



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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID- TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
LABORATOIRE DE CATALYSE ET SYNTHESE EN CHIMIE ORGANIQUE

THESE
Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Option : Catalyse & Environnement

Par : M'hamed KAID

*SYNTHESE D'ACIDES PHOSPHONIQUES & PREPARATION DE CATALYSEURS
APPLICATIONS A LA CATALYSE ET A L'EXTRACTION DU Zn(II), Cu(II) et La(III)*

Soutenu à Tlemcen, le 14 /10 / 2009 devant le jury composé de :

Mme Leila Chérif	Professeur	Présidente	Univ. de Tlemcen
Mr Benali Mouffok	Professeur	Examineur	Univ. de Sidi Belabbes
Mr Hocine Kadi	Professeur	Examineur	Univ. de Tizi Ouzou
Mr Nor Eddine Choukchou Braham	Maître de conférences	Examineur	Univ. de Tlemcen
Mr Mohamed Amine Didi	Professeur	Rapporteur	Univ. de Tlemcen
Mr Didier Villemin	Professeur (PR1)	Co-Rapporteur	Univ. de Basse Normandie-France

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au LCMT à l'ENSI CAEN (France), à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida et au LCSCO du département de chimie de l'université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance au personnel, tout corps confondu des trois laboratoires, pour leur aide bienveillante et leurs conseils qu'ils m'ont toujours prodigués.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Mr M.A.DIDI Professeur à l'université de Tlemcen. Je tiens à le remercier 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. Ses qualités humaines ont fait que ces années de travail se sont déroulées dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon co-directeur de thèse Mr Didier Villemin Professeur à l'ENSI CAEN pour m'avoir accueillie au sein de son équipe, m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son laboratoire, pour sa disponibilité, les nombreux conseils qu'il m'a donnés et la liberté qu'il m'a laissée pour réaliser ce travail. Nos conversations et nos relations humaines ont fait mon séjour à Caen inoubliable. Un grand MERCI pour tout.

Je tiens à remercier vivement M^{me} L. Chérif Professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également à MM B. Mouffok Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès, H. Kadi Professeur à l'université de Tizi Ouzou et N. Choukhou Abraham Maître de conférences à l'université de Tlemcen pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que Bernard Moreau et tous mes amis (es) du LCMT de l'ENSI Caen trouvent mes vifs remerciements et gratitude pour leur amitié, aide scientifique et pour les petits cadeaux.

Je tiens à remercier tous ceux que de près ou de loin m'ont témoigné aide, disponibilité et encouragement.

DEDI C A C E S

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon père

A ma chère mère

A ma très chère femme

A mes frères et soeurs

A tous mes amis

RESUME

Ce présent travail se subdivise en trois principales parties.

La première partie consiste en la synthèse de quatre familles d'acides phosphoniques sous micro ondes selon soit le mécanisme de Michaelis-Arbuzov soit suivant le mécanisme d'Irani. La caractérisation des produits à été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (UV, RMN, FTIR,..) et physico-chimique (pH-métrie). En deuxième partie, les acides pyridyléthylphosphoniques ont été greffés sur l'alumine et les trois catalyseurs ainsi préparés ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques (RMN MAS, FTIR, BET, ATG, Analyse élémentaire). Ces catalyseurs ont été utilisés dans la réaction de Knoevenagel avec quatre aldéhydes aromatiques et différentes cétones. Ils ont montré une très bonne activité et les rendements des synthèses étaient bons à très bons atteignant dans certains cas 100%. La dernière partie est consacrée à l'extraction liquide-liquide du Cu(II), Zn(II) et La(III) par des acides phosphoniques. Dans les conditions opératoires suivantes $[Zn^{2+}]_{aq} = 2 \times 10^{-3} M$, $Q=4$, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}C$ qui s'avèrent être les meilleures lors des différentes extractions, le rendement d'extraction du zinc avec l'acide DHDP en milieu neutre est de 56% alors qu'il est de 80 % après l'ajout de l'acide sulfurique à pH=5,5. Pour le cuivre, (les meilleures conditions opératoires sont $[Cu^{2+}]_{aq} = 2 \times 10^{-3} M$, $Q=4$, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}C$), le rendement d'extraction en milieu neutre avec le DHDP est de 38%. En milieu basique avec ajout de 10 mg d'acétate de sodium, le rendement atteint 80% avec le DHDP. L'étude de l'effet de la chaîne alkyle des acides diamino-phosphoniques sur l'extraction du lanthane (III) a été effectuée en utilisant trois acides : diaminopropylphosphonique (DAPTMTMP), diaminohexylphosphonique (DAHTMTMP) et diaminododecylphosphonique (DADTMTMP). Les conditions opératoires qui semblent être les meilleures sont : $[La^{3+}] = 5 \times 10^{-4} M$, $[ADAHTMTMP] = [ADADTMTMP] = [ADAPTMTMP] = 10^{-3} M$, les rapports volumiques 2, 3 et 4 ont été trouvés pour ADAHTMTMP, ADAPTMTMP et ADADTMTMP respectivement.. On remarque que plus la chaîne alkyle des acides augmente plus la résistance au transfert de masse augmente. Le rendement d'extraction du La (III) en milieu chlorure est de 65 % avec ADADTMTMP, 50 % avec ADAHTMTMP et 42 % avec ADAPTMTMP.

Mots clés : acides phosphoniques, alumine, condensation de Knoevenagel, extraction liquide-liquide, zinc, cuivre et lanthane

ABSTRACT

This present work is divided into three main parts:

The first part includes the synthesis of four classes of phosphonic acids under microwave irradiations following either the Michaelis-Arbuzov or Irani mechanisms. Their characterisation was realized by different spectroscopic and physico-chemical methods (UV, NMR, FTIR and pH). Secondly, pyridylethylphosphonic acids were grafted on alumina and the three prepared catalysts were characterized by (NMR MAS, FTIR, BET, TGA, Elementary Analysis). These catalysts were used in the Knoevenagel reaction with four aromatic aldehydes and several ketones. They showed a very good catalytic activity and the reaction yields approaches 100% in certain cases. Finally, several liquid-liquid extractions of zinc, copper and lanthanum in different mediums were carried out. Under the operating conditions which seem to be the best; $[Zn^{2+}]_{aq} = 2 \times 10^{-3} M$, $Q=4$, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}C$, the extraction yield in the neutral medium is 56% with DHDPA. It reaches 80% with DHDPA in the sulfuric acid medium at $pH=5.5$. For copper (the best operating conditions: $[Cu^{2+}]_{aq} = 2 \times 10^{-3} M$, $Q=4$, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}C$, the extraction yield of zinc with the DHDPA is 38% in the neutral medium. In the basic medium after the addition of 10 mg of sodium acetate, the rendement atteing 80% with DHDPA. The study of the alkyl chain effect of diaminophosphonic acids on the extracton of lanthanum III was followed using three acids DAPTMTPA, DAHTMTPA and DADTMTPA. The optimal operating conditions were : $[La^{3+}] = 5 \times 10^{-4} M$, $[DAHTMTPA] = [DADTMTPA] = [DAPTMTPA] = 10^{-3} M$, the volumic ratios of 2, 3 et 4 were found for DAHTMTPA, DAPTMTPA and DADTMTP respectively. It was noted that longer is the phosphonic acid alkyl chain more the mass transfer resistance is. The solvent extraction yield of La (III) in chloride medium Le rendement d'extraction du La (III) is 65 % with DADTMTPA, 50 % with DAHTMTPA and 42 % with DAPTMTPA.

Key words: phosphonic acids, alumina, Knoevenagel condensation, solvent extraction, zinc, copper and lanthanum

ملخص

يحتوي هذا العمل ثلاثة محاور أساسية. المحور الأول خاص بتحضير أربع عائلات من أحماض الفوسفونيك تحت اشعاعات ميكروموجية اما عن طريق تفاعلات Michaelis- Arbuzov أو Irani. تحديد بنية هذه المركبات تم باستخدام المطيافية (UV, RMN, IRTF,) و التحليل الفيزيوكيميائي (pH-métrie). في المحور الثاني، تم تثبيت هذه الأحماض علي الألمين. المحفزات الثلاثة المحصل عليها تم تحديد بنيتها باستخدام المطيافية (UV, RMN MAS, IRTF, BET, ATG,....) و التحليل العنصري. هذه المحفزات استعملت في تفاعل Knoevenagel مع أربعة أدهيدات أروماتكية و سيتونات مختلفة. أبانت هذه المركبات عن فاعلية كبيرة حيث كان مردود أغلب التفاعلات بين جيد و جيد جدا وصلت في بعض الحالات 100%.

المحور الأخير خصص للإستخلاص سائل-سائل للشوارد Cu(II)، Zn(II) و La(III) بواسطة أحماض الفوسفونيك. تحت الشروط التالية: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ و التي تبين أنها الأحسن، مردود الإستخلاص بحمض DHDP في وسط معتدل كان 56% في حين وصل إلى 80% بعد إضافة حمض السلفيريك عند $\text{pH} = 5,5$. بالنسبة للنحاس، أحسن الشروط هي: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 3$, $Q = 4$, $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3}$ مردود الإستخلاص بحمض DHDP في وسط معتدل كان 38% في حين وصل إلى 80% في وسط قاعدي بعد إضافة 10 مع من أسيطاط الصوديوم.

تم كذلك دراسة تأثير طول سلسلة أحماض الديأمينوفوسفونيك DAPTMTTP, DAHTMTTP, DADTMTTP على عملية إستخلاص الانطان. الشروط التي تبدو الأحسن هي $[\text{ADAPTMTTP}] = 10^{-3}\text{ M}$ و $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 2$ ، 3 و 4 على التوالي ل ADAHTMTTP ، ADAPTMTTP و ADADTMTTP. نلاحظ أنه كلما زاد طول سلسلة الألكيل في الحمض زادت المقاومة للإنتقال المادي. مردود الإستخلاص للانطان في وسط كلوري هو 65% مع ADADTMTTP ، 50% مع ADAHTMTTP و 42% مع ADAPTMTTP . الكلمات المفتاحية: حمض الفوسفونيك، ألمين، تفاعل Knoevenagel ، إستخلاص سائل-سائل للشوارد La(III) و Zn(II)، Cu(II)

LISTE DES ABREVIATIONS

Al4-pyP	: Alumine greffée à l'acide 4-pyridylethylphosphonique
Al2-pyP	: Alumine greffée à l'acide 2-pyridylethylphosphonique
Al2-pyPn	: Alumine greffée à l'acide 2-pyridylethylphosphonique neutralisé avec 1 mole de NH ₃
Pipéronal	: 3,5-dioxobenzaldéhyde (benzo[d][1,3]dioxole-5-carbaldehyde)
p-DMAB	: para-diméthylaminobenzaldéhyde
3,4,5-TMB	: 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde
3,4-DMB	: 3,4-diméthoxybenzaldéhyde
DHDP	: Acide dodécyl hydroxydiphosphonique
DAPTMTP	: Acide diaminopropyltétraméthylènetétraphosphonique
DAHTMTP	: Acide diaminohéxyltétraméthylènetétraphosphonique
DADTMTP	: Acide diaminododécyltétraméthylènetétraphosphonique
Ex	: Extractant solvant.
HA	: Extractant acide.
R	: Rendement d'extraction.
D	: Coefficient de distribution.
M	: Métal.
Vaq	: Volume de la phase aqueuse.
Vorg	: Volume de la phase organique.
Q	: Rapport du nombres de moles (n extractant / n métal).
pHi	: pH initial
pHf	: pH final
pHeq	: pH d'équilibre
μ	: La force ionique.
μi	: La force ionique initiale
μf	: La force ionique finale
EDTA	: Ethylène diamine tétra acétique acide.
Abs _i	: Absorbance initiale du métal dans la phase aqueuse.
Abs _f	: Absorbance du métal dans la phase aqueuse après extraction.
μ.O	: Micro-ondes.
CTP	: Catalyse par transfert de phase.

Liste des figures

Figure -1- : Exemples d'acides phosphoniques.....	8
Figure -2- : Présentation d'une extraction liquide-liquide.....	44
Figure -3-: La structure du complexe $\text{La}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	58
Figure -4- : La structure du complexe $\text{La}(\text{OCOCH}_2)_2$ (EDTA) $(\text{H}_2\text{O})_3$	58
Figure -5- : La structure du complexe nonaqualanthane.....	58
Figure -6-: La structure du complexe $\text{La}(\text{phen})_2 (\text{NO}_3)_3$	59
Figure -7-: La structure du complexe $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	59
Figure -8-: Diagrammes de distribution des espèces aqueuses de l'ion $\text{La}(\text{III})$ 0,1mM, en fonction pH et sans ajout de sel.....	63
Figure -9-: Diagrammes de distribution des espèces aqueuses de l'ion $\text{La}(\text{III})$ 10^{-3} M en fonction du pH et en présence de KCl.....	65
Figure -10- : Diagrammes de distribution des espèces aqueuses de l'ion $\text{La}(\text{III})10^{-4}$ M en fonction du pH et en présence de KCl.....	66
Figure -11- : Spectres d'absorptions de l'ArsenazoIII (1) et de son complexe avec UO_2^{2+}	69
Figure -12 - : Spectre DRX de l'acide aminoocylptylphosphonique.....	77
Figure -13- : Spectre DRX de l'acide aminocyclohexylphosphonique.....	80
Figure -14- : RMN MAS de l'acide 2-pyridylphosphonique.....	102
Figure -15- : Spectre IR de l'alumine et l'alumine greffée avec l'acide 4-pyridyléthylphosphonique.....	104
Figure -16- : Analyse ATG et ATD de l'alumine γ	105
Figure -17- : spectre ATG et ATD de l'Al4-pyP.....	105
Figure -18-: Analyse BET de l'alumine- γ et l'alumine- γ greffée à l'acide 4-pyridylethylphosphonique... ..	106
Figure -19- : Spectre IR de l'alumine et de l'alumine greffée à l'acide 2-pyridylethylphosphonique.....	108
Figure -20- : Analyse ATG et ATD de l'alumine γ greffée à l'acide 2-pyridylethylphosphonique.....	108
Figure -21-: Analyse BET de l'alumine- γ greffée à l'acide 2-pyridylethylphosphonique.....	109
Figure -22-: RMN MAS ^{31}P et greffée à l'acide 2-pyridylphosphonique.....	110
Figure -23- : Spectre IR de l'alumine et l'alumine greffée avec 2-pyP neutralisé.....	111
Figure -24- : spectre ATG et ATD de l'Al2-pyPn.....	112
Figure -25-: Analyse BET de l'alumine greffée avec l'acide2-pyridylethylphosphonique neutralisé.....	112
Figure -26-: Etude cinétique du zinc et du cuivre.....	141
Figure -27-: Effet du rapport molaire sur le rendement.....	142
Figure -28-: Effet de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution.....	142
Figure -29-: Effet du pH d'équilibre le coefficient de distribution.....	143
Figure -30-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction après ajout de 10 mg d'acétate de sodium.....	144
Figure -31-: Effet du pH d'équilibre sur le coefficient d'extraction après ajout de 10 mg d'acétate de sodium.....	144
Figure -32-: Effet de l'extractant sur le coefficient d'extraction après ajout de 10 mg d'acétate de sodium.....	144
Figure -33-: Effet du molaire sur le rendement d'extraction du $\text{Zn}(\text{II})$ en milieu acide acétique.....	145
Figure -34-: Effet du molaire sur le rendement d'extraction $\text{Cu}(\text{II})$ en milieu acide acétique.....	146
Figure -35-: Effet du molaire sur le rendement d'extr du $\text{Zn}(\text{II})$ et $\text{Cu}(\text{II})$ en milieu acide acétique à $\text{pH}_i = 5,5$	146
Figure -36-: Effet du pH d'équilibre sur le coefficient distribution $\text{Zn}(\text{II})$ et $\text{Cu}(\text{II})$ en milieu acétique et chlorhydrique à $\text{pH}_i = 5.5$	146
Figure -37-: Effet de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution milieu acétique et chlorhydrique à $\text{pH}_i = 5.5$	147
Figure -38-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du $\text{Zn}(\text{II})$ en milieu acide chlorhydrique à $\text{pH}_i = 5.5$	147
Figure -39-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du $\text{Cu}(\text{II})$ en milieu acide chlorhydrique à $\text{pH}_i = 5.5$	148
Figure -40-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du $\text{Zn}(\text{II})$ $\text{Cu}(\text{II})$ en milieu acide chlorhydrique à $\text{pH}_i = 5.5$	148
Figure -41-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Zn^{2+} en milieu acide sulfurique.....	149
Figure -42-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cu^{2+} en milieu acide sulfurique.....	149
Figure -43-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cu^{2+} et Zn^{2+} en milieu acide sulfurique à $\text{pH}_i = 5.5$	149

Figure -44-: Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Zn(II) et Cu(II) en milieu acide sulfurique à $\text{pH}_i = 5.5$	150
Figure -45-: Effet de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution du Zn(II) et Cu(II) en milieu acide sulfurique à $\text{pH}_i = 5.5$	150
Figure -46- : Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du La^{3+}	152
Figure -47-: Cinétique d'extraction pour chaque acide.....	152
Figure -48-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction.....	153
Figure -49-: Effet de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution.....	154
Figure -50- : Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution.....	154

Liste des tableaux

Tableau -1- : Principales familles de composés organophosphorés	5
Tableau -2- : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus	5
Tableau -3- : Classification des extractants organophosphorés.....	10
Tableau -4- : Réactions catalysées par l'alumine.....	12
Tableau -5- : Quelques propriétés physico-chimiques de l'alumine.....	16
Tableau -6-: Tableau comparatif des alkylations.....	32
Tableau -7 - : Tableau comparatif entre le chauffage traditionnel et sous micro-ondes de la synthèse dans le couplage de Heck aux dérivées hétérocycliques des 2- quinolones.....	33
Tableau -8-: Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III.....	69
Tableau -9-: Sensibilité de détermination des complexes d'Arsenazo III.....	70
Tableau-10- : Caractéristiques cristallographique de l'acide aminooctylphosphonique.....	76
Tableau -11- : Caractéristiques cristallographique de l'aminocyclohexylphosphonique.....	79
Tableau -12- : Caractéristique cristallographique de l'acide 2-pyridylphosphonique.....	103
Tableau -13- : Analyse élémentaire et BET de γ -Al ₂ O ₃ et du matériau Al4-pyP.....	106
Tableau-14- : Analyse élémentaire et BET de γ -Al ₂ O ₃ et du matériau Al2-pyP.....	109
Tableau -15- : Analyse élémentaire et BET du matériau Al2-pyPn.....	113
Tableau -17-: Tableau récapitulatif et comparatif des différentes condensations.....	140
Tableau -18- : Test de solubilité de l'acide D.H.D.P.....	141

Liste des schémas

Schéma -1- : Réaction de Mannich.....	7
Schéma -2- : Classification des hydroxydes d'aluminium.....	12
Schéma -3- : Décomposition thermique des alumines.....	14
Schéma -4- : Cinq structures pour la surface de l'alumine.....	17
Schéma -5- : Exemple de modification de la surface d'alumine.....	18
Schéma -6- : Structure du sarin.....	19
Schéma -7- : Influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement des molécules polaires.....	25
Schéma -8- : Molécules dipolaires qui tendent à s'aligner avec le champ électrique.....	25
Schéma -9-: Répartition de la température au sein d'un milieu réactionnel selon le mode d'activation.....	26
Schéma -10-: Condensation de Knoevenagel catalysée par une amine primaire ou secondaire.....	35
Schéma -11-: Mécanisme de la condensation de Knoevenagel en milieu acide.....	36
Schéma -12-: Mécanisme de la condensation de Knoevenagel en milieu basique.....	36
Schéma -13-: Valeur des charges portées par le carbonyle calculée selon la méthode AM1	37
Schéma -14-: stabilisation par résonance de l'ion énolate.....	38
Schéma -15-: Isomérisation Z et E des oléfines.....	39
Schéma -16 -: Représentation en 3 D de l'acide aminooctylphosphonique.....	76
Schéma -17 -: Représentation en 3 D de l'aminocyclohexylphosphonique.....	79
Schéma -18-: Structure cristalline de l'acide 2-pyridylphosphonique.....	103
Schéma -19-: Mécanisme réactionnel avec un catalyseur de type acido-basique.....	113
Schéma -20-: Mécanisme réactionnel avec un catalyseur de type acido-basique pour l'acide hippurique.....	114
Schéma -21-: Mécanisme réactionnel avec un catalyseur de type acido-basique pour le jasmaldéhyde.....	114

Introduction générale

La chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques et est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années.

D'une manière générale, biologie et santé sont les témoins d'avancées remarquables en chimie du phosphore [1,2].

Les composés organophosphorés offrent aux chimistes synthétistes de nombreux outils permettant la réalisation de couplages, de transformation de fonctions, de cyclisation, étapes primordiales pour l'élaboration des molécules cibles.

Quatre familles d'acides phosphoniques ont été synthétisé et caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques : (RMN ^1H , RMN ^{31}P , RMN ^{13}C , IRFT, UV-Visible...).

Certains acides ont été choisis pour être greffés sur un support solide alors que d'autres acides ont été testés comme extractants du cuivre, zinc et lanthane.

La pyridine et ses dérivés occupent une place marquante en chimie hétérocyclique. Les propriétés particulières de ces composés, intimement liées à la présence de l'hétéroatome d'azote, leur confèrent une vaste panoplie de potentialités chimiques et biologiques qui expliquent leur importance notamment dans les secteurs agroalimentaires et pharmaceutiques.

C'est la raison pour laquelle les acides 2 et 4- pyridylethylphosphoniques ont été choisi pour être greffés sur l'alumine. Ces matériaux ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques à savoir : (RMN MAS, IRFT, BET, ATG...)

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'alumine qui a des propriétés excellentes comme support telles que la facilité de diffusion des réactifs dans les pores de la structure et une grande surface spécifique menant à sa grande popularité pour la catalyse hétérogène. Les groupes phosphonyles forment des réseaux stables dans les phosphates d'aluminium [3]. Dans la littérature, peu d'exemples de fonctionnalisation de surface de l'alumine ont été décrits [4]. Les études réalisées sont uniquement spectroscopiques, elles concernent uniquement la modification des surfaces [5]. En revanche, de nombreuses études, concernant la synthèse de matériaux hybrides aluminium-phosphonates [6], ont permis de connaître la stabilité de la liaison Al-O-P mise en jeu. L'analyse thermogravimétrique, des composés ainsi formés, montre qu'ils possèdent une grande stabilité thermique. La liaison

mise en jeu au cours du greffage sur alumine est donc beaucoup plus stable que la liaison Si-O-P.

La condensation de Knoevenagel a de nombreuses applications en synthèse chimique et est classiquement catalysée par des liquides basiques. Au niveau laboratoire, plusieurs catalyseurs solides tels que MgO, Alumine-KF, silice, alumine montmorillonite KSF, K10 et alumine phosphonates ont été utilisés pour étudier cette condensation, soit par méthode classique ou par activation micro-onde. Il s'est avéré que cette dernière méthode a permis d'activer la condensation sans solvant en des temps très courts.

Dans ce contexte, nous avons préparé trois catalyseurs solides : l'alumine greffée à l'acide 2-pyridyléthylphosphonique, l'acide 2-pyridyléthylphosphonique neutralisé et au 4-pyridyléthylphosphonique. Ces trois catalyseurs ont montré de très bonnes dispositions vis à vis de la condensation acido-basique, avec quatre aldéhydes aromatiques différents avec des composés hétérocycliques contenant des groupements méthylène acide, donnant de bons à très bons rendements ainsi qu'une bonne sélectivité Z/E. Les paramètres optimaux de synthèse des différentes condensations ont été déterminés après plusieurs essais en faisant varier la puissance de chauffe, le temps et le rapport catalyseur/réactifs.

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, l'eau, dans les effluents industriels aqueux, et leur haute toxicité présente un risque potentiel [7].

C'est la raison pour laquelle quatre acides phosphoniques en l'occurrence ADADTMTP qui a comme extractant du Cuivre (II) et Zinc (II) alors que l'extraction du lanthane (III) a été suivie par les acides ADAPTMTP, ADAHTMTP et ADADTMTP. Les conditions optimales d'extraction ont été déterminées.

PARTIE A Revue bibliographique

Chapitre I Les acides phosphoniques et leurs applications

Introduction

La chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques et est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années.

Ainsi, on peut citer quelques domaines d'applications: biologiques, thérapeutiques, agroalimentaires, énergétiques, etc.....

Le phosphore est un élément du groupe VA et de la troisième période du tableau périodique. Son numéro atomique est 15, de structure électronique $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$ et de masse atomique 28,0855. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide.

Il peut compléter l'octet à quatre paires d'électrons disposés tétraédriquement. Celles-ci forment soit trois liaisons covalentes, ayant ainsi un arrangement pyramidal, soit quatre liaisons de covalence comme dans l'ion PH_4^+ (sp^3) homologue de l'ion NH_4^+ . Vu que les orbitales 3d du phosphore sont disponibles, tous les électrons de valence peuvent être utilisés pour donner les cinq liaisons d'un arrangement en forme d'un bipyramide trigonal comme dans PCl_5 (sp^3d), des complexes octaédriques existent aussi dans les anions tels que $[\text{PCl}_6]^-$ (sp^3d^2) [1].

Le phosphore est absent à l'état naturel sous sa forme élémentaire, il est omniprésent en tant que constituant moléculaire, aussi bien dans le monde animal ou végétal que dans de nombreux composés inorganiques se trouvant à la surface de la terre.

Élément irremplaçable des molécules biochimiques, comme les acides nucléiques et les nucléotides, les combinaisons riches en énergie qu'il peut donner au cours des oxydations cellulaires le rendent indispensable, non seulement à la respiration cellulaire, mais également à toutes les fonctions de la cellule.

I.1 Les domaines d'application de la chimie du phosphore

La chimie du phosphore est utilisée dans plusieurs domaines clés. En effet, l'agrochimie est l'un des champs d'applications les plus importants pour les dérivées

organophosphorés biologiquement actifs : engrais, insecticides ou herbicides, comme le glufosinate ou le glyphosate.

Egalement, la médecine et la pharmacochimie ont largement intégré ces familles de composés. Les bisphosphonates s'avèrent très utiles, voire indissociables du traitement des maladies des os (ex. ostéoporose, maladie de Paget) ou des dérégulations du métabolisme du calcium (ex. hypercalcémie), alors que l'une des principales molécules antirhumatismales présente sur le marché, l'auranofine (Ridauran, Pierre Fabre Médicaments), contient de la triéthylphosphine liée à un atome d'or [2].

D'une manière générale, biologie et santé sont les témoins d'avancées remarquables en chimie du phosphore.

Outre les marqueurs phosphorés utilisés en radio diagnostique, deux aspects semblent prédominer : l'accès à de nouvelles molécules bioactives et le développement d'outils de synthèse. Ceci conduit à l'émergence de nouvelles molécules aux propriétés antibiotiques, antalgiques, anticancéreuses et antivirales avérées.

Utilisés dans des systèmes de filtration, d'échange ioniques ou de séparation de gaz, les matériaux obtenus trouvent aussi des applications en optique, électronique ou en catalyse, notamment dans le craquage des produits pétroliers, et font l'objet d'attention particulière dans le domaine de l'énergie, où ils apparaissent susceptibles de jouer le rôle d'électrolytes solides pour la conduction de protons dans les cellules à carburant.

Les dérivés phosphorés, notamment les composés organophosphorés, sont aussi utilisés comme retardateurs de flammes ; par modification de surface ou la formation d'une couche protectrice.

I.2 Les composés organophosphorés

Les composés organophosphorés s'avèrent très précieux pour la synthèse organique. Outre l'oléfination de Wittig, réaction la plus connue, ils offrent aux chimistes synthétistes de nombreux outils permettant la réalisation de couplages, de transformation de fonctions, de cyclisation, étapes primordiales pour l'élaboration des molécules cibles. Actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides [8], agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants [9], antiviraux [10], agents complexant ou extractant [11, 12], etc.....

Cependant, les activités biologiques ont donné aux composés organophosphorés

leurs développements commerciaux les plus considérables, notamment en tant qu'insecticides.

Les champs d'application des phosphates, phosphonates, phosphinates et autres phosphines, sont extrêmement nombreux et touchent pratiquement l'ensemble des aspects de la vie de tous les jours [13].

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures, des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (tableau 1). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau 2).

Tableau -1- : Principales familles de composés organophosphorés

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO_4
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2PO$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)PO$
Phosphoranes et esters phosphoriques	$(OH)_3PO$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$

Tableau -2- : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus

Composés	Formule générale	Exemples
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosphonites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

On désigne les esters des oxyacides par remplacement de l'hydrogène d'une liaison OH par un groupe alkyle ou aryle. Les composés à liaisons phosphore –azote sont considérés comme des amides, formés par le remplacement du groupe acide OH dans l'oxyacide de

phosphore par un groupe NH_2 , NHR , ou NR_2 . Ainsi le terme diamide de l'acide méthylphosphonique désigne la structure [14] : $CH_3 - P(O) - (NH_2)_2$

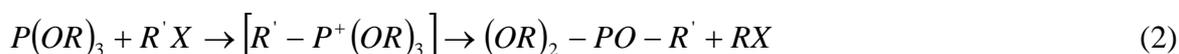
I. 3 Les acides phosphoniques et aminophosphoniques

I. 3. 1 Acides phosphoniques

Ces acides ont été synthétisés sous irradiation micro-onde utilisant des dérivées chlorées ou iodées suivant la réaction d'Arbuzov [15a, 15b] illustrée ci-dessous :



Cette réaction a été découverte par Michaelis et Kaehene et plus tard développée par Arbuzov. Celle-ci se produit en deux étapes présentées comme suit :



Les bactéries sont capables d'utiliser différents esters d'acides alkylphosphoniques comme sources de carbone et de phosphore [16].

L'acide phosphonique lui-même contrôle la moisissure duveteuse dans les cailles du chou-fleur quand il est appliqué avant son durcissement (2,4 kg / ha) [17].

Y.B Kiran et col. ont testé quelques esters d'acides phosphoniques pour le traitement du cancer et ces dernières s'avèrent efficaces car elles inhibent la croissance et le développement des tumeurs [18].

Certains acides diphosphoniques ont montré des effets élevés contre le cancer par leurs effets retardateurs de l'évolution des tumeurs. Ils ont montré une très bonne activité thérapeutique contre la leucémie murine L-1210 [19].

I.3.2 Acides aminophosphoniques

Pour la synthèse de ces molécules, il existe de nombreuses méthodes pour introduire la fonction amine dans des molécules organiques [19]. La réaction de type Mannich qui est présentée ci-dessous est une des meilleures méthodes et présente de nombreux avantages :

- Elle permet d'accéder à différents types de fonctions (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le type de précurseurs utilisés,
- Cette réaction utilise comme substrat une amine primaire ou secondaire. La fonction azotée peut intervenir au niveau de la complexation

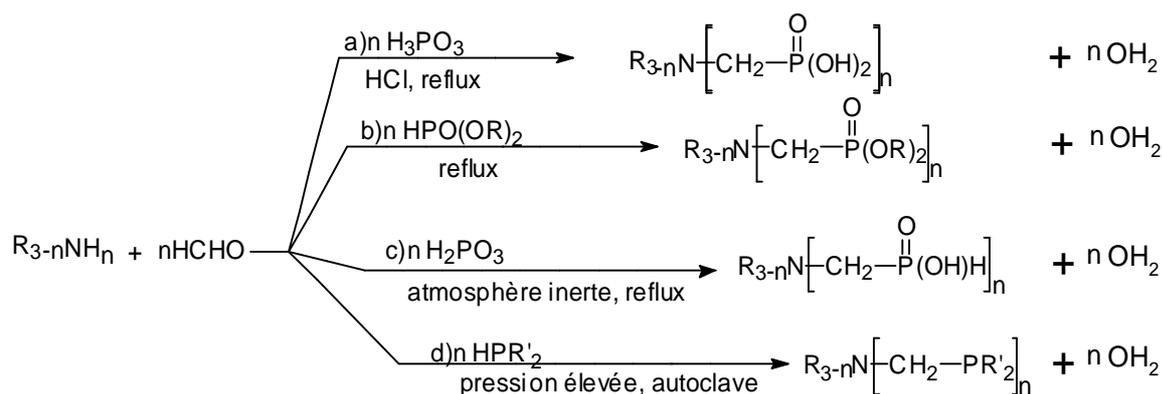


Schéma -1- : Réaction de Mannich

Les acides aminoalkylphosphoniques occupent une place de choix entre tous les acides fonctionnalisés. Le premier à être synthétisé est l'acide aminométhylphosphonique décrit en 1940 [20]. Ce n'est qu'au début des années 1970 que Kosolapoff et Maier ont synthétisés quelques composés de ce genre et que leurs importances biologiques ont été reconnues [21].

De plus en plus utilisés dans le domaine médical, les acides aminophosphoniques et leurs analogues peptidiques sont bien connus comme forts inhibiteurs des métalloenzymes et donc c'est l'un des intérêts d'un point de vue thérapeutique [22,23,24].

Ils s'apparentent aux récepteurs de biomolécules, en particulier les acides aminés, les acides diphosphoniques ont été investigués pour leurs activités d'inhibition pour une variété de rétrovirus tel que VIH, MSV.

Différents esters d'acides phosphoniques ont été reportés pour leurs effets antagonistes et inhibiteurs. Comme exemple, la fosfomycine (l'acide ((2R)-cis-(3méthyloxiranyl) phosphonique) a été isolée à partir des streptomycètes de tensions et est utilisée comme un antibactérien [25].

De nombreux esters d'acides phosphoniques ont été préparés et testés contre des infections virales, incluant le SIDA. Des composés simples tels que l'acide phosphonoformique et l'acide phosphonoacétique sont des antiviraux et des inhibiteurs du virus Herpes [26,27]; et sont actifs contre le cytomegalovirus rétinopathie chez les patients sidéens [28,29].

En effet, une combinaison de l'acide 4-{4-[bis (2-chloroéthyl)aminophényl]-1-hydroxybutane-1,1-diphosphonique et l'aminotris(méthylphosphonato) diamminonoplatinium a montrée une bonne activité thérapeutique contre un ostéosarcome avec métastase dans les poumons [25].

L'acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP) a été isolé par Horiguchi et Kondatsu du protozoaire (tétrahymenapyriformis) et représente 13% du phosphore total dans l'organisme humain[30 ,31]. Des composés incluant l'azote sont agents antiparasites potentiels [32].

Smith et O'Malley ont montré que la présence de cet acide dans un milieu de culture augmente le contenu du phospholipide dans l'organisme, il est présent dans les poumons humain aux environs de 29% du phosphore total [33].

Les dérivées de l'acide α -aminophosphonique continuent à susciter des intérêts dus à leurs propriétés biologiques intéressantes. La clé intermédiaire pour obtenir une liaison P-N sont les mono esters des acides α -aminoalkylphosphoniques N-protégé. L'examen de la littérature montre qu'un nombre important de voies de synthèse des monoesters α -aminophosphonates N substitué existent, et sont obtenus directement à partir des composés carbonylés , aminés et phosphorés[33].

Outre le domaine médical, ces acides et leurs dérivés sont également utilisés comme des inhibiteurs de la corrosion, et ligands pour la construction des agents de contraste résultant de leurs propriétés chélatantes [34]. Par conséquent, beaucoup d'études sur la chélation des cations métalliques ont été menées pour déterminer des propriétés des acides aminophosphoniques et leurs dérivés [12, 29, 35]. Le traitement de surface métallique et plus précisément la protection du fer contre la corrosion par des composés α,ω -diphosphonoalkane est une nouvelle application de cette classe de composés. Il y aura formation d'une couche protectrice mince. C'est une couche d'adsorption multimoléculaire dense qui bloquera la dissolution du fer, et empêchera par la suite le phénomène de corrosion indésirable [36].

De plus des composés tel que : IDPH, MIDPH et NTPH (Figure -1-) sont doués de propriétés complexantes des cations métalliques [37].

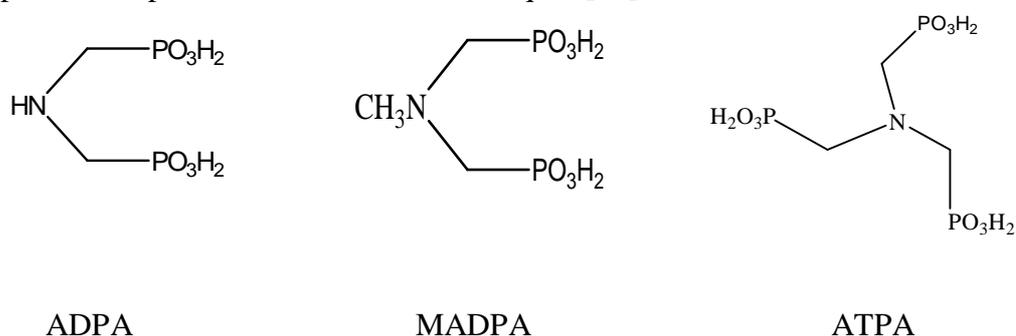


Figure -1- : Exemples d'acides phosphoniques

L'acide (1-Hydroxy,1-éthylidène,1-diphosphonique (HEDPHA) a été proposé comme agent très sélectif pour le dosage et la détermination des ions thorium[27].Ainsi, les

acides et les esters phosphoniques ont été utilisés comme agents complexant dans le champ d'extraction liquide-liquide [28] .

La séparation de Nd (>96 % de Nd₂O₃), à partir d'un mélange contenant tous les éléments de terres rares légers (LREE) spécialement le Pr, est très difficile. Les acides Di-2-éthylhexylphosphonique et 2-éthylhexylphosphonique (PC88A) ont donné de bons résultats lors de sa séparation. Ces extractants sont des échangeurs de cations. Le PC88A est un bon extractant pour la séparation des terres rares à cause des facteurs de séparation élevés entre n'importe quelles deux terres rares adjacentes.

Le procédé de l'extraction utilisant le PC88A est réalisé à l'échelle industrielle pour la séparation de 97% de Nd pur avec une récupération de 87% [38].

Les acides polyphosphoniques sont devenus considérablement intéressants à cause de leur capacité chélatante pour des ions métalliques polyvalents, particulièrement pour les chélatations de terres alcalines. Plusieurs méthodes de préparation des diphosphonates ont été reportées et la plupart de celles-ci sont collectées dans les revues de Kosolapoff [39] et de Freedman et Doak[40]. Par contre, seulement quelques méthodes synthétiques pour la préparation des composés contenant trois groupes « phosphoryle » ou plus existent.

Il faut souligner l'apport à la catalyse par les complexes des métaux de transition, et plus particulièrement de catalyse asymétrique [41, 42], domaine dans lequel les dérivés du phosphore jouent un rôle majeur en tant que ligands.

Domaine assez récent qu'est la chimie des matériaux hybrides organiques-inorganiques structurés (microporeux, mésoporeux, nanocomposites ou zéolites), à base de phosphonates et de phosphates connaît un développement très important.

I.4 Applications

I.4.1 Extractants

Les progrès énormes réalisés dans la synthèse des composés organophosphorés sont dus à l'importance de leurs applications à l'échelle industrielle, notamment dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

Ces extractants sont caractérisés par leur centre actif, lequel est formé d'un atome de phosphore lié par une double liaison à un atome d'oxygène auquel est incorporée une partie organique ramifiée par des groupements alkyles [12, 42].

I.4.1.1 Classification

De la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante porte le nom d'extractants organophosphorés, utilisés dans de multiples applications industrielles comme l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc.. Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau -3-.

Tableau -3- : Classification des extractants organophosphorés

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
A) <u>Extractants solvatants</u> 1-Ester phosphorique 2-Ester phosphonique	Tributylphosphate Di-butyl butyl phosphonates	TBP DBBP	Mobil Daihachi Mobil	U,Hf, Zn , Fe, Terres rares, Thallium
B) <u>Extractants acides</u> 1-Acides phosphoriques	-acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique	D ₂ EHPA	Mobil Hoechst Daihachi	Uranium avec H ₃ PO ₄ Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide di-p-octyl phényl phosphorique	O.P.P.A		
	-Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M ₂ EHPA	Mobil	Co/Ni,Zn,Be,Cu,In,Ge Terres rares,V
2-Acides phosphoniques	-Acide 2-ethyl hexyl phosphonique mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	PC-88A SME418(RD577)	Mobil Hoechst Daihachi Shell Chinois	Co/Ni, Terres rares, Zn,Ag,Ge,Mo,Nb,Ti
	- Acides o- et p-pyridylethylphosphonique	2-pyetPA et 4-pyetPA	LCMT ENSI Caen	Mn, Cu, Zn La, Ce
	- Acides alkylhydroxydiphosphoniques	DAHDPA		
	- Acide diaminoalkyl-tetraméthyltétra phosphonique	DAATMTPA		Co/Ni, Terres rares
	- Acides alkylènediphosphoniques	ADPA		
	- Acides aminoalkyltetraméthylènetetra-phosphoniques	AATMTPA		
3-Acides phosphiniques	-Acide di-2,4 ,4-trimethyl penthyl phosphinique		Cyanamid	
	-Acide di-ethyl hexyl phosphinique	Cyanex P-229	Chinois	

Certains acides ont été greffés sur l'alumine alors que d'autres ont été testés comme extractants du Zn (II), Cu (II) et La (III).

Chapitre II L'alumine et son application en catalyse

II.1 Aspects théoriques sur l'alumine

Introduction

Ces dernières années, l'utilisation des réactifs et des catalyseurs immobilisés sur des supports solides a suscité une attention considérable. De tels réactifs simplifient non seulement des processus de purification mais aident également à empêcher le dégagement des résidus de réaction dans l'environnement. Ils peuvent également être facilement employés dans des protocoles automatisés de synthèse [43].

II.1.1 Généralités sur les alumines

Dans le passé, les alumines ont été employées comme adsorbants et supports actifs de catalyseurs. Dans des processus catalytiques industriels, des alumines ont été la plupart du temps employées comme support catalytique bien que l'alumine pure soit importante pour le processus de Claus. En général, les alumines sont encore employées pour plusieurs groupes de réactions, comme récapitulé dans le tableau -4-. Les réactions compilées dans le tableau prouvent que les alumines peuvent activer les liaisons hydrogène-hydrogène, et carbone-carbone avec des efficacités variables [44].

L'alumine (Al_2O_3) se produit dans diverses modifications cristallographiques, parmi lesquelles les phases η et γ sont catalytiquement les plus importantes [45]. Les expériences prouvent clairement que l'activité catalytique du $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ s'avère habituellement être plus efficace que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, et que les alumines doivent être préalablement traitées sous vide et à des températures élevées allant de 300 – 400 °C pour le développement de l'activité catalytique. Peri [46] a modifié un modèle de surface pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui a semblé expliquer la majeure partie d'information expérimentale utilisant le processus de déshydroxylation et attribuant les cinq bandes d'élongation OH qui ont été observées aux groupes OH des environnements extérieurs latéraux distincts. Le processus a été simulé par les méthodes statistiques [46].

Table -4- : Réactions catalysées par l'alumine

Réaction	Température °C
$H_2 + D_2 \longrightarrow 2HD$	150
Alcène + $D_2 \longrightarrow$ Alcène-d + HD	300
Benzène + $D_2 \longrightarrow$ benzène-d + HD	300
Isomérisation de la double liaison des alcènes	300
Isomérisation cis/trans des alcènes	300
Cyclopropane \longrightarrow propène	375
Alcools \longrightarrow alcènes + eau	350
2 alcools \longrightarrow éther + eau	400
Isomérisation squelettique des alcènes	600
Isomérisation de l'o-xylène	770

II.1.2 Structures et génération des différentes variétés d'alumine

Une classification générale, selon Habert (1925), des diverses modifications des hydroxydes d'aluminium est montrée sur le schéma -2-. Les formes cristallines les mieux définies sont les trois trihydroxydes, $Al(OH)_3$: gibbsite, bayerite, et nordstrandite. En outre, deux modifications du l'oxyde-hydroxyde aluminium, $AlO(OH)$ existent : boehmite et diaspore. Excepté ces phases cristallines bien définies, plusieurs autres formes ont été décrites dans la littérature.

Cependant, il y a polémique de savoir s'ils sont véritablement de nouvelles phases ou formées simplement avec les treillis tordus contenant l'eau et les impuretés adsorbées ou interlamellaires [47]. Le diagramme diffraction de rayon X des larges bandes des pseudobohémite coïncident avec des réflexions fortes du boehmite oxyde-hydroxyde bien cristallisé.

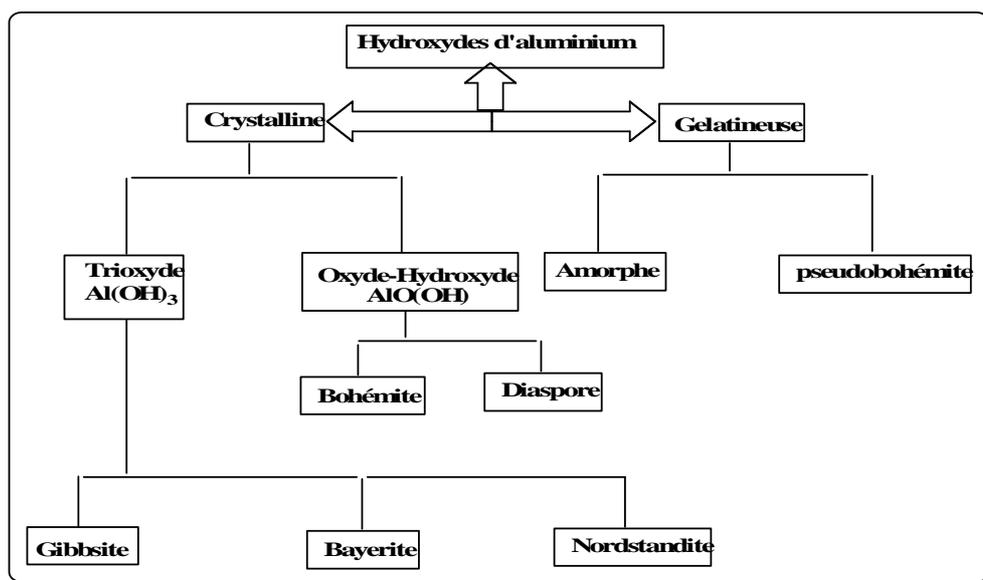


Schéma -2- : Classification des hydroxydes d'aluminium

Les hydroxydes d'aluminium trouvés abondamment dans la nature sont : gibbsite, boehmite et diaspore. Gibbsite et bayerite ont des structures similaires. Leurs treillis sont construits des couches d'octaèdres d'anion dans lesquels l'aluminium occupe deux-tiers des interstices octaédriques. Dans la structure de gibbsite, les couches sont légèrement déplacées relativement à l'une ou l'autre dans la direction de l'axe *a*. La symétrie hexagonale de ce type de treillis (type de brucite) est abaissée à la forme monoclinique. Dans la bayerite, les couches sont arrangées en emballage étroit approximativement hexagonal. En raison des distances plus courtes entre les couches, la densité est plus élevée que dans la gibbsite. Les couches individuelles octaédriques d'ion hydroxyle dans la gibbsite et la bayerite sont liées les unes aux autres par des liaisons hydrogènes seulement.

Le long de l'axe de ces somatoides se tient normal au plan de base, c.-à-d. les somatoides se composent d'empilement de couches d' $\text{Al}(\text{OH})_3$. Nordstrandite, la troisième forme d' $\text{Al}(\text{OH})_3$, a été décrit par Van Nordstrand et d'autres. Les structures du nordstrandite et de la bayerite ont été étudiées et comparées à ceux de la gibbsite monoclinique et triclinique.

Le treillis du nordstrandite est construit avec les mêmes couches octaédriques d' $\text{Al}(\text{OH})_3$, électriquement neutre qui forment les éléments structuraux de la gibbsite et la bayerite. La structure idéale de la nordstrandite se compose de doubles couches alternées, dans lesquelles les OH octaédriques sont arrangés une fois dans l'ordre d'emballage du bayerite. La pseudoboehmite est formée pendant le vieillissement des gels indifférents d'hydroxyde de rayon X comme précurseur de trihydroxyde.

Les réflexes du pseudoboehmite sont élargis non seulement en raison de la dimension particulière très petite, mais également en raison des distances variables des doubles chaînes d' $\text{AlO}(\text{OH})$, qui forment l'élément structural du pseudoboehmite aussi bien cristallisée que γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ [47, 48].

II.1.3 Décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium

Quand des hydroxydes d'aluminium ou les hydroxydes d'oxyde sont chauffés à l'air sous pression atmosphérique, ils subissent une série de changements structurels et compositionnels avant d'être finalement converti en α - Al_2O_3 . Ces transformations thermiques sont topotactiques. En dépit d'une perte de 15 ou de 34 % de la masse pour les trihydroxydes ou les hydroxydes d'oxyde, respectivement, de l'habitude des cristaux primaires et d'agrégats en cristal change très peu et la transformation la plus simple est celle de la

diaspore au corindon. La transformation thermique, à la pression atmosphérique, du γ -AlO(OH) et les trihydroxydes au α -Al₂O₃ requiert des arrangements structurales considérables et n'est pas généralement accomplie jusqu'à ce que la température atteigne au moins 1375 - 1400 °C (Schéma -3-).

La première étape dans la séquence réactionnelle est la diffusion des protons aux groupes OH adjacents et à la formation ultérieure de l'eau. Ce processus commence à une température près de 475 °C. Si cette eau ne peut pas diffuser rapidement hors des plus grandes particules de trihydroxyde, les conditions hydrothermiques peuvent se développer localement, résultant en la formation du γ -AlO(OH). Avec l'augmentation de la perte d'eau, une grande porosité interne se développe.

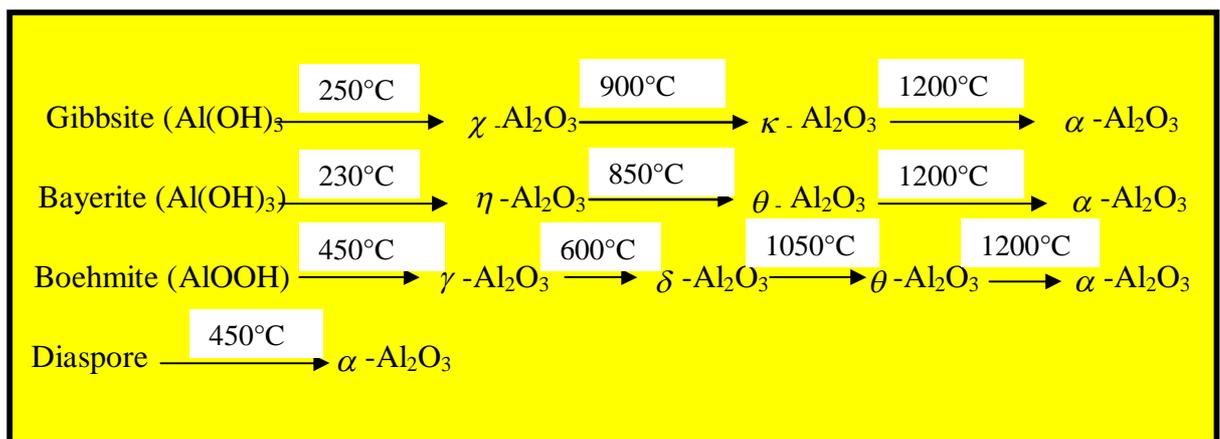


Schéma -3- : Décomposition thermique des aluminés

Les vides de treillis laissés par la perte d'eau ne sont pas aisément réparés en raison de la diffusion lente dans cette gamme de basse température. Les oxydes d'alumine formés à des températures basses sont la plupart du temps des domaines ordonnés bidimensionnels dans la texture des hydroxydes décomposés.

L'ordre tridimensionnel extensif commence à environ 1050 °C. Jusqu'à ce qu'il soit complètement converti, le solide retient des quantités considérables d'ions OH. Des protons sont retenus pour maintenir la neutralité électrique dans les secteurs déficients en cations. La présence des protons peut donc retarder la réorganisation du treillis du cation.

L'addition du fluor au four enlève des protons. En conséquence, une transition rapide au α -Al₂O₃ se produit à températures aussi basses que 1150 °C. Les cristaux de corindon de forme nettement tabulaire sont formés probablement parce que l'alumine précédente de transition est probablement bidimensionnelle [47]. Knözinger [49] a décrit que la formation de Gibbsite et de Bayerite à la Boehmite est favorisée par des pressions supérieures à 1 bar,

l'humidité, des taux de chauffage supérieurs à 1 K min^{-1} et des dimensions des particules supérieures à $100 \mu\text{m}$. Tandis que, la formation de la Gibbsite au χ -alumine ou de la Bayerite à η -alumine est favorisée par des pressions de 1 bar, d'air sec, de taux de chauffage en-dessous de 1 K min^{-1} et de dimensions des particules d'environ $10 \mu\text{m}$.

Une mise au point sur le polymorphisme de l'alumine et les séquences de transition entre les différentes phases a été établie. L'alumine cristallise sous différentes formes, l'une stable (α - Al_2O_3), les autres métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ε -, η -, χ - Al_2O_3).

Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (ou basse température). Les phases α , γ , δ , θ et κ sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que les autres (ε , η , χ) ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que ZrO_2 , des silicates et des alcalins [50].

II.1.4 Propriétés et intérêt industriel des alumines

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule Al_2O_3 , lorsqu'elle est sous la forme anhydre. Elle présente un polymorphisme structural remarquable avec les variétés α -, γ -, δ -, θ -, κ -, ε -, η -, χ - Al_2O_3 . On la trouve à l'état naturel dans la bauxite, sous forme hydratée, mélangée à de l'oxyde de fer. On la trouve aussi comme minerai sous forme de corindon (α - Al_2O_3). On la prépare généralement par déshydroxylation des oxyhydroxydes γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmite) et α - $\text{AlO}(\text{OH})$ (diaspore) ou des hydroxydes α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite) et γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite).

Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés. Le Tableau 5 présente ses principales propriétés mécaniques, physiques, thermiques, électriques et de résistance aux produits chimiques.

L'alumine est un composé très dur : seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C . Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C . La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température

élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage.

Tableau -5- : Quelques propriétés physico-chimiques de l'alumine

Propriétés	Valeurs	Symboles
Propriétés physiques		
- Masse volumique (g/cm ³)	3,9	ρ
- Poids moléculaire (g/mole)	102	M
- Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-1800	
Résistances chimiques		
- Acides – concentrés	Bonne	
- Acides – dilués	Bonne	
- Alcalins	Bonne	
- Halogènes	Bonne	
- Métaux	Bonne	

II.1.5 Surface spécifique de l'alumine

Une alumine active, selon la méthode de synthèse, est contaminée par de petites quantités d'oxydes basiques, oxyde et sulfate de fer. Selon la température et la pression de vapeur, l'alumine active peut contenir de quelques dixièmes à approximativement 5% d'eau qui s'adsorbe physiquement ou chimiquement en molécule non dissociée ou sous forme dissociée avec formation de groupements hydroxyles.

A température ambiante, l'alumine adsorbe les molécules d'eau liées fortement par des liaisons hydrogène mais à hautes températures, des groupements hydroxyles sont formés à la surface de l'alumine, qui sont expulsés sous forme H₂O avec une augmentation de la température. Cependant, même à 800-1000°C et sous vide, l'eau reste encore retenue dans l'alumine.

Les deux paramètres principaux déterminant les propriétés catalytiques de l'alumine sont l'acidité et la basicité.

La chimisorption de l'eau sur la surface de l'alumine est considérée comme une réaction entre l'ion Al³⁺, un accepteur de paire d'électron (acide de Lewis), et l'ion hydroxyle son donneur (base de Lewis).

Les groupements hydroxyles formés à la surface de l'alumine se comportent comme des sites acides de Bronsted, cependant, la déshydratation de deux OH voisins cause la formation d'un pont oxygène qui est considéré comme des sites acide de Lewis [51].

Les formes les plus étudiées sont souvent caractérisées comme alumine γ ou η , mais des mélanges des deux formes sont possibles.

La surface hydratée du γ -alumine retient 13 molécules d'eau par 100 Å de surface après évacuation à 25 °C pendant 100 heures, et même après un séchage à 120°C, elle peut retenir 8,25 molécules par 100 Å sous forme de groupements hydroxyle.

Quand γ -alumine humide est chauffée au dessus de 100 °C, une partie de l'eau adsorbée est désorbée alors qu'une autre partie réagit sous forme de groupement hydroxyle [52].

L'utilisation de l'alumine [53] présente de nombreux avantages. C'est un composé commercial, disponible en grande quantité, et avec des surfaces spécifiques et des volumes poreux différents selon son origine. L'alumine commerciale Merck γ -alumine présente, par exemple, une surface spécifique de 132 m²/g et l'alumine critérium AX300 présente une surface spécifique de 258 m²/g.

Deux modèles de la surface de l'alumine existent [54a]. Le modèle proposé par Knözinger et Ratnasamy [54b], pour expliquer des groupements Al-OH à la surface du matériau, est le plus couramment accepté. Ils ont proposé cinq structures pour expliquer les cinq bandes observées en spectroscopie infrarouge de l'alumine- γ . L'aluminium peut avoir un environnement tétraédrique ou octaédrique dans la structure [55] schéma (4).

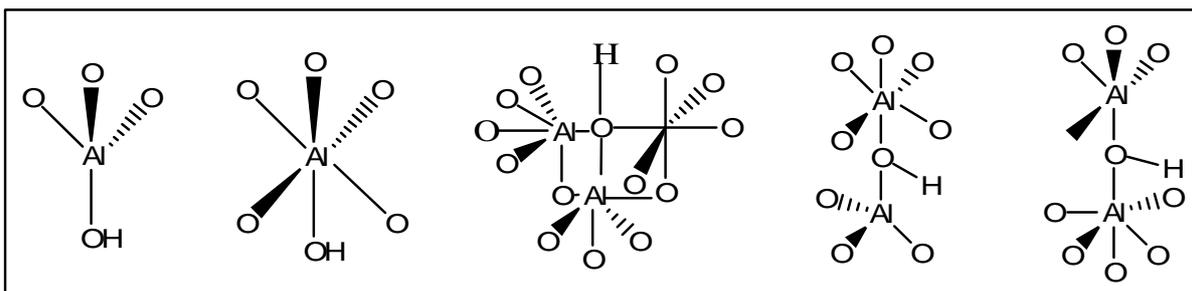


Schéma -4- : Cinq structures pour la surface de l'alumine

II.1.6 Modification et propriétés catalytiques de l'alumine

Des modifications chimiques de la surface des oxydes de métaux est une technique très utilisée pour la synthèse des catalyseurs hétérogènes métalo-complexes et des adsorbants efficaces et sélectifs. La silice est la plus utilisée pour les modifications mais l'alumine l'est

rarement. Les Organo-silicates sont utilisées souvent comme modificateurs mais ils n'exhibent pas, dans plusieurs cas, une grande densité de surface pour les groupes fonctionnels greffés. Les critères principaux de sélection de nouveaux types de modificateurs sont : sélectivité de la réaction entre les groupes actifs de la surface du support et du modificateur, la stabilité hydrolytique et thermique de la bande et l'existence du modificateur [56].

Récemment, des modificateurs organophosphorés (les dérivées d'acides phosphorique, phosphonique et phosphinique) ont été utilisés souvent pour modifier les supports d'oxydes comparé aux composés traditionnels organosilylés. Ces nouveaux modificateurs peuvent être prometteurs car la synthèse des acides phosphoniques est très différente de celle des composés organosilylés.

Ceci prévoit une opportunité pour la synthèse des couches de liaisons avec les groupements fonctionnels, tels que les groupements alcools, sur des surfaces d'oxyde en une seule étape. Une caractéristique spéciale de ce genre de modificateurs est la forte interaction spécifique d'un groupe pendant avec la surface d'oxyde qui résulte en la réduction de l'acidité des sites acides de la surface de ces oxydes [57].

L'alumine a des propriétés excellentes comme support telles que la facilité de diffusion des réactifs dans les pores de la structure et une grande surface spécifique menant à sa grande popularité pour la catalyse hétérogène et la chromatographie. Les groupes phosphonyles forment des réseaux stables dans les phosphates d'aluminium [3]. Les propriétés catalytiques du γ -alumine sont associées avec les sites acides créés à la surface durant l'élimination des groupes hydroxyles à des températures au dessus de 400 °C (schéma-5-) [52].

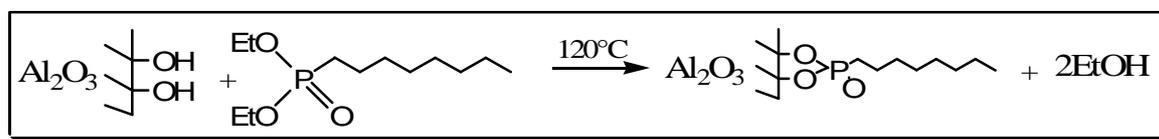


Schéma -5- : Exemple de modification de la surface d'alumine

Les alumines de transition (γ -, η -, δ - and θ - Al_2O_3) sont largement utilisées en industrie comme adsorbants, catalyseurs, peintures et abrasifs doux à cause des dimensions fines de leurs particules, de leurs grandes surfaces spécifiques et de leurs activités catalytiques. Elles sont reproductibles et stables à température ambiante mais la séquence de leurs transformations thermiques est irréversible.

Dans différentes applications catalytiques, la couche active de la surface de l'alumine est sujette à de sévères dommages physiques et chimiques tels que la contamination chimique et le choc thermique qui peut produire une perte de la surface spécifique, un blocage des pores et des transitions de phase indésirable.

Pour cette raison, l'alumine catalytique est souvent dopée avec de petites quantités d'anions ou de cations étrangers pour augmenter sa performance. Les phosphates ont été proclamés pour jouer le rôle de stabilisateurs et de modifier d'une façon convenable les propriétés acido-basiques du support [58].

II.1.7 Immobilisation sur alumine

Les premières études, concernant l'interaction sur l'alumine et les composés phosphorés, ont été réalisées dans le but de trouver des méthodes de destruction de gaz de combat comme le sarin [59].

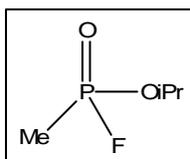


Schéma -6- : Structure du sarin

Ces premiers travaux concernant l'adsorption de ce gaz sur l'alumine γ étaient des études spectroscopiques IR [59]. Elles ont mis en évidence la formation de liaisons covalentes empêchant ainsi la désorption de ce gaz. Le traitement par hydrolyse du gaz adsorbé sur support, permet la substitution du fluor par un groupe hydroxyle. Lorsque l'alumine est prétraitée avec HF, la cinétique de l'hydrolyse et donc la destruction, est également accélérée.

Plus précisément, les travaux de Wagner [55] sur l'immobilisation de gaz neurotoxiques, ont permis d'étudier les interactions entre le support et les phosphonates [60]. Ces agents s'hydrolysent à la surface de l'alumine pour conduire à des complexes aluminophosphonates non toxiques. La réaction n'est limitée à la surface du matériau, elle se poursuit pour former des phases solides phosphorées. Ces réactions ont été suivies par RMN ^{31}P .

Dans la littérature, peu d'exemples de fonctionnalisation de surface de l'alumine ont été décrites [4]. Les études réalisées sont uniquement spectroscopiques, elles concernent uniquement la modification des surfaces [5].

En revanche, de nombreuses études, concernant la synthèse de matériaux hybrides aluminium-phosphonates [6], ont permis de connaître la stabilité de la liaison Al-O-P mise en jeu.

L'analyse thermogravimétrique, des composés ainsi formés, montre qu'ils possèdent une grande stabilité thermique. La perte de masse la plus importante n'a en général pas lieu avant 600°C. La liaison mise en jeu au cours du greffage sur alumine est donc beaucoup plus stable que la liaison Si-O-P.

Une étude [61], a montré la possibilité d'utiliser les groupements phosphonates, acides phosphoniques et dérivés silylés du phosphore pour immobiliser un groupement phényle. L'emploi de ces fonctions conduit dans certaines conditions à la synthèse de phases solides détruisant en partie la structure de l'alumine. A notre connaissance, l'utilisation des fonctions phosphonates ou acides phosphoniques, pour immobiliser des molécules organiques, n'a fait l'objet que peu de publications. Les études permettant de connaître les liaisons formées proviennent essentiellement de données spectroscopiques [62].

Dans un premier temps, notre but est d'immobiliser à la surface de l'alumine des groupements phosphoniques pour obtenir un taux de greffage important. Les travaux réalisés précédemment au laboratoire [63] ont permis de mettre au point une méthode de greffage.

L'alumine constitue un bon support pour l'immobilisation de composés organiques portant une fonction phosphonate ou acide phosphonique. Lors du greffage, il se forme vraisemblablement une liaison Al-O-P qui est plus stable que les liaisons Si-O-P formées lors du greffage de tels composés sur silice. De plus, le matériau peut être facilement caractérisé par RMN MAS de l'aluminium et la méthodologie développée avec cet oxyde devrait être possible avec d'autres supports comme les aluminosilicates. L'ensemble des synthèses effectuées a été réalisé sous micro-ondes.

II.2 Catalyse

II.2.1 Importance de la catalyse

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 d'ammoniac par Fritz Haber peut être considérée comme étant le procédé qui a fait naître la catalyse industrielle moderne.

Le principal thème dans la catalyse est le désir de contrôler les réactions chimiques et le second thème est de comprendre les mécanismes et le control. La catalyse est d'une importance cruciale pour l'environnement et pour l'industrie chimique. Les catalyseurs employés en industrie sont nombreux et sont de différentes formes, des catalyseurs hétérogènes sous forme de solides poreux, des catalyseurs homogènes dissous dans le mélange réactionnel aux catalyseurs biologiques sous formes d'enzymes.

La catalyse homogène, qui correspond au cas où le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide ou gazeuse), peut être difficile d'utilisation 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 homogènes solubles en catalyseurs hétérogènes qui conservent les propriétés principales des complexes solubles.

II.2.2 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.

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 de l'impact environnemental des processus chimiques [65] sont les E-facteurs, définis par le rapport de la masse des déchets au produit désiré, et 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, représentent les sources majeures de la production de déchets sous forme de sels, métaux lourds et des E-facteurs élevés qui permettent l'utilisation des atomes lourds.

Des réactions de ce type, employées particulièrement dans l'industrie de la chimie fine, incluant les alkylations de Friedel-Crafts utilisant des acides de Lewis comme $AlCl_3$, réductions avec des hydrures métalliques ou des métaux dissous tels que Fe, Zn, et des

oxydations stoechiométriques avec des permanganates ou des dichromates, générant ainsi des quantités prohibitives de déchets contenant du métal.

L'élimination de ce genre de déchets est la première préoccupation des procédés respectant l'environnement, la seconde est la diminution de la dépendance de l'utilisation des produits chimiques dangereux tels que phosgène, diméthyl sulfate, peracides, les azides de sodium Un bon exemple est l'oxydation directe de l'éthylène sur un catalyseur en argent remplaçant l'ancien procédé à la chlorhydrine, le procédé direct à utilisation atomique de 100% et un E-facteur nul.

II.2.3 Impact économique de la catalyse

La catalyse peut être une importante étape de la décontamination des effluents industriels. Elle est aussi importante dans l'industrie chimique et pétrolière où plusieurs produits et processus ont été créés. La catalyse est responsable des bas coûts de divers produits ainsi les gains économiques durant les derniers 100 ans ne pouvaient être possible sans elle [64].

C'est grâce à la catalyse que beaucoup de produits pétroliers ont vu le jour, aussi des convertisseurs catalytiques sur les voitures permettent d'éliminer ou de diminuer les effets de gaz d'échappement [65].

La catalyse homogène et hétérogène peuvent offrir des avantages dans de cas particulier. Les catalyseurs hétérogènes généralement offrent l'avantage de la séparation et la récupération simples ils ont été appréciés en premier dans le raffinage pétrolier néanmoins les opérations en chimie fine restent faibles avec des E-facteurs élevés [66]. Les impératifs environnementaux ont récemment favorisé l'utilisation de la catalyse hétérogène en chimie fine dont les molécules sont grandes, polyfonctionnelles et moins stables que celles des produits pétroliers ce qui impose des conditions douces et des sélectivités élevées sur catalyseurs. En général, de nombreuses interactions chimiques ont été comprises en termes d'interactions acide-base parmi lesquelles des réactions catalysées par des catalyseurs acides et basiques.

Peu d'études de catalyseurs solides basiques forts ont été entreprises. Une des raisons est qu'ils requièrent des conditions sévères de prétraitement [67].

II.2.2 Catalyseurs basiques

Les catalyseurs solides basiques exhibent des activités et sélectivités élevées pour plusieurs sortes de réactions telles que : la condensation, l'alkylation, cyclisation et l'isomérisation qui sont réalisées utilisant des liquides basiques comme catalyseurs. Elles requièrent des quantités stoechiométriques du liquide basique pour la conversion au produit désiré. Le remplacement de ces liquides basiques par des solides basiques peut permettre une séparation simple ainsi qu'une régénération possible pour la réutilisation des catalyseurs [68,69,70].

a. Génération de sites basiques

Plusieurs classes de catalyseurs basiques peuvent être distinguées selon leur méthode de synthèse. Une première classe peut contenir des oxydes solides non modifiés, c-à-d des oxydes basique intrinsèques, tels que les oxydes alcalins MgO ou CaO, et Al_2O_3 ou ZrO_2 qui ont des centres acides et basiques. Les sites basiques de ces solides sont soit l'oxygène soit l'hydroxyle. Un second groupe de solides basiques peut être des oxydes modifiés [71]. γ - Al_2O_3 est largement utilisée comme catalyseur et support. Son activité catalytique est très reliée à certains sites acides développés quand l'eau chimisorbée est enlevée de la surface.

De la définition classique de Lewis, la force basique d'un catalyseur solide est déterminée par sa capacité de donneur de paire d'électrons à une molécule adsorbée. Ces sites sont les ions aluminium (acides de Lewis) exposés à la surface en petite quantité résultant de la condensation des groupes hydroxyles. L'hydratation de la surface et l'activité catalytique de γ - Al_2O_3 ont été discutées dans la littérature [72]. Les surfaces ioniques, mêmes très sèches, sont souvent couvertes de groupes hydroxyles formés par chimisorption de l'eau.

L'enlèvement de l'eau de γ - Al_2O_3 laisse une surface vacante sur laquelle des liens d'oxydes vacants peuvent devenir des sites actifs. Des sites actifs sur γ - Al_2O_3 sont aussi identifiés comme étant des déficits cationiques [73].

Chapitre III : Les fours à micro- ondes

Les micro-ondes sont devenues, depuis quelques années, une méthode d'activation des réactions chimiques des plus efficaces. Berlan *et col.* ont été les premiers à suggérer l'activation d'une réaction chimique en synthèse organique par micro-ondes [37].

Leur utilisation est souvent faite en l'absence de solvants et la consommation en énergie par cette méthode est inférieure à celle faite lors d'un chauffage classique. Ces raisons font du rayonnement micro-ondes une méthode prometteuse dans le domaine de la chimie, et particulièrement en chimie dite « propre » [74].

III.1 Généralités

Dans le spectre électromagnétique, les radiations micro-ondes couvrent la gamme des fréquences comprises entre l'infrarouge et les fréquences radio ; soient des longueurs d'ondes de l'ordre de 1cm et 1m correspondant à des fréquences de 30GHz et 300MHz respectivement [75].

Dans le cas d'une utilisation industrielle, médicale, scientifique et domestique, la fréquence attribuée aux micro-ondes par la législation internationale est de 2450 MHz (12,2 cm).

Les interactions onde/matière sont en fait de nature électromagnétique, avec une profondeur de pénétration importante dans la matière (de l'ordre de λ).

Tel n'est pas le cas avec les autres rayonnements de plus faibles longueurs d'onde comme par exemple, les radiations infrarouges qui ne pénètrent la matière que de l'ordre de quelques microns.

III.2 Influence de l'application d'un champ électrique sur une molécule polaire

Lorsqu'un milieu polaire est soumis à un chauffage classique, l'orientation des molécules, sous forme de dipôles, est aléatoire (schéma -7-). Dans le cas de l'application d'un champ électrique continu, les molécules auront tendance à s'orienter, par polarisation dipolaire, dans le sens du champ appliqué. Si, au contraire, le champ électrique imposé est alternatif à haute fréquence, l'orientation des molécules dipolaires va changer à chaque alternance du champ, créant ainsi une agitation interne au milieu.

Cette agitation va provoquer des frictions intermoléculaires et donc un échauffement interne potentiellement très intense (jusqu'à 10°C par seconde) [75].

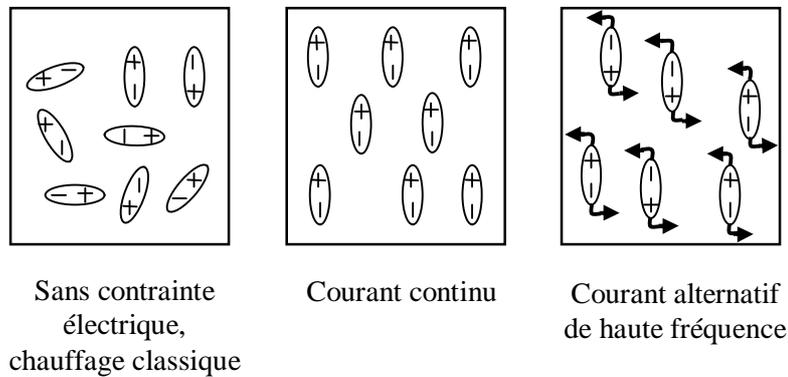


Schéma -7- : Influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement des molécules polaires.

III.3 Mécanisme de chauffage par micro-ondes

Il existe deux types d'activation par micro-ondes [76, 77, 78,79]

- ❖ La rotation dipolaire.
- ❖ La conduction ionique.

Quand une molécule est irradiée par micro-ondes, elle tend à s'aligner avec le champ électrique par rotation dipolaire (schéma 8).

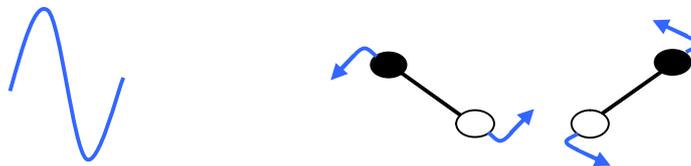


Schéma -8- : Molécules dipolaires qui tendent à s'aligner avec le champ électrique

Dans ce cas, la molécule doit présenter obligatoirement un moment dipolaire permanent ou induit. A une fréquence de 2450 MHz (2.45 GHz) le champ électrique oscille 4.9×10^9 fois par seconde, d'où un échauffement intense qui atteint 10°C/Sec.

Le deuxième mécanisme, la conduction ionique contribue aussi au chauffage par micro-onde.

Si les ions se meuvent dans la solution sous l'influence d'un champ électrique appliqué ; la chaleur sera générée par pertes frictionnelles, qui dépendent de la taille, la charge, la conductivité des ions en solution et leurs interactions avec le solvant [76].

III.4 Échauffement et répartition de chaleur [80]

L'échauffement de ces molécules par action des micro-ondes présente les caractéristiques particulières d'un chauffage à cœur du milieu réactionnel et d'une homogénéité de chauffage. Ces deux caractéristiques entraînent une répartition homogène de la température au sein du milieu réactionnel, contrairement au cas d'un chauffage classique, où l'on observe un gradient de température décroissant du bord au centre du récipient.

Enfin les dernières caractéristiques des micro-ondes sont le chauffage sélectif des molécules polaires ainsi que le caractère quasi instantané de ce chauffage.

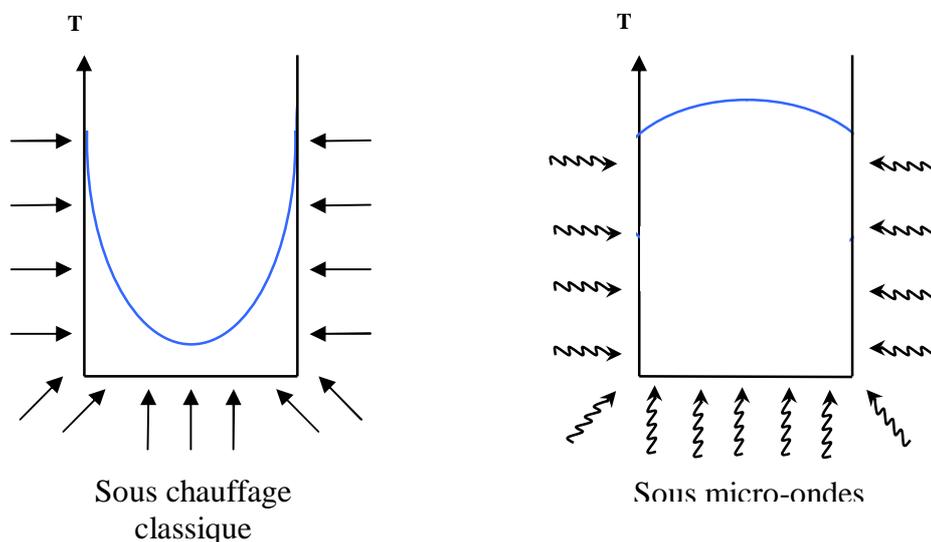


Schéma -9-: Répartition de la température au sein d'un milieu réactionnel selon le mode d'activation [81]

L'irradiation micro-onde augmente simultanément la température d'une façon homogène et permet un chauffage à cœur du mélange réactionnel. Cependant, dans le cas d'un chauffage par un bain d'huile le mélange réactionnel au contact des parois du récipient sont chauffés en premier lieu [82].

Dans le cas des solvants usuels, le moment dipolaire, caractéristique de la polarité du composé, est un bon indicateur des effets qu'aura l'application du rayonnement micro-ondes sur un solvant.

Il découle, pour le chimiste, quatre avantages principaux :

- Sa rapidité,
- Une absence d'inertie (seul le produit est chauffé),
- Sa facilité d'utilisation (régulation précise de puissance, de temps de réaction),
- Un transfert rapide de l'énergie dans toute la masse.

III.5 Les effets des micro-ondes [83]

III.5.1 Origines des effets micro-ondes

L'accélération d'une réaction chimique par exposition à une irradiation micro-onde résulte des interactions rayonnement-matière qui donnent lieu à des effets thermiques (peuvent être estimés en mesurant la température), et des effets spécifiques (non purement thermiques), la combinaison de ces deux contributions est responsable des effets observés [84].

Les effets thermiques (chauffage diélectrique) peuvent être dus à la polarisation dipolaire comme conséquence directe des interactions dipôle-dipôle des molécules polaires avec le champ électromagnétique.

Ces effets proviennent de la dissipation de l'énergie sous forme de chaleur, comme résultat de l'agitation et la friction des molécules quand les dipôles changent leurs orientations mutuelles à chaque alternance du champ électrique à haute fréquence (2450 MHz) [85].

De la dissipation de chaleur au sein des matériaux, il résulte une répartition finale de température plus régulière qu'en chauffage classique [84]. Les phénomènes de chauffage classique (conduction, convection...) jouent seulement un rôle secondaire dans l'équilibrage de la température.

III.5.2 Effets du milieu réactionnel [80]

Trois possibilités sont à envisager : les réactions en solvant polaire, en solvant apolaire ainsi que les réactions sans solvants.

III.5.2.1 Utilisation d'un solvant polaire

Dans le cas de réactions en solvant polaire, qu'il soit protique (alcool) ou aprotique (DMA, DMF...), le transfert d'énergie se fait donc du solvant vers les réactifs. On parlera alors d'effet de solvant et les rendements de réaction seront proches de ceux obtenus par chauffage classique.

III.5.2.2. Utilisation d'un solvant apolaire

Si le solvant utilisé est apolaire (hydrocarbures, CCl₄...), les molécules de solvant sont « transparentes » vis-à-vis du rayonnement et n'absorbent pas ou très peu les micro-ondes. Cependant, ces effets semblent être variables et dépendent de la réaction. Ainsi, aucune règle générale ne peut être définie.

III.5.2.3. Les réactions sans solvant

Enfin, l'effet micro-ondes peut être observé plus facilement lors de réactions réalisées sans solvants.

On amorce souvent les réactions en les chauffant. Le chauffage traditionnel présente l'inconvénient d'être lent et de n'atteindre que progressivement l'ensemble des produits à chauffer. Des surchauffes peuvent se produire sur les parois du récipient conduisant à une dégradation des réactifs et/ou des produits formés.

Avec l'utilisation d'un réacteur micro-onde. Seuls les composés sont chauffés, et ceci dans tout le volume, de façon homogène, sans surchauffage superficielle. L'utilisation

conjointe des réactions sans solvant et du chauffage micro-onde conduit à des synthèses propres, à hauts rendements, économiques et beaucoup plus sûres.

Ainsi, à titre d'exemple, l'obtention, dans le toluène (toxique) utilisé comme solvant, de certains composés biologiques demande 24 heures et présente un rendement de 65%.

Avec un rendement identique, elle demande 3 minutes avec les techniques sans solvant. Si on utilise conjointement le chauffage micro-onde, le rendement augmente jusqu'à 98 %.

Outre l'intérêt économique et écologique de cette absence de solvants, le rayonnement est, dans ce cas, absorbé exclusivement par les réactifs. Les réactions interfaciales, les réactions de transfert de phase et sur supports solides sont trois procédures qui, couplées à l'irradiation micro-ondes, ont conduit à des résultats probants.

III.6 Les réacteurs micro-ondes [75,83]

Il existe deux types de réacteurs micro-ondes : les réacteurs micro-ondes multimodes et les réacteurs micro-ondes monomodes.

a) Les réacteurs multimodes

Sont composés d'un ou plusieurs magnétrons qui génèrent le rayonnement micro-ondes. L'onde se réfléchit sur les parois du four et forme ainsi un champ réparti de façon hétérogène dans la cavité.

Dans le cas des fours à micro-ondes domestiques, la puissance émise est constante mais le temps d'impulsion va varier selon la puissance voulue par la consigne (fonctionnement séquentiel). Ce type de réacteur a aussi son application en laboratoire, mais la puissance est dans ce cas variable selon la nécessité et délivrée de façon continue (exemple : réacteur micro-ondes Milestone Ethos 1600).

b) Les réacteurs monomodes

Sont aussi constitués d'un magnétron émetteur des micro-ondes, mais cette fois elles sont focalisées sur l'échantillon à irradier par l'intermédiaire d'un guide d'onde. Cependant,

pour que le chauffage soit homogène, il est nécessaire que la hauteur de l'échantillon soit inférieure ou égale aux dimensions du guide d'onde. De plus, ce type de réacteur permet de réguler la puissance selon les besoins (exemple : réacteur micro-ondes Prolabo Synthewave 402).

III.7 Applications de la technologie micro-ondes [74, 86, 87,93]

- La synthèse des hétérocycles par chauffage micro-ondes a connu un développement remarquable, vu leur utilisation dans le domaine de la synthèse de nouveaux médicaments en chimie pharmaceutique.
- On peut citer la synthèse des composés naturels et leurs analogues, les alcaloïdes, et les stéroïdes. C'est une nouvelle voie prometteuse qui a reçu l'attention des chercheurs durant ces dernières décennies.
- Ainsi une autre application de cette technique dans la synthèse des molécules à haut pouvoir inhibiteur de la protéase ; malarial plasepsin, VIH-1 protéase, sérine protéase, Cystéine Protéase, Métallo Protéase ; est le témoin des avancées dans le domaine de la chimie médicinale.
- Sun *et col.* ont reporté que l'hydrolyse de la biomolécule d'ATP sous irradiation micro-onde était 25 fois plus rapide qu'avec un chauffage classique.

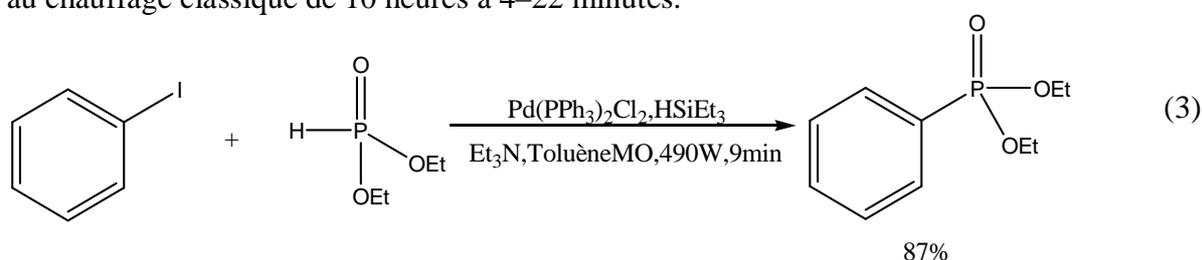
III.7.1 Applications en synthèse organique

De nombreuses réactions chimiques sont menées par activation micro-ondes. Les quelques exemples qui vont suivre ne sont qu'une très infime partie du panel des réactions possibles [75,76,84, 88,89].

III.7.1.1 Les réactions en présence de solvants

Un autoclave en téflon a été utilisé pour la transformation des iodures de benzène en phosphonates de benzyle, des précurseurs utilisés pour les acides phosphoniques, dans l'étude réalisée par Villemin [88,91,92].

Avec un four micro-onde domestique, la durée de la réaction a diminué comparée au chauffage classique de 10 heures à 4–22 minutes.



Il est intéressant de remarquer que la réaction a été effectuée dans le toluène, solvant non polaire, qui est essentiellement transparent aux micro-ondes [90].

III.7.1.2 Les réactions sans solvant

S'affranchir des solvants constitue un objectif essentiel ; c'est pourquoi se sont développées les techniques de réactions sans solvant [91, 92] ; ce peut être un simple mélange de réactifs sans catalyseur ni solvant.

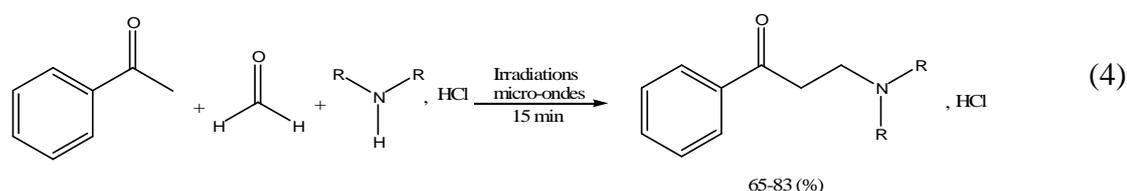
Loupy et col. ont montré que si le mélange initial des réactifs est hétérogène la réaction pourrait se produire par dissolution du solide dans le liquide ou par adsorption du liquide sur le solide et la présence du solvant ralentirait la réaction [76]. À titre d'exemple citons la réaction de Mannich.

III.7.1.2.1 Réaction de Mannich [86]

Dans cette réaction, un composé carbonylé généralement le formaldéhyde, une amine secondaire et un composé contenant un H_α acide, réagissent entre eux pour former une β -aminocétone.

La méthode classique présente plusieurs inconvénients [93] comme les conditions de réaction, les produits indésirables, la non régio- ou stéréosélectivité et un rendement bas.

En l'année 2000, Gadhwal et ses coéquipiers ont développé le premier protocole de la réaction de Mannich sous micro-ondes.



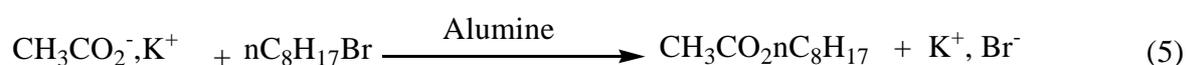
Ils ont obtenu un rendement de 60-83%, après 15 min d'irradiation en absence de solvant, et en utilisant le chlorure d'ammonium comme source d'amine (R=H). Aucun sous produit indésirable n'a été détecté.

III.7.2 Les réactions sur supports minéraux

D'autres réactions peuvent, dans certains cas, être réalisées grâce à l'emploi de supports solides minéraux non toxiques et recyclables comme l'alumine, les gels de silice ou argile. Les solides minéraux sont de mauvais conducteurs de chaleur, ce sont par contre de bons absorbants des micro-ondes. Le chauffage dans ce cas est instantané et à cœur.

III.7.2.1 Les alkylations [75]

Les carboxylates de potassium réagissent sur les dérivés halogénés pour former les esters désirés.

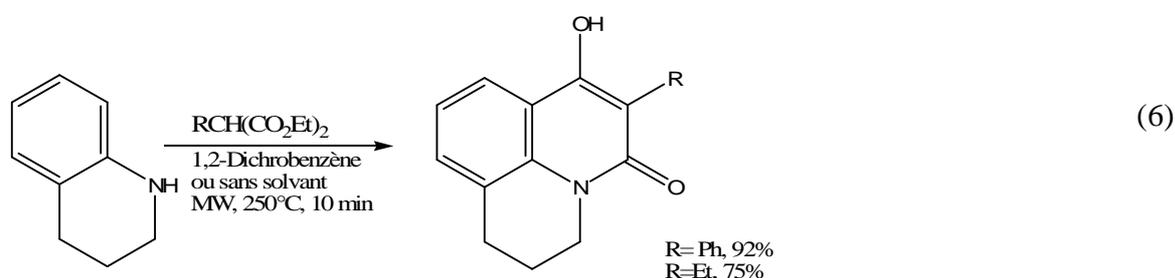


Les résultats comparatifs sont explicités dans le tableau -6-. La réaction est quantitative sous micro-ondes en 1 min 30s alors qu'elle n'est pas démarrée par chauffage classique dans les mêmes conditions.

Tableau -6-: Tableau comparatif des alkylations

Conditions	Puissance	Temps	Température finale	Rendement
Conditions micro-ondes	600W	1.5 min	186°C	99%
Chauffage traditionnel	/	1.5 min	186°C	<2%

III.7.2.2 Synthèse des 2-quinolones [94]



III.7.2.3 Couplage de Heck [95,96,97,98]

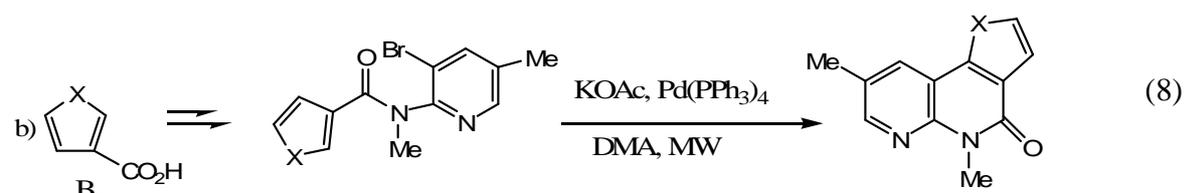
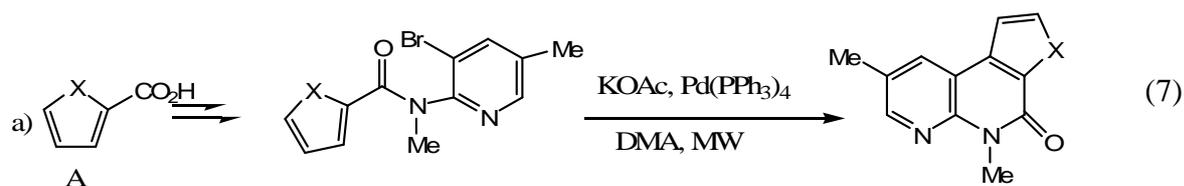
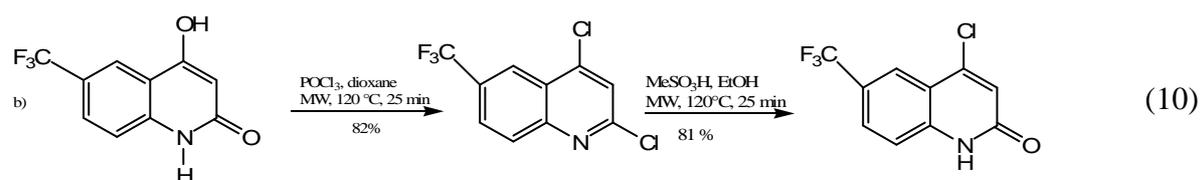
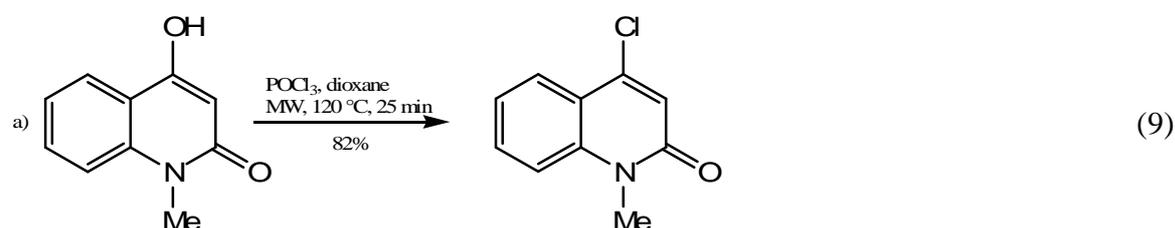


Tableau -7 - : Tableau comparatif entre le chauffage traditionnel et sous micro-ondes de la synthèse dans le couplage de Heck aux dérivés hétérocycliques des 2-quinolones

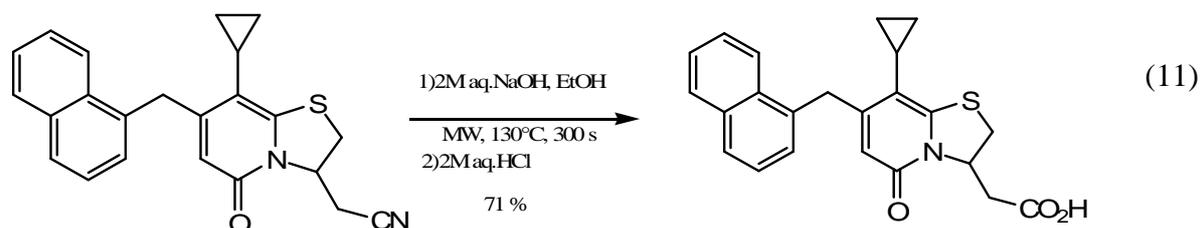
Composé de départ	X	Chauffage classique		Irradiations micro-ondes	
		R%	t (h)	R%	t (mn)
A	N-Me	52	24	90	30 ^b
A	S	49	24	92	12 ^a
B	S	49	24	96	12 ^a
B	O	36	24	91	30 ^b

^a 120 °C ^b 140 °C

III.7.2.4 Chloro déhydroxylation du 4-hydroxy-2-quinolones[99,100,101]



III.7.2.5 Hydrolyse des nitriles aux acides carboxyliques [102]



III.7.3 La catalyse par transfert de phase (CTP) [75]

Cette technique nécessite l'emploi de catalyseurs, permettant à la réaction de se faire toujours sans solvant. C'est la catalyse par transfert de phase (CTP) solide-liquide sans solvant.

La substitution nucléophile offre un champ étendu d'application de cette technique, et les réactions étudiées sont habituellement quantitatives en quelques minutes.

Conclusion

Cette technique performante nous confère une réactivité exceptionnelle au milieu réactionnel qu'on ne peut pas avoir par un chauffage conventionnel. La vitesse et l'efficacité de chauffage diélectrique rendent la technologie des micro-ondes un champ passionnant pour la recherche et le développement de nouvelles méthodes pour la synthèse chimique. Toutefois, elle s'avère particulièrement convenable pour la production rapide et automatisée de nouveaux composés. Cette nouvelle technique nous a ouvert l'accès à de nouvelles molécules extractantes efficaces telles que les acides aminoalkyldiphosphoniques.

Chapitre IV Réactions de Knoevenagel avec différents aldéhydes sans solvant sous irradiation micro-ondes

Nous avons voulu étudier le comportement de différents réactifs électrophiles dans des réactions de Knoevenagel. Les réactions font appel au couplage de deux méthodologies, la catalyse hétérogène et l'activité micro-ondes. En pratique, les réactions sont conduites dans un micro-onde monomode. L'originalité de cette méthode réside aussi dans la non utilisation de solvant dans les réactions.

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

IV.1 Généralités sur la condensation de Knoevenagel

1. Mécanisme

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 aldéhyde et amine pour donner l'imine ou le sel d'imminium correspondant, qui réagit avec l'anion dérivé du composé à méthylène actif (Schéma 10)

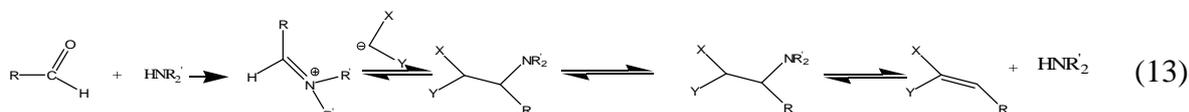


Schéma -10-: Condensation de Knoevenagel catalysée par une amine primaire ou secondaire

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

En catalyse acide selon Brönsted

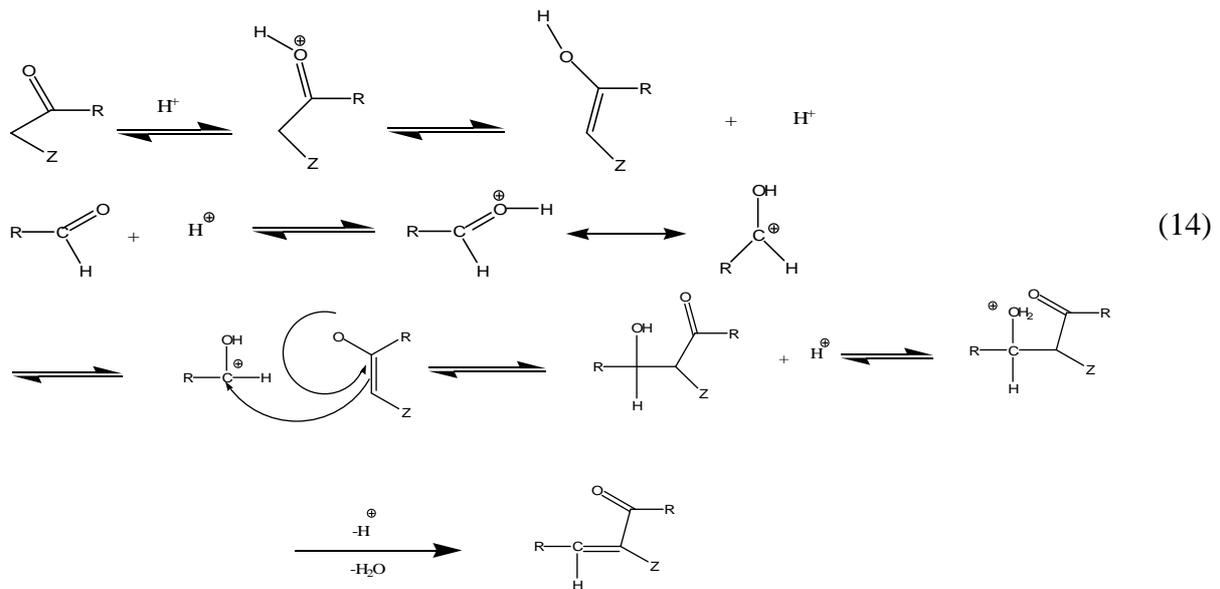


Schéma -11-: Mécanisme de la condensation de Knoevenagel en milieu acide

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

En catalyse basique selon Bronsted

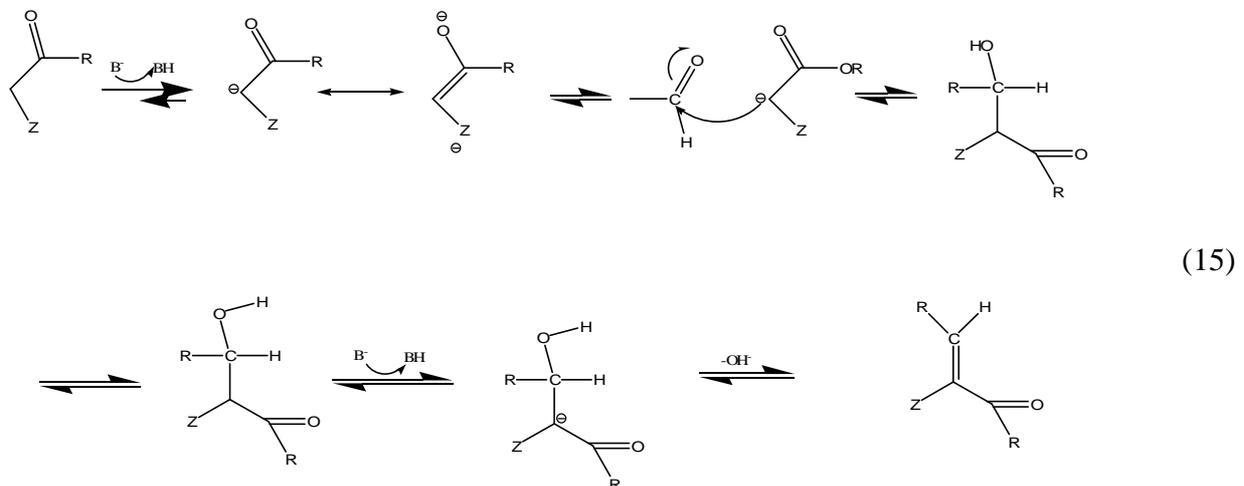
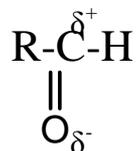


Schéma -12-: Mécanisme de la condensation de Knoevenagel en milieu basique

En catalyse basique, le nucléophile est le composé à méthylène acide 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 de 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 électroattracteur $-I$ attire à lui les électrons en augmentant la charge δ^+ du carbone



Après modélisation moléculaire des différents aldéhydes utilisés au cours de ce travail, la valeur des charges portées par le carbonyle a été calculée [103]. La connaissance de cette charge δ^+ nous permet d'avoir une certaine idée de la réactivité de l'aldéhyde, tout en gardant à l'esprit que les effets stériques liés aux substituants jouent aussi un rôle important dans la réaction. La méthode de calcul utilisée pour la détermination de la valeur des charges portées par les atomes est la méthode de calcul AM1. Il s'agit d'une méthode de calcul quantique semi empirique qui a été proposée par M.J.S. Dewar et ses collaborateurs à l'université du Texas à Austin (Schéma -13-)[104].

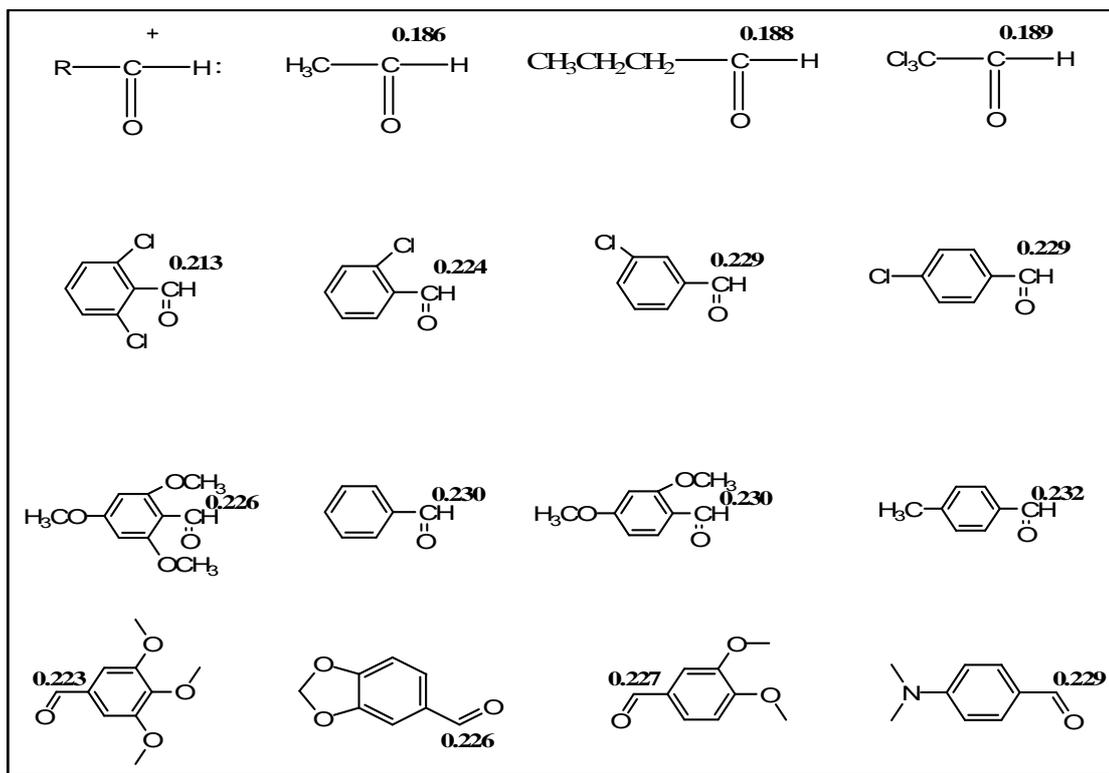


Schéma -13- : Valeur des charges portées par le carbonyle calculée selon la méthode AM1

Quelques observations peuvent être faites: la charge calculée portée par les aldéhydes aromatiques et hétéroaromatiques est supérieure à celle par les 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 l'absence en α de ce méthylène de groupements électroattracteur.

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 (Schéma -14-).

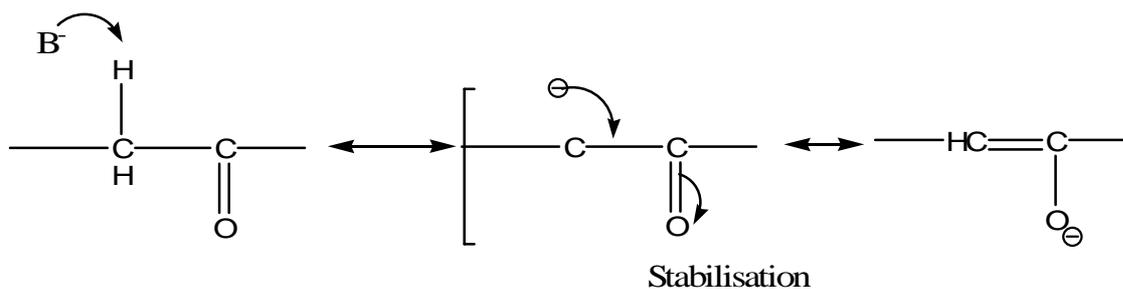


Schéma -14- : stabilisation par résonance de l'ion énolate

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 augmentant l'acidité des méthylènes dans les réactions de Knoevenagel.

