AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LÈS-NANCY Cédex

Faculté des Sciences et Techniques

UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires (SESAMES)
E.D et G.F.D Chimie et Physico-Chimie Moléculaires et Théoriques

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

par Sabrina AURY

Etude structurale et thermodynamique de la complexation de lanthanides (III) par des acides carboxyliques polyhydroxylés.

Synthèse de nouveaux extractants et perspectives pour l'extraction de ces cations.

Soutenue publiquement le 10 décembre 2002

Membres du jury :

Président :	Y. CHAPLEUR, Directeur de Recherches (CNRS), UHP Nancy I
Rapporteurs :	C. MADIC, Directeur de Recherches (CEA), Professeur à l'INSTN
	G. SERRATRICE , Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble
Examinateurs :	P. RUBINI, Professeur - Directeur de Thèse, UHP Nancy I
	C. GERARDIN, Maître de Conférences, UHP Nancy I

Laboratoire de Chimie Physique Organique et Colloïdale- UMR UHP-CNRS N°7565
Faculté des Sciences et Techniques – 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'Université Henri Poincaré Nancy I, sous la direction du Professeur Patrice Rubini.

Je tiens à le remercier pour m'avoir confié un travail enrichissant, pour sa rigueur scientifique, sa grande disponibilité et ses précieux conseils.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Charles Madic et Monsieur Guy Serratrice pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse.

J'adresse également des remerciements à Monsieur Christian Tondre, qui fut directeur du laboratoire de Chimie Physique Organique et Colloïdale lors de mes deux premières années de thèse, et à Monsieur Claude Selve qui lui succéda, pour leur accueil bienveillant.

MM. Jean-Louis Rivail et Yves Chapleur ont tout deux été successivement les directeurs de l'UMR, je les remercie de m'y avoir accueillie. Je suis reconnaissante à Monsieur Yves Chapleur d'avoir accepté de juger mes travaux.

Je remercie Madame Christine Gérardin pour m'avoir formée à la chimie organique, pour son aide et son soutien qui ont été essentiels à l'avancement de mon travail.

J'adresse également mes remerciements à Anne Langenfeld pour avoir réalisé des mesures de tensions superficielles et des essais prospectifs d'extraction en présence de praséodyme(III). Je lui suis très reconnaissante de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer des vacations.

Delphine Champmartin m'a formée à l'utilisation du spectromètre RMN, je l'en remercie. Elle a été une excellente amie et a toujours su me prodiguer de précieux conseils lors des moments difficiles.

Je tiens à remercier Madame Eliane Eppiger pour les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire qu'elle a effectués pour moi dans le cadre du service commun et les membres du Service Commun pour m'avoir donné la possibilité d'accéder au spectromètre 400.

Je tiens à remercier Monsieur Marc Hébrant pour m'avoir formée à l'utilisation de la spectrophotométrie UV-Visible, à la spectrométrie d'absorption atomique et pour son soutien lors de mes moments de doute.

Je remercie également Madame Sandrine Adach pour les microanalyses qu'elle a effectuées pour moi dans le cadre du service commun, Eric Dumortier et Jean-Louis Fringant pour leur assistance technique et enfin Stéphane Parant pour l'aide qu'il m'a apportée au cours de cette thèse.

Sébastien Giroux m'a initiée au cours de mon DEA à la bureautique et à la potentiométrie. Je le remercie pour sa patience, sa gentillesse et sa bonne humeur communicative.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire que j'ai pu côtoyer dont les DEA et thésards (Manuella, Céline, Sedat, Angéline, Thierry, Hervé, Valérie, patrick et Patrick) pour leur gentillesse et le soutien qu'ils ont su témoigner à mon égard.

Enfin, je tiens également à remercier Stéphane pour son soutien sans faille et pour tout ce qu'il m'a apporté.

1. INTRODUCTION 1

1.1. GENERALITES SUR LE NUCLEAIRE ET LES DECHETS NUCLEAIRES 3
1.1.1. Définition des déchets nucléaires 3
1.1.2. Provenance des déchets : le cycle du combustible 4
1.1.3. Retraitement des déchets nucléaires usés 8
1.2. POSITIONNEMENT ET BUT DE LA THESE 18
1.2.1. Positionnement 18
1.2.2. But de la thèse 19
1.2.3. Présentation du sommaire du mémoire 23

2. GENERALITES SUR LES LANTHANIDES ET LES TECHNIQUES D'INVESTIGATION 25

2.1. CHIMIE DES LANTHANIDES 27
2.1.1. Généralités 27
2.1.2. Hydrolyse des lanthanides 29
2.1.3. Préparation et dosage des solutions de lanthanides 32
2.1.4. Propriétés spectroscopiques 34
2.2. TECHNIQUES D'INVESTIGATION 38
2.2.1. Introduction 38
2.2.2. Potentiométrie 38
2.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire 48
2.2.4. Spectroscopie UV-visible 50
2.2.5. Dichroïsme circulaire 52
2.2.6. Spectrométrie d'absorption atomique ou photométrie de flamme 54
2.3. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE 56
2.3.1. Tensioactifs 56
2.3.2. Extraction liquide-liquide 59

3. ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DE LA COMPLEXATION DES LANTHANIDES(III) PAR DES ACIDES POLYHYDROXYLES. 63

3.1. ACIDES CARBOXYLIQUES POLYHYDROXYLES LINEAIRES EN C_6 65
3.1.1. Motif de complexation recherché 65
3.1.2. Etude de la complexation des acides aldariques HOOC-(CHOH)$_4$-COOH 68
3.1.3. Etude de la complexation des acides aldoniques HOOC-(CHOH)$_4$-CH$_2$OH .. 85
3.2. ACIDES HYDROXYBENZOÏQUES 132
3.2.1. Caractéristiques des molécules recherchées 132
3.2.2. Etude bibliographique de la complexation des acides dihydroxybenzoïques avec le cuivre (II) 140
3.2.3. Etude expérimentale potentiométrique des molécules possédant le motif catéchol. Complexation de l'ion Pr^{3+}. 143
3.2.4. Etude expérimentale potentiométrique de molécules possédant le motif salicylate. Complexation de l'ion Pr^{3+}. 151
3.2.5. Comparaison du pouvoir complexant, conclusion 153
3.3. ETUDE DU MODELE DE CHELATION DES ACIDES ALDONIQUES EN C6 A PARTIR DE MOLECULES MODELES. 155
3.3.1. Description des molécules commerciales étudiées 155
3.3.2. Etude de l'acide D – glycérique 157
3.3.3. Etude de l'acide L - thréonique 168

3.3.4. Etude de l'acide 2-hydroxybutanoïque ... *177*
3.3.5. Etude de l'acide (3R)-hydroxybutanoique ... *180*
3.3.6. Comparaison de la force complexante des acides polyhydroxylés ... *182*

4. SYNTHESE DE MOLECULES HYDROPHOBES A PARTIR DE DIACIDES CARBOXYLIQUES POLYHYDROXYLES ET ETUDE DE LEURS PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES ... **191**

4.1. SYNTHESE DES MOLECULES ... 193
4.1.1. Objectifs ... *193*
4.1.2. Synthèse à partir de l'acide mucique ... *196*
4.1.3. Synthèse à partir de l'acide glucaro-1,4-lactone. ... *204*
4.2. ETUDE DES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES EXTRACTANTS SYNTHETISES ... 217
4.2.1. Solubilité ... *217*
4.2.2. Propriétés tensioactives ... *217*
4.2.3. Propriétés de complexation du propylamide ... *223*
4.2.4. Extractions par le décylamide ... *244*

5. CONCLUSION GENERALE ... **253**

5.1. APPROFONDISSEMENT DE LA COMPREHENSION DE LA STRUCTURE DES COMPLEXES FORMES AVEC L'ACIDE GLUCONIQUE ... 255
5.2. RECHERCHE DU MOTIF COMPLEXANT LE PLUS EFFICACE ... 256
5.3. SYNTHESE DE NOUVELLES MOLECULES HYDROPHOBES ... 257
5.3.1. Synthèse à partir d'acide mucique ... *257*
5.3.2. Synthèse à partir de glucaro-1,4-lactone ... *257*
5.4. ETUDE DES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES MOLECULES SYNTHETISEES ... 258
5.5. PERSPECTIVES ... 259

6. PARTIE EXPERIMENTALE ... **261**

7. ANNEXES ... **291**

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ... **363**

1. Introduction

Ce travail se situe dans le cadre général du retraitement des déchets nucléaires, plus particulièrement dans la recherche de nouveaux extractants efficaces des actinides afin de pouvoir séparer ceux-ci des lanthanides.

Dans un premier temps, nous décrirons les différents types de déchets issus de l'énergie nucléaire et leur retraitement.

Dans un second temps, nous définirons les différents objectifs de la thèse.

1.1. Généralités sur le nucléaire et les déchets nucléaires [1, 2, 3, 4, 5, 9, 10]

La demande en énergie est croissante : elle doit doubler en 2050. L'utilisation des combustibles fossiles provoque un réchauffement climatique ; de plus les ressources actuellement connues de pétrole et de gaz risquent de s'épuiser dans quelques générations. L'énergie nucléaire, quant à elle, possède des ressources sur le long terme (plusieurs milliers d'années en optimisant l'utilisation du combustible), sans émissions de gaz à effet de serre ou toxiques.

Le nucléaire produit un sixième de l'énergie électrique de la planète et se place au quatrième rang des sources d'énergie primaire, après le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Pour l'ensemble de l'Union Européenne comme pour des pays tels que la France ou la Belgique, l'énergie nucléaire est l'énergie principale utilisée pour la production d'électricité.

Si à court terme aucune construction de nouveaux réacteurs n'est prévue en Europe ni aux Etats-Unis, de nombreux pays d'Asie commencent ou continuent à s'équiper.

La production de cette énergie génère des déchets dont la gestion est une question qui préoccupe le pouvoir politique et la société en général.

Dans un premier temps, nous allons définir ce que sont les déchets nucléaires.

Dans un second temps, nous expliquerons d'où viennent ces déchets. Enfin, nous décrirons les différentes techniques appliquées pour leur stockage et leur retraitement.

1.1.1. Définition des déchets nucléaires

L'agence de l'énergie nucléaire de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) a donné une définition communément adoptée des déchets radioactifs : toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux

valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucun usage n'est prévu.

Le terme déchet nucléaire est souvent employé pour désigner les déchets radioactifs engendrés par la mise en œuvre de l'énergie de fission (ou de fusion) nucléaire pour la production d'énergie ou d'armes nucléaires.

1.1.2. Provenance des déchets : le cycle du combustible [5], [6]

Au niveau du cycle du combustible, la mise en œuvre des opérations liées à la fabrication du combustible nécessite une série d'opérations industrielles en amont et en aval du réacteur qui génère des déchets.

1.1.2.1. Déchets issus de l'extraction de l'uranium

La première source de production de déchets dans le cycle du combustible est l'extraction de l'uranium à partir de minerais dont les teneurs les plus courantes se situent entre 0,1 et 0,5%.

Dans les usines de concentration implantées à proximité des mines, les roches uranifères sont concassées et finement broyées. Le minerai est ensuite traité chimiquement. Le minerai est d'abord attaqué par voie alcaline ou acide pour mettre l'uranium en solution ; ensuite on sépare la solution uranifère des résidus ; enfin on précipite de l'uranium sous forme d'uranate de magnésie, de soude, d'ammonium ou sous forme de peroxyde d'uranium.
Après séchage, ces précipités ont l'aspect d'une poudre généralement jaune vif, appelée "yellow cake". Le yellow cake contient environ 75% d'uranium, soit 750 kg par tonne.

Ces déchets sont caractérisés par une durée de vie très longue (gouvernée par la période de 77 000 ans du thorium 230), par de grandes quantités (environ 50 millions de tonnes en France) et par une très faible activité, de l'ordre de quelques mCi d'émetteurs α par tonne (ou quelques $3{,}710^{7}$ Bq/t), selon que l'on compte ou non les descendants du radon (^{222}Rn). Ces déchets appartiennent à ceux de très faible activité et à vie longue, pour lesquels un mode de gestion adapté aux caractéristiques de ces déchets (volumes importants et présence de radon) consiste essentiellement à surveiller, à stabiliser le site et à recouvrir avec

un matériau de faible perméabilité (argile par exemple) et suffisamment épais (1 mètre) pour stopper les émanations du radon.

1.1.2.2. Déchets issus de l'enrichissement de l'uranium

1.1.2.2.1. Conversion du "Yellow cake"

L'uranium, même concentré sous forme de "yellow cake", est inutilisable tel quel dans la plupart des réacteurs nucléaires autres que les réacteurs UNGG (Uranium naturel graphite-gaz) et CANDU (filière développée au Canada). En effet, l'uranium 235, isotope fissile indispensable à la réaction nucléaire, n'est présent que pour 0,7% dans l'uranium naturel. Or les réacteurs classiques nécessitent des teneurs en uranium 235 de 3 à 5%. Il faut donc enrichir l'uranium naturel en isotope 235.

Pour pouvoir être enrichi par diffusion gazeuse, le "yellow cake", une fois raffiné, doit tout d'abord être transformé en gaz, l'hexafluorure d'uranium (UF_6).

Le concentré minier (yellow cake) est tout d'abord purifié et transformé en tétrafluorure d'uranium (UF_4) sur l'établissement de COMURHEX-Malvési (filiale de COGEMA), près de Narbonne. L'usine de COMURHEX-Pierrelatte, située sur le site de Tricastin, reçoit le tétrafluorure d'uranium et le transforme à son tour en hexafluorure d'uranium. A ce stade, il n'y a cependant pas de production de déchets nucléaires si ce n'est, indirectement, ceux liés à l'importante consommation d'énergie électrique, lorsque celle-ci est d'origine nucléaire, comme c'est le cas sur le site de Tricastin. L'hexafluorure d'uranium étant gazeux à partir de 56,54°C, celui-ci convient au procédé d'enrichissement par diffusion gazeuse, qui constitue l'étape suivante du cycle du combustible.

1.1.2.2.2. Enrichissement de l'uranium par diffusion gazeuse

Le principe de la diffusion gazeuse s'appuie sur le fait que la diffusion des molécules de gaz à travers une paroi poreuse est d'autant plus rapide que la masse de ces molécules est faible.

Dans la pratique, on fait passer de l'hexafluorure d'uranium gazeux à travers une paroi percée de très nombreux pores dont le diamètre est de l'ordre du centième de micron, ceci grâce à une différence de pression de part et d'autre de la paroi. Etant donné que l'uranium 235 est plus léger que l'uranium 238, les molécules d'hexafluorure d'uranium gazeux formés avec

l'uranium 235 se déplacent plus vite et auront donc plus de chance de franchir cette barrière plus rapidement que celles qui sont formées avec l'uranium 238. Le gaz recueilli sera donc légèrement plus riche en uranium 235 que le gaz de départ. La différence de masse entre les deux isotopes étant très faible, l'enrichissement obtenu sera lui aussi très faible.

Pour obtenir la teneur en uranium 235 souhaitée, il faut renouveler de très nombreuses fois l'opération en faisant diffuser l'uranium dans une série "d'étages" constituant la "cascade de diffusion". La cascade de l'usine Georges-Besse d'EURODIF sur le site de Tricastin est constituée de 1400 étages montés en série et en parallèle. Chaque étage est constitué d'un diffuseur (composé de plusieurs milliers de barrières poreuses), d'un compresseur et d'un échangeur de chaleur chargé d'extraire les calories engendrées par la compression de l'hexafluorure d'uranium. L'uranium appauvri contient encore suffisamment d'isotope 235 pour justifier un enrichissement par un procédé plus sélectif que la diffusion gazeuse. Aussi doit-il être entreposé en attendant l'industrialisation de tels procédés (séparation par laser notamment). L'hexafluorure d'uranium n'est pas approprié à cette fin, il sera donc transformé, par défluoration, en un oxyde chimiquement stable, insoluble et non agressif : l'oxyde d'uranium appauvri (U_3O_8). Cette transformation s'opère dans l'usine W, à Pierrelatte. Cet uranium appauvri, dit de "rejet", peut être utilisé comme support dans des combustibles chargés en plutonium (c'est le cas de combustibles mixtes d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium, appelés MOX) ou comme matière fertile placée dans les couvertures de surgénérateurs.

1.1.2.3. Déchets et matières nucléaires produits par les réacteurs

C'est dans le combustible usé que se trouve la quasi-totalité de la radioactivité engendrée dans le cycle. Celui-ci contient 1% d'uranium-235, 95% d'uranium-238, 1% de plutonium, d'autres actinides dits mineurs (neptunium, américium, curium, à raison d'au moins 0,1%), 3% de produits de fission (lanthanides, césium, strontium,...) et environ 0,001% de produits d'activation (carbone-14 et produits provenants des éléments de structure).

Le retraitement consiste à séparer les différents composants du combustible nucléaire usé en vue, soit de leur recyclage, soit du stockage des déchets non valorisables sous un faible volume.

Lors du retraitement, les flux liquides ou gazeux contenant certains radioéléments particuliers, tels que le krypton 85, l'iode 129, le carbone 14 ou le tritium sont dilués soit dans l'atmosphère ou soit dans le milieu marin, dans la limite des autorisations réglementaires. Les

quantités d'iode mesurées et rapportées aux valeurs calculées pour les combustibles usés sont de 97% pour le piégeage dans la soude lors du lavage des gaz de dissolution avant rejet en mer et de 1 à 2 % pour le piégeage dans les filtres solides.

On peut classifier les déchets nucléaires en 3 catégories :

Type	Activité	Période	Localisation	Volume prévu en 2020 (ANDRA, IPSN)
A	Faible moyenne	Courte	Surface	500 000 m^3
B	Faible moyenne	Longue	Souterraine	50 000 m^3
C	Forte	Longue	Souterraine	5 000 m^3

Les **déchets** de type **A** contiennent des radionucléides de période inférieure à 30 ans. Ils constituent 89,7% du volume mais seulement 1% de l'activité totale. Après 300 ans, toute surveillance institutionnelle peut cesser. Stockés en surface au centre de stockage de la Manche (La Hague) jusqu'en 1992, ils le sont maintenant au centre de stockage de l'Aube (Soulaines) exploités par l'ANDRA. Les déchets sont compactés et mis en fûts métalliques contenus dans des surconteneurs en béton.

Les **déchets** de type **B** sont constitués de coques et embouts des combustibles, boues résiduelles issues du retraitement, déchets technologiques, éléments de structure issus du démantèlement... En France, ils représentent 9,8% du volume et 9% de l'activité de l'ensemble. Ils constituent des sources de rayonnement α, β, γ, mais ne dégagent que très peu de chaleur. Les matrices de conditionnement sont en métal, bitume, béton, résines... et les conteneurs en métal, béton, ou résines synthétiques. On prévoit de les stocker en profondeur.

Les **déchets** de type **C** possèdent une haute activité ; ils dégageront de la chaleur pendant plusieurs siècles. Ils représentent 90% de l'activité et 0,5% du volume. Ce sont les produits du retraitement du combustible irradié, essentiellement les produits de fission et les actinides mineurs vitrifiés, qu'on prévoit de stocker en profondeur.

1.1.3. Retraitement des déchets nucléaires usés

1.1.3.1. Les différentes politiques

Deux options sont possibles pour les déchets de type C :

- **Première option** : Après entreposage à sec (environ 50 ans), on prévoit **de stocker définitivement**, en couches géologiques profondes, le combustible usé. L'uranium et le plutonium sont dans ce cas considérés comme des déchets et on n'attribue aux déchets du combustible nucléaire usé aucune valeur énergétique. Cette politique repose sur le choix des sites de stockage en tenant compte du fait que le plutonium fournit l'essentiel de la radioactivité du combustible irradié. Le stockage peut être réversible (pour pouvoir détruire ces déchets) ou irréversible (pour qu'on ne puisse y accéder). Un certain nombre de pays (Etats-Unis, Suède, Finlande, Canada) ont choisi le cycle ouvert (un seul passage du combustible en réacteur). Cette solution soulève des questions de type énergétique, écologique (le ^{239} Pu est un noyau radioactif de période 24000 ans), stratégique (composant d'une bombe A) et politique (faire accepter des sites d'enfouissement).

Certains pays entreposent en attendant de prendre une décision.

- **Seconde option : le retraitement**. L'uranium et le plutonium présents dans le combustible irradié sont considérés comme une source d'énergie qu'il convient d'exploiter.

1.1.3.2. La politique de la France : la loi Bataille

La France s'est dotée en 1991 d'une loi pour organiser la future gestion des déchets. Elle porte le nom de son promoteur : le député Christian Bataille. La loi prévoit un important programme de recherche comportant trois axes :

1) la séparation et la transmutation des radioéléments,
2) le stockage en formation géologique profonde,
3) le conditionnement des radioéléments et leur entreposage sur une longue durée.

La loi Bataille fixe un calendrier avec un rendez-vous en 2006 pour établir un bilan des recherches.

Au cours du temps, ces déchets occupent un volume moindre, ils se refroidissent, deviennent moins radioactifs et plus faciles à manipuler. Un entreposage intermédiaire donne le temps nécessaire pour démontrer la sûreté des stockages envisagés et faire des recherches sur les techniques de séparation et de transmutation.

Les pouvoirs publics ont confié au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) le pilotage des recherches sur le conditionnement-entreposage et la séparation-transmutation. Ils ont confié à l'Agence Nationale pour les Déchets Radioactifs (ANDRA) la direction des recherches sur le stockage. Ces deux établissements collaborent avec des laboratoires du CNRS et des Universités, EDF, Framatome et la Cogema, les industriels producteurs et gestionnaires des déchets.

Le CNRS est partenaire de ces recherches sur l'aval du cycle électronucléaire dans le cadre de plusieurs programmes :

- GEstion des DEchets par des Options Nouvelles (GEDEON) pour étudier notamment les systèmes sous-critiques assistés par accélérateur et les combustibles à base de thorium (CEA, CNRS, EDF et Framatome),
- FORmation géologique PROfonde (FORPRO) qui associe le CNRS à l'ANDRA sur les recherches à conduire dans les laboratoires souterrains de qualification,
- NOuvelles MAtrices pour les Déchets (NOMADE) pour l'étude des nouvelles matrices de conditionnement (CEA, CNRS),
- Physico-chimie des Actinides et autres Radioéléments en Solutions et aux Interfaces (PRACTIS): la finalité de ce programme sera détaillée plus loin puisque notre thèse se situe dans ce contexte (CEA, CNRS, EDF, ANDRA),
- MoMaS (Modélisation Mathématique et Simulations numériques) pour le développement des moyens de simulation lié aux problèmes de gestion des déchets nucléaires (CEA, CNRS, ANDRA, BRGM : Bureau des Recherches Géologiques et Minières, EDF).

1.1.3.3. Le retraitement industriel

Après avoir passé environ un an dans les piscines des réacteurs des centrales nucléaires, les combustibles usés poursuivent leur désactivation pendant au minimum deux ans en piscine à COGEMA-La Hague.

On retraite ces combustibles de manière à récupérer l'uranium et le plutonium qui représentent respectivement 96% et 1% de la masse de combustible usé. Les 3% restants sont conditionnés sous forme de colis de déchets destinés pour la plupart au stockage en profondeur. La voie du retraitement, mis en œuvre actuellement en France (La Hague), au Royaume Uni (Sellafield), au Japon (Tokaï-Mura, Rokkasho) et en Russie vise à recycler l'uranium et le plutonium. Le plutonium, en particulier, pourrait en principe être utilisé comme combustible de base de surgénérateurs.

Les produits de fission (strontium, césium) et les transuraniens (neptunium, américium, ...) non recyclés sont incorporés dans du verre, qui est ensuite coulé dans des conteneurs étanches en acier inoxydable. Les conteneurs sont alors placés dans des puits ventilés. La vitrification permet d'immobiliser les produits de fission de façon durable, car le verre est insoluble dans l'eau et reste inerte au contact des agents physico-chimiques naturels.

Les matériaux de structure du combustible, également non recyclables, sont classés comme des déchets de haute activité. Appelés coques et embouts, ces déchets sont destinés à être compactés sous forme de galettes et placés dans des conteneurs de même type que ceux utilisés dans les ateliers de vitrification.

Le retraitement des déchets nucléaires est basé principalement sur la technique d'extraction liquide-liquide qui possède de nombreux avantages comme la possibilité de fonctionner en continu et la faible dépense énergétique.

