003**, 50, 569-572.
- [13] Y.Takizawa, T. Munakata. Novel Oxidative Coupling of Monophenols in the System of Cupric Chloride-Oxygen-Alcohol. *J.Org.Chem*. **1985**, 50, 4383-4386.
- [14] Alison E. Wendlandt, Alison M. Suess, and Shannon S. Stahl. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative C-H Functionalizations: Trends and Mechanistic Insights. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2011**, 50, 11062 – 11087.
- [15] P.Valenti, M. Recanatini, M.Magistretti, and P. Da Re . Some Basic Derivatives of Pummerer's Ketone. *Arch. Pharm. (Weinhein)* **1981**, 314 , 740 -743.
- [16] a) Glaser, C. *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, 154, 137. (b) Glaser, C. Ber. Deut. Chem. Ges. **1869**, 2, 422. c) Harry. A.Stansbury, JR, and W. Proops. Oxidative Coupling of Acetylenic Alcohols. **1961**, 27, 3202. d) M.D.Cameron and G.E.Bennett, Use of amines in the Glaser Coupling *Reaction, Notes*, **1957**, 557.
- [17] F.Yang,X.Cui, Y.Li, J.Zhang, G.Ren, and Y.Wu. Cyclopalladated ferrocenyylimines: efficient catalysts for homocoupling and Sonogashira reaction of terminal alkynes; *Tetrahedron* **2007** ,63, 1963 -1969.
- [18] a) Hay, A. S. J. Org. Chem. **1962**, 27, 3320. b) A.S. Demir, O. Reis, M. Emrullahoglu, *J. Org. Chem.* **2003**, 68 10130. c) Jin-Heng Li, Yun Liang and Xu-Dong Zhang.Amine-and phosphine-free palladium (II)-catalyzed homocoupling reaction of terminal alkynes. *Tetrahedron*. **2005** , 61 1903-1907.
- [19] L.Li, J.Wang, G.Zhang, Q.Liu; A mild copper-mediated Glaser-type coupling reaction under the novel CuI/NBS/DIPEA promoting system, *Tetrahedron Letters*. **2009**, 50, 4033 -4036.
- [20] F.Dong, Y.Q. Li, R.F.Dai. Knoevenagel condensation catalysed by poly(vinyl chloride) supported tetraethylenepentamine. *Chin.Chem.Lett.* **2007**, 18, 266 -268.
- [21] Y. Moussaoui, R. Ben Salem. Catalyzed Knoevenagel reactions on inorganic solid supports: Application to the synthesis of coumarine compounds. *C.R.Chimie*. **2007**, 10, 1162-1169.
- [22] G. Kaupp, M. Reza Naimi-Jamal, J. Schmeyers. Solvent-free Knoevenagel condensations and Michael additions in the solid state and in the melt with quantitative yield. *Tetrahedron*. **2003**, 59, 3753–3760.
- [23] M.B.Gawande, R.V.Jayaram, A novel catalyst for the Knoevenagel condensation of aldehydes with malononitrile and ethyl cyanoacetate under solvent free conditions, *Catalysis, Communication*. **2006** 7, 931- 935.
- [24] M. Kazeraninejad, A. M. Haji Shabani, S. DadfarniaetS. H. Ahmadi. Solid phase extraction of trace amounts of uranium (VI) from water samples using 8-hydroxyquinoline immobilized on surfactant-coated alumina. *J. Anal. Chem.*, **2011**, 66, 11-15. .
- [25] A. J. Dent, J. D. F. Ramsay, S. W. Swanton. An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids. *J. colloid and Interface Sci.*, **1992**, 150 45.
- [26] H.Rohwer, N.Rheeder, E. Hosten. Interaction of uranium and thorium with arsenazo III in aqueous medium. *Anal.Chem.Acta*, **1997**, 341(2):263-268.
- [27] M.H.Khan, P.Warwick, and N.Evans. Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. *Chemosphere*, **2006**, 63, 1165-1169.

PARTIE C

Résultats et discussion

I - Synthèses de dérivés de la 8-Hydroxyquinolienne

Dans le but de synthétiser de nouveaux produits qui présentent des activités extractives, nous avons tenté de réaliser des synthèses via la réaction de Mannich [1] à partir de la 8-hydroxyquinolienne (schéma 43).

La réaction de la 8-HQ a été décrite avec différents aldéhydes (réaction Betti) et certaines amines [2].

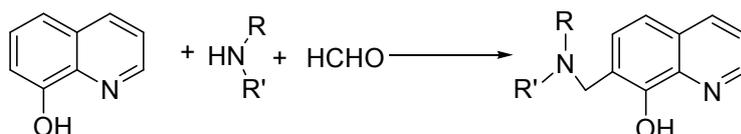
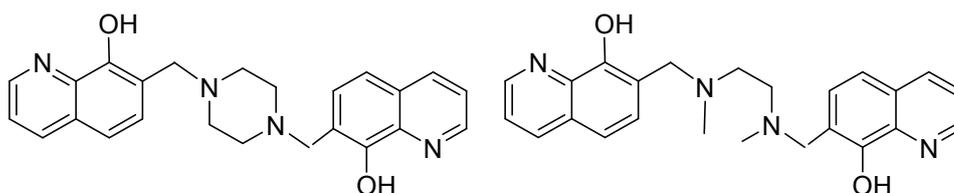


Schéma 43: Synthèse des dérivés de 8-hydroxyquinolienne à partir des amines secondaires par la réaction de Mannich

Dans notre travail, nous avons étudié la réaction du formaldéhyde avec différentes amines, afin d'obtenir des molécules avec un ou deux 8-HQ unités pour la coordination de l'ion métallique. La réaction de la morpholine avec le formaldéhyde et la 8-hydroxyquinolienne a été déjà décrite et a été utilisé comme base de notre travail [3].

Tout d'abord, nous avons été intéressés par l'utilisation d'un nouveau dérivé de la 8-HQ en tant que ligand des métaux. Nous avons synthétisé des ligands avec un deuxième site de coordination dans la molécule (oxygène avec de la morpholine, le soufre avec thiomorpholine) ou avec deux unités de l'8-HQ avec des diamines.

La réaction avec la thiomorpholine introduit un atome de soufre qui représente un site mou de coordination selon R.G Pearson [4]. Avec les diamines telle que la pipérazine (2c) un composé (3c) avec deux unités de 8-HQ est obtenu. La N,N'-1,2-diméthylènediamine (2d) n'est réactive que par chauffage. La comparaison par la modélisation moléculaire montre que le composé (3d) obtenu avec la N,N'-1,2-diméthylènediamine est plus flexible que celui obtenu avec de la pipérazine (figure 18).



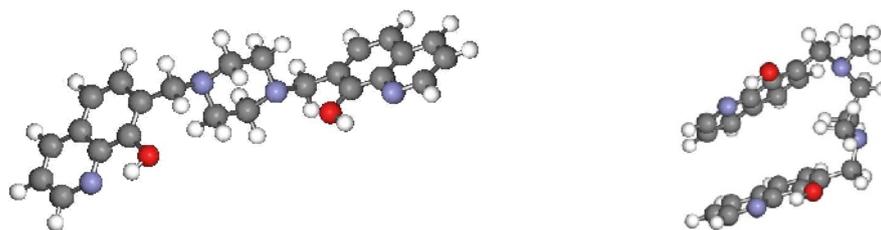
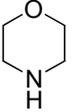
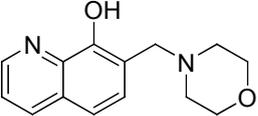
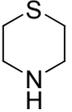
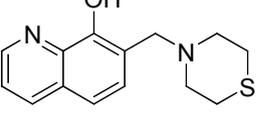
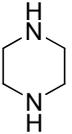
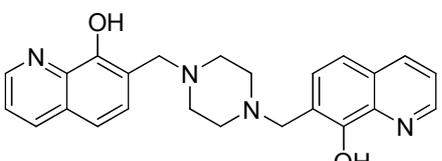
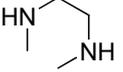
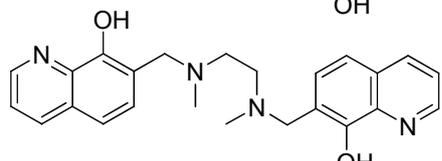
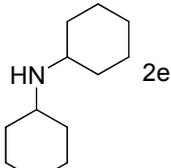
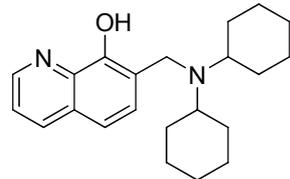
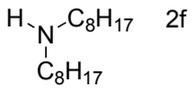
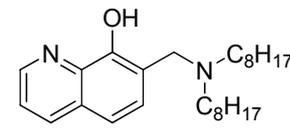
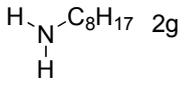
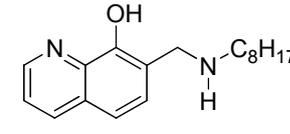


Figure 18 : Représentation Moléculaire du 3c et 3d.

Dans une deuxième approche, nous sommes intéressés à la synthèse d'une molécule lipophile avec 8-HQ ligand, une telle molécule peut être utilisée comme agent d'extraction de métal dans le processus d'extraction liquide-liquide. Dans ce but, nous avons utilisé bicyclohexylamine, bisooctylamine et monoocetylamine comme produit de départ. Les dérivés de la 8-hydroxyquinoléine obtenus sont reportés dans le tableau 11.

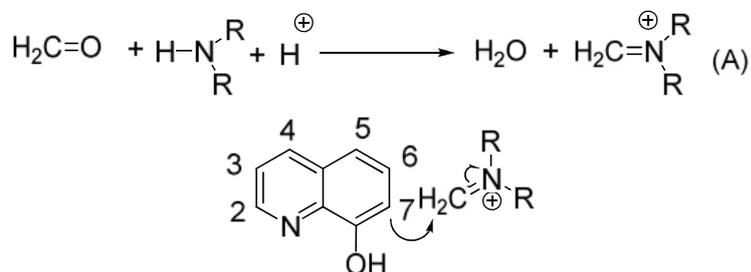
Tableau 11 Dérivés de la 8-hydroxyquinoléine obtenus par réaction Mannich

Entré	Amine (2)	Produit (3)	Conditions	Rdt
a	 2a	 3a	12h, 20°C	97
b	 2b	 3b	12h, 20°C	99
c	 2c	 3c	12h, 20°C	62
d	 2d	 3d	5h, 50°C	84
e	 2e	 3e	2h, 70°C	57.6
f	 2f	 3f	6h, 60°C	58
g	 2g	 3g	1h, 78°C	98

Sous irradiation micro-ondes (10 mn, 300 W) les rendements obtenus étaient comparables à ceux obtenus dans les conditions classiques. Pour tous les produits synthétisés par la réaction de Mannich, l'addition d'une amine se fait en position 7 de la 8-hydroxyquinoléine. Toutefois, dans le cas de la dioctylamine (2f), deux produits ont été obtenus (substitués en position 5 ou 7). HRMS a donné la masse exacte pour chacun des produits.