Ces classements doivent être néanmoins considérés avec la plus grande prudence et tiennent plus que 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.

Stéréochimie

La réaction de Knoevenagel peut engendrer les isomères Z et E dans le cas de condensation avec des produits à méthylène acide non symétriques (Schéma -15-). On observe pour certaines de ces transformations une stéréosélectivité 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 [105].

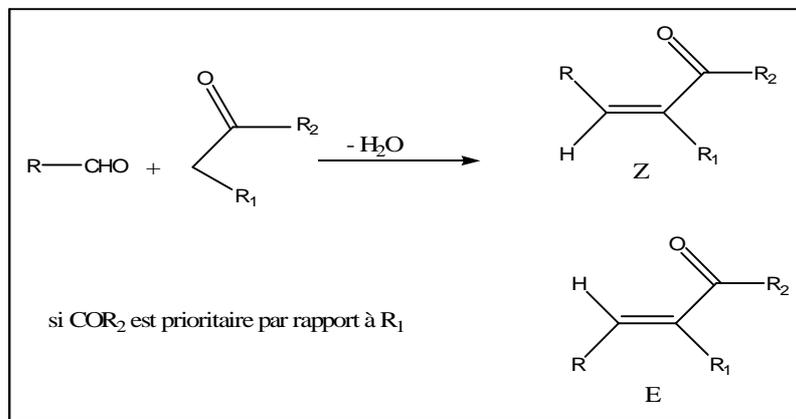


Schéma -15- : Isomérisation Z et E des oléfines

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 situerait dans le cône de blindage du carbonyle et son signal en RMN ¹H apparaîtrait à un champ plus fort que celui du proton oléfinique de la configuration Z.

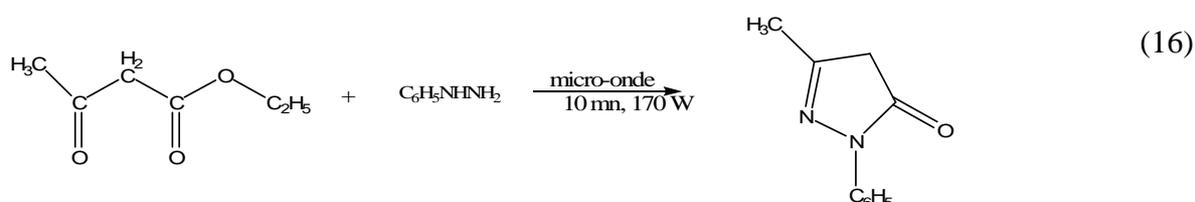
IV.2 Revue bibliographique des produits de condensation

Nous nous sommes intéressés aux composés hétérocycliques contenant des groupements méthylènes acides. Tous les produits de condensation ont été synthétisés dans notre laboratoire, en utilisant différents catalyseurs solides tels que MgO, Alumine-KF, silica, alumine montmorillonite KSF, K10 et alumine phosphonates, soit par méthode classique ou par activation micro-onde. Il s'est avéré que cette dernière méthode a permis d'activer la condensation sans solvant en des temps très courts.

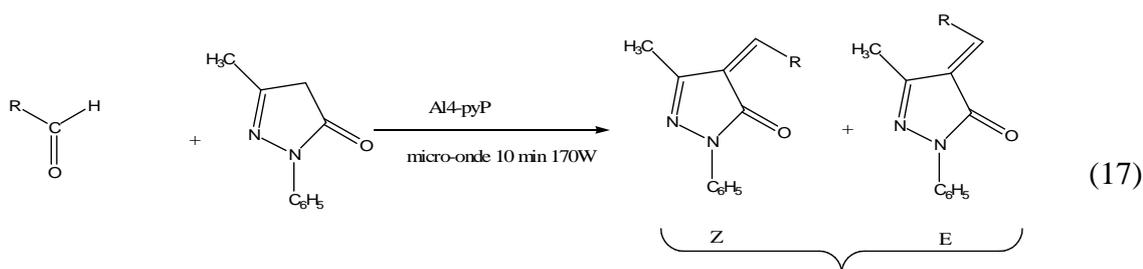
Nous avons préparé nos catalyseurs solides : l'alumine greffée soit à l'acide 2-pyridyléthylphosphonique ou au 4-pyridyléthylphosphonique. Ces deux catalyseurs ont

montré de très bonnes dispositions vis à vis de la condensation acido-basique donnant de bons à très bons rendements ainsi qu'une bonne sélectivité Z/E.

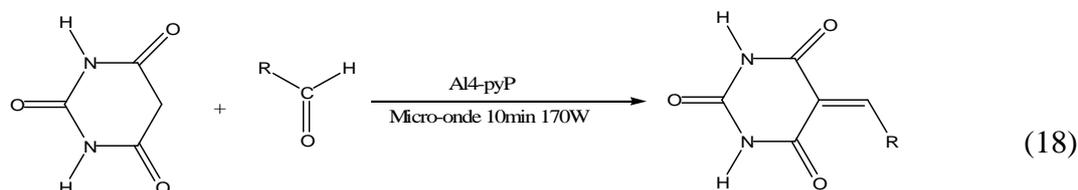
Les dérivés de la pyrazolone sont une classe importante de composés antipyrétique et analgésique (antipyrine, amidopyrine, phenylbutazolone). Les 1-phenyl-3-méthyl-4-(arylméthylène)-5-pyrazolones sont des intermédiaires très utilisés dans la synthèse des pyrazolones substituées



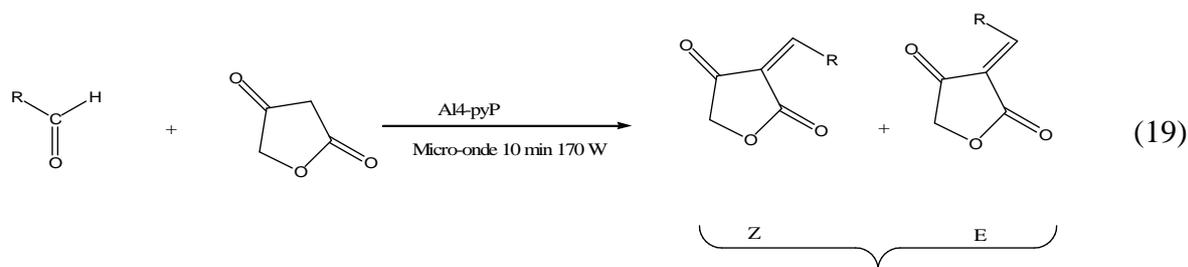
La condensation de ce produit avec les aldéhydes aromatiques donne un mélange d'isomères Z et E du 1-phenyl-3-méthyl-4-(arylméthylène)-5-pyrazolone, la stéréochimie a été attribuée par la caractérisation RMN ^1H sur la base du déplacement du groupe méthyle. Généralement, l'isomère Z a été synthétisé en préférence [106].



Les dérivés de l'acide barbiturique sont des composés hypnotiques, sédatif et anesthésique. Les acides alkylidène barbituriques sont d'excellents intermédiaires dans la synthèse des dérivés alkyl barbituriques, des composés hétérocycliques et comme des acides de Lewis électriquement neutres [107].



Les dérivés 2,4-(3H, 5H) furandione ou l'acide tétronique sont des intermédiaires intéressants en synthèse organique et des constituants de plusieurs produits naturels biologiquement actifs tels que les « lignans » contre différentes tumeurs des rats et sont de la famille des antibiotiques [108].



Plusieurs produits naturels sont des dérivés alkylidene ou arylidene du 2,5-piperazinedione tels que 3,6-dibenzylidene, 3-p-anisylidene-6-benzylidenepiperazine-2,5-dione isolés avec l'antibiotique albonursin. Les alkylidene et arylidene piperazinediones sont très utiles dans la synthèse des peptides [109].

Les 5-pyrazolones tels que l'acide tétronique ($pK_i=3.76$), l'acide barbiturique ($pK_i=4.01$), l'acide de Meldrum ($pK_i=4.83$) et la piperazinedione sont des composés cycliques quasi planaires. Dans ces produits, la combinaison du groupe électronique délocalisé et la structure quasi planeire (cyclique) donne un carbone très acide.

Le jasmaldéhyde ou α -pentylcinnamaldéhyde est un important réactif dans la parfumerie. Il est synthétisé par la condensation du 1-heptanal et le benzaldéhyde en présence de l'hydroxyde de potassium ou de sodium en tant que catalyseur homogène utilisé en excès. En plus du caractère dangereux de ce genre de liquide engendrant la corrosion et des problèmes environnementaux, l'utilisation d'un catalyseur solide [110,111].

Les indolin-2-ones 3- substituées sont une nouvelle classe d'inhibiteurs de la tyrosine kinase qui est responsable entre autre des tumeurs [112].

Chapitre V Aspects théoriques sur l'extraction liquide-liquide. Applications à l'extraction de Cu(II), Zn(II) et La(III).

V.1 Généralités théoriques sur l'extraction liquide- liquide

Introduction générale

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 [113], et encore ce procédé trouve son application en hydrométallurgie [114]. Quoique cette méthode de séparation a été employée depuis longtemps, ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique 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, l'eau, dans les effluents industriels aqueux, et leur haute toxicité présente un risque potentiel.

IV.1.1 Applications du procédé d'extraction liquide-liquide [115, 16,116]

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 au 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.

V.1.2 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 [113].

Le passage de l'espèce à extraire de la phase aqueuse vers la phase organique se fait par mélange intime entre les deux phases (figure 2).

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.

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 [117].

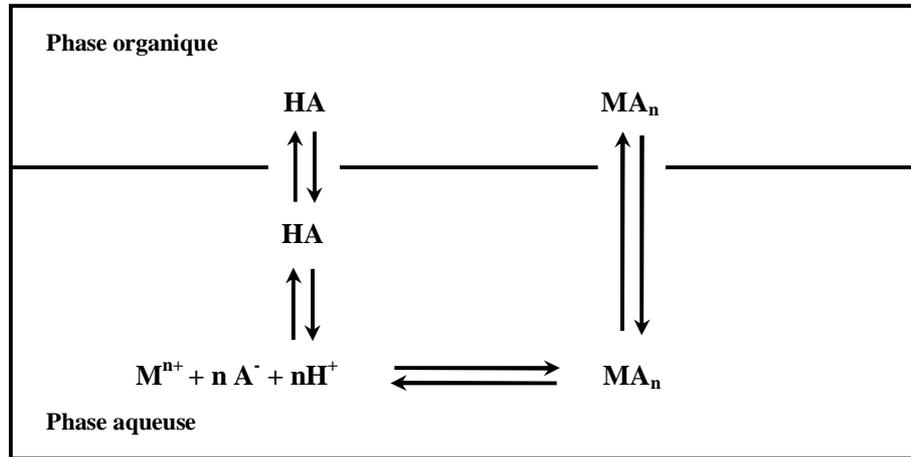


Figure -2- : Présentation d'une extraction liquide-liquide

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, loi de distribution, a été introduit la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleisch et résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891[113].

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 :

$$\mu_{aq}^0 + RT \ln C_{aq} + RT \ln \gamma_{aq} = \mu_{org}^0 + RT \ln C_{org} + RT \ln \gamma_{org} \quad (21)$$

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

$$\frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{\gamma_{aq}}{\gamma_{org}} \times \exp\left(-\frac{(\mu_{org}^0 - \mu_{aq}^0)}{RT}\right) \quad (22)$$

D'où :

$$P = \frac{a_{i\ aq}}{a_{i\ org}} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_i}{RT}\right) \quad (23)$$

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

V.1.3 Définitions

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

a- *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.

b- *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[118,119] :

- * 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.

c- *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) [119,120,121].

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 jouaient 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,...)

V.1.4 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 :

$$P = \frac{a_{i \text{ aq}}}{a_{i \text{ org}}} = e^{(\Delta\mu_i / RT)} \quad (24)$$

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 :

$$a_i = \gamma \times C_i \quad (25)$$

avec :

γ : Coefficient d'activité.

C_i : concentration de l'espèce i .

L'équation (25) devient :

$$P = \frac{a_{i\text{aq}}}{a_{i\text{org}}} = \frac{(\gamma_i C_i)_{\text{aq}}}{(\gamma_i C_i)_{\text{org}}} \quad (26)$$

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 :

$$P = \frac{C_{i\text{aq}}}{C_{i\text{org}}} \quad (27)$$

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" ou "D"

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 [122].

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

$$E = \frac{C_{M\text{org}}}{C_{M\text{aq}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad (28)$$

Avec : $C_M = \sum n_j C_j$ (29)

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 $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$, 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.

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (30)$$

soit:

$$R = \frac{C_{M_{org}} \times V_{org}}{C_{M_{aq}} \times V_{aq} + C_{M_{org}} \times V_{org}} \quad (31)$$

La relation entre E et R est donnée comme suit:

$$E = \frac{R}{100} \times \left(\frac{m_i}{m_f} \right) \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (32)$$

V.1.5 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 (figure -2-).

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 vitesse des réactions est plus grande que celle de la diffusion, la réaction à l'interface sera gouvernée dans ce cas par le processus de diffusion [123].

Ces deux facteurs compliqués contrôleront la cinétique des procédés d'extraction liquide-liquide.

V.1.5.1 Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide

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

a- Extraction par solvatation

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 [124].

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 [113,125]

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 34) et celles impliquant un échange d'anions (réactions 36)

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 :

$$\text{Log}E = \text{Log}K + m\text{Log}\overline{AH} + m\text{pH} \quad (35)$$

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.

c- 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 (ALIUAT 336). Leur action s'apparente à celle des solides échangeurs d'anions.

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 36)



Et d'une part que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions (réaction du type 37)



La dés-extraction des éléments métalliques peut être obtenue en destabilisant 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 des-extrait 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 [125].

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

d- 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 [121].

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.

e- Extraction par substitution

Développée par Gindin et Coll., 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.

V.2 Aspects théoriques sur le zinc

Généralités

Le zinc est un élément essentiel et indispensable pour la santé de l'être humain et pour l'ensemble des organismes vivants, d'où l'interaction relativement complexe entre cet élément et l'environnement; du fait qu'il appartient à la famille des métaux lourds "densité = 7,13g/cm³". Le terme "métaux lourds" se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5g/cm³.

V.2.1 Définition

Le zinc, représentant environ 0,02% de la croûte terrestre, se trouve presque exclusivement à l'état de sulfure de zinc. Celui-ci possède deux formes ; la plus commune la blende cubique ou la **sphalérite** et la plus rare, la wurlzite hexagonale [126], il se trouve aussi sous forme de carbonates (**smithsonite**), et de silicates (**calamine**) [127]. Le fer et le cadmium sont presque toujours présents en quantités importantes sous formes d'impuretés. Ce minerai permet d'obtenir un grand nombre de corps, beaucoup plus rares, tels que l'Indium, le Gallium, et le Germanium [126].

Le zinc appartient au sous-groupe secondaire IIB. C'est un élément dont l'orbitale atomique d est complètement occupée. Il a comme configuration électronique de la dernière couche $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

V. 2. 2 Propriétés physico-chimiques

L'oxyde de zinc est amphotère, soluble dans les acides et les hydroxydes alcalins. Ses sels , le plus souvent solubles dans l'eau, cristallisent hydratés.

Le zinc forme aisément des complexes, dont certains sont très stables. Il s'agit de complexes dicoordinés (hybridation sp.), tricoordinés (sp²) et surtout tétracoordinés (sp³).

V. 2. 3 Propriétés biochimiques

Nous savons aujourd'hui que toutes les formes de vie sur la terre ont évolué en présence de concentrations naturelles en zinc. En raison de sa disponibilité pour les organismes vivants (bio disponibilité) et de ses caractéristiques, le zinc a été utilisé par la nature pour jouer un rôle spécifique dans diverses réactions biologiques. Il est par conséquent un élément essentiel pour toute forme de vie, depuis le plus petit organisme jusqu'à l'être

humain. Lorsque leurs exigences cellulaires en ces éléments sont satisfaites, ces organismes peuvent croître et se développer de façon optimale. Tandis que la consommation trop faible en ces éléments essentiels pose des problèmes de carence et des effets défavorables peuvent être observés tels que la réduction des sensations de goût et d'odorat, des troubles de la peau, une léthargie mentale ainsi qu'une diminution de la fertilité. Le zinc est par exemple vital pour le fonctionnement correct de plus de 200 enzymes, pour la stabilisation de l'ADN et l'expression des gènes, ainsi que pour la transmission des signaux du système nerveux.

Le corps humain contient 2 à 3 g de zinc (pour 7 g de fer), que l'on trouve partout dans le corps mais avec toutefois des concentrations plus élevées dans les muscles, le foie, les reins, les os et la prostate.

Les émissions de zinc dans l'atmosphère se chiffraient à env. 314.000 tonnes en 1975, mais ces chiffres ont baissé depuis. Environ 100.000 tonnes migrent chaque année dans les eaux des océans. Un excès de dose ($> 140 \mu\text{g/l}$) produit des effets nocifs, impliquant des tests d'écotoxicité sur les organismes atteints. L'inhalation de vapeurs d'oxyde de zinc peut provoquer la "fièvre des fondeurs" qui se manifeste par les symptômes suivants: excès fébrile, douleurs, fatigue, frissons, transpiration abondante. D'importantes quantités de sels de zinc provoquent des brûlures. L'intoxication aiguë peut être causée par des aliments aigres ayant séjournés trop longtemps dans des récipients en zinc. Il provoque aussi des nécroses, chloroses et inhibition de la croissance pour les végétaux. [128]

V. 2. 4 Applications

On rencontre les principales utilisations du zinc : dans la fabrication du fer, pour revêtir des métaux, comme zinc laminé, comme poussière de zinc, dans la fabrication du laiton (60% de Cu, 40% de Zinc) et, l'argentan (Maillechort) : 65% de Cu, 15% de Ni et 20% de Zn, comme usage sous forme de sels, il entre dans la composition de quelques verres et glaçures,...

Les composés du zinc correspondent à l'état d'oxydation +2 sont tous blancs ou incolores. ZnSO_4 est le sel principal du zinc, il sert en teinture, et est la matière première pour la préparation du lithopone (BaSO_4). Il sert à imprégner le bois (traitement fongicide).

ZnS est utilisé dans le lithopone (peinture décorative composé de ZnS et de BaSO_4), ainsi que pour confectionner des luminophores. Mélangé au sulfure de cadmium (CdS), il sert à fabriquer des écrans et des tubes cathodiques de télévision [126].

Conclusion

Les risques sérieux, que présente le zinc pour l'environnement et pour la santé, sont mis en lumière par le nombre important de valeurs limites existant pour le milieu aquatique. Il importe de respecter les taux de zinc recommandés pour l'agriculture et l'épandage de boues d'épuration. La possibilité existe à la fois d'une carence et d'un excès de ce métal. Pour cette raison, il est important que les critères légaux relatifs aux niveaux de zinc, établis pour des raisons de protection contre les effets toxiques de ce métal, ne soient pas placés trop bas afin d'éviter que l'on se retrouve dans la zone de carence. [128]

V.3 Aspects théoriques sur le cuivre

Généralités

Le cuivre (densité= $8,96\text{g/cm}^3$) appartient à la famille des métaux lourds qui sont naturellement présents dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélangés à d'autres minerais (Cadmium associé au Zinc ou au plomb, Arsenic présent dans les sulfures métalliques) ou sous forme de gisements (mines de chrome, de nickel...) [129].

Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. Les déchets de fabrication, comme les produits de récupération en cuivre, fournissent un tiers de la quantité de cuivre consommée. Le recyclage est effectué soit au niveau de l'affinage soit par procédé hydrométallurgique.

V. 3. 1 Définition

Le cuivre est l'un des métaux le plus anciennement connu à l'état natif, mais en petites quantités. Il constitue environ 7×10^{-3} % de la lithosphère, en majeure partie sous forme de pyrites de cuivre ou **chalcopyrite** (S_2FeCu), de cuprite Cu_2O et de **malachite** $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. On l'extrait de différents minerais (oxyde, carbonate, sulfate) dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse (S_2FeCu), qui subit un enrichissement par flottation en utilisant l'amyxanthate de potassium, faisant passer le cuivre dans le minerai de 0.5% à 2% jusqu'à 40%.

C'est un métal noble, possédant l'éclat métallique, Il est rouge par réflexion, vert par transparence. Il est peu dur (3 dans l'échelle de Mohs), malléable, peu oxydable, susceptible d'un très beau poli, ductile, il peut être laminé en feuilles et étiré en fils très fins [130].

Il cristallise dans un système cubique à faces centrées (paramètre de maille 3.61Å). C'est après l'argent le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible [131,132].

Le cuivre est le 29^{ème} élément de la classification périodique. Il fait partie des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition.

Sa structure électronique à l'état fondamental est: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

V. 3. 2 Propriétés physico-chimiques

La structure du cuivre avec son électron extérieur célibataire semble autoriser le rapprochement du cuivre avec les éléments du groupe (IA) ou alcalins.

Le cuivre peut donc donner les ions colorés paramagnétiques tels les complexes cuivriques (hydrates, amines) lorsque ces derniers ont un électron célibataire et ont une structure dsp^2 . Les électrons "d" créent des liaisons métalliques fortes de caractère covalent prononcé même avec des éléments très électronégatifs ; c'est pourquoi le cuivre est bien un élément de transition.

V. 3. 3 Propriétés biochimiques

Le cuivre est, comme le fer, un élément indispensable à de nombreux processus vitaux. Ce rôle biologique du cuivre est probablement dû à la solidité des chélates qu'il forme avec les substances biologiques actives et à ses propriétés catalytiques intrinsèques [131].

Si le cuivre joue un rôle bénéfique vis-à-vis des organismes supérieurs, son comportement est totalement différent vis-à-vis des formes de vie inférieures, c'est le métal bactéricide le plus actif (un gramme de cuivre peut détruire jusqu'à 5000 grammes de dangereux micro-organismes comme les colibacilles ou les staphylocoques dorés).

M.H. Depledge a par contre montré que l'exposition durant 15 jours d'un sujet humain à une pollution de cuivre (10 mg/l de Cu^{2+}) et se trouvant dans un milieu marin (33 % de salinité), conduit à un taux de mortalité de 28%. Si le sujet a en plus une hypoxia, le taux de mortalité passe à 62%. Il est de 100% si le sujet est exposé durant un mois [133].

V. 3. 4 Applications

Les multiples applications du cuivre sous ses formes métallique, cuivreux et cuivrique lui confèrent une place de choix dans différents domaines, dont quelques unes seulement sont présentes.

Le cuivre métallique est très utilisé dans le transport de l'électricité sous toutes ses formes, les canalisations d'eau et de gaz ainsi que pour un grand nombre de pièces industrielles devant résister à la corrosion.

Le chlorure cuivreux (CuCl) est utilisé dans la fabrication des lasers par une décharge de 20000 V dans un tube sous vide où il est introduit préalablement à la température de 200°C [134]. De nombreux complexes de cuivre sont également utilisés en catalyse hétérogène.

Conclusion

Le cuivre a autrefois été considéré comme un poison dangereux, en particulier sous forme de vert-de-gris, qui est un des nombreux oxydes de cuivre. On sait maintenant qu'il est nécessaire à la vie.

Toutefois l'exposition durant 15 jours d'un sujet humain à une pollution de cuivre et se trouvant dans un milieu marin, conduit à un taux de mortalité de 28%.

V. 4 Aspects théoriques sur le Lanthane

V. 4. 1 Description générale

Le lanthane est un métal gris-blanc appartenant à la série des lanthanides, ductile, doux et malléable, a été découvert en 1839 par Carl Gustav Mosander en Suède.

Dans les 14 éléments qui le suivent les nouveaux électrons qui s'ajoutent à la périphérie de l'atome se logent dans la couche 4f masquée par les électrons des couches plus éloignées du noyau [135].

Ceci explique que les propriétés chimiques sont invariables dans la famille des lanthanides de $Z=57$ à 71.

V. 4. 2 Propriétés du lanthane

Ce métal s'oxyde facilement et ternit au contact de l'air, c'est l'un des éléments les plus réactifs de la série des lanthanides, réagissant avec l'eau en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène.

Ce dernier réagit aussi avec les oxydants et s'enflamme facilement, il est relativement répandu dans la nature, c'est le 28^{ème} élément le plus abondant.

L'ion La^{3+} est un acide dur selon la classification de Pearson des acides et des

bases [28,29] . Sa configuration électronique est $[\text{Xe}]5d^16s^2$, sa densité est de 6.18

V. 4. 3 Les minerais du lanthane [136]

On trouve le lanthane avec d'autres métaux des terres rares sous forme de monazite (Ce, La, Y, Nd,.....Th) PO₄. La monazite brute contient 25% du lanthane, 50% du cérium, 15% de néodyme et 10% d'autres éléments terres rares. La bastnaésite qu'est un carbonate naturel anhydre de type (La,Ce)(CO₃)F, le xénotime, la loparite et d'autres minéraux tels que l'apatite Kola ainsi que des minerais ioniques chinois.

V. 4. 4 La coordination du lanthane

Il y a une quarantaine d'années, très peu était connu au sujet des complexes des lanthanides. Par analogie avec les métaux du bloc d, il a été souvent supposé que les lanthanides adoptent généralement un nombre de coordination six.

On sait maintenant que ce n'est pas le cas, car ces éléments présentent une grande variété de nombres de coordinations [137].

V. 4. 4. 1 Les nombres de coordination 8, 9

Les dernières vingtaines d'années, l'analyse structurale et l'étude de la coordination des complexes des ions lanthanides ont suggéré pour un grand nombre de complexe que les nombres de la coordination 8 et 9 sont les plus communs, pour une estimation presque de 60% des structures connues.

Comme il est déjà signalé, c'est les facteurs stériques qui détermineront le nombre de coordination [142] et la géométrie adoptée par le lanthane.

Le lanthane présente un nombre de coordination de 8 à 9 [138] .Le nombre de coordination 9 très rencontré ; les ions aqueux du lanthane $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ont pour n=9 .

Pour le nombre de coordination 9 on aura une structure prismatique trigonale trichapeauté comme représenté sur les figures (03) et (04).

- **Coordination 8**

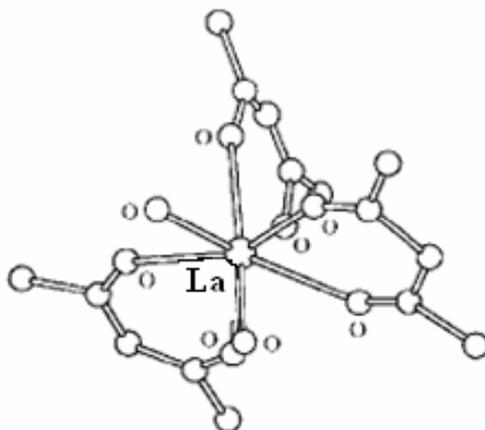


Figure -03-:La structure du complexe $\text{La}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

- **Coordination 9**

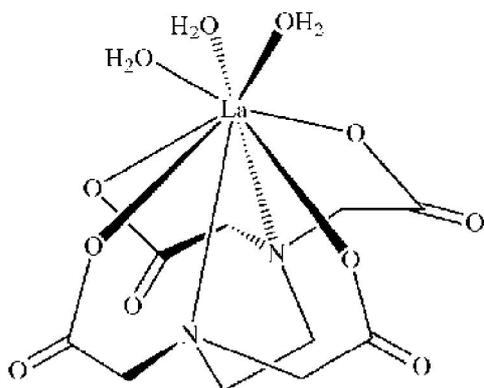


Figure -04- : La structure du complexe $\text{La}(\text{OCOCH}_2)_2(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$

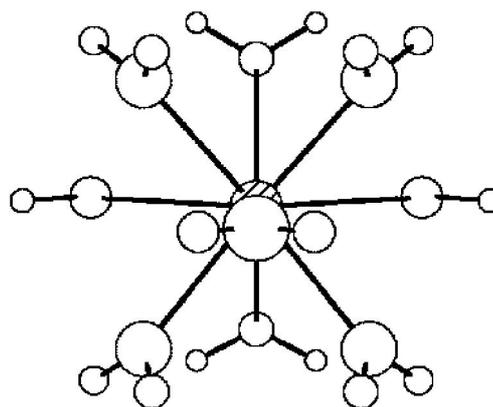


Figure -05- : La structure du complexe nonaquaalanthane

Pour le nombre de coordination 8, on aura une structure antiprismatique carrée représentée par la figure (05).

V. 4. 4. 2 Les nombres de coordination 10-12

Sont difficiles à atteindre mais ils sont rencontrés avec les ligands multidentates qui peuvent laisser d'autres anions contribuer à la complexation du cation métallique, ces anions ayant des tailles petites vont s'insérer dans la sphère de coordination (figures 06 et 07).

Coordination 10

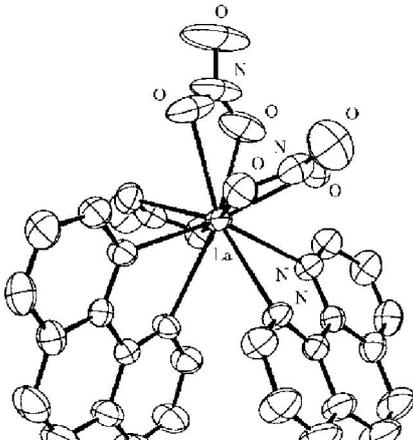


Figure -06-: La structure du complexe $\text{La}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$

Coordination 12

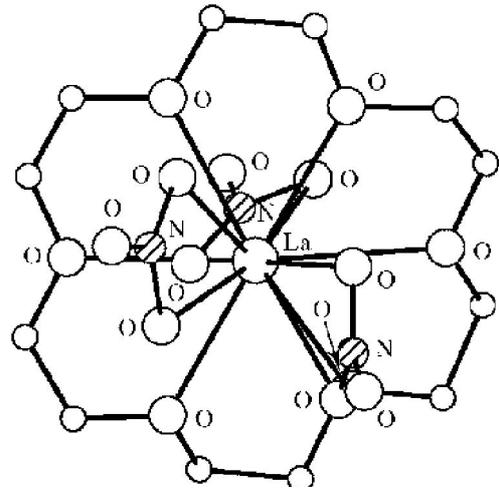


Figure -07-: La structure du complexe $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

V. 4. 5 Utilisation du lanthane

Ces dernières vingtaines d'années, de nouvelles technologies ont été développées telles que la catalyse, la métallurgie, l'optique, les industries électroniques et optiques qui ont augmenté l'utilisation du lanthane [139].

- Ce métal possède des propriétés exceptionnelles qui le rendent largement utilisé dans des domaines variés.
- Le lanthane impur est utilisé dans des alliages métalliques tels que le mischmétal [136], dont le lanthane est un constituant majeur, cet alliage est employé dans les pierres de briquet.
- On trouve aussi l'une des principales applications du lanthane en optique ; dans la fabrication de certaines qualités de verres optiques qui ont des propriétés réfractrices spécifiques, d'où un indice de réfraction élevé ; ces derniers sont utilisés pour construire des lentilles et des appareils photos coûteux [136,139].
- Ainsi les électrodes pour des intensités importantes, pour le carbone de l'arc électrique contiennent du lanthane.
- Les ions La^{3+} ont été employés comme traceurs biologiques des ions Ca^{2+} .
- Les isotopes radioactifs de ce métal ont été testés pour le traitement du cancer.

- On a découvert que les composés du lanthane sont de bons fertilisants et ont été largement utilisés en agriculture [139].
- Un nouveau médicament LaCl_3 (Fosrénol) a été proposé pour le traitement de l'insuffisance rénale (chronic renal failure CRF).
- Dernièrement une application des composés du lanthane dans la synthèse organique [140], ils sont utilisés comme catalyseurs grâce à leurs propriétés intrinsèques et leur réactivité importante [141].
- Le lanthane n'a aucun rôle biologique connu, ce dernier n'est pas absorbé oralement, mais une fois injecté son élimination est très lente. Quelques chlorures de terres rares, tel que le chlorure de lanthane sont connus pour avoir des propriétés d'anticoagulant.

V. 4. 6 Toxicité et impact sur l'environnement

V. 4. 6.1 Effets sur la santé

Les ions La^{3+} sont absorbés à une ampleur minimale, par l'intestin humain, il est la plupart du temps dangereux et est toxique [142,143].

Dans le lieu de travail, il doit être manipulé avec précaution car on peut respirer des vapeurs et des gaz avec l'air ; et ceci peut causer des embolismes de poumons particulièrement pendant l'exposition à long terme. En conclusion, ce peut être une menace au foie et au système nerveux central quand il s'accumule dans le corps humain.

V. 4. 6.2 Effets sur l'environnement

Le lanthane et les terres rares sont rejetés dans l'environnement par les industries productrices d'essences (catalyseurs pour craquage, additifs).

Dans les milieux aquatiques [144] le lanthane endommage les membranes des cellulaires des daphnies (*Daphnia*) qui sont très importantes et servent d'aliments pour les poissons ; à une concentration supérieure à 57 $\mu\text{g/l}$.

L'accumulation de ce dernier dans l'environnement, dans les eaux, va augmenter sa concentration chez l'homme, les animaux et le sol.

V. 4. 6.3 La toxicité du lanthane

Le lanthane s'accumule dans le corps humain via des particules atmosphériques ; c'est-à-dire en respirant des poussières et aussi à travers la chaîne alimentaire [145].

Cependant, très peu de données sont disponibles actuellement dans la littérature à propos de la toxicité du lanthane.

L. Feng et col. ont mené une étude [146] pour déterminer les effets neurotoxicologiques suite à une exposition à long terme au lanthane. Ils ont montré que l'exposition au lanthane à une concentration de 40 mg/Kg aura pour effet de diminuer la distribution des éléments traces dans le cerveau tels que : Zn, Fe, Ca.

La dose de sécurité (*Security Dose*) du lanthane est comprise entre 0.1 et 2 mg/Kg [147, 148].

Une autre étude HNTLA (*Hiskey-Nebraska Test of Learning Aptitude*) concernant l'aptitude d'apprentissage et le système cognitive chez des enfants de 6 à 9 ans a montré que le degré d'intelligence chez les enfants habitant les régions contenant de grandes quantités de lanthane, est bien évidemment inférieur à celui des habitants des autres régions non polluées par ce métal [149,150].

La prise à long terme de petites doses aussi causerait un effet considérablement négatif sur la conduction du flux nerveux dans le cerveau pour les gens qui vivent dans les régions contaminées [151].

En plus, il a été prouvé que le lanthane peut croiser la barrière hémato-méningée (Blood-Brain-Barrier BBB) chez les patients urémiques [152].

L. Feng et col. [153,154] ont trouvé que les ions La^{3+} sont accumulés dans le cortex cérébral, cervelet et dans l'hippocampe pour une dose de 40mg/Kg.

L'hippocampe est étroitement lié à la mémoire et la capacité d'apprentissage, le cervelet est très important pour plusieurs activités et fonctions cognitives incluant l'apprentissage aussi, il peut être présumé qu'une exposition au lanthane à 40mg/Kg présentera un risque potentiel sur le développement cognitif [153].

Il faut bien illustrer la neurotoxicité du lanthane et son effet sur les éléments traces.

i) Effets sur la distribution du calcium

Les ions La^{3+} sont doués d'avoir des propriétés similaires à celles des ions Ca^{2+} , une fois dans le corps humain ils occupent les sites spécifiques des ions Ca^{2+} dans les protéines, et bloquent la plupart des voies d'entrées des ions Ca^{2+} aux cellules; d'où plusieurs cellules seront inactives [153]. De plus le Ca^{2+} -ATPase, les protéines récepteurs de calcium important

pour maintenir l'homéostasie neuronale des ions Ca^{2+} [155] ont été considérablement inhibés d'où l'apparition d'une série de désordres physiologiques dans le système nerveux central.

ii) Effets sur la distribution du zinc

Dans le cerveau le zinc joue un rôle crucial dans la neurotransmission, l'apprentissage et les processus de la mémoire [156]; l'hippocampe en contient la plus grande concentration de zinc comparé aux autres régions du cerveau. L'exposition chronique au lanthane diminue la concentration du zinc dans le cerveau [153] principalement dans l'hippocampe à une dose de 40 mg/Kg.

Une réduction du contenu du zinc dans l'hippocampe peut affaiblir la mémoire et causer l'amnésie [157]. En plus, ça induit des changements de comportement nerveux, entraînant une altération de la mémoire des événements récents et perturbe les capacités d'apprentissage [158,159].

iii) Effets sur la distribution du fer

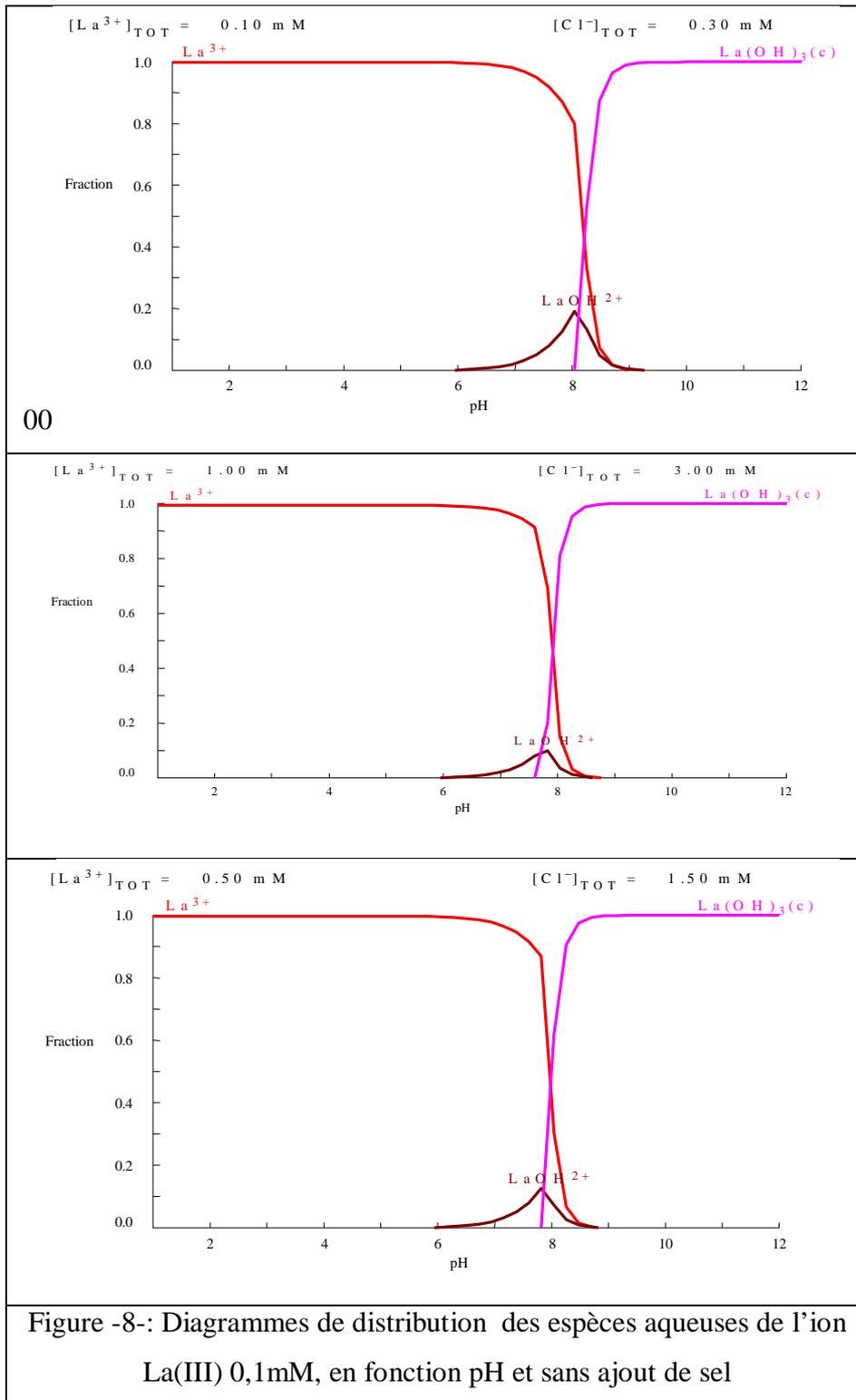
C'est aussi pareil pour le fer intraneuronal essentiel pour la synthèse des neurotransmetteurs, et leur dégradation en protéine contenant du fer qui peut altérer directement ou indirectement les fonctions du cerveau [160] donc, un manque en fer mènera à une altération des activités de ces enzymes.

Cependant, de nombreuses études ont observé le déclin de performance du comportement nerveux causé par exposition au lanthane à 40 mg/kg.

V. 4. 7 Distribution des espèces de Lanthane dans les phases aqueuses

a) En absence de sel KCl

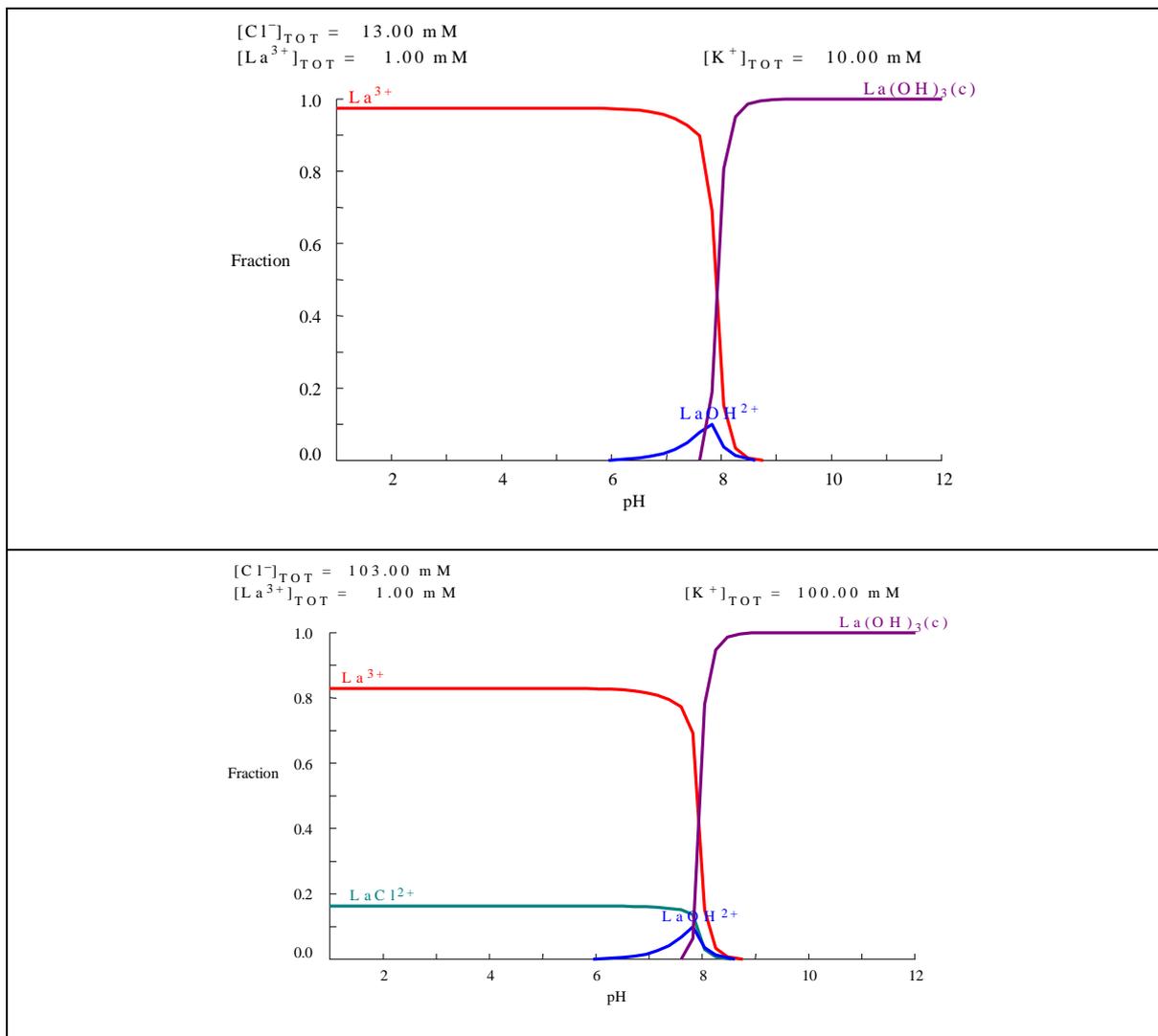
Dans le but de connaître la prédominance des espèces ioniques contenant le Lanthane (III) en milieu aqueux pour différentes valeurs de pH, nous avons entrepris un calcul par simulation à l'aide du logiciel MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithm) et tracé les courbes donnant la prédominance de chacune des espèces en solution, en fonction du pH. La figure -8- suivante montre les diagrammes de distribution des espèces de La(III) respectivement dans les solutions de concentrations initiales 10^{-4} M, 10^{-3} M et $5 \cdot 10^{-4}$ M.



b) En présence de sel KCl

La forme et la distribution des espèces en La (III) en milieu aqueux et après ajout de quantités déterminées de sel de chlorure de potassium à des solutions de La(III) à 10^{-3} M et

10^{-4} M et $5 \cdot 10^{-4}$ M en fonction du pH, ont été déterminées à l'aide du logiciel MEDUSA. Les diagrammes obtenus pour ces deux concentrations ont été respectivement présentés sur les figures 9 et 10.



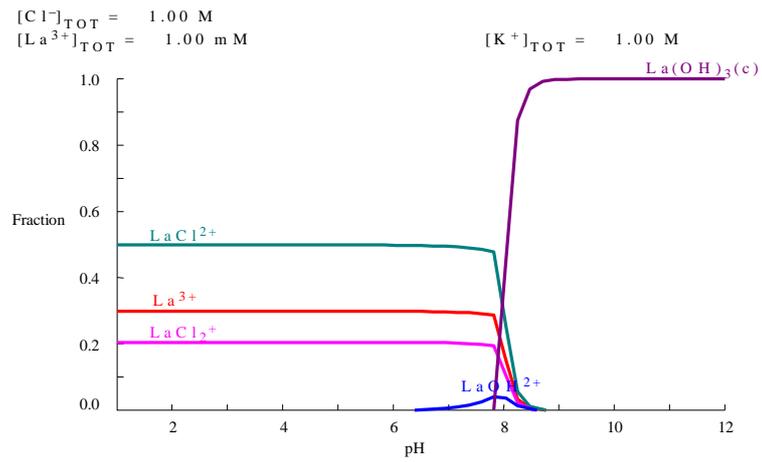
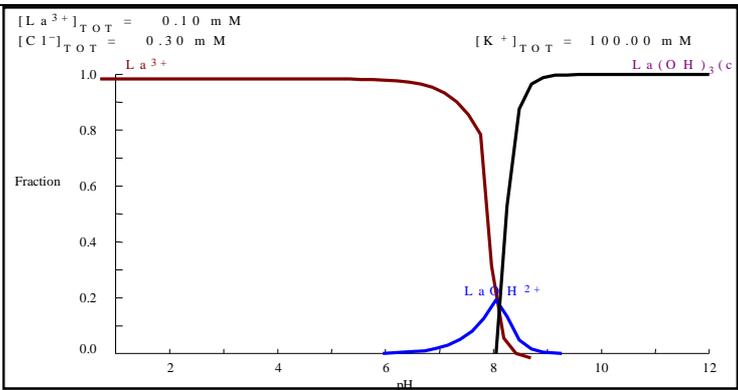
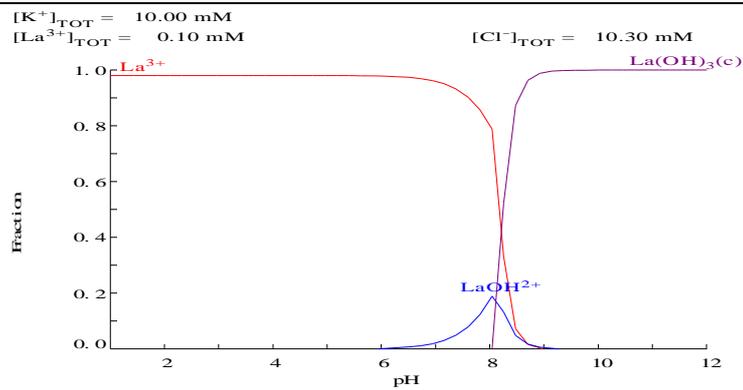


Figure -9: Diagrammes de distribution des espèces aqueuses de l'ion La(III) 10^{-3} M en fonction du pH et en présence de KCl aux concentrations: 10 mM, 100 mM et 1000 mM, $[La(III)] = 10^{-3} \text{ M}$



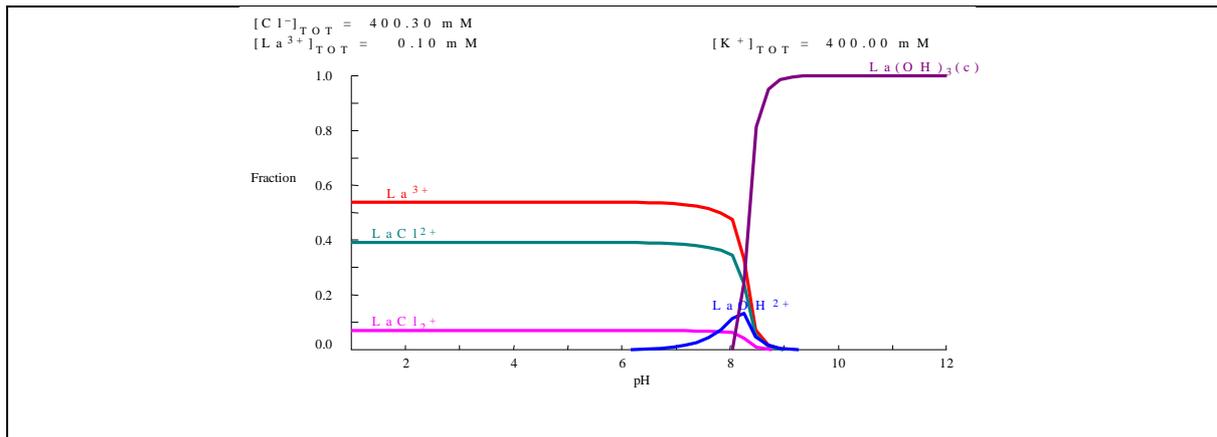


Figure -10- : Diagrammes de distribution des espèces aqueuses de l'ion $\text{La(III)}10^{-4} \text{ M}$ en fonction du pH et en présence de KCl aux concentrations: 10 mM, 100 mM, 400 mM, $[\text{La(III)}]=10^{-4} \text{ M}$

➤ Constatation:

Dans les solutions aqueuses dont la concentration en KCl est comprise entre $10,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et $100,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, la nature et la prédominance des différentes espèces ne varient pas,

En milieu basique ($\text{pH} > 9,3$), il y a présence d'une seule espèce La(OH)_3 .

➤ Déduction:

Après analyse des diagrammes précédents, on se permet de dire que:

- L'espèce La^{3+} est prédominante (100%) à $\text{pH} \leq 6$ pour $[\text{LaCl}_3]=10^{-3}$ et 10^{-4} M en absence de KCl,
- Pour les mêmes valeurs de $\text{pH} \leq 6,0$ l'ajout de KCl provoque l'apparition des espèces LaCl^{2+} , La^{3+} , LaCl_2^+ , LaOH^{2+} avec des pourcentages constants,
- A $6,0 \leq \text{pH} \leq 9,3$ coexistence de trois espèces La^{3+} , LaOH^{2+} et La(OH)_3 pour les solutions :
 $[\text{LaCl}_3] = 10^{-3} \text{ M}$ avec $[\text{KCl}] = 1 \text{ mM}$,
 $[\text{LaCl}_3] = 10^{-4} \text{ M}$ avec et $[\text{KCl}] = 10 \text{ mM}$ et 100 mM ,
- A $6,0 \leq \text{pH} \leq 9,3$ coexistence de quatre espèces La^{3+} , LaCl^{2+} , LaOH^{2+} et La(OH)_3 pour La solution : $[\text{LaCl}_3] = 10^{-3} \text{ M}$ avec $[\text{KCl}] = 100 \text{ mM}$,
- A $6,0 \leq \text{pH} \leq 9,3$ coexistence de cinq espèces LaCl^{2+} , La^{3+} , LaCl_2^+ , LaOH^{2+} et La(OH)_3 , pour les solutions:
 $[\text{LaCl}_3] = 10^{-3} \text{ M}$ avec $[\text{KCl}] = 1000 \text{ M}$,
 $[\text{LaCl}_3] = 10^{-4} \text{ M}$ avec $[\text{KCl}] = 400 \text{ mM}$,
- L'espèce La(OH)_3 est prédominante (100%) à $\text{pH} \geq 9,3$ pour tous les mélanges considérés.