Passé la période de désactivation en piscine, les assemblages sont sortis de l'eau et cisaillés en tronçons de quelques centimètres, ce qui permet d'en extraire le matériau nucléaire par dissolution dans l'acide nitrique à chaud. On extrait ensuite sélectivement le plutonium et l'uranium des autres produits de fission par extraction par le tributylphosphate (TBP) : ceci constitue le procédé **PUREX** (Plutonium Uranium Refining by Extraction mis au point dans les années 40 aux USA). Il faut noter que le plutonium est responsable à lui seul de 90% de la radiotoxicité du combustible usé. Le TBP présente une affinité beaucoup plus élevée envers les éléments au degré d'oxydation (+IV) ou (+VI) qu'envers les éléments trivalents : ceci est généralement attribué à la plus forte densité de charge portée par les premiers, apte à renforcer la liaison entre le métal et l'atome d'oxygène de l'extractant. La séparation uranium/plutonium repose sur la faible affinité du plutonium réduit à la valence 3 pour le TBP.

Ceci est aujourd'hui mis en œuvre dans le cadre de la stratégie retraitement-recyclage par la COGEMA à la Hague (complexes UP2, UP3). Ainsi l'uranium et le plutonium sont

récupérés à plus de 99,8%. Les produits d'activation, actinides mineurs et produits de fission constituent le déchet.

L'uranium est dissous à chaud dans une solution aqueuse d'acide nitrique concentré puis expédié soit vers l'usine de COMURHEX-Pierrelatte en vue d'une reconversion en hexafluorure d'uranium, soit vers l'usine TU5, également situé à Pierrelatte, en vue de sa transformation en oxyde pour un recyclage ultérieur. Le plutonium est conditionné sous forme d'oxyde. Il est recyclé et entre dans la fabrication de nouveaux éléments combustibles (MOX ou combustible à oxyde mixte uranium-plutonium). Fabriqué à BELGONUCLEAIRE-Dessel en Belgique, à COGEMA-Cadarache et dans l'usine MELOX de Marcoule, le MOX contient de 5 à 7% de plutonium mélangé à de l'oxyde d'uranium appauvri en provenance de l'usine TU2 à Pierrelatte.

Le MOX est utilisé depuis de nombreuses années en Europe dans les réacteurs à eau légère : 1982 en Allemagne, 1985 en Suisse, 1987 en France.

Le MOX est déjà utilisé dans un tiers des réacteurs à eau pressurisée (REP) français.

1.1.3.4. Les recherches

Le CEA a décidé de privilégier la recherche concernant trois actinides mineurs : américium, curium et neptunium et trois produits de fission à vie longue : césium, iode et technétium (isotopes : césium 135, iode 129 et technétium 99). Le choix de ces éléments est dicté par leur période radioactive dans les combustibles usés et leur comportement chimique dans les barrières d'un éventuel stockage géologique lié à la longue période des radionucléides associés. En effet, le césium, le technétium et l'iode sont des radionucléides "mobiles" qui peuvent se répandre dans la biosphère très rapidement. L'iode-129 est sous forme d'iodure en solution et n'est pas retenu par les composés courants (silicates) dans les milieux qu'il traverse. Des méthodes pour éviter sa diffusion dans les eaux de surface ou souterraines sont à l'étude : adsorption sur du cuivre ou sur des dérivés cuivrés [7, 8]. L'objectif des recherches est donc de séparer les six éléments mentionnés (américium, curium, neptunium, césium, iode et technétium) en adaptant le procédé PUREX (séparation du neptunium et du technétium soluble) et en utilisant de nouveaux procédés du programme ACTINEX : DIAMEX, SANEX et SESAME (séparation de l'américium et du curium) et CALIXARENES (séparation du césium) pour traiter les solutions de produits de fission de ce procédé, qui permet de séparer industriellement l'uranium et le plutonium des combustibles usés.

1.1.3.4.1. Description du procédé PUREX [9] et de ses adaptations

Le procédé PUREX repose sur des opérations d'extraction liquide-liquide de l'uranium et du plutonium par le tributylphosphate. Il fait suite à la dissolution du combustible dans l'acide nitrique à chaud.

Les espèces en présence sont :

- l'uranium au degré d'oxydation (+VI) (ion uranyle UO_2^{2+}),
- le plutonium au dégré d'oxydation (+IV),
- la plupart des actinides mineurs ainsi qu'une très large part des produits de fission au dégré d'oxydation (+III).

Les cations UO_2^{2+} et Pu^{4+} présents dans la phase aqueuse en milieu acide nitrique concentré sont extraits vers une phase organique par le tributylphosphate (TBP).

Le TBP est peu miscible à une solution aqueuse et présente une affinité beaucoup plus élevée envers les éléments au degré d'oxydation (+IV) ou (+VI) qu'envers les éléments trivalents.

Le processus d'extraction liquide-liquide est régi par les équations suivantes :

$$UO_2^{2+} + 2\,NO_3^- + 2\,\overline{TBP} \rightleftharpoons \overline{UO_2\,(NO_3)_2(TBP)_2}$$

$$Pu^{4+} + 4\,NO_3^- + 2\,\overline{TBP} \rightleftharpoons \overline{Pu(NO_3)_4(TBP)_2}$$

$$H^+ + NO_3^- + \overline{TBP} \rightleftharpoons \overline{(HNO_3)(TBP)}$$

Cette dernière équation est un processus parasite.

(La barre placée sur les espèces chimiques indique que celles-ci se trouvent dans la phase organique).

La phase organique est ensuite séparée de la phase aqueuse et lavée à l'eau. Les équilibres sont ainsi déplacés vers la gauche et les cations désextraits. Le plutonium(IV) étant facilement réductible en plutonium(III) et présentant peu d'affinité avec le TBP, il est donc possible de séparer l'uranium du plutonium.

Les adaptations du procédé PUREX peuvent également permettre d'isoler l'iode (^{129}I), le technétium (^{99}Tc), le zirconium (^{93}Zr) et le neptunium (^{237}Np). La dissolution du neptunium

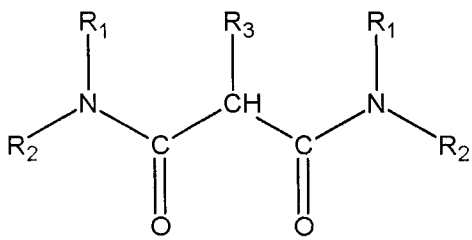
dans le combustible nucléaire usé conduit aux espèces NpO_2^+ et NpO_2^{2+}. Le tributylphosphate ne présente pas d'affinité pour la première espèce (le neptunium est pentavalent) mais en présente pour la seconde espèce : l'ion neptunyle dont le degré d'oxydation est VI, analogue à l'ion uranyle UO_2^{2+}. Afin d'isoler le neptunium, il suffirait donc que tout le neptunium passe sous la forme NpO_2^{2+} selon la réaction suivante :

$$NpO_2^+ + 1/2\ NO_3^- + 3/2\ H^+ \rightleftharpoons NpO_2^{2+} + 1/2\ HNO_2 + H_2O$$

Il faut donc ajuster les conditions opératoires afin que l'équilibre soit déplacé dans le sens de l'oxydation du neptunium à l'état NpO_2^{2+}.

1.1.3.4.2. Extraction de l'américium et du curium

Le procédé PUREX ne permet pas de séparer l'américium et le curium d'une part et le césium d'autre part, qui constituent des radio-éléments à vie longue. Le tributylphosphate ne présentant qu'une très faible affinité vis-à-vis de ces éléments, des recherches ont été réalisées sur de nouvelles molécules capables de les complexer ou de les extraire. C'est ainsi que les procédés **TRUEX** (transuranium extraction) aux Etats Unis et **DIAMEX** (DIAMide Extraction) en France ont été développés. Le procédé DIAMEX consiste à extraire sélectivement l'américium(III) et le curium(III) des solutions issues du procédé PUREX par un extractant de la famille des diamides, de formule générique suivante :



R_1, R_2 et R_3 étant des chaînes alkyle et oxyalkyle.

Il s'agit donc d'extractants à fonction amide capables de former une liaison de type ionique entre les atomes d'oxygène et des ions métalliques, formant ainsi un cycle à six chainons particulièrement stable. De plus, l'affinité est renforcée par l'effet chélate obtenu en doublant la fonction amide (extractant dit "bidendate").

Ces composés sont constitués des éléments C, H, O, N, c'est-à-dire totalement incinérables.

Le complexe est extrait en phase organique selon l'équation suivante :

$$M(H_2O)_n^{3+} + 3\ NO_3^- + 2\ \overline{\text{diamide}} \rightleftharpoons \overline{M(NO_3)_3(\text{diamide})_2} + n\ H_2O$$

Les deux molécules de diamide de référence sont le DMDBTDMA (diméthyl-dibutyl-tétradécyl-malonamide) et le DMDOHEMA (diméthyl-dioctyl-hexyléthoxy-malonamide).

L'extraction liquide-liquide du DMDBTDMA a été étudiée [10, 11], en particulier la formation de micelles inverses dans la phase organique ou l'apparition d'une troisième phase dans le mélange [12, 13, 14].

Dernièrement des études d'extraction ont été réalisées sur les deux diamides afin de préciser la stoéchiométrie du complexe extrait et de calculer les constantes thermodynamiques correspondantes [15].

En 1998, l'efficacité du DMDOHEMA (diméthyl-dioctyl-hexyléthoxy-malonamide)[16] a été démontrée dans des essais sur des solutions réelles permettant de valider l'utilisation de l'acide oxalique pour empêcher l'extraction parasite du zirconium, du molybdène et du fer, voire du ruthénium, avec des actinides et des lanthanides.

Le principal handicap de ce procédé est lié au fait que les lanthanides sont extraits avec les actinides (américium et curium). Il faut également noter que les lanthanides sont présents en quantité importante dans le combustible usé. La séparation actinides/lanthanides, beaucoup plus délicate, fait partie des principaux défis scientifiques en matière de séparation des éléments à vie longue. Ils possèdent en effet des propriétés très voisines. La principale voie explorée concerne la complexation sélective des actinides par des ligands dits "mous", c'est-à-dire engageant les cations métalliques dans des liaisons partiellement covalentes. Les actinides possédant des orbitales 5f dont l'extension spatiale est plus prononcée (que celle les orbitales 4f) ont plus tendance à former des liaisons covalentes.

Le procédé TRUEX [17]

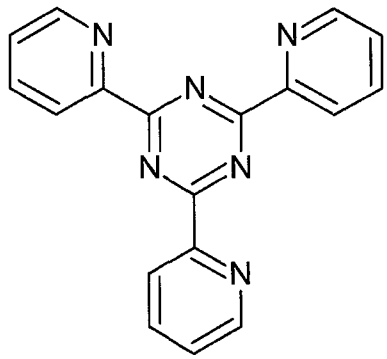
Ce procédé consiste également en une extraction liquide-liquide des actinides(III) en phase organique par des composés organophosphorés bifonctionnels, en particulier le CMPO (oxyde d'octyl-(phényl)-N,N-diisobutyl-carbamyl-méthyl-phosphine). Ce composé est dilué avec du phosphate de tri-n-butyle dans une phase organique constituée d'un hydrocarbure. Le rôle du tri-n-butyle est d'augmenter la solubilité du complexe formé entre la cation actinide(III) et l'extractant. Tout comme le procédé DIAMEX, le procédé TRUEX possède l'inconvénient d'extraire les lanthanides en plus des cations américium et curium.

1.1.3.4.3. Séparation actinides (III)-lanthanides(III)

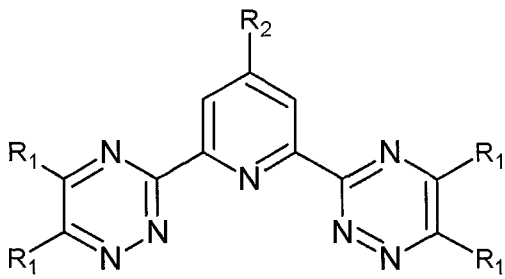
Le procédé SANEX vise à séparer l'américium et le curium des lanthanides.

Trois voies d'études sont menées en parallèle. Les recherches sont basées sur les ligands azotés proches des tri-pyridyl-triazines notamment le 2, 4, 6-Tri-(2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine (TPTZ) [18, 19], les bis-triazine-pyridines (BTP)[18, 15, 20] et les acides dithiophosphiniques [21].

Le 2, 4, 6- tri-(2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine a pour formule :



Les BTP présentent la formule générale suivante :



La découverte de la famille des BTP a été faite à Kalsruhe (Allemagne) dans le cadre du contrat européen **Newpart** (1996-1999) coordonné par le CEA[22].

La première molécule extractante retenue pour le procédé SANEX était la nPr-BTP[18] (R_2 = H et R_1 = nPr). Elle présente des performances insuffisantes liées à sa fragilité face à l'acide nitrique. Une nouvelle molécule l'iPr-BTP [23] présente une grande résistance à l'hydrolyse et une remarquable affinité pour les actinides mineurs. En octobre 2001, avec cette nouvelle molécule, le procédé SANEX a passé l'épreuve de la faisabilité scientifique. Lors d'un essai mené dans le laboratoire ATALANTE au CEA Marcoule, il a été capable d'extraire 99,9% des actinides mineurs (éléments les plus radioactifs du combustible usé après extraction du plutonium) présents dans un échantillon des déchets.

1.1.3.4.4. Séparation américium-curium

Le procédé SESAME [24, 25] doit permettre de séparer l'américium et le curium à la suite du procédé SANEX. Les procédés SESAME A et B[26] consistent à oxyder l'américium trivalent en américium hexavalent par électrolyse en présence du couple médiateur électrochimique argent divalent-argent monovalent et d'un complexant appartenant à la famille des hétéropolyanions lacunaires (tungstophosphate ou tungstosilicate). Parallèlement, le procédé SESAME C envisage la possibilité d'extraire directement l'américium sur les solutions de produits de fission du procédé PUREX.

1.1.3.4.5. Séparation du césium par des calixarènes [27, 28, 29, 30]

Le programme CALIXARENES a pour but de séparer le césium. La faisabilité scientifique de l'extraction sélective du césium par des calixarènes couronnes (mono ou di-couronnes) à partir des solutions de produits de fission des procédés PUREX ou DIAMEX a été validée en 1995. En octobre 2001, des tests effectués au CEA Marcoule montrent que la capacité d'extraction des calixarènes-couronnes (molécules développées au CEA Cadarache) dépasse 99%.

Les différentes étapes envisagées du retraitement complet sont résumées dans le Schéma 1.

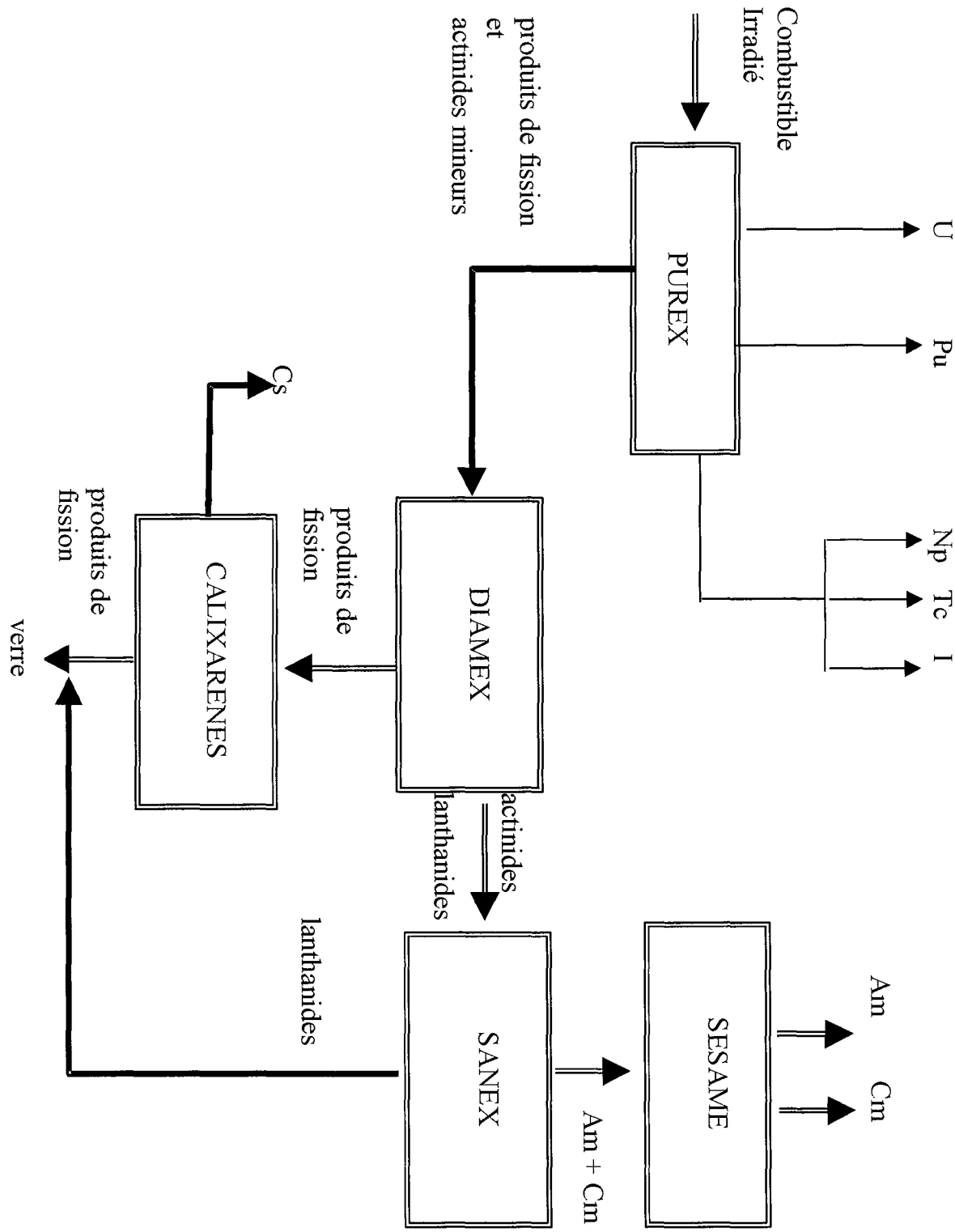


Schéma 1 : Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue.

1.2. Positionnement et but de la thèse

1.2.1. Positionnement

Les travaux réalisés durant cette thèse s'inscrivent dans la cadre du GDR PRACTIS (axe 2 de la loi Bataille : la séparation et la transmutation des radioéléments), plus particulièrement dans le cadre de la synthèse de nouveaux extractants efficaces des actinides afin de pouvoir séparer ceux-ci des lanthanides.

En effet les actinides mineurs : curium, américium,... (émetteurs α à vie longue) sont hautements radiotoxiques et leur séparation des autres déchets conduirait à gérer des déchets dont la radiotoxicité serait beaucoup plus faible et reviendrait à des niveaux comparables à celle du minerai d'uranium initial beaucoup plus rapidement. Le problème est que les actinides trivalents sont accompagnés de lanthanides trivalents plus abondants. Ces éléments (actinides et lanthanides) ont une chimie très voisine et leur séparation est délicate, d'où l'existence des programmes de recherches visant à préparer des molécules capables d'extraire sélectivement les actinides(III) des lanthanides(III).

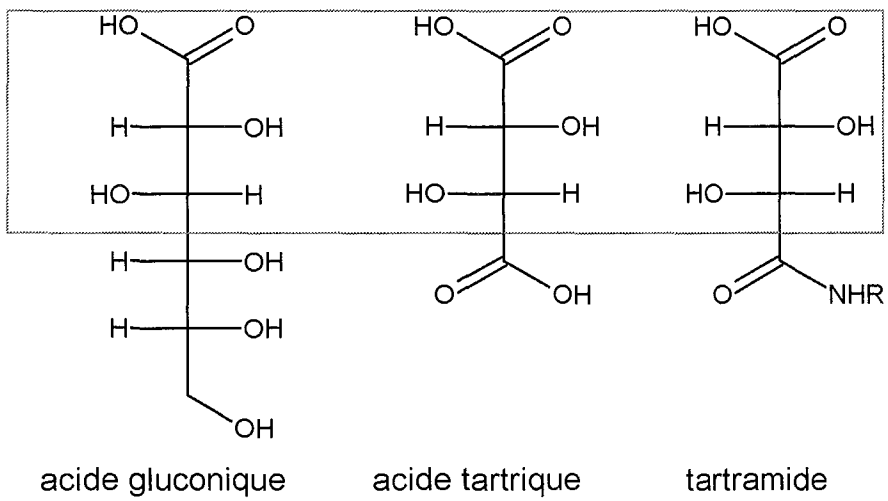
Les travaux relatés dans ce mémoire sont basés sur la recherche de complexants (acides polyhydroxylés) efficaces de lanthanides trivalents et à la synthèse de molécules hydrophobes (dérivées des acides polyhydroxylés) permettant l'extraction des lanthanides. Les cations actinides(III) ne peuvent pas être étudiés dans notre laboratoire qui n'est pas équipé pour la manipulation d'éléments radioactifs. Les lanthanides et les actinides possédants des propriétés très proches, il est donc possible d'appliquer nos travaux aux actinides(III).

De plus, la séparation des lanthanides entre eux présente également un intérêt tant du point de vue des applications industrielles que pour les études fondamentales.

Ma thèse fait suite à celle de Sébastien Giroux[80] qui a réalisé, entre autre, une étude complète de la complexation de l'acide D-gluconique. Il a montré que celui-ci possédait des propriétés complexantes intéressantes. Mais la structure des complexes faisant intervenir la déprotonation de deux fonctions hydroxyle n'a pas été élucidée. En effet, les études RMN ont montré que les groupements OH en α et β de la fonction carboxylique intervenaient dans la complexation. L'étude des spectres par dichroïsme circulaire a mis en évidence une complexation possible par les OH en α et γ. Ces deux études semblent contradictoires. Un des

buts de ma thèse est donc de tenter de déterminer la position de la deuxième fonction intervenant dans la complexation.

Ayant mis en évidence la présence d'un complexe MLH_2 neutre donc potentiellement extractible, des molécules hydrophobes ont été synthétisées à partir de l'acide tartrique. L'acide tartrique conserve une partie du motif de complexation de l'acide gluconique. Des monoamides (tartramides) avec une queue hydrophobe plus ou moins longue ont donc été synthétisés.



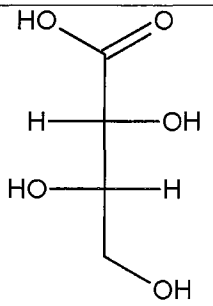
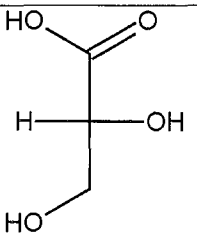
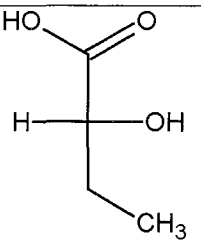
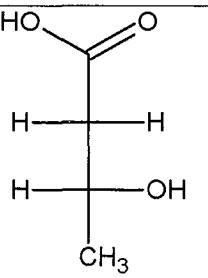
acide gluconique acide tartrique tartramide

Une étude de la complexation sur le tartramide possédant la queue hydrophobe la plus courte (à trois carbones) a permis de mettre en évidence la présence d'un complexe neutre MLH_2. Une étude de l'extraction du praséodyme par le tartramide (possédant une queue hydrophobe à huit carbones) a montré que ce tensioactif pouvait extraire le cation praséodyme(III) en présence de phosphate de tri-n-butyle.