Nous pouvons proposer deux mécanismes (schéma44): le premier est l'attaque de l'iminium (A) par la 8-hydroxyquinoléine et la seconde la réaction de benzylcation (B) avec une amine via la réaction de Mannich.

Premier Mécanisme



Deuxième Mécanisme

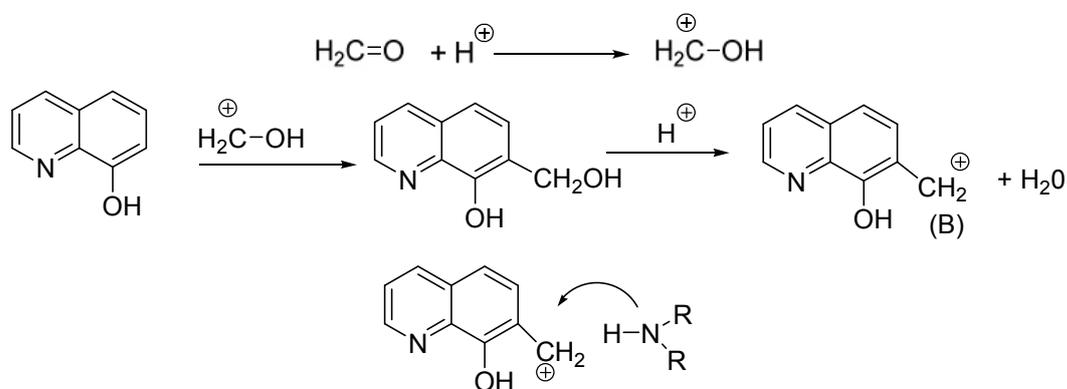


Schéma 44 : Mécanisme réactionnel de la synthèse des dérivées de la 8HQ via la réaction de Mannich

Nous avons montré par la suite que le nouveau composé (3f) a permis la rétention de l'ion uranyle [5].

En conclusion, la réaction de Mannich via la 8-hydroxyquinoléine, le formaldéhyde et l'amine a permis la synthèse rapide de nouveaux ligands aux propriétés extractantes pratiques et faciles à utiliser.

II - La catalyse par la polyéthylèneimine

II-1-Catalyseur PEI/Cu(II)

II-1-1 Oxydation aérobie des dérivés de phénol

Dans le but de synthétiser des déphinoquinones, binaphtols et tripolones, à partir des dérivés de phénol nous avons procédé à l'oxydation catalytique des phénols par des complexes de cuivre en présence de la polyéthylèneimine. L'oxydation a lieu dans un milieu respectueux de l'environnement en présence de l'éthanol et à la température ambiante. Habituellement ce type de réaction s'effectue à température élevée et avec barbotage d'oxygène [6-13]. Il est à noter que le système catalytique choisi est facilement préparé en milieu éthanol, que ce dernier étant le plus favorable pour les réactions de couplage oxydative des phénols d'après les études de Yasuomi etTsunemesa [13]. Les complexes colorés ainsi obtenus ont permis de mettre en évidence l'oxydation des dérivés phénoliques, avec de très bons rendements obtenus comme cela est montré dans le tableau 12 et cela par simple agitation, à température ambiante et à l'air libre. Nous avons trouvé de meilleurs rendements pour les produits (a, b, c, h) avec le catalyseur cuivre (II) / PEI, par contre dans le cas du Cuivre (I) / PEI, les rendements ont été moyens pour les produits (f & g). La comparaison de nos résultats avec ceux déjà publiés [10-27] nous a permis de conclure que la polyéthylèneimine constitue un agent actif pour les systèmes catalytiques contenant des ions de cuivre. Les spectres RMN ^1H , ^{13}C , IR et spectroscopie de masse ont été également compatibles avec les structures.

Tableau 12 : Tableau représentatif des résultats du couplage oxydative des phénols.

Enté	phenols	catalyseur	temps	produits	C=O	Rd%
1		Cu(II)/PEI	24h		1705	66
2		Cu(II)/PEI	24h		1870	85
3		Cu(II)/PEI	72h		1608	52
4		Cu(II)/PEI	2w		1652	18
5		Cu(II)/PEI	2w		1710	35
6		Cu(I)/PEI	1w		1667	25
7		Cu(I)/PEI	1w		1710	34
8		Cu(II)/PEI	24h		-	77

Les produits que nous avons synthétisé sont variés et sont classés en quatre familles: quinones, binaphtol, tripolones et cétone de Pummerer.

Ces quatre familles sont très importantes en synthèse organiques et dans le domaine pharmaceutique, et font l'objet de plusieurs travaux de recherche [15-27].

Le mécanisme réactionnel des produits quinones est de type radicalaire:

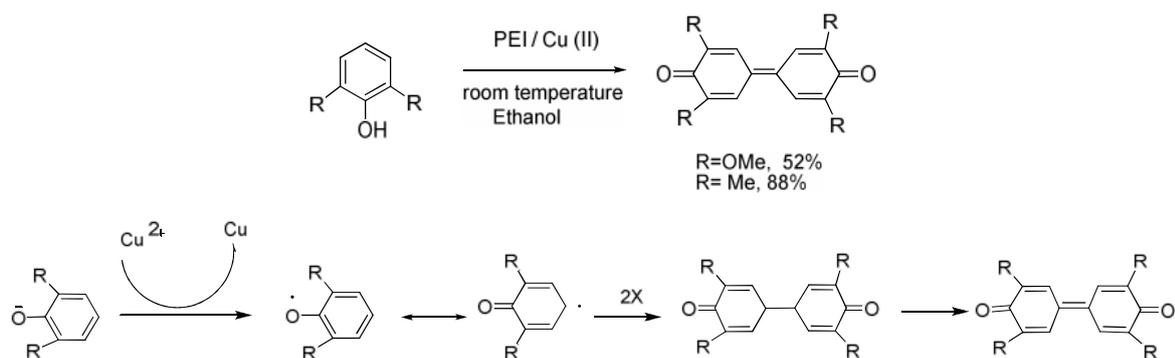


Schéma 45. Mécanisme réactionnel des produits déphinoquinones

Le mécanisme réactionnel des cétones de Pummerer est radicalaire:

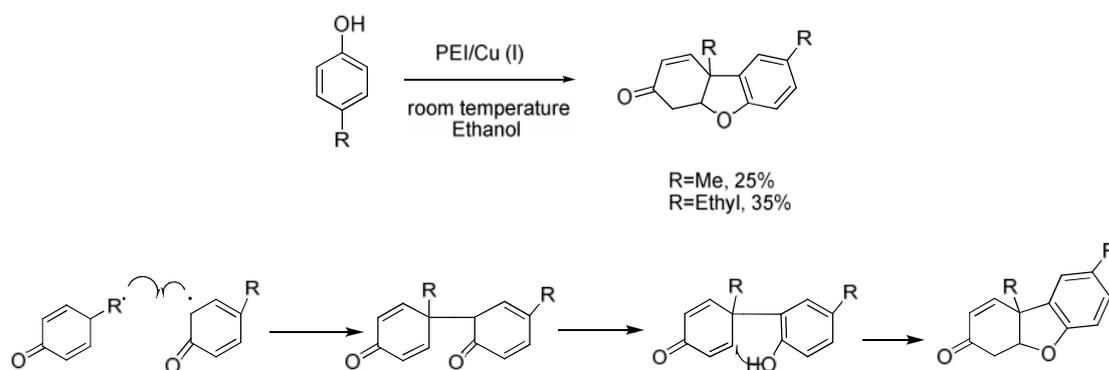


Schéma 46. Mécanisme réactionnel de la cétone de Pummerer

Le mécanisme réactionnel du binaphtol est radicalaire:

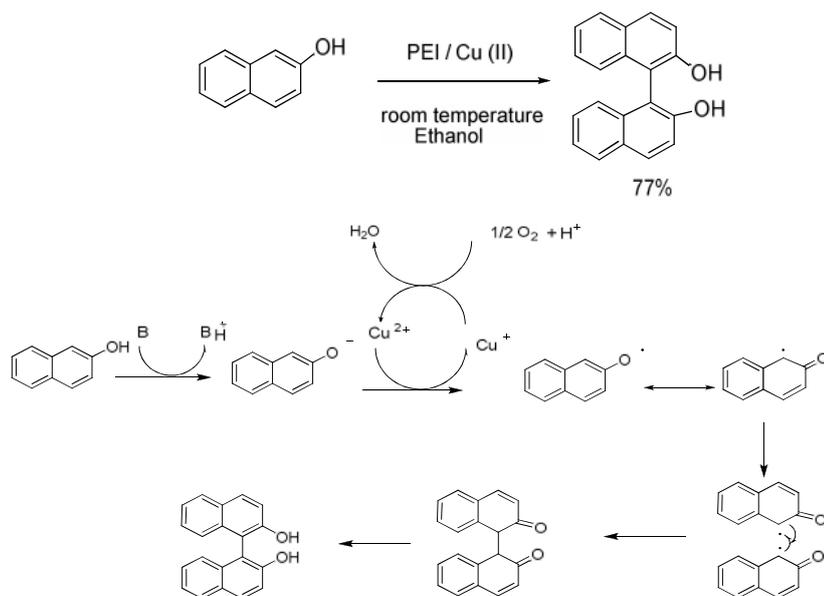


Schéma 47. Mécanisme réactionnel du binaphtol

Le mécanisme réactionnel des tropolones

Le mécanisme étant radicalaire, on a:

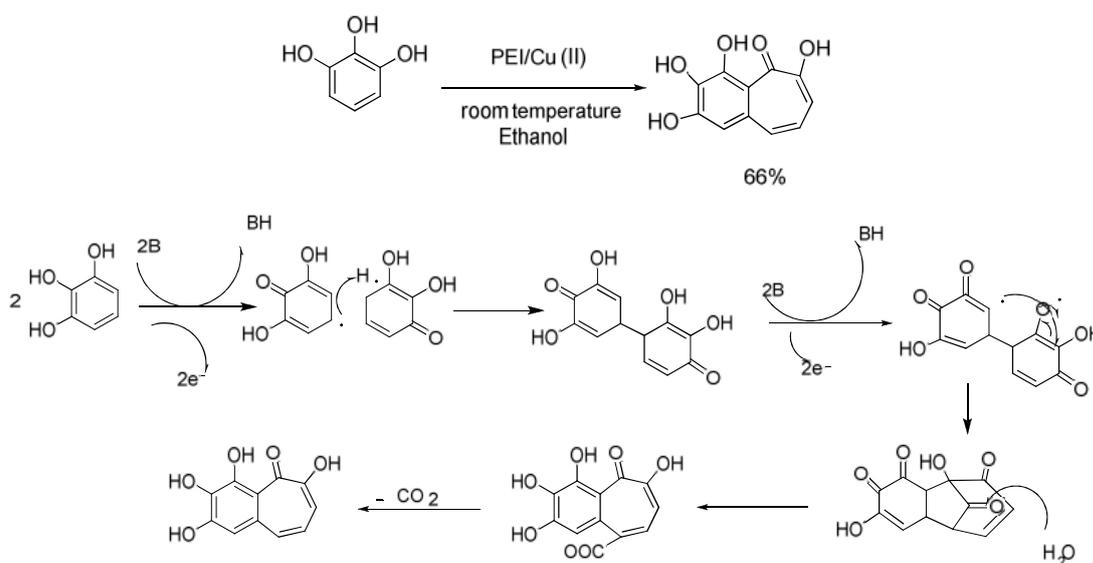


Schéma 48. Mécanisme réactionnel des tropolones

Les matériaux que nous avons synthétisé par oxydation aérobie des phénols en présence du système catalytique préparé, à partir de la polyéthylèneimine et du cuivre, sont des biomolécules à activité antioxydante, anti-radicalaire, anti-inflammatoire.