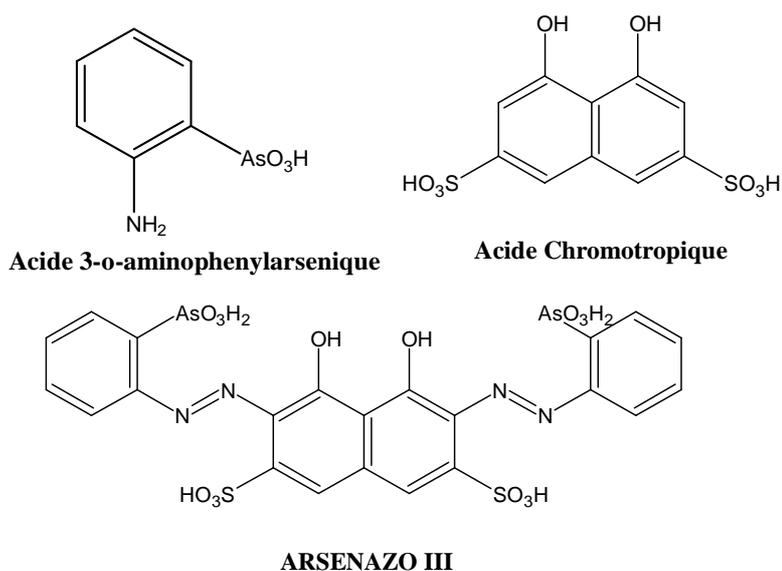
V.5 Revue bibliographique sur l'ArsenazoIII

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-AsO₃H₂.

Parmi ces réactifs, en 1941 pour la première fois [161], a été synthétisé l'arsenazo. Plusieurs analogues de l'arsenazo ont été synthétisés; tels l'arsenazo II qui est une double molécule d'arsenazo [162] et l'arsenazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3-o-aminophenylarsonique et de formule chimique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique l'acide [163].

Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV. Visible.



L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes [164] et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [165]. La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'Arsenazo III est simple et sélective et a été largement étudiée [166-170]. L'Arsenazo III sodique a montré une grande sensibilité que d'autres analogues tel que le thorane, pour la détermination de l'uranium présent dans divers matériaux [171-173]. 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 [174-178].

V.5.1 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 (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) 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 des solutions aqueuses d'Arsenazo III dépend du pH de milieu, elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, dans l'intervalle de pH de 4 à 10N d'acide chlorhydrique, et qui sont dans les conditions habituelles pour la détermination de la plupart des éléments. De pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette. La couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

V.5.2 Réactions de l' Arsenazo III

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau I). Du fait que les complexes formés sont très stables, 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 (0,05 à 0,01 $\mu\text{g/ml}$ de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 $\mu\text{g/ml}$ 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 -8-:Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [165]

Elément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
<i>réactif à 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, Ca²</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 (Figure -11-) et il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité (Tableau 9) en optimisant l'absorption de ces deux pics. L'excès d'Arsenazo III n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe.

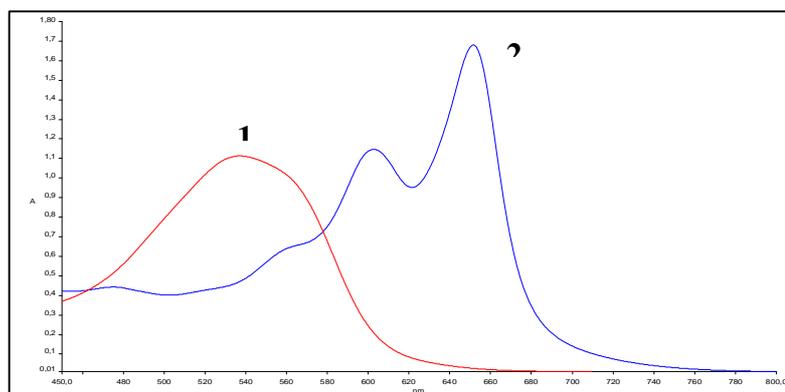


Figure -11- : Spectres d'absorptions de l'ArsenazoIII (1) et de son complexe avec UO_2^{2+} (2)

Tableau -9-: Sensibilité de détermination des complexes d'Arsenazo III [165]

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité µg/ml	
			Spectrophotomètre	Colorimètre
<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
<i>UO₂²⁺</i>	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

Conclusion

Tous les résultats précédents, indiquent qu'une exposition chronique à long terme au lanthane à une dose de 40 mg/kg va affaiblir les capacités d'apprentissage et présenter des troubles majeurs de la mémoire récente.

Toutes ces études, indiquent que l'impact du lanthane sur les fonctions du cerveau n'est pas négligeable ; particulièrement pour les gens qui vivent dans des régions contaminées ou contenant des minerais de lanthane. Par conséquent, toute application du lanthane doit être menée avec soin et précaution.

PARTIE B Etude expérimentale

Chapitre I. Matériel et méthodes

Introduction

Ce chapitre est consacré aux différents appareils et réactifs utilisés durant les différentes synthèses du présent travail.

I.1 Appareils utilisés

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés à 250 MHz, 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), de l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence interne le tetraméthylsilane (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 62,9 MHz avec découplage ^1H en large bande , à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 100,6 MHz avec découplage H en large bande sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), de l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence interne le tetraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz.

Les spectres RMN ^{31}P ont été enregistrés à 32.4 MHz avec découplage H en large bande, à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 51.8 MHz avec découplage H en large bande sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), de l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence externe l'acide phosphorique. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

Les spectres RMN spin à angle magique (RMN MAS) ont été enregistrés sur un appareil Bruker avance 400, avec des rotors de 2,5 et 4 mm. Les spectres RMN MAS ^{13}C , ^{27}Al , ^{31}P , ^{28}Si sont fonction respectivement des références externes suivantes : adamantane , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, H_3PO_4 , TMS.

Les distillations ont été effectuées au moyen d'un four de distillation « boule à boule » Kugelrohr Buchi OVEN b 580.

Les analyses par thermogravimétrie ont été enregistrées sur un appareil TGA 7 Perkin Elmer 20K/min under N_2 (80 mL/mn)

Les analyses BET ont été enregistrées sur un appareil ASAP 2000 Micromeritics

Les analyses GC/MS ont été effectuées sur un appareil QTOF Micro (Waters), ionisation par electrospray positif (ESI), lockspray PEG, introduction (5 mL/mn), température de la source 80 °C, température de desolvatation 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), obtenus en impact à 70 eV, sont données en pourcentage.

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

Les irradiations micro-ondes ont été effectuées dans une cavité monomode Synthewave 402 de Prolabo d'une puissance maximale de 300 W, pilotée par microordinateur.

Les microanalyses élémentaires ont été enregistrées à l'aide d'un analyseur C, H, N, S Thermoquest. Les résultats sont exprimés en pourcentage.

Le support greffé a la formule brute générale suivante :



Les analyses élémentaires donnent le pourcentage massique du carbone. Les équations suivantes peuvent être obtenues :

$$\%C = \frac{12nx}{M_{tot}} \times 100 \qquad M_{tot} = M_{alumine} + nM$$

$$\text{D'où} \qquad \%C = \frac{12nx}{M_{alumine} + nM} \times 100$$

$$\text{Donc} \qquad n = \frac{\%C \times M_{alumine}}{1200x - \%C \times M}$$

Grâce à la formule brute trouvée, le taux de greffage est déterminé en moles par gramme de support telle que :

$$\text{Taux de greffage} = \frac{n}{M_{alumine}} \text{ en mmoles / g d'alumine}$$

- n : nombre de molécules greffées
- x : nombre de carbone dans la molécule
- %C : pourcentage en masse du carbone
- M : masse molaire du composé greffé
- $M_{alumine}$: masse molaire de l'alumine

I.2 Réactifs utilisés

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

- Formaldéhyde 35%, LaCl_3 , H_3PO_3 éthanol, méthanol, l'acétonitrile, acétone isopropanol, Benzaldéhyde et PCl_3 proviennent d'Aldrich
- les amines (Butylamine hexylamine octylamine, isopropylamine, propylamine, 1,4-diaminobutane, 1,6-hexyldiamine, 1,8-octyldiamine, 1,12-diaminododecane, dodecylamine, cyclohexylamine, piperazine, 2-aminoethyl N-piperazine; 1,4,10,13-Tétraoxa-7,16-diazacyclooctadécane, 1,2-diaminocyclohexane, paraxylenediamine, metaxylenediamine, 3-ethylamino 1-propylamine, 3-methylamino 1-propylamine, 2-aminoéthanesulfonique (Taurine), diaminopropane, 1,6-diaminohexane, 1,12-diaminododecane), Acetate de Zn et de Cu, acide laurique, Les aldéhydes (p-diméthylaminobenzaldéhyde, pipéronal, 3,4,5 triméthoxybenzaldéhyde, 3,4-diméthoxybenzaldehyde et l'heptanal) sont de Merck
- les halogénoalcanes (1,5-dibromopentane 1,6-dibromohexane 1,10-dibromododecane 1,12-dibromododecane), α,α' -dibromo-o-xylène, α,α' -dibromo-p-xylène, α,α' -dibromo-m-xylène, les acides (HCl 37%, HBr 48%, CH_3COOH 99%,), 2-vinylpyridine, diéthylphosphite, ammoniacque, 4-vinylpyridine, 4,4'-bis(chlorométhyl)-1,1'-biphényle, hydrazine monohydrate 1-indanone, 1,3-indanone, 2-coumarone, 3-coumarone, 4-chromanone, éthyl acétylacétate, éthylnitroacetate, 3-quinuclidinone hydrochloride, l'acide de Meldrum, α -tetralone, acide tétronique, phenylhydrazine N,N'-diacéthylglycine, nitrométhane, nitroéthane, , dinitrotoluène, oxindole, l'acide barbiturique et 1-phényl-3-éthyl-5-pyrazolone proviennent de Riedel de Haen

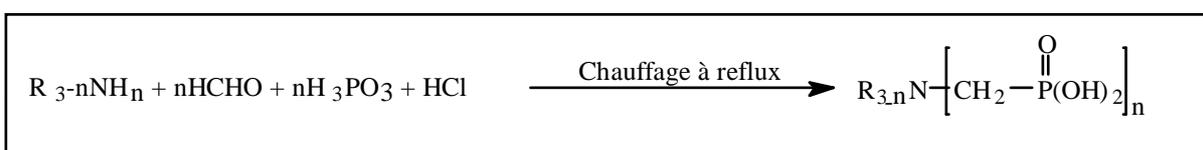
Chapitre II Synthèse et Caractérisation des Acides Phosponiques

Introduction

Plusieurs études étaient élaborées dans le domaine des produits phosphorés, y compris les extractants phosphoniques.

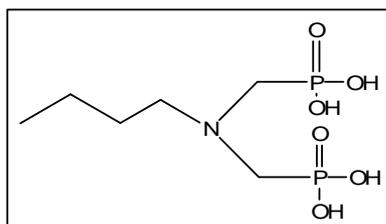
II.1 Synthèse et caractérisation des acides aminoalkylphosponiques

La synthèse des acides aminophosponiques est une variation de la réaction de Mannich [179], développée par Moedritzer et Irani [180a, 180b], dans laquelle une amine réagit en présence de formaldéhyde avec l'acide phosphoreux. La réaction nécessite un milieu fortement acide et un chauffage à reflux. Elle est schématisée selon la réaction globale:



II.1.1 L'acide aminobutyldiphosponique

2,6 ml de la butylamine (20mmol) est ajouté à un mélange d'acide phosphoreux (3.34 g, 40 mmol), d'eau (3mL) et d'acide chlorhydrique concentré (3mL) placé dans un tube en quartz et l'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W. 3.17 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement et le mélange est irradié à 240W pendant 25 mn. Une huile visqueuse est obtenue. Elle est évaporée à sec, puis cristallise dans l'eau-acetonitrile (95/5). La poudre est alors filtrée, lavée à l'acétone et rincée à l'eau.



Rdt : 92 %
Aspect: poudre blanche
Mp: >240 °C
Mw (C₆H₁₇O₆P₂N) : 261 g

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 0.83 (t, 3H, CH₃), 1.05 (m, 4H, CH₂), 2.05 (m, 2H, CH₂), 3.13 (d, ²J_{HH} = 11.4, NCH₂-P)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 8.8

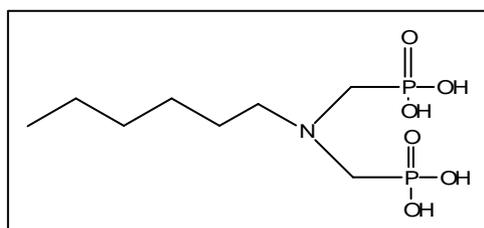
RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 15.8 (s, C₁), 23.2 (s, C₂), 27.4 (s, C₃), 50.6 (d, ²J_{CP} = 114, NCH₂-P)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2960 ; 2292.99 (f, L), 1509(f), 1456 (m), 1146 (tF), 937 (tF); 1042

pK_i : 3.2 7.5

II.1.2 l'acide aminohexyldiphosphonique

2.6 mL de l'hexylamine (20mmol) est ajouté à un mélange d'acide phosphoreux (3.34 g, 40 mmol), d'eau (3mL) et d'acide chlorhydrique concentré (3mL) placé dans un tube en quartz et l'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W. 3.17 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement et le mélange est irradié à 240W pendant 25 mn. Une huile visqueuse est obtenue. Elle est évaporée à sec, puis cristallise dans l'eau-acetonitrile (95/5). La poudre est alors filtrée, lavée à l'acétone et rincée à l'eau.



Rdt : 66 %
Aspect: poudre blanche
Mp: 224 °C
Mw (C₈H₂₁O₆P₂N) : 261 g

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 0.6 (t, 3H, ³J=10.7, CH₃), 1 (m, 6H, CH₂), 2.05 (m, 4H, CH₂), 3 (d, ²J_{HP}=9.02, NCH₂-P)

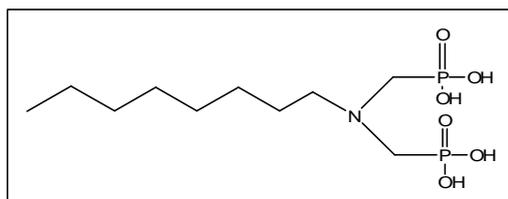
RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 8.98

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 17.5 (s, C₁), 23.58 (s, C₂), 25.2 (s, C₃), 50.6 (d, ²J_{CP}= 114, NCH₂-P)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2260 (f, L), 1509 (f), 1456 (m), 1126 (tF), 931 (tF)

II.1.3 L'acide aminoctyldiphosphonique

4.96 mL de l'octylamine (30mmol) est ajouté à un mélange d'acide phosphoreux (5.02 g, 60 mmol), d'eau (3mL) et d'acide chlorhydrique concentré (3mL) placé dans un tube en quartz et l'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W. 4.8 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement et le mélange est irradié à 240W pendant 12 mn. Le précipité est lavé à l'acétone 20 mL puis à l'eau 10 mL. Le produit est une poudre blanche



Rdt : 65 %
Aspect: poudre blanche
Mp: >240 °C
Mw (C₁₀H₂₅O₆P₂N) : 317 g

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.07 (t, 3H, CH_3), 1.15 (m, 12H, CH_2), 3.2 (d, $^2J_{\text{HP}} = \text{NCH}_2\text{-P}$), 3.46 (m, 2H, N-CH_2)

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): s, 6.7

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 19 (s, C_1), 25.4 (s, C_2), 27.3 (s, C_3), 31.7 (s, C_3), 51 (d, $^2J_{\text{CP}} = 137.7$, $\text{NCH}_2\text{-P}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 2925 (f, L), 1333 (f), 1120 (F), 1044 (F), 938 (F)

$\text{pK}_i = 2.75 \quad 8.725 \quad 9.35 \quad 9.67$

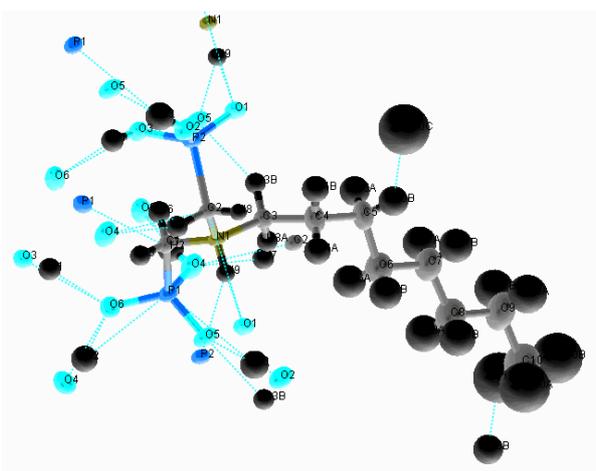


Schéma -16 - : Représentation en 3 D de l'acide aminooctylphosphonique

Tableau-10- : Caractéristiques cristallographique de l'acide aminooctylphosphonique

Number	Label	Charge	SybylType	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Symm. op.
1	P1	0	P.3	0.3164	0.5023	0.4294	x,y,z
2	P2	0	P.3	-0.2251	-0.1039	0.3347	x,y,z
3	O2	0	O.3	-0.4479	-0.1182	0.3180	x,y,z
4	O3	0	O.3	-0.1588	-0.1722	0.4084	x,y,z
5	O6	0	O.co2	0.3164	0.5486	0.5023	x,y,z
6	O4	0	O.3	0.4991	0.3523	0.4179	x,y,z
7	O5	0	O.co2	0.3062	0.7166	0.3841	x,y,z
8	O1	0	O.2	-0.1167	-0.2492	0.2913	x,y,z
9	N1	0	N.4	0.0185	0.3172	0.3350	x,y,z
10	H9	0	H	0.0072	0.4776	0.3244	x,y,z
11	C1	0	C.3	0.1031	0.3095	0.4065	x,y,z
12	C3	0	C.3	0.1543	0.2130	0.2906	x,y,z
13	H3A	0	H	0.2795	0.2939	0.2997	x,y,z
14	H3B	0	H	0.1746	0.0420	0.3006	x,y,z
15	C2	0	C.3	-0.1854	0.2180	0.3232	x,y,z
16	C4	0	C.3	0.0774	0.2408	0.2181	x,y,z
17	H4A	0	H	0.0190	0.4001	0.2104	x,y,z
18	H4B	0	H	-0.0228	0.1201	0.2054	x,y,z
19	C5	0	C.3	0.2420	0.2099	0.1753	x,y,z
20	H5A	0	H	0.3272	0.0799	0.1937	x,y,z
21	H5B	0	H	0.1854	0.1619	0.1310	x,y,z

22	C6	0	C.3	0.3615	0.4356	0.1708	x,y,z
23	H6A	0	H	0.4244	0.4786	0.2149	x,y,z
24	H6B	0	H	0.2756	0.5681	0.1547	x,y,z
25	C7	0	C.3	0.5157	0.4070	0.1256	x,y,z
26	H7A	0	H	0.6113	0.2903	0.1455	x,y,z
27	H7B	0	H	0.4546	0.3392	0.0839	x,y,z
28	C8	0	C.3	0.6193	0.6320	0.1114	x,y,z
29	H8A	0	H	0.6873	0.6948	0.1527	x,y,z
30	H8B	0	H	0.5236	0.7522	0.0938	x,y,z
31	C9	0	C.3	0.7618	0.6016	0.0639	x,y,z
32	H9A	0	H	0.6936	0.5413	0.0223	x,y,z
33	H9B	0	H	0.8567	0.4800	0.0812	x,y,z
34	C10	0	C.3	0.8670	0.8293	0.0508	x,y,z
35	H10A	0	H	0.7744	0.9571	0.0392	x,y,z
36	H10B	0	H	0.9405	0.8026	0.0149	x,y,z
37	H10C	0	H	0.9537	0.8743	0.0898	x,y,z
38	H5	0	H	0.0040	0.3730	0.4292	x,y,z
39	H7	0	H	-0.2590	0.2950	0.3544	x,y,z
40	H6	0	H	0.1350	0.1550	0.4175	x,y,z
41	H8	0	H	-0.2300	0.2410	0.2804	x,y,z
42	H2	0	H	0.5430	0.2550	0.4484	x,y,z
43	H1	0	H	-0.2170	-0.1270	0.4348	x,y,z
44	H3	0	H	-0.5280	-0.1720	0.3421	x,y,z

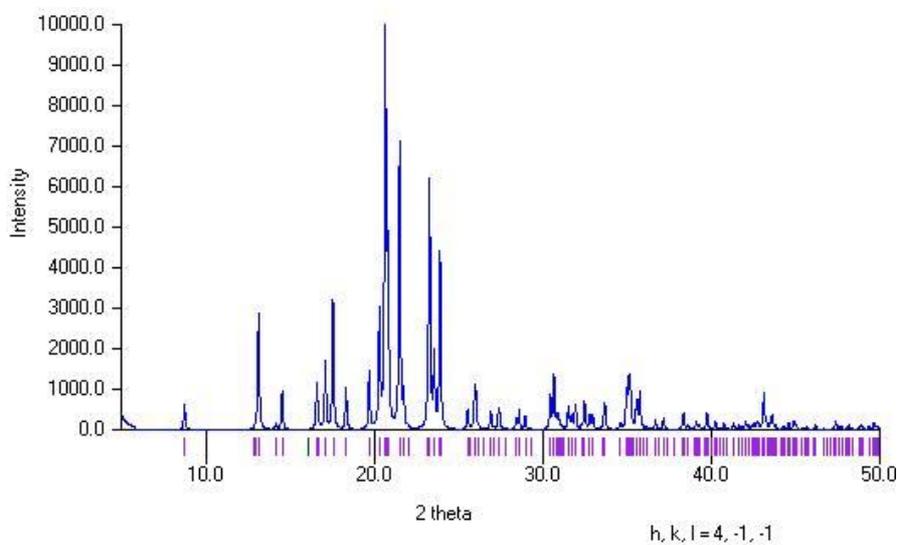
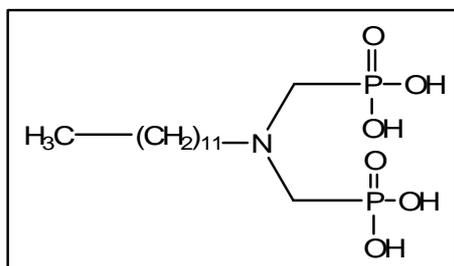


Figure -12 - : Spectre DRX de l'acide aminooctylphosphonique

II.1.4 L'acide aminododecyldiphosphonique

3.34 g d'acide phosphoreux (40mmol), 3 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 0.85 ml (20mmol) du dodécylamine placé dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W. 3.17 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange

initial et le tout est irradié pendant 28 mn à 240W. Le produit précipite directement dans le tube. Il est alors filtré et rincée à l'acétone et à l'eau.



Rdt : 92 %
Aspect: poudre blanche
Tf: >240 °C
Mw (C₁₄H₃₃O₆P₂N) : 373 g

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1.35 (s, 4H, CH₂), 1.75 (m, 12H, CH₂), 3.125 (d, ²J_{HP}=8.92 NCH₂-P), 3.35 (m, 2H, N-CH₂)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 8.78

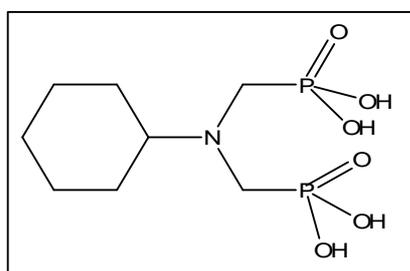
RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 13.5 (s, C₁), 17.14(s, C₂), 30 (s, C₃), 50 (d, ²J_{CP}=138.7, NCH₂-P)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2750 (f, L), 1324(f), 1120 (F), 1015 (F), 966(F)

pKi: 3,25 8,4 9,3

II.1.5 L'acide aminocyclohexylphosphonique

6.7 g (80 mmol) d'acide phosphoreux, 3 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 4.63 mL (40mmol) de cyclohexylamine et placés dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 3 mn à 240W. 6.35 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 22 mn à 240W. Le produit est cristallisé avec l'isopropanol.



Rdt: 62 %
Aspect: poudre blanche
Mp: >240 °C
Mw (C₈H₁₉O₆P₂N): 287 g

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1 (m, 10H, 5CH₂) 3.1(d, ²J_{HP} = 9.42, NCH₂-P), 3.8 (q, 1H, CH)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 8.8

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 24.79 (s, C₁), 26.58(s, C₂), 48.53 (s, C₃), 50.72, 66.5 (s, C₄)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2560 (f, L), 1667(f), 1168 (F), 1001 (tF), 932(F)

pKi: 3.25 8.4 9.3

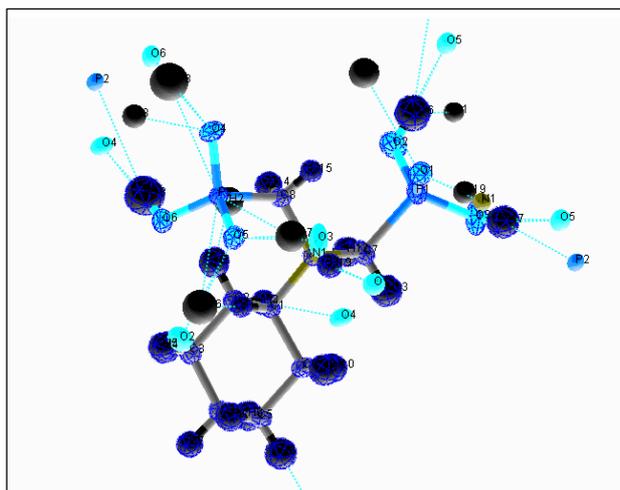


Schéma -17 - : Représentation en 3 D de l'acide aminocyclohexylphosphonique

Tableau-11- : Caractéristiques cristallographique de l'acide aminocyclohexylphosphonique

Number	Label	Charge	SybylType	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Symm. op.
1	P1	0	P.3	0.2641	0.5477	0.3948	x,y,z
2	P2	0	P.3	0.6215	0.1845	0.1812	x,y,z
3	O5	0	O.co2	0.7734	0.2552	0.2912	x,y,z
4	N1	0	N.4	0.5926	0.5437	0.2991	x,y,z
5	O4	0	O.co2	0.4832	-0.0167	0.1523	x,y,z
6	O6	0	O.3	0.7145	0.2195	0.0649	x,y,z
7	O1	0	O.2	0.2871	0.4238	0.4649	x,y,z
8	O2	0	O.3	0.1153	0.4439	0.2762	x,y,z
9	O3	0	O.3	0.2274	0.7232	0.4770	x,y,z
10	C1	0	C.3	0.7626	0.6445	0.2440	x,y,z
11	C8	0	C.3	0.4879	0.3366	0.2216	x,y,z
12	C7	0	C.3	0.4697	0.6544	0.3280	x,y,z
13	C2	0	C.3	0.7154	0.6505	0.1134	x,y,z
14	C4	0	C.3	1.0165	0.9332	0.1512	x,y,z
15	C5	0	C.3	1.0571	0.9277	0.2833	x,y,z
16	C6	0	C.3	0.8782	0.8429	0.3355	x,y,z
17	C3	0	C.3	0.8951	0.7341	0.0624	x,y,z
18	H14	0	H	0.4260	0.3310	0.1509	x,y,z
19	H1	0	H	0.8340	0.5590	0.2361	x,y,z
20	H15	0	H	0.3990	0.2870	0.2723	x,y,z
21	H2	0	H	0.6400	0.5190	0.0569	x,y,z
22	H3	0	H	0.6470	0.7300	0.1244	x,y,z
23	H5	0	H	0.9550	0.6440	0.0546	x,y,z
24	H6	0	H	0.9490	1.0240	0.1547	x,y,z
25	H9	0	H	1.1290	0.8460	0.2778	x,y,z
26	H4	0	H	0.8720	0.7310	-0.0233	x,y,z
27	H7	0	H	1.1370	0.9800	0.1179	x,y,z
28	H10	0	H	0.8040	0.9230	0.3454	x,y,z

29	H11	0	H	0.9020	0.8340	0.4134	x,y,z
30	H8	0	H	1.1210	1.0530	0.3410	x,y,z
31	H19	0	H	0.6400	0.5470	0.3756	x,y,z
32	H18	0	H	0.6450	0.1540	-0.0040	x,y,z
33	H12	0	H	0.4390	0.6780	0.2556	x,y,z
34	H13	0	H	0.5450	0.7810	0.3928	x,y,z
35	H17	0	H	0.2370	0.7370	0.5550	x,y,z
36	H16	0	H	0.0030	0.3890	0.2840	x,y,z

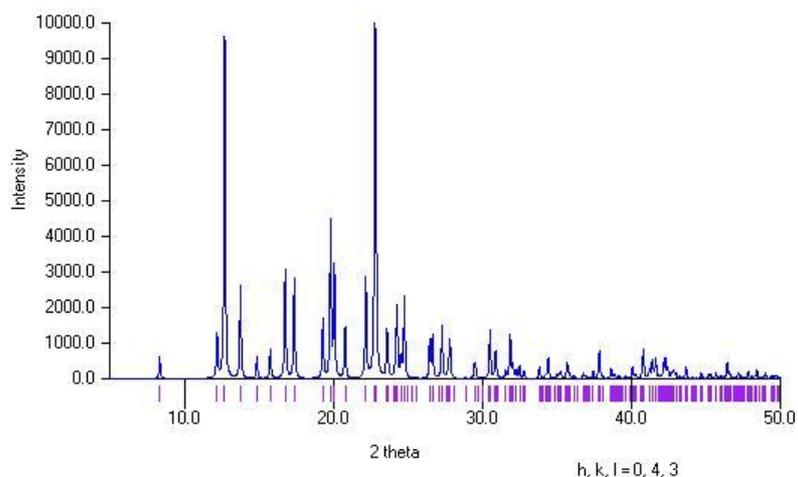
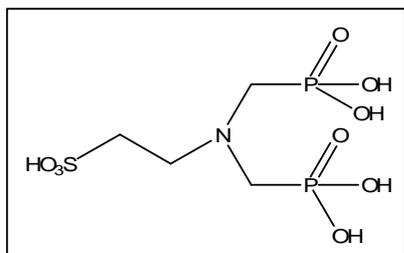


Figure -13- : Spectre DRX de l'acide aminocyclohexylphosphonique

II.1.6 L'acide taurinyldiphosphonique

Un mélange de 30 mmol (3,75 g) l'acide 2-aminoéthanesulfonique (Taurine), 60 mmol (4,92 g) d'acide phosphoreux, 4 mL d'eau, 4 mL d'acide chlorhydrique 37% et 120 mmol(9mL) de formaldéhyde est irradié dans un réacteur cylindrique en verre sous une irradiation micro-onde de 240 watts pendant 10 min. Après refroidissement, et évaporation l'hydroxyde d'ammonium est ajouté, la solution est cristallisée dans le méthanol, un solide blanc est obtenu après filtration.



Rdt: 67,8 %
 Aspect: solide blanc
 Tf : >240 °C
 Mw (C₄H₁₃O₉P₂NS) : 313 g (+17 NH₃)

¹HNMR (D₂O, Na₂CO₃): 3.28 (m, CH₂-S); 3.31 (d, ²J_{HP}=12, NCH₂-P); 3.72(t, J=7.5Hz, 2H, N-CH₂)

³¹PNMR (D₂O, Na₂CO₃): 7.3

^{13}C NMR (D_2O , Na_2CO_3): 45.2 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 52.9 (d, $^2J_{\text{CP}}=105$, $\text{CH}_2\text{-P}$); 53.1 (N-CH_2)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3000-2850 (vs OH); 1450 (δ CH_2); 1200 (vs C-N); 1131 (vs P=O); 1038 (vs P-OH);
970 (vs P-OH)

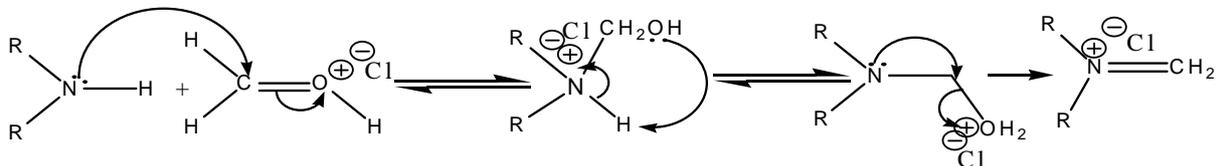
Mécanisme réactionnel

La synthèse de ces acides suit le mécanisme suivant :

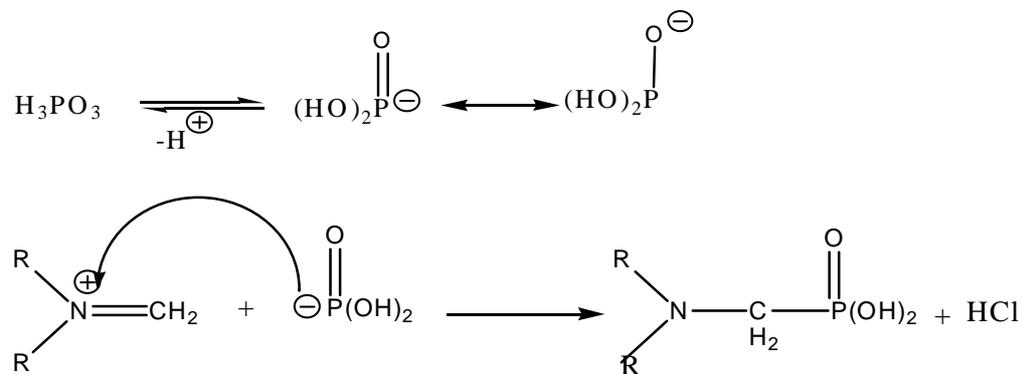
*Protonation du formaldéhyde :



*Attaque nucléophile de l'amine sur le carbocation formé :



*Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium :

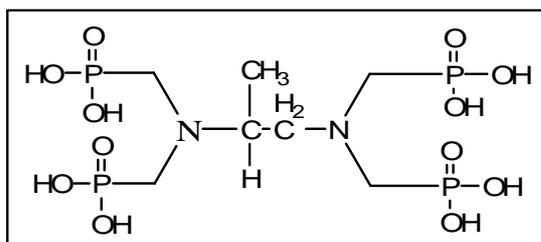


II.2 Synthèse et caractérisation d'acides diaminoalkylphosphoniques

Les polyamines en présence d'acide phosphoreux et de formaldéhyde dans l'eau sous des irradiations micro-ondes conduisent à une synthèse rapide d'acides diaminoalkylphosphoniques.

II.2.1 L'acide diaminoisopryl-tétraméthylène-tétraphosphonique

3.24 g d'acide phosphoreux (40mmol), 3 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 0.85 mL (10 mmol) d'isopropylamine placé dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W. 3.17 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 28 mn à 240W. Une huile visqueuse est obtenue. Elle est évaporée à sec, puis dissoute dans l'éthanol, l'acetonitrile est ajouté au mélange et apparition d'une cristallisation. La poudre est alors filtrée et rincée à l'acétone et à l'eau.



Rdt : 43 %
Aspect : poudre blanc
Tf 138 °C
Mw : 450g (C₇H₂₂N₂O₁₂P₄)

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1.35 (s, 3H, CH₃), 1.75 (m, 3H), 3.12 (d, ²J_{HP}=11,8Hz, N-CH₂-P)

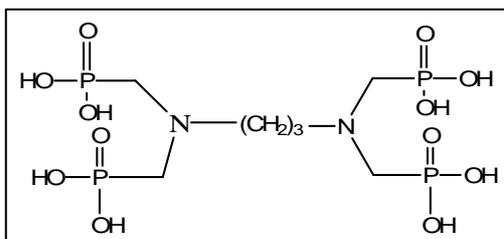
RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 8.8

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 13.5 (s, C₁), 17.1 (s, C₂), 30 (s, C₃), 50 (d, ²J_{CP}=138.7 Hz, CH₂-P)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2750 (ν OH), 1324(ν P - OH), 1120 (ν P = O), 1015 (F), 966(ν P - O)

II.2.2 L'acide diaminopropyl-tétraméthylène-tétraphosphonique

Un mélange d'acide phosphoreux (40mmol, 3.34g), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique (3ml) est ajouté à 0.85 mL de propylamine (10mmol) placé dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W puis 3.17 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement et le tout est irradié à 240W pendant 45 mn. Le produit précipite directement dans le tube, filtré à sec et cristallisé dans l'acetonitrile-methanol 50/50. La poudre est hygroscopique



Rdt: 65 %
Aspect: poudre blanche
Tf: 130°C
Mw : 450g (C₇H₂₂N₂O₁₂P₄)

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1.95 (s, 2H, CH₂); 3.2 (d, ²J_{HP}=11.3 Hz, 8H, NCH₂-P); 3.35 (m, 4H, CH₂)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 8.45

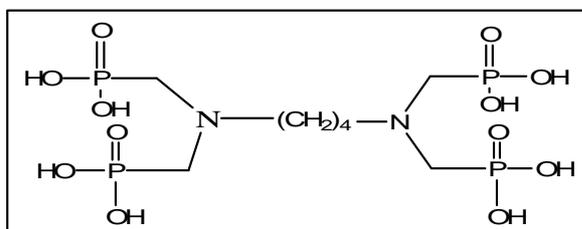
RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 19.1 (s, C₁); 42 (s, C₃); 51 (d, ²J_{CP}=138, CH₂-P)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3000 (νOH), 1471(νP - OH), 917(νP - O)

pKi: 2.43 3.5

II.2.3 L'acide 1,4- diaminobutyltétraméthylènetétraphosphonique

Un mélange d'acide phosphoreux (3.34g, 40mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique concentré 36% (3 mL) est ajouté à 3.28 g de 1,4-diaminobutane (10 mmol) placé dans un tube en quartz de 3.5 cm de diamètre. Le mélange est irradié pendant 2mn à 240W. 3.17 mL de formaldéhyde (40mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié à 240W pendant 13 mn. Le produit précipite directement dans le tube, il est alors filtré puis rincé à l'acétone 20ml puis à l'eau 50mL. La poudre est recristallisée dans l'éthanol.



Rdt : 68 %
Aspect: poudre blanche
Tf: 240°C
Mw: 464g (C₈H₂₄N₂O₁₂P₄)

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1.76 (m, 4H, CH₂); 3.16 (d, ²J_{HP}=11.4 Hz, 8H, NCH₂-P); 3.46 (m, 4H, N-CH₂)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 6.5

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 20.4 (s, C₁); 51.9 (d, ²J_{CP}=136 Hz, CH₂-P); 55.8

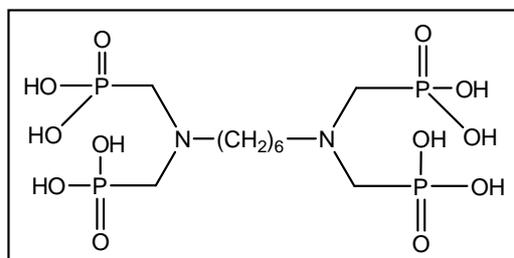
IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3000 (νOH), 1471(νP - OH), 917(νP - O)

pKi: 2.43 3.5

II.2.4 L'acide 1 ,6-diaminohexyltétraméthylènetétraphosphonique

Un mélange d'acide phosphoreux (3.34g, 40mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique concentré (3mL) est ajouté à 2.32 g de 1,6-hexyl diamine (10 mmol) placé dans un tube en

quartz de 3.5 cm de diamètre. Le mélange est irradié pendant 2mn à 240W. 3.17 mL de formaldéhyde (40mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié à 240W pendant 20 mn. Le produit précipite directement dans le tube, il est alors filtré puis rincé à l'acétone 20ml puis à l'eau 50mL. La poudre est recristallisée dans l'éthanol.



Rdt : 88 %
Aspect: poudre blanche
Tf: 240°C
Mw: 492g (C₁₀H₂₈N₂O₁₂P₄)

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1.28 (s, 4H, 2 CH₂), 1.65 (m, 4H, CH₂), 3.34 (s, 4H, N-CH₂), 3.65 (d, ²J_{HP}=13.2, CH₂-P);

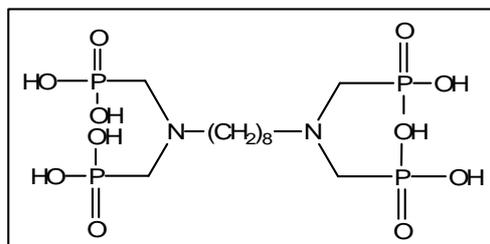
RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 7.8

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 21.1 (s, C₁); 23.2(s, C₂), 34.9 (s, C₃); 49.5 (d, ²J_{CP}=136.7, CH₂-P);

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3000-2790 (vs OH), 1434(δ CH₂), 1199 (vs P=O), 1042 (vas P-OH), 999(vs P-OH)

II.2.5 L'acide diaminoctyltétraméthylènetétraphosphonique

A 1.44 g de 1,8-octyldiamine (10 mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'acide phosphoreux 3.34 g (40 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique (3 mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W. 3.17 mL de formaldéhyde (40 mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié à 240W pendant 15 mn. Le produit précipite directement dans le tube, il est alors filtré, lavé à l'acétone et rincé à l'eau.



Rdt : 64 %
Aspect: Poudre blanche
Tf : 248°C
Mw : 520 g (C₁₂H₃₂N₂O₁₂P₄)

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1.26 (s, 4H, CH₂), 1.64 (m, 4H, CH₂), 3.14 (s, 4H, CH₂), 3.65 (d, ²J_{HP}=11.4, CH₂-P); 3.37 (t, J=7.4, 4H, N-CH₂),

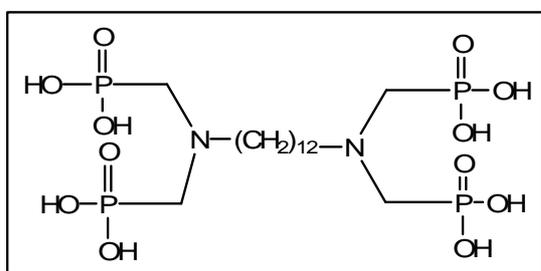
RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): s, 6.7

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 23.3 (s, C_1); 25.5 (s, C_2), 28.2 (s, C_3); 52 (s, C_4); 53.3 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}}=136.2$, $\text{CH}_2\text{-P}$);

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3000-2790 (vs OH), 1434 (δ CH_2), 1199 (vs P=O), 1042 (vas P-OH), 999 (vs P-OH)

II.2.6 L'acide diaminododécyltétraméthylènetétraphosphonique

A 2 g de 1,12-diaminododecane (10 mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'acide phosphoreux 3.34 g (40 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique (3 mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W pendant 30 mn. Le produit précipite directement dans le tube, il est alors filtré, lavé à l'acétone et rincé à l'eau.



Rdt : 93 %
Aspect: Poudre blanche
Tf : 230 °C
Mw : 576g ($\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$)

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.16 (m, 16H, CH_2); 1.58 (m, 4H); 3.1 (d, $^2\text{J}_{\text{HP}}=11.2$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{-P}$); 3.32 (t, $\text{J}=7.7$ Hz, 4H, N-CH_2)

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): s, 7.8

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 22.9 (s, C_1); 25.13 (s, C_2); 27.8 (s, C_3); 28. (s, C_4); 28.1 (s, C_5); (d, $^2\text{J}_{\text{CP}}=126.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 2919 (vs OH); 2275 (vas P=O); 1151 ((vs P=O); 936 (vs P-O)

Pki: 2.3 3.9 6.3 10.1

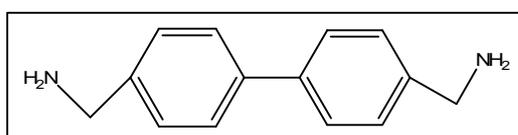
II.2.7 L'acide di(aminométhylphényl)phosphonique

a. Synthèse de la diamine

10 mmol (1,5 g) g d'une poudre fine de carbonate de potassium et 20 mmol (2,95 g) de phthalimide sont broyés ensemble et on ajoute 20 mmol (5,02 g) du 4,4'-bis(chlorométhyl)-1,1'-biphényl et le tout est chauffé à 190 °C sous reflux pendant 3 heures. L'excès du 4,4'-bis(chlorométhyl)-1,1'-biphényl est éliminé par distillation. Le solide noir obtenu est broyé, lavé avec de l'eau, puis ensuite avec 20 mL d'éthanol à 60%. La bis(méthylphényl)phthalimide

est recristallisée dans de l'acide acétique. Après filtration on obtient un solide noir: rendement 46.7% et Tf=120°C

Une suspension alcoolique (20 mL d'éthanol) de 5.014g (9.35 mmol) poudre fine de bis(méthylphényl)phtalimide est chauffée à 90°C avec 2.05 g d'hydrazine monohydrate. Un précipité gélatineux blanc apparaît, décomposé par chauffage à 90°C dans un excès d'acide chlorhydrique. La phtalyl hydrazide est collectée par filtration puis lavé avec de l'eau. Le filtrat est concentré ensuite, rendu basique avec un excès d'hydroxyde de sodium. La bis(méthylphényl)diamine libérée est extraite par l'éther. La solution étherée est séchée sur des morceaux d'hydroxyde de potassium, le solvant éliminé, la bis(méthylphényl)diamine cristallise en solide jaune-marron : rendement 10% Tf=190°C.

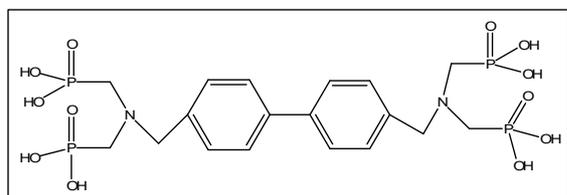


RMN ^1H (CDCl_3): 2.30 (s, 4H, N- CH_2); 7.25-7.47(m, 8H, H_{ar})

RMN ^{13}C (CDCl_3): 45.98; 126.8; 126.88; 127.11; 127.49; 129.43; 129.48; 136.69; 136.96;
138.06; 139.74; 142.02

b. L'acide di(aminométhylphényl)phosphonique

Un mélange de 7.44 mmol (0.62g) d'acide phosphoreux, 2 mL d'eau, 2 mL d'acide chlorhydrique et 1.86 mmol (0.395 g) du bis(méthylène)phényl)diamine [181], préparée précédemment, est placé dans un réacteur et irradié pendant 2 mn sous 210 watts. 15 mmol (1.2 mL) de formaldéhyde est ajouté rapidement et l'ensemble est irradié pendant 8 mn à 210 watts. Le produit précipite à même le tube. Après lavage avec l'eau et filtration, on obtient une poudre jaunâtre.



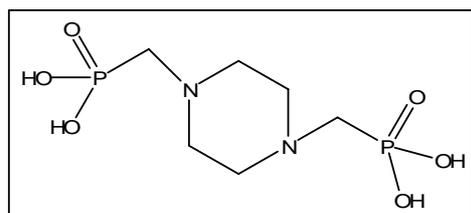
Rdt : 68 %
Aspect : poudre jaune
Tf : > 240 °C
Mw : 588 g ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{P}_4$)

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 2.20 (s, 4H, CH_2N); 3,21 (d, $^2\text{J}_{\text{HP}}=11.25$ $\text{CH}_2\text{-P}$); 7.34-7.62 (m, 8H, H_{arom})

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): 6.6 RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 52.21 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}}=125.1$, CH_2P); 59.81;
127.34; 127.74; 129.22; 130.14; 132.29; 137.22; 138.86; 142.19

II.2.8 L'acide piperazin-yl diméthylène phosphonique

0.86 g de piperazine (10 mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'acide phosphoreux 1.64 g (20 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique (3 mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W. 3,1 mL de formaldéhyde (40 mmol) sont ajoutés rapidement et le tout est irradié pendant 15 mn sous 240 W. Le produit précipite directement dans le tube, il est alors filtré, lavé à l'acétone et rincé à l'eau.



Rdt : 82 %
Aspect : poudre blanche
Tf : > 240 °C
Mw : 274 g (C₆H₁₆N₂O₆P₂)

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 2.81 (m, 8H, CH₂), 2.59 (d, 4H, ²J_{HP} = 11.8 Hz, N-CH₂-P);

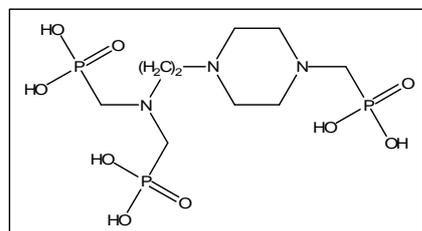
RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 11.1

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 53.1 (s, 4C), 56.1 (d, ¹J_{CP} = 133.9 Hz, 2CH₂-P)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2930 (ν OH); 1260 (ν P=O); 1240 (ν P-O); 943 (ν P-O).

I.2.9 L'acide 2-aminoéthyl N-piperazin-1-yl méthylène phosphonique

A 1.29 g de 2-aminoéthyl N-piperazine (10 mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'acide phosphoreux 1.64 g (20 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique (3 mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W. 4.5 mL de formaldéhyde (60 mmol) sont ajoutés rapidement et le tout est irradié pendant 15 mn sous 240 W. Le produit précipite directement dans le tube, il est alors filtré, lavé à l'acétone et rincé à l'eau.



Rdt : 80 %
Aspect : poudre blanche
Tf : 260 °C
Mw : 397 g (C₉H₂₄N₃O₉P₃)

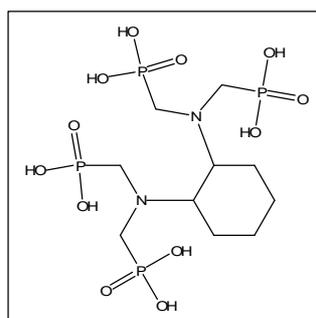
RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 3.04 (m, 8H, CH₂-N), 3.19 (d, 2H, ²J_{HP} = 11.5 Hz, CH₂-P), 3.28 (d, 4H, ²J_{HP} = 11.25 Hz, 2CH₂-P), 3.58 (s, 4H, 2CH₂)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 7.7, 8.0 (s, 2P)

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 49.8 (s, 2 CH₂-N), 51.25 (s, CH₂-N), 53.7 (d, ¹J_{CP} = 130 Hz, 2 CH₂-P), 53.8 (s, 2CH₂-N), 53.9 (s, CH₂-N), 55.2 (d, ¹J_{CP} = 129 Hz, CH₂-P)

II.2.10 L'acide 1,2-diaminocyclohexanetetraméthylènetétraphosphonique

Un mélange de 1,2-diaminocyclohexane (1,14 mL ; 10 mmol.), phosphorus acid (3.34 g; 40 mmol), d'eau (3 mL) and d'acide chlorhydrique 36%(3 mL) est irradié pendant 5 mn sous 200 W. 6.6 mL de formaldéhyde (40 mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié à 40W pendant 12 mn. Après refroidissement et évaporation, le précipité est filtré et le solide est lavé à l'eau (40 mL)



Rdt: 71 %
Aspect : poudre blanche
Tf : 260 °C
Mw: 490 g (C₁₀H₂₆N₂O₁₂P₄)

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 2.12 (qt; 4 H; ³J_{HH} = 7.20, 2CH₂); 2.55 (q; 4 H. ³J_{HH} = 7.12, 2CH₂); 3.56 (d, 8H, ²J_{HP} = 11.3 Hz, N-CH₂-P);

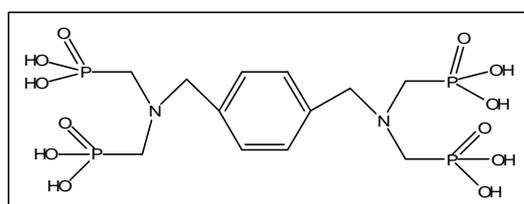
RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 13.6

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 22.37(s), 48.8(s); 49.25 (d; J_{CP} = 150; N-CH₂ P), 51.6 (d; J_{CP} = 145; N-CH₂-P)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3023 ($\bar{\nu}$ OH); 2343 ($\bar{\nu}$ P=O); 1484 ($\bar{\nu}$ C=C); 1167 ($\bar{\nu}$ P=O); 952($\bar{\nu}$ P-O); 684 and 774 ($\bar{\nu}$ CH).

II.2.11 L'acide paraxylène diaminéméthylènephosphonique

Un mélange de paraxylènediamine (1,36g ; 10 mmol.), d'acide phosphoreux (3.34 g; 40 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique 36%(3 mL) est irradié pendant 1 mn sous 240 W. 6.6 mL de formaldéhyde (40 mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié à 40W pendant 12 mn. Après refroidissement et évaporation, le précipité est filtré et le solide est lavé à l'eau (40 mL)



Rdt: 93 %
Aspect : poudre blanche
Tf : 260 °C
Mw: 512 g (C₁₂H₂₄N₂O₁₂P₄)

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 3.5 (d, 8H, ²J_{HP}=11.3 Hz, N-CH₂-P), 4.98 (s,4H, N-CH₂-Ar), 7.9(s, 4H,Har).

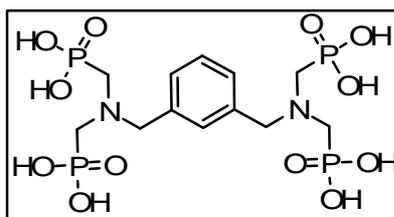
RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 6.6

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 51.5 (d, ¹J_{CP} =131.2 Hz, CH₂-P); 57.4 (CH₂-N); 129.8 and 159.2 (Car);

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3023 ($\bar{\nu}$ OH); 2343 ($\bar{\nu}$ P=O); 1484 ($\bar{\nu}$ C=C); 1167 ($\bar{\nu}$ P=O); 952($\bar{\nu}$ P-O); 684 and 774 ($\bar{\nu}$ CH).