1.2.2. But de la thèse

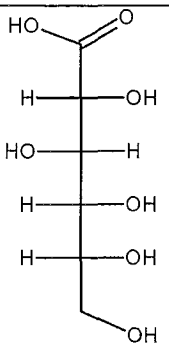
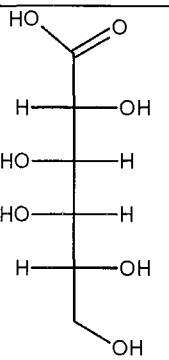
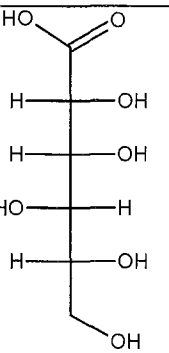
① La structure des complexes de l'acide gluconique faisant intervenir intervenir la déprotonation de deux fonctions hydroxyle n'ayant pas été élucidée, le but de nos travaux est donc **d'approfondir l'étude structurale des complexes de l'acide gluconique** par comparaison avec :

- des acides polyhydroxylés plus courts :

			
acide L-thréonique	acide D-glycérique	acide (R)-2-hydroxybutanoïque	acide (R)-3-hydroxybutanoïque

afin de comprendre le rôle des différents OH de la chaîne dans le processus de complexation,

- et des molécules possédant la même formule développée mais dont la configuration des carbones portant les fonctions hydroxyle est différente. Ces molécules constituent les acides aldoniques à six atomes de carbone (en C_6).

		
acide D-gluconique	acide D-galactonique	acide D-gulonique

② Nous rechercherons également de **nouvelles molécules complexantes**. Le pouvoir complexant des molécules décrites ci-dessus et celui d'autres acides tels que les acides dihydroxybenzoïques seront comparés. L'étude de la complexation des acides dihydroxybenzoïques en présence de calcium(II), cuivre(II), nickel(II) et aluminium(III) au cours de mon DEA[101] a montré que ces derniers possédaient des propriétés complexantes intéressantes.

③ Ayant déterminé le motif de complexation le plus efficace, **de nouvelles molécules hydrophobes extractantes** possédant ce motif de complexation seront synthétisées. Pour cela, nous ferons réagir des acides aldariques dérivés de ces acides aldoniques étudiés précédemment avec des amines primaires de différentes longueurs de chaîne (Figure 1). L'amide issu de la greffe de la propylamine sur l'acide aldarique sera utilisé afin d'étudier le

mode de complexation de cette molécule en milieu aqueux afin de vérifier que les propriétés de complexation de la molécule de départ sont préservées malgré la transformation de la fonction hydroxylique terminale en fonction amide portant une chaîne alkyle. Enfin, selon le but fixé, nous démarrerons l'étude du pouvoir "extractant" de ces molécules vis-à-vis des lanthanides trivalents.

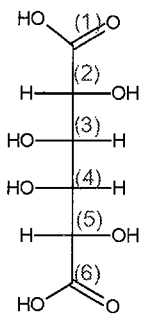
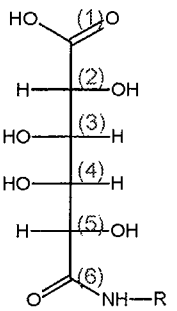
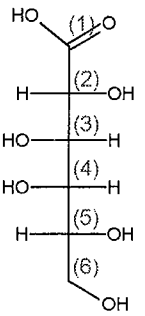
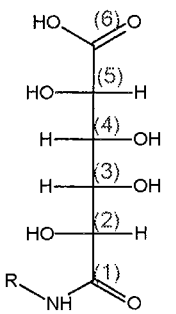
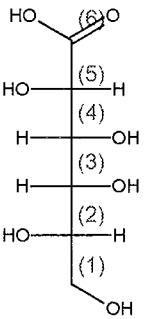
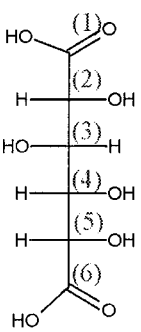
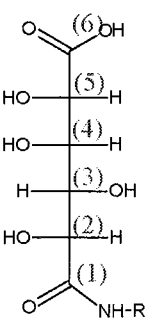
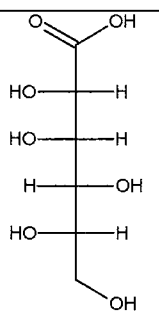
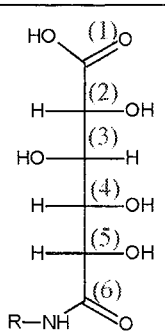
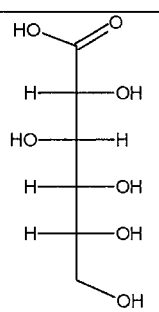
Acides aldariques	Produits de synthèse envisagés	Motifs complexants correspondants (acides aldoniques)
 Acide mucique (ou galactarique)	 50%	 Acide D-galactonique
	 50%	 Enantiomère de l'acide D-galactonique
 Acide D-saccharique (ou D-glucarique)		 Enantiomère de l'acide D-gulonique
		 Acide D-gluconique

Figure 1 : Molécules de base pour la synthèse et motifs complexants correspondants.

1.2.3. Présentation du sommaire du mémoire

Dans une première partie, nous décrirons les propriétés générales des lanthanides, ainsi que les différentes techniques d'investigation utilisées dans cette thèse, soit :

- la potentiométrie-pH qui permet de déterminer les systèmes de complexes formés en solution aqueuse,
- la spectroscopie UV-Visible qui permet de confirmer le système de complexes déterminé par potentiométrie et qui, dans certains cas, permet de préciser la stoechiométrie d'un complexe,
- la RMN qui apporte des informations sur la structure du complexe,
- la spectrométrie d'absorption atomique en tant qu'outil d'analyse.

L'extraction liquide-liquide sera également rapidement décrite.

Cette thèse a fait appel également aux techniques de la synthèse organique.

Dans une seconde partie, nous réaliserons une étude structurale et thermodynamique de la complexation des lanthanides par différents acides aldoniques en C6, dont fait partie l'acide gluconique, afin de comprendre le mode de complexation de celui-ci. Nous comparerons également le pouvoir complexant de ces différents acides afin de déterminer le motif de complexation le plus efficace. Les aspects thermodynamiques (détermination des constantes de formation des espèces) et structuraux (stoechiométrie des complexes, site de complexation) seront abordés à l'aide de différentes techniques dont la potentiométrie, la spectroscopie UV-Visible, le dichroïsme circulaire et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Nous considérerons ensuite les acides dihydroxybenzoïques pour voir s'ils sont capables de concurrencer les acides linéaires.

Finalement, afin d'approfondir cette étude structurale de la complexation des acides aldoniques en C6, nous aborderons l'étude d'acides polyhydroxylés plus simples.

Dans une troisième partie, nous décrirons la synthèse de molécules hydrophobes possédant le motif de complexation choisi. La tête complexante est constituée d'un acide carboxylique polyhydroxylé auquel on a greffé une amine qui apporte l'hydrophobie.

Dans une quatrième partie, nous vérifierons que le mode de complexation de l'amide synthétisé à partir de la propylamine est identique à celui de l'acide carboxylique polyhydroxylé de départ. Les amides possédant les chaînes les plus longues seront utilisés afin de réaliser des opérations d'extraction liquide-liquide.

A la fin du mémoire figurent les annexes et les références bibliographiques.

2. Généralités sur les lanthanides et les techniques d'investigation

2.1. Chimie des lanthanides

2.1.1. Généralités [31, 32, 34]

Les lanthanides sont des éléments qui se situent au milieu de la classification périodique et constituent l'une des quatre séries des métaux de transition. Ils vont du lanthane au lutétium. Ils sont communément appelés "éléments f" car ils se caractérisent par le remplissage de la couche électronique 4f. Les lanthanides étudiés sont indiqués en gras dans le tableau ci-dessous.

Symbole	Nom	Configuration de l'atome gazeux	Configuration de $M^{3+}(g)$
La	lanthane	$\{Xe\}5d^1\ 6s^2$	$\{Xe\}$
Ce	cérium	$\{Xe\}4f^1 5d^1\ 6s^2$	$\{Xe\}4f^1$
Pr	**praséodyme**	**$\{Xe\}\ 4f^3\ 6s^2$**	**$\{Xe\}\ 4f^2$**
Nd	néodyme	$\{Xe\}\ 4f^4 6s^2$	$\{Xe\}\ 4f^3$
Pm	prométhium	$\{Xe\}\ 4f^5\ 6s^2$	$\{Xe\}\ 4f^4$
Sm	samarium	$\{Xe\}\ 4f^6 6s^2$	$\{Xe\}\ 4f^5$
Eu	**europium**	**$\{Xe\}\ 4f^7 6s^2$**	**$\{Xe\}\ 4f^6$**
Gd	gadolinium	$\{Xe\}\ 4f^7\ 5d^1 6s^2$	$\{Xe\}\ 4f^7$
Tb	terbium	$\{Xe\}\ 4f^9 6s^2$	$\{Xe\}\ 4f^8$
Dy	**dysprosium**	**$\{Xe\}\ 4f^{10} 6s^2$**	**$\{Xe\}\ 4f^9$**
Ho	holmium	$\{Xe\}\ 4f^{11} 6s^2$	$\{Xe\}\ 4f^{10}$
Er	erbium	$\{Xe\}\ 4f^{12} 6s^2$	$\{Xe\}\ 4f^{11}$
Tm	thulium	$\{Xe\}\ 4f^{13} 6s^2$	$\{Xe\}\ 4f^{12}$
Yb	ytterbium	$\{Xe\}\ 4f^{14} 6s^2$	$\{Xe\}\ 4f^{13}$
Lu	**lutétium**	**$\{Xe\}\ 4f^{14} 5d^1 6s^2$**	**$\{Xe\}\ 4f^{14}$**

Tableau 1 : Configuration électronique des atomes et des ions de la série 4f à l'état fondamental.

Symbole	Rayon ionique de M^{3+} en Å (33)	Rayon cristallographique Rc en Å (34)	N : nombre de coordination (34)
La	1,032	1,216	9
Ce	1,010	1,196	9
Pr	0,990	1,179	9
Nd	0,983	1,163	9
Pm	0,970	1,144	8,99
Sm	0,958	1,133	8,94
Eu	0,947	1,113	8,71
Gd	0,938	1,069	8,27
Tb	0,923	1,042	8,05
Dy	0,912	1,027	8,01
Ho	0,901	1,019	8,00
Er	0,890	1,006	8,00
Tm	0,880	0,992	8,00
Yb	0,868	0,984	8,00
Lu	0,861	0,977	8,00

Tableau 2 : Rayon ionique, rayon cristallographique et nombre de coordination.

Le rayon des cations hydratés est plus délicat à déterminer. Les rayons des lanthanides(III) hydratés sont compris entre 4,5Å et 4,7Å. On peut également observer que le rayon ionique décroît lentement le long de la série lorsque le nombre d'électrons f augmente.

Le nombre de coordination est supérieur à 6 (8 ou 9) ; il tend à diminuer au fur et à mesure que le rayon ionique diminue.

Les électrons 4f des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable des lanthanides est +3. Certains d'entre eux peuvent former des ions avec des degrés d'oxydation différents : +2 (pour le samarium, l'europium, le thulium et l'ytterbium) ou +4

(pour le cérium, le praséodyme et le terbium). Nous étudierons uniquement les cations trivalents.

Les principales caractéristiques des lanthanides(III) vis-à-vis de la complexation sont résumées ci-dessous :

- les polyèdres de coordination sont en général déterminés par des effets stériques plutôt que par des effets de champ cristallin,
- les lanthanides (III) sont des cations durs dans la théorie de Pearson [35, 36, 37, 38] et ont tendance à s'associer aux atomes donneurs durs tels que l'oxygène et le fluor,
- les complexes ioniques subissent un échange rapide de ligands,
- les raies des spectres électroniques sont fines et peu affectées par la complexation.

2.1.2. Hydrolyse des lanthanides

Les ions lanthanides(III) sont des cations acides. En solution aqueuse de pH acide, les lanthanides existent sous forme $M(H_2O)_x^{n+}$.

Si on augmente le pH, à partir d'une certaine valeur, le cation va s'hydrolyser selon l'équation suivante :

$$y\ M(H_2O)_x^{n+} + z\ OH^- \Leftrightarrow M_y(H_2O)_{\approx(yx-z)}(OH)_z^{(yn-z)+} + z\ H_2O$$

Il peut exister une multitude de complexes du type $M_y(OH)_z^{(yn-z)+}$, n étant la charge du cation. Ceux qui ont une charge positive ($yn-z > 0$) sont solubles dans la phase aqueuse, ils apparaissent en premier.

Mais si on continue à augmenter le pH, on obtient une ou plusieurs sortes de complexes neutres, pour lesquels $yn-z = 0$. Ces hydroxydes précipitent dans la solution. À partir de là, plus aucune étude potentiométrique n'est possible.

Dans certains cas, si on continue à ajouter des ions hydroxo, l'hydrolyse peut se poursuivre : on obtient alors des complexes chargés négativement ($yn-z < 0$). Ceux-ci sont de nouveau solubles. Les cations qui se redissolvent ainsi en milieu basique sont dits amphotères.

Dans le cas des lanthanides(III), l'espèce existant en milieu acide est $Ln(H_2O)_x^{3+}$, avec $x = 8$ ou 9. Il n'existe principalement qu'une espèce hydrolysée soluble $Ln(OH)^{2+}$ (notée ainsi

si l'on omet les molécules d'eau) avant la précipitation. Certains auteurs citent également d'autres espèces hydrolysées, telles que $Ln(OH)_2^{+}$ [39, 40, 41, 42], $Ln_2(OH)^{5+}$ [43, 44], $Ln_2(OH)_2^{4+}$ [40, 42, 43 ,45] ou des espèces polymérisées telles que $Ln_6(OH)_{12}^{6+}$ [45], $Ln_6(OH)_8^{10+}$ [45] ou $Ln_3(OH)_5^{4+}$ [42, 43, 44]. Par ailleurs, les lanthanides(III) ne sont pas connus comme étant amphotères ; cependant Kragten et coll [41,46] indiquent l'existence de l'espèce $Ln(OH)_4^-$ avec l'erbium(III) ou le samarium(III), mais celle-ci n'apparaît qu'au-delà de pH = 12,5.

Nous ne tiendrons compte que du complexe hydroxo $Ln(OH)^{2+}$; les constantes d'hydrolyse pour les différents lanthanides en solution aqueuse figurent dans la tableau ci-dessous. Celles-ci ont été calculées par Frolova [47] pour une force ionique de 0,3 mol.L^{-1} ($NaClO_4$) en les dosant par de l'hydroxyde de baryum 0,02 mol.L^{-1}. La connaissance de ces constantes est très importante lors des interprétations des dosages pour la détermination des complexes. Elles sont définies par les équations générales suivantes :

$M - H \Leftrightarrow MH_{-1}$, écriture simplifiée pour ou $M(H_2O)_n^{3+} + H_2O \Leftrightarrow [M(H_2O)_{n-1}(OH)]^{2+} + H_3O^+$ $\beta_{10-1} = \frac{[MH_{-1}]}{[M]\cdot[H]^{-1}} = \frac{[MH_{-1}]\cdot[H_3O^+]}{[M]}$ définition de β_{10-1}	$M + OH^- \Leftrightarrow M(OH)$ $K_1 = \frac{[M(OH)]}{[M]\cdot[OH^-]}$ définition de K_1

$\beta_{10-1}/K_1 = K_e = 10^{-13.75}$ (à 25 °C et I = 0,1 mol.L^{-1}), où K_e est le produit ionique de l'eau

Ln^{3+}	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
$p\beta_{10-1}$	9,33	-	8,82	8,70	-	8,61	8,58	8,62

Ln^{3+}	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$p\beta_{10-1}$	8,43	8,37	8,31	8,26	8,22	8,19	8,17

Tableau 3 : Constantes d'hydrolyse des ions lanthanides trivalents en solution aqueuse [47] mesurées à 25°C, à force ionique 0,3 mol.L^{-1} ($NaClO_4$) et exprimées sous la forme de $p\beta_{10-1} = -\log \beta_{10-1}$.

Le dosage du praséodyme (III) seul (en solution aqueuse acidifiée par $HClO_4$) par de la soude a permis la vérification de la constante d'hydrolyse du praséodyme. Nous nous sommes placés dans les conditions que nous utilisons habituellement : à 25°C et à force ionique 0,1 $mol.L^{-1}$ ($NaClO_4$). Nous avons effectué six dosages du praséodyme seul pour des concentrations de $1,5.10^{-3}$ à 8.10^{-3} $mol.L^{-1}$. Nous avons obtenu la constante suivante :

$$M - H \Leftrightarrow MH_{-1} \qquad \boxed{\log \beta_{10-1}^{Pr} = -8,80 \pm 0,08}$$

Cette valeur est tout à fait proche de celle obtenue de la même manière par Frolova, la seule différence provenant de certaines conditions de mesure. Nous n'avons pas mesuré les valeurs des constantes d'hydrolyse des autres lanthanides et dorénavant, nous utiliserons celles mesurées par Frolova [47].

Lors des dosages potentiométriques en présence de lanthanides, nous avons observé des précipités qui peuvent être dus, soit à la précipitation de l'hydroxyde de lanthanide, soit à la précipitation d'un complexe neutre. Pour se faire une idée de la nature du précipité, il faut noter le pH d'apparition de celui-ci et le comparer à la valeur théorique du pH de précipitation de l'hydroxyde $Ln(OH)_3$.

En effet, connaissant la constante de solubilité de l'hydroxyde de lanthanide ($Ln(OH)_3$), il est possible de calculer le pH de précipitation de cet hydroxyde. La constante de solubilité est définie de la manière suivante :

$$Ln^{3+} + 3\ OH^- \rightleftharpoons Ln(OH)_3\downarrow \qquad K_s = [Pr^{3+}]\,[OH^-]^3$$

La constante d'autoprotolyse de l'eau est définie par $K_e = [H_3O^+]\,[OH^-]$ ($K_e = 10^{-13,75}$ à 25°C et pour une force ionique de 0,1 $mol.L^{-1}$).

$$[OH^-] = \left(\frac{Ks}{[Pr^{3+}]}\right)^{1/3}$$

$$[H_3O^+] = K_e\left(\frac{[Pr^{3+}]}{Ks}\right)^{1/3}$$

Dans le cas du praséodyme :

$K_s = 10^{-23,49}$ (50) et $10^{-21,5}$ (144) (les valeurs de K_s étant différentes d'une référence à l'autre, nous allons calculer le pH de précipitation pour les deux valeurs de K_s).

La concentration de praséodyme est au plus égale à $[Pr^{3+}] = 1,7\ 10^{-2}$ mol.L^{-1} pour les dosages potentiométriques.

On en déduit que le précipité d'hydroxyde de praséodyme $Pr(OH)_3$ n'apparaît qu'à partir de pH 6,5 (pH 7,2 si on considère $K_s = 10^{-21,5}$). Si lors d'un dosage potentiométrique, nous observons un précipité en dessous de pH 6,5, celui-ci n'est pas issu de la formation de l'hydroxyde de lanthanide. Dans le Tableau 4 figurent les constantes de solubilité de l'hydroxyde $Ln(OH)_3$ pour différents lanthanides.

Ln^{3+}	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
K_s (144)	-20,7	-21,2	-21,5	-23,1	-25,4	-25,6	-25,7
Ks	(48) -22,76	(49) -21,20	(50) -23,49	(50) -25,23	(51) -23,89	(52) -26,54	(53) -26,89

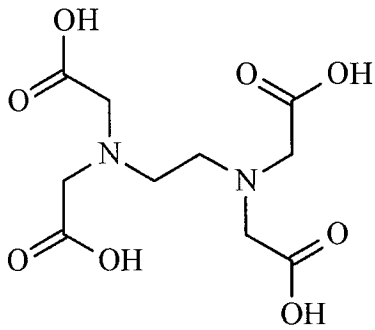
Ln^{3+}	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
K_s (144)	-25,5	-25,6	-25,9	-24,9		-25,0	-26,1
Ks	(52) -25,8	(54) -25,9	(52) -25,7	(54) -26,57	(55) -23,5	(54) -26,64	(53) -27,00

Tableau 4 : Produit de solubilité de l'hydroxyde $M(OH)_3$ à 25°C pour les différents ions lanthanides trivalents.

2.1.3. Préparation et dosage des solutions de lanthanides

Nous avons préparé des solutions de nitrates de lanthanides à une concentration d'environ $1,7.10^{-2}$ mol.L^{-1}, ce qui permet d'avoir une force ionique dans ces solutions de 0,10 mol.L^{-1} environ sans avoir à ajouter $NaClO_4$. Les nitrates et les perchlorates de lanthanides étant hygroscopiques, la masse des poudres évolue au cours du temps dès l'ouverture du pot. Il est donc indispensable de doser les solutions.

Le dosage des lanthanides se fait par volumétrie de complexation ou complexométrie, avec une solution d'EDTA et en présence d'un indicateur coloré [56, 57].



EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) notée H_4Y.

Une solution d'EDTA 0,100 mol.L^{-1} est obtenue par dilution d'une ampoule Merck Titriplex III ® dans 1 L d'eau osmosée.

Méthode de dosage : nous prélevons 5 mL de notre solution de lanthanide(III), nous en fixons le pH à environ 5,5 avec 20 mL d'acétate de sodium 0,1 mol.L^{-1} et nous y ajoutons une pointe de spatule d'indicateur coloré (trituration de KNO_3 contenant 1% en masse d'orangé de xylénol).

Puis nous dosons cette solution par une solution EDTA ~ 0,025 mol.L^{-1} (obtenue par la dilution de notre solution d'EDTA 0,100 mol.L^{-1}).

Lors du dosage, la complexation se fait mole à mole et est décrite par l'équation suivante :

$$Ln^{3+} + H_2Y^{2-} \Leftrightarrow LnY^{-} + 2H^{+}$$

Au point d'équivalence, la couleur de la solution passe du violet-rouge au jaune citron.

La vérification de la concentration de la solution d'EDTA ~ 0,025 mol.L^{-1} se fait en l'utilisant pour doser une solution de zinc (II) [56, 57].

Cette solution est également préparée à partir d'une ampoule Merck Titrisol® diluée dans 1 L d'eau osmosée pour obtenir une solution de concentration précise : 0,100 mol.L^{-1}.

Le dosage du zinc se fait en solution alcoolique 40 à 50%. Nous ajustons le pH de la solution à ~ 4,5 en utilisant un tampon acide acétique-acétate d'ammonium à 0,1 mol.L^{-1}. L'indicateur coloré est la dithizone (ou diphényl-thiocarbazone) que l'on conserve dans l'acétone ; la dithizone n'est pas soluble en milieu aqueux d'où la présence d'alcool.

Nous dosons 1 mL de solution de zinc à 0,100 $mol.L^{-1}$ dans 20 mL de tampon acide acétique-acétate d'ammonium et 20 mL d'alcool (éthanol). Nous y ajoutons quelques gouttes de la solution d'indicateur coloré et enfin, nous dosons par l'EDTA à ~ 0,025 $mol.L^{-1}$.

Le virage de l'indicateur se fait du rouge au gris.

Nous obtenons ainsi la concentration exacte de la solution d'EDTA que nous avons diluée.

2.1.4. Propriétés spectroscopiques

2.1.4.1. Niveau d'énergie électronique des lanthanides

La plupart des cations de la série des lanthanides fournissent des solutions et des sels (faiblement) colorés. La caractéristique de ces éléments est que les électrons subissent des transitions dans le domaine du visible, bien qu'étant des électrons de cœur. La couleur de ces ions dépend du nombre d'électrons et tous les éléments sauf le lanthane, le cérium et le lutécium, absorbent dans la gamme 200-1000 nm. La coloration est plus prononcée pour les sels que pour les ions en solution. A part Ce^{3+} et Yb^{3+}, les bandes d'absorption caractéristiques de chaque élément sont extrêmement fines.

Ce rappel est principalement tiré de la référence [31] et présente le calcul des termes spectraux de façon générale, puis appliqué au praséodyme pour comprendre la structure des spectres UV-visible.

Chaque électron d'un atome donné est caractérisé par 4 nombres quantiques :

- n : le nombre quantique principal
- l : le nombre quantique azimutal
- m_l : le nombre quantique magnétique
- m_s : le nombre quantique de spin

En utilisant le schéma du couplage de Russell-Saunders, il est possible de calculer les différents états des termes spectraux : ${}^{2S+1}X_J$.

- S désigne le nombre de spin et (2S+1), sa multiplicité,
- L est la somme des nombres quantique azimutaux de chacun des électrons,
- J varie de 1 en 1 entre L + S et |L - S|,
- et X correspond au nom donné à l'état de la fonction d'onde. Ce nom dépend de L selon la règle qui suit :

pour L =	0	1	2	3	4	5	...
X est	S	P	D	F	G	ordre alphabétique	

Les règles de Hund permettent de déterminer l'état fondamental :

① l'état le plus stable est celui de multiplicité de spin (2S+1) la plus élevée,

② de deux états de même multiplicité, le plus stable est celui de moment cinétique L le plus grand,

③ les états les plus stables correspondent au J le plus élevé si la couche est plus que moitié pleine, sinon c'est l'inverse.