II-1-2 Couplage de Glaser

Plusieurs essais ont été effectués, soit à la température ambiante et à l'air libre soit sous barbotage d'oxygène, mais d'après l'analyse RMN ^1H nous n'avons pas obtenu les bons produits.

II-2 Catalyseur PEI/Silice

II-2-1. Préparation du catalyseur

La polyéthylèneimine après dissolution dans l'éthanol est ajoutée à la silice. Le mélange est agité pendant quelques minutes, ensuite est évaporé sous vide à 100°C , le mélange PEI/silice est obtenu sous forme d'une poudre blanche facile à manipuler.

Le gel de silice est un polymère d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ préparé à partir de silicate de sodium.

Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des grains et des pores dépend très fortement de la méthode de préparation utilisée. Cette structure est responsable de la très grande surface spécifique, typiquement $500\text{-}600\text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 19).

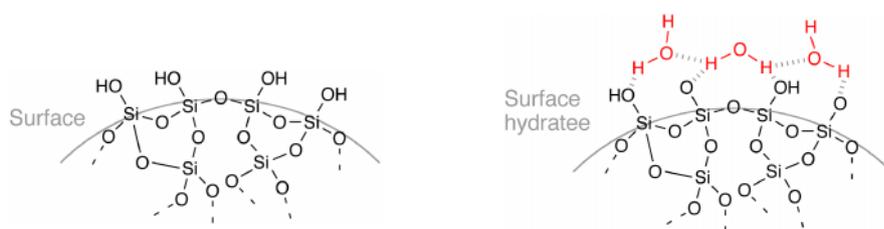


Figure 19 : Surface du gel de silice sec et hydraté

II-2-1-1 Réactions de Knoevenagel des aldéhydes sous micro-onde et sans solvant

Les résultats concernent l'application de la polyéthylèneimine (Lupasol SK 24%) supportée sur la silice comme système catalytique dans les réactions de Knoevenagel avec différents aldéhydes aromatiques dans des conditions de chimie verte sans solvant et sous irradiation micro-onde. Les produits obtenus présentent entre autres, des activités antibactériennes [28-44]. La réaction de Knoevenagel est donnée par le schéma général suivant:

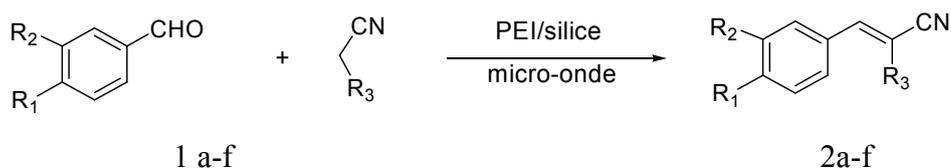


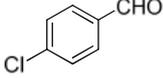
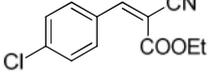
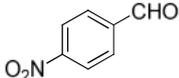
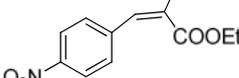
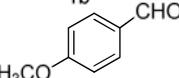
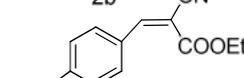
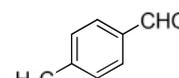
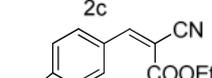
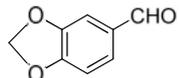
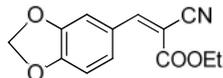
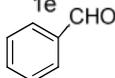
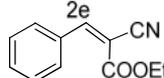
Schéma 49. La Réaction de Knoevenagel des aldéhydes aromatiques et composés à méthylène acide en présence du catalyseur PEI/silice

Les meilleurs rendements ont été trouvés dans les cas du méthoxybenzaldehyde, méthylbenzaldehyde, chlorobenzaldehyde et de la nitrobenzaldehyde. Dans le cas du cyanoacétate d'éthyle (groupement méthylène acide) Les résultats obtenus sont rassemblés donnés dans le tableau 13.

Les produits (**2a-f**) ont été synthétisés à très courte durée et avec de bons rendements.

En comparant nos résultats avec ceux de Fen Dong [28], B.M.Choudary [29] et Said Sebti [30], notre système catalytique présente beaucoup d'avantages du point de vue écologique, en plus de la facilité de sa préparation, sa disponibilité et du point de vue cinétique (temps très court des réactions).

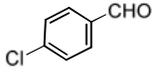
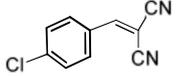
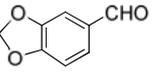
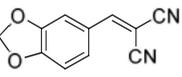
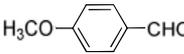
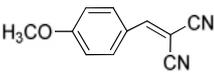
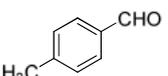
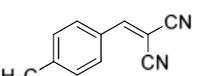
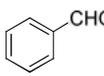
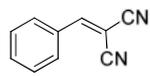
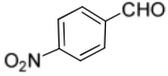
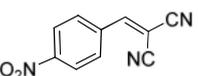
Tableaux 13: Récapitulatif des résultats de la Réaction de Knoevenagel en présence de la Cyanoacétate d'éthyle.

Entré	Aldehyde	Produits	Temps (min)	Rd (%)	T _f
1	 1a	 2a	15	100	92°C
2	 1b	 2b	15	87	168°C
3	 1c	 2c	15	100	78°C
4	 1d	 2d	15	100	92°C
5	 1e	 2e	15	89	104°C
6	 1f	 2f	15	100	48°C

Dans le cas de la malononitrine, nous avons obtenu les résultats suivants (tableau 14):

Les produits synthétisés par la malononitrile ont été réalisés en 8 minutes, avec un bon rendement, ce qui explique la meilleure réactivité de la malononitrile par rapport à la cyanoacétate d'éthyle en présence du catalyseur.

Tableaux 14. Récapitulatifs des résultats de la réaction de Knoevenagel en présence de la malononitrile

Entré	Aldehyde	Produits	Temps(min)	Rd (%)	T _f .
1			8	94	161°C
2			8	70	198°C
3			8	89	110°C
4			8	77	95°C
5			8	100	72°C
6			8	85	158°C

a/ Interprétation des résultats

Le cyanoacétate d'éthyle est un groupement méthylène très actif en présence du système catalytique PEI/silice dans les réactions de Knoevenagel. Les produits sont obtenus avec de bons rendements et avec un temps de réaction court (sous micro ondes). Ceci nous a permis de confirmer l'efficacité du système catalytique dans la synthèse organique dite de chimie verte et la simplicité de sa mise en œuvre.

Les produits obtenus sont des solides de couleur jaune, déjà décrits dans la littérature.

b/ Etude de l'activité catalytique du catalyseur

Nous avons effectué plusieurs essais avec les différents aldéhydes aromatiques afin de comparer l'activité de la malononitrile et du cyanoacétate d'éthyle en présence de notre système catalytique: la polyéthylénimine supporté par la silice.

Nos résultats (Tableau 15) montrent que la malononitrile réagit plus rapidement (8 minutes) avec les aldéhydes aromatiques, par contre la cyanoacétate d'éthyle nécessite un temps plus ou moins long (15min). L'explication de cette différence de réactivité revient au groupement -CN qui a une capacité d'attraction d'électron plus forte que celle du groupement carbonyle ou carboxylique. Nos résultats sont en accord avec ceux de Gerd Kaupp, Gawand et Moussaoui [31- 33]. Ceci nous a amené à penser à dire que la malononitrile est plus active (réactif) par rapport au cyanoacétate d'éthyle, en présence du

système catalytique PEI/silice et de meilleurs rendements ont été obtenus. Cependant, la réaction de Knoevenagel sous irradiations et en présence du catalyseur PEI/silice a donné les produits arylmethylenemalonitriles et ethyl α -cynaocinnamates.

Notons que nous avons obtenu les produits ethyl α -cynaocinnamates avec de meilleurs rendements (soit 100% dans le cas de la méthoxyaldehyde, benzaldéyde, methylbenzaldehyde). L'extraction des produits a été faite par l'acétonitrile et le catalyseur récupéré est traité plusieurs fois par le même solvant.

Nous avons constaté que dans le cas de la réaction du pipéronal avec la molonolitrile, l'extraction du produit était difficile par rapport à celle obtenue par le cyanoacétate d'ethyle.

Le tableau 15 montre que le meilleur rendement est obtenu dans le cas de cyananoacétate car l'extraction des produits était rapide.

Tableau 15. Résultats de la condensation de Knoevenagel des différents aldéhydes aromatiques sous micro-onde et en présence du catalyseur PEI/Silice.

Réaction	R ₁	R ₂	R ₃	Solvant	Temps (mn)	Rdt%
1	Cl	H	CN	Acétonitrile	8	94
2			COOEt		15	100
3	Me	H	CN	Acétonitrile	8	77
4			COOEt		15	100
5	MeO	H	CN	Acétonitrile	8	89
6			COOEt		15	100
7	NO ₂	H	CN	Acétonitrile	8	85
8			COOEt		15	87
9	H	H	CN	Acétonitrile	8	100
10			COOEt		15	100
11	OCH ₂ O	H	CN	Acétonitrile	8	70
12			COOEt		15	87
		OCH ₂ O				

Nous remarquons d'après le tableau ci-dessus, que les meilleurs rendements sont obtenus à partir du cyanoacétate d'éthyl pour la plupart des aldéhydes aromatiques, du fait que l'extraction des produits était facile par l'acétonitrile, par contre dans le cas de la malononitrile, l'extraction est plus au moins faible.

c/ Etude de l'efficacité du catalyseur PEI/Silice

Afin de montrer l'efficacité de notre catalyseur, nous avons étudié la condensation de Knoevenagel sur un seul exemple, c'est celui du chlorobenzaldéhyde par la

malononitrile, dont le rendement était meilleur, tout en gardant les mêmes conditions opératoires; comme le montre le tableau 16 suivant:

Tableau 16. Efficacité du catalyseur PEI/Silice

Réaction	Catalyseur	Aspect du produit	Rendement %
1	Sans	Pas de réaction	0
2	Silice seul (2.45g)	solide blanc	71%
3	PEI/silice (3g)	Solide jaune	94 %
4	PEI seul (0.53g)	Solide jaune crémé	100%

Le catalyseur PEI/Silice constitue donc un moyen catalytique basique pour la réaction de Knoevenagel sous microonde.

d/ Etude de la condensation de Knoevenagel par le catalyseur PEI/silice recyclé

Nous avons effectué cette étude sur l'exemple de la condensation de Knoevenagel à partir du méthoxybenzaldéhyde par la cyanoacétate d'éthyle dans les mêmes conditions (sous micro ondes (350W), 15 minutes). Le catalyseur récupéré est lavé plusieurs fois (4× 10ml) par l'acétone et l'éther puis séché.