II.2.12 L'acide métaxylène diaminéméthylènephosphonique

Un mélange de metaxylenediamine (1.36g ; 10 mmol.), d'acide phosphoreux (3.34g; 40 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique 36% (3 mL) est irradié pendant 2 mn sous 240 W. 6.6 mL de formaldéhyde (40 mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié à 40W pendant 15 mn. Après refroidissement et évaporation, le précipité est filtré et le solide est lavé à l'eau (40 mL)



Rdt: 46%,
Aspect: solide blanc
Tf: 240 °C
Mw (C₁₂H₂₄N₂O₁₂P₄): 512 g

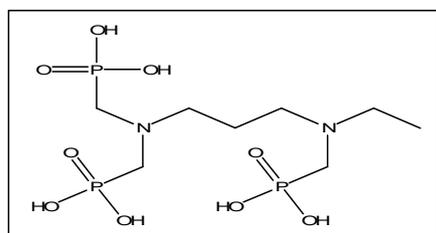
RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 3.17 (d, 8H, ²J_{HP} = 11.3 Hz, N-CH₂-P), 4.6 (s, 4H, N-CH₂-Ar), 7.55(m, 4H, **Har**)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 6.8.

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 51.5 (d, J_{CP} =131 Hz, CH₂-P); 59.4 (CH₂-N); 130.3 and 133.7 (**Car**)

II.2.13 L'acide 3-éthylamino 1-propylamine N-méthylènephosphonique

2.04 g de la 3-ethylamino 1-propylamine (20 mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'acide phosphoreux 4.92 g (60 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique (3 mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W. 9 mL de formaldéhyde (120 mmol) sont ajoutés rapidement et le tout est irradié pendant 15 mn sous 240 W. Après refroidissement et évaporation, le précipité est filtré et le solide est lavé avec isopropanol (20 mL).



Rdt: 79.4%,
Aspect: solide blanc
Tf: 220 °C
Mw (C₈H₂₃N₂O₉P₃): 384 g

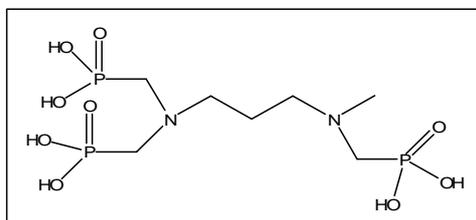
RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 0.83 (t, ³J= 7Hz, 3H, CH₃); 1.79 (m, 2H, CH₂); 2.9 (m, 6H, CH₂-N), 3.12 (d, ²J_{HP} = 12.7 Hz, 2H, N-CH₂P); 3.05 (d, ²J_{HP} = 12.75 Hz, 6H, N-CH₂P); 3.25 (m, 2H, N-CH₂)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 8.3 et 8.8

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 7.7 (CH_3), 18 (CH_2), 41.9 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 48.1 (d, $J_{\text{CP}} = 138.3$ Hz, $\text{C H}_2\text{P}$), 50.7 (d, $J_{\text{CP}} = 138.3$ Hz, CH_2P), 52.6 ($\text{CH}_2\text{-N}$)
IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3000-2850 ($\bar{\nu}$ OH), 1466 ($\bar{\nu}$ CH_2), 1160 ($\bar{\nu}$ P=O), 920 ($\bar{\nu}$ P-O)

II.2.14 L'acide 3-méthylamino 1-propylamine N-méthylènephosphonique

0.9 g de la 3-méthylamino 1-propylamine (10 mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'acide phosphoreux 2.46 g (30 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique (3 mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W. 5 mL de formaldéhyde (60 mmol) sont ajoutés rapidement et le tout est irradié pendant 12 mn sous 240 W. Après refroidissement et évaporation, un solide blanc est obtenu après cristallisation avec l'isopropanol (20 mL).



Rdt: 74 %
Aspect: solide blanc
Tf: 220 °C
Mw ($\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_3$):

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.95 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 2.75 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 2.9 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.7$ Hz, 2H, $\text{N-CH}_2\text{P}$); 3.05 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.7$ Hz, 4H, $\text{N-CH}_2\text{P}$); 3.25 (m, 2H, N-CH_2)

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): 6.1 et 6.7

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 18.8 ($\text{CH}_3\text{-N}$), 42.5 (CH_2), 51.35 (d, $J_{\text{CP}} = 138.3$ Hz, CH_2P), 52.2 (d, $J_{\text{CP}} = 138.3$ Hz, CH_2P), 54.2 ($\text{CH}_2\text{-N}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3000-2850 ($\bar{\nu}$ OH), 1466 ($\bar{\nu}$ CH_2), 1160 ($\bar{\nu}$ P=O), 920 ($\bar{\nu}$ P-O)

II.3 Synthèse et caractérisation d'acides alkylènediphosphoniques

Les dérivés halogénés réagissent avec la triéthylphosphite en excès sous des irradiations micro-ondes, dans un réacteur monomode, après 10 mn la réaction est totale. L'excès de phosphite et l'halogénure d'éthyle sont évaporés sous vide. Le mélange est hydrolysé avec l'acide bromhydrique durant 5 mn sous micro onde. L'acide diphosphonique obtenu est cristallisé dans l'eau-méthanol (95/5)

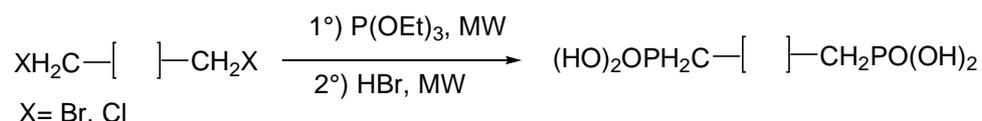


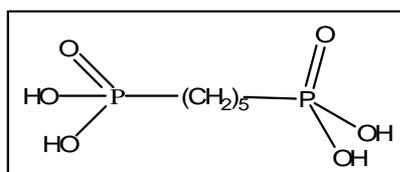
Schéma -16- : Synthèse en one-pot des acides diphosphoniques à partir des dihalogénures correspondants

La réaction est particulièrement rapide et efficace pour préparer des acides diphosphoniques purs sans distillation ni chromatographie.

La réaction d'hydrolyse suit HI>HBr>HCl [183]. Malheureusement l'utilisation de l'acide iodhydrique est accompagnée par la formation d'une petite quantité d'iode par oxydation ce qui colore le produit final et donc l'acide bromhydrique a été choisi pour la suite de nos travaux.

II.3.1 L'acide 1, 5-pentylènediphosphonique

2,8 mL (20 mmol) de 1,5-dibromopentane et 40 mmole (7 mL) de triéthylphosphite sont placés dans un réacteur et irradiés pendant 6 mn sous 170 W. 80 mmol (12 mL) d'acide bromhydrique sont ajoutés rapidement à l'huile obtenue, le tout est irradié pendant 4 mn sous 140 W. Après cristallisation dans l'eau-méthanol (95/5). Le produit est séché. C'est une poudre blanche.



Rdt	: 45 %
Aspect	: poudre blanche
Tf	: > 240 °C
Mw	: 232 g (C ₅ H ₁₄ O ₆ P ₂)

RMN¹H (D₂O): 1.5 (m, 4H, CH₂); 1.8 (m, 2H, CH₂); 3.5 (t, ²J_{HP}=6.84 Hz, 2CH₂-P).

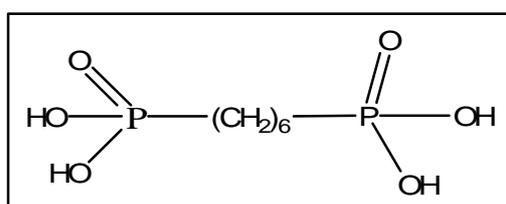
RMN³¹P (D₂O): 23.2

RMN¹³C (D₂O): 11.25; 26.5 (d, ²J_{CP}=120 Hz, 2CH₂-P); 35.7

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3000-2850 ($\bar{\nu}_s$ OH), 1465(δ CH₂), 1178 ($\bar{\nu}_s$ P=O), 1026 ($\bar{\nu}_{as}$ P-OH), 941 ($\bar{\nu}_s$ P- OH).

II.3.2 L'acide 1, 6-hexylènediphosphonique

3,33 mL (20 mmol) de la 1,6-dibromohexane et 40 mmole (7 mL) de triéthylphosphite sont placés dans un réacteur et irradiés pendant 5 mn sous 170 W. 80 mmol (12 mL) d'acide bromohydrique sont ajoutés rapidement à l'huile obtenue, le tout est irradié pendant 5 mn sous 140 W. l'huile obtenue est évaporé ensuite cristallisée dans l'eau-methanol (95/5), le produit est séché. C'est une poudre blanche.



Rdt: 89 %
Aspect: poudre blanche
Tf: > 240 °C
Mw: 246 g (C₆H₁₆O₆P₂)

RMN ¹H (D₂O): 1.59 (m, 4H, CH₂); 1.84 (m, 4H, CH₂); 3.09 (t, ²J_{HP}=6.75 Hz, 2CH₂-P).

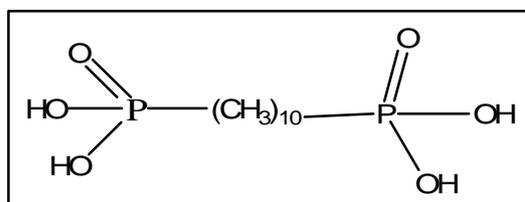
RMN ³¹P (D₂O): 27.1

RMN ¹³C (D₂O): 22.9; 26.74 (d, ²J_{CP}=117.6 Hz, 2CH₂-P); 31.97; 35.58.

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3000-2850 ($\bar{\nu}_s$ OH); 1445 (δ CH₂); 1130 ($\bar{\nu}_s$ P=O); 1044 ($\bar{\nu}_{as}$ P-OH); 946 ($\bar{\nu}_s$ P-OH).

II.3.3 L'acide 1, 10-décylènediphosphonique

6.19 g (20mmol) de 1,10-dibromodecane et 40 mmole (7 mL) de triéthylphosphite sont placés dans un réacteur et irradiés pendant 7 mn sous 170 W. 80 mmol (12 mL) d'acide bromohydrique sont ajoutés rapidement à l'huile obtenue, le tout est irradié pendant 5 mn sous 140 W. Après cristallisation dans l'eau-méthanol (95/5), le produit est séché. C'est une poudre blanche.



Rdt : 53,35 %
Aspect : poudre blanche
Tf : 200 °C
Mw : g (C₁₈H₄₀O₆P₂)

RMN ¹H (D₂O): 1.25 (m, 8H, CH₂); 1.75 (m, 4H, CH₂); 1.81 (m, 4H, CH₂); 3.42 (t, ²J_{HP}=3.48 Hz, 2CH₂-P).

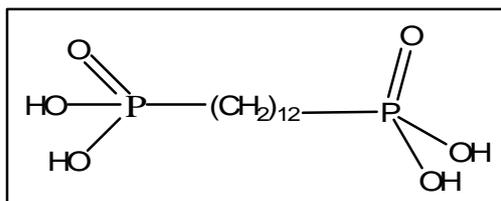
RMN ³¹P (D₂O): 23.5.

RMN ¹³C (D₂O): 24.1; 27.36; 28.3 (d, ²J_{CP}=120.7 Hz, 2CH₂-P); 28.74; 30.86; 32.15; 33.0; 35.4.

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3000-2850 ($\bar{\nu}_s$ OH), 1463.9(δ CH₂), 1134.6 ($\bar{\nu}_s$ P=O), 1020.7 ($\bar{\nu}_{as}$ P OH), 948.69($\bar{\nu}_s$ P-OH)

II.3.4 L'acide 1, 12-dodécylènediphosphonique

3,42 mL (10mmol) de 1,12-dibromododecane et 40 mmol (7 mL) de triéthylphosphite sont placés dans un réacteur et irradiés pendant 7 mn sous 170 W. 80 mmol (12 mL) d'acide bromohydrique sont ajoutés rapidement à l'huile obtenue, le tout est irradié pendant 4 mn sous 140 W. Après cristallisation dans l'eau-methanol (95/5), le produit est séché. C'est une poudre blanche.



Rdt : 38,5 %
Aspect : poudre blanche
Tf : 220 °C
Mw : 330g (C₁₂H₂₈O₆P₂)

RMN ¹H (D₂O): 1.13 (m, 12H, CH₂), 1.25 (m, 4H, CH₂); 1.8 (m, 4H, CH₂); 3.41 (t, ²J_{HP}=6.7 Hz, 2CH₂-P).

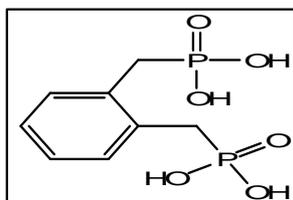
RMN ³¹P (D₂O): 23.5

RMN ¹³C (D₂O): 24.2; 28.4 (d, ²J_{CP}=125.8 Hz, 2CH₂-P); 28.97; 30.49; 30.97; 31.25.

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3000-2850 ($\bar{\nu}_s$ OH), 1464(δ CH₂), 1133 ($\bar{\nu}_s$ P=O), 1019($\bar{\nu}_{as}$ P-OH), 946 ($\bar{\nu}_s$ P-OH).

II.3.5 L'acide α, α' -o-xylénylènediphosphonique

1 g (11.5 mmol) de α, α' -dibromo-o-xylène et 23 mmol (4 mL) de triéthylphosphite sont placés dans un réacteur et irradiés pendant 3 mn sous 170 W. 80 mmol (12 mL) d'acide bromohydrique sont ajoutés rapidement à l'huile obtenue, le tout est irradié pendant 3 mn sous 140W . L'huile obtenue cristallise dans l'eau-methanol (95/5), le produit est séché. C'est une poudre blanche.



Rdt : 35 %
Aspect : poudre blanche
Tf : 230 °C
Mw : 266 g (C₈H₁₂O₆P₂)

RMN ¹H (D₂O): 2.97 (t, ²J_{HP}=8.96, 2CH₂-P), 7.12 (m, 2H, H_{arom}); 7.29 (m, 2H, H_{arom})

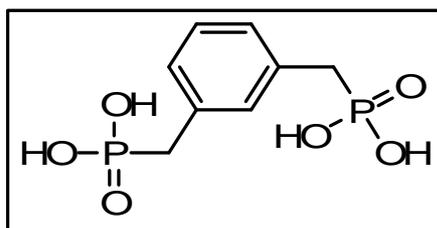
RMN ³¹P (D₂O): 18.9

RMN ¹³C (D₂O): 33.49 (d, ²J_{CP}=123.76, 2CH₂-P); 125; 130.5; 136

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3000-2850 ($\bar{\nu}$ s OH); 2189 ($\bar{\nu}$ CH_2 ar); 1453 (δ CH_2); 1140 ($\bar{\nu}$ s P=O);
1065 ($\bar{\nu}$ as P-OH); 933 ($\bar{\nu}$ s P-OH)

II.3.6 L'acide α, α' -m-xylénylènediphosphonique

5,44 g (20mmol) de α, α' -dibromo-m-xylène et 40 mmole (7 mL) de triéthylphosphite sont placés dans un réacteur et irradiés pendant 3 mn sous 170 W. 80 mmol (12 mL) d'acide bromohydrique sont ajoutés rapidement à l'huile obtenue, le tout est irradié pendant 3 mn. L'huile obtenue est cristallisée dans l'eau-méthanol (95/5), le produit est séché. C'est une poudre blanche.



Rdt : 82 %
Aspect : poudre blanche
Tf : 240 °C
Mw : 266 g ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{P}_2$)

RMN ^1H (D_2O): 3.1 (t, $^2J_{\text{HP}}=9.8$ $\text{CH}_2\text{-P}$); 7.16 (m, 3H, H_{arom}); 7.27 (m, 1H, H_{arom})

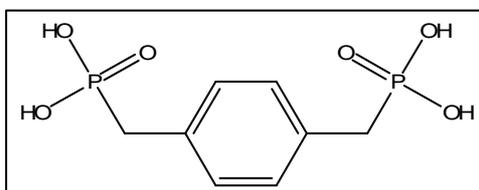
RMN ^{31}P (D_2O): 20.2

RMN ^{13}C (D_2O): 35.43 (d, $^2J_{\text{CP}}=125.77$, $2\text{CH}_2\text{-P}$); 127; 128.24; 130.5; 135.9

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3000-2850 ($\bar{\nu}$ s OH); 2200 ($\bar{\nu}$ CH_2 ar); 1442 (δ CH_2); 1160 ($\bar{\nu}$ s P=O); 1100 ($\bar{\nu}$ as P-OH); 930 ($\bar{\nu}$ s P-OH)

II.3.7 L'acide α, α' -p-xylénylènediphosphonique

5,44 g (20mmol) de α, α' -dibromo-p-xylène et 40 mmole (7 mL) de triéthylphosphite sont placés dans un réacteur et irradiés pendant 3 mn sous 170 W, 12 mL d'acide bromohydrique sont ajoutés rapidement à l'huile obtenue, le tout est irradié pendant 3 mn. L'huile obtenue cristallise dans l'eau-méthanol (95/5), le produit est séché. C'est une poudre marron.



Rdt : 37 %
Aspect : poudre marron
Tf : 190 °C
Mw : 266 g ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{P}_2$)

RMN ^1H (D_2O): 2.75 (t, $^2J_{\text{HP}} = 9.77$ Hz, $2\text{CH}_2\text{-P}$); 7.2 (m, 4H_{arom}).

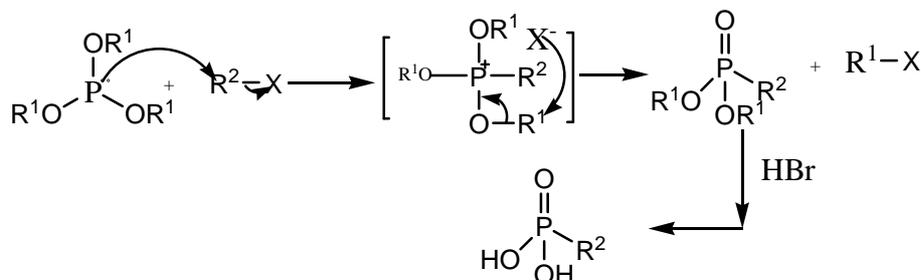
RMN ^{31}P (D_2O): 17.8.

RMN ^{13}C (D_2O): 36.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=122.66$ Hz, $2\text{CH}_2\text{-P}$); 127.75; 130.1; 137.1; 138.5

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3000-2850 ($\bar{\nu}_s$ OH); 2284 ($\bar{\nu}_s$ CH_2 ar); 1422 (δ CH_2); 1124 ($\bar{\nu}_s$ P=O); 1037 ($\bar{\nu}_{as}$ P-OH); 941 ($\bar{\nu}_s$ P-OH).

Mécanisme réactionnel

Ces acides ont été synthétisés sous irradiation micro-onde utilisant des dérivées chlorées ou bromées suivant la réaction d'Arbuzov illustrée ci-dessous :



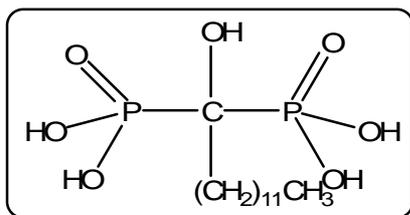
L'étape d'hydrolyse est suivie par le mécanisme de réarrangement de Michaelis-Arbuzov que l'on résume comme suit: le réarrangement porte un caractère général et peut être considéré comme une transformation du phosphore trivalent en dérivés du phosphore pentavalent, qui résulte de l'action des réactifs électrophiles et conduit à la formation d'une nouvelle liaison P-E (E= C, N, O, S, Si, etc..)

L'acide dodécylhydroxydiphosphonique "DHDP"

Dans un ballon tricol de 250ml et sous hotte, on met 36,06g d'acide laurique (0,18 mole) de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$. On chauffe pendant 15 mn jusqu'à 50°C sous agitation puis on ajoute 3ml d'eau. A cette solution, on ajoute lentement à l'aide d'une seringue 11ml de PCl_3 en maintenant la température entre $50-65^\circ\text{C}$ pendant 15 mn.

Après l'addition de PCl_3 , on augmente la température du mélange réactionnel jusqu'à 150°C durant 5 heures. On abaisse la température à 65°C en laissant le mélange sous agitation. Enfin, on ajoute 11,6 ml d'éthanol absolu lentement pendant 30 mn. Le mélange réactionnel ainsi obtenu est laissé sous agitation toute la nuit à la température de 30°C . Le PCl_3 restant s'évapore à température ambiante. La solution obtenue est jaunâtre, passée à l'évaporateur rotatif pour éliminer le solvant (éthanol + eau), elle est séchée et conservée dans un dessiccateur.

Remarque: Au-delà de la température de réaction de 150°C , il y a la formation du mélange d'acides di et triphosphoniques[184a, 184b].



Rdt: 85 %
 Aspect: solide jaune
 Tf: 190 °C
 Mw: 360 g (C₁₃H₃₀O₇P₂)

RMN ¹H(CDCl₃): 0,85 (t, CH₃, 3H); 1,26(s, 16H, 8CH₂); 1,6 (m, 2H, βCH₂);
 2,35 (t, 2H, αCH₂)

RMN ³¹P (CDCl₃): 20

RMN ¹³C (CDCl₃): 14.1 (s, CH₃); 22.68-24.67-29.05-29.23-29.66-31.9-34.05-76.36-77.0-
 77.63(CH₂), 128 et 130 (C(OH)(P...))

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2927 ($\bar{\nu}$ asCH) ; 2700-2600 et 2350-2200 ($\bar{\nu}$ P-OH) ; 1200($\bar{\nu}$ P=O); 1095
 ($\bar{\nu}$ as P-OH) ; 718 ($\bar{\nu}$ s P-OH)

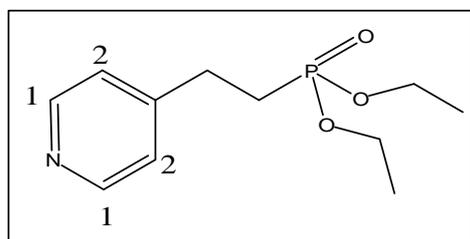
pK_i: 2,69 6,60

II.4 Synthèse et caractérisation d'acides pyridylethylphosphoniques

II.4.1 Synthèse de l'acide 4-pyridyléthylphosphonique (4-pyP)

a. Synthèse de l'ester

Du sodium (460 mg) sont ajoutés à une solution de 4-vinylpyridine (10^{-1} mol ; 10,5 g soit 10,77 mL) et de diéthylphosphite (10^{-1} mol ; 13,8 g ou 12,87 mL) dans l'éthanol absolu (20 mL). Le mélange est agité à 60-70 °C pendant 3 heures et laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Du chloroforme (200 mL) est ajouté, la solution est lavée à l'eau (2×10 mL) puis séchée sur du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est distillé au Kugrohr (130 °C /10 mTorr). C'est une huile jaune claire.



Rdt: 69%
Aspect: huile jaune claire
Tf : 130°C /10 mTorr
Mw ($C_{12}H_{18}NO_3P$): 243 g/mole

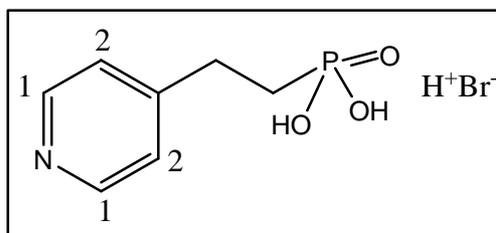
RMN¹H ($CDCl_3$): 1.36 (m, 6 H; CH_3); 2.28 (m, 2H, CH_2 -P); 3.05 (t, 2H, CH_2); 4.03 (4H, CH_2CH_2O); 7.14 (2H, H_{arom1}); 7.58 (1H, H_{arom2}); 8.5 (1H, H_{arom3})

RMN ³¹P ($CDCl_3$): 31.32

RMN¹³C ($CDCl_3$): 14.9 (CH_3); 27.21 (d, $J_{CP}=141.5$ CH_2P); 35.4 (CH_2); 61.55 (OCH_2CH_3)
123.5 (C_1); 149.5 (C_2)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3220 ($\bar{\nu}$ N-H); 2980 ($\bar{\nu}$ CH_2); 1241($\bar{\nu}$ P=O); 1600 (C-N,py); 1417 (δ CH_2); 1190 ($\bar{\nu}$ s P=O) ; 788(δ py)

b. Hydrolyse acide



Rdt: 95%
Aspect: Poudre blanche
Tf : 180 °C
Mw ($C_7H_{11}NO_3PBr$): 268 g

L'ester 4-pyridylethylphosphonate obtenu ($3.29 \cdot 10^{-2}$ mol, 8 g) et l'acide bromhydrique 48% (20 mL) sont chauffés à reflux et sous agitation pendant 24 heures. L'huile obtenue est évaporée à 100°C. Le produit précipite dans l'acétone. C'est une poudre blanche.

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 2.03 (m, 2 H; $^2\text{J}_{\text{H-P}}=8.29$, CH_2P); 2.94 (m, 2H, CH_2); 7.79 (m, 2H, H_{arom1}), 8.4 (m, 2H, H_{arom2})

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): 28.2

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 24.66 (CH_2); 26.83 (d, $\text{J}_{\text{CP}}=112.6$, CH_2P); 127 (C_1); 141 (C_2)

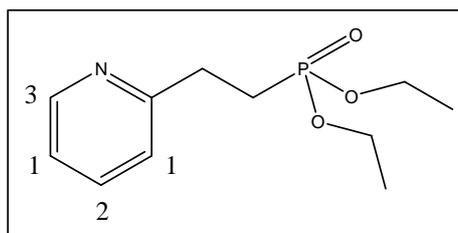
IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3215 ($\bar{\nu}$ N-H); 3000-2800 ($\bar{\nu}$ s OH); 1640 ($\bar{\nu}$ C=N); 1408 (δ $\text{CH}_{2\text{arom}}$); 1198 ($\bar{\nu}$ s P=O); 1070 ($\bar{\nu}$ as P-OH); 916 (δ P-OH)

Analyse Élémentaire: Calc	31.37 % C	5.23% N	4.14 % H
Trouvée	31.32 % C	5.36 % N	4.37 % H

L'analyse élémentaire affirme l'existence d'une molécule de HBr par molécule d'acide.

II.4.2 Synthèse de l'acide 2-pyridyléthylphosphonique (2-pyP)

a. Synthèse de l'ester



Rdt : 69%
Aspect: huile jaune claire
Tf : $> 130^\circ\text{C} / 10$ mTorr
Mw ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{P}$): 243 g/mole

Du sodium (460 mg) sont ajouté à une solution de 2-vinylpyridine (10^{-1} mol ; 10,5 g soit 10,77 mL) et de diéthylphosphite (10^{-1} mol ; 13,8 g ou 12,87 mL) dans l'éthanol absolu (20 mL). Le mélange est agité à 60-70 °C pendant 3 heures et laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Du chloroforme (200 mL) est ajouté, la solution est lavée à l'eau (2×10 mL) puis séchée sur du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est distillé au Kuglrohr (130 °C / 10 mTorr). C'est une huile jaune claire.

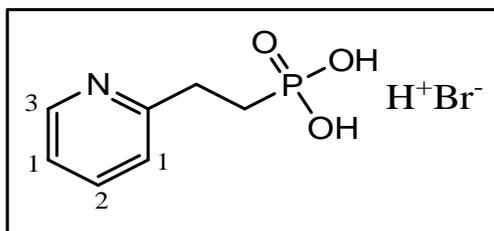
NMR ^1H (CDCl_3): 1.36 (m, 6 H; CH_3); 2.28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$); 3.05(t, 2H, CH_2); 4.03 (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 7.14 (2H, H_{arom1}); 7.58(1H, H_{arom2}); 8,5 (1H, H_{arom3})

NMR ^{31}P (CDCl_3): 31.32

RMN ^{13}C (CDCl_3): 15.45 (CH_3); 23.01 (d, $\text{J}_{\text{CH}_2\text{P}}=141.5$ CH_2P) ; 29.83 (CH_2) ; 60.64 (OCH_2CH_3) 120.5 (C_1) ; 121.82 (C_2) ; 135.53 (C_3) ; 148.31 (C_4) ; 159 (N-C)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3675 ($\bar{\nu}$ N-H); 2980 ($\bar{\nu}$ CH_2); 1241($\bar{\nu}$ P=O); 1600 (C-N,py); 1474 (δ CH_2); 788(δ py)

b. Hydrolyse acide



Rdt: 95%
Aspect: Poudre blanche
Tf : 180 °C
Mw (C₇H₁₁NO₃PBr): 268 g

L'ester 2-pyridyléthylphosphonate obtenu ($3.29 \cdot 10^{-2}$ mol, 8 g) et l'acide bromhydrique (48%) (20 mL) sont chauffés à reflux et sous agitation pendant 24 heures. L'huile obtenue est évaporée sous vide. Le produit précipite dans l'acétone. C'est une poudre blanche.

NMR ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 2.13 (m, 2 H; ²J_{H-H}=8.29, CH₂P); 3.14 (m, 2H, CH₂); 7.8-7.9 (m, 2H, H_{arom1}), 8.37 (m, H, H_{arom2}), 8.46 (m, H, H_{arom3})

NMR ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 25.7

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 24.6 (CH₂); 25.4 (d, J_{CP}=20.13 CH₂P); 125.5 (C₁); 127.4 (C₂); 141 (C₃); 147.4 (C₄); 155(N-C)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3200 ($\bar{\nu}$ N-H); 3000-2800 ($\bar{\nu}$ s OH); 1645 ($\bar{\nu}$ C=N); 1474 (δ CH_{2arom}); 1228 ($\bar{\nu}$ s P=O); 1055 ($\bar{\nu}$ as P-OH); 910 (δ P-OH)

Analyse Élémentaire: Calc 31.37 % C 5.23% N 4.14 % H

Touvée 31.55 % C 5.34 % N 4.76 % H

RMN MAS

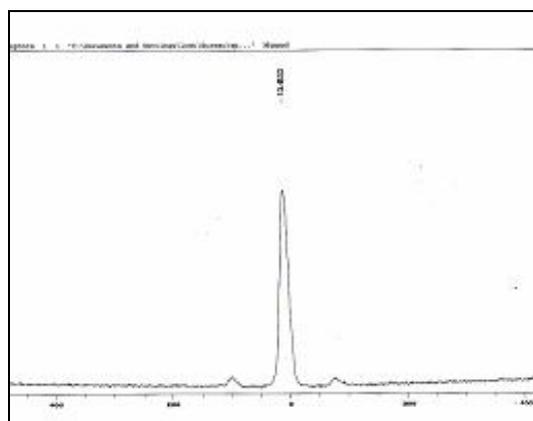


Figure-14- : RMN MAS de l'acide 2-pyridylphosphonique

Le pic du phosphore de l'acide 2-pyridylphosphonique apparaît vers 13 ppm.

La structure de l'acide 2-pyridylphosphonique (Schéma -18-) permet d'affirmer qu'une molécule d'HBr est restée liée à l'acide ce qui a été confirmé par l'analyse élémentaire.

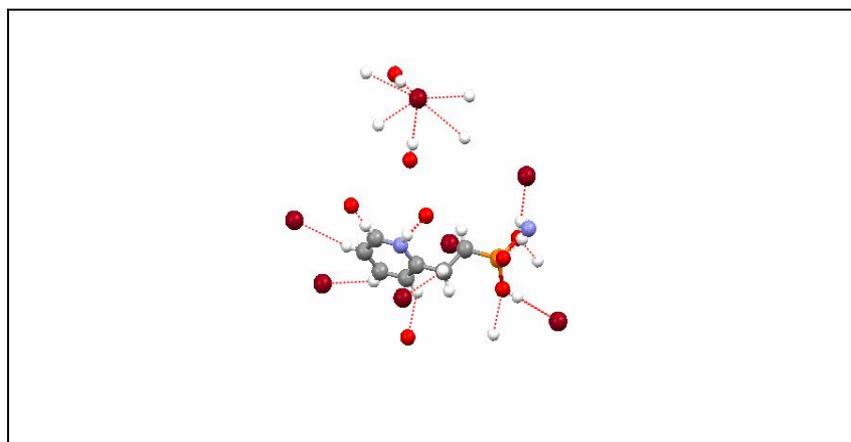


Schéma -18- : Structure cristalline de l'acide 2-pyridylphosphonique

Tableau -12- : Caractéristique cristallographique de l'acide 2-pyridylphosphonique

Formule	$C_7H_{11}BrNO_3P$
Longueurs de la cellule	a 9.7532(2) b 7.36020(10) c 14.9130(3)
Angles de la cellule	α 90.00 β 107.7890(10) γ 90.00
Groupe d'espace	P 21/c

II.4.3 Synthèse de l'acide 2-pyridyléthylphosphonique neutralisé (2-pyPn)

L'acide 2-pyridylphosphonique précédent (1g) est neutralisé par 0.25 mL d'ammoniaque afin d'éliminer juste la molécule de HBr présente.

Les trois derniers acides ont été greffés sur l'alumine afin de préparer des catalyseurs qui seront utilisés dans la condensation de Knoevenagel.

Quatre autres acides ont été aussi utilisés comme extractants du Zn (II), Cu (II) et La (III).

Chapitre III Préparation et caractérisation des catalyseurs

III.1 Préparation de l'alumine greffée avec l'acide 4-pyridylethylphosphonique : Al4-pyP (Matériau B)

III.1.1 Imprégnation

L'acide 4-pyridylethylphosphonique (2.13×10^{-2} mol, 400 mg) est dissout dans l'eau (5mL) et mélangé avec 4 g d'alumine γ basique (rapport 1/10). L'eau est évaporée sous vide à 100 °C. Le matériau est séché à l'étuve sous 100 °C pendant 24 heures (matériau B : Al4-pyP).

III.1.1 Caractérisation

a. Spectroscopie infrarouge

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}) : 1430 ($\bar{\nu}$ CH_2), 1150 ($\bar{\nu}$ $\text{P}=\text{O}$), 1067 ($\bar{\nu}$ $\text{P}-\text{O}$)

Le spectre IR du matériau présente des bandes caractéristiques de l'acide greffé

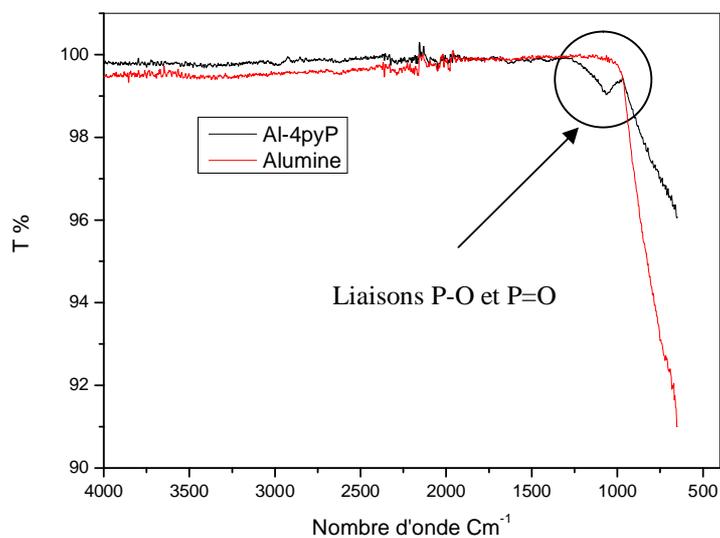


Figure -15- : Spectres IR de l'alumine et l'alumine greffée avec l'acide 4-pyridylethylphosphonique

b. Analyse thermogravimétrique

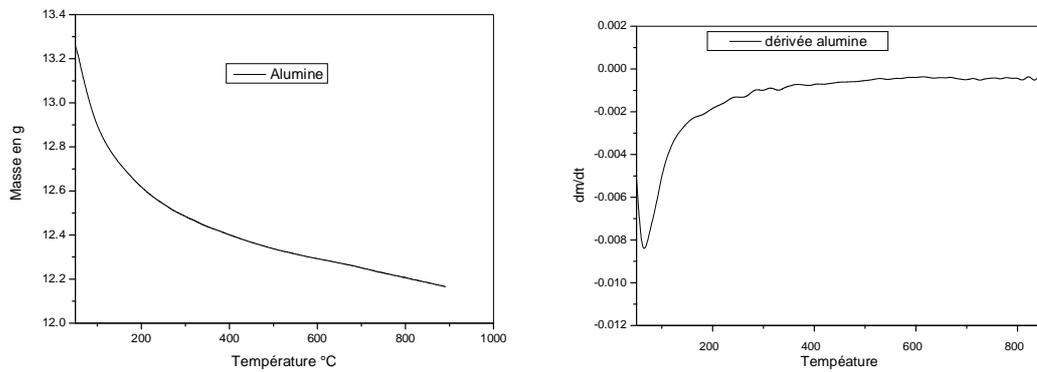


Figure -16- : Analyse ATG et ATD de l'alumine γ

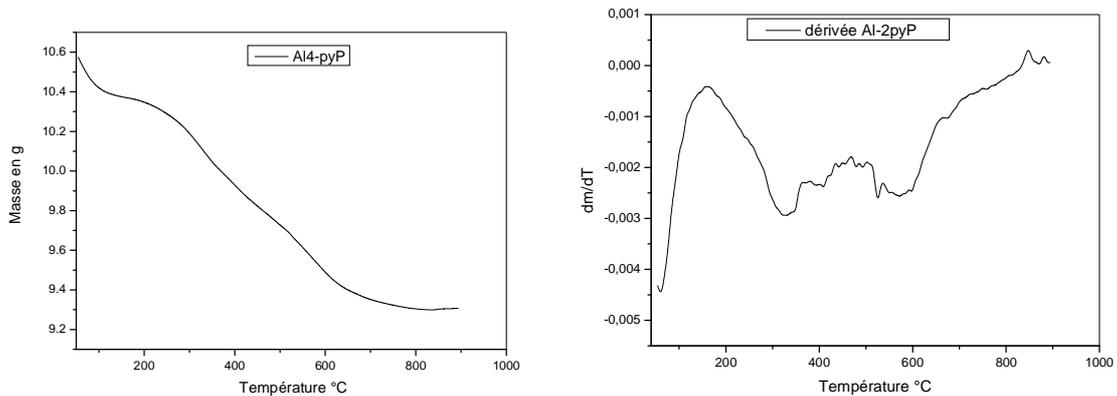


Figure -17- : spectre ATG et ATD de l'Al4-pyP

Une perte de 4.25% de masse due à la déshydratation de l'eau adsorbée et cristalline en première décomposition en dessous de 300°C. La deuxième de 2.4% à 405°C due à la décomposition de la phase organique. En dessous de 350°C, le matériau Al4-pyP est stable thermiquement

c. Analyse élémentaire et mesure de surfaces spécifiques

La texture a été caractérisée par la méthode BET à -196 °C utilisant Micromeritics 2000 sorptometer ; les échantillons ont été au préalable dégazés sous 350 °C pendant 12 heures. Le volume et le diamètre des pores par la méthode BJH. L'analyse élémentaire a été enregistrée à l'aide d'un analyseur C, H, N, S, O Thermoquest. Les résultats sont présentés dans le Tableau -13-.

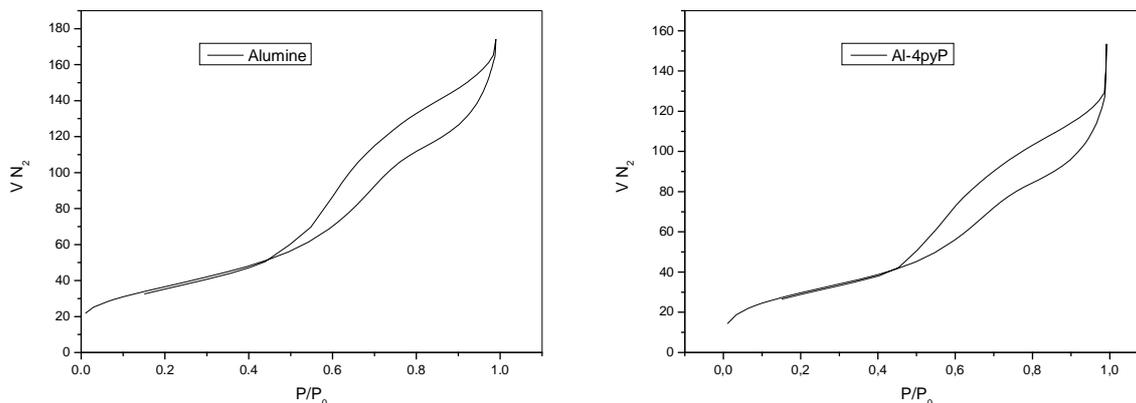


Figure -18-: Analyse BET de l'alumine- γ et l'alumine- γ greffée à l'acide 4-pyridylethylphosphonique

Tableau -13- : Analyse élémentaire et BET de γ -Al₂O₃ et du matériau Al4-pyP

	<i>Surface BET m²/g</i>	<i>Volume des pores Cm³/g BJH</i>	<i>Diamètre moyen des pores nm BJH</i>	<i>%C %N</i>	<i>Taux de greffage mmol/ g d'alumine</i>
γ -Al ₂ O ₃	132.5	0.26	5.56		
Al4-pyP	120.	0.22	6.04	2.68%/0.59	0.4

La formule du composé greffé a la formule brute suivante : (Al₂O₃)(B)_n

C'est-à-dire que pour 102 g d'alumine, il y a $0.04 \times 268 = 10.72$ g du composé organique greffé. Ainsi pour un gramme d'alumine, il y a 0.105 g de B : le taux de greffage en mmoles/g d'alumine est donc de 0.4 mmoles/g.

Il serait intéressant de savoir si l'acide phosphonique est greffé uniquement en surface (monocouche). Pour cela, il faut connaître la surface occupée par une molécule et de connaître la surface spécifique du matériau. La surface spécifique de la γ -alumine de départ est de 132 m²/g alors que celle du matériau est de 120 m²/g.

La surface occupée par un groupement phosphonique est difficile à connaître mais dans la littérature [185], le rapport entre la surface spécifique/le nombre d'atomes de phosphore (par gramme d'alumine) donne une bonne estimation de la surface disponible par unité phosphonate liée.

La surface du groupement acide phosphonique (information obtenue par le logiciel Spartan est de $38.73 \text{ \AA}^2/\text{P}$. Pour savoir si les groupements phosphorés sont répartis sous la forme d'une monocouche, nous avons considéré que la surface du groupement B présentait un encombrement inférieur ou égal à celui du phénylphosphonate.

Le support greffé a une surface spécifique de $120 \text{ m}^2/\text{g}$ et le nombre d'atomes de phosphore par gramme d'alumine peut être calculé à partir du taux de greffage.

Pour un gramme d'alumine, le nombre d'atomes de B est de 0,4 mmoles, et il y a un atome de phosphore par composé ainsi le nombre d'atomes de phosphore par gramme d'alumine est de : $(0.4 \times 10^{-3} \times N_A)/\text{g}$ (Nombre d'Avogadro $N_A=6.023 \times 10^{23}$)

D'où surface spécifique = $0.4 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23} \times 38,73 \times 10^{-20} = 93,308 \text{ m}^2/\text{g}$

Remarque : dans l'hypothèse d'une monocouche, la surface qui serait utilisée pour chaque molécule phosphorée est obtenue par le calcul suivant :

$$S_p = 120 / (0.4 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23}) = 49.8 \text{ \AA}^2/\text{P}$$

La surface spécifique théorique a une valeur inférieure à celle obtenue expérimentalement donc les groupements d'acide phosphonique sont répartis en monocouche.

L'acide 4-pyridyléthylphosphonique a été greffé avec succès sur l'alumine- γ .

II.2 Préparation de l'alumine greffée avec l'acide 2-pyridylethylphosphonique : Al2-pyP (Matériau A)

III.2.1 Imprégnation

L'acide 2-pyridyléthylphosphonique (2.13×10^{-2} mol, 400 mg) est dissout dans l'eau (5mL) et mélangé avec 4 g d'alumine γ (rapport 1/10). L'eau est évaporée sous vide à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Le matériau est séché à l'étuve sous $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures (matériau A : Al2-pyP).

III.2.2 Caractérisation

a. Spectroscopie infrarouge

IR ($\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$) : $1430(\bar{\nu} \text{ CH}_2)$, $1150(\bar{\nu} \text{ P=O})$, $1067(\bar{\nu} \text{ P-O})$

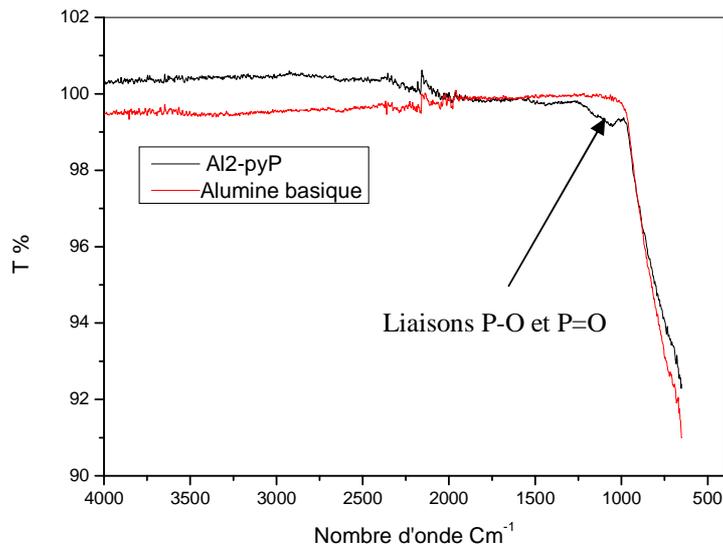


Figure -19- : Spectres IR de l'alumine et de l'alumine greffée à l'acide 2-pyridylethylphosphonique

b. Analyse thermogravimétrique

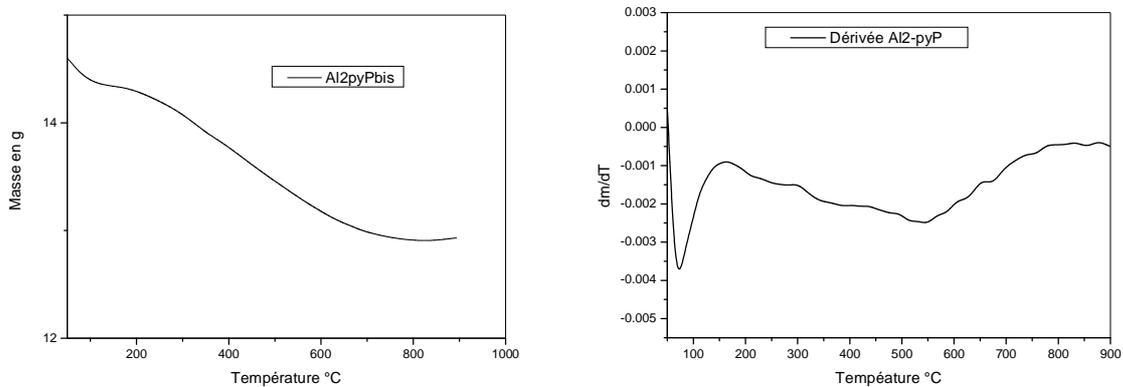


Figure -20- : Analyse ATG et ATD de l'alumine γ greffée à l'acide 2-pyridylethylphosphonique

La perte de masse jusqu'à 300°C peut être attribuée à la déshydratation de l'eau adsorbée. La seconde perte de 4.1% est due à la décomposition de la phase organique à 520°C. Ceci montre que ce matériau est thermiquement stable jusqu'à une température de 500°C.

c. Analyse élémentaire et mesure de surfaces spécifiques

La texture a été caractérisée par la méthode BET à -196 °C utilisant Micromeritics 2000 sorptometer ; les échantillons ont été au préalable dégazés sous 350 °C pendant 12 heures. Le volume et le diamètre des pores par la méthode BJH. L'analyse élémentaire a été enregistrée à l'aide d'un analyseur C, H, N, S, O Thermoquest. Les résultats sont présentés dans le Tableau 14.

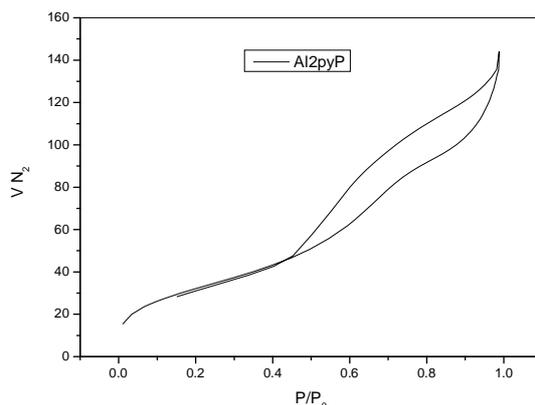


Figure -21-: Analyse BET de l'alumine- γ greffée à l'acide 2-pyridylethylphosphonique

Tableau-14- : Analyse élémentaire et BET de γ - Al_2O_3 et du matériau Al_2 -pyP

	<i>Surface BET m²/g</i>	<i>Volume des pores Cm³/g BJH</i>	<i>Diamètre moyen des pores nm BJH</i>	<i>%C %N</i>	<i>Taux de greffage mmol/ g d'alumine</i>
γ - Al_2O_3	132.5	0.26	5.56	-	----
<i>Al₂-pyP</i>	120	0.22	5.26	2.78% /0.62%	0.4

La formule du composé greffé a la formule brute suivante : $(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{B})_n$

C'est-à-dire que pour 102 g d'alumine, il y a $0.04 \times 268 = 10.72$ g du composé organique greffé. Ainsi pour un gramme d'alumine, il y a 0.105 g de B : le taux de greffage en mmoles/g d'alumine est donc de 0.4 mmoles/g.

Il serait intéressant de savoir si l'acide phosphonique est greffé uniquement en surface (monocouche). Pour cela, il faut connaître la surface occupée par une molécule et de connaître la surface spécifique du matériau. La surface spécifique de la γ -alumine de départ est de 132 m²/g alors que celle du matériau est de 120 m²/g.

La surface occupée par un groupement phosphonique est difficile à connaître même dans la littérature. La surface de l'acide 2-pyridylethylphosphonique est de $36,97 \text{ \AA}^2/\text{P}$.

Pour savoir si les groupements phosphorés sont répartis sous la forme d'une monocouche, nous avons considéré que la surface du groupement B présentait un encombrement inférieur ou égal à celui de l'acide 2-pyridylethylphosphonique.

Le support greffé a une surface spécifique de $120 \text{ m}^2/\text{g}$ et le nombre d'atomes de phosphore par gramme d'alumine peut être calculé à partir du taux de greffage.

Pour un gramme d'alumine, le nombre d'atomes de B est de 0.4 mmole , et il y a un atome de phosphore par composé ainsi le nombre d'atomes de phosphore par gramme d'alumine est de : $(0.4 \times 10^{-3} \times N_A)/\text{g}$

D'où surface spécifique = $0.4 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23} \times 36,97 \times 10^{-20} = 89,068 \text{ m}^2/\text{g}$

Remarque : dans l'hypothèse d'une monocouche, la surface qui serait utilisée pour chaque molécule phosphorée est obtenue par le calcul suivant :

$$Sp = 120 / (0.4 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23}) = 49.8 \text{ \AA}^2/\text{P}$$

La surface spécifique théorique a une valeur inférieure à celle obtenue expérimentalement donc les groupements d'acide phosphonique sont répartis en mono couches.

Les résultats de la microanalyse nous indiquent que le composé est greffé. La RMN MAS (figure -22-) nous confirme ce greffage.

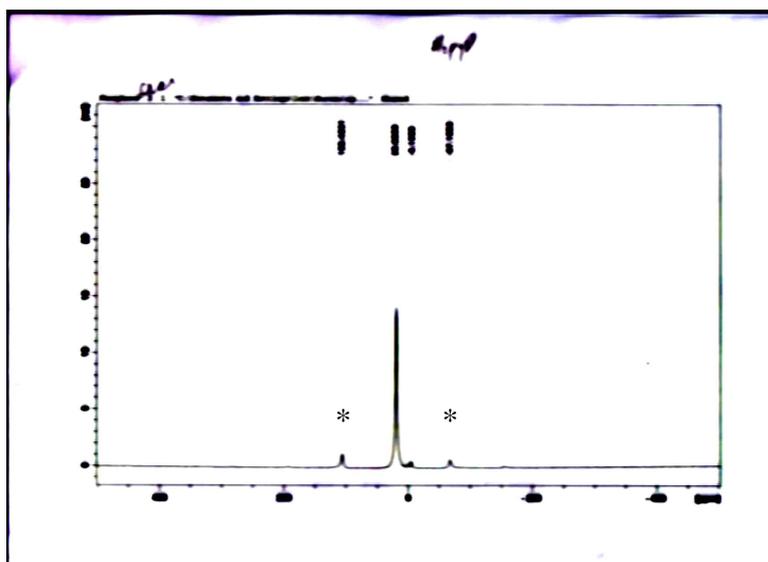


Figure -22-: RMN MAS ^{31}P de l'alumine- γ greffée à l'acide 2-pyridylphosphonique
(rotation 14,6 KHz, sonde 2,5 mm) * pic de rotation (satellites)

L'alumine greffée présente un pic à 33 ppm alors que le ^{31}P de l'acide apparaît vers 13 ppm ce qui prouve que l'acide a été greffé sur l'alumine. Toutes les caractérisations précédentes prouvent que notre acide a été greffé sur l'alumine - γ .