Les règles de transitions entre les états sont les suivantes :

$\Delta L = 0, \pm 1$

$\Delta J = 0, \pm 1$

$\Delta S = 0$

Cependant, certaines transitions "interdites" se produisent tout de même entre des états qui ne respectent pas les règles énoncées ci-dessus : celles-ci seront moins intenses que les autres transitions.

L'ion Pr^{3+} possède deux électrons *4f* dans sa couche de valence. Les valeurs correspondant à leurs nombres quantiques sont donc :

$n = 4$; $l = 3$; $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ et $m_s = \pm ½$

Ceci permet de déterminer les différents termes spectraux qui sont résumés dans le Schéma 2 pour le praséodyme(III). D'après les règles de Hund, l'état $^3H_4$ est l'état le plus stable pour le praséodyme(III) : c'est l'*état fondamental*.

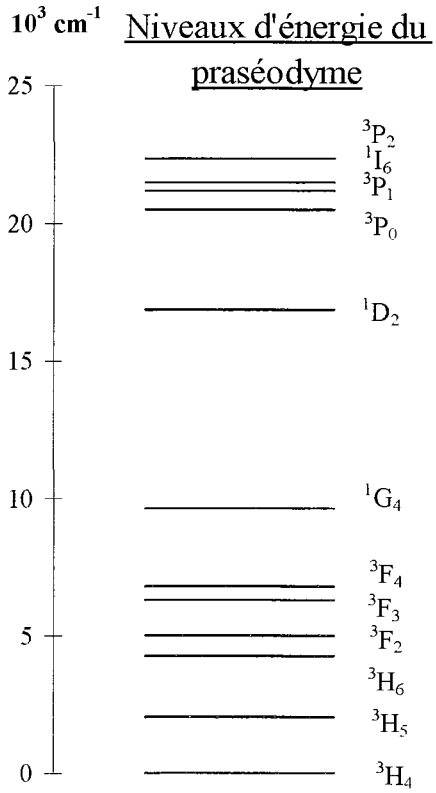


Schéma 2 : Représentation des niveaux d'énergie électronique du praséodyme(III).

2.1.4.2. Absorption

Lorsqu'une espèce chimique est soumise à un flux lumineux, des photons sont absorbés, entraînant des électrons du niveau fondamental à un niveau d'énergie plus élevé. Les spectres d'absorption des ions lanthanide résultent de trois types de transitions électroniques [33] :

- les transitions f-f, qui ont lieu entre niveaux d'une même configuration f^n,
- les transitions f-d, qui ont lieu entre niveaux d'une configuration f^n et d'une configuration $f^{n-1}d$,
- les transferts de charge entre le ligand et le métal.

Les raies d'absorption correspondant aux transitions intra-configurationnelles f-f sont fines. En principe interdites par les règles de sélection de la mécanique quantique, elles apparaissent néanmoins car la symétrie de l'ion métallique est abaissée par les effets de champ cristallin.

Les transitions inter-configurationnelles f-d et les transitions de transfert de charge permises donnent lieu à des bandes d'absorption plus larges et plus intenses, dans la région allant du proche ultra-violet au visible.

La couleur et les bandes d'absorption des ions lanthanides trivalents figurent dans le Tableau 5.

Ces bandes d'absorption sont caractéristiques aussi bien des solides que des liquides, à basse autant qu'à haute température.

Ion M^{3+}	Electrons non appariés	Bandes d'absorption (nm)	Couleur
La^{3+}	0	aucune	incolore
Ce^{3+}	1	aucune	incolore
Pr^{3+}	2	444,5; 469,0 ; 482,2 ; 558,5	vert
Nd^{3+}	3	345,0 ; 521,8 ; 574,5 ; 739,5 ; 742,0 ; 797,5 ; 803,0 ; 868;0	rose
Pm^{3+}	4	548,5 ; 568,0 ; 702,5 ; 735,5	rose
Sm^{3+}	5	362,5 ; 374,5 ; 402,0	jaune
Eu^{3+}	6	375,5 ; 384,1	rose très pâle
Gd^{3+}	7	272,9 ; 273,3 ; 275,4 ; 275,6	incolore
Tb^{3+}	6	284,4 ; 350,3 ; 367,7 ; 487,2	rose très pâle
Dy^{3+}	5	350,4 ; 365,0 ; 910,0	jaune
Ho^{3+}	4	287,0 ; 361,1 ; 416,1 ; 450,8 ; 537,0 ; 641,0	jaune
Er^{3+}	3	364,2 ; 379,2 ; 487,0 ; 522,8 ; 652,5	rose
Tm^{3+}	2	360,0 ; 682,5 ; 780,0	vert
Yb^{3+}	1	975,0	incolore
Lu^{3+}	**0**	**aucune**	**incolore**

Tableau 5 : Bandes d'absorption et couleur des ions lanthanides trivalents.

2.2. Techniques d'investigation

2.2.1. Introduction

L'étude de la complexation en solution aqueuse peut se faire par l'intermédiaire de nombreuses techniques telles que diverses spectroscopies, la potentiométrie, la coulométrie, la polarographie, la polarimétrie, les résonances paramagnétique électronique (RPE) ou magnétique nucléaire (RMN), la conductimétrie,...

Selon les caractéristiques du ligand et du cation étudié, certaines techniques sont plus appropriées que d'autres à l'étude de leurs propriétés complexantes. Nous emploierons donc les techniques suivantes :

- la **potentiométrie-pH,** les complexants étudiés possédant des propriétés acido-basiques,
- la **RMN** (^{1}H et ^{13}C), dont l'utilisation est rendue difficile parce que les lanthanides sont pour la plupart paramagnétiques,
- la **spectroscopie d'absorption UV-Visible** : les lanthanides absorbent dans le domaine de longueurs d'onde du visible,
- le **dichroïsme circulaire** : les lanthanides sous forme complexés absorbent également dans l'UV-Visible et de plus le ligand (les acides polyhydroxylés linéaires) possède la propriété de chiralité nécessaire à l'observation du phénomène de dichroïsme circulaire,
- la **spectrométrie d'absorption atomique** : cette technique permet une mesure quantitative de la concentration des lanthanides.

Une première approche sera réalisée à l'aide de la potentiométrie qui permet de déterminer les formules brutes des complexes et leurs constantes de formation. La spectroscopie UV-Visible confirme le système déterminé par potentiométrie. Le dichroïsme circulaire et la RMN fournissent des informations relatives à la structure des complexes. La spectrocopie d'absorption atomique mesurant, la concentration en lanthanide en phase aqueuse après extraction, permet d'interpréter les expériences d'extraction liquide-liquide au vu des résultats structuraux.

2.2.2. Potentiométrie

2.2.2.1. Généralités

La potentiométrie consiste en la mesure de l'évolution du potentiel au cours d'un dosage acide-base. Le potentiel est ensuite converti en pH.

Lorsqu'un ligand complexe un cation en solution, des protons sont libérés et remplacés par un ou des cations métalliques. La comparaison de la courbe de dosage entre le ligand seul et le ligand en présence de cation à l'aide d'un programme informatique permet de déterminer la formule brute et la constante de formation des complexes en présence en solution.

2.2.2.2. Conditions de mesure

Les solutions sont préparées dans de l'eau bidistillée ou osmosée. Les mesures sont effectuées à **25°C** et les solutions sont maintenues à force ionique constante **I=0,1 mol.L^{-1}** par ajout d'un sel indifférent **$NaClO_4$**. Les constantes de formation sont données dans ces conditions.

La soude servant à doser les différentes solutions, isolée de l'atmosphère ambiante, est sous atmosphère d'argon afin de ne pas être carbonatée par le dioxyde de carbone (cf Équation 1). L'étalonnage permet également de vérifier que la soude n'est pas carbonatée.

$CO_2\,(g) + OH^- \Leftrightarrow HCO_3^-$ $\qquad pK' = 7,73$

$HCO_3^- + OH^- \Leftrightarrow CO_3^{--} + H_2O$ $\qquad pK = 9,95$

Équation 1 : Constantes d'acidité de l'acide carbonique : pK mesurés à 25°C et pour une force ionique de 0,1mol.L^{-1} ajustée par $NaClO_4$ [58] (K' exprimé en fonction de la pression partielle de CO_2)

La concentration de la soude est vérifiée par dosage d'une solution d'hydrogénophtalate de potassium préalablement séché à 120°C sous vide.

Pour étalonner l'électrode et pour vérifier que la soude n'est pas carbonatée, nous dosons une solution contenant de l'acide perchlorique ($HClO_4$) à 2,5.10^{-2} mol.L^{-1} et une base faible, le tris(hydroxyméthyl)-amino-méthane (tris), à 1,5.10^{-2} mol.L^{-1} (cf Schéma 3) .

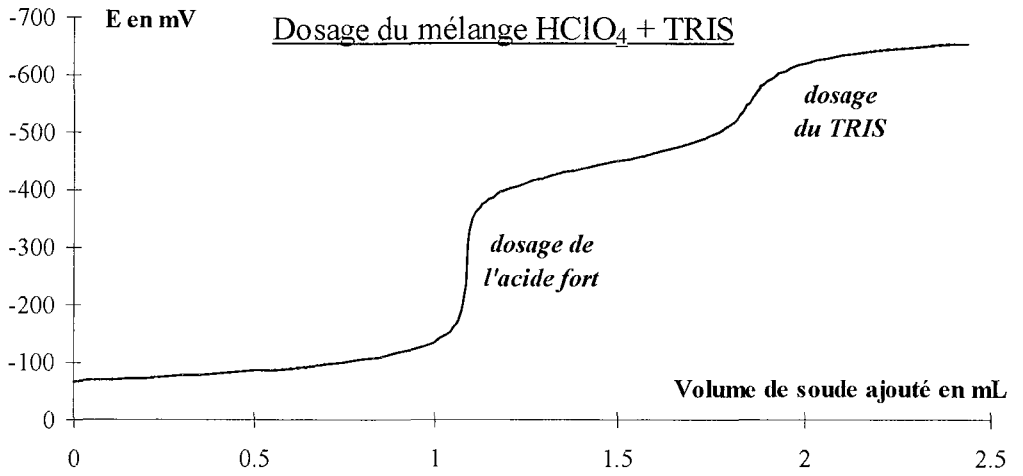
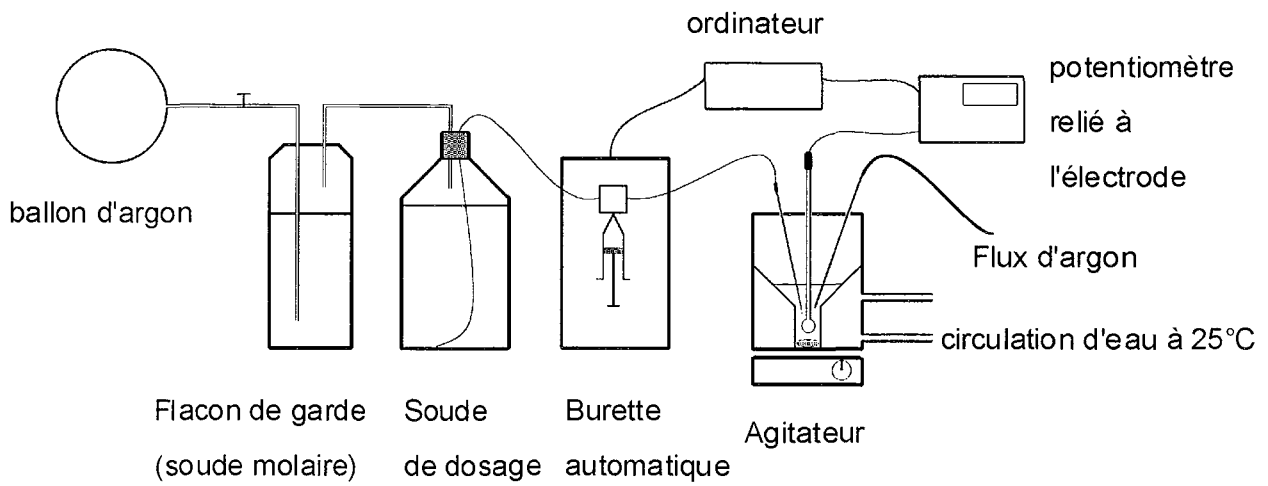


Schéma 3 : Courbe de dosage du Tris.

2.2.2.3. Montage expérimental



Le montage est constitué d'un titreur potentiométrique de marque Metrohm 721 NET Titrino (burette automatique et potentiomètre). La soude de dosage est une solution de 1 litre à 0,100 mol.L^{-1}, de marque SDS. L'appareil est muni d'une seringue de 5 mL qui permet des ajouts de 5 µL au minimum. La solution est placée dans une cellule maintenue sous flux d'argon et à température constante de 25°C. Généralement, le pH de la solution à doser est ajusté à 2 par ajout d'acide perchlorique, qui ne possède pas de propriétés complexantes contrairement aux autres acides minéraux. On mesure le potentiel à l'aide d'une électrode de verre avec référence interne Ag/AgCl de type ORION Modèle 91-03. La burette est contrôlée par ordinateur grâce à un programme écrit en VISUAL-BASIC qui permet de calculer le volume de soude à ajouter pour obtenir la même variation de potentiel. A chaque ajout de

soude, une mesure de potentiel est effectuée toutes les vingt secondes jusqu'à stabilisation à plus ou moins 0,1 mV.

2.2.2.4. Interprétations des mesures

2.2.2.4.1. Calibration

Le potentiomètre est étalonné entre chaque expérience par le dosage de 5 mL d'une solution de tris(hydroxyméthyl)aminométhane (abrégé en Tris) à la concentration de 5.10^{-2} mol.L^{-1}, de pKa = 8,06, en présence de $HClO_4$. Le fichier volume de soude ajouté–potentiel est introduit dans un second programme écrit en BASIC qui, connaissant les caractéristiques du Tris et la concentration de la soude, détermine par la méthode des moindres carrés les quatre paramètres (E_0, K, J_H, J_{OH}) de la relation de Nernst modifiée suivante :

$$E = E_o + K.\mathrm{Log}[H^+] + J_H.[H^+] + J_{OH}.\frac{K_e}{[H^+]}$$

Équation 2 : Equation de Nernst modifiée.

E représente le potentiel mesuré, K_e la constante d'autoprotolyse de l'eau :
$K_e = 10^{-13,75}$ à 25 °C et pour une force ionique de 0,1 mol L^{-1} [59],

$$K = \frac{R.T}{F}$$

avec R, constante des gaz parfaits
F, constante de Faraday
T, température en Kelvin

K est donc connu théoriquement, mais est recalculé pour vérification.
J_H et J_{OH} sont des paramètres correctifs se rapportant au comportement de l'électrode en milieu très acide ou très basique. Ils permettent de corriger les erreurs expérimentales dues aux potentiels de jonction. Ainsi, nous pouvons étendre les mesures en milieu basique jusqu'à pH 11,3.

Le paramètre J_{OH} permet par ailleurs de se rendre compte de la carbonatation de la soude : on considère que s'il dépasse une certaine valeur limite (au-delà de 800), cela signifie que la soude est carbonatée.

Ces quatre paramètres sont calculés de la façon suivante : le programme effectue une régression sur l'équation de Nernst modifiée, connaissant la concentration en proton [60] (cf. Équation 3, Équation 4).

$$[H^+] = \frac{1}{V_i + V_{NaOH}} \left(\left([acide]_i - [TRIS]_i + \frac{K_{TRIS} \cdot [TRIS]_i}{K_{TRIS} + [H^+]} \right) \cdot V_i - [NaOH] \cdot V_{NaOH} \right)$$

Équation 3 : Concentration en ions hydronium avant le premier point d'équivalence.

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H^+]} = \frac{1}{V_i + V_{NaOH}} \left([NaOH] \cdot V_{NaOH} - \left([acide]_i + \frac{K_{TRIS} \cdot [TRIS]_i}{K_{TRIS} + [H^+]} \right) \cdot V_i \right)$$

Équation 4 : Concentration en ions hydroxyle après le premier point d'équivalence.

avec V_i : volume initial,

V_{NaOH} : volume de soude ajouté,

$[acide]_i$, $[TRIS]_i$: concentrations totales initiales en acide et en TRIS,

[NaOH] : concentration de la solution dosante (soude),

K_{TRIS} : constante de dissociation du TRIS

$\log K_{TRIS} = 8{,}060 \pm 0{,}004$ [60]

Les quatre constantes étant déterminées, le programme peut convertir pour les dosages suivants les potentiels en pH à l'aide de l'Équation 2. On réalise un étalonnage avant chaque dosage.

2.2.2.4.2. Interprétation des données

On réalise préalablement le dosage du ligand seul (5 mL à 0,01 $mol.L^{-1}$) afin de déterminer le ou les pK du ligand. Ensuite on dose différents mélanges de lanthanide(III) avec le ligand dans différents rapports (Figure 2).

Dans tous les cas, le volume de la solution de ligand est de 5mL, le volume de lanthanide(III) variant de 1 à 5 mL. La concentration de la solution mère de ligand est égale à 0,01 $mol.L^{-1}$, celle de lanthanide(III) égale à 0,017 $mol.L^{-1}$.

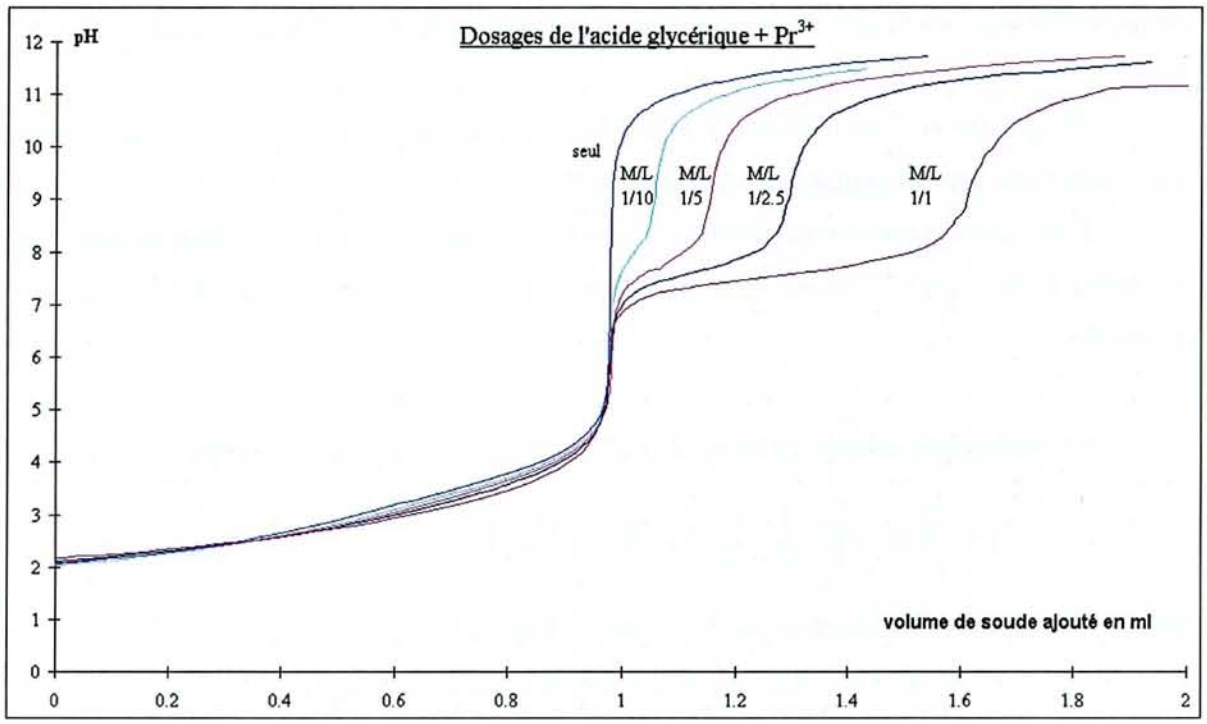


Figure 2 : Courbes de dosage du ligand seul (acide glycérique) et du ligand en présence de cation (Pr^{3+}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L).

On peut ensuite, connaissant pour chaque dosage les valeurs de pH en fonction du volume de soude versé, à l'aide d'un programme informatique nommé PSEQUAD[61] (écrit en FORTRAN) déterminer les constantes d'équilibre qui sont définies ainsi :

$pM + qL + rH \Leftrightarrow M_pL_qH_r$ (les charges sont omises).

A cet équilibre correspond une constante de formation définie ainsi :

$$\beta_{pqr} = \frac{|M_pL_qH_r|}{|M|^p|L|^q|H|^r}$$

M désigne le cation, L le ligand, H le proton.

r devient négatif lorsque le ligand libère plus de protons en présence du cation que seul ; r peut aussi être négatif lorsque les molécules d'eau de la couche d'hydratation du ligand sont ionisées. $|M|, |L|$... représentent les activités des espèces.

Etant donné que nous assimilons concentration et activité, il ne faut pas oublier que les valeurs de constantes ne peuvent être utilisées que pour une force ionique égale à $0,1 mol.L^{-1}$ (constantes apparentes).

Pour chaque système, les titrages sont effectués pour des rapports métal/ligand (M/L) différents (généralement de 1/1 à 1/5 ou 1/10) et la détermination des constantes d'équilibre et

de la nature des complexes résulte d'au moins 6 expériences. La concentration en ligand est de l'ordre de 10^{-2} mol.L^{-1}.

Une attention particulière est portée à la formation de précipités ainsi qu'à la couleur des solutions et à son évolution en fonction du pH.

Dans le programme PSEQUAD , on fixe les concentrations en acide total, en ligand et en métal et les couples volume de soude ajouté - pH et on propose un certain nombre de complexes.

Le programme calcule les bilans de matière à l'aide de l'équation suivante :

$$C_t = \sum_{j=1}^{n} \alpha_{jt} \cdot [S_j] = \sum_{j=1}^{n} \alpha_{jt} \cdot \beta_j \cdot \prod_{i=1}^{k} [c_i]^{\alpha_{ji}} \qquad (t=1,2,...k)$$

où C_t : concentrations totales en métal, ligand,...

n : nombre d'espèces où l'on retrouve le métal, le ligand, ...

α_{jt} : nombre stœchiométrique du métal, du ligand,.. dans l'espèce j,

$[S_j]$: concentration de l'espèce j (ex : ML, LH, ...) dans le système,

β_j : constante de formation de l'espèce j.

$$\beta_j = \frac{[S_j]}{\prod_{i=1}^{k} [c_i]^{\alpha_{ji}}}$$

k : nombre de types d'espèces considérés dans le système (en général 3 : M, L et H),

c_i : concentration du $i^{ème}$ composé libre (M, L ou H).

La première étape de la détermination des constantes β est le calcul des concentrations "libres" par résolution de l'équation suivante.

$$\left(C_i^{calc} - C_i^{exp}\right) = 0$$

La deuxième étape est l'affinement des constantes de formation proprement dites.

Le programme PSEQUAD simule une courbe de dosage théorique qu'il compare à la courbe expérimentale. Il cherche à minimiser l'écart entre la courbe théorique et la courbe expérimentale en redéterminant ("fittant") les valeurs de log (β) des complexes proposés, par la méthode des moindres carrés. L'écart entre les courbes théorique et expérimentale est

exprimé à l'aide d'un paramètre d'ajustement. On choisit donc le système qui possède le paramètre d'ajustement le plus bas possible et qui soit plausible chimiquement.