Tableau 17. Résultats obtenus par le catalyseur recyclé.

Réaction	Cycle	Rendement %
1	0	94
2	1	49
3	2	48
4	3	46
5	4	42

Le rendement étant quantitatif, selon le tableau 17 nous remarquons que le rendement diminue; ceci est dû à la dégradation du catalyseur.

Conclusion

La polyéthylèneimine modifiée par la silice a donné de meilleurs résultats pour les réactions de Knoevenagel, généralement ces réactions réussissent avec d'autres agents catalytiques tels que (l'alumine, silice) [34-44]. Notre objectif a été d'étudier ces réactions dans des conditions douces, nous avons trouvé que le système catalytique PEI/silice est meilleur et adéquat.

La récupération du catalyseur est facile, elle se réalise par un simple lavage : soit par le dichlorométhane ou par l'acétonitrile.

Nous nous sommes intéressés aux composés de Knoevenagel à activité biologique. Tous les produits ont été synthétisés dans notre laboratoire, en utilisant la silice greffée par la polyéthylèneimine, sous irradiations micro-onde et classique. Il s'est avéré que ce système catalytique a permis d'activer la réaction sans solvant en des temps très courts. Notons que nous avons préparé notre catalyseur solide à partir du greffage de la silice (40-60 μ m) par la polyéthylèneimine type lupasol SK (24%) préalablement dissoute dans l'éthanol 96%. Ce catalyseur a montré de très bonne disposition vis-à-vis de la réaction de Knoevenagel, cependant les réactions que nous avons effectuées avec le cyanoacétate d'éthyle et le malononitrile en présence de ce catalyseur, nous ont permis de conclure que notre système catalytique présente plusieurs intérêts:

- 1-Efficacité en synthèse organique,
- 2-Conditions opératoires respectueuses de l'environnement,
- 3-Simplicité de mise en œuvre,
- 4- recyclage du catalyseur.

II-2-2 Réaction d'addition de Michael en présence du système catalytique PEI/Silice

Nous avons également utilisé le système catalytique PEI /silice pour effectuer les additions de Michael. Les mêmes conditions opératoires ont été maintenues. Nous avons utilisé la dimédone et malononitrile comme donneur de Michael et l'acrylate d'éthyle, méthylvinylcétone et l'acrylonitrile comme accepteur de Michael [31 ,45]. Les résultats sont présentés dans le tableau 18

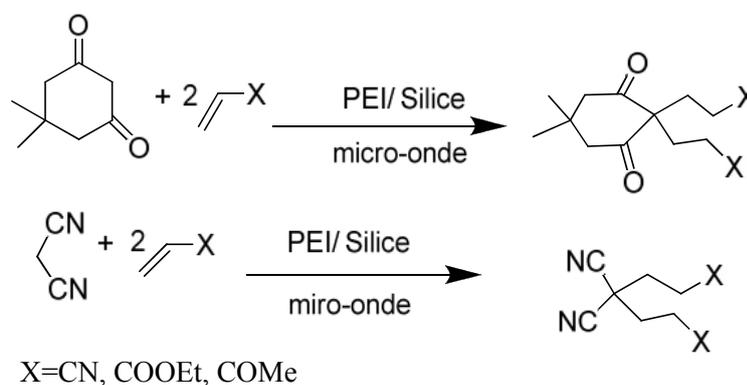
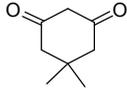
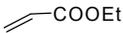
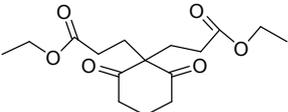
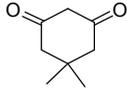
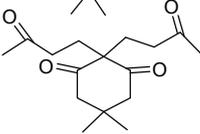
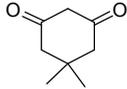
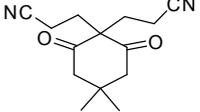
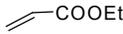
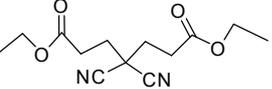
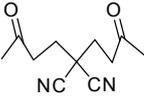


Schéma 50. Schéma réactionnel de l'addition de Michael en présence du catalyseur PEI /Silice

Tableau 18 .Résultats des réactions de Michael

reaction	donneur de Michael	accpteur de Michael	induit de Michael	t(min)	Rdt%
1				30	35%
2				8	73%
3				21	34%
4				20	34%
5				8	48%
6				9	59

Dans le cas des réactions de Michael que nous avons envisagé des rendements moyens ont été obtenus par le système catalytique PEI/silice.

III-Extraction liquide -liquide de UO_2^{2+}

Introduction

Notre travail porte sur l'extraction d'ion d'uranyl UO_2^{2+} à partir de solution diluée, et à adopter la spectrophotométrie UV/visible en utilisant comme complexant l'Arzenazo III comme méthode d'analyse, méthode très sensible [46].

III-1 Dosage par spectrophotométrie UV/visible de UO_2^{2+}

La concentration de l'uranyl, avant et après extraction a été déterminée par spectrophotométrie à pH 2 [46]. L'absorbance maximale du complexe Arzenazo III-Uranium(VI) est à 651nm.

III-2 Extraction liquide – liquide de UO_2^{2+}

L'extraction de UO_2^{2+} , à partir d'une solution de nitrate d'uranyl, est réalisée par extraction liquide – liquide. L'extractant est un dérivé de la Hydroxyquinoléine le DOAMQ que nous avons synthétisé (à partir de la 8HQ et la dioctylamine).

III-3 Etude paramétrique

Introduction

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de UO_2^{2+} , l'effet de plusieurs facteurs expérimentaux est étudié. Les facteurs considérés dans ce travail sont: l'effet du rapport molaire extractant/uranyl, pH de la phase aqueuse, concentration initiale en UO_2^{2+} , temps de contact, le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique, la température, la force ionique de la phase aqueuse et la nature de solvant organique.

III-3-1 Effet du rapport molaire extractant/ UO_2^{2+}

Le rapport Q entre le nombre de mole de l'extractant DOAMQ dans la phase organique et le nombre de mole de UO_2^{2+} dans la phase aqueuse est très important dans une extraction liquide – liquide. Grâce à cette étude, on peut limiter les quantités d'extractant utilisées.

Le rapport molaire est calculé selon l'expression suivante:

$$Q = \frac{\text{nombre de mol d'extractant}}{\text{nombre de mol de } U(VI)} = \frac{(C \times V)_{\text{extractant}}}{(C \times V)_{\text{aqueux}}} = \frac{V \text{ ml} \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{V \text{ ml} \times [U(VI)]} \quad (22)$$

Le rendement d'extraction (Rdt) est calculé selon l'expression suivante:

$$\text{Rdt} = \frac{\text{Abs}_{av} - \text{Abs}_{ap}}{\text{Abs}_{av}} \times 100\% \quad (23)$$

où Abs_{av} et Abs_{ao} sont respectivement les absorbances des solutions de UO_2^{2+} en présence de l'Arzénazo III avant et après extraction,. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 19 et présentés dans la figure 20 suivante:

Tableau 19: Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction

Rdt (%)	3,7	4,4	9,6	30,1	57,5	94,7	100	100	100
Q	0.29	0.56	0.92	1.85	2.94	3.70	5,0	6,25	12,5

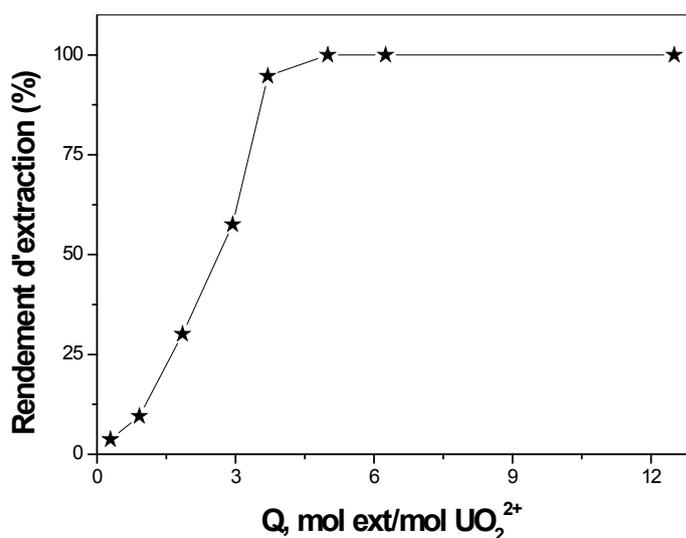


Figure.20: Evolution du rendement d'extraction de UO_2^{2+} en fonction de Q

$V_{\text{org}} = 5,0 \text{ ml}$; $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $V_{\text{aq}} = 5 \text{ ml}$; $\text{pHi} = 0,65$; $t = 360 \text{ mn}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

De la figure 20, on observe que le meilleur rendement est atteint à partir d'un rapport molaire entre le nombre de mole de l'extractant dans la phase organique et le nombre de mole de l'uranyl dans la phase aqueuse égal à 5,0. Donc pour l'extraction d'une mole de UO_2^{2+} en phase aqueuse, il faut disposer de 5,0 moles d'extractant en phase organique dans les conditions opératoires citées ci-dessus. Au de là de ce rapport le rendement d'extraction ne s'améliore pas.