III.3 Préparation de l'alumine greffée avec l'acide 2-pyridylethylphosphonique : Al(2-pyP+NH₃)(Matériau C)

III.3.1 Imprégnation

L'acide 2-pyridyléthylphosphonique neutralisé (2.13×10^{-2} mol, 1 g) est dissout dans l'eau (5mL) et mélangé avec 10 g d'alumine γ (rapport 1/10). L'eau est évaporée sous vide à 100 °C. Le matériau séché à l'étuve sous 100 °C pendant 24 heures (matériau C : Al2-pyPn).

III.3.2 Caractérisation

a. Spectroscopie infrarouge

IR (cm⁻¹) : 1438(ν CH₂), 1143 (ν P=O), 1067 (ν P-O)

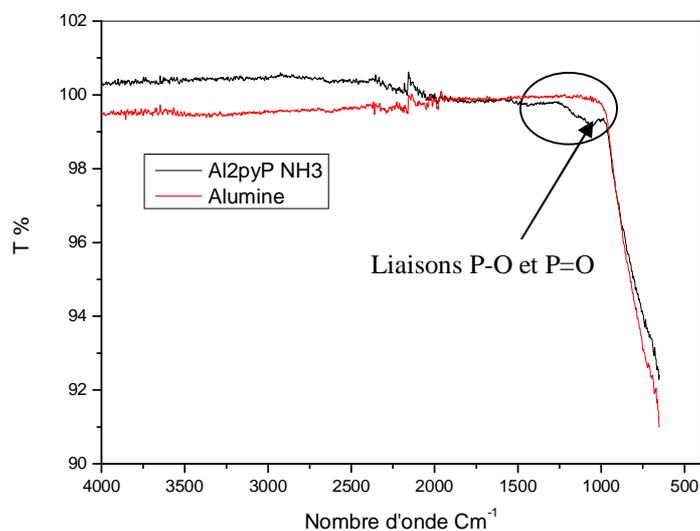


Figure -23- : Spectres IR de l'alumine et l'alumine greffée avec 2-pyP neutralisé

b. Analyse thermogravimétrique

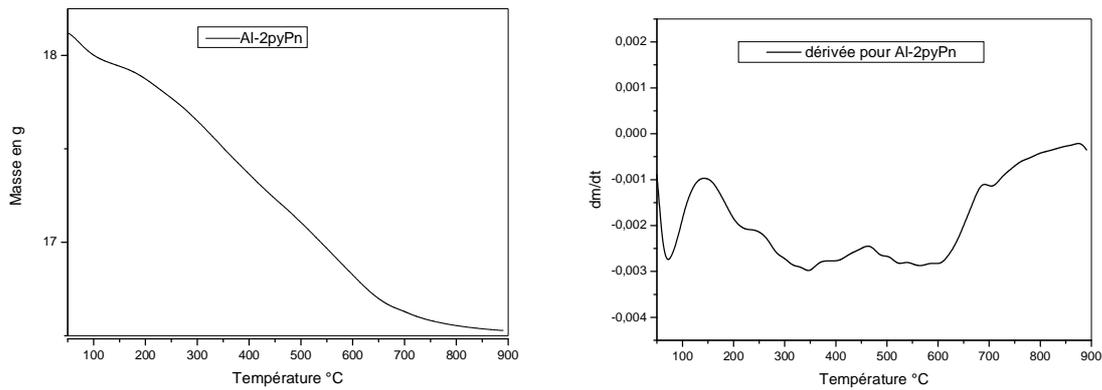


Figure -24- : Spectres ATG et ATD de l'Al₂-pyPn

Une perte de 4.25% de masse due à la déshydratation de l'eau adsorbée et cristalline en première décomposition en dessous de 300°C. La deuxième de 2.4% à 405°C due à la décomposition de la phase organique. En dessous de 350°C, le matériau Al₂-pyPn est stable thermiquement

c. Analyse élémentaire et mesure de surfaces spécifiques

La texture a été caractérisée par la méthode BET à -196 °C utilisant Micromeritics 2000 sorptometer ; les échantillons ont été au préalable dégazés sous 350 °C pendant 12 heures. Le volume et le diamètre des pores par la méthode BJH. L'analyse élémentaire a été enregistrée à l'aide d'un analyseur C, H, N, S, O Thermoquest. Les résultats sont présentés dans le Tableau 15.

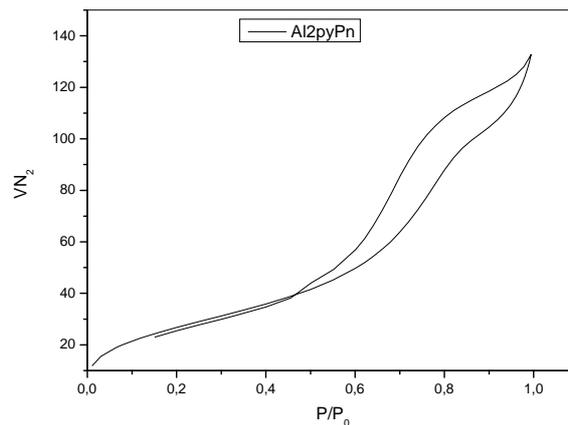


Figure -25-: Analyse BET de l'alumine greffée avec l'acide 2-pyridylethylphosphonique neutralisé

Tableau -15- : Analyse élémentaire et BET du matériau Al2-pyPn

	<i>Surface BET</i> <i>m²/g</i>	<i>Volume des</i> <i>pores cm³/g</i> <i>BJH</i>	<i>Diamètre</i> <i>moyen des</i> <i>pores nm</i> <i>BJH</i>	<i>%C %N</i>	<i>Taux de</i> <i>greffage</i> <i>mmol/ g</i> <i>d'alumine</i>
γ -Al ₂ O ₃	132.	0.26	5.56		
Al2-pyPn	101.	0.20	6.22	2.30% / 0.61	0.3

Pour un gramme d'alumine, le nombre d'atomes de B est de 1.02 mmoles, et il y a un atome de phosphore par composé ainsi le nombre d'atomes de phosphore par gramme d'alumine est de : $(0.3 \times 10^{-3} \times N_A)/g$

D'où surface spécifique = $0.3 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23} \times 24 \times 10^{-20} = 43.36 \text{ m}^2/g$

Remarque : dans l'hypothèse d'une monocouche, la surface qui serait utilisée pour chaque molécule phosphorée est obtenue par le calcul suivant :

$S_p = 101.07 / (0.3 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23}) = 55.9 \text{ \AA}^2/P$

La surface spécifique théorique a une valeur proche de celle obtenue expérimentalement donc les groupements d'acide phosphonique sont répartis en monocouche.

Les résultats de la microanalyse nous indiquent que le composé est greffé.

➤ Mécanisme réactionnel

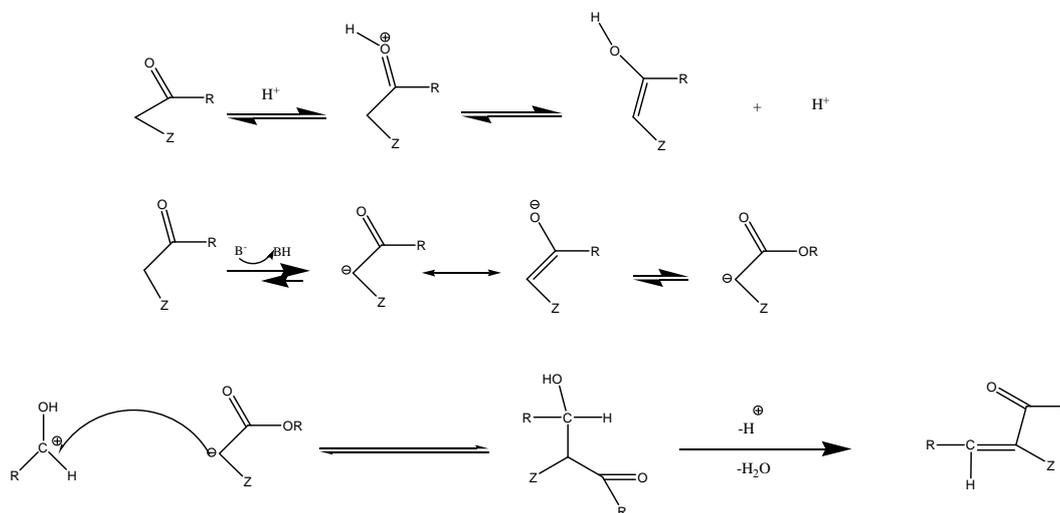


Schéma -19- : Mécanisme réactionnel avec un catalyseur de type acido-basique

➤ Avec l'acide hippurique

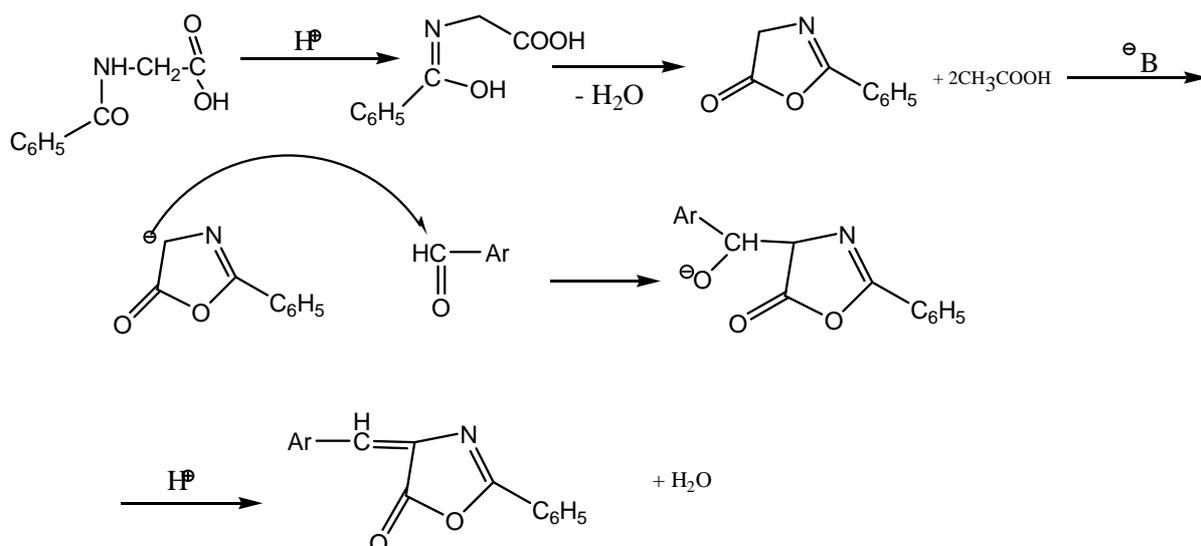


Schéma -20- : Mécanisme réactionnel avec un catalyseur de type acido-basique pour l'acide hippurique

➤ Pour le jasmaldéhyde

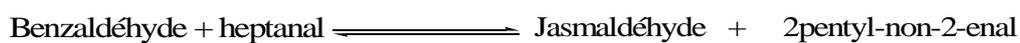


Schéma -21- : Mécanisme réactionnel avec un catalyseur de type acido-basique pour le jasmaldéhyde

Chapitre IV Condensation acido-basique

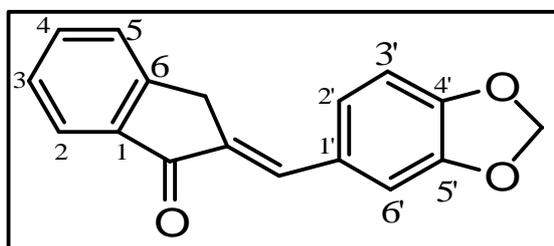
Introduction

Les paramètres optimaux de synthèse des différentes condensations ont été déterminés après plusieurs essais en faisant varier la puissance de chauffe, le temps et le rapport catalyseur/réactifs.

IV.1 Condensation acido-basique du pipéronal avec l'alumine greffée avec l'acide 4-pyridyléthylphosphonique : Al4-pyP (Matériau B)

1. Synthèse du 2-((benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)méthylène)-2,3-dihydroinden-1-one

Le catalyseur Al4-pyP est ajouté à un mélange de (2×10^{-3} mol, 234 mg) du **1-indanone** et de **pipéronal** (2×10^{-3} mol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé à sec et le solide est irradié **pendant 10 mn sous 170 Watts**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt = 450 mg (85%) Tf = 175 °C (lit 175-176 °C) [186]



RMN ^1H (CDCl_3): 4.01(s, 2H, CH_2); 6.05(s, 2H, OCH_2O); 6.92 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=9\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom}2'}$); 7.21(m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}3',6'}$), 7.42(m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}4'}$); 7.58 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}2,3}$); 7.59 (s, 1H, CH); 7.9 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=9\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom}5}$)

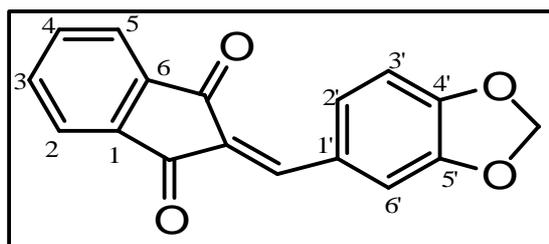
RMN ^{13}C (CDCl_3): 32.48(CH_2); 101.65 (OCH_2O); 108.89 ($\text{C}_{\text{arom}6'}$); 109.53($\text{C}_{\text{arom}3'}$); 123.15($\text{C}_{\text{arom}2'}$); 124.36($\text{C}_{\text{arom}3}$); 126.13($\text{C}_{\text{arom}1'}$); 127.02($\text{C}_{\text{arom}5}$); 129.78 ($\text{C}_{\text{arom}2}$); 132.77($\text{C}=\text{O}$); 134.46($\text{C}_{\text{arom}4}$); 138.16 (CH); 148.32($\text{C}_{\text{arom}6}$); 149.06($\text{C}_{\text{arom}5',4'}$); 149.43($\text{C}_{\text{arom}1}$); 194.31 ($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3074-2790($\bar{\nu}$ $\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$); 1700 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$); 1600 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}$)

m/z ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$): 264.08 (100%); 265.08 (18.6); 266.09 (1.6%)

2. Synthèse du 2-((benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)méthylène)-2H-indène-1,3-dione

Le catalyseur **Al4-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 292 mg) de la **1,3-indanone** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 10 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt = 497 mg (89%) Tf= 200°C (lit 201°C)[187]



RMN ^1H (CDCl_3) : 6.1(s, 2H, OCH_2O); 6.92 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=9\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom}2}$); 6.99 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}2}$); 7.6 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}6'}$) 7.8 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom}2,3,4,5}$); 7.98 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}2}$); 8.52 (s, 1H, CH)

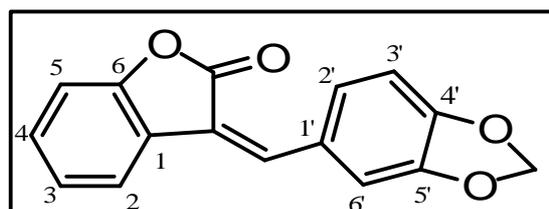
RMN ^{13}C (CDCl_3) : 102.17 (OCH_2O); 108.64 ($\text{C}_{\text{arom}6'}$); 112.86 ($\text{C}_{\text{arom}3'}$); 123.15 ($\text{C}_{\text{arom}2'}$); 126.84 ($\text{C}_{\text{arom}1'}$); 129.78 ($\text{C}_{\text{arom}2,5}$); 133.00 ($\text{C}_{\text{arom}4}$); 134.98 ($\text{C}_{\text{arom}3}$); 135.18 (C=); 139.96 ($\text{C}_{\text{arom}2}$); 142.43 ($\text{C}_{\text{arom}1,6}$); 147.03 ($\text{C}_{\text{arom}4'}$); 148.24 ($\text{C}_{\text{arom}5'}$); 152.53 (CH); 190.69(C=O)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}) : 3083-2916($\bar{\nu}$ Carom-H); 1680 ($\bar{\nu}$ C=O); 1580 ($\bar{\nu}$ C=C)

m/Z ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4$): 278.06 (100%), 279.06 (18.7%), 280.06 (2.4%)

3. Synthèse du 3-((benzo[d][1,3]dioxol-6-yl)méthylène)benzofuran-2(3H)-one

Le catalyseur **Al4-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 268 mg) de la **2-coumarone** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 10 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt= 490 mg (92%) Z/E=90/10 Tf=176 °C



RMN ^1H (CDCl_3): 6.07(s, 2H, OCH_2O); 6.95 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=9\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom}2'}$); 7.07 (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom}3'}$, 3,5); 7.13 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}2,4}$); 7.31 (s, 1H, CH_Z); 7.53 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}4}$); 7.8 (s, 1H, CH_E)

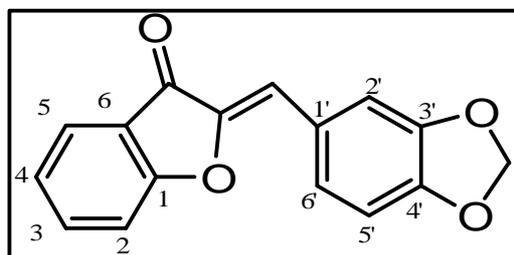
RMN ^{13}C (CDCl_3): 101.82 (OCH_2O); 108.8 ($\text{C}_{\text{arom}6'}$); 109.21 ($\text{C}_{\text{arom}3'}$); 111.24 ($\text{C}_{\text{arom}2'}$); 118.88 ($\text{C}_{\text{arom}5}$); 121.97($\text{C}=\text{C}$); 123.62 ($\text{C}_{\text{arom}1}$); 125.41($\text{C}_{\text{arom}3}$); 129.2 ($\text{C}_{\text{arom}2}$); 129.66 ($\text{C}_{\text{arom}4}$); 130.54 ($\text{C}_{\text{arom}1'}$); 148.04 (CH); 149.81 ($\text{C}_{\text{arom}4',5'}$); 169.28 ($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3074-2790($\bar{\nu}$ Carom-H); 1760 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$); 1600 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}$)

m/Z ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$): 266.06 (100%), 267.06 (17.6%), 268.06 (2.2%)

4. Synthèse du 2-((benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)méthylène)benzofuran-3(2H)-one

Le catalyseur **Al4-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 268 mg) de la **3- coumarone** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 10 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt= 470 mg (88%) Tf= 184°C



RMN ^1H (CDCl_3) : 6.05 (2H, s, OCH_2O); 6.9 (1H, dd, $J_{\text{HH}}=9\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom}6}$); 7.2 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}2,5}$); 7.28(s, H, CH); 7.32 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}2',4}$); 7.63 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}3}$); 7.8 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}5}$)

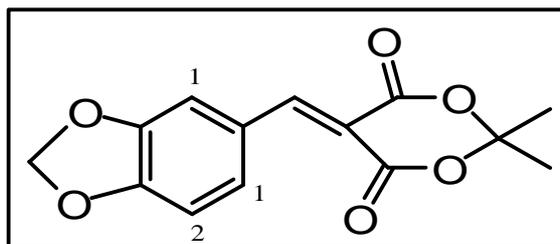
RMN ^{13}C (CDCl_3): 101.4 (OCH_2O); 108.6 ($\text{C}_{\text{arom}2'}$); 110.38($\text{C}_{\text{arom}5'}$); 112.68 (CH); 113.18($\text{C}_{\text{arom}6'}$); 121.6($\text{C}_{\text{arom}6}$); 123.15($\text{C}_{\text{arom}4}$); 126.39($\text{C}_{\text{arom}1'}$); 127.41($\text{C}_{\text{arom}5}$); 136.43($\text{C}_{\text{arom}3}$); 145.67($\text{C}=\text{C}$); 148.02($\text{C}_{\text{arom}2,4'}$); 149.05($\text{C}_{\text{arom}3'}$); 165.58($\text{C}_{\text{arom}1}$); 184.29($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 2904($\bar{\nu}$ Carom-H); 1666 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$); 1584 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}$)

m/Z ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$): 266.06(100%), 267.06 (17.6%) , 268.06 (2.2%)

5. Synthèse du 5-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)-2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione

Le catalyseur **Al4-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 288 mg) de **l'acide de Meldrum** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 10 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt=248 mg (45%) Tf= 176°C (lit 176°C) [**188**]



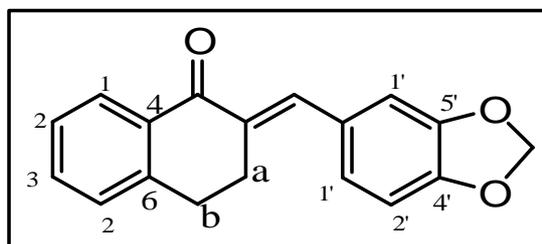
RMN ^1H (CDCl_3) : 1.57 (m, 6H, 2 CH_3) 6.1(2H, , OCH_2O); 7.07 (1H, m, H, $\text{H}_{\text{arom}2}$); 7.33 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}1}$) 7.68(1H,s, CH)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 1745 ($\bar{\nu}$ C=O);1720 ($\bar{\nu}$ C=O);1550 ($\bar{\nu}$ C=C)

m/Z ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$): 276.06 (100%), 277.07 (15.5%), 278.07 (2.4%)

6. Synthèse du 2-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one

Le catalyseur **Al4-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 292 mg) de **α -tetralone** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 10 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt= 166 mg (30%) Tf = 75 °C



RMN ^1H (CDCl_3): 2.19 (m, 4H, CH_2); 6.1 (2H, m, OCH_2O); 6.9(1H, m, $\text{H}_{\text{arom}2}$); 7.3 (2H, m, $\text{H}_{\text{arom}1}$); 7.4 (2H; m, $\text{H}_{\text{arom}2}$); 7.47 (1H, m, $\text{H}_{\text{arom}3}$); 7.7(s, H, CH); 8 (1H, m, $\text{H}_{\text{arom}1}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 26.8 (CH_2a); 39.3 (CH_2b); 101.7 (OCH_2O); 106.8 (C_{arom1}); 108.7

(C_{arom2}); 110.5 (C_{arom3}); 124.8 (C_{arom1}); 127 (C_{arom2}); 128.5 (C_{arom3});

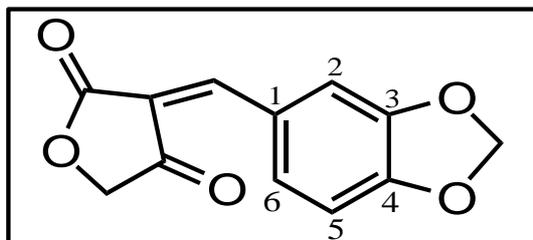
133.6 (C_{arom4}); 137 (C_{arom5}); 144 (C_{arom6}); 148.7 ($\text{C}_{\text{arom4,5}}$); 188 ($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3060 ($\bar{\nu}$ C_{arom}); 2897 ($\bar{\nu}$ CH_2); 1680 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$); 1600 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}$); 1230 ($\bar{\nu}$ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$)

m/Z ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$): 278.09 (100%); 279.1 (19.7%); 280.10 (2.5%)

7. Synthèse du 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène) furan-2,4(3H,5H)-dione

Le catalyseur **Al4-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 100 mg) **d'acide tétronique** et **de pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 10 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt= 350 mg (75%) Z/E= 80/20. Tf = 200°C (lit 198.5) [108]



RMN ^1H (DMSO): 4.69 (Z isomer) et 4.79 (E isomer) (2s, 2H, CH_2); 6.2(s, 2H, OCH_2O); 7.13(m, H, H_{arom5}); 7.88 (m, H, H_{arom6}); 8.07 (m, H, CH); 8.49 (m, H, H_{arom2})

RMN ^{13}C (DMSO): 71.7 (CH_2); 102.6 (OCH_2O); 106.2 (C_{arom2}); 109 (C_{arom5}); 111.4 (C_{arom6}); 128.3 (C_{arom1}); 131.5 ($\text{C}=\text{CH}$); 147.6 ($=\text{CH}$); 153 ($\text{C}_{\text{arom3,4}}$); 170.2 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$); 190.9 ($\text{C}-\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ Cm^{-1}): 3026-2790($\bar{\nu}$ $\text{C}_{\text{arom}}-\text{H}$); 1750 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$); 1690 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$); 1600 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}$)

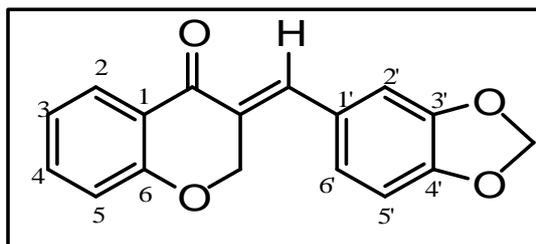
m/Z ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5$): 232.04 (100%); 233.04 (13.3%); 234.04 (1.8%)

UV (EtOH): λ_{max} ($\log \omega$) 402 (3.9), 282 (3.75), 252 (3.7)

8. Synthèse du 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)-2,3-dihydrochromen-4-one

Le catalyseur **Al4-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 296 mg) de la **4-chromanone** et **de pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 10 mn sous 170 W. Le produit de la

condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt = 340 mg
Tf = 180°C



RMN ^1H (CDCl_3): 5.36 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} < 5\text{Hz}$, CH_2); 6.04 (s, 2H, OCH_2O); 6.81 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}6'}$);
6.89 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}5',5}$); 7.07 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}2'}$); 7.44 (m, H, $\text{H}_{\text{arom}3}$); (7.48
(m, H, $\text{H}_{\text{arom}4}$); 7.88 (m, H, CH); 8 (m, H, $\text{H}_{\text{arom}2}$)

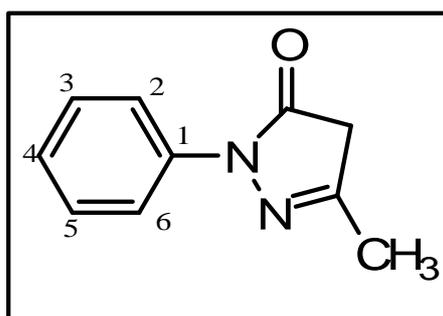
RMN ^{13}C (CDCl_3): 67.7 (CH_2), 102.6 (OCH_2O), 106.2 ($\text{C}_{\text{arom}2'}$), 109 ($\text{C}_{\text{arom}5'}$), 110 ($\text{C}_{\text{arom}5}$),
117.8 ($\text{C}_{\text{arom}6'}$), 121 ($\text{C}_{\text{arom}3}$), 122.03 ($\text{C}_{\text{arom}1}$), 126 ($\text{C}_{\text{arom}1'}$), 128.2 ($\text{C}_{\text{arom}2}$), 131.6
($\text{C}_{\text{arom}4}$), 135.9 (CH), 148.07 ($\text{C}_{\text{arom}4'}$), 148.87 ($\text{C}_{\text{arom}3'}$), 160.5 ($\text{C}_{\text{arom}6}$), 181
($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ Cm^{-1}): 2904 ($\bar{\nu}$ $\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$); 1666 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$); 1584 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}$); 1250 ($\bar{\nu}$ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$)

m/Z ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$): 280.07 (100%), 281.08 (18.7%), 282.08 (2.5%)

9. Synthèse du (Z)-4-(benzo)[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)-3-méthyl-1-1H-pyrazol-5(4H)-one-1-

a. Synthèse de la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone

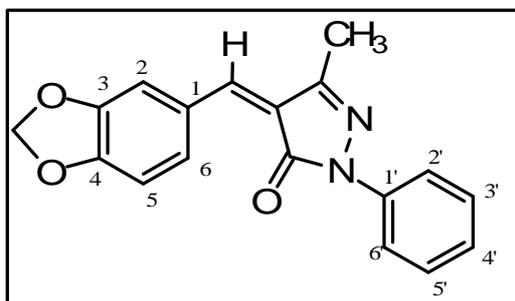


Un mélange, de (5×10^{-2} mol, 6.5 g) d'éthyl acétyl acétate et (5×10^{-2} mol, 5.4 g) du
phénylhydrazine, est placé dans un tube en pyrex et est irradié pendant 10 mn sous 170 W.
Après refroidissement, 30 mL d'éther sont ajoutés et les cristaux sont obtenus par filtration.
Le produit est recristallisé dans un mélange d'eau-éthanol (1/1). mp=130 °C (lit 129°C)

RMN ^1H (CDCl_3): 2.1 (m, 3H, CH_3); 3.42 (s, 2 H, CH_2); 7.1 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}4}$);
7.35 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}3,5}$); 7.83 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}2,6}$),

b. Synthèse du produit de condensation : 4-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)-3-méthyl-1-phényl-1H-pyrazol-5(4H)-one

Le catalyseur **Al4-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 348mg) du **1-phényl-3-éthyl-5-pyrazolone** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (5mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 10 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait avec 2×15 mL d'acétate d'éthyle. Le solvant est évaporé. Le produit est un solide rouge. Rdt= 580 mg (90%) Z/E= 80 /20 Tf =178°C (lit 178°C) [106]



RMN ¹H (CDCl₃): 2.3 (Z isomer) 2.55 (E isomer) (2 s, 3H, CH₃); 6.1 (s, 2H, OCH₂O); 6.9 (m, 1H, H_{arom6}); 7.02 (m, 1H, H_{arom5}); 7.20 (m, 2H, H_{arom2,4}); 7.4 (m, 1H, H_{arom3',5'}); 7.75 (m, 1H, CH); 7.96 (m, 2H, H_{arom2',6}), 8.05 (s, 1H, CH=)

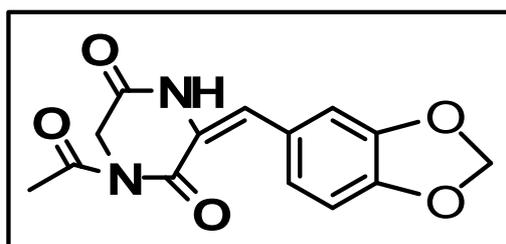
RMN ¹³C (CDCl₃): 30.2 (CH₃); 102.3 (OCH₂O); 108.5 (C_{arom2}); 112.8 (C_{arom5}); 116.4(C_{arom6}); 118.9 (C_{arom2',6'}); 125.1 (C_{arom4'}); 127 (=C); 128.8 (C_{arom1}); 131.9 (C_{arom3',5'}); 138 (C_{arom1'}); 143 (C=C); 147 (C=N);151 (C_{arom3,4}); 167.6 (C=O)

IRFT ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3060 ($\bar{\nu}$ CH_{arom}); 2950 ($\bar{\nu}$ CH₃); 1680 ($\bar{\nu}$ C=O); 1610 ($\bar{\nu}$ C=C); 1360 ($\bar{\nu}$ C-N); 1030 (δ C-N)

m/Z (C₁₈H₁₄N₂O₃): 306.32 (100%), 307.10 (20.3%), 308.11 (1.8%)

10. Synthèse du (E)-1-acetyl-3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)piperazine-2,5-dione

Le catalyseur **Al4-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 396 mg) du **N,N'-diacéthylglycine** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du DMF (5mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 10 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait avec 2×15 mL de DMF. Le solvant est évaporé. Le produit est un solide rouge. Rdt= 484 mg (84%) Tf =198°C (lit : 200°C)[109]



RMN ^1H (CDCl_3): 2.6 (s, 3H, CH_3); 4.4 (s, 2H, CH_2), 6.09 (s, 2H, OCH_2O);
6.93 (d, 1H, CH); 7.32 (1H, m, H_{arom1}); 7.41(2H, m, H_{arom2});
10.3(1H, m, NH)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3280 ($\bar{\nu}$ NH), 1700 ($\bar{\nu}$ C=O), 1625 ($\bar{\nu}$ C=C)

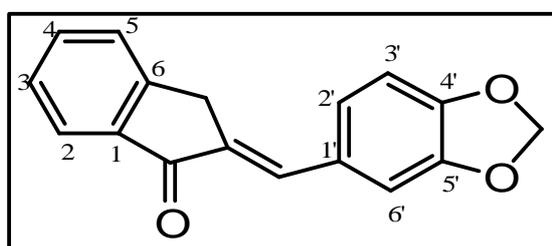
m/Z ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$): 288.07 (100%), 289.08 (15.5%), 290.08 (2.3%)

UV(EtOH) λ_{max} ($\log \epsilon$) : 230 (4.16), 316 (4.19)

IV.2 Condensation acido-basique avec l'alumine greffée avec l'acide 2-pyridyléthylphosphonique : Al2-pyP (Matériau A)

1. Synthèse du 2-((benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)méthylène)-2,3-dihydroindén-1-one

Le catalyseur Al2-pyP (1 g) est ajouté à un mélange du **1-indanone** (2×10^{-3} mol, 243 mg) et du **pipéronal** (2×10^{-3} mol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé à sec et le solide est irradié pendant 15 mn sous 170 Watts. Le produit de condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). Il est de couleur jaune. Rdt = 470 mg (89%) Tf = 175 °C



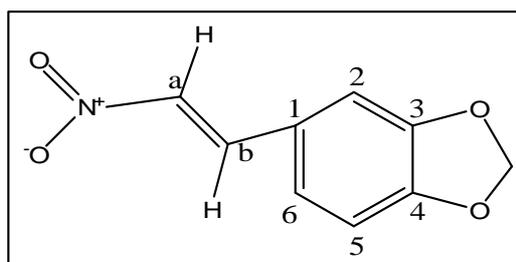
RMN ^1H (CDCl_3): 4.01(s, 2H, CH_2); 6.05(s, 2H, OCH_2O); 6.92 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=9\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom}2'}$);
7.21(m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}3',6'}$), 7.42(m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}4}$); 7.58 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom}2,3}$);
7.59 (s, 1H, CH); 7.9 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom}5}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 32.48(CH_2); 101.65 (OCH_2O); 108.89 ($\text{C}_{\text{arom}6'}$); 109.53($\text{C}_{\text{arom}3'}$);
123.15($\text{C}_{\text{arom}2'}$); 124.36($\text{C}_{\text{arom}3}$); 126.13($\text{C}_{\text{arom}1'}$); 127.02($\text{C}_{\text{arom}5}$);
129.78 ($\text{C}_{\text{arom}2}$); 132.77($\text{C}=\text{C}$); 134.46($\text{C}_{\text{arom}4}$); 138.16 (CH);
148.32($\text{C}_{\text{arom}6}$); 149.06($\text{C}_{\text{arom}5',4'}$); 149.43($\text{C}_{\text{arom}1}$); 194.31 ($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3074-2790($\bar{\nu}$ Carom-H); 1700 ($\bar{\nu}$ C=O); 1600 ($\bar{\nu}$ C=C)

2. A partir du nitrométhane

a. Synthèse de 5-(2-nitrovinyl)benzo[d][1,3]dioxole



- le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,096 mL) de la **nitrométhane** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à température ambiante pendant 24 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt=204.6 mg (53%)
- Le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,096 mL) de la nitométhane et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à **50°C pendant 54 heures**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt = 340 mg (88%) Tf = 160 °C

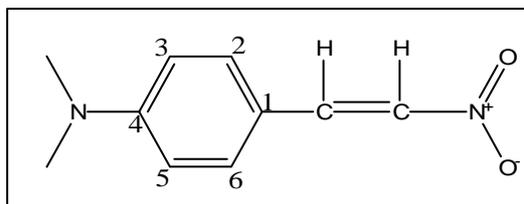
RMN ¹H (CDCl₃): 6.06 (s, 2H, OCH₂O); 6.86 (d, J=1.72, H_{arom5}); 7 (m, 1H, H_{arom2});
7.07 (d, J=6.3, H_{arom6}), 7.34 (d, J=23, CH), 7.9 (d, J=13.5, CH)

RMN ¹³C (CDCl₃): 101.9 (OCH₂O); 107.1 (C_{arom2}); 109.2 (C_{arom5}); 124 (C_{arom6}); 126.7
(C_{arom1}); 135.5 (C_{aH}); 139 (C_{bH}); 148.8 (C_{arom4}); 151.5 (C_{arom3})

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3100 ($\bar{\nu}$ C=C_{arom}); 2910 ($\bar{\nu}$ CH₂); 1680 ($\bar{\nu}$ C=Carom); 1600 ($\bar{\nu}$ as NO);
1330($\bar{\nu}$ sNO)

m/Z (C₉H₇NO₄): 193.04 (100%) ,194.04 (10%) ,195.04 (1.3 %)

b. N,N-diméthyl-4-(2-nitrovinyl)benzenamine



Le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,096 mL) de la nitométhane et de **p-diméthylaminobenzaldéhyde** (2 mmol, 266mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à **50°C pendant 54 heures**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur rouge. Rdt = 384 mg (100%) Tf = 68 °C

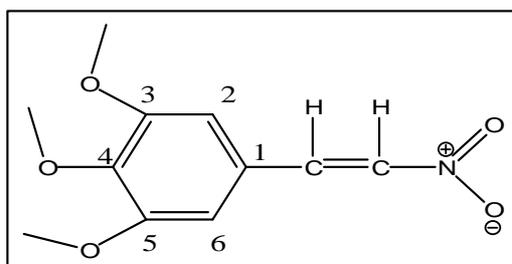
RMN ¹H (CDCl₃): 3.07 (s, 6H, N(CH₃)₂); 6.6 (d, 2H, H_{arom3,5}); 7.41(m, 3H, H_{arom2} + CH);
7.94 (d, 1H, CH)

RMN ¹³C (CDCl₃): 40.05 (N-CH₃); 111.8 (C_{arom3,5}); 119.5 (C_{arom1}); 124.4 (C_{arom2,6});
132.6 (C=C); 135 (C=C); 151 (C_{arom4-N})

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3342 ($\bar{\nu}$ C-N); 2960 ($\bar{\nu}$ CH₂); 1656 ($\bar{\nu}$ C=C_{arom}); 1590($\bar{\nu}$ as NO);
1372 ($\bar{\nu}$ s NO); 806 (δ C=C_{ar para sub})

m/Z (C₁₀H₁₂N₂O₂): 193.04 (100%) ,194.04 (10%) ,195.04 (1.3 %)

c. 1,2,3-triméthoxy-5-(2-nitovinyl)benzène



Le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,096 mL) de la **nitométhane** et de **3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde** (2 mmol, 392mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à **50°C pendant 54 heures**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt = 310 mg (65%) Tf = 118°C (litt 120 °C)[189]

RMN ¹H (CDCl₃): 3.91 (s, 9H, OCH₃); 6.76(s, 2H_{arom2,6}, OCH₂O); 7.5 (d, 1H, CH);
7.91 (d, 1H, CH);

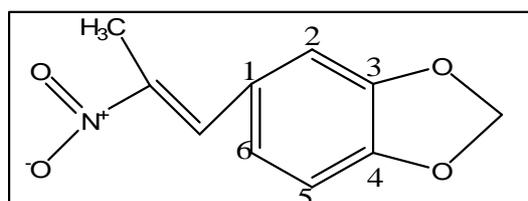
RMN ¹³C (CDCl₃): 56.3 (OCH₃); 106.4 (C_{arom2,6}); 125.3 (C_{arom1}-CH);
136.4(C_{arom1}-CH); 139.3 (CH-NO₂); 141.8(C_{arom3}-OCH₃);
153.7(C_{arom3,5}-OCH₃)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3098($\bar{\nu}$ C=C_{arom}), 2942 ($\bar{\nu}$ CH₃), 1627 (C=C_{arom}), 1578($\bar{\nu}$ as NO),
1450 (δ C=C_{arom}), 1319($\bar{\nu}$ s NO), 1120 (δ OCH₃), 825 (δ C=C_{arom p-sub})

m/Z (C₁₁H₁₃NO₅): 239.08(100%) , 240.08(12.5%) , 241.08(1.1%)

3. A partir du nitroéthane

a. 5-(2-nitroprop-1-enyl)benzo[d][1,3]dioxole



- le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,142 mL) de la **nitroéthane** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à température ambiante pendant 24 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt=232 mg (56%)
- Le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,142 mL) de la nitroéthane et de pipéronal (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à **50°C pendant 54 heures**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt = 406 mg (98%) Tf=89°C Z/E = 72/28

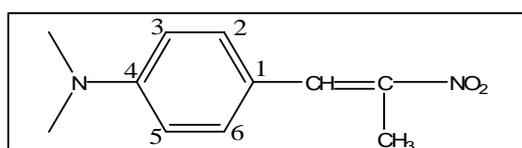
RMN ¹H (CDCl₃): 2.47 (s, 3H, CH₃); 6.05 (s, 2H, OCH₂O); 6.87 (m, H, **H_{arom1}**); 6.96 (m, 2H, **H_{arom5}, H_Z**); 8.03(s, 1H, **H_E**)

RMN ¹³C (CDCl₃): 14.4(CH₃); 102.2(OCH₂O); 108.9(C_{arom2}); 109.6 (C_{arom5}); 126 (C_{arom6}); 126.8 (C_{arom1}); 133.8 (CH=C); 146 (C-NO₂); 148.3 (C_{arom4}); 149.4 (C_{arom3})

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3060 ($\bar{\nu}$ C=C_{arom}), 2920 ($\bar{\nu}$ CH₃), 1730 (C=C_{arom}), 1602 ($\bar{\nu}$ as NO), 1485 (δ C=C_{arom}), 1368($\bar{\nu}$ s NO)

m/Z (C₁₀H₉NO₄): 207.05 (100%), 208.06 (11.1%), 209.06 (1.4%)

b. Synthèse du NN-diméthyl-4-(2-nitroprop-1-enyl)benzenamine)



Le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,142 mL) de la **nitroéthane** et de **p-diméthylaminobenzaldehyde** (2 mmol, 266 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à **50°C pendant 54 heures**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur rouge. Rdt = 309 mg (75%) Tf=95 °C

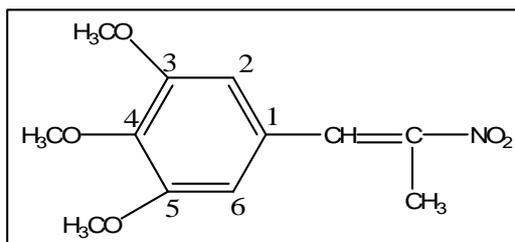
RMN ¹H (CDCl₃): 2.5 (s, 3H, CH₃); 3.02 (s, 6H, N(CH₃)₂); 6.75 (d, J=3, **H_{arom1}**); 7.43 (d, J=3.2, **H_{arom2}**); 8.1(s,1H, **CH**)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 22.4(CH_3); 40 (N-CH_3) ; 111.9 ($\text{C}_{\text{arom}3,5}$) ; 117.25 ($\text{C}_{\text{arom}1}$) ; 125 ($\text{C}_{\text{arom}2,6}$)
 132 (CH=C) ; 140.3 (CH=CN) ; 153 ($=\text{C-CH}_3$); 154.3 ($\text{C}_{\text{arom}4}$)

IR ($\bar{\nu}\text{ cm}^{-1}$): 3200 ($\bar{\nu}\text{ C=C}_{\text{arom}}$), 2910 ($\bar{\nu}\text{ CH}_3$), 1660 (C=C_{arom}), 1594($\bar{\nu}\text{ as NO}$),
 1480 ($\delta\text{C=Carom}$), 1358($\bar{\nu}\text{ s NO}$), 1188 (δOCH_3), 814 ($\delta\text{C=C}_{\text{arom p-sub}}$)

m/z($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$) : 206.11(100 %) ; 207.11(12.1 %) ; 208.11 (1.2 %)

c. Synthèse du 1,2,3-triméthoxy-5-(2-nitroprop-1-enyl)benzene



Le catalyseur **A12-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,142 mL) de la **nitroéthane** et de **3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde** (2 mmol, 392 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à **50°C pendant 54 heures**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt = 375 mg (74%) Tf = 93 °C [**189**]

RMN ^1H (CDCl_3): 2.49 (s, 3H, CH_3); 3.9 (s, 9H, OCH_3); 6.66 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom}2,6}$); 8.04(s, 1H, **CH**)

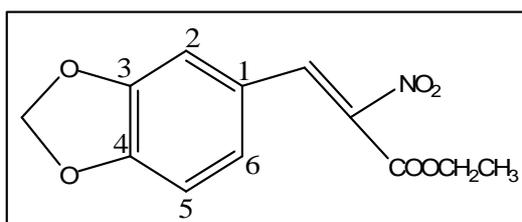
RMN ^{13}C (CDCl_3): 20.2(CH_3); 56.1 (OCH_3); 105.4($\text{C}_{\text{arom}2,6}$) ; 125.4 ($\text{C}_{\text{arom}1}$) ; 129.4 (CH);
 138.8 ($\text{C}_{\text{arom}3}$) ; 143.6 (CH=C) ; 153.2 ($\text{C}_{\text{arom}3,5}$)

IR ($\bar{\nu}\text{ Cm}^{-1}$): 3030($\bar{\nu}\text{ C=C}_{\text{arom}}$), 2938 ($\bar{\nu}\text{ CH}_3$), 1644 (C=C_{arom}), 1578($\bar{\nu}\text{ as NO}$),
 1447 ($\delta\text{C=Carom}$), 1337 ($\bar{\nu}\text{ s NO}$), 1120 (δOCH_3)

m/z ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5$): 253.1(100 %) ; 254.1 (13.3 %) ; 255.1 (1.9 %)

4. A partir de l'éthyl nitro acetate

1. (Z)-éthyl 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-2-nitroacrylate



- Le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,22 mL) de l'**éthylnitroacetate** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à **température ambiante**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt = 80 mg (15%)
- le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,22 mL) de la éthylnitroacetate et de pipéronal (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à 50 °C pendant 54 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt= 180 mg (34%) Tf = 50 °C

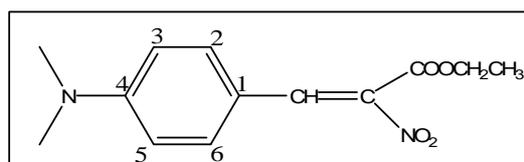
RMN ¹H (CDCl₃): 1.3 (q, 3H, CH₃); 4.3 (q, 2H, OCH₂); 6.09 (s, 2H, OCH₂O); 6.93(d, 1H, H_{arom6}); 7.34 (s, 1H, H_{arom5}); 7.43(d, H, H_{arom2}); 8.83(s, 1H, CH)

RMN ¹³ C (CDCl₃): 14 (CH₃); 63.8 (CH₃CH₂); 102 (OCH₂O); 107 (C_{arom2}); 108.6 (C_{arom5,6}); 129 (C_{arom1}); 132 (=CNO₂); 148 (C_{arom4}); 154.3 (C_{arom3}); 164.5 (C=O)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹):3050 ($\bar{\nu}$ C=C_{arom}), 2998 ($\bar{\nu}$ CH₃), 1750 (COOCH₂CH₃), 1676(C=C_{arom}), 1600 ($\bar{\nu}$ as NO), 1445 (δ C=Carom), 1356 ($\bar{\nu}$ s NO), 1116 (δ OCH₃)

m/Z (C₁₂H₁₁NO₆): 265.06 (100%) ,266.06 (13.7%) ,267.06 (1.3%)

b. Synthèse de l'éthyl 3-(4-(diméthylamino)phène)-2-nitroacrylate



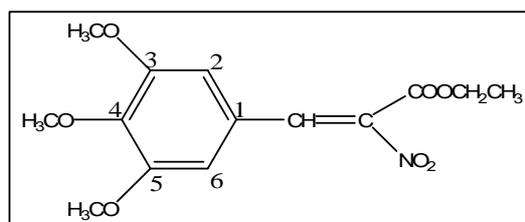
Le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,22 mL) de **la éthyl nitroacétate** et de **p-diméthylaminobenzaldéhyde** (2 mmol, 266 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à 50 °C pendant 54 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt= 528 mg (100%) Tf= 65 °C

RMN ¹H (CDCl₃): 1.38 (q, 3H, CH₃); 3.04 (s, 2H, OCH₃); 6.68 (s, 2H, H_{arom1}); 7.71 (s, 2H, H_{arom2}); 8.73 (s, 1H, CH)

RMN ¹³ C (CDCl₃):13.9 (OCH₂CH₃), 40 (NCH₃), 63.6 (OCH₂CH₃), 111 (C_{arom3,5}), 125 (CH=C), 132 (C_{arom1}), 154 (C_{arom4}),168 (C=O)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3030 ($\bar{\nu}$ C=C_{arom}), 2900 ($\bar{\nu}$ CH₃), 1750 (COOCH₂CH₃), 1660 (C=C_{arom}),
 1590 ($\bar{\nu}$ as NO), 1430 (δ C=Carom), 1368 ($\bar{\nu}$ s NO), 1065 (δ OCH₃)
 m/z (C₁₃H₁₆N₂O₄): 264.11(100%); 265.11 (14.8 %); 266.12 (1.8 %)

c. Synthèse de l'éthyl 2-nitro-3-(3,4,5-triméthoxyphényl)acrylate



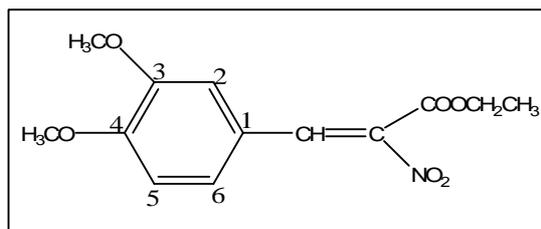
Le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,22 mL) de la **éthyl nitro acétate** et de **3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde** (2 mmol, 392 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à 50 °C pendant 54 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt= 530 mg (85%), Tf= 69 °C

RMN ¹H (CDCl₃): 1.63 (s, 3H, CH₃); 3.94 (s, 9H, OCH₃); 4.8 (s, 2H, CH₂); 7.13 (s, 2H, H_{arom2,6}); 8.13(s, 1H, CH)

RMN ¹³ C (CDCl₃): 14 (OCH₂CH₃), 56.4 (OCH₃), 61 (OCH₂CH₃), 106 (C_{arom3,5}),
 117 (CH=C), 124(C_{arom1}), 132 (C_{arom2,6}), 144(C-NO₂), 153(C_{arom4});
 165 (C=O)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3060($\bar{\nu}$ C=C_{arom}), 2940($\bar{\nu}$ CH₃), 1730 (COOCH₂CH₃), 1680(C=C_{arom}),
 1585 ($\bar{\nu}$ as NO), 1460 (δ C=Carom), 1330 ($\bar{\nu}$ s NO), 1035 (δ OCH₃)
 m/z(C₁₄H₁₇NO₇): 311.1 (100 %); 312.1 (15.8 %); 312.1(1.5 %)

d. L'éthyl 3-(3,4-diméthoxyphényl)-2-nitroacrylate



Le catalyseur **Al2-pyP** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 0,22 mL) de la **éthyl nito acétate** et de **3,4-diméthoxybenzaldéhyde** (2 mmol, 332 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à 50 °C pendant 54 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt= 478 mg (85%) Tf = 58 °C

RMN ¹H (CDCl₃): 1.3 (q, 3H, CH₃); 3.94 (t, 6H, OCH₃); 4.23 (t, 2H, OCH₂); 6.9 (d, 1H, H_{arom6}); 6.98 (d, 1H, H_{arom5}); 7.5 (d, 1H, H_{arom3}); 8.13(s, 1H, CH)

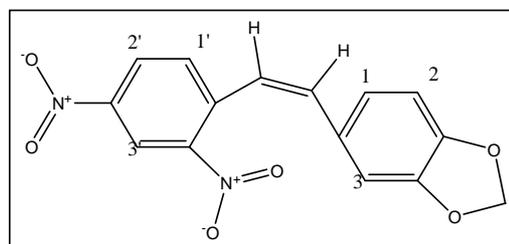
RMN ¹³ C (CDCl₃):14.3 (CH₃); 56 (CH₃O); 62.5 (CH₃CH₂O); 110.5 (C_{arom2}); 114.5 (C_{arom5}); 118 (CH); 124.7 (C_{arom1});132 (=CNO₂); 149.8 (C_{arom3,4}); 165 (C=O)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3030 ($\bar{\nu}$ C=C_{arom}), 2980 ($\bar{\nu}$ CH₃), 1730 (COOCH₂CH₃), 1680 (C=C_{arom}), 1580 ($\bar{\nu}$ as NO), 1420 (δ C=C_{arom}), 1360 ($\bar{\nu}$ s NO), 1095 (δ OCH₃)

m/z(C₁₃H₁₅NO₆): 281.09 (100 %); 282.09 (14.7 %); 283.09 (1.3%)

5. A partir du 2,4-dinitrotoluène

a. (Z)-5-(2,4-dinitrostyryl)benzo[d][1,3]dioxole

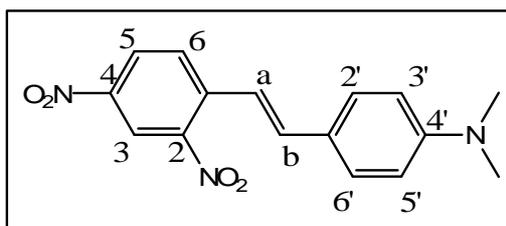


Le catalyseur **Al2-pyPn** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 364 g) du **2,4-dinitrotoluène** et de pipéronal (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à 50 °C pendant 54 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt= 230 mg (37%), Tf =98°C

RMN ¹H (CDCl₃): 6.08 (s, 2H, OCH₂O); 6.93(d, 1H, H_{arom1}); 7.27 (m, 1H, H_{arom2}); 7.42 (d, H, H_{arom3}); 7.63(m,2H, H_{arom1'}, CH); 8.32 (m,1H, H_{arom2'}); 8.77 (s,1H, H_{arom3'})

m/Z (C₁₅H₁₀N₂O₆): 314.05 (100%); 315.06 (16.6%); 316.06 (2.5%)

b. (E)-4-(2,4-dinitrostyryl)-N,N-diméthylbenzenamine



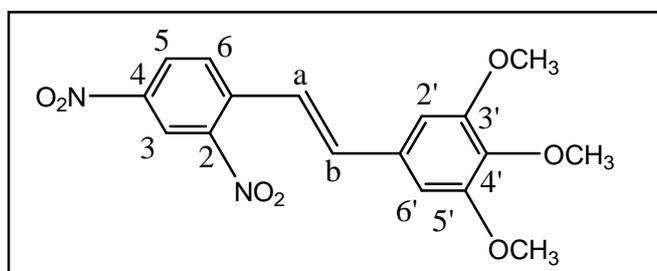
Le catalyseur **Al2-pyPn** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 364 g) du **2,4-dinitrotoluène** et du **p-diméthylaminobenzaldéhyde** (2 mmol, 266 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à 50 °C pendant 54 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur rouge. Rdt = 350 mg (56%), Tf = 105 °C

RMN ¹H (CDCl₃): 2.74 (s, 6H, CH₃); 6.1 (s, 2H, OCH₂O); 7.26 (s, 3H, H_{arom2',6'}, CH_a);
7.60 (m, 2H, H_{arom6}, CH_b); 8.34 (m, 2H, H_{arom2'}); 8.83 (s, 1H, H_{arom3})

RMN ¹³ C (CDCl₃): 40 (CH₃); 117 (C_{arom3',5'}); 120 (C_{arom3}); 124.5 (C_{arom1'});
127.2 (C_{arom2',6'}, C_a et C_b); 129 (C_{arom5,6}); 134.3 (C_{arom1}); 146 (C_{arom2});
149 (C_{arom4,4'})

m/Z (C₁₆H₁₅N₃O₄): 313.11 (100%); 314.11 (17.6%); 315.11 (2.4%); 316.110 (1.1%)

c. (E)-5-(2,4-dinitrostyryl)-1,2,3-triméthoxybenzene



Le catalyseur **Al2-pyPn** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 364 g) du **2,4-dinitrotoluène** et du **3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde** (2 mmol, 392 mg) dissout dans du dichlorométhane (2 mL). Le tout est placé dans une ampoule scellée à 50 °C pendant 54 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×20 mL). Il est de couleur jaune. Rdt = 470 mg (65%) Tf = 66 °C

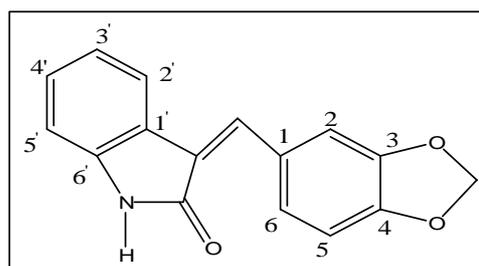
RMN ¹H (CDCl₃): 6.08 (s, 2H, OCH₂O); 6.85 (s, 3H, H_{bZ}, H_{arom2',6'}); 6.99 (d, 1H, H_{bE});
7.14 (s, H, H_{aZ}); 7.63 (m, 2H, H_{aE}, H_{arom6}); 8.32 (m, 1H, H_{arom5});
8.8 (s, 1H, H_{arom3})

RMN ¹³ C (CDCl₃): 56 (OCH₃); 105 (C_{arom2',6'}); 120 (C_{arom3}); 129 (C_a, C_b); 134 (C_{arom1'});
137 (C_{arom1}); 143 (C_{arom2}); 153.5 (C_{arom3',5'})

m/Z (C₁₇H₁₆N₂O₇): 360.10 (100%); 361.10 (18.8%); 362.10 (3.2%); 316.1.10

7. A partir de l'oxindole

a. 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)indolin-2-one



1 g du catalyseur Al₂-pyP est ajouté à un mélange de 2 × 10⁻³ mol de l'oxindole (530mg) et 2 × 10⁻³ mol du pipéronal (300 mg) solubilisés dans 3 mL du dichlorométhane. Le solvant est évaporé à sec et le solide est irradié pendant 15 mn sous 170 Watts. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt= 451 mg (85%) Tf = 209 °C (litt 210 °C)[190]

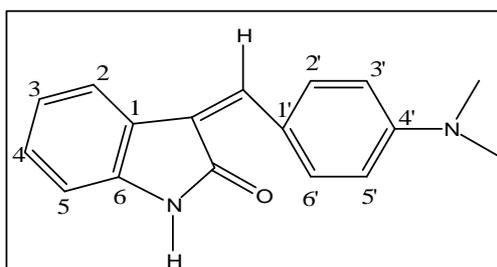
RMN ¹H (CDCl₃): 6.09 (s, 2H, OCH₂O); 6.87 (d, 1H, H_{arom6}); 6.92 (m, H, H_{arom5}); 7.02 (m, H, H_{arom5'}); 7.13(1H, m, H_{arom3'}), 7.24 (m, H, H_{arom4'}), 7.34 (m, H, H_{arom2}), 7.72 (s, H, CH=C), 10.4 (s, H, NH).