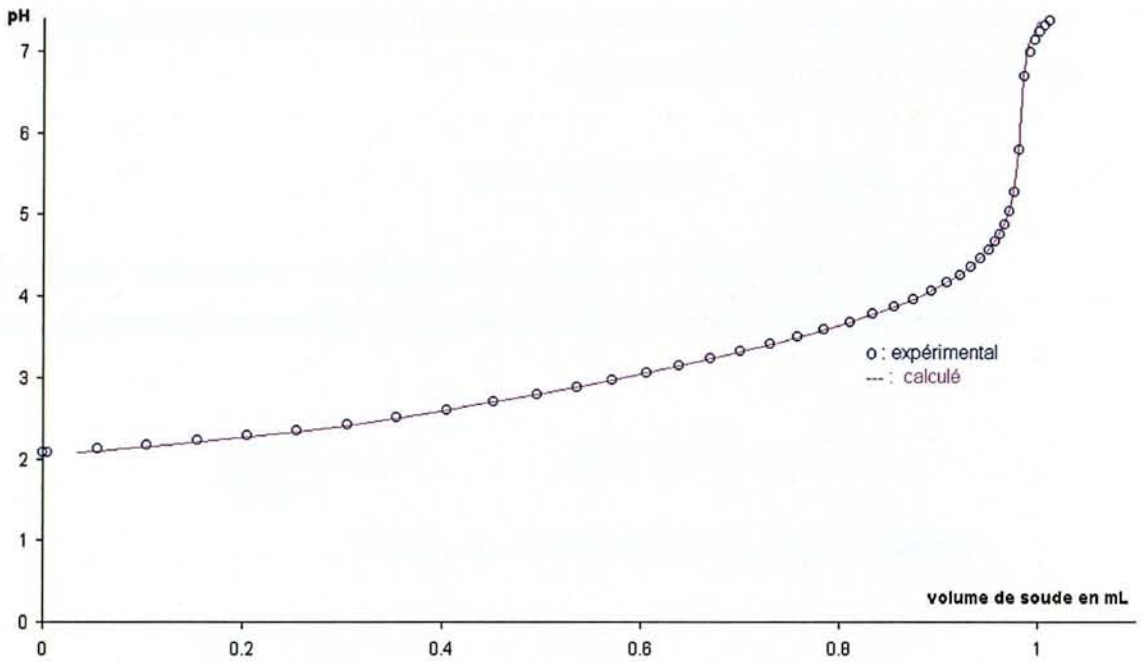


Figure 3 : Courbes de dosage expérimentale (o) et calculée (-) pour le système acide glycérique - Pr^{3+} (L/M = 5).

A partir des constantes de formation des complexes déterminées à l'aide du programme PSEQUAD, on peut tracer une courbe de dosage (calculée). A titre d'exemple, la Figure 3 montre le bon accord entre les résultats expérimentaux et la courbe théorique élaborée à partir des constantes β fournies par le programme PSEQUAD.

Ainsi, le programme permet d'obtenir les différentes constantes sous forme de log(β).

Le programme peut proposer plusieurs systèmes possédant des paramètres d'ajustement faibles. Il faut donc choisir le système qui décrit correctement le mélange cation-ligand étudié. Pour cela, il faut :

- d'une part, connaître les subtilités du programme PSEQUAD afin de pouvoir décider si telle ou telle espèce existe vraiment,
- d'autre part, connaître la chimie des cations et ligands en présence afin de savoir si l'existence de telle ou telle espèce est plausible.

Les systèmes de complexe dont l'incertitude est supérieur à 0,1 sont rejetés. Les constantes sont données au mieux à 0,09 près.

Il faut également noter que l'on ne peut pas interpréter les points de mesures où interviennent une précipitation. Nous ne travaillons donc que sur les domaines de pH où les complexes et les hydroxydes sont solubles.

2.2.2.4.3. Constantes d'acidité

Lors du dosage du ligand seul, nous pouvons déterminer ses constantes d'acidité.

Mais le programme fournit les constantes globales définies de la manière suivante :

$$L + x\,H \rightleftharpoons LH_x \qquad \beta_{01x} = \frac{[LH_x]}{[L].[H]^x}$$

La définition des constantes d'acidité est la suivante :

$$LH_x \rightleftharpoons LH_{x-1} + H \qquad K_x = \frac{[LH_{x-1}].[H]}{[LH_x]}$$

On montre ainsi qu'il existe une relation simple entre constante globale et constante d'acidité :

$$\beta_{01x} = \prod_{n=1}^{x} \frac{1}{K_n} = \frac{1}{K_1.K_2.....K_x}$$

$$K_x = \frac{\beta_{01(x-1)}}{\beta_{01x}}$$

ainsi $K_1 = \frac{1}{\beta_{011}}$ et $\boxed{pK_1 = \log\beta_{011}}$

$K_2 = \frac{\beta_{011}}{\beta_{012}}$ et $\boxed{pK_2 = \log\beta_{012} - \log\beta_{011}}$

2.2.2.5. Courbes de répartition des espèces, comparaison du pouvoir complexant par l'intermédiaire de log(α)

Connaissant les constantes de formation des complexes, on peut déterminer la concentration de chaque espèce, ce qui nous permet de tracer les courbes de répartition des différentes espèces en fonction du pH (en réalité en fonction de $-\log[H^+]$).

Le but de nos recherches est de trouver le ligand le plus complexant. Etant donné que les complexes formés sont différents selon les ligands utilisés, on ne peut pas comparer directement les constantes de formation, mais on sait que, plus le ligand sera complexant, moins il restera de cation libre. Nous avons ainsi défini la constante log(α) comme suit :

$$\log(\alpha) = \log\left(\frac{[M]_{total}}{[M]_{libre}}\right)$$

Plus le complexant sera fort, plus la concentration en métal libre sera faible et plus log(α) sera important.

Ayant déterminé le complexant le plus fort, nous essayerons de comprendre la structure des complexes formés. Le tracé des courbes de répartition des espèces en fonction du pH permettra de choisir les pH, les rapports et les concentrations adéquats pour les mesures de spectroscopie UV-Visible, RMN, ...

La force ionique pouvant être différente dans les expériences autres que la potentiométrie, les constantes de formation ne sont pas tout à fait valables et donc les courbes de répartition des espèces en fonction du pH peuvent être légèrement différentes.

A l'aide de la relation de Davies suivante, nous pouvons recalculer les constantes de formation à différentes forces ioniques (avec I inférieur à 0,5 $mol.L^{-1}$)

$$\log \gamma_i = -0{,}5.z_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I}+1} - 0{,}3.I\right)$$

avec

γ_i : coefficient d'activité de l'ion i considéré

z_i : charge de l'ion i

I : force ionique en $mol.L^{-1}$

$$\text{avec } I = \frac{1}{2}\sum_i C_i z_i^2$$

La relation entre activité et concentration est la suivante :

$$\left|M_pL_qH_r\right| = \gamma_{M_pL_qH_r}.\left[M_pL_qH_r\right]$$

2.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui permet d'accéder à des informations sur la structure des complexes. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil à 400 MHz (Bruker DRX 400).

2.2.3.1. Généralités

La spectroscopie RMN repose sur le fait que certains noyaux atomiques possèdent un spin nucléaire : ils se comportent comme de petits aimants et sont donc caractérisés par un moment magnétique.

Placés dans un champ magnétique homogène statique très puissant (appelé B_0), ces noyaux s'orientent suivant différentes directions qui correspondent à des niveaux d'énergie différents. Si on les soumet simultanément à une onde de radiofréquence (appelée B_1) de fréquence convenable, les noyaux se trouvent excités et passent d'un niveau d'énergie (ou état de spin) inférieur à un état supérieur ; on dit que le noyau résonne.

La fréquence de l'onde à appliquer dépend de l'intensité du champ statique et du noyau considéré ; par exemple, pour un proton placé dans un champ statique de 9,40 T (teslas), la fréquence de l'onde nécessaire pour obtenir une transition vers un état excité est de l'ordre de 400 MHz. On peut rappeler que le champ magnétique terrestre est bien inférieur à celui de ce champ statique puisqu'il n'est que de 5.10^{-5} T. Plus l'intensité du champ statique est élevée, meilleures sont la sensibilité et la résolution des spectres, d'où l'utilisation d'aimants de plus en plus puissants. En général, on désigne un spectromètre RMN par la fréquence à appliquer pour obtenir les transitions du proton (ou ^1H).

Suivant l'environnement électronique des noyaux, ceux-ci ne résonnent pas exactement à la même fréquence. On dit qu'ils sont plus ou moins blindés. Ceci est la cause des différents déplacements chimiques observés sur un spectre.

D'autre part, des interactions peuvent également se produire entre le noyau et ses proches voisins : c'est le couplage spin - spin. La conséquence sur un spectre sera la démultiplication d'un pic simple (dit singulet) en un massif dont la structure dépend du ou des noyaux voisins. Les massifs seront appelés doublet s'ils comptent deux pics, triplet pour trois pics, quadruplet pour quatre pics, ... et multiplet pour plusieurs pics.

2.2.3.2. Paramagnétisme

La plupart des cations lanthanide(III) (sauf le lanthane(III) et le lutécium(III) sont paramagnétiques. Ils possèdent des électrons célibataires dont le moment magnétique interagit avec les moments magnétiques des noyaux.

Les interactions sont de deux types :

- interaction de contact via les liaisons dues à la délocalisation électronique,
- interaction de pseudo-contact qui s'exerce à travers l'espace.

Les temps de relaxation des noyaux sont également fortement perturbés et des élargissements de raies peuvent se produire. On peut observer des déplacements, parfois très important pour les noyaux.

Si on considère les complexes formés avec le cation paramagnétique Pr^{3+}, les échanges cation - ligand étant généralement rapides (vitesse d'échange supérieur à l'échelle de temps de la RMN), on observe donc un seul signal qui est un signal moyen du ligand libre et du ligand complexé (le déplacement chimique est la moyenne pondérée par les populations des deux signaux des déplacements chimiques du ligand libre et du ligand complexé). Il se trouve déplacé et élargi par rapport au signal du ligand seul.

2.2.3.3. Conditions expérimentales

Les solutions étudiées en RMN ont des concentrations supérieures à celles des solutions utilisées en potentiométrie. La concentration du ligand est d'environ $0,1 mol.L^{-1}$ pour la RMN ^{13}C.

Les solutions sont préparées avec 20% de D_2O pour le verrouillage champ-fréquence. Pour la RMN ^1H, lorsque le pic de l'eau peut être gênant, les solutions sont préparées dans du D_2O pur, le pic de l'eau est ainsi moins important.

En présence de plus de 20% de D_2O, on doit ajouter un facteur correctif au pH lu pour obtenir le pD réel de la solution.

$pD = pH_{lu} + 0,40$ [62], [63]

Travaillant en solution aqueuse, on utilise généralement comme référence le dioxane donnant un signal de déplacement chimique 3,7 ppm en ^1H et 67,4 ppm en ^{13}C par rapport au TMS (tétraméthylsilane, utilisé comme calibration standard en RMN ^1H et RMN ^{13}C). Lorsque le signal du dioxane se situe dans le domaine des pics du ligand, on préfère utiliser comme référence le DSS (2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate de sodium ou 3-(triméthyl-silyl)-1-propane sulfonate de sodium) qui donne un pic à 0 ppm par rapport au TMS mais qui présente également de petits multiplets dans une zone comprise entre 0 et 2 ppm. Il faut également noter que le DSS peut présenter des propriétés complexantes par sa fonction sulfonate, mais nous avons ajouté le minimum de référence pour noter le déplacement des différents pics. Le pH est ajusté par ajout de soude ou d'acide perchlorique.

2.2.4. Spectroscopie UV-visible

Cette technique permet de vérifier la validité du système de complexes déterminé par potentiométrie et la stœchiométrie des complexes (méthode de JOB : Annexe 14).

2.2.4.1. Généralités

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété qu'ont certaines molécules d'absorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-Visible. On envoie sur l'échantillon une onde dont l'énergie est quantifiée par :

$E = h \upsilon$

avec E : énergie de l'onde en joules,

h : constante de Planck ($h = 6,62618. 10^{-34}$ J.s),

υ : fréquence de l'onde en Hz.

Cette onde provoque des transitions électroniques. Dans notre cas, les cations lanthanide(III) (et les dérivés benzoïques) absorbent à ces fréquences, donnant des raies fines correspondant à chacun des niveaux d'énergie. Lorsque le cation est complexé, il apparaît une perturbation électronique qui fait varier les niveaux d'énergie et peut donc entraîner des élargissements et des déplacements des pics dans le spectre. Ces modifications sont observées lorsque l'on fait varier le pH ; on peut ainsi mettre en évidence la présence de différents complexes et observer la complexation sans toutefois connaître la formule du complexe.
La méthode de JOB (cf Annexe 14) permet de connaître la stœchiométrie du complexe.

Le spectroscope compare un faisceau monochromatique de longueur donnée λ passant au travers de la solution à étudier et un autre faisceau de même longueur d'onde et de même intensité initiale passant au travers d'une cuve ne contenant que le solvant utilisé. Soit I l'intensité du premier faisceau et I_0 celle du second.

L'appareil nous donne la densité optique (DO) ou l'absorbance (A) de la solution de la manière suivante :

$$A = D.O = \log\frac{I_0}{I}$$

Dans la plupart des cas, on peut appliquer la loi de Beer-Lambert définie de la manière suivante :

$$I = I_0.10^{-\varepsilon.l.c}$$

avec :

I : intensité lumineuse transmise après la traversée de l'échantillon,

I_0 : intensité lumineuse initiale,

ε : coefficient d'extinction molaire décimal en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$,

l : longueur du chemin optique en cm,

c : concentration en $mol.L^{-1}$.

En appliquant la loi de Beer Lambert, l'absorbance s'écrit de la manière suivante :

$$A = D.O = \varepsilon.l.c$$

On peut observer que l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration.

Au maximum d'absorption (λmax) correspond une valeur de ε.

2.2.4.2. Aspect expérimental

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures est un VARIAN CARY 3E. Il possède deux faisceaux lumineux, l'un de référence, l'autre de mesure. Les solutions sont placées dans des cellules de quartz avec un chemin optique de 1 cm. Le faisceau de référence traverse une cellule remplie du solvant utilisé (de l'eau) et le faisceau de mesure traverse une cellule remplie de la solution à étudier. Le pH est ajusté par de la soude ou de l'acide perchlorique qui ne possèdent pas de propriétés complexantes.

2.2.5. Dichroïsme circulaire

Pour certaines interprétations structurales, Sébastien Giroux, qui nous a précédé dans ce travail, a utilisé le dichroïsme circulaire. Nous allons décrire au cours de ce mémoire certains résultats obtenus par cette technique dont nous rappelons le principe.

Le dichroïsme circulaire est une technique qui permet, dans certains cas, de confirmer l'existence en solution des espèces déterminées par potentiométrie. Par ailleurs, elle peut apporter des informations sur ces complexes.

Tout comme la spectroscopie UV-Visible, le dichroïsme circulaire est l'étude de l'absorption d'une lumière émise dans le visible et dans l'UV. Les molécules étudiées doivent donc avoir des propriétés d'absorption de la lumière. Un *chromophore* est un site qui absorbe la lumière.

La lumière est une radiation électromagnétique qui est composée d'un champ magnétique et d'un champ électrique vibrant à angle droit l'un par rapport à l'autre et perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau lumineux.

Une lumière traversant une substance contenant des chromophores peut être absorbée : l'intensité de la radiation diminue.

Si les vibrations des radiations électromagnétiques ont toujours lieu dans le même plan, on dit que la lumière est polarisée linéairement. Celle-ci notée E peut alors se décomposer en deux composantes : *gauche* (E_g) et *droite* (E_d), comme le montre la Figure 4.

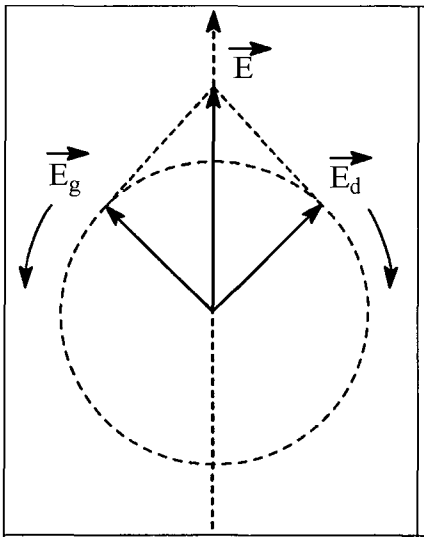


Figure 4 : Décomposition de la lumière linéairement polarisée.

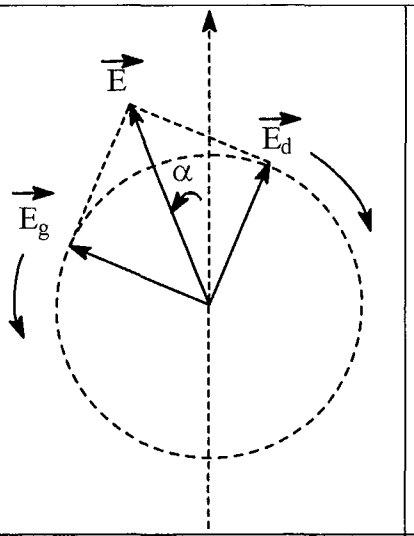


Figure 5 : Rotation optique d'une lumière linéairement polarisée.

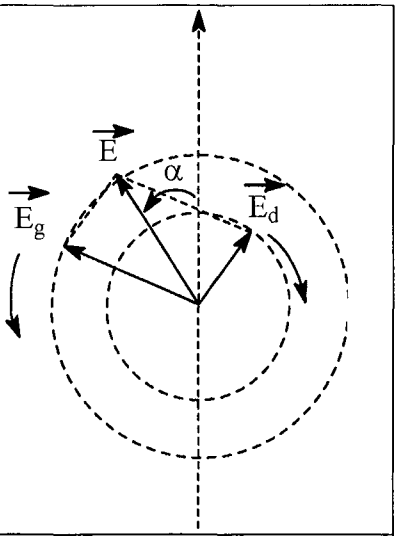


Figure 6 : Dichroïsme circulaire d'une lumière polarisée.

Sur ces figures, la lumière se propage perpendiculairement au plan de la feuille.

Si une lumière polarisée traverse une substance qui interagit différemment sur les lumières circulaires droite et gauche, il y a *rotation optique* (cf Figure 5) : le plan de polarisation a tourné d'un angle α. Ceci est dû au fait que les deux lumières ne se propagent pas à la même vitesse dans la substance : il apparaît donc un décalage de phase.

Si en plus de créer une rotation optique, une substance absorbe différemment les deux lumières circulaires, on est dans le cas de la Figure 6 : il y a *dichroïsme circulaire*, la lumière n'est plus polarisée linéairement mais est elliptique (c'est-à-dire que le vecteur $\vec{E}$ décrit une ellipse).

Le dichroïsme circulaire $\Delta\varepsilon$ (dépendant de la longueur d'onde) est défini par la différence des coefficients d'absorption gauche et droit.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_g - \varepsilon_d$$

Les molécules dites *optiquement actives*, c'est-à-dire qui agissent différemment sur les lumières polarisées droite et gauche, ne possèdent ni plan de réflexion ni centre d'inversion, elles sont *chirales*. Elles créent une rotation optique de la lumière polarisée.

Si une telle molécule possède par ailleurs un groupement chromophore, elle sera active en dichroïsme circulaire et produira un spectre.

Nous avons appliqué le principe du dichroïsme circulaire de façon un peu différente puisque la molécule chirale ne porte pas de chromophore ; celui-ci est "introduit" dans la molécule lors de la complexation. En effet, l'acide gluconique, l'acide glucosaminique, la glucamine, ... sont des molécules chirales et lorsqu'elles complexent le praséodyme(III) qui absorbe la lumière visible, celui-ci se trouve à proximité de centres chiraux : un effet de dichroïsme circulaire apparaît.

Dans ce cas, l'intensité du dichroïsme circulaire dépendra de la concentration en complexe, de la distance entre le cation praséodyme(III) et le carbone chiral et du type de liaison.

2.2.6. Spectrométrie d'absorption atomique ou photométrie de flamme

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser plus de 70 éléments (métaux et non métaux) à des concentrations de l'ordre du ppm (1mg/L) voire du ppb (1µg/L).

Le principe de cette méthode d'analyse élémentaire repose sur une mesure effectuée à partir d'un échantillon ramené à l'état d'atomes libres. Lorsque l'échantillon en solution passe dans la flamme, les éléments présents passent sous forme de gaz à l'état atomique. On ne peut donc pas obtenir d'informations sur la structure des complexes, ceux-ci étant détruits. On mesure l'absorption de l'élément lorsqu'il est éclairé par une source lumineuse de longueur d'onde spécifique. On peut ainsi déterminer la quantité de lanthanide totale, c'est-à-dire sous forme libre et sous forme complexée.

Nous avons utilisé le spectrophotomètre atomique d'absorption Varian AA-1275.

Le dispositif expérimental est constitué :

-d'une lampe à cathode creuse qui doit émettre la raie de résonance du métal (une lampe par métal),

- d'un brûleur et d'un nébulisateur,
- d'un monochromateur qui isole la raie de résonance,
- d'un détecteur et d'un système d'acquisition qui mesure une absorbance.

La lampe :

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément à doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques millimètres de mercure. Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

Le nébulisateur :

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébulisateur. A l'orifice du nébulisateur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

La flamme - atomisation :

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant est éliminé de la gouttelette ; il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

Dans le cas de l'europium, on utilise une flamme protoxyde d'azote (N_2O) / acétylène. On utilise une lampe qui émet à 459,4 nm. On peut travailler entre 15 et 60 mg par litre.

Cette méthode est :

- quantitative,
- relative : il faut réaliser une courbe d'étalonnage.

On peut noter un certain nombre de limites :

- les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert,

- des perturbations (ou interférences ou interactions) peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus : une raie d'absorption d'un composant de la matrice peut coïncider avec la raie d'émission de résonance de la source. Afin de prendre en compte ces perturbations, il faut réaliser un étalonnage à partir de solutions mères d'europium préparées dans la matrice.

Les étalonnages sont réalisés avec des solutions de 5.10^{-5}, 10^{-4} et 2.10^{-4} $mol.L^{-1}$ de nitrate d'europium préparées dans la matrice afin de prendre en compte les différentes perturbations induites par celle-ci.

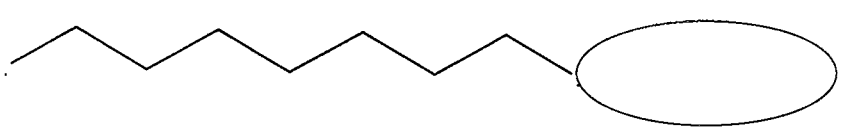
2.3. Extraction liquide-liquide

Un des buts de cette thèse est de synthétiser de nouvelles molécules afin de réaliser des opérations d'extraction de lanthanides contenus dans une phase aqueuse. Ces molécules comportent une partie hydrophile et une partie hydrophobe et présentent ainsi des propriétés structurales caractéristiques de tensioactifs dont nous allons rappeler rapidement la définition et la capacité d'organisation spontanée en phase aqueuse. Ensuite nous définirons quelques constantes permettant de décrire l'extraction liquide-liquide.

2.3.1. Tensioactifs

2.3.1.1. Définition

Ils sont formés de deux parties de natures différentes : une tête fortement polaire ou ionique qui est hydrophile et une ou plusieurs chaînes carbonées qui sont hydrophobes mais lipophiles. La tête hydrophile a tendance à se solubiliser dans l'eau ; dans notre cas elle aura pour but de complexer les lanthanides. La chaîne carbonée apporte l'hydrophobie et assure la solubilisation en phase organique.



Queue hydrophobe Tête hydrophile

2.3.1.2. Classification des différents tensioactifs

*** Les tensioactifs anioniques :**

Ce sont des molécules possédant un groupement acide, salifié par un métal ou une amine de faible masse moléculaire. Le groupement acide peut être un reste : carboxylique, sulfonique, sulfurique, plus rarement phosphorique ou phosphonique.

Ils s'ionisent en phase aqueuse, donnant ainsi naissance à un anion. On peut les classer dans trois catégories :

- les composés carboxylates de formule générale $RCOO^- M^+$dont font partie les savons : la partie hydrophile est constituée d'un sel de sodium ou de potassium et la partie hydrophobe, une chaîne alkyle plus ou moins longue comportant ou non des insaturations,

- les composés sulfonés de formule générale $R\text{-}SO_3^- M^+$ possédant un fort pouvoir détergent, utilisés dans les lessives et nettoyants industriels,

- les composés sulfatés de formule générale $R\text{-}OSO_3^- M^+$ possédant un pouvoir moussant très important utilisés dans les shampoings et bains moussants.

*** Les tensioactifs cationiques :**

La plupart des tensioactifs cationiques sont des produits azotés ; ils contiennent, d'une part une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'autre part un atome d'azote chargé positivement. Ils sont en général formés d'un sel d'ammonium quaternaire. La principale propriété de ces ammoniums quaternaires est leur pouvoir bactéricide. Ils sont également employés comme adoucissants textiles, antimousses, émulsionnant, ...