III-3-2 Effet de la concentration initiale en UO_2^{2+}

Dans cette étude, on a fait varier la concentration initiale en UO_2^{2+} dans la phase aqueuse en gardant constante la concentration de l'extractant dans la phase organique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 20 et la figure 21 suivante:

Tableau 20: Résultats de l'effet de la concentration initiale en UO_2^{2+} sur le rendement d'extraction

$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{Av}}, \text{ppm}$	16,2	33,4	41,6	56,5	72,0	112,8	228,3	389,5	729,6
$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{Ap}}, \text{ppm}$	0,0	0,0	0,0	3,0	30,6	78,8	206,4	372,2	702,5
Rdt (%)	100	100	100	94,7	57,5	30,1	9,6	4,4	3,7

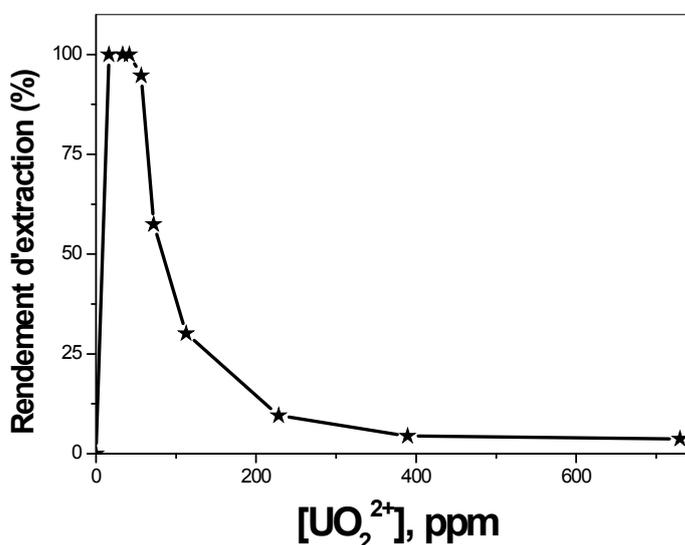


Figure. 21: Evolution du rendement d'extraction de UO_2^{2+} en fonction de sa concentration initiale en phase aqueuse; $V_{\text{org}} = 5,0 \text{ ml}$, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $V_{\text{aq}} = 5,0 \text{ ml}$, $\text{pHi} = 0,65$, $t = 360 \text{ mn}$, $T = 22^\circ\text{C}$.

La courbe de la figure 21 montre que l'extraction est quantitative pour des solutions diluées de UO_2^{2+} . A des concentrations qui varient dans le domaine $[16,2 - 41,6 \text{ ppm}]$, le rendement d'extraction est égal à 100%. A $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initial}} \geq 56,5 \text{ ppm}$ le rendement d'extraction diminue à cause de la non disponibilité de quantité suffisante de molécule d'extractant.

III-3-3 Effet du pH initial de la phase aqueuse

Le pH en phase aqueuse est un facteur important. Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de UO_2^{2+} présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée

ou ionisée de l'extractant (7-((dioctylamino) méthyl) quinolin-8-ol). L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de UO_2^{2+} a été réalisée en variant le pH initial entre 0,65 et 1,67. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 21 et la figure 22 suivante:

Tableau 21: Evolution du rendement d'extraction en fonction du pH

pH _i	0,65	0,75	1,13	1,48	1,56	1,67
pH _e	1,03	1,05	1,40	1,68	1,62	1,75
Rdt (%)	83,0	93,0	99,4	80,1	61,2	47,99

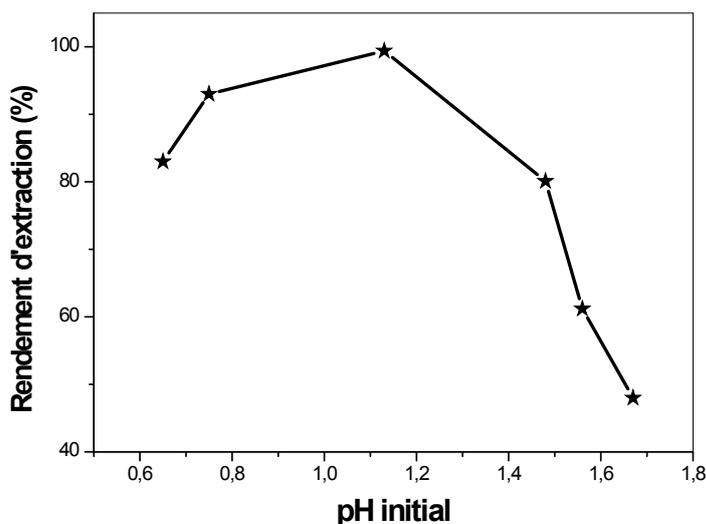


Figure.22: Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du UO_2^{2+}

$V_{\text{org}} = 5,0 \text{ ml}$, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ ml}$, $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 60 \text{ ppm}$, $t = 360 \text{ mn}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

De la figure 22, on remarque que l'extraction dépend de la variation du pH de la phase aqueuse. Le rendement d'extraction augmente de 83,0 à 99,4 lorsque le pH initial augmente de 0,65 à 1,13 en phase aqueuse. A un pH > 1,13, le rendement de l'extraction diminue. A un pH $\geq 2,0$ et dans les conditions opératoires on a observé la formation d'un précipité de grain trop fine. De cette courbe on note que le meilleur rendement d'extraction est obtenu à pH = 1,13.

La formation du complexe DOAMQ- UO_2^{2+} dépend fortement du pH [47].

L'effet négatif de l'augmentation du pH de la phase aqueuse sur le rendement de l'extraction peut être attribué à la formation, en phase aqueuse, d'espèces hydroxydes de $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ et $[(\text{UO}_2)_6(\text{OH})_6]^{6+}$ plus volumineuses et plus stables que le UO_2^{2+} libre ou monohydroxyde $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ majoritaires en milieu plus acide [48], un résultat similaire est obtenu par Kadous et coll. [49, 50].

III-3-4 Effet du temps de contact

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de UO_2^{2+} entre la phase aqueuse et la phase organique est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges de phase organique (extractant + solvant) et de phase aqueuse (eau + UO_2^{2+}) sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées. Après séparation des deux phases par décantation, la quantité de UO_2^{2+} restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrie UV-Visible. Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est tracée (tableau 22 et figure 23). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.

Tableau 22: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

Temps mn	0	2	5	10	15	20	30	45
Rdt (%)	0,0	41,39	53,35	63,72	64,94	71,21	83,68	83,60

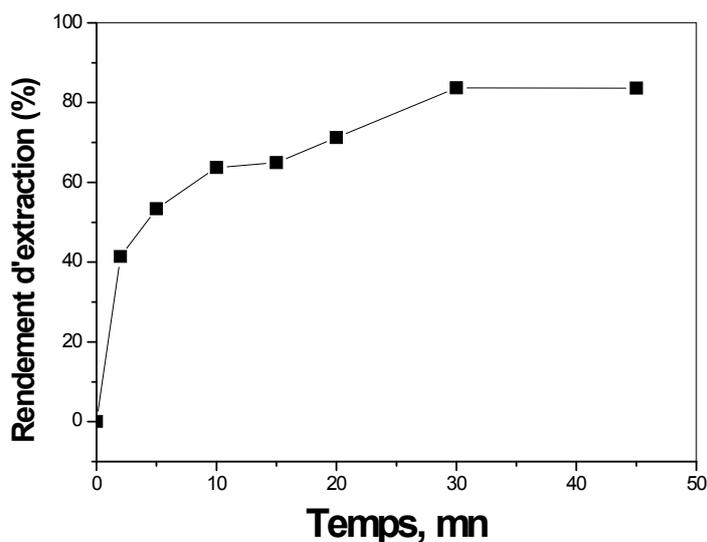


Figure. 23: Evolution du rendement d'extraction de UO_2^{2+} en fonction du temps d'agitation
 $V_{\text{org}} = 5,0 \text{ ml}$, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ ml}$, $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 60 \text{ ppm}$, $\text{pHi} = 0,65$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

La courbe de la figure 23, peut être divisée en trois paliers:

Le 1^{er} palier de $t = 0$ à $t = 2 \text{ mn}$, le rendement d'extraction augmente rapidement de 0,0 à 41,4%,

Le 2^{ème} palier de $t = 2$ à $t = 30 \text{ mn}$, le rendement d'extraction augmente doucement de 41,4% à 83,7%,

Le 3^{ème} palier à $t \geq 30$ mn, le rendement d'extraction ne change pas (83,6%). L'équilibre d'extraction est atteint.

La courbe montre aussi, que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est celui qui donne le meilleur rendement. Dans le reste du travail le temps d'agitation est fixé à 30 minutes.

III-3-5 Effet de la force ionique

Afin d'étudier l'effet de la présence de sel, en phase aqueuse, sur l'efficacité de l'extraction de UO_2^{2+} , nous avons ajouté des quantités mesurées de Na_2SO_4 ou de NaNO_3 à la phase aqueuse. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 23, 24 et dans la figure 24.

Tableau 23: Effet de l'ajout de Na_2SO_4

m (Na_2SO_4) aj, g	0,0	0,0071	0,071	0,355	0,71	1,06
[Na_2SO_4], mole/l	0,0	0,01	0,10	0,50	1,0	1,5
Rdt (%)	83,6	89,8	93,4	52,9	49,4	47,1

Tableau 24: Effet de l'ajout de NaNO_3

m (NaNO_3) aj, g	0,0	0,0071	0,071	0,355	0,71	1,06	1,42
[NaNO_3], mole/l	0,0	0,01	0,10	0,50	1,0	1,5	2,0
Rdt (%)	83,6	86,7	87,9	91,5	92,1	93,5	42,5

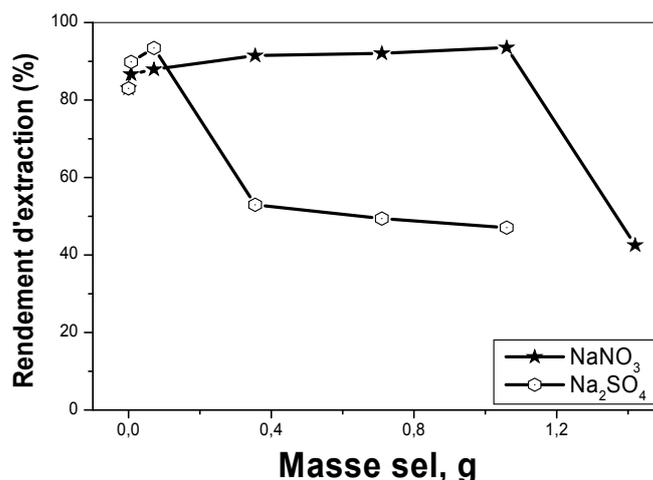


Figure. 23: Evolution du rendement d'extraction de UO_2^{2+} en fonction de la masse de sel ajoutée.

$V_{\text{org}}=5,0$ ml, $[\text{Ex}]=1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V_{\text{aq}}=5,0$ ml, $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}}= 60$ ppm, $t=30$ mn, $\text{pHi}=0,65$,
 $T = 22$ °C

La figure 24, montre que:

L'ajout du sel NaNO_3 dans la phase aqueuse, avec UO_2^{2+} , provoque une augmentation dans le rendement d'extraction de UO_2^{2+} . Un ajout d'une masse de NaNO_3 allant de 0,0 à 1,06 g, dans un volume égal à 5 ml, fait augmenter le rendement d'extraction de 83,6% à 93,5% .

A une masse ajoutée égale à 1,42 g de NaNO_3 , le rendement devient 42,5%. Le rendement chute de plus de la moitié.