RMN ¹³ C (CDCl₃):101.7(OCH₂O); 108(C_{arom2}); 109.5(C_{arom5}); 112(C_{arom6}); 118.6(C_{arom5'});121.5(C_{arom1'});122.7(C_{arom2'});124.7(C=C);128.4(C_{arom4',1});129.5 (C_{arom4}); 137.9 (CH); 144 (C_{arom6'}) 147.4(C_{arom4}); 148.8 (C_{arom3}); 171.2 (C=O)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3070-2790($\bar{\nu}$ Carom-H); 1707 ($\bar{\nu}$ C=O); 1686 ($\bar{\nu}$ C=C); 1450 ($\bar{\nu}$ C=C_{arom})

m/Z (C₁₆H₁₁NO₃): 265.07(100%), 266.08 (17.5%), 267.08 (2.1%)

b. (Z)-3-(4-diméthylamino)benzylidène)indolin- 2-one



1 g du catalyseur Al2-pyP est ajouté à un mélange de 2×10^{-3} mol de l'oxindole (530mg) et 2×10^{-3} mol du **p-diméthylaminobenzaldéhyde** (298 mg) solubilisés dans 3 mL du dichlorométhane. Le solvant est évaporé à sec et le solide est irradié **pendant 15 mn sous 170 Watts**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaunâtre. Rdt = 434 mg (82%) (Z/E=74 /26) Tf = 86 °C [112]

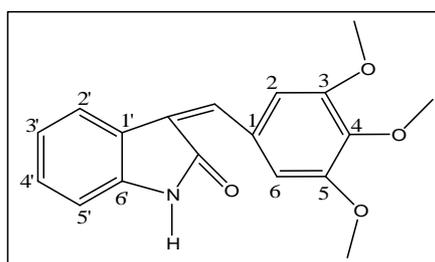
RMN ^1H (CDCl_3): 3.08(s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4'); 6.73 (d, $J=7$ Hz, $\text{H}_{3'}, \text{H}_{5'}$); 6.84 (d, $J= 8.83$, $\text{H}_{\text{arom}5}$); 7.15(d, $J=1.07, \text{H}_{\text{arom}3}$); 7.21(s, H_Z , H-vinyl), 7.76 (s, H_E , H-vinyl), 8.4 (d, $J=9$ Hz, $\text{H}_{\text{arom}2}$), 10.5(s, 1H, NH)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 40.2 (NCH_3); 111($\text{C}_{\text{arom}3', 4'}$); 118 ($\text{C}_{\text{arom}5}$); 121.2($\text{C}=\text{CH}$); 123 ($\text{C}_{\text{arom}3}$); 127 ($\text{C}_{\text{arom}2}$); 128.7($\text{C}_{\text{arom}2', 6'}$); 132.2($\text{C}_{\text{arom}4}$); 135(CH); 139 ($\text{C}_{\text{arom}6}$); 148.8($\text{C}_{\text{arom}4'}$); 170.6 ($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$): 3160 ($\bar{\nu}$ N-H), 3012 ($\bar{\nu}$ CH_{arom}), 2916 ($\bar{\nu}$ CH_3), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1613 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1460 ($\delta\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 816 ($\delta\text{C}=\text{C}_{\text{arom p-sub}}$)

m/Z ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$): 264.13(100%), 265.13 (18.6%), 266.13 (1.9%)

c. (Z)-3-(2,3,4-triméthoxybenzylidène)indolin-2-one



1 g du catalyseur Al2-pyP est ajouté à un mélange de 2×10^{-3} mol de l'oxindole (530mg) et 2×10^{-3} mol du **3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde** (392 mg) solubilisés dans 3 mL du dichlorométhane. Le solvant est évaporé à sec et le solide est irradié **pendant 15 mn sous 170 Watts**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt=580 mg (93%), Tf = 56 °C

RMN ^1H (CDCl_3): 3.9 (s, 3H, OCH_3); 4 (s, 6H, OCH_3); 6.87 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}2,6}$);
6.94 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom}5}$); 7.17 (1H, m, $\text{H}_{\text{arom}3}$), **7.29** (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom}4}$, **CH**),
7.84 (s, H, $\text{H}_{\text{arom}2}$)

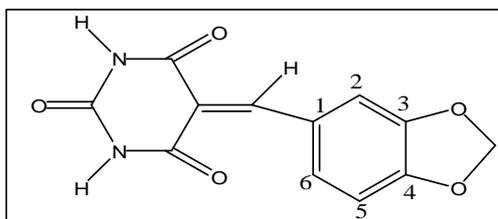
RMN ^{13}C (CDCl_3): 56.3 (OCH_3); 107 ($\text{C}_{\text{arom}2,6}$); 118.9 ($\text{C}_{\text{arom}5}$); 121.8 ($\text{C}=\text{CH}$); 123.7
($\text{C}_{\text{arom}1}$); 125.5 ($\text{C}_{\text{arom}3}$); 129.5 ($\text{C}_{\text{arom}4}$); 131 ($\text{C}_{\text{arom}1}$); (137.5 ($\text{C}_{\text{arom}4}$);
139.1 ($=\text{CH}$); 141.5 ($\text{C}_{\text{arom}6}$); 153 ($\text{C}_{\text{arom}3,5}$); 169.8 ($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3175 ($\bar{\nu}$ N-H); 3070-2850 ($\bar{\nu}$ $\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$); 1720 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$); 1688 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}$);
1465 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$)

m/Z ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4$): 311.12(100%), 312.12 (19.8%), 313.12 (2.7%)

8. A partir de l'acide barbiturique

(Z)-5-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione



1 g du catalyseur $\text{Al}_2\text{-pyP}$ est ajouté à un mélange de 2×10^{-3} mol de l'acide barbiturique (520 mg) et 2×10^{-3} mol du pipéronal (300 mg) solubilisés dans 3 mL du dichlorométhane. Le solvant est évaporé à sec et le solide est irradié pendant 15 mn sous 170 Watts. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt= 417 mg (80%), Tf= 265°C (lit 265°C)[107]

RMN ^1H (CDCl_3): 6.2 (s, 2H, OCH_2O); 7.1 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom}6}$, $\text{J}=8$ Hz);
7.8 (dd, 1H, $\text{H}_{\text{arom}5}$, $\text{J}_{\text{HH}}=8$); 8.3(m, 2H, $1\text{H}_{\text{arom}2}+1\text{CH}=\text{)$; 11.2 (s, H, **NH**);
11.35 (s, H, **NH**)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 102.4 (OCH_2O); 106 ($\text{C}_{\text{arom}2}$); 108 ($\text{C}_{\text{arom}5}$); 112 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 116 ($\text{C}_{\text{arom}6}$)
127 ($\text{arom}1$); 147 ($\text{arom}4$); 148.3 ($\text{arom}3$); 150 ($=\text{C}-\text{H}$); 151.7($\text{HNC}=\text{O}$);
162 ($\text{C}=\text{O}$)

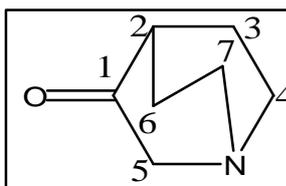
IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3200 ($\bar{\nu}$ NH), 3090 ($\bar{\nu}$ C_{arom}), 1730 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$), 1665 (NHCONH)

UV (EtOH) λ_{max} (log ϵ) : 254 (4), 386(3.9)

m/Z ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$): 260 (100%), 261.05 (133%), 262.05 (1.8%)

9. A partir de la 3-quinuclidinone

- Extraction de la 3-quinuclidinone

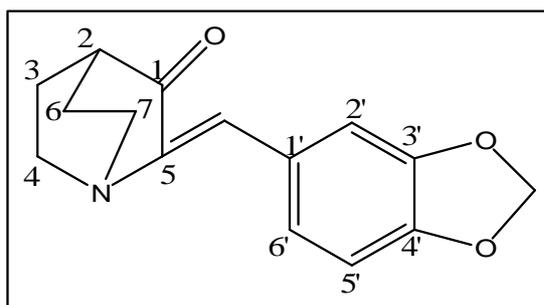


8.66 mmol de la 3-quinuclidinone hydrochloride (1.4 g) solubilisés dans l'eau sont neutralisés par NaOH en pelletes ; 20 mL de dichloromethane est ajouté et le mélange est agité. Après séparation des phases, le dichlorométhane est évaporé. Le produit est une poudre blanche. Tf=164°C

RMN ^1H (CDCl_3): 2 (t, 4H, CH_2 (3,5)); 2.45 (s, 1H, CH); 2.9 (t, 4H, CH_2 (4,7)); 3.29 (s, 2H, CH_2 (5));

RMN ^{13}C (CDCl_3) :25.6 ($\text{C}_{3,6}$) ; 39.6 (C_2) ; 46.9 ($\text{C}_{4,7}$) ; 62.78 (C_5) ; 217 ($\text{C}=\text{O}$) ;

- Synthèse de la (Z)-2-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)quinuclidin-3-one



1 g du catalyseur Al2-pyP est ajouté à un mélange de 2×10^{-3} mol de la **3-quinuclidinone** (250 mg) et 2×10^{-3} mol du **pipéronal** (300 mg) solubilisés dans 3 mL du dichlorométhane. Le solvant est évaporé à sec et le solide est irradié **pendant 15 mn sous 170 Watts**. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2x15 mL). C'est un solide jaune. Rdt= 206 mg(40 %) Tf =132°C (lit 134°C)**[191]**

RMN ^1H (CDCl_3): 2.05 (m, 4H, CH_2); 2.6 (m, H, H_2); 2.97 (m, 2H, CH_2); 3.12 (m, 2H, CH_2); 6 (s, 2H, OCH_2O); 6.8 (d, H, $\text{H}_{\text{arom}6'}$), 6.9 (s, H, $\text{H}_{\text{arom}5'}$), 7.3 (m, H, $\text{H}_{\text{arom}2'}$); 8.05 (s, H, =CH)

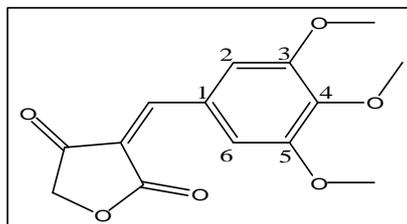
RMN ^{13}C (CDCl_3): 29.9 ($\text{C}_{3, 6}$); 40.4 (C_2); 47.8 ($\text{C}_{4, 7}$); 101. (OCH_2O); 108.5 ($\text{C}_{\text{arom}2'}$); 111.5 (CH, $\text{C}_{\text{arom}5'}$); 125.4 ($\text{C}_{\text{arom}6'}$); 128.5 ($\text{C}_{\text{arom}1'}$); 135.9 (C_5); 147.9 ($\text{C}_{\text{arom}4'}$); 149 ($\text{C}_{\text{arom}3'}$); 206.4 ($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3640 (N-H); 3070 (CH_{arom}); 2950 (CH_2); 1735 ($\text{C}=\text{O}$); 1446 ($\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$); 1250 (C-N)

m/Z (C₁₅H₁₅NO₃) : 257.11 (100%), 258.11 (16.5%), 259.11 (2%)

10. A partir de l'acide tétronique

3-(3,4,5-triméthoxybenzylidène)furan-2,4(3H,5H)-dione



1 g du catalyseur Al₂-pyP est ajouté à un mélange de 2×10^{-3} mol de l'acide tétronique (200 mg) et 2×10^{-3} mol du **3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde** (392 mg) solubilisés dans 3 mL du dichlorométhane. Le solvant est évaporé à sec et le solide est laissé à température ambiante pendant 48 heures. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt= 556 mg (100%) (Z/E=86/14) Tf= 188 °C (lit 187 °C)[108]

RMN ¹H (CDCl₃): 3.77 (2s, 9H, CH₃); 4.58 (Z isomer) et 4.7 (E isomer) (2s, 2H, CH₂);
7.9(s, 1H, CH=); 7.99(s, 2H, H_{arom2,6})

RMN ¹³ C (CDCl₃): 56.4 (OCH₃); 71.6(CH₂); 112 (C_{arom2,6}); 128 (C_{arom1});
145 (CH);152 (C_{arom3,5}); 172 (CO); 194 (CO)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3093 ($\bar{\nu}$ C=C_{arom}); 3000-2845 ($\bar{\nu}$ CH₃-CH₂); 1772 ($\bar{\nu}$ C=O);
1600 ($\bar{\nu}$ C=C_{arom}); 1495 (δ C=C); 1150 (COC)

m/Z (C₁₄H₁₄O₆) : 278.08(100%), 279.08 (15.4%), 280.08 (1.2%)

UV (EtOH): λ_{\max} (log ω) 390 (3.8), 254 (3.5), 230 (3.7)

11. Synthèse du jasmaldéhyde (ou α -pentylcinnamaldéhyde)

1 g du catalyseur Al₂-pyP est ajouté à un mélange de 2×10^{-3} mol de l'heptanal (0.28 mL) et du benzaldéhyde a différents rapports molaires solubilisés dans 3 mL du dichlorométhane. Le solvant est évaporé à sec et le solide est irradié sous 170 watts pendant 15 mn. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un liquide marron. L'analyse du produit a été suivi par chromatographie phase gazeuse [110,192]. Les résultats obtenus sont :

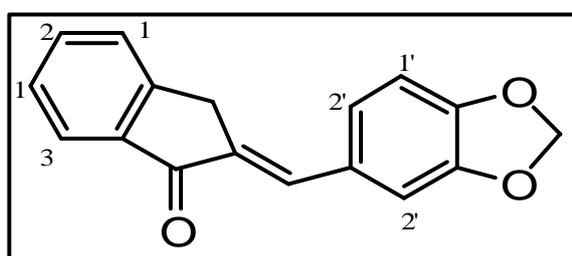
Rapport Benzaldéhyde / heptanal	conversion	Sélectivité	
		Jasmaldéhyde	2pentyl-non-2-enal
5	100	70	30
8		90.2	9.8
10		90	10

IV.3 Condensation acido-basique avec l'alumine greffée avec

l'acide 2-pyridyléthylphosphonique+NH₃ : Al₂-pyP (Matériau C)

1. Synthèse du 2-((benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)méthylène)-2,3-dihydroindén-1-one

Le catalyseur Al₂-pyPn (1 g) est ajouté à un mélange du **1-indanone** (2×10^{-3} mol, 243 mg) et du **pipéronal** (2×10^{-3} mol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé à sec et le solide est irradié pendant 15 mn sous 170 Watts. Le produit de condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). Il est de couleur jaune. Rdt = 528 mg (100%) Tf = 175 °C



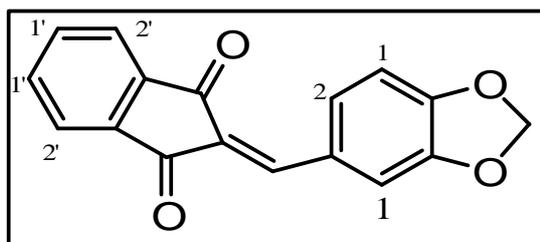
RMN ¹H (CDCl₃): 4.01(2H,s,CH₂); 6.05(2H,s , OCH₂O); 6.92 (1H, d, ³J_{HH}=9Hz, H_{arom1'});
7.21 (2H,m,H_{arom2'}), 7.42(2H,m, H_{arom1}); 7.58 (1H,m,H_{arom2});
7.59 (1H,s , CH); 7.9 (1H,d, H_{arom4})

RMN ¹³C (CDCl₃): 32.48(CH₂); 101.65 (OCH₂O); 108.89; 109.53; 123.15; 124.36; 126.13;
127.02; 129.78; 132.77; 133.93; 134.46; 138.16 (CH); 148.32; 149.06; 149.43;
194.31 (C=O)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3074-2790 ($\bar{\nu}$ Carom-H); 1700 ($\bar{\nu}$ C=O); 1600 ($\bar{\nu}$ C=C)

2. Synthèse du 2-((benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)méthylène)-2H-indène-1,3-dione

Le catalyseur Al₂-pyPn (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 292 mg) de la **1,3-indanone** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 15 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt = 550 mg (99%) Tf= 200°C



RMN ^1H (CDCl_3): 6.05(2H, s, OCH_2O); 6.92 (1H, d, $^3J_{\text{HH}}=9\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom}2}$);

7.8 (4H, m, $\text{H}_{\text{arom}1-1'}$); 7.98 (2H, m, $\text{H}_{\text{arom}2'}$); 8.52 (1H, s, CH)

RMN (CDCl_3) : 102.17 (OCH_2O); 108.64; 112.86; 123.15; 123.18; 126.84; 128.15; 129.78;

133.00; 134.98; 135.18; 139.96; 142.43; 147.03; 148.24; 152.53 (CH);

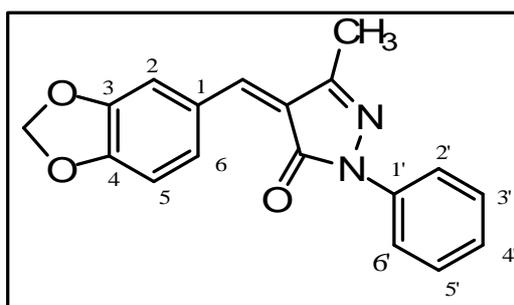
190.69($\text{C}=\text{O}$)

IR ($\bar{\nu}$ Cm^{-1}): 3083-2916 ($\bar{\nu}$ Carom-H); 1680 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{O}$); 1580 ($\bar{\nu}$ $\text{C}=\text{C}$)

m/Z ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4$): 278.06 (100%), 279.06 (18.7%), 280.06 (2.4%)

3. Synthèse du 4-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)-3-méthyl-1-phényl-1H-pyrazol-5(4H)-one

Le catalyseur **Al2-pyPn** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 348mg) du **1-phényl-3-éthyl-5-pyrazolone** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (5mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 15 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait avec 2×15 mL d'acétate d'éthyle. Le solvant est évaporé. Le produit est un solide rouge. Rdt= 580 mg (Z/E= 89/11) Tf=178°C (litt 178°C)



RMN ^1H (CDCl_3): 2.3 (Z isomer) 2.85 (E isomer) (2 s, 3H, CH_3); 6.07 (s, 2H, OCH_2O); 6.9

(1H, m, $\text{H}_{\text{arom}1}$); 7.20 (1H, m, $\text{H}_{\text{arom}2}$); 7.4 (1H, m, $\text{H}_{\text{arom}2'}$); 7.75 (1H, m,

CH); 7.96 (2H, m, $\text{H}_{\text{arom}3'}$), 8.05 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 8.8 (s, 1H, H_{arom})

RMN ^{13}C (CDCl_3): 30.2 (CH_3); 102.3 (OCH_2O); 108.5 ($\text{C}_{\text{arom}2}$); 112.8 ($\text{C}_{\text{arom}5}$);

118.9 ($\text{C}_{\text{arom}6}$); 125.1 ($\text{C}_{\text{arom}4'}$); 127 ($=\text{C}$); 128.8 ($\text{C}_{\text{arom}1}$); 131.9 ($\text{C}_{\text{arom}3',5'}$);

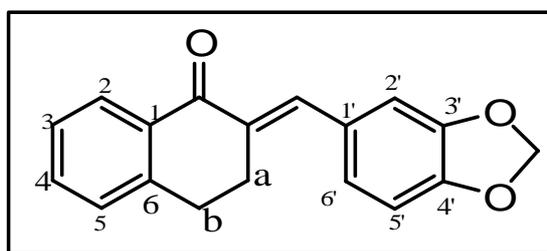
138 ($\text{C}_{\text{arom}1'}$); 143 ($\text{C}_{\text{arom}1}-\text{C}=\text{C}$); 147 ($\text{C}=\text{N}$); 151 ($\text{C}_{\text{arom}3,4}$);

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3060 ($\bar{\nu}$ CH_{arom}); 2950 ($\bar{\nu}$ CH₃); 1680 ($\bar{\nu}$ C=O); 1610 ($\bar{\nu}$ C=C);
1360 ($\bar{\nu}$ C-N); 1030 (δ C-N)

m/Z (C₁₈H₁₄N₂O₃): 306.32 (100%), 307.10 (20.3%), 308.11 (1.8%)

4. Synthèse du (E)-2-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylméthylène)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one

Le catalyseur **Al2-pyPn** (1 g) est ajouté à un mélange de (2 mmol, 292 mg) de **α -tetralone** et de **pipéronal** (2 mmol, 300 mg) dissout dans du dichlorométhane (3 mL). Le solvant est évaporé et le solide est irradié pendant 15 mn sous 170 W. Le produit de la condensation est extrait à l'acétonitrile (2×15 mL). C'est un solide jaune. Rdt= 280 mg (50%) Tf = 75 °C



RMN ¹H (CDCl₃): 2.19 (m, 4H, CH₂); 6.1 (2H, m, OCH₂O); 6.9(m, 1H, H_{arom6'}); 7.3 (m, 2H, H_{arom2',5'}); 7.32 (m, 2H; H_{arom5}); 7.41(m, 2H; H_{arom3}); 7.7(s, H, CH); 8 (m, 2H, H_{arom2,4})

RMN ¹³C (CDCl₃): 26.8 (CH_{2 a}); 39.3 (CH_{2b}); 101.7 (OCH₂O); 106.8 (C_{arom2'}); 108.7 (C_{arom5'}); 110.5 (C_{arom6'}); 124.8 (C_{arom3}); 127 (C_{arom5,1'}); 128.5 (C_{arom2}); 129.5 (C_{arom1}); 133.6 (C_{arom4}); 137 (C=CH); 138.3 (CH); 144 (C_{arom6}); 148.7 (C_{arom3'-4'}); 188 (C=O)

IR ($\bar{\nu}$ Cm⁻¹): 3060 ($\bar{\nu}$ C_{arom}); 2897 ($\bar{\nu}$ CH₂); 1680 ($\bar{\nu}$ C=O); 1600 ($\bar{\nu}$ C=C);
1230 ($\bar{\nu}$ C-O-C)

Tableau -17-: Tableau récapitulatif et comparatif des différentes condensations

Réactif	Montmorillonite	silice	alumine	AlumineKF	Al4-pyP	Al2-pyP	Al2-pyPn
Acide tétronique/pipéronal	75 (56/44)	55 (67/33)	15 (75/25)	0	75 (80/20)		
Acide tétronique/3,4,5TMB	65 (70/30)					100 (86/14)	
N,N'-diacéthylglycine / pipéronal					84		
1-phényl-3-éthyl-5-pyrazolone/pipéronal				85 (70/30)	90% (80 / 20)	90% (89 / 11)	
acide de Meldrum/pipéronal				95		45	
acide barbiturique /pipéronal	85					80	
3-quinuclidinone/ pipéronal			40			45	
1-indanone/pipéronal					85	89	100
1,3-indanone/pipéronal					89		99
2- coumarone/ pipéronal					92		
3- coumarone / pipéronal					88		
α -tetralone /pipéronal					30		50
4-chromanone / pipéronal	61						
Nitrométhane/pipéronal						88(53)	88
Nitrométhane/p-DMAB						100	
Nitrométhane/3,4,5TMB						65	
Nitroéthane/ pipéronal						98(56)	
Nitroéthane/p-DMAB						75	
Nitroéthane/3,4,5TMB						74	
l'éthyl nitro acetate/ pipéronal						34(15)	
l'éthyl nitro acetate/p-DMAB						100	
l'éthyl nitro acetate/ 3,4,5TMB						85	
l'éthyl nitro acetate/ 3,4-DMB						85	
2,4-dinitrotoluène/ pipéronal							37
2,4-dinitrotoluène/ p-DMAB							56
2,4-dinitrotoluène/ 3,4,5TMB							65
Oxindole/ pipéronal						85	
Oxindole/ p-DMAB						82	
Oxindole/ 3,4,5TMB						93	
acide barbiturique/pipéronal						80	
Rhodamine/pipéronal					80		
3-quinuclidinone /pipéronal						40	
jasmaldéhyde						90	

Chapitre V Application à l'extraction liquide-liquide

V. I Extraction du Zn (II) et Cu (II)

L'extraction du Zn (II) et du Cu(II) a été suivie par spectroscopie d'absorption atomique en utilisant l'acide dodécylhydroxydiphosphonique (DHDPA). Les tests de solubilité de cet acide dans quelques solvants sont résumés dans le tableau-18-.

Tableau -18- : Test de solubilité de l'acide D.H.D.P.

Solvant	Eau	CCl ₄	CHCl ₃	C ₆ H ₆	C ₇ H ₁₆
Solubilité	Insoluble	Soluble	Soluble	Insoluble	Soluble

L'heptane dans le cas des esters phosphoniques a été le plus souvent utilisé dans l'extraction liquide-liquide [193]. Aussi, les différents tests de solubilité effectués, nous ont permis de constater que l'heptane solubilise notre acide sans présenter de trouble ou d'émulsion. Les effets de ce solvant sur l'acidité de la phase aqueuse après extraction ($V_{aq}/V_{org}=3$; $C_{aq}=2\text{mM}$) montrent une variation faible de pH avant et après extraction.

V. I. 1 Cinétique d'extraction

Le temps d'équilibre a été trouvé 30 mn (20%) pour Zn^{2+} et 10 mn (40%) pour Cu^{2+} . Ainsi, le zinc présente une résistance au transfert de masse plus importante que le cuivre [194].

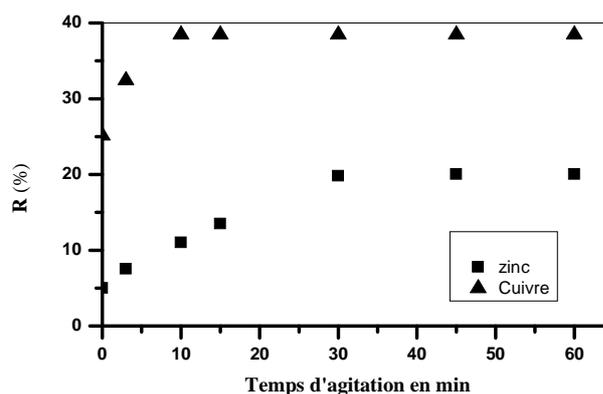


Figure -26-: Etude cinétique du zinc et du cuivre. $[\text{DHDPA}] = 6.1 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, $Q=1$, $A/O = 3$, $T=20^\circ\text{C}$.

V. I. 2 Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction en milieu neutre

L'extraction du Cu(II) et Zn(II) a été accomplie en milieu neutre à pH=6.4 et 6.8 respectivement. La figure (27) montre que les rendements d'extraction atteignent 53% et 56% pour Cu(II) et Zn(II) respectivement avec des concentrations en extractant allant de 6.1 à 30 mM.

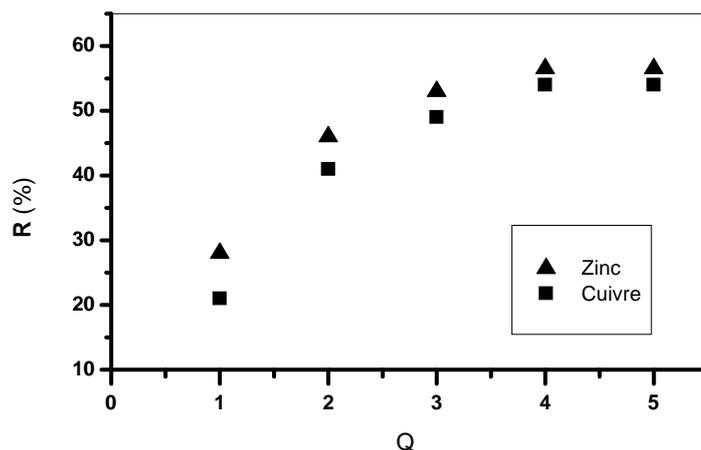


Figure -27-: Effet du rapport molaire sur le rendement
 $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

Le zinc (II) et cuivre (II) possèdent une structure octaédrique en phase aqueuse; leur extraction donne des complexes d'une structure tétraédrique dans les solvants organique [195].

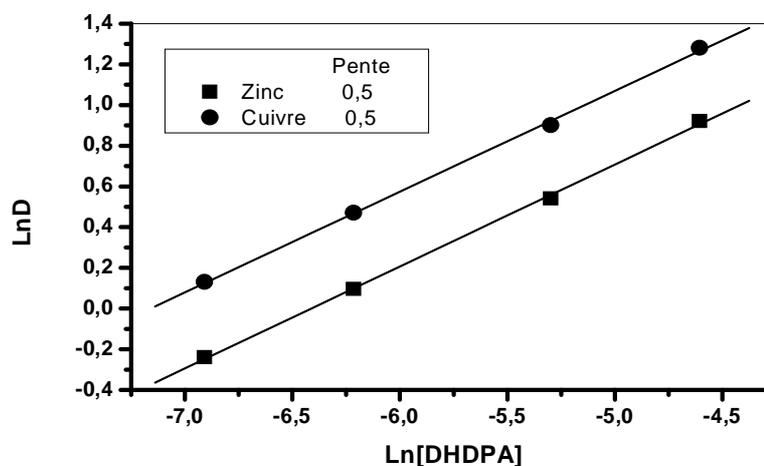


Figure -28-: Effet de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution
 $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T= 20 °C

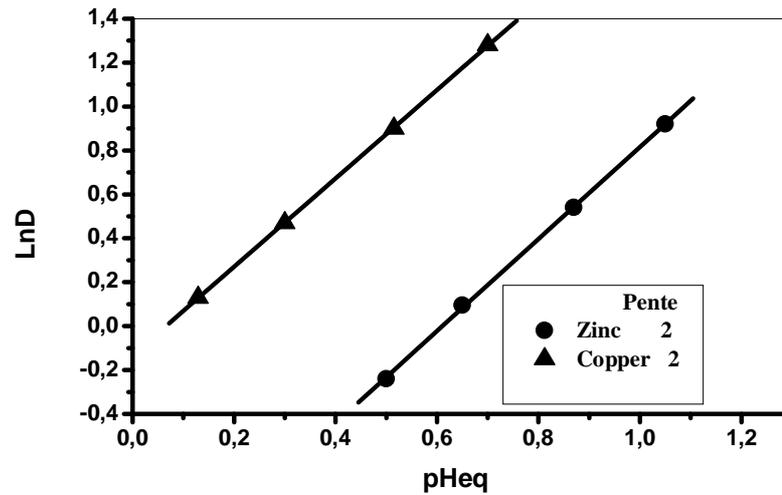
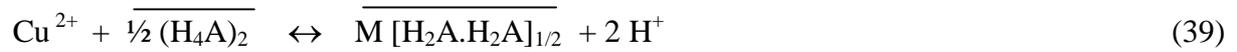
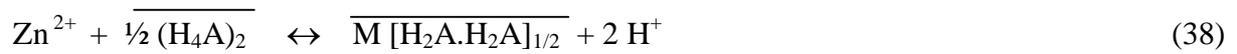


Figure -29-: Effet du pH d'équilibre le coefficient de distribution
 $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T = 20°C.

Les coefficients stoechiométriques obtenus à partir des graphes Log E vs. Log [DHDPA] et Log E vs. pH (Figures 28 et 29) nous permettent de proposer les équations suivantes:



V. I. 3 Influence de la force ionique sur l'extraction

L'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction (figure 30) a été étudiée en ajoutant de l'acétate de sodium à des concentrations de 0.014 M (10 mg), 0.11 M (80 mg) et 1 M (738 mg). Le rendement optimal d'extraction a été obtenu après l'addition de 10 mg d'acétate de sodium. A cette quantité, l'extraction du Cu(II) et Zn(II) entre en compétition avec le sodium et le complexe formé en phase organique est $\text{NaH}_3\text{A.H}_4\text{A}$ [194].

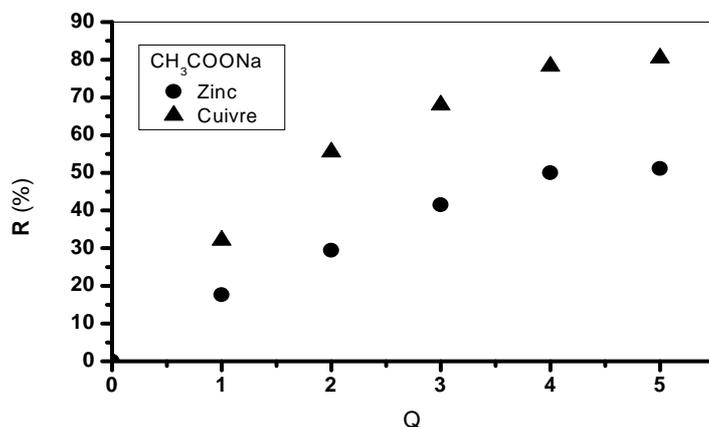


Figure -30-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction après ajout de 10 mg d'acétate de sodium. $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

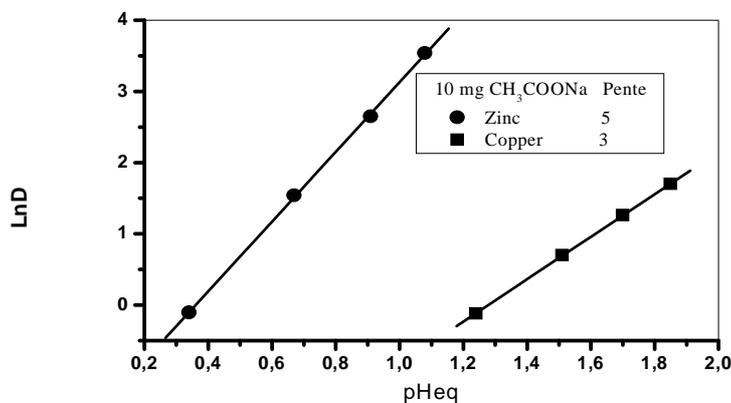


Figure -31-: Effet du pH d'équilibre sur le coefficient d'extraction après ajout de 10 mg d'acétate de sodium. $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

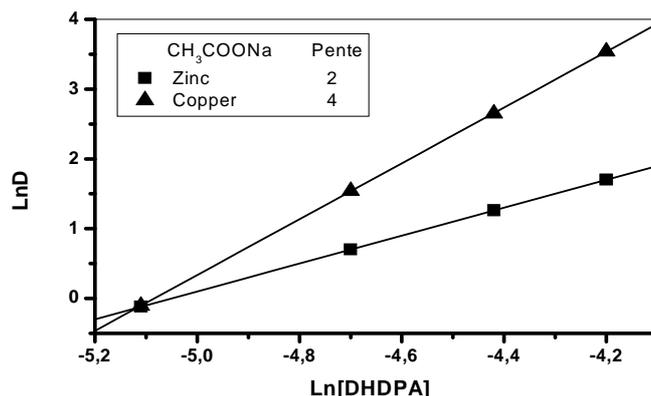
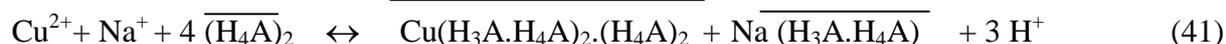


Figure -32-: Effet de l'extractant sur le coefficient d'extraction après ajout de 10 mg d'acétate de sodium. $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

L'addition de l'acétate de sodium n'améliore pas le rendement d'extraction du zinc quelque soit la quantité ajoutée [196]. Par contre le meilleur rendement d'extraction du cuivre est obtenu après ajout de 10 mg d'acétate de sodium.

Les coefficients stoechiométriques des réactions d'extraction sont déterminés des droites (figures 31 et 32). Ceci nous conduit à proposer :



V. I. 4 Effet de l'acidité du milieu sur l'extraction du Zn^{2+} et Cu^{2+}

L'étude de l'effet de l'ajout des acides sur l'extraction a été accomplie à partir de solutions aqueuses en milieu acide à pH=3, 4 et 5.5. Les pH ont été ajustés en ajoutant la quantité d'acide adéquate à chaque solution.

a. Influence de l'addition de l'acide acétique

Pour vérifier l'influence de l'addition de cet acide ayant un ion commun avec la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, nous avons modifié la phase aqueuse en ajoutant l'acide acétique. L'acidité libre est un paramètre fondamental pour améliorer le rendement. Néanmoins, si elle est importante, l'acide lui-même est extrait diminuant ainsi l'extraction de nos cations

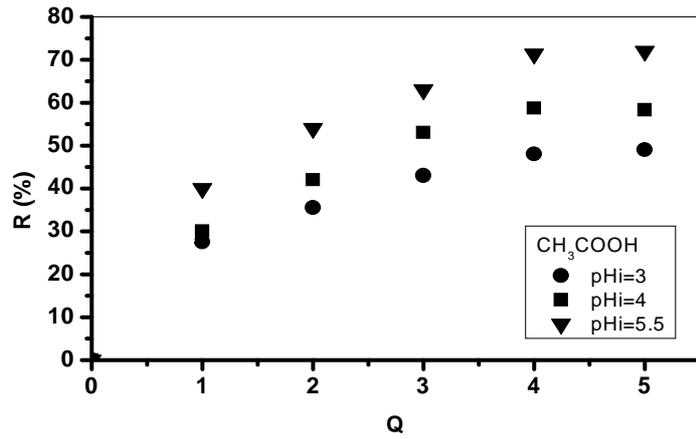


Figure -33-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Zn(II) en milieu acide acétique. $[Zn^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

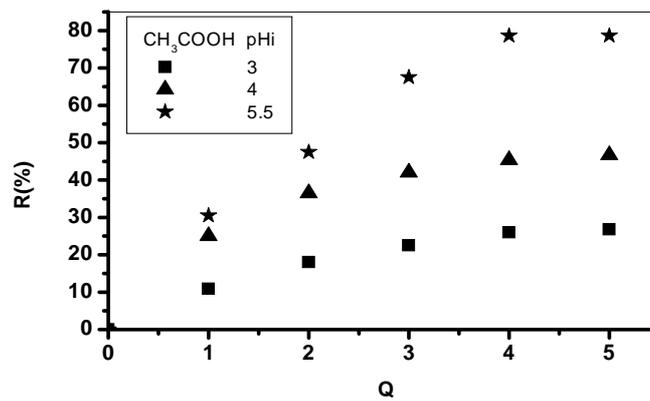


Figure -34-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction Cu(II) en milieu acide acétique. $[Cu^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

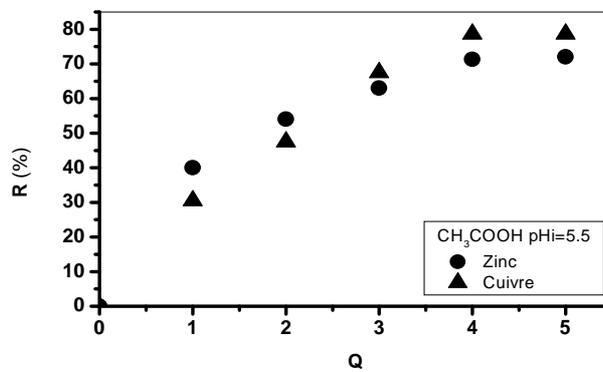


Figure -35-: Effet du molaire sur le rendement d'extraction du Zn (II) et Cu (II) en milieu acide acétique à $pH_i = 5.5$. $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

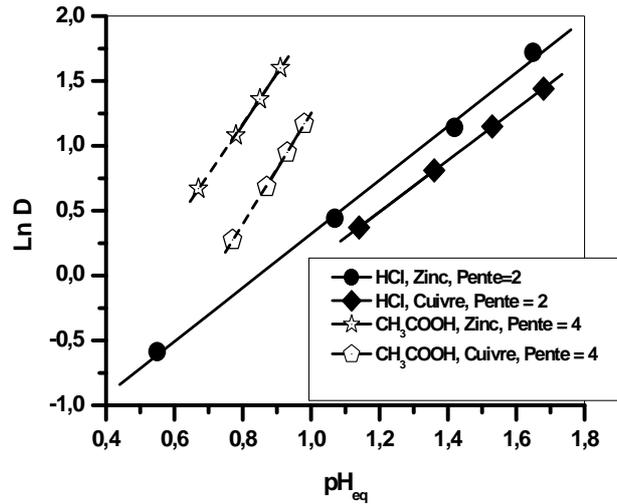


Figure -36-: Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution Zn(II) et Cu(II) en milieu acétique et chlorhydrique à $pH_i = 5.5$. $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $A/O = 3$, $T=20^\circ\text{C}$.

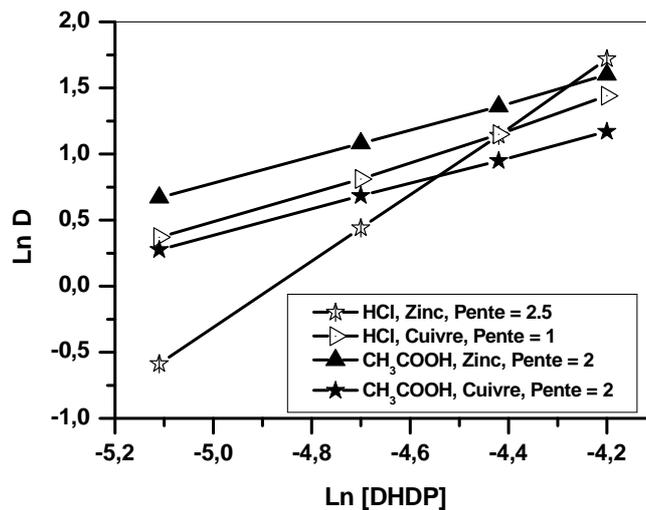
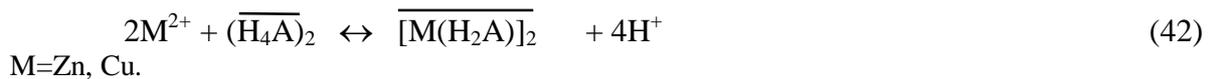


Figure -37-: Effet de la concentration de l'extractant sur le coefficient d'extraction on the distribution milieu acétique et chlorhydrique à $pH_i = 5.5$. $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $A/O = 3$, $T=20^\circ\text{C}$.

Les Figures 36 et 37 nous permettent de suggérer la réaction :



$M = \text{Zn, Cu}$.

La formule du complexe de zinc avec le DHDP est de forme dimère $[Zn(H_2A)]_2$ identique à celui du cuivre ($[Cu(H_2A)]_2$) [197].

b. Influence de l'addition de l'acide chlorhydrique

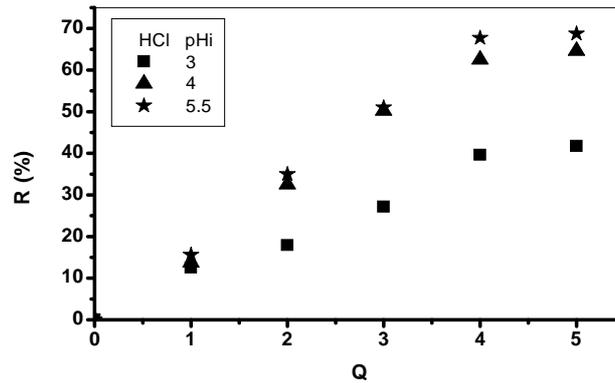


Figure -38-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Zn(II) en milieu acide chlorhydrique à $\text{pH}_i = 5.5$. $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

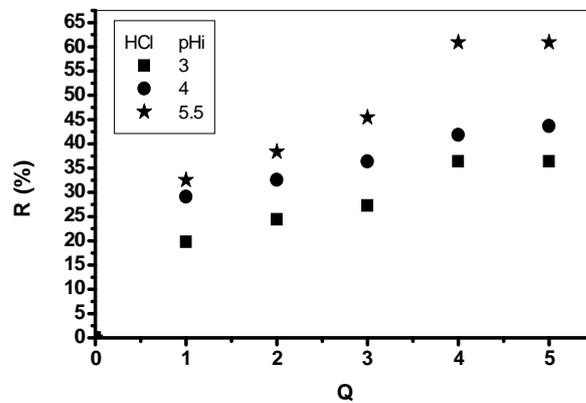


Figure -39-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Zn(II) en milieu acide chlorhydrique à $\text{pH}_i = 5.5$. $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, phase ratio A/O = 3, T=20°C.

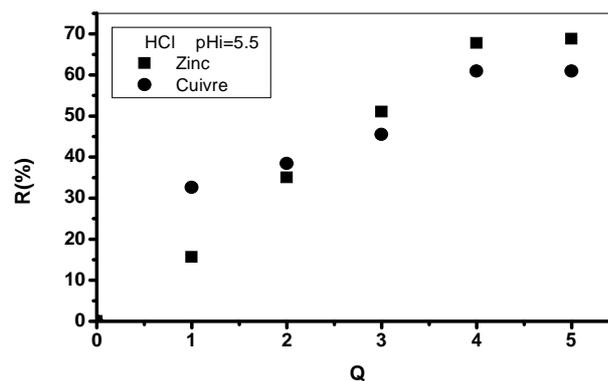
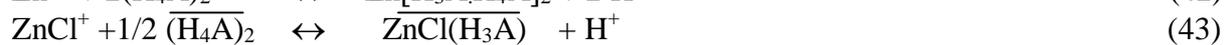
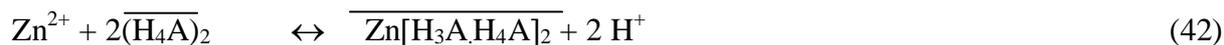


Figure -40-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Zn(II) Cu(II) en milieu acide chlorhydrique à $\text{pH}_i = 5.5$. $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

Les coefficients stoechiométriques sont tirés des figures pour proposer les équations suivantes:



c. Influence de l'addition de l'acide sulfurique

La figure 41 montre que le rendement d'extraction du Zn(II) s'améliore en augmentant le pH de la phase aqueuse. L'augmentation de la quantité d'acide sulfurique en phase aqueuse s'oppose à la diffusion des ions du zinc.

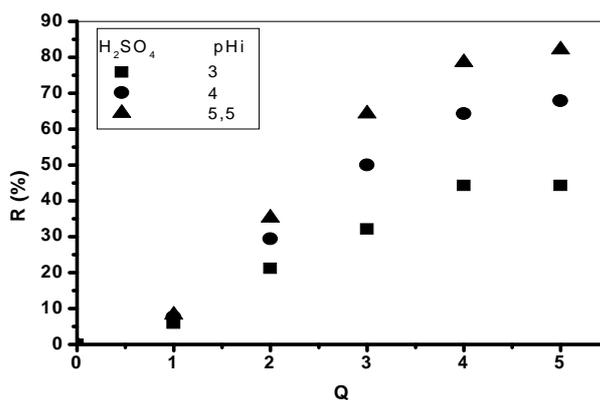


Figure -41-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Zn^{2+}

en milieu acide sulfurique. $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \text{ mmol.l}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

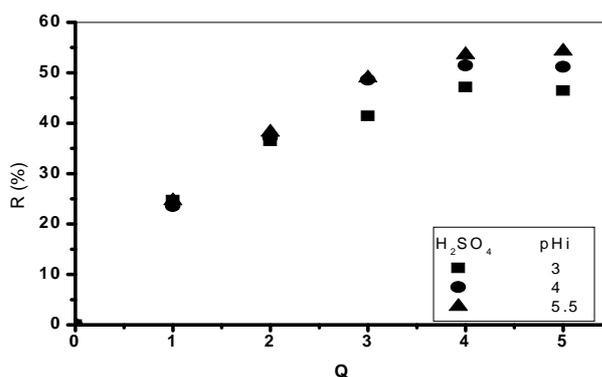


Figure -42-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cu^{2+}

en milieu acide sulfurique. $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mmol.l}^{-1}$, A/O = 3, T=20°C.