*** Les tensioactifs non ioniques :**

Ces molécules ne donnent naissance à aucun ion en solution ; l'hydrophilie est apportée par une structure accumulant soit des ponts oxygène, soit des groupes hydroxyles. Le premier cas est celui des dérivés de l'oxyde d'éthylène qui constituent à l'heure actuelle 80% des produits non ioniques, le second celui des produits de condensation sur polyols (glycérol, polyglycérols, sucres et leurs dérivés, éthanolamines...).

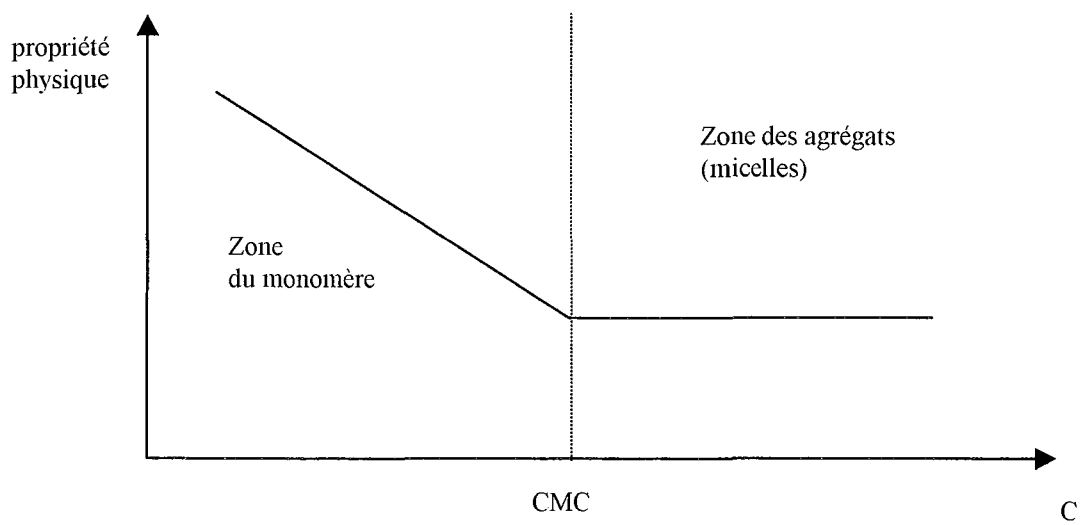
*** Les tensioactifs amphotères ou ampholytes :**

Ces produits ampholytes possèdent des groupements fonctionnels susceptibles, selon les conditions de pH du milieu, de s'ioniser en solution aqueuse en donnant naissance à un anion ou un cation tensioactif. On trouve dans cette catégorie les aminoacides et les bétaïnes.

Les molécules que nous avons préparées peuvent être, soit des tensioactifs non ioniques en milieu acide, soit des tensioactifs anioniques en milieu basique par ionisation de la fonction carboxylique.

2.3.1.3. Micelles

Lorsqu'une molécule est dite tensioactive, les variations de toute propriété physique de la solution de cette molécule en fonction de sa concentration présente une rupture pour une même zone de concentration, en général assez faible. Ce phénomène correspond à la formation, à partir de cette concentration, d'agrégats orientés de molécules : les micelles. Cette concentration est appelée Concentration Critique pour la formation des Micelles ou Concentration Micellaire Critique (CMC).



Quelques facteurs peuvent influencer la concentration micellaire critique :

* la longueur de chaîne :

Pour une tête polaire identique, l'ajout d'un groupement CH_2 fait diviser par deux la concentration micellaire critique dans le cas des tensioactifs ioniques.

* la température :

Krafft [64] a montré qu'au-delà d'une certaine température, la solubilité d'un tensioactif augmente rapidement. En-dessous de cette température, nommée point de Krafft, les tensioactifs, sous forme de monomères, sont peu solubles : au-delà de cette température, la solubilité augmente fortement : les monomères s'organisent sous forme de micelles très solubles.

Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, il existe un point de trouble. En effet pour une concentration définie, si on augmente la température d'une solution micellaire, les micelles grossissent jusqu'à une taille telle qu'à une certaine température appelée point de trouble, l'ensemble démixe.

* la force ionique :

L'ajout d'un électrolyte dans une solution de tensioactif non ionique n'influe pas sur la concentration micellaire critique. Mais dans le cas des tensioactifs ioniques, la concentration micellaire critique est fortement diminuée par ajout d'un électrolyte dans la solution.

2.3.2. Extraction liquide-liquide

2.3.2.1. Généralités

Lors d'une extraction liquide-liquide, un soluté A se distribue entre deux phases liquides non miscibles que l'on met en contact l'une de l'autre. En général, une des deux phases est aqueuse (aq), l'autre est organique (org). Lorsque l'équilibre est atteint, on peut définir la constante de partage (ou de distribution) de l'espèce A entre les deux phases selon l'Équation 5.

$$A(org) \Leftrightarrow A(aq) \qquad K_{D,A} = \frac{(A)_{org}}{(A)_{aq}}$$

Équation 5 : Définition de $K_{D,A}$, constante d'équilibre de partage de A entre les deux phases.

Lorsque le soluté considéré est un cation métallique M intervenant dans différents complexes, on définit le coefficient de distribution D selon l'équation suivante :

$$D_M = \frac{[M]_{t,org}}{[M]_{t,aq}}$$

Équation 6 : Définition de D_M, coefficient de distribution du cation métallique M entre les deux phases avec $[M]_t$ concentration en métal total dans chaque phase.

Dans notre cas, le soluté à extraire est le cation métallique qui se trouve en phase aqueuse. Celui-ci étant fortement hydrophile, il faudra donc le rendre hydrophobe pour l'extraire en phase organique. Nous utiliserons donc un extractant, complexant hydrophobe soluble dans la phase organique formant un complexe hydrophobe avec le cation qui pourra donc être extrait dans la phase organique.

L'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans le milieu industriel. La purification de l'uranium(VI) par exemple peut être réalisée par extraction liquide-liquide.

2.3.2.2. Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait

L'équilibre général d'extraction s'écrit de la manière suivante :

$$jM^{m+} + aL^- + eE_{org} \Leftrightarrow (M_jL_aE_e)_{org} + nH^+$$

$$K_{ex} = \frac{[(M_jL_aE_e)_{org}][H^+]^n}{[M^{m+}]^j[L]^a[E_{org}]^e}$$

Équation 7 : Définition de K_{ex}, constante d'extraction de l'ion métallique M^{m+} en présence d'un anion complexant L^- et d'un extractant E.

$D_M = \frac{[M]_{t.org}}{[M]_{t,aq}}$ représente le coefficient de distribution du métal entre les deux phases.

Soit α_M le coefficient de répartition de l'espèce métallique M^{m+} en phase aqueuse. (M^{m+} est potentiellement complexé par L^- en phase aqueuse).

$$\alpha_M = \frac{[M^{m+}]}{[M]_t}$$

Constante de formation des complexes en phase aqueuse.

$$M^{m+} + iL^{-} \Leftrightarrow ML_i^{(m-i)+}$$

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M^{m+}][L^{-}]^i}$$

$$[M]_t = [M^{m+}]\left(1 + \sum_i \beta_i [L^{-}]^i\right)$$

Si on place dans le cas, $[L^{-}] \geq [M]_t$, α_M est constant.

On peut réexprimer D

$$D = \frac{\sum j.[(M_jL_aE_e)_{org}]}{[M^{m+}]\ \alpha_M^{-1}}$$

$$D = \sum_j \sum_a \sum_e j.K_{ex}[M^{m+}]^{j-1}[L^{-}]^a[E]_{org}^e[H^{+}]^{-n}\alpha_M$$

Si une seule espèce est extraite :

$$\log D = (j-1)\log[M^{m+}] + a\log[L^{-}] + e\log[E]_{org} + n.pH + \log j + \log\alpha_M + \log K_{ex}$$

Si j > 1, l'analyse est compliquée.

Si j = 1, complexe monomérique, on peut réécrire D comme suit :

$$\log D = a\log[L^{-}] + e\log[E]_{org} + n.pH + \log\alpha_M + \log K_{ex}$$

Dans le cas qui nous intéresse, il n'y a pas d'anion complexant (ou, en tout cas, on peut négliger sa complexation) en phase aqueuse :

$$\log D = e\log[E]_{org} + n.pH + \log K_{ex}$$

* **A pH constant,** si on fait varier la concentration du ligand (en n'oubliant pas que la concentration en ligand doit être supérieure à celle du métal), le tracé de log D en fonction de logE doit donner une droite de pente e.

* **Si $[E]_{org}$ est constante,** en traçant logD en fonction du pH, on doit obtenir une droite de pente n.

3. Etude thermodynamique et structurale de la complexation des lanthanides(III) par des acides polyhydroxylés.

3.1. Acides carboxyliques polyhydroxylés linéaires en C_6

3.1.1. Motif de complexation recherché

Le but de nos recherches est de trouver de nouveaux extractants issus d'acides carboxyliques polyhydroxylés, à l'image de l'acide gluconique dont les propriétés de complexation vis-à-vis des lanthanides (III) ont été démontrées [80].

Le motif de complexation sera basé sur les acides aldoniques à six carbones possédant une fonction carboxylique et cinq fonctions alcool.

Les acides aldariques correspondants (pour lesquels la fonction OH terminale des acides aldoniques a été oxydée en fonction acide carboxylique) permettraient de synthétiser des extractants hydrophobes par réaction d'une amine grasse sur une des fonctions carboxyliques afin de former le monoamide correspondant. Le motif de complexation resterait alors très proche de celui des acides aldoniques, l'hydrophobie serait apportée par l'amine grasse.

Acide aldonique	→	Acide aldarique	→	Monoamide
$HOOC\text{-}(CHOH)_4\text{-}CH_2OH$		$HOOC\text{-}(CHOH)_4\text{-}COOH$		$HOOC\text{-}(CHOH)_4\text{-}CONHR$

Les deux acides aldariques commerciaux à six carbones sont l'acide mucique (ou acide D-galactarique) et l'acide saccharique (ou acide D-glucarique).

Pour le monoamide dérivé de l'acide mucique possédant deux fonctions carboxyliques équivalentes en raison de la symétrie de la molécule, le motif de complexation serait de type galactonique (et son énantiomère) quelle que soit la fonction carboxylique touchée. Il faut noter que deux formes énantiomères possèdent des propriétés physiques et chimiques identiques, sauf si le phénomène étudié ou le réactif chimique utilisé sont eux-mêmes chiraux. En revanche, les propriétés biologiques et pharmacologiques de deux énantiomères sont presque toujours différentes et que leur pouvoir rotatoire est de signe opposé. Pour la complexation d'un cation, on peut supposer que les deux formes énantiomères réagissent de la même façon.

Pour l'acide saccharique, les deux fonctions carboxyliques n'étant pas équivalentes, le motif de complexation ne sera pas le même suivant le monoamide formé. En effet, suivant la fonction carboxylique transformée en amide, la molécule finale possède le motif de

complexation, soit de type acide gulonique, soit de type acide gluconique. Tout ceci est schématisé dans la Figure 7 ci-après.

Le but est donc d'envisager de synthétiser des monoamides à partir des acides aldariques. Suivant le produit de départ, le motif de complexation HOOC-$(CHOH)_4$- peut être différent, la configuration des quatre atomes de carbones porteurs des groupes OH étant différente également. Il nous faut donc étudier avec soin le pouvoir complexant et les modes de coordination de ces motifs à partir des acides aldoniques correspondants : HOOC-$(CHOH)_4$-CH_2OH afin de vérifier leur efficacité de ligands et leurs performances.

Dans un premier temps, nous aborderons le cas des acides aldariques HOOC-$(CHOH)_4$-COOH afin d'étudier leur complexation avec les lanthanides trivalents car ils peuvent révéler eux-mêmes des propriétés intéressantes grâce à leurs deux groupes carboxyliques potentiellement complexants.

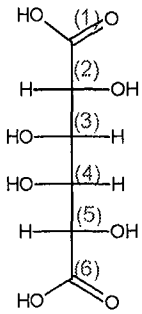
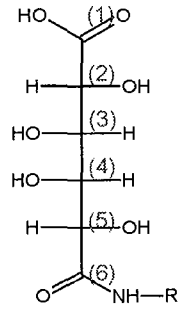
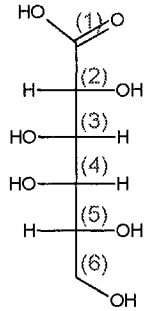
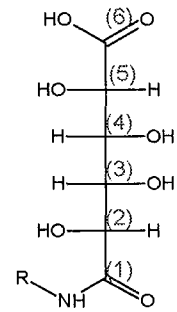
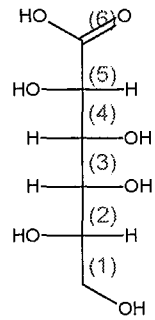
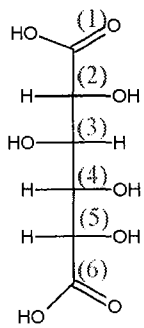
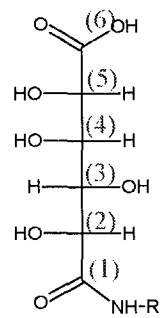
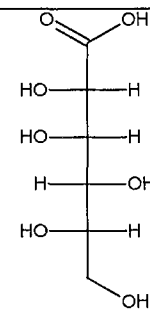
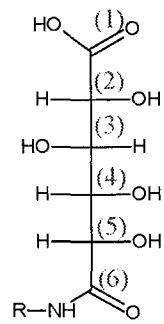
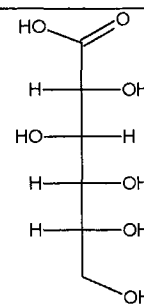
Acides aldariques	Produits de synthèse envisagés	Motifs complexants correspondants (acides aldoniques)
 Acide mucique (ou galactarique)	 50%	 Acide D-galactonique
	 50%	 Enantiomère de l'acide D-galactonique
 Acide D-saccharique (ou D-glucarique)		 Enantiomère de l'acide D-gulonique
		 Acide D-gluconique

Figure 7: Molécules de base pour la synthèse et motifs complexants correspondants.

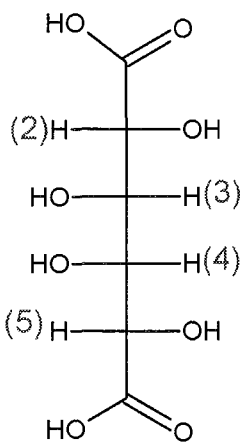
3.1.2. Etude de la complexation des acides aldariques HOOC-$(CHOH)_4$-COOH

Dans un premier temps, nous déterminerons le mode de complexation des acides aldariques. Dans un deuxième temps, nous allons essayer de répondre à différentes questions :

1) Les deux fonctions carboxyliques sont-elles impliquées dans la complexation ?

2) Si on ne prend en compte que la complexation (sans considérer les difficultés liées à la synthèse d'un monoamide), à partir de quel diacide serait-il préférable de préparer un extractant efficace ?

3.1.2.1. Acide mucique ou galactarique



Dans une première partie, nous décrirons les caractéristiques de l'acide mucique vis-à-vis de la lactonisation et sa faible solubilité en milieux aqueux et organique.

Dans une deuxième partie, nous aborderons la détermination des complexes formés avec l'ion Pr^{3+} par potentiométrie.

Enfin, l'étude RMN ^1H permettra d'étudier la structure des complexes formés à partir de l'acide mucique.

3.1.2.1.1. Solubilité, lactonisation

* Solubilité

L'acide mucique portant deux fonctions carboxyliques et quatre fonctions OH devrait se solubiliser aisément en phase aqueuse, mais sa solubilité est limitée à 0,001 $mol.L^{-1}$ à 25°C.

L'acide mucique est insoluble dans la plupart des solvants organiques et des acides minéraux aussi bien à température ambiante qu'à leur température d'ébullition. Cependant, il est complètement soluble dans les solutions alcalines de NaOH (4%), $NaHCO_3$ (1%) et Na_2CO_3 (1%). La solution prend une coloration brunâtre en milieu basique [65].

Différentes études cristallographiques permettent d'expliquer la faible solubilité en phase aqueuse [73],[66]. Celles-ci ont mis en évidence la présence de quatre paires distinctes de liaisons hydrogène dans l'acide mucique (galactarique) libre. La formation de ces liaisons hydrogène est due à l'existence d'un plan de symétrie. Les liaisons hydrogène les plus fortes se forment entre la fonction hydroxyle OH d'une fonction carboxylique d'une molécule et la fonction carboxylique COOH d'une autre molécule. On a ainsi formation de dimères. Les molécules sont liées dans le cristal par de fortes liaisons hydrogène qui impliquent tous les groupes fonctionnels, ce qui apporte une haute cohésion à celui-ci et une faible solubilité dans l'eau. La faible solubilité dans l'eau froide peut donc être expliquée par une exceptionnelle énergie de réseau du cristal non compensée par l'énergie de solvatation.

* Lactonisation :

La vitesse de lactonisation augmente en milieu acide. Il faut noter que l'acide mucique est faiblement soluble en milieu acide. Rappelons que la lactonisation consiste en une réaction intramoléculaire entre la fonction COOH et une fonction OH de la chaîne.

D'après la littérature, il peut se former l'acide galactaro-1,4-lactone, l'acide galactaro-6,3-lactone [67] ; il peut également se former la dilactone [130] (Schéma 4).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

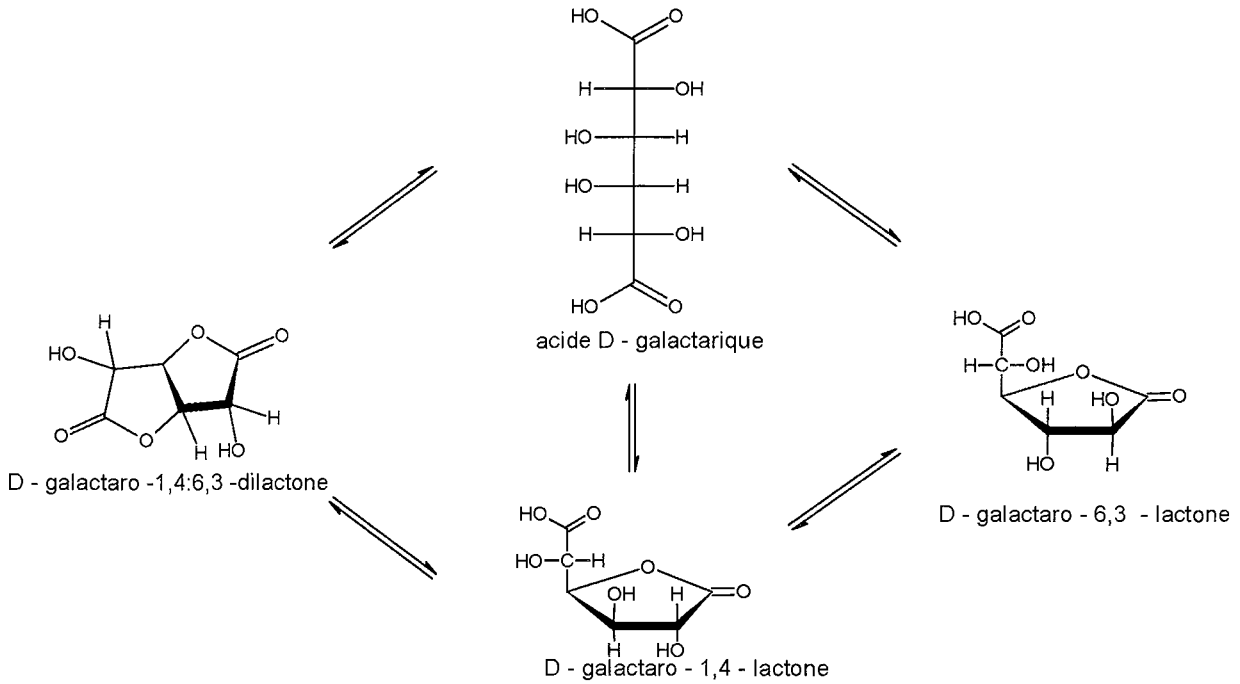


Schéma 4 : Acide galactarique et ses lactones

3.1.2.1.2. Détermination des constantes de formation des complexes par potentiométrie

* Conditions de dosage :

Lors du dosage pH-métrique des différentes solutions aqueuses d'acide mucique, nous avons été confrontés aux problèmes de sa faible solubilité et de sa lactonisation.

Pour ralentir la formation de lactone, la solution pour l'étude potentiométrique est conservée à pH neutre par ajout d'un équivalent de soude. Néanmoins, on ne peut pas conserver une solution basique car nous sommes alors confrontés à des problèmes de carbonatation de la solution. Les courbes montrant l'évolution du pH en fonction du volume de soude ajouté ne se superposent pas selon la durée de conservation des solutions.

Pour remédier à ce problème de carbonatation, les études potentiométriques ont été réalisées avec des solutions fraîchement préparées avant chaque dosage.

Dans ces conditions de pH (faiblement basique), la limite de solubilité de l'acide mucique est de 0,003 mol. L^{-1}. Si nous avions dû travailler dans des conditions de pH plus acide, la solubilité aurait été moindre.

Etant donné que l'on dose par de la soude, nous avons ajouté aux solutions avant le dosage de l'acide perchlorique afin de démarrer les mesures à pH 2. Les conditions de

dosages sont telles que les ajouts du départ sont relativement rapides pour éviter la lactonisation. L'ajout d'acide étant réalisé au dernier moment et le début du dosage étant accéléré, la précipitation de l'acide mucique n'a pas lieu.

* Détermination des constantes d'acidité des groupes COOH :

Nous avons déterminé deux valeurs de pK très proches : $pK_{COOH} = 3,07$ et 3,97.

Les valeurs obtenues par potentiométrie sont voisines de celles de la littérature ($pK_{COOH} = 3,05$ et 4,04 [68],[69]), où seul diffère le sel de fond (nitrate de sodium). Les différentes valeurs issues de la littérature pour les pK de l'acide mucique sont répertoriées dans l'Annexe 1.

* Détermination des constantes de formation des complexes

En présence de praséodyme(III), on observe un précipité blanc à partir de pH 6 quel que soit le rapport ligand sur métal.

Par l'étude des courbes de dosage du ligand en présence de praséodyme(III) par la soude (étude potentiométrique), nous avons déterminé les complexes suivants : ML^+ ($\log\beta_{110} = 3,74$) et MLH_{-1} ($\log\beta_{11-1} = -2,16$). Le ligand non ionisé est noté LH_2. Des valeurs des constantes de formation des complexes, on peut tirer :

$ML^+ \rightleftharpoons MLH_{-1} + H^+$ $\log K = -5,90$

On peut rappeler que pour l'équilibre d'hydrolyse du métal on a :

$M^{3+} \rightleftharpoons MH_{-1}^{2+} + H^+$ $\log K = -8,82$

La perte d'un proton dans le complexe ML conduisant à MLH_{-1} peut être liée à l'ionisation d'un groupe hydroxyle du ligand ou à l'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation considéré. (Pour alléger l'écriture, nous omettrons dorénavant d'indiquer les charges).

La constante d'hydrolyse d'une molécule d'eau liée à un cation est plus faible lorsque celui-ci se trouve complexé par un ligand anionique car la charge effective du cation est plus faible. Dans notre cas, la déprotonation supplémentaire doit donc correspondre à la déprotonation d'une fonction OH du ligand.

L'apparition du précipité coïncide avec le domaine de prédominance de MLH_{-1} qui est une espèce neutre, comme le montre le diagramme de répartition des espèces (Figure 8). Le précipité correspond donc selon toute vraisemblance à MLH_{-1}.