L'ajout du sel Na_2SO_4 dans la phase aqueuse, avec UO_2^{2+} provoque une augmentation dans le rendement d'extraction du UO_2^{2+} . Un ajout d'une masse de Na_2SO_4 allant de 0,0 à 0,071 g, dans un volume égal à 5 ml, fait augmenter le rendement d'extraction de 83,6% à 93,4%,

A une masse ajoutée de Na_2SO_4 comprise entre 0.355 g et 1,06 g, le rendement chute de 52,9% à 47,1%.

De ces deux conclusions et d'un point de vu quantitatif, on peut supposer que l'influence de ces deux sels est attribuée au cation Na^+ . La concentration de Na^+ est deux fois supérieure lorsqu'on utilise le Na_2SO_4 , d'où la diminution est plus importante dans le rendement d'extraction pour la même masse des sels ajoutés. L'effet des nitrate et sulfate de ce point de vu est écarté, car pour les mêmes masses de sels, les concentrations en NO_3^- et SO_4^{2-} sont égales [48].

III-3-6 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de UO_2^{2+} a été étudiée à différentes températures, entre 295 et 328 K. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 25 et la figure 25.

Tableau 25: Evolution du rendement d'extraction de UO_2^{2+} en fonction de la température

T (K)	295	303	313	318	323	328
Rdt(%)	83,6	79,91	76,44	72,57	68,42	65,28

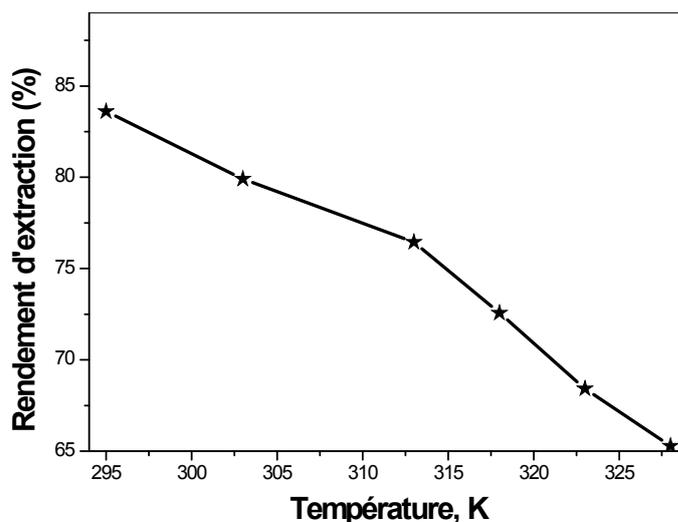


Figure. 27: Evolution du rendement d'extraction de $[\text{UO}_2^{2+}]$ en fonction de la température $V_{\text{org}} = 5,0 \text{ ml}$, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ ml}$, $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 60 \text{ ppm}$, $\text{pHi} = 0,65$, $t = 30 \text{ mn}$

La courbe de la figure 27, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine $[22 \text{ °C} - 55 \text{ °C}]$ fait diminuer le rendement d'extraction. Ce résultat peut être attribué à une augmentation de la solubilité de l'acétate d'éthyle dans la phase aqueuse.

III-3-7 Effet du rapport volumique

Le rapport R entre le volume de la phase organique et celui de la phase aqueuse est très important dans une extraction liquide – liquide. Grâce à cette étude on peut limiter les volumes mis en contact et surtout la consommation des solvants organiques qui est l'un des inconvénients de la technique d'extraction liquide - liquide. L'étude de l'effet de ce paramètre (rapport volumique) sur l'extraction du UO_2^{2+} a été réalisée en variant R entre 0,2 et 2,0 et en gardant tous les autres paramètres constants (Q , pH , $[\text{UO}_2^{2+}]_0$, t et la température).

Le rapport R est calculé selon l'expression suivante:

$$R = \frac{\text{Volume de la phase organique}}{\text{Volume de la phase aqueuse}} \quad (24)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 26 et dans la figure 26.

Tableau 26: Effet du rapport volumique sur l'extraction de UO_2^{2+}

R, ml _{org} /ml _{aq}	0,2	0,25	0,3	0,5	0,75	1,0	1,5	1,25	2,0
Rdt (%)	51,1	59,5	74,4	78,6	80,6	83,6	81,8	82,9	68,5

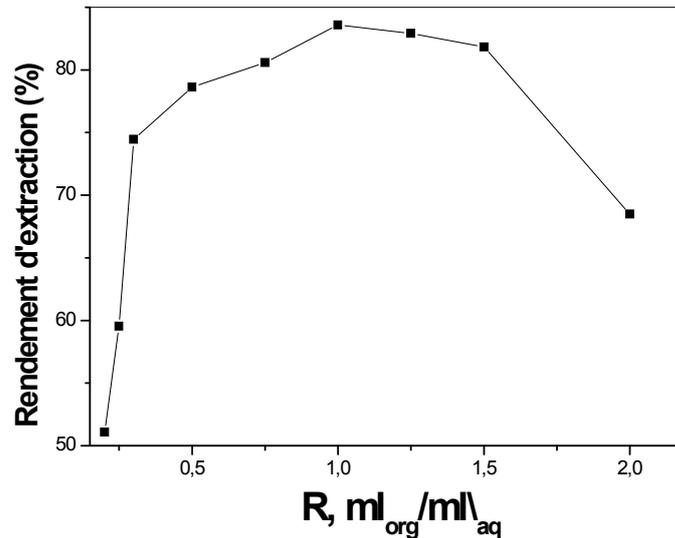


Figure. 26: Evolution du rendement d'extraction de UO_2^{2+} en fonction du rapport R
 $Q = 5$ (constante), $t = 30$ mn, $\text{pH}_i = 0,65$, $T = 22$ °C

De la courbe de la figure 28, on observe que:

La courbe peut être divisée en trois paliers.

Le 1^{er} palier montre une augmentation rapide du rendement de l'extraction. Lorsque le rapport volumique passe de 0,2 à 0,3, le rendement d'extraction augmente de 51,1% à 74,4%,

Le 2^{ème} palier montre une augmentation moins rapide du rendement de l'extraction. Lorsque le rapport volumique passe de 0,3 à 1,0, le rendement d'extraction augmente de 74,4% à 83,6%,

Le 3^{ème} palier montre une diminution du rendement de l'extraction. Lorsque le rapport volumique passe de 1,0 à 2,0, le rendement d'extraction diminue de 83,6% à 68,5%.

De cette courbe on conclut qu'un rapport volumique $R = 1$ est optimal pour extraire le UO_2^{2+} dans les conditions opératoires choisies [51].

III-3-8 Effet de la nature du solvant

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de UO_2^{2+} entre la phase aqueuse et la phase organique formée par le chloroforme comme solvant et l'extractant 7-((dicoctylamino) méthyl)quinolin-8-ol est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges de phase organique (extractant + solvant) et de phase aqueuse (eau + UO_2^{2+}) sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 27 et dans la figure 27.

Tableau 27: Effet de changement de solvant et du temps d'agitation sur l'extraction de UO_2^{2+}

Temps (mn)	0	2	5	10	15	20	30	45
Rdt (%)	0	61,8	72,2	72,5	74,9	75,3	76,7	76,7

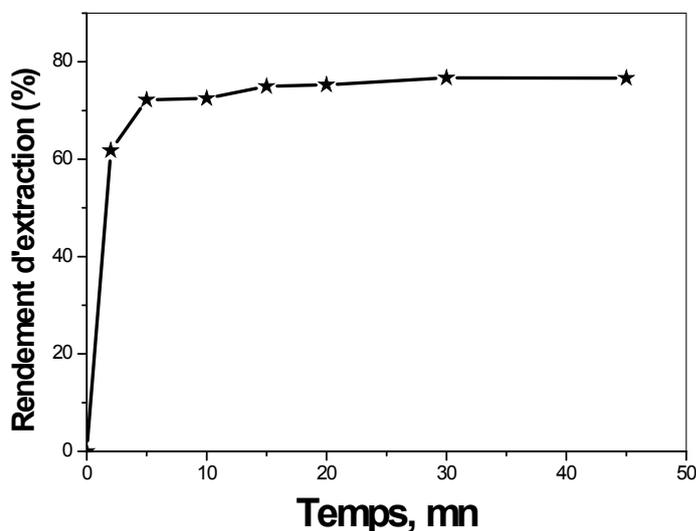


Figure. 27: Evolution du rendement d'extraction de UO_2^{2+} en fonction du temps d'agitation
 $V_{\text{org}} = 5,0 \text{ mL}$, $[\text{Ext}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ ml}$, $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 60 \text{ ppm}$, $\text{pHi} = 0,65$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

La courbe de la figure 27, peut être divisée en deux paliers:

Le 1^{er} palier de $t = 0$ à $t = 5 \text{ mn}$, le rendement d'extraction augmente rapidement de 0,0 à 72,2%,

Le 2^{ème} palier de $t = 5$ à $t = 45 \text{ mn}$, le rendement d'extraction augmente doucement de 72,2% jusqu'à une valeur maximale de 83,7%.

La courbe montre aussi que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est celui qui donne le meilleur rendement, ce temps peut être pris égal à 15 minutes

La comparaison entre l'évolution du rendement d'extraction de UO_2^{2+} avec le DOAMQ dans l'acétate d'éthyle ou dans le chloroforme (figure 28) montre que:

Dans l'acétate d'éthyle, le rendement d'extraction (83,6%) est légèrement supérieur à celui dans le chloroforme (76,7%).

Le début d'extraction de UO_2^{2+} est plus rapide en utilisant comme solvant le chloroforme et on remarque que le temps de la demi-extraction est égal à 90 secondes pour le chloroforme alors qu'il vaut plus de 120 secondes pour l'acétate d'éthyle [52].

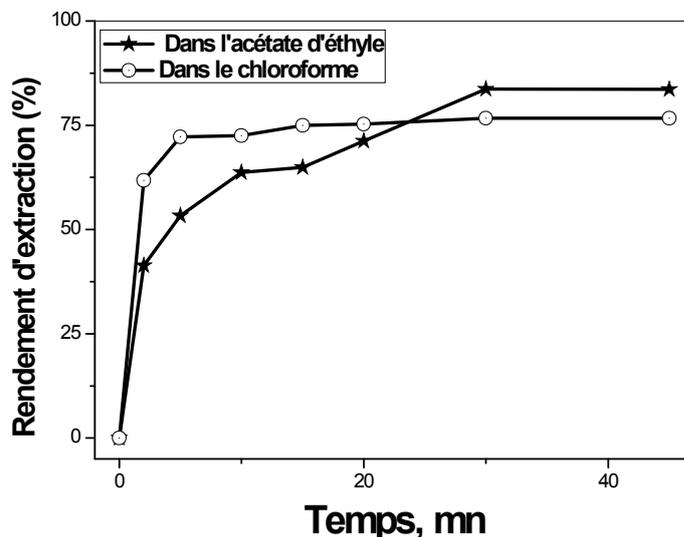


Figure.28: Evolution du rendement d'extraction de UO_2^{2+} en fonction du temps d'agitation et de la nature du solvant. $V_{\text{org}} = 5,0 \text{ mL}$, $[\text{Ext}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ ml}$, $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 60 \text{ ppm}$, $\text{pHi} = 0,65$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

III-4 Paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de température nous a permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans nos conditions opératoires: l'enthalpie libre (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs) (ΔG). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes [49]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (25)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad (26)$$

De ces deux équations (25 et 26), on tire l'équation suivante (27), qui nous permettra de calculer ΔH et ΔS en traçant la courbe qui donne l'évolution de la constante K fonction de la température [50].