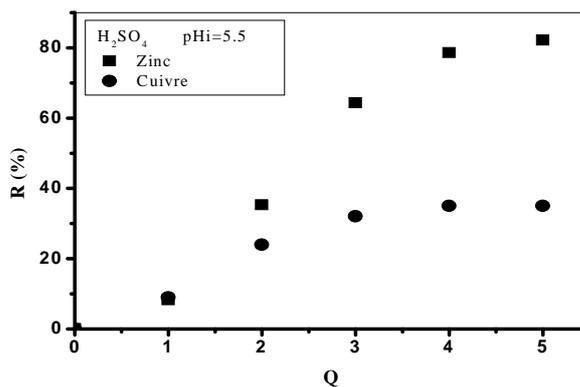


Figure -43-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cu^{2+} et Zn^{2+} en milieu acide sulfurique à $\text{pH}_i = 5.5$. $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mmol.l}^{-1}$, $A/O = 3$, $T = 20^\circ\text{C}$.

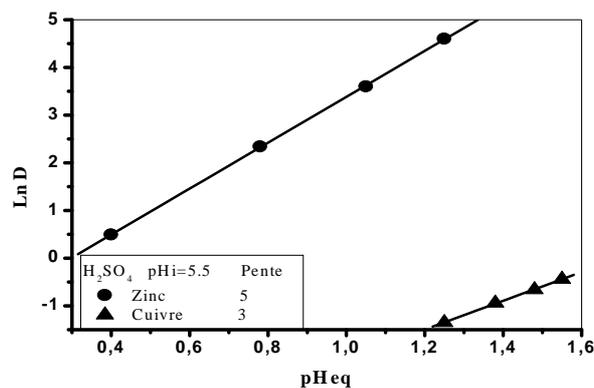


Figure -44-: Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Zn(II) et Cu(II) en milieu acide sulfurique à $\text{pH}_i = 5.5$. $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mmol.l}^{-1}$, $A/O = 3$, $T = 20^\circ\text{C}$.

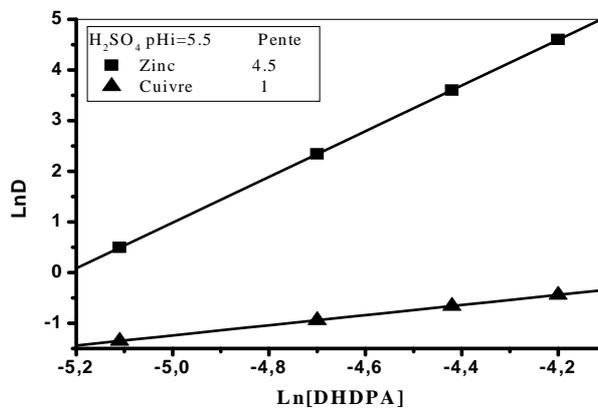
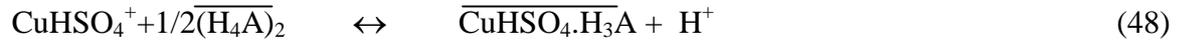
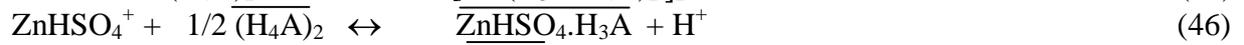


Figure -45-: Effet de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution du Zn(II) et Cu(II) en milieu acide sulfurique à $\text{pH}_i = 5.5$. $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mmol.l}^{-1}$, $A/O = 3$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Les figures 44 et 45 nous permettent de proposer les équations d'équilibre:



Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer que le zinc présente une résistance au transfert de masse plus que le cuivre en milieu acétate.

Les paramètres optimaux pour les deux cations à 2 mM pour la phase aqueuse et 24 mM pour l'extractant sont $Q=4$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=3$, $T=20^\circ\text{C}$. Notre extractant peut échanger un ou deux protons au maximum par molécule.

En présence de 10 mg of d'acétate de sodium en phase aqueuse 80% de Cu (II) et 51% de Zn(II), ont été extraits.

Le rendement d'extraction pour Cu(II) atteint 80% en milieu acide acétique à $\text{pH}=5.5$,

En une étape, 68.8% de Zn(II) et 60.9% de Cu(II) ont été extrait en milieu acide chlorhydrique.

Pour Zn (II) et Cu(II), les rendements optimaux d'extraction étaient 82% et 35% respectivement, obtenus en milieu acide sulfurique à $\text{pHi}=5.5$.

V.2 Effet de la chaîne alkyle des acides sur l'extraction du La (III)

L'extraction du La (III) a été suivie par spectroscopie UV/V utilisant trois extractants en l'occurrence les acides diaminopropylphosphonique (DAPTMTTP), diaminohexylphosphonique (DAHTMTTP) et diaminododecylphosphonique (DADTMTTP).

Les différentes expériences d'extraction ont été réalisées à 25°C avec les trois acides solubilisés dans le chloroforme. Le volume approprié de la phase aqueuse 10 mL contenant du La (III) et celui de la phase organique ont été mélangés selon le rapport volumique et ensuite agité selon l'étude cinétique de chaque acide. Le contenu du La (III) dans différentes solutions a été estimé par la méthode colorimétrique en utilisant Arsenazo

(III) à 651.5 nm. Le pH des solutions aqueuses a été ajusté par une solution tampon à pH=3 [198].

V.2. 1 Rapport volumique

Pour chaque acide, le rapport volumique a été déterminé. Le rapport volumique qui n'apparaît pas sur la figure présente des émulsions

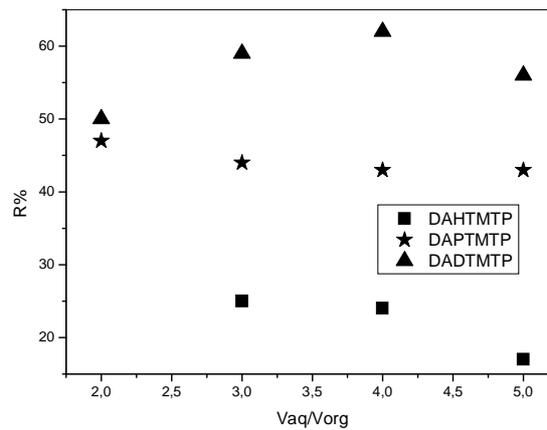


Figure -46- : Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction.
[DAPTMTP]= [DAHTMTP]= [DADTMTP]= 10^{-3} M
[La³⁺]= 5×10^{-4} M

Les rapports volumiques 2, 3 et 4 ont été trouvés pour DAHTMTP, DAPTMTP and DADTMTP respectivement

V.2. 2 Cinétique d'extraction

Une concentration de 5×10^{-4} M de La (III) et 10^{-3} M pour chaque acide ont été prises afin de déterminer le temps d'agitation optimal. Les résultats sont présentés sur la figure -47-

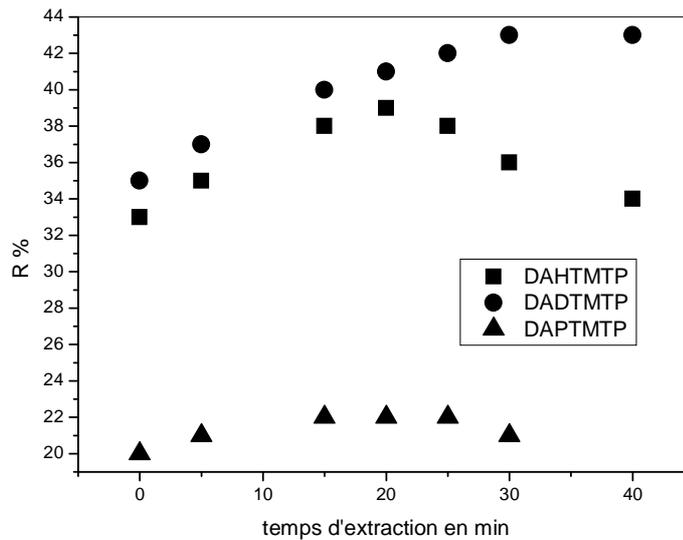


Figure -47-: Cinétique d'extraction pour chaque acide
 $[ADAHTMTP] = [ADADTMTP] = [DAPTMTP] = 10^{-3} \text{ M}$
 $[La^{3+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Le temps optimal d'agitation est de 15, 20 et 30 mn pour DAPTMTP, ADAHTMTP ADADTMTP respectivement. On remarque que plus la chaîne alkyle des acides augmente plus le temps d'équilibre augmente.

V.2. 3 Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction

Afin d'étudier l'effet de la concentration de l'extractant, on a choisi un intervalle de concentration allant de 10^{-6} M à 10^{-3} M . La concentration de la phase aqueuse est prise égale à $5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Les résultats d'extraction du La(III) en milieu neutre de pH=6.4-6.8 en fonction du rapport molaire Q sont montrés sur figure -48-

Le rendement d'extraction a atteint 42%, 50 et 65 % avec DAPTMTP, DAHTMTP et DADTMTP respectivement

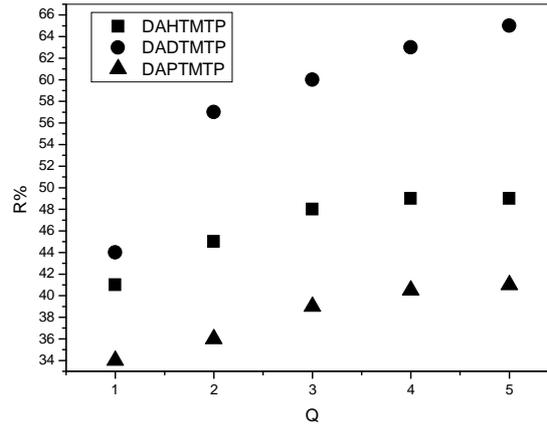
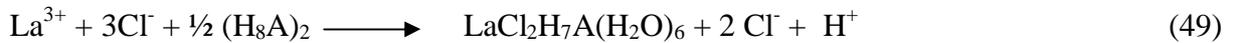


Figure -48-: Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction

Le lanthane présente 2 nombres de coordination 8 et 9. Le dernier étant le plus rencontré. L'extraction donne des complexes prismatiques trigonaux.

Les coefficients stoechiométriques obtenus des graphes LogD vs Log[Ext] et LogD vs pH_{eq} nous permettent de proposer les équations d'équilibre suivantes:

Avec DAPTMTP



Avec DAHTMTP



Avec DADTMTP

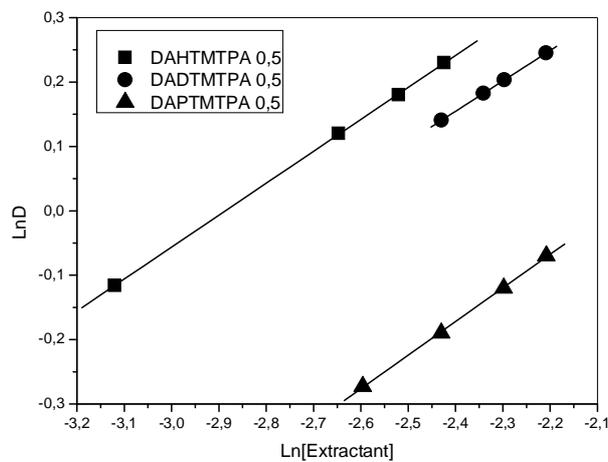
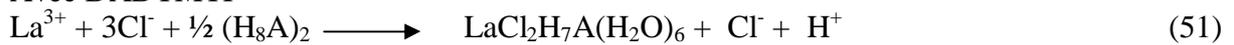


Figure -49-: Effet de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution

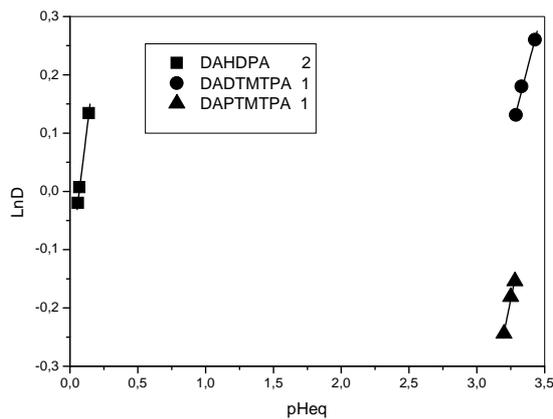


Figure -50- : Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution

V.2. 4 Effet des ajouts d'acides sur l'extraction

Les différents ajouts d'acides à différents pH à savoir le CH_3COOH , HCl et H_2SO_4 n'ont fait que diminuer le rendement d'extraction.

Conclusion

Le rendement d'extraction du La (III) en milieu chlorure est de 65 % avec ADADTMTP, 50 % avec ADAHTMTP et 42 % avec ADAPTMTP ce qui nous permet de conclure que plus la chaîne alkyle des acides phosphoniques augmente plus le rendement est meilleur

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail était la synthèse d'acides phosphoniques, la préparation de catalyseurs supportés sur alumine et l'étude de l'extraction du Cu(II), Zn(II) et La(III).

Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé cinq différentes familles structurales à savoir des acides aminophosphoniques, diaminophosphoniques, alkylène phosphoniques, alkylhydroxyphosphoniques et pyridyléthylphosphoniques.

Ces derniers acides ont été immobilisés sur la surface de l'alumine. Les travaux réalisés précédemment au laboratoire ont permis de mettre au point une méthode de greffage.

Nos catalyseurs ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques et utilisés dans la condensation de Knoevenagel avec quatre aldéhydes aromatiques et différentes cétones. Les trois catalyseurs ont montrés une très bonne activité catalytique de cette réaction avec de bons à très bons rendements atteignant parfois 100% ainsi qu'une bonne sélectivité isomérique. Ceci peut être expliqué par le fait que ces catalyseurs ont un caractère acido-basique.

Nous avons en dernier lieu tester quatre acides sur l'extraction du Cu(II), Zn(II) et La(III).

L'extraction des cations Cu(II), Zn(II) avec DHDPA dissout dans l'heptane a montré que la résistance au transfert de masse est plus importante pour Zn(II) que Cu(II).

Les paramètres optimaux d'extraction pour les deux cations pour une concentration de la phase aqueuse de 2 mM et 24 mM pour la phase organique $Q = 4$, $V_{aq}/V_{org} = 1/3$. en présence de 10 mg d'acétate de sodium dans la phase aqueuse, 80% de Cu (II) et 51% de Zn(II), peuvent être extraits. Les complexes formés sont $[Cu(H_3A \cdot H_4A)_2 \cdot (H_4A)_2]$ et $[Zn \cdot H_2A]_2$. 69 % de Zn(II) et 60.% de Cu(II) ont été extraits après ajout de l'acide chlorhydrique. En milieu acide sulfurique, le rendement d'extraction est 82 % et 34. % pour le Zn(II) et Cu(II) respectivement, les complexes formés sont $[Zn(H_3A \cdot H_4A)_2]_2$, $ZnHSO_4 \cdot H_3A$, $Cu \cdot H_2A$, et $CuHSO_4 \cdot H_3A$.

L'étude de l'effet de la chaîne des acides diaminophosphoniques sur l'extraction du lanthane (III) a été effectuée en utilisant trois acides : diaminopropylphosphonique (DAPTMTP), diaminohexylphosphonique (DAHTMTP) et diaminododecylphosphonique (DADTMTP) dissous dans le chloroforme. Les meilleures conditions opératoires sont : $[La^{3+}] = 5 \times 10^{-4} M$, $[ADAHTMTP] = [ADADTMTP] = [DAPTMTP] = 10^{-3} M$

Les rapports volumiques 2, 3 et 4 ont été trouvés pour DAHTMTP, DAPTMTP et DADTMTP respectivement. Le temps optimal d'agitation est de 15, 20 et 30 min pour DAPTMTP, ADAHTMTP ADADTMTP respectivement. On remarque que plus la chaîne alkyle des acides augmente plus la résistance au transfert de masse augmente. Le rendement d'extraction du La (III) en milieu chlorure est de 65 % avec DADTMTP ($\text{LaCl}_2\text{H}_7\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6$), 50 % avec DAHTMTP($\text{LaClH}_7\text{A}(\text{H}_2\text{O})_7$) et 42 % avec ADAPTMTP($\text{LaCl}_2\text{H}_7\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6$) ce qui nous permet de conclure que plus la chaîne alkyle des acides phosphoniques augmente plus le rendement est meilleur.

Enfin, d'autres études de condensation et oxydation avec nos catalyseurs sont envisagés ainsi que d'autres tests d'extraction de métaux lourds et terres rares sont déjà entamés avec différents acides phosphoniques.

Bibliographie

- [1] F.J.Hurst, W.D.Arnold et Allen D.Ryan, Recovering Uranium from Wet-Process Phosphoric Acid. *Chemical Engineering*. **1977**, 56-57
- [2] T. Largman et S. Sifniades, Extraction of uranium from phosphoric acid using supported extractants. U.S Patent, 4402917. **1983**.
- [3] Didier Villemin, Bernard Moreau, Fabrice Siméon, Géraldine Maheut, Christian Fernandez, Valérie Montouillout, Vincent Caignaert and Paul-Alain Jaffrès. Valérie Montouillout. A one step process for grafting organic pendants on alumina via the reaction of alumina and phosphonate under microwave irradiation. *Chem.Comm.* **2001**, 2060-2061.
- [4] K. Tsujii, T. Yakamoto, T. Onda, S. Shibuichi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1011-1012
- [5] J. L. Guimaraes, P. Perzltá-Zamora, F. Wypych, Covalent grafting of phenylphosphonate groups onto the interlamellar aluminol surface of kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 206, 281-287.
- [6] a) G. Chaplais, J. Le Bideau, D. Leclercq, H. Mutin, A. Vioux, Novel aluminium phenyl, benzyl, and bromobenzylphosphonates: structural characterisation and hydration-dehydration reactions. *J. Mater ; Chem.* **2000**, 10, 1593-1601. b) J. E. Haky, J. E. Brady, D. Weaver, Synthesis and structural studies of layered aluminum phenylphosphonate. *Mater. Res. Bull.* **1997**, 32, 297-303.
- [7] Michael Streat, Danish J. Malik, and Basudeb Saha. Adsorption And Ion-Exchange Properties Of Engineered Activated Carbons And Carbonaceous Materials. Dans: Arup K. SenGupta, Yizhak Marcus, Jacob A. Marinsky (eds). *Ion Exchange and Solvent Extraction A Series of Advances*. Taylor & Francis Group. **2004**, 16, 1-3
- [8] J.C.Judd et D.D.Harbeck, Gallium solvent extraction from sulfuric acid solutions using OPAP. *Separation Science and Technology*. **1991**, 1641-1653.
- [9] W.D. Arnold, D.R.McKamey and C.F.Base, Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid. *Ind.Ing. Chem. Process* **1982**, 21, 301-308.
- [10] D.A.Luke, A.Magdics, S.L.Paris, R.E. Worthington, Deprotonation of an alkylphenyl acid phosphate extractant. U.S. Patent, 4325918, **1982**.
- [11] J.-M. Lehn, « La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives », De Boeck Université, Ed. **1997**.
- [12] Hurst, Peter; Hay, Alastair; Dudley, Nigel. *Pesticide Handbook*. Ed. **1991**
- [13] R. Engel ; *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*, CRC Press, Fla. **1987**.
- [14] J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D. G. Johns et E. De Clerq ; Intracellular metabolism and mechanism. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **1991**, 88, 1499.
- [15] a) L. Rodehuser, P.R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel et J.J. Delpuech, Solvent Extraction and Ion Exchange. **1992**, 10, 559-577. b) T. H. Siddall, Bidentate Organophosphorus Compounds As Extractants -I- Extraction Of Cerium, Promethium, And Americium Nitrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 883-892
- [16] A. Azzouz, M.A. DIDI et al. ; '' Physico-chimie des extractants organophosphorés'', Editions Gamma (Iasy-Roumanie), ISBN. **1998**, 973-979
- [17] Claro I. Saint-Diaz . Synthesis and Molecular Structure of Carboxyalkenylphosphonic, and Alkenylbisphosphonic Derivatives; *New J. Chem.*, 1996, 20, 1195-1211.

- [18] L.D.Quin, The natural occurrence of compounds with the carbon-phosphorus bond. Topics in Phosphorus Chem. 1967, 4, 23-48
- [19] M. Horigushi, and Makoto Kandatsu. Isolation of 2-Aminoethane Phosphonic Acid from Rumen Protozoa, *Nature*. **1959**, 184,901
- [20] J.D.Smith; MA O'Malley, Control of phosphonic acid and phosphonolipid synthesis in *Tetrahymena*. *Biochem, Biophys.Acta*. **1978**, 528,394-398
- [21] A.M.Cook, C.G.Daughton and M. Alexander Phosphonate utilization by bacteria. *J Bacteriol*. **1978**,133,85-90
- [22] S.Budavari (Ed),*Merck Index*, 11th.,Merk, Rahway,1989, 1514
- [23] A.G.McKay,R.M.Floyd and *CJ Boyd*, Phosphonic acid controls downy mildew *Aust.J.Exp.Agric*. **1992**, 32,127-129
- [24] B.Oeberg, Antiviral effects of phosphonoformate. *pharmacol. Ther*. **1989**, 40,213-285
- [25] K.Shiraki, T.Okuna ; K. Yamanishi; M. Takahashi ; Phosphonoacetic acid inhibits replication of human herpesvirus-6. *Antiviral Research*. **1989**,12,311-318
- [26] K.S.Ehrlich, M.A.Jackson et al, *Ann.Int.Med*. **1989**, 110,710-713
- [27] M.A.Jackson, J.J.O'Donnell, J Mills. Foscarnet treatment of cytomegalovirus retinitis in patients with the acquired immunodeficiency syndrome. *Antimicrob.Agents chemotherapy*. **1989**, 33,736-741
- [28] N.V.Thakur. Uranium and rare earths extraction Division. Bhabha atomique research centre. India. **1992**
- [29] Ignacio Sainz.Diaz. A. Hernández-Laguna and Yves G. Smeyers. Electronic structure and conformational properties of (carboxy-alkenyl)-phosphonic acids. **1997**, 390,127-138
- [30] S.Tognella (IT).Livi, Valeria; Menta, Ernesto .SPINELLI, Silvano;. Aminoacyl derivatives of gem-diphosphonic acids, a process for the preparation thereof and pharmaceutical compositions containing them, US Patent., 09218512, **1992**
- [31] S.Budavari(Ed), *Merck Index*, 11th ed., Merk, Rahway ,**1989**, 8128
- [32] S. Caddick. Microwave Heating of Organic Solvents. *Tetrahedron*. **1995**, 51, 10432-10432.
- [33] Rapport d'activité. Laboratoire des réactions sélectives de l'institut de chimie moléculaire d'orsay. **1999**
- [34] D. Abenheim, A. Sanchez, Remarkable Fast *N*-Alkylation of Azaheterocycles Under Microwave Irradiation in Dry Media. *Heterocycles*. **1994**, 38. 793.
- [35] Gasgnir, Jacquault P. J. Chemical synthesis by means of microwave digestion as a focused open-vessel system: structural properties of oxides and hydroxides as powders. *Journal of Alloys and Compounds*. **1993**, 198, 73-83.
- [36] Gedyer, Smith.F. Fast synthesis of aromatic aldehydes from benzylic bromides without solvent under microwave irradiation *Tetrahedron let*. **1986**, 27, 279-282..
- [37] Andry Loupy. *Microwaves in Organic Synthesis*.1st Ed. **2002**, 62-66.
- [38] G. Bram, D. Villemin . *Solid Supports and Catalysts in Organic Chemistry*. *J. Chem. Comm* ; **1992** ; Chap 12; 320-326
- [39] G.M.Kosolapoff, "Organophosphorus Compound" John Willey et Sons, Inc., NY., 1950 chap1
- [40] L.D.Freedman and G.O.Doak, Conjugation in non-coplanar systems involving a tetrahedral phosphorus atom *Chem. Rew*. **1957**, 57, 479
- [41] G. Bram, A. Loupy and D. Villemin. Microwave activation of reactions on inorganic solid supports. K. Smith editor. **1992**. chap 12: 303-326
- [42] M.A.Didi, M.Kaid, D.Villemin. Dodecylhydroxydiphosphonic acid for Solvent Extraction.; *Solvent Extract and Ion Exchange*. **2008**, 26,113-127
- [43] Timothy N. Danks and Bimbisar Desai. Alumina-supported formate for the hydrogenation of alkenes. *Green Chemistry*, **2002**, 4, 179-180.

- [44] J. Kijenski, R. Hombek, Step by step modeling of superbasic catalysts of the EDA complex type. *J. Catal.* **1997**, 167, 503-512.
- [45] H. Knözinger, H. Ratnasamy, *P. Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1978**, 24, 31.
- [46] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.* **1956**, 69, 220.
- [47] Gerhartz, Wolfgang, Aluminum Oxide. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* **1985**, A, 594.
- [48] K. Wefers, G. M. Bell; Oxides and hydroxides of aluminium, *Tech. Paper N°19.* **1972**.
- [49] H. Knözinger, catalysis on oxide surface. *Handbook of Heterogeneous Catalysts*, Vol 2. **2000**, 213, 194-195.
- [50] I. Levin and D. Brandon, Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 1995-2012,
- [51] Kasprzyk-Hordern, B., Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science.* **2004**, 110, 19-48.
- [52] Peri, J.B., Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of γ -Alumina. *Chem. Soc.* **1966**, 69, 211-219
- [53] A. A. Tsyganenko, P. P. Mardilovich, Structure of alumina surfaces. *J. Chem, Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 4843-4852
- [54] a) J. B. Peri, A Model for the Surface of γ -Alumina. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 220-230. b) H. Knözinger, P. Ratnasamy, Realistic surface science models of industrial catalysts. *Catal. Rev.-Sci.Eng.* **1978**, 17, 31-40
- [55] G. W. Wagner, L. R. Procell, R. J. O'Connor, S. Munavalli, C. L. Carnes, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde. Reactions of VX, GB, GD, and HD with Nanosize Al_2O_3 . Formation of Aluminophosphonates. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1636-1644
- [56] P.G.Mingalyov, M.V.Bchnev and G.V.Lisichkin. Chemical modification of alumina and silica with alkylphosphonic acids and their esters. *Russian Chemical Bulletin.* **2001**, 50, 1693-1695.
- [57] M. V. Buchnev, P.G.M., A. A. Serdan, and a.G.V.L. A. N. Morozov, Preparation and Properties of a Chromatographic Adsorbent Based on γ -Alumina Modified with Octylphosphonic Acid Diethyl Ester. *Journal of Analytical Chemistry*, **2003**, 58, 748-749.
- [58] Gamal A.H. Mekhemer, A.K.H.N., Nasr E. Fouad, and H.A. Khalaf, Surface to bulk characterization of phosphate modified aluminas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**. 161, 439-446.
- [59] A.E Kuiper, J. J. Van Bokhoven, J. Medema. The role of heterogeneity in the kinetics of a surface reaction. *J. Catal.* **1976**, 43, 154-167
- [60] S. T. Wilson, B.M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, AlPO-20 plus numerous compositional variants. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146-1147
- [61] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, **Organically modified aluminas by grafting and sol-gel processes involving phosphonate derivatives.** *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3161-3165.
- [62] L.-J. Sawers, V. J. Carter, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, P. A. Wright, B. E. Gore, Ab initio structure solution of a novel aluminium methylphosphonate from laboratory X-ray powder diffraction data. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3159-3161.
- [63] A. Ben Alloum, B. Labiad, D. Villemin, Application of Microwave. Heating Techniques for Dry Organic Reactions. *Chem. Commun.*, **1989**, 386-389.
- [64] R. A. Sheldon, Consider the environmental quotient. *Chem. Tech*, **1994**, 24, 38-47
- [65] M. Thomas, T. Maschmeyer, B.F.G. Johnson, D.S. Shephard, Constrained chiral catalysts. *J. Mol. Catal.* **1999**, 141, 139-144

- [66] M. Otake. Emerging Japanese catalytic technologies. *Chem. Tech*, **1995**, 25, 36-41
- [67] S. Ratton, Heterogeneous catalysis in the fine chemicals industry : From dream to reality *Chimica Oggi, Catal. Today*, **1998**, 16, 33-37
- [68] R. Prins, heterogenous catalysis. *J. Catal.* **1997**, 37, 103
- [69] R. A. Sheldon and R. S. Downing. Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production. *Appl Catal.* **1999**, 6, 163-183
- [70] F. Figueras, D. Tichit, M. Bennani Naciri, R. Ruiz, F.E. Herkes, *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker. **1998**, 37-49
- [71] M. Utiyama, H. Hattori, K. Tanabe, Exchange reaction of methane with deuterium over solid base catalysts *J. Catal.* **1978**, 53, 237-242
- [72] Hideshi. Hattori. Heterogeneous Basic Catalysis. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 537-558
- [73] A. Zechina, M. Lofthouse, F.S.G. Stone, characterization of acidic and basic sites of heterogeneous catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1957**, 1, 71
- [74] Mukesh Doble and Anil Kumar Kruthiventi., *Green Chemistry and Engineering*. **2007**, 31-32.
- [75] A Loupy ; A Haudrechy. *Des Effets De Solvants Aux Méthodes D'activation Non Classiques*, Masson. **1996**, 277-280.
- [76] Brett A. Roberts and Christopher R. Strauss. Scale-Up Of Microwave-Assisted Organic Synthesis. Jason P. Tierney. Pelle Lidström (eds). *Microwave Assisted Organic Synthesis*, Blackwell Publishing. **2005**. 237-271
- [77] Matthias Nuechter, Ute Mueller, Bernd Ondruschka, Antje Tied, Werner Lautenschlaeger. *Microwave-Assisted Chemical Reactions*. *ChemInform*. **2004**, 35
- [78] A. C. Boye. *Microwaves in organic synthesis: is it just a bunch of hot air?*. **2005**. 1-8
- [79] Pelle Lidström Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. *Microwave Assisted Organic Synthesis- A review.*, *Tetrahedron report number 589*. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9225-9283.
- [80] L. Perreux , A Loupy. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*. **2001**, 57, 9199-9223.
- [81] P Jandura , B Riedl , BV Kokta. Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. *Polymer Degradation and Stability Polym.* **2000**, 70, 387-394.
- [82] Antonio de la Hoz, Angel Diá. *Microwaves In Organic Synthesis. Thermal And Non-Thermal Microwave Effects*, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 164-178.
- [83] Nicholas E. Leadbeater and Jason R. Schminck.. *Use Of A Scientific Microwave Apparatus For Rapid Optimization Of Reaction Conditions In A Monomode Function And Then Substrate Screening In A Multimode Function.*, *Tetrahedron*. **2007**, 63, 6764-6773.
- [84] A. Loupy. *Non thermal Effects of Microwaves in Organic Synthesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA , Weinheim. **2002**, 61-62
- [85] H. M. Kingston, S. J. Haswell (eds.), *.Microwave Enhanced Chemistry*, *Am.Chem.Soc.* **1997**, 4-7.
- [86] Mats Larhed . Kristofer Olofsson (eds). *Microwave methods in organic synthesis. Topics in Current Chemistry.*, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. **2006**, 266.
- [87] V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko and V. P. Litvinov. *The Mannich Reaction in the Synthesis of N,S-Containing Heterocycles*. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. **2007**, 56, 1474-1476
- [88] P. Nilsson., K. Olofsson., M. Larhed., *Microwave-Assisted and Metal-catalyzed Coupling Reactions.*, *Top Curr Chem* , Springer-Verlag Berlin Heidelberg , Weinheim. **2006**, 266, 103-144

- [89] Romain Lucas et al., Microwave-assisted synthesis of a Triazole-linked 3'-5'-Dithymidine Using Click Chemistry .Tetrahedron Letters. **2008**, 49, 1004-1007.
- [90] Kappe C.O, Stadler. A . Microwaves In Organic And Medicinal Chemistry. John Wiley & Sons. 1st Ed. Chap I. **2005**.
- [91] Abdelkrim Ben Alloun, Bouchta and Didier Villemin ; Application of microwave heating techniques for dry reactions ; J. Chem. Comm. **1989**, 386-387
- [92] G. Bram, A. Loupy, and D.Villemin; Microwave activation of reactions on inorganique solid supports. K. Smith editor, Ellis Horwood and Prentice Hall. Chap 12. **1992**. 303-326
- [93] Fredrik Lehmann , Åke Pilotti & Kristina Luthman. Efficient Large Scale Microwave Assisted Mannich Reactions Using Substituted Acetophenones, Molecular Diversity. **2003**, 7, 145-152.
- [94] Stadler A, Pichler S, Horeis G, CO, Kappe. Acylation and related reactions under microwaves Tetrahedron. **2002**, 58, 3177-3183
- [95] a) Larhed M, Hallberg A Application of microwaves irradiation to phase transfer catalized reactions. J Org Chem. **1996**, 61, 9582-9584 b) Dariusz Bogdal and André Loupy. *Org. Process Res. Dev.*, **2008**, 12, 710-722
- [96] Li J.T, Mau AWH, Strauss CR. The Use of Palladium on Porous Glass for Catalytic Coupling Reactions. Chem Commun: 1997, 1275-1276
- [97] Garg N, Larhed M, Hallberg A. Heck arylation of 1,2-cyclohexanedione and 2- ethoxy-2-cyclohexenone. J Org Chem. **1998**, 63:4158
- [98] Olofsson K, Larhed M, Hallberg. A Highly regioselective palladium-catalysed internal arylation of allyltrimethylsilanes with aryl triflates. J Org Chem. 1998. 63:5076-5079
- [99] Nasr M, Drach JC, Smith SH, Shipman C, Burckhalter JH. 7-Aminoquinolines. A novel class of agents active against herpes viruses. J Med Chem. 1988, 31:1347-1351
- [100] Benjahad A, Guillemont J, Andries K, Nguyen CH, Grierson DS 3-Iodo-4-phenoxy pyridinones (IOPY's), a new family of highly potent non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase. Bioorg Med Chem Lett, 2003, 13:4309-4312
- [101] Ban H, Muraoka M, Ohashi N. A convenient synthesis of 4-aryl-1,8-naphthyridin-2(1H)-ones by the Suzuki coupling. Tetrahedron Lett. 2003. 44:6021-6023
- [102] Åberg V, Hedenstrom M, Pinkner J, Hultgren S, Almqvist F. C-Terminal properties are important for ring-fused 2-pyridones that interfere with chaperone function in uropathogenic E. coli. Org. Biomol. Chem. **2005**. 3:3886-3892
- [103] Benoit Martin., thèse de doctorat. Réactions de condensation sans solvant sous irradiation micro-ondes : synthèse de produits de Knœvenagel et d'hétérocycles azotés.Ecole Doctorale Normande Chimie Biologie.1996, 29
- [104] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy et J.P.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 3902
- [105] L. F. Tietze et U. Beifuss. Comprehensive Organic Synthesis. Pergamon Press. **1991**, 341
- [106] Didier Villemin and Bouchta Labiad.; Clay condensation of 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone with aldehydes under microwave irradiation. Synthetic Communications. **1990**, 20, 3213-3218
- [107] Didier Villemin and Bouchta Labiad.; Clay condensation of barbituric acid with aldehydes under microwave irradiation. Synthetic Communications. **1990**, 20, 3333-3337
- [108] Didier Villemin and Bouchta Labiad.; Clay condensation of Tetric acid with aldehydes under microwave irradiation, Synthesis of 3-(arylmethylene)-2,4-(3H,4H) furandiones. Synthetic Communications. **1990**, 20, 3207-3212

- [109] Didier Villemin and Abdelkrim Ben Alloum.; Potassium chloride on alumina: condensation of 1, 4-diacetylpiperazin-2,5-dione with aldehydes. Dry condensation under microwave irradiation. *Synthetic Communications*. **1990**, 20, 3225-3231
- [110] Jui-I, Shin Yi Shiau and An-Nan Ko.; Al-MCM-41 supported magnesium oxide as catalyst for synthesis of α -pentylcinnamaldehyde. *Catalysis letters*. **2001**, 77, 165-169.
- [111] Sumeet K. Sharma, Hasmukh A, Raksh V. Jasra.; synthesis of jasmaldehyde using magnesium organo silicate as a solide base caralyst. *J. Mol. Catal.* **2008**, 280, 61-67
- [112] Li Sun, Ngoc Tran, Flora Tang, Harald App, Peter Hirth, Gerald McMahon and Cho Tang.; Synthesis and biological evaluations of 3-substituted indolin-2-ones: a novel class of tyrosine kinase inhibitors that exhibit selectivity toward particular receptor tyrosine kinases. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 2588-2603
- [113] Michael Cox and Hans Reinhardt. ,The Use Of Solvent Extraction In The Recovery Of Waste. In: Jan Rydberg., Michael Cox.,Claude Musikas.,Gregory R. Choppin (eds)., *Solvent Extraction Principles and Practice*. Marcel Dekker pub. **2004**, 1-39
- [114] Blumberg (R.). – Liquid-liquid extraction. Academic Press, Londres. **1988**,192.
- [115] 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. **2004**, 17, 1-5.
- [116] John R. Dean. *Extraction Methods for Environmental Analysis*. John Wiley & Sons. UK. **1998**, 23-34.
- [117] Treybal RE . *Liquid Extraction*. 2ndEd.; Mc Graw-Hill pub. **1963**.
- [118] A. Leblanc, L. Fosset, G. Magnaud, G. Delmas, H. Sentenac-Roumanou. Phosphorus, Sulphur and silicon. Nouveaux décontaminants. Destruction oxydative d'un silimi [simili] de l'yperite **1993**, 79,141-145
- [119] J. Sary and E. Hlardky, Systematic study of the solvent extraction of metal β -diketones. *Anal. Chem. Acta.* **1963**, 28, 227-235
- [120] G.M.Ritcey and A.W. Ashbook, '' Solvent Extraction principles and Applications to process Metallurgy'', Elsevier. Part I; **1984**.
- [121] Sohair A. El-Reefy, Nasser S. Awwad, Hisham F. Aly. Liquid-Liquid Extraction of Uranium from Phosphoric Acid by HDEHP-CYANEX-921 Mixture. *J. Chem Tech & Biotech.* **1999**, 69, 271 – 275
- [122] Y.Marcus and Kertes, ion exchange and solvent extraction of metal complexes, Wielly Interscience .**1969**, 166, 1391 - 1392
- [123] Hitoshi Watarai, Catalytic Effect Of The Liquid-Liquid Interface In Solvent Extraction Kinetics. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 5214-5219.
- [124] Y.Marcus and Kertes."ion exchange and solvent extraction of metal complexes".,Wielly interscience. **1969** .815-858
- [125] Cote G. *Extraction Liquide-Liquide,Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. fascicules J 2760.* **1983**
- [126] Raymond Pannetier. *Vade-Mecum du technicien, imprimerie Maisonneuve (zinc).* **1966**
- [127] L.Dommange, J.Flahaud. *Précis de chimie générale et minérale. Dunod 1st Ed. Tome 2.* **2001**. Zn., 494
- [128] C. Lion, M. Hedayatullah, C. Charvy, S. Briand,. S. Vincent et L. Fosset, New decontaminants." In situ" preparation of a peroxy acid. *SOC.Chim. Belges*, **1995**,104, 515
- [129] L.Dommange, J.Flahaud. *Précis de chimie générale et minérale. Tome 2. Dunod. 1st Ed. Cu.* **2001**. 471
- [130] Raymond Pannetier. *Vade-Mecum du technicien, imprimerie Maisonneuve (cuivre)* **1966**.
- [131] Rénné Prunet, Dominique Bourdin et Danielle PrévotEAU, *Structure de la matière*

- (Chimie inorganique), Sciences et technologies de laboratoire, Ed. **1996**.
- [132] M. Bernard, Chimie minérale, Maurice Berhard. Dunod. 2nd Ed. **2001**
- [133] M. H. Depledge, T. L. Forbes, V. E. Forbes. Evaluation of cadmium, copper, zinc, and iron concentrations and tissue distributions in the benthic crab, *Dorippe granulata*. *Biochim. Physiol.* **1987**, 87, 15-19.
- [134] R.B. Heslop et Robinson. Chimie inorganique. Dunod. 1st Ed. Cu. **2001**, 773
- [135] Raymond Pannetier. Vade-Mecum Du Technicien., contrôle des rayonnements ionisants et mise en œuvre des techniques de protection, **1965**.
- [136] Alain Lévêque et Patrick Maestro. Terres rares. Techniques de l'ingénieur, Traité Génie Des Procédés. **1993**, 6J6630, 1-16.
- [137] Simon Cotton., Lanthanides and Actinides Chemistry; John Wiley and Sons. **2006**, 2-75.
- [138] J. Rydberg.; Michael Cox.; Claude Musikas Gregory R. Complexation of Metal Ions. Solvent extraction principles and practice, Marcel Dekker. **2004**, 18-19.
- [139] Guo, B.S., Zhu, W.M., Xiong, B.K., Ji, Y.J., Liu, Z., Wu, Z.M., Rare Earths in Agriculture. China Agricultural Science and Technology Press. **1990**, 11.
- [140] Imamoto T, Lanthanides In Organic Synthesis., Academic Press, London; **1994**. 80-97
- [141] Reiner Anwander . Principles in Organolanthanide Chemistry. Lanthanides Chemistry And Uses In Organic Synthesis, Shu Kobayashi, 1st ed. Springer. **1999**, 2, 2-7.
- [142] Damment, S.J.P., De Broe, M.E., D'Haese, P.C., Bramall, N., Cox, A.G., McLeod, C.W. Incredulous Effects Of Lanthanum?, *Toxicology Letters*. **2007**. 168, 186–189.
- [143] Xiao He et al., Unambiguous Effects Of Lanthanum, *Toxicology Letters*. **2007**, 170, 94–96.
- [144] Michael J. Barry, Barry J. Meehan. The Acute and Chronic Toxicity of Lanthanum to *Daphnia Carinata* *Chemosphere*. **2000**, 41, 1669-1674.
- [145] Artur Palasz and Piotr Czekaj., Toxicological And Cytophysiological Aspects Of Lanthanides Action. *Acta Biochimica Polonica*. **2000**, 47, 1107–1114
- [146] Xiao He, Liuxing Feng, Haiqing Xiao, Zijie Li, Nianqing Liu, Yuliang Zhao, Zhiyong Zhang, Zhifang Chai, and Yuying Huang. Unambiguous effects of lanthanum?. *Toxicology Letters*. **2007**, 170, 94-96
- [147] Feng et al. ¹H NMR Analysis For Metabolites In Serum And Urine From Rats Administrated Chronically with La(NO₃)₃. *Anal. Biochem*. **2002**, 301, 1–7.
- [148] Wu et al., Studies on the acute biochemical effects of La(NO₃)₃ using ¹H NMR spectroscopy of urine combined with pattern recognition. *J. Inorg. Biochem*. **2005**, 99, 644-650.
- [149] Zhu, W.F., Xu, S.Q., Zhang, H., Shao, P.P., Wu, D.S., Yang, W.J., Feng, J., Investigation Of Children Intelligence Quotient In REE Mining Area: Bio-Effect Study Of REE Mining Area In South Jiangxi. *Chin. Sci. Bull*. **1996**, 41, 914–916.
- [150] Fan, G.Q., Yuan, Z.K., Zheng, H.L., Liu, Z.J., Study On The Effects Of Exposure To Rare Earth Elements And Health-Responses In Children Aged 7–10 years. *J. Hyg. Res*. **2004**. 33, 23–28.
- [151] Zhu, W.F., Xu, S.Q., Shao, P.P., Zhang, H., Wu, D.S., Yang, W.J., Feng, J., Bioelectrical Activity Of The Central Nervous System Among Populations In A Rare Earth Element Area. *Biol. Trace Elem. Res*. **1997**, 57, 71–77.
- [152] Liuxing Feng , Haiqing Xiao, Xiao He, Zijie Li , Fuliang Li, Nianqing Liu , Yuliang Zhao, Yuying Huang, Zhiyong Zhang , Zhifang Chai., Neurotoxicological Consequence Of Long-Term Exposure To Lanthanum. *Toxicology Letters*. **2006**, 165, 112-120.
- [153] L. Feng et al. Neurotoxicological Consequence Of Long-Term Exposure To Lanthanum.; *Toxicology Letters*, **2006**, 165, 112–120.

- [154] Xiao, H.Q., Li, F.L., Zhang, Z.Y., Feng, L.X., Li, Z.J., Yang, J.H.,Chai, Z.F., Distribution Of Ytterbium-169 In Rat Brain After Intravenous Injection. *Toxicology Letters*. **2005**, 155, 247–252.
- [155] Parsons, J.T., David, A.S., Robert, J.D., Severn, B.C., Neuronalspecific Endoplasmic Reticulum Mg^{2+}/Ca^{2+} -ATPase Ca^{2+} Sequestration in Mixed Primary Hippocampal Culture Homogenates. *Anal.Biochem*. **2004**. 330, 130–139.
- [156] Vallee, B.L., Falchuk, K.H., The Biochemical Basis Of Zinc Physiology. *Physiol. Rev*. **1994**, 73, 79–118.
- [157] Frederickson, C.J., Danscher, G., Nutritional Modification of Brain Function. New York Academic Press, New York. **1988**, 289–306.
- [158] Gordon, E.F., Bond, J.T., Gordon, R.C., Denny, M.R., Zinc Deficiency And Behavior: A Developmental Perspective. *Physiol. Behav*. **1982**, 28, 893–987.
- [159] W.F. Ganong. *Physiologie médicale*, 7^{ème} éd, Masson. **1977**, 220-221.
- [160] John, L.B., Iron-Deficiency Anemia: Examining The Nature And Magnitude Of The Public Health Problem. *J. Nutr*. **2001**. 131, 568–580
- [161] Giovanni Vallebona and Giorgio Raspi.; Recovery Of Thorium-Arsenazo III Complex From Very Dilute Solutions By A Bubble Extraction Apparatus; Fresenius. *Journal of analytical chemistry*. **1991**, 341, 542-544.
- [162] Sachindra Kumar Datta. Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid.Part I;SNADNS Dyes in the Detection and Volumetric Determination of Thorium Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India . **1955**, 270-277.
- [163] J. P. Shukla et al.; A Highly Sensitive Extractive-Photometric Method for the Micro Determination of Americium (III) From Concentrated Nitric Acid Media with Arsenazo III as the Chromogenic Reagent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **1986**, 100, 83-89.
- [164] M. G. Grigor'eva et al. A Precision Spectrophotometric Method with Internal Referencing for Determining Fission Platinum and Other Metals: I. Palladium., *Radiochemistry*. **2006**, 48, 398- 402.
- [165] V. M. Shkinevet al., Extraction of Complexes of Lanthanides and Actinides with ArsenazoIII in an Ammonium Sulfate-Poly (Ethylene Glycol)-Water Two-Phase System. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **1985**, 88, 115-120.
- [166] Pércio A. M. Farias and Aniy K. Ohara. Adsorptive Stripping Voltammetric Behaviour Of Uranium Chelates Of Some Azo Compounds .; Fresenius' *Journal of Analytical Chemistry*. **1992**, 342, 87- 90.
- [167] A. S. Al-Ammar, H. M. Basher.Determinations of Uranium at Trace and Subtrace Levels in Organic Substances by Wet Ashing-ArsenazoIII Method.*Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **1992**,159, 77-81
- [168] S. B. Savvin, O. P. Shvoeva, and V. P. Dedkova.Lanthanum Complexation with Reagents of the Arsenazo III Group on the Solid Phase of Fibrous Ion Exchangers;*Journal of Analytical Chemistry*. **2005**, 60, 330–335.
- [169] S. B. Sawin, Analytical Use Of Arsenazo III Determination of Thorium, Zirconium, Uranium And Rare Earth Elements. *Talanta*. **1961**, 8, 673.
- [170] G.E.Collins, Q.Lu; Microfabricated capillary electrophoresis sensor for uranium (VI), *Analytica Chimica Acta*. **2001**, 436, 181-189
- [171] V. M. Ivanov and N. V. Ermakova., Optical and Chromaticity Characteristics of Arsenazo III Complexes of Rare-Earth Elements*Journal of Analytical Chemistry*. **2001**, 56, 519–523.

- [172] M. Blanco, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, and S. Maspocho. Diode array detectors in flow injection analysis. Simultaneous determination of rare earth metals with Arsenazo III; Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. **1990**, 338, 831-835.
- [173] Hans Rohwer, Neale Collier, Eric Hosten; Spectrophotometric Study Of Arsenazo III And Its Interactions With Lanthanides. Analytica Chimica Acta. **1995**, 314, 219-223.
- [174] B. Buděšinský. Spectrophotometric investigation of the reaction of arsenazo III and its complexes with rare earths. Collect. Czech. Chem. Commun. **1963**, 28, 2902-2913
- [175] P.K. Spitsyn and V.S. Shvarev. Spectrophotometric Study of arsenazo III with rare earths Zh. Anal. Khim. **1970**, 25, 1503-1509
- [176] Eihhorn, G. B. Inorganic Biochemistry, Elsevier. **1973**, 167-202
- [177] A. B. Zyryanov and A. A. Baykov Determination of Mn(II) and Co(II) with Arsenazo III. Biochemistry. **2002**, 67, 635-639.
- [178] Sawin, S. B. Organic Reagents of Arsenazo III Group, Atomizdat. **1971**. 58
- [179] Mannich Reaction; 3rd edition. **1978**, 802.
- [180] a) K. Moedritzer, R. R. Irani; The Direct Synthesis of α -Amino-methylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid. J. Org. Chem. **1966**, 31, 1603-1607. b) M. Fabrice. Simeon; thèse de doctorat de l'université de Caen. **1998**
- [181] Arthur I. Vogel. A Text-book of Practical Organic Chemistry; 3rd ed, Longman. **1956**, 569
- [182] P. Judeinstein, C. Sanchez. Hybrid in-organic-organic materials: a land of multi-disciplinarity. Mater. Chem. **1996**, 6, 511-525
- [183] B. Moreau, P.A. Jaffres, D. Villemin, A Rapid Synthesis of Diisopropyl 4-(Chloromethyl)benzyl and 4-(Bromomethyl)benzylphosphonates. Org. Prep. Proced. Briefs. **2002**, 34, 540-541
- [184] a) G. Clanquis, G. Descotes et J.C. Martin, "Identifications Spectrométriques des Composés Organiques", Ed. Masson et Cie., Paris, 1968. b) M. Fabrice. Simeon; thèse de doctorat de l'université de Caen. **1998**
- [185] Vioux A., Mutin H., Le Bideau J., Leclercq D., Organic/Inorganic Hybrid Materials. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **2000**, 628, CC1.4.1-CC1.4.12
- [186] Y. Poirier, N. Lozac'h, Bull. Soc. Chim. France. **1966**, 1062-1068
- [187] Büu Hoi, Ng. Hoan, D. Lavitt, Thiophen derivatives of potential biological interest. Part I. Thiophen analogues of stilbene and of related compounds. J. Chem. Soc. **1950**, 2130-2134
- [188] Didier Villemin. Dry catalysed condensation of Meldrum's Acid. Chemistry and Industry, 1983, 478-479
- [189] Didier Villemin and Abdelkrim Ben Alloun, Potassium Fluoride on alumina: condensation of 1,4-diacetylpiperazine-2,5-dione with aldehydes. Dry condensation under microwave irradiation. Synthesis of Albnursin and analogues. Synt. Comm. **1990**, 20, 3325-3331
- [190] Antonio J.G. Conceição Silva, and Bruce K. Cassels' Crystal structure of (*E*)-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-nitroethene and (*E*)-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-nitropropene. Bol. Soc. Chil. **1999**, **44**.
- [191] D. Villemin and B. Martin. Potassium fluoride on alumina: Dry synthesis of 3-arylidene-1,3-dihydro-indol-2-one under microwave irradiation. Synthetic communications. **1998**, 28, 3201-3208
- [192] E. J. Warawa, N. J. Mueller, and R. Jules. Quinuclidine Chemistry. 2.1 Synthesis and Anti-inflammatory Properties of 2-Substituted Benzhydryl-3-quinuclidinols. Journal of Medicinal Chemistry, **1974**, 17, 497-501

- [193] Sumeet K. Sharma, H. A. P., Raksh V. Jasra. "Synthesis of jasmaldehyde using, 61-67. magnesium organo silicate as a solid base catalyst. Journal of molecular catalysis. **2008**, 280
- [194] A. Rajeb. Thèse de doctorat.Paris6. **1985**. 117
- [195] Belkhouche, N.E.; Didi, M.A.; Villemin, D. Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2 ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture. Solvent Extraction & Ion Exchange. **2005**, 23, 677–693.
- [196] Dulski, T.R. Trace Elemental Analysis of Metals, Marcel Dekker. 1999, 223.
- [197] Rodriguez de San Miguel, A.; Aguilar, J.C.; Bernal, J.P.; Ballinas, M.L.; Rodriguez, M.T.J.; Gyves, J.; Schimmel, K. Extraction of Cu(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), In(III), Co(II), Zn(II), and Pb(II) with LIX 984 dissolved in n-heptane. Hydrometallurgy. **1997**, 47, 19–30.
- [198] Sella, C.; Bauer, D. Diphasic acido-basic properties of organophosphorus acids. Solvent Extraction and Ion Exchange. **1988**, 6, 819–833.
- [199] Buch, A.; Stambouli, M.; Pareau, D.; Durang, G. Solvent extraction of nickel(II) by mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. Solvent Extraction and Ion Exchange. **2002**, 20, 49–66