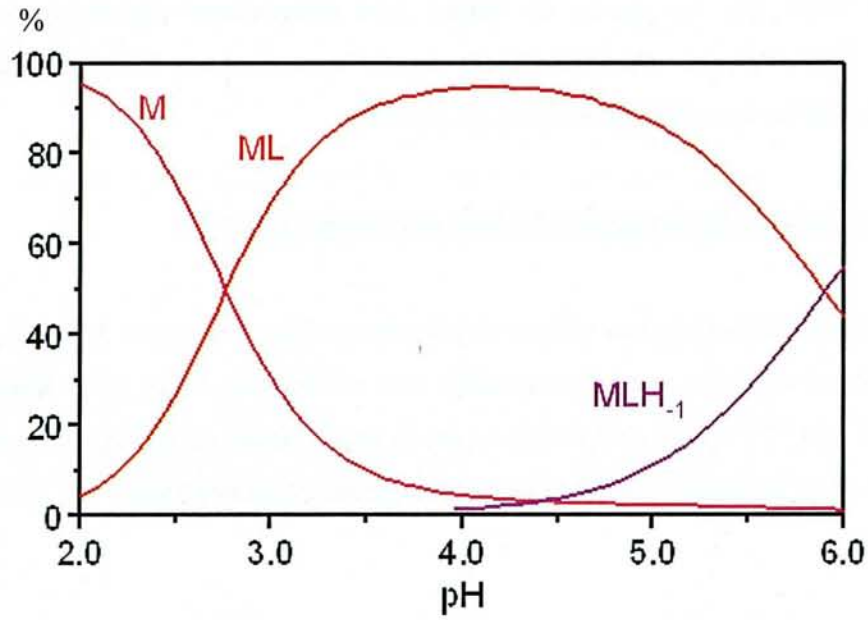


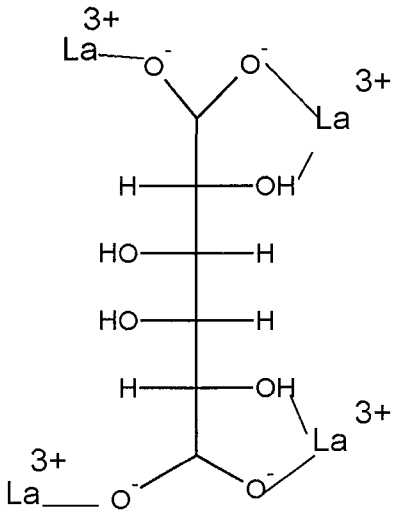
Figure 8 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide mucique-praséodyme(III) pour un rapport ligand sur cation de 5/1 et pour [acide mucique] = 0,01 mol.L^{-1}.

Dans l'Annexe 2 figure une étude bibliographique de la complexation de l'acide mucique en présence de cation divalents. Saladini [68] et Bottari [70] ont également mis en évidence les complexes ML et MLH_{-1} en présence de ces cations divalents. De plus la perte d'un proton supplémentaire semble également provenir de la déprotonation d'une fonction hydroxyle.

Peu d'auteurs font référence à l'étude de la complexation en présence de lanthanides.

Toutefois, Spacu [71],[72] a entrepris des microanalyses sur les précipités où le complexe M_2L_3, x H_2O a été mis en évidence avec Dy^{3+}, Lu^{3+}et Tb^{3+} où x dépend du lanthanide considéré (x = 6 pour Dy, x = 8 pour Lu, x = 10 pour Tb)

Quelques recherches [73] par FT-IR, RMN, IR, Raman, cristallographie et diffraction des rayons X ont été réalisées dans le cas de la complexation du lanthane(III). La diffraction des rayons X a mis en évidence le complexe M_4L. L'étude du cristal du complexe formé avec le lanthane(III) montre que chacun des deux groupes carboxyliques est coordiné avec deux ions La^{3+}. Le complexe de type M_4L proposé est le suivant :



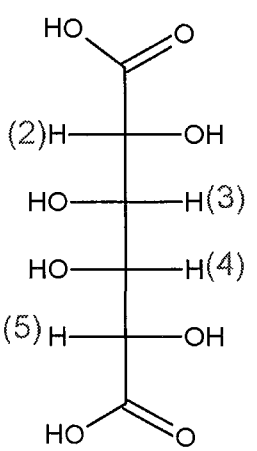
Nous n'avons pas mis en évidence d'espèces de type M_2L_3 ou M_4L qui sont respectivement, ou neutre, ou à l'intérieur de laquelle les deux fonctions carboxylates sont liées au cation, limitant alors probablement la solubilité de l'espèce.

Nous avons ainsi mis en évidence les complexes ML et MLH_{-1}.

Le praséodyme est-il localisé préférentiellement à proximité d'une des fonctions carboxylates induisant ainsi une perte de symétrie ? Quels sont les sites d'interaction de l'acide mucique avec le praséodyme(III) ?

La RMN devrait nous aider à répondre à ces questions.

3.1.2.1.3. Etude par RMN



Dans l'Annexe 3, on trouvera l'étude bibliographique relative à l'étude RMN de l'acide mucique.

Les solutions ont été préparées dans D_2O en utilisant comme référence interne le dioxane. La concentration est fixée à 0,003 mol.L^{-1}. La solubilité augmentant avec le pH, les solutions ont été réalisées en milieu basique.

Nous avons tracé le diagramme de répartition des espèces en fonction du pH à partir des constantes de formation issues des études potentiométriques dans les conditions de concentration de la RMN (Figure 9), afin de connaître la proportion des différentes espèces en présence à un pH donné.

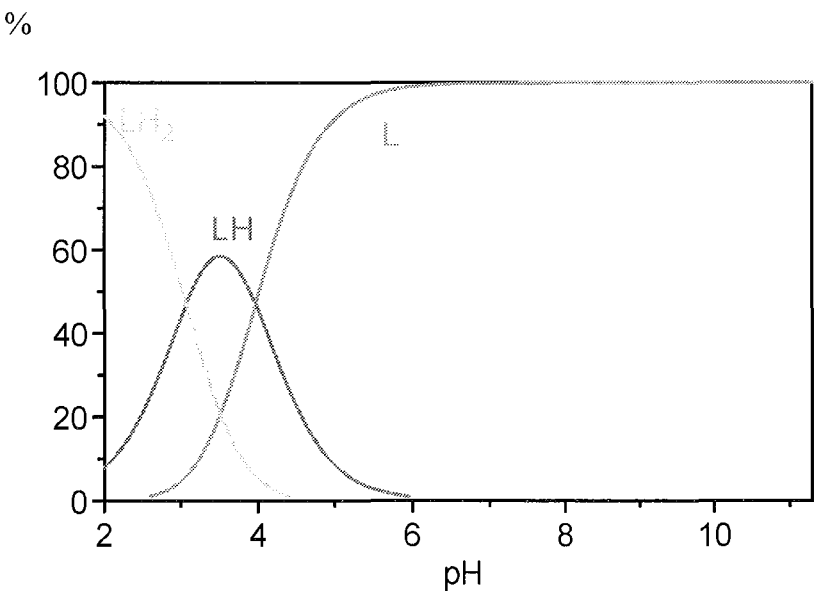


Figure 9 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH de l'acide mucique à 0,003 mol.L^{-1}.

D'après le diagramme de répartition des espèces de l'acide mucique en fonction du pH (Figure 9), on peut noter qu'à partir de pH 2 coexistent les espèces LH_2 et LH, LH atteignant une proportion maximale un peu avant pH 4. Pour LH, seule une des deux fonctions carboxyliques se trouve ionisée. Les spectres RMN relatifs à cette espèce devraient être différents de L et LH_2. On devrait également observer des pics supplémentaires liés à la perte de symétrie de la molécule. On observe que L prédomine à partir de pH 6.

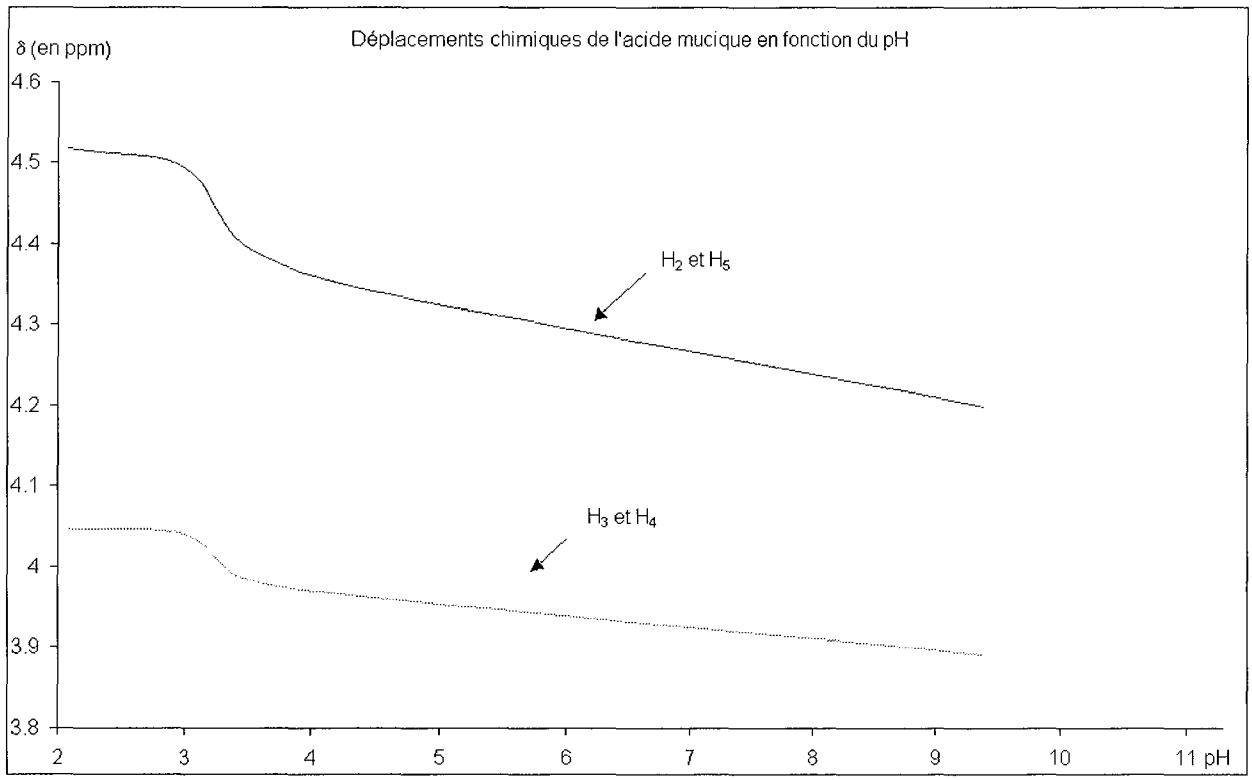


Figure 10 : Déplacements chimiques (^{1}H) de l'acide mucique 0,003 mol.L^{-1} en fonction du pH.

Dans un premier temps, nous avons mesuré les déplacements chimiques des protons H_2, H_3, H_4, H_5 de l'acide mucique en fonction du pH (Figure 10). Les signaux des autres protons des groupes COOH et OH sont confondus avec celui de l'eau.

On note une évolution continue des déplacements chimiques de H_2 et H_5 d'une part et de H_3 et H_4 d'autre part. On remarque que ces courbes présentent une variation importante vers pH ≈ 3,1 correspondant à la première neutralisation du diacide.

Quel que soit le pH, nous n'avons observé que deux pics. Ceci est dû au fait qu'il y a un échange protonique rapide entre les deux groupes acides. Cet échange rapide a également été observé dans la littérature [74].

Dans un deuxième temps, nous avons mesuré les déplacements chimiques des protons pour un rapport métal sur ligand fixé (M/L = 1/100) à différents pH afin de mettre en évidence les différentes espèces en présence. Nous avons tracé le diagramme de répartition des espèces à partir des constantes de formation issues des études potentiométriques dans les conditions de concentration de la RMN (Figure 11).

Le diagramme de répartition des espèces s'arrête à pH 6, pH pour lequel nous avons observé un précipité pendant les dosages potentiométriques (rapports M/L = 1/1 à M/L = 1/10).

En RMN, nous ne pouvons pas travailler avec de tels rapports en présence de praséodyme à cause du paramagnétisme de ce cation qui engendre des déplacements et des élargissements de raies importants. La proportion de praséodyme doit être relativement faible afin que les spectres ne soient pas trop élargis et déplacés, d'où le choix du rapport M/L = 1/100.

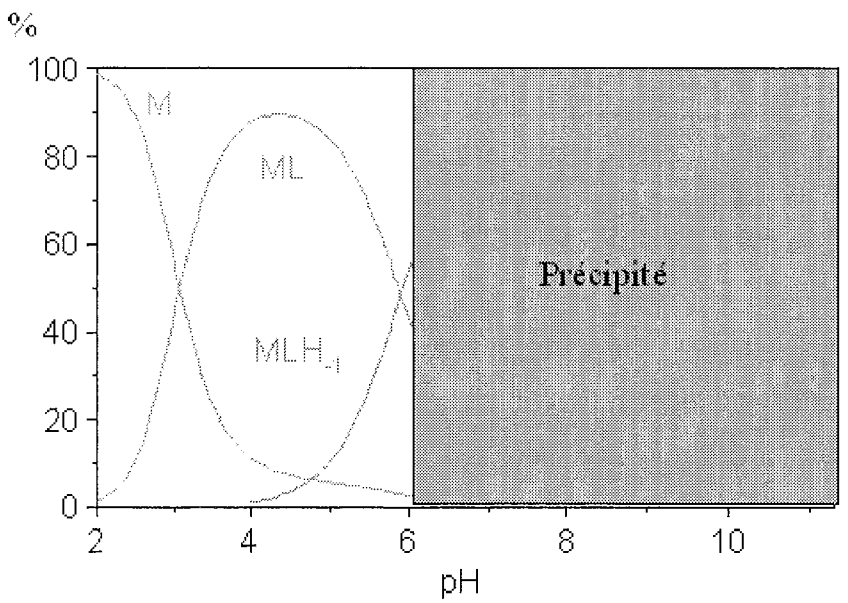


Figure 11 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide mucique-praséodyme(III) pour un rapport ligand sur cation de 100/1 ; [acide mucique] = 0,003 mol.L^{-1}

Dans les conditions de concentration où nous travaillons ([L] = 3.10^{-3} mol.L^{-1} et [Pr] = 3.10^{-6} mol.L^{-1}), nous n'avons pas observé de précipité. On n'observe pas de pics supplémentaires indiquant que les échanges entre le praséodyme(III) et les deux fonctions carboxylates sont rapides.

A pH 4,5, on observe que les pics sont déplacés et fortement élargis indiquant que l'acide mucique complexe le praséodyme(III).

A pH 8, les pics sont faiblements déplacés, il semblerait que la complexation n'ait plus lieu ou qu'un précipité, non détecté à l'œil, se soit formé.

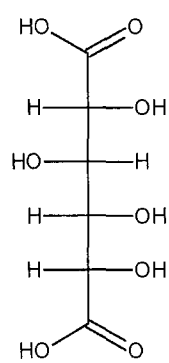
3.1.2.1.4. Conclusion

En raison de la faible solubilité de l'acide mucique, nous n'avons pas pu réaliser de spectres en RMN ^{13}C pour prouver la complexation du praséodyme à pH 4 par les groupements carboxylates.

La RMN a montré qu'il existe un échange rapide du praséodyme(III) entre les deux fonctions carboxylates quel que soit le pH, donc quel que soit le complexe considéré. La potentiométrie a mis en évidence l'existence de deux complexes : ML où seul intervient la fonction carboxylate et MLH_1 où une des fonctions OH est probablement déprotonée. Si on fait réagir une amine grasse sur une des deux fonctions carboxyliques, cette fonction ne pourra ni complexer, ni apporter une charge négative. Si on considère la complexation avec cette molécule modifiée il serait indispensable que deux fonctions hydroxyles se déprotonent afin que le complexe ainsi formé puisse être neutre et donc potentiellement extractible. Or nous n'avons pas mis en évidence d'espèce de type MLH_{-2} ; il semblerait donc que si on modifie l'acide mucique en monoamide on ne puisse pas former de complexe neutre.

Dans le prochain chapître, nous tenterons de décrire le mode de complexation de l'acide saccharique. Les deux fonctions carboxyliques de l'acide saccharique n'étant plus équivalentes, il est fort possible qu'une des deux fonctions carboxyliques complexe préférentiellement le praséodyme.

3.1.2.2. Acide D-saccharique ou D-glucarique



Dans le cas de l'acide D-saccharique, les problèmes de faible solubilité dans l'eau rencontrés avec l'acide mucique n'existent pas. Par contre, cette molécule peut également se lactoniser.

3.1.2.2.1. Lactonisation

L'acide D-glucarique est en équilibre en solution avec différentes formes lactones.

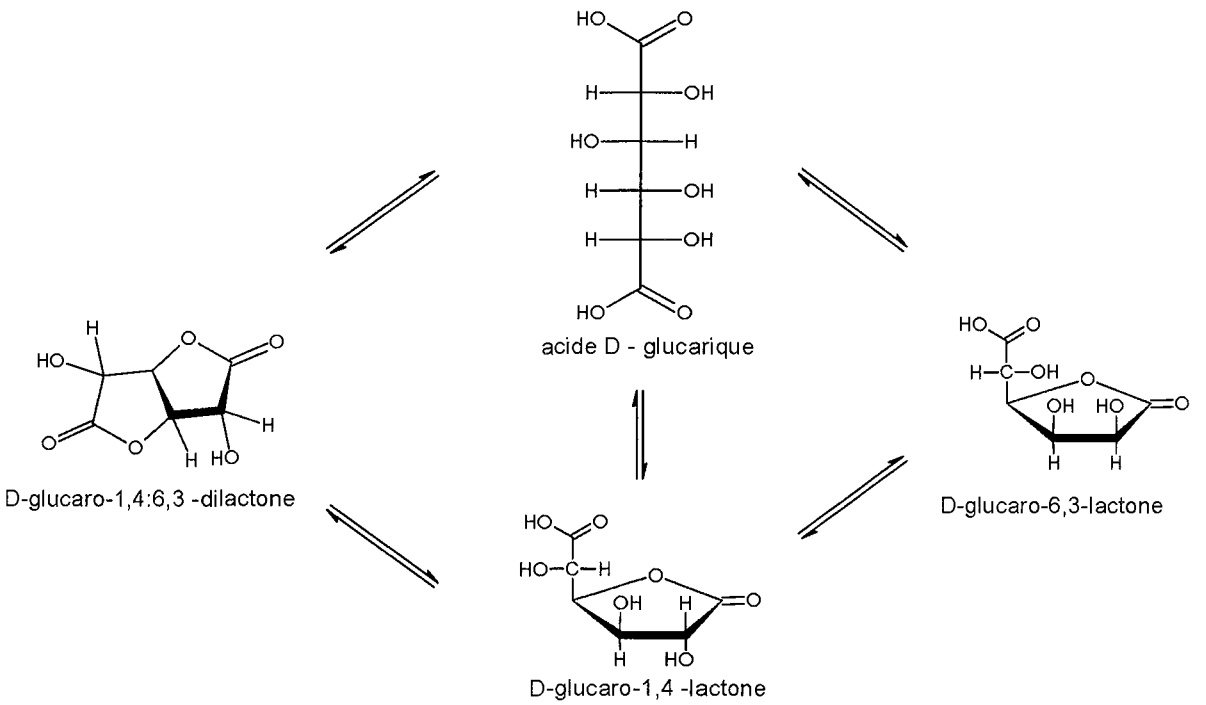


Schéma 5: Acide glucarique et ses lactones [75]

Horton a caractérisé par RMN ^{1}H et ^{13}C l'acide D-saccharique (ou acide D-glucarique) et les lactones (Annexe 5 : Etude bibliographique relative aux spectres RMN ^{1H} et ^{13C} de l'acide glucarique et de ses lactones).

3.1.2.2.2. Etude potentiométrique

* Problèmes liés à la lactonisation de l'acide saccharique :

Contrairement à l'acide mucique, l'acide saccharique est fortement soluble dans l'eau. Nous avons donc pu réaliser les mesures potentiométriques à une concentration de 0,01 $mol.L^{-1}$.

Pour ralentir la vitesse de lactonisation, la solution a été conservée en milieu basique.

Une solution basique se carbonatant facilement, les mesures de potentiométrie ont été réalisées avec des solutions fraîchement préparées.

* Détermination des pK :

Nous avons déterminés les valeurs de pK suivants : $pK_{COOH} = 3,10$ et 3,98.

Ces valeurs expérimentales sont très proches des valeurs issues de la base de données NIST [144] (pK_{COOH} = 3,17 ; pK_{COOH} = 3,97). Elles sont également très voisines de celles de l'acide mucique : 3,07 et 3,97.

Une autre étude potentiométrique a été conduite dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres (25° C, I = 0,1 mol.L^{-1} $NaClO_4$) où les pK suivants ont été déterminé : pK_{COOH} = 3,13 et 4,24 [76].

* Détermination des constantes de complexation avec Pr^{3+} :

Pour des faibles rapports L/M, on observe un précipité blanc dès pH 3 et qui disparaît vers pH 9. Pour des rapport plus élevés (L/M > 5), le précipité apparaît à un pH plus élevé (pH 6) puis disparaît à pH 7. Le précipité blanc à pH 3 doit correspondre à l'apparition d'un complexe et non pas à la précipitation de l'hydroxyde de praséodyme $Pr(OH)_3$.

Dans les conditions de concentration de la potentiométrie, $Pr(OH)_3$ ne peut apparaître qu'au-delà de pH 7, au vu de la constante de solubilité de cet hydroxyde définie de la manière suivante :

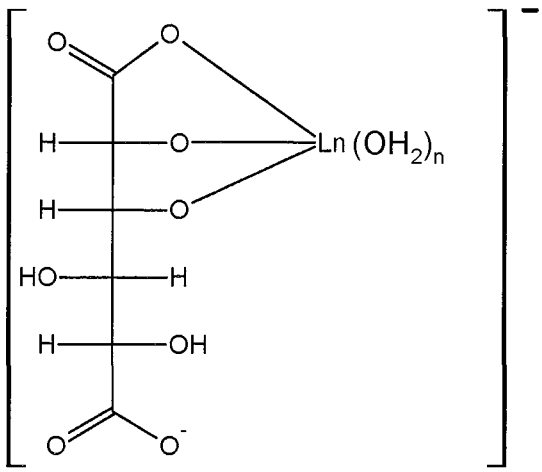
$$[Pr^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-21,5}$$ (144)

Le précipité que nous observons disparaît en milieu faiblement basique. Il ne correspond donc pas à un hydroxyde de praséodyme qui subsisterait au-delà de pH 7,4 jusqu'à pH 11,3. La redissolution du précipité doit donc correspondre à l'apparition d'un complexe anionique.

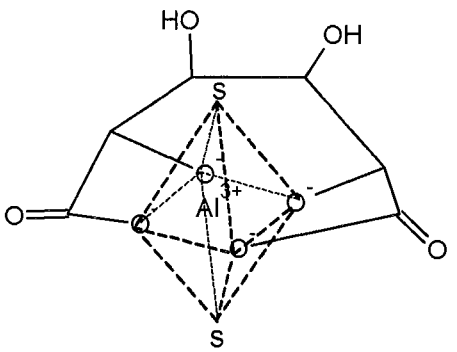
Ne disposant que de peu de points de mesure avant l'apparition du précipité, le système de complexes n'a pu être déterminé. L'espèce ML^+ ne doit subsister que sur une unité pH (pH 2 à 3), ce qui est insuffisant pour la mettre en évidence. L'espèce ML^+ a déjà été mise en évidence par une méthode potentiométrique par Patnaik [77] avec une constante de 4,49. L'étude bibliographique complète relative à la complexation de lanthanides trivalents par l'acide saccharique figure dans l'Annexe 7.

Au-delà de pH 3, la précipitation est probablement due à l'apparition de l'espèce neutre MLH_1. Cette espèce a été déterminée par Spacu [78] par des mesures potentiométriques et conductimétriques, espèce pour laquelle il a proposé une structure où l'ion Ln(III) est lié par les deux groupes carboxylates et par un groupe OH déprotoné en α du carboxylate.

A partir de pH 8, Spacu a montré qu'une seconde fonction hydroxyle se déprotonait afin de former le complexe MLH_2 de structure suivante :



L'espèce MLH_2 a également été observée par Motekaitis [79] (Annexe 8) en présence d'aluminium(III) mais il a proposé une coordination différente :



Nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de l'espèce MLH_2 (espèce soluble anionique) qui apparaît à la suite du précipité. En effet, nous avons observé, que si l'électrode s'est trouvée en présence d'un précipité, la réponse de celle-ci n'est plus correcte car le fritté est souillé. Lors d'un dosage s'accompagnant de la formation d'un précipité, il est indispensable de plonger l'électrode en milieu acide (dans le cas où le précipité se redissout en pH acide) afin d'éliminer toute impureté avant de passer au dosage suivant.