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (27)$$

K, T et R sont respectivement: le coefficient de partage du UO_2^{2+} entre les deux phase à l'équilibre, la température et la constante des gaz parfait ($R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Le coefficient de partage est défini par l'expression suivante:

$$K = [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{org}} / [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} \quad (28)$$

$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{org}}$ et $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}$: sont respectivement: la concentration de l'ion uranyl dans la phase organique et sa concentration restante dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 28 et la figure 29.

Tableau 28: Evolution de Ln K en fonction de 1/T

Ln K	0,130	0,224	0,268	0,320	0,379	0,426
1/T, K^{-1}	0,0034	0,0033	0,0032	0,0031	0,0031	0,0030

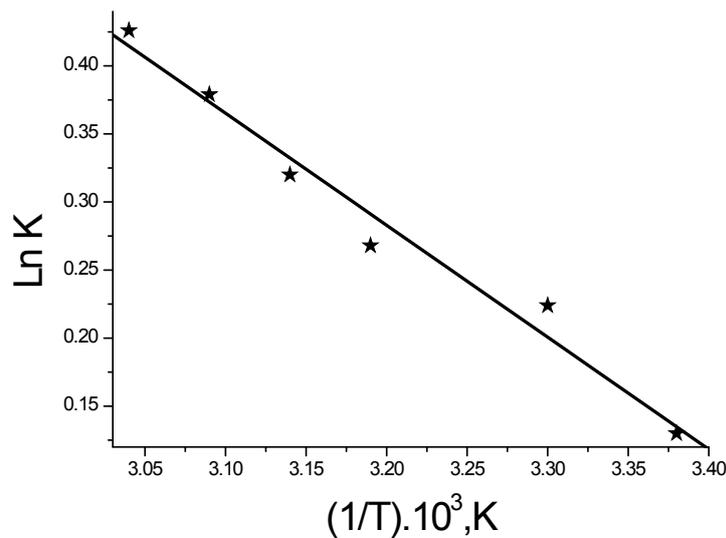


Figure. 29: L'évolution de Ln K en fonction de 1/T

La courbe de la figure 29 est une droite avec:

Comme relation $\text{Ln K} = 2,91602 - 822,83654 \times 1/T$

Un coefficient de corrélation, $R^2 = 0,988$.

La comparaison entre l'équation 25 et la relation donnant la droite de la figure 31, donne:

$2,91602 = \Delta S/R \Rightarrow \Delta S = 2,91602 \times 8,314 = 24,24 \text{ J/mol.K}$

$822,83654 = \Delta H/R \Rightarrow \Delta H = 822,83654 \times 8,314 = 6,84 \text{ KJ/mol}$

Les valeurs calculées de ΔH , ΔS et ΔG sont résumées dans le tableau 29 suivant:

Tableau 29: Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

T (K)	ΔG (J/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R^2
295	-309,7			
303	-503,66			
313	-746,06	6,84	24,24	0,988
318	-867,26			
323	-988,46			
328	-1109,66			

Le calcul de ΔH montre que:

Le processus d'extraction est endothermique ($\Delta H > 0$). L'énergie nécessaire est communiquée au système grâce à l'agitation,

Le processus d'extraction est spontanée ($\Delta G < 0$) (ΔG décroît lorsque la température augmente).

Conclusion

L'application du dérivé de la 8hydroxyquinoline, le 7-((dioctylaminno) méthyl) quinolin-8-ol dans l'extraction de l'ion uranyl a montré que:

- ✓ L'extraction est quantitative pour des solutions diluées de UO_2^{2+} a des concentrations qui varient de 16,2 à 41,6 ppm, le rendement de l'extraction est égal à 100%. A $[UO_2^{2+}]_{initial} \geq 56,5$ ppm le rendement d'extraction diminue,
- ✓ Le rendement d'extraction atteint 99,4% lorsque le pH initial est de 1,13 en phase aqueuse.
- ✓ Le meilleur rendement est atteint à partir d'un rapport molaire égal à 5,
- ✓ Le rapport volumique $R = 1,0$ est optimal pour avoir une bonne extraction,
- ✓ Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est égal à 30 minutes,
- ✓ Le rendement d'extraction de UO_2^{2+} avec le -((dioctylaminno)méthyl)quinolin-8-ol dans l'acétate d'éthyle est légèrement supérieur à celui dans le chloroforme.
- ✓ L'ajout de Na_2SO_4 favorise l'extraction,
- ✓ Le calcul des paramètres thermodynamiques a montré que le processus d'extraction est endothermique et spontané.

Références

- [1] F. Blicke. The Mannich reaction, in Organic Reactions vol.1, Chap 10, J.Wiley, Chichester, **1947**, 303-341.
- [2] M Albrecht, O Blau. Synthesis of Ethylene-Bridged Bis(8-hydroxyquinoline) Derivatives: New Building Blocks for Metallo-Supramolecular Chemistry. *Synthesis* **1997**, 28, 213–216.
- [3] J. P Phillips, E Barall. Betti reactions of some phenols. *J. Org. Chem.* **1956**, 692-694 and references cited.
- [4] (a) R Pearson. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 581–58, (b) R Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 643–648.
- [5] F. Zaoui, M.A Didi, D Villemin. Investigation of 7-((diocetyl amino)methyl)quinoline-8-ol for Uptake and Removal of Uranyl ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2013**, 295, 419-424.
- [6] A. Alejandra, F. Medinaa, A. Fortunya, P. Salagreb, J.E. Sueirasa. Characterisation of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*. **1998**, 16 53-67.
- [7] K. Takehira, M. Shimizu, Y. Watanabe. A Novel Oxygenation of 2, 4, 6-Trimethylphenol to 3,5-Dimethyl-4-Hydroxybenzaldehyde by dioxygen with copper(II)-amine complex catalyst. *Tetrahedron Letters*. **1990**, 31 (18), 2607-2608.
- [8] H. Sun, X. Li, J. Sundermeyer. Aerobic oxidation of phenol to quinone with copper chloride as catalyst in ionic liquid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2005**, 240, 119-122.
- [9] U. Isabel Castro, C. David Sherrington, A. Fortuny, A. Fabregat, F. Stuber, J. Font, C. Bengoa. Synthesis of polymer-supported copper complexes and their evaluation in catalytic phenol oxidation. *Catalysis Today*. **2010**, 157, (1-4), 66-70.
- [10] A.S.HAY. Polymerization by oxidative coupling. Communications to editor. **1959**, 6335- 6336.
- [11] A. S. HAY. p, p'-Biphénols, *The Journal of Organic Chemistry*, **1969**, 34, (4), 1160-1161.
- [12] P. Capdevielle, M Maumy. Oxidation selective en para des phenols par complexe cuivrique oxydant. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, (50), 5611-5614.
- [13] Y. Takizawa, T. Munakata. Novel Oxidative Coupling of Monophenols in the System of Cupric Chloride-Oxygen-Alcohol. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4383-4386.
- [14] M. Hovorka, J. Gunterova, J. Zavada. Highly selective oxidative cross-coupling of substituted 2-naphthols; a convenient approach to unsymmetrical 1,1'-binaphthalene -2-2'-diols. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, (3), 431-416.
- [15] M. Hovorka, J. Zavada. The oxidative cross-coupling of substituted 2-naphthol, part II: selectivity as mechanistic probe. *Tetrahedron*. **1992**, 48, (43), 9517-9530.
- [16] M. Hovorka, R. Scigel, J. Gunterova, M. Tichy, J. Zavada. The oxidative cross-coupling of substituted 2-naphthol, part I: the scope and limitation. *Tetrahedron* **1992**, 48, (43), 9503-9516.
- [17] M. Hashemi, Y. Ahmadi Beni. Oxidation of Phenols to Quinones by Oxygen Catalysed by a Mixture of Cobalt and Manganese Salts of p-Aminobenzoic Acid Supported on Silica Gel. *J. Chem. Research*, (S) **1998**, 138 -139.
- [18] R. Mostaghim, Y. Ahmadi Beni. Novel oxidation of phenols to quinones by hydrogen peroxide in the presence of cobalt (II) and manganese (II) acetate. *Acta Chim. Slov.* **2003**, 50, 569-572.
- [19] a) Glaser, C. *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, 154, 137. b) Glaser, C. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422. c) Harry. A. Stansbury, JR, and W. Proops. Oxidative Coupling of Acetylenic Alcohols. **1961**, 27, 3202.
- [20] a) Hay, A. S. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320. b) A.S. Demir, O. Reis, M. Emrullahoglu, *J. Org. Chem.* **2003**, 68 10130. c) Jin-Heng Li, Yun Liang and Xu-Dong Zhang. Amine- and phosphine-free palladium (II)-catalyzed homocoupling reaction of terminal alkynes. *Tetrahedron*. **2005**, 61 1903-1907.
- [21] a) Zhou, Y.-Z.; Ma, H.-Y.; Chen, H.; Qiao, L.; Yao, Y.; Cao, J.-Q.; Pei, Y.-H. *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, 54, 1455; (b) Nakai, Y.; Sakakibara, I.; Hirakura, K.; Terabayashi, S.; Takeda, S. *Chem. Pharm. Bull.* **2005**, 53, 1580; (c) Stavri, M.; Mathew, K. T.; Gibson, T.; Williamson, R. T.; Gibbons, S. *J. Nat. Prod.* **2004**, 67, 892; (d) Lerch, M. L.; Harper, M. K.; Faulkner, D. J. *J. Nat. Prod.* **2003**, 66, 667; (e) Biologically Active Natural Products-Potential Use in Agriculture; Cutler, H., Ed.; *ACS Symposium Series Vol. 380, American Chemical Society*: Washington, DC, 1988; (f) Chemistry and Biology of Naturally-Occurring Acetylenes and Related Compounds [NOARC]; Lam, J., Breteler, H., Arnason, T., Hansen, L., Eds. *Bioactive Molecules*; Elsevier: New York, **1988**; Vol. 7, (g) Bohmann, M.; Burkhardt, T.; Zdero, C. Naturally Occurring Acetylenes; Academic Press: London, **1973**. Yamasaki, R.; Saito, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 504.
- [22] M. Yu, D. Pan, W. Jia, W. Chen, N. Jiao. Copper-catalyzed decarboxylative cross-coupling of propiolic acids and terminal alkynes. *Tetrahedron Lett* **2010**, 51, 1287–1290
- [23] L. Li, J. Wang, G. Zhang, Q. Liu. A mild copper-mediated Glaser-type coupling reaction under the novel CuI/NBS/DIPEA promoting system. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4033-4036.

- [24] N. Mizuno, K. Kamata, Y. Nakagawa, T. Oishi, K. Yamaguchi. Scope and reaction mechanism of an aerobic oxidative alkyne homocoupling catalyzed by a di-copper-substituted silicotungstate. *Catalysis Today* 157, **2010**, 359–363.
- [25] W. Marcio Paixão, Mine'ia Weber, L. Antonio Braga, B. Juliano de Azeredo, M. Anna. Deobald, A. He'lio Stefani. Copper salt-catalyzed homo-coupling reaction of potassium alkynyltrifluoroborates: a simple and efficient synthesis of symmetrical 1,3-diyne. *Tetrahedron Lett* 49, **2008**, 2366–2370.
- [26] X. Meng, Ch. Li, Bao. Han, Tian. Wang, Bao. Chen. Iron/copper promoted oxidative homo-coupling reaction of terminal alkynes using air as the oxidant. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 4029–4031.
- [27] P. Irina Beletskaya, V. Andrei Cheprakov. Copper in cross-coupling reactions. The post-Ullmann chemistry. Review. *Coord Chem Rev* 248, **2004**, 2337–2364.
- [28] F. Dong, Y. Qun Li, R. Feng Dai. Knoevenagel condensation catalysed by poly (vinyl chloride) supported tetraethylenepentamine (PVC-TEPA). *Chin Chem Lett*. **2007**, 18, 266–268.
- [29] B.M. Chodary, M. Lakshmi. Knoevenagel and aldol condensations catalysed by a new diamino-functionalised mesoporous material. *J. Mol. Cat. A: Chem*. **1999**, 142, 361–365.
- [30] Sa. Sebti, Ra. Tahir Nazih, Ah. Saber, Saï. Boulaajaj. Hydroxyapatite as new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent. *Applied Catalysis A: General*. **2002**, 228, 155–159.
- [31] G. Kaupp, M. Reza Naimi-Jamal, J. Schmeyers. Solvent-free Knoevenagel condensations and Michael additions in the solid state and in the melt with quantitative yield. *Tetrahedron*. **2003**, 59, 3753–3760.
- [32] M.B. Gawande, R.V. Jayaram. A novel catalyst for the Knoevenagel condensation of aldehydes with malononitrile and ethyl cyanoacetate under solvent free conditions. *Catalysis Communications*. **2006**, 7, 931–935.
- [33] Y. Moussaoui, Ridha Ben Salem. Catalysed Knoevenagel reactions on inorganic solid supports: Application to the synthesis of coumarine compounds. *C.R. Chimie*. **2007**, 10, 1162–1169.
- [34] D. Dharani Das, J. E. Peter Harlick, Abd. Sayari. Applications of pore-expanded MCM-41 silica: 4. Synthesis of a highly active base catalyst. *Catalysis Communications*, **2007**, 8, Issue 5, 829–833.
- [35] M. Laspéras, T. Llorett, L. Chaves, I. Rodriguez, A. Cauvel, D. Brunel. Amine functions linked to MCM-41-type silicas as a new class of solid base catalysts for condensation reactions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1997**, 108, 75–82.
- [36] M. Tomiko Suzuki, Mas. Yamamoto, Kei. Fukumoto, Yus. Akimoto, Kazu. Yano. Investigation of pore-size effects on base catalysis using amino-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres as a model catalyst. *Journal of Catalysis*, **2007**, 251, (2), 249–257.
- [37] Young.yun Choi, Keun-Sik Kim, Jong-Ho Kim, Gon Seo. Knoevenagel condensation between ethylcyano acetate and benzaldehyde over base catalysts immobilized on mesoporous materials. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, 135, 139.
- [38] J. Mondal, A. Modak, A. Bhaumik. Highly efficient mesoporous base catalyzed Knoevenagel condensation of different aromatic aldehydes with malononitrile and subsequent noncatalytic Diels–Alder reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, 335, 236–241.
- [39] K.M. Parida, Dharitri Rath. Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 310, **2009**, 93–100
- [40] D. Maria Gracia, J. Maria Jurado, Raf. Luque, M. Juan Campelo, Die. Luna, M. Jose Marinas, A. Antonio Romero. Modified SBA-1 materials for the Knoevenagel condensation under microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2009**, 118, (1–3), 87–92.
- [41] Young-Hui Seo, Sang-Cheol Han, Sang-Eon Park. Amino functionalized silica nanotube for base catalyzed. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **2008**, 174, Part 2, 1081–1086.
- [42] D.J. Macquarrie, J.H. Clark, A. Lambert, J.E.G. Mdoe, A. Priest. Catalysis of the Knoevenagel reaction by γ -aminopropylsilica). *React Funct. Polym*. **1997**, 35, 153–158.
- [43] G. Postole, B. Chowdhury. Knoevenagel condensation reaction over acid-base bifunctional nanocrystalline $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions. *J. Cat.* **2010**, 269, 110–121.
- [44] Yan. Zhang, Yingwei Zhao, Chungu, Xia. Basic ionic liquids supported on hydroxyapatite-encapsulated γ - Fe_2O_3 nanocrystallites: An efficient magnetic and recyclable heterogeneous catalyst for aqueous Knoevenagel condensation. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2009**, 306, 107–112.
- [45] P. Perlmutter. Conjugated Addition Reaction in Organic Synthesis. *Pergamon Press, Oxford, UK*, **1992**, 114.
- [46] H. Rohwer, N. Rheeder, E. Hosten. Interaction of uranium and thorium with arsenazo III in aqueous medium. *Anal. Chem. Acta*, **1997**, 341, 2, 263–268.
- [47] B.N. Singh, B. Maiti. Separation and preconcentration of U(VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxyquinoline, *Talanta*, **2006**, 69, 393–396.
- [48] Puigdomenech I. Hydra, hydrochemical equilibrium-constant database) and MEDUSA (make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms) programs. Royal Institute of Technology, Sweden.

- [49] A.Kadous, M.A.Didi, D.Villemin. Removal of uraniumVI from acetate medium using LewatifTP 260 resin. *J.Rad.Nucl.Chem.* **2011**, 288, 553-561.
- [50] A.Kadous, M.A.Didi, D.Villemin, A new sorbent for uranium extraction :ethylendiaminotris(methylenephosphonic) acid grafted on polystyrene resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, **2010**, 284, 431-438.
- [51] H.Hu, M.Yang, J.Dang. Treatment of strong acid dye wastewater by solvent extraction, *Sep.Purif.Technol.* **2005**,42,129-136.
- [52] O.Abderrahim, M.A.Didi, D.Villemin, A new sorbent for uranium extraction polyethyleniminephenylphosphonamide acid; *J.Rad.Nucl.Chem.* **2009**, 279, 1, 237-244.

Conclusion générale

Conclusion générale

La synthèse de nouveaux dérivés de la 8-hydroxyquinoléine par la réaction de Mannich était notre objectif principal vue l'intérêt extractif, biologique et pharmaceutique de ces dérivés. L'application de la polyéthylènimine hyperbranché dans la catalyse était notre second objectif.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé à partir des amines secondaires de nouveaux dérivés de la 8HQ, tous les produits ainsi obtenus ont été caractérisés par (RMN H^1 , ^{13}C , IR et SM). A partir des amines primaires nous avons réussi à synthétiser un seul produit c'est le 7-(octylamino) methyl quinolin-8-ol. Quant à la réaction à partir de la 8HQ et la polyéthylènimine, la synthèse était difficile car le produit ainsi synthétisé s'oxyde facilement, d'où la difficulté de sa caractérisation.

La réaction de Mannich via la 8-hydroxyquinoléine, le formaldéhyde et l'amine a permis la synthèse rapide de nouveaux ligands aux propriétés extractantes pratiques et faciles à utiliser.

En deuxième lieu nous avons préparé deux catalyseurs à partir de la polyéthylènimine hyperbranché (PEI /Cuivre et PEI/Silice). Le premier catalyseur PEI /Cuivre a été utilisé pour l'oxydation des dérivés du phénol et le couplage de Glaser afin d'aboutir à des molécules antioxydantes et à des biomolécules. Quant au deuxième catalyseur PEI/Silice il est utilisé dans les réactions de Knoevenagel et de Michael, afin de synthétiser de nouvelles molécules présentant des activités antibactériennes.

Les produits sont obtenus avec de bon rendements, le catalyseur PEI/Silice est facilement régénérable. L'analyse spectroscopique IR des deux catalyseurs a confirmé la présence de la PEI dans les deux catalyseurs.

En troisième lieu nous avons étudié l'extraction de l'ion uranyl (UO_2^{2+}) de concentration initiale égale à 60ppm par un des dérivés de la 8HQ que nous avons synthétisé c'est DOAMQ. Nous avons tiré les conclusions suivantes :

- ✓ L'ajout d'Arzenazo III) sur le UO_2^{2+} donne formation du complexe ArzenazoIII-uranium(VI) en solution. Le complexe est très stable en milieu acide sulfurique, de couleur jaune et qui absorbe dans le domaine visible à $\lambda_{max} = 651 \text{ nm}$. La courbe qui donne l'évolution de l'absorbance est une droite de coefficient de corrélation $R^2 = 0.99979$. De cette manière, on peut doser des solutions très diluées.

Conclusion générale

- ✓ Le meilleur rendement est atteint à partir d'un rapport molaire égal à 5,
- ✓ L'extraction est quantitative pour des solutions diluées de UO_2^{2+} . A des concentrations qui varient dans le domaine [16,2 – 41,6 ppm], le rendement de l'extraction est égal à 100%. A $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initial}} \geq 56,5$ ppm le rendement d'extraction diminue.
- ✓ Le rendement d'extraction augmente lorsque le pH initial augmente de 0,65 à 1,13 en phase aqueuse. A un $\text{pH} > 1,13$, le rendement de l'extraction diminue,
- ✓ Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 30 minutes,
- ✓ L'ajout de quantités limitées de NaNO_3 ou de Na_2SO_4 , induit un effet positif sur le rendement d'extraction. A des concentrations plus élevées, l'effet devient négatif.
- ✓ Le chauffage des mélanges pendant l'extraction dans le domaine [22 °C – 55 °C] fait augmenter le rendement d'extraction. Le calcul des paramètres thermodynamiques a montré que le processus d'extraction est endothermique ($\Delta H > 0$) et spontané ($\Delta G < 0$),
- ✓ Le rapport volumique $R = 1,0$ est optimal pour avoir une bonne extraction,
- ✓ Le rendement d'extraction de UO_2^{2+} avec le DOAMQ dans l'acétate d'éthyle est légèrement supérieur à celui dans le chloroforme, toutefois le début d'extraction de UO_2^{2+} est plus rapide en utilisant comme solvant le chloroforme.