Nous allons toutefois comparer la complexation de l'acide mucique et de l'acide D-saccharique à l'aide des courbes de consommation de soude (n OH^- en fonction du pH) ci-dessous (Tableau 6). Les courbes de consommation représentent la consommation de soude excédentaire (en nombre de moles) par rapport à une situation où le ligand serait seul en solution. Nous avons ensuite tracé les courbes de répartition des espèces. Dans le cas de l'acide saccharique, nous avons considéré les résultats de la littérature.

Pour l'acide mucique, on observe qu'au début du dosage la consommation en ions OH^- augmente jusqu'à un maximum puis décroît. A pH =4, la deuxième fonction carboxylique est ionisée à 50% quand le ligand est seul. En présence de cation, cette déprotonation est complète ce qui justifie la consommation supplémentaire d'une demi-mole de OH^-.

Pour l'acide saccharique, la consommation de soude est supérieure et démarre à un pH inférieur à celui observé dans le cas de l'acide mucique. Il semblerait que l'acide saccharique complexe à des pH plus faibles que l'acide mucique et, à pH 3, la courbe est compatible avec la formation du complexe ML (déprotonation anticipée des premier et second groupes carboxylates à 50% pour 75% de complexation) et le début de formation de MLH_{-1} qui ne serait pas soluble comme constaté lors des études potentiométriques.

Ces observations sont en accord avec les courbes de répartition des espèces (Tableau 6) pour l'acide mucique et l'acide saccharique tracées dans les mêmes conditions de concentration afin de pouvoir comparer leur complexation. Nous avons donc tracé la courbe de répartition des espèces pour l'acide D-saccharique en considérant les données de la littérature (ML^+ $\log\beta$ = 4,49) où on observe que la complexation démarre plus vite pour l'acide saccharique que pour l'acide mucique. Le précipité doit correspondre à l'apparition du complexe MLH_{-1}, qui intervient plus tardivement dans le cas de l'acide mucique (à pH 4 d'après la courbe de répartition des espèces en fonction du pH). Pour l'acide saccharique, le précipité disparaît pour former un complexe soluble, probablement MLH_{-2}^-.

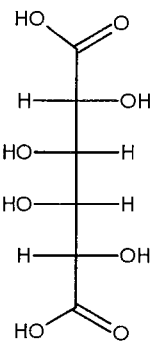
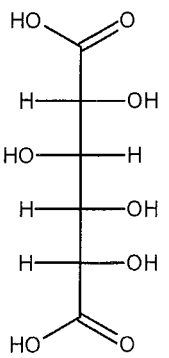
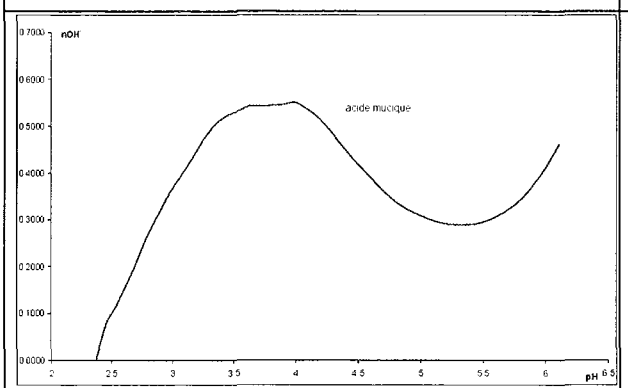
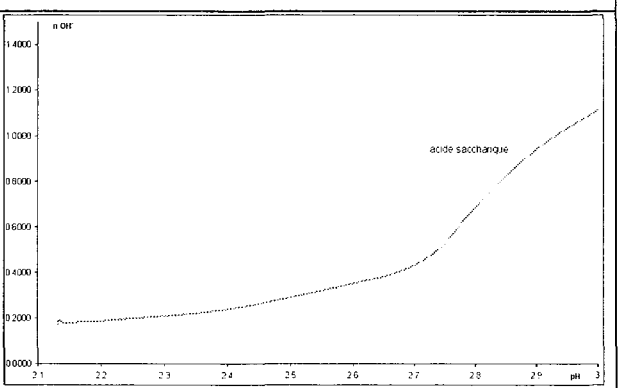
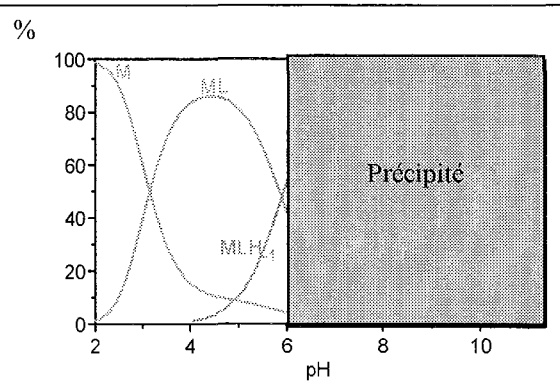
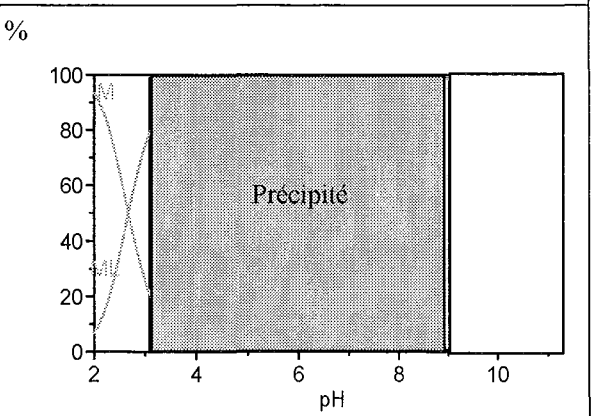
Acide mucique	Acide D-saccharique
	
	
Courbes de consommation en fonction du pH pour le mélange acide mucique - praséodyme(III) pour un rapport métal sur ligand de 1/2,5 avec [acide mucique] = 0,003 mol.L^{-1}.	Courbes de consommation en fonction du pH pour le mélange saccharique - praséodyme(III) pour un rapport métal sur ligand de 1/2,5 avec [acide saccharique] = 0,01 mol.L^{-1}.
	
Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide mucique-praséodyme(III) pour un rapport métal sur ligand de 1/2,5 avec [acide mucique] = 0,003 mol.L^{-1}.	Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide saccharique-praséodyme(III) pour un rapport métal sur ligand de 1/2,5 avec [acide saccharique] = 0,01 mol.L^{-1}.

Tableau 6 : Courbes de consommation et courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour l'acide mucique et l'acide saccharique.

3.1.2.2.3. Conclusion

Il nous a été impossible de mettre en évidence les complexes possibles en présence d'acide saccharique. On observe un précipité en milieu faiblement acide qui doit correspondre à la précipitation du complexe neutre (MLH_{-1}). En milieu faiblement basique, le précipité disparaît, il est fort probable qu'il se forme un complexe MLH_2^- anionique, soluble.

3.1.2.3. Conclusion : comparaison de la complexation entre l'acide mucique et l'acide D-saccharique

	Acide mucique	Acide D-saccharique
pKa	$pKa_1 = 3,07$ $pKa_2 = 3,97$	$pKa_1 = 3,09$ $pKa_2 = 3,98$
précipitation liée à la complexation	précipité à partir de pH 6	précipité à partir de pH 3 qui disparaît vers pH 9 (pour L/M < 5)
constantes de formation des complexes (logβ)	ML = 3,74 $MLH_{-1} = -2,16$	D'après la littérature[77] : ML = 4,49 MLH_{-1} précipite MLH_{-2}

L'acide mucique et l'acide D-saccharique complexeraient avec une fonction carboxylique et avec une ou deux fonctions alcoolates. Pour l'acide mucique, une fonction hydroxyle au plus est déprotonée. Si on fonctionalisait une des fonctions carboxyliques et si le mode de complexation restait identique, il serait impossible de former un complexe neutre, étant donné que le ligand serait susceptible d'apporter au plus deux charges négatives.

D'après la littérature, l'acide saccharique complexerait les lanthanides en milieu neutre par une fonction carboxylique et deux fonctions alcoolates (MLH_2). Si on faisait réagir une des fonctions carboxylates avec une amine grasse afin de synthétiser un extractant, et si le mode de complexation restait le même, il serait possible de former un complexe neutre (le ligand apportant 3 charges négatives : la fonction carboxylate et les deux fonctions hydroxylates). Le choix de la fonction carboxylique à amidifier afin de rendre la molécule

hydrophobe est essentiel. En effet, les motifs de complexation seront différents. Il nous reste donc à comparer les deux motifs de complexation possibles (gulonique et gluconique).

Avec l'acide mucique, le problème de sélectivité lors de la synthèse du monoamide ne se posera pas étant donné que cet acide possède un plan de symétrie. En effet, quelle que soit la fonction carboxylique qui réagira avec l'amine grasse, le monoamide obtenu sera le même, avec le motif de complexation galactonique. La difficulté résidera à ne faire réagir qu'une seule fonction carboxylique. Mais nous avons montré que la complexation est assurée par une fonction carboxylate et une fonction hydroxyle déprotonée. Si une des deux fonctions carboxyliques est fonctionnalisée en amide afin de rendre la molécule hydrophobe, le ligand sera chargé au plus deux fois négativement ; il ne sera donc pas possible de former un complexe neutre avec un lanthanide trivalent.

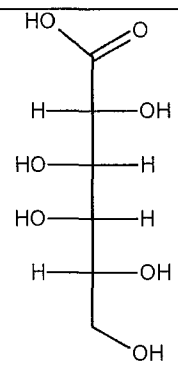
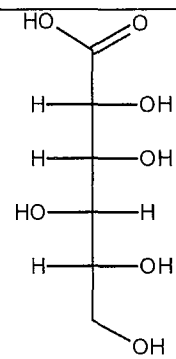
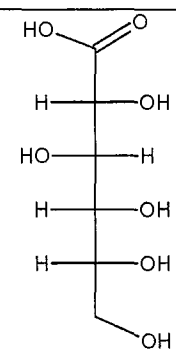
Si on considère l'acide D-saccharique, il semble difficile de faire réagir l'amine grasse préférentiellement sur une des deux fonctions carboxyliques. Au niveau de la complexation, nous avons mis en évidence le complexe MLH_{-2}. Les deux fonctions carboxylates sont-elles impliquées dans le complexe ? Spacu [78] propose un complexe où interviennent uniquement une fonction carboxylique et deux fonctions hydroxylates. Motekaitis [79]quant à lui a supposé qu'en présence d'aluminium les deux fonctions carboxylates interviennent. Nous n'avons pas répondu à cette question étant donné que si une fonction carboxylique est utilisée afin de rendre la molécule hydrophobe, la complexation ne pourra avoir lieu qu'avec une des deux fonctions carboxyliques. Mais quelle fonction carboxylique faut-il garder ? Quel est le motif de complexation le plus efficace ? Nous allons tenter de répondre à ces deux questions dans le chapître suivant où nous allons comparer la complexation des trois motifs aldoniques.

3.1.3. Etude de la complexation des acides aldoniques HOOC-$(CHOH)_4$-CH_2OH

Nous rappelons que l'étude de la complexation des acides aldoniques est essentielle pour la compréhension de la complexation des extractants que nous nous proposons de préparer.

Dans un premier temps, nous résumerons les différentes études relatives à la complexation du praséodyme(III) par les acides aldoniques déjà réalisées au sein du laboratoire. Ensuite nous comparerons le pouvoir complexant des différents acides aldoniques vis-à-vis du praséodyme (III).

Dans une deuxième partie, les propriétés complexantes de l'acide aldonique le plus complexant seront étudiées dans le détail. Nous aborderons également l'étude en présence d'autres lanthanides afin d'appréhender la notion de sélectivité. Les différents acides abordés sont :

		
acide D-galactonique	acide D-gulonique	acide D-gluconique

3.1.3.1. Etude en présence de praséodyme, comparaison du pouvoir complexant

3.1.3.1.1. Détermination des constantes de complexation, tentative de compréhension de la structure des complexes

Les résultats présentés dans ce sous-chapitre sont issus en grande partie de la thèse de Sébastien Giroux [80, 81] qui nous a précédé dans ce travail, mais nous avons également contribué à améliorer la connaissance de ce système et à compléter l'analyse des résultats.

Lors de la tentative de compréhension du mode de complexation de l'acide gluconique par les lanthanides, l'étude de la complexation d'acides aldoniques en C6 commerciaux (gulonique et galactonique) a également été entreprise.

Dans un premier temps, nous allons rappeler les principaux résultats relatifs à la complexation de l'acide gluconique.

a) Etude potentiométrique de l'acide gluconique

Les résultats de complexation issus de l'étude potentiométrique sont répertoriés dans le Tableau 7.

Complexes	logβ
LH	3,47
ML^{2+}	2,78
MLH_{-1}^{-}	-3,34
MLH_{-2}	-10,09
ML_2^{+}	5,57
ML_2H_{-1}	-0,67
$ML_2H_{-3}^{2-}$	-19,13

Tableau 7 : Constantes de formation des complexes (log β) pour le mélange acide D-gluconique-praséodyme (III) [80, 81].

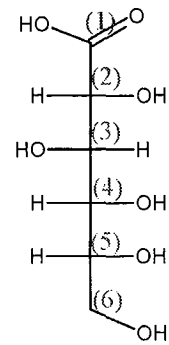
b) Etude RMN ^{1}H et ^{13}C

Pour simplifier, nous ne mettrons plus les charges des complexes dans la suite du texte (se reporter Tableau 7).

Les solutions d'acide D-gluconique et de praséodyme(III) dans différents rapports L/M et à des pH donnés ont été étudiées par RMN ^{1}H et ^{13}C.

La cation praséodyme(III) est paramagnétique et conduit à un élargissement des pics dans les spectres RMN, particulièrement pour les noyaux qui sont proches des sites de complexation.

L'attribution des pics de l'acide D-gluconique seul en RMN ^{13}C a déjà été étudiée [87, 82].



Les spectres RMN ^{13}C et ^{1}H relatifs au complexe ML_2 montrent clairement que les pics les plus affectés (les plus déplacés et les plus élargis) par la présence de praséodyme(III) correspondent respectivement au carbone du groupe carboxylate et à l'hydrogène porté par le carbone C_2. Plus les carbones et les protons sont éloignés du carboxylate, moins ils sont affectés ; ceci indique clairement une complexation par le groupe carboxylate.

A pH 7,5 (complexe ML_2H_1), les pics sont plus larges, même pour des rapports L/M élevés, mais très peu déplacés. Les échanges entre ligand libre et ligand complexés sont probablement lents par rapport à l'échelle de temps de la RMN. Le signal des molécules complexées est très large et probablement fortement déplacé et ne peut donc être détecté. Les signaux du ligand libre sont élargis à cause de l'échange avec les molécules liées. Les pics les plus affectés sont dans l'ordre suivant : C_1, C_2, C_3 et C_4.

A pH 11,4 (domaine d'existence de ML_2H_3), les spectres ^{1}H et ^{13}C correspondent à ceux du ligand libre. Il a été prouvé par des mesures d'intégrales en comparant à ceux d'une référence externe (contenu dans un tube capillaire) que les signaux observés sont ceux du ligand libre. Les signaux des molécules complexées n'apparaissent pas dans le spectre : ils sont probablement très élargis et déplacés. La vitesse d'échange entre les ligands liés et libres est lente par rapport à l'échelle de temps RMN, encore plus lente que dans le cas du complexe ML_2H_1.

Conclusions :

Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C ont montré que, plus les noyaux sont proches du groupement carboxylate plus ils sont affectés. Il semblerait que, pour le complexe MLH_{-2}, les deux fonctions hydroxyles déprotonées sont les deux fonctions hydroxyles les plus proches de la fonction carboxylate, c'est-à-dire les fonctions portées par les carbones en position 2 et 3.

c) Etude comparative avec les acides galactonique et gulonique

Afin d'approfondir l'étude structurale, la complexation d'autres acides aldoniques a été étudiée et ils ont été comparés à l'acide gluconique. Il s'agit en l'occurence de l'acide D-galactonique (épimère en C_4 de l'acide gluconique) et de l'acide D-gulonique (épimère en C_3 de l'acide galactonique).

Dans un premier temps, les systèmes de complexes possibles en présence de praséodyme ont été déterminés par potentiométrie (Tableau 8). Connaissant les espèces en présence en fonction du pH, il a été possible de réaliser ensuite une étude de dichroïsme circulaire comparative des différents acides aldoniques en C6 commerciaux à un pH donné, donc pour un complexe donné ou pour un mélange de complexes connu.

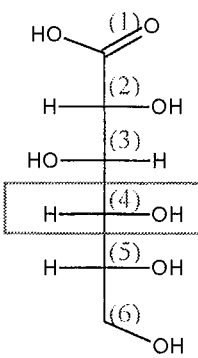
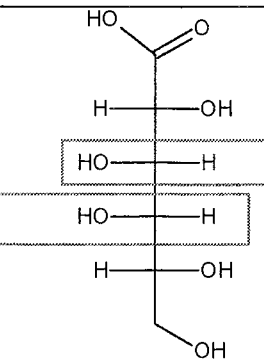
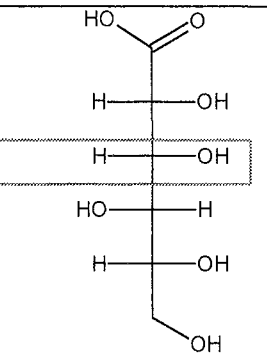
	 Acide D-gluconique	 Acide D-galactonique	 Acide D-gulonique
LH	3,47	3,52	3,45
ML^{2+}	2,78	2,60	2,67
MLH_{-1}^{+}	-3,34	-3,47	-3,21
MLH_{-2}	-10,09	-10,19	-9,80
ML_2^{+}	5,57	5,53	5,32
ML_2H_{-1}	-0,67	-0,56	
$ML_2H_{-3}^{2-}$	-19,13		
$M_2L_2H_{-3}^{+}$			-10,50
$M_2L_2H_{-5}^{-}$			-26,76

Tableau 8 : Constantes de formation des complexes (logβ) des acides D-galactonique, D-gulonique et D-gluconique en présence de praséodyme(III) (80, 81)

Les trois acides aldoniques possèdent des propriétés complexantes similaires. En effet, on peut remarquer que les quatre complexes (ML, MLH_{-1}, MLH_{-2}, ML_2) sont en commun avec des constantes de formation proches. (Pour simplifier l'écriture, les charges des complexes ne seront plus indiquées par la suite ; se reporter au Tableau 8).

Katzin [83] a réalisé des études de dichroïsme circulaire sur les complexes d'acides gluconique et galactonique en présence de praséodyme, mais il ne connaissait pas précisément le diagramme de répartition des espèces en fonction du pH. Il travaillait sur les complexes acide, basique et neutre. En comparant les spectres des acides gluconique et galactonique, il avait conclu que les hydroxyles portés par les carbones C_2 et C_4 étaient ceux qui se déprotonaient afin d'assurer la complexation.

Connaissant les complexes en présence et leurs constantes de formation respectives, il est possible de tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH dans les conditions de concentration des mesures de dichroïsme circulaire ([L] = 0,25 $mol.L^{-1}$ et [M] = 0,05 $mol.L^{-1}$). Ainsi pour chaque mesure, donc pour un pH donné, les espèces en présence sont connues.

Les courbes de répartition des espèces pour les trois acides dans les conditions de concentration dans lesquelles les mesures de dichroïsme circulaire ont été réalisées sont représentées sur les Figure 12, Figure 13, Figure 14.

Sur la Figure 15 est représentée une mesure de dichroïsme circulaire à pH 7,1 et pour un rapport métal sur ligand égal à 1 sur 5. Les pointillés indiquent les maxima d'absorbance observés en spectroscopie UV-Visible pour un spectre mesuré dans les mêmes conditions.

La Figure 16, Figure 17 et Figure 18 représentent les spectres de dichroïsme circulaire des trois acides à différents pH avec [praséodyme (III)] = 0,05 $mol.L^{-1}$.

A pH 4, quel que soit le ligand considéré, le complexe ML_2 (Figure 12, Figure 13, Figure 14) prédomine et on n'observe qu'un très faible effet dichroïque signifiant qu'un carbone asymétrique, donc portant une fonction hydroxyle, est proche du praséodyme.

A pH 6-7, les effets de dichroïsme circulaire s'intensifient. En effet, ce domaine de pH correspond au domaine d'existence du complexe ML_2H_{-1} pour les acides D-gluconique et D-galactonique. On peut noter que les spectres sont inversés comme Katzin [83] l'a déjà observé, ce qui signifie qu'un groupe hydroxyle, déprotoné ou pas, doit être impliqué dans la complexation. Seule la configuration du carbone C_4 diffère entre l'acide gluconique et l'acide

galactonique ; on peut donc en conclure que le groupe hydroxyle en γ (carbone C_4) doit intervenir dans la complexation.

Pour l'acide gulonique, le spectre est différent des autres molécules mais on observe également de forts effets dichroïques. Dans le domaine de pH étudié (pH 6,5 ; 7,5) coexistent les espèces $M_2L_2H_{-3}$ et MLH_{-2}. Avec les acides gluconique et galactonique, le ligand dans le complexe est sous la forme LH_{-1} (une fonction OH est déprotonée) alors que pour l'acide gulonique le ligand dans le complexe est sous la forme LH_{-2} (deux fonctions hydroxyles sont déprotonées).

Les spectres de l'acide gluconique à pH 11 sont similaires à ceux obtenus à pH 6-7. Les spectres UV-Visible correspondants montrent des bandes d'absorption plus larges qu'à des pH plus bas.

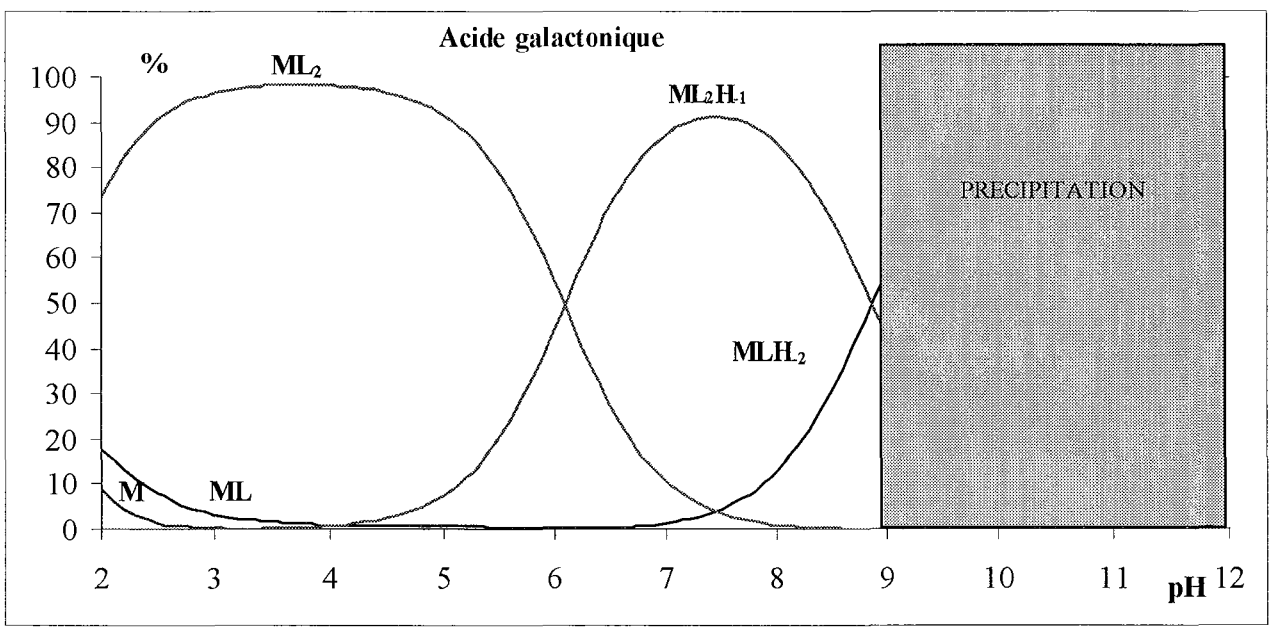


Figure 12 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide galactonique-praséodyme(III) avec [L] = 0,25 mol.L^{-1} et [M] = 0,05 mol.L^{-1}.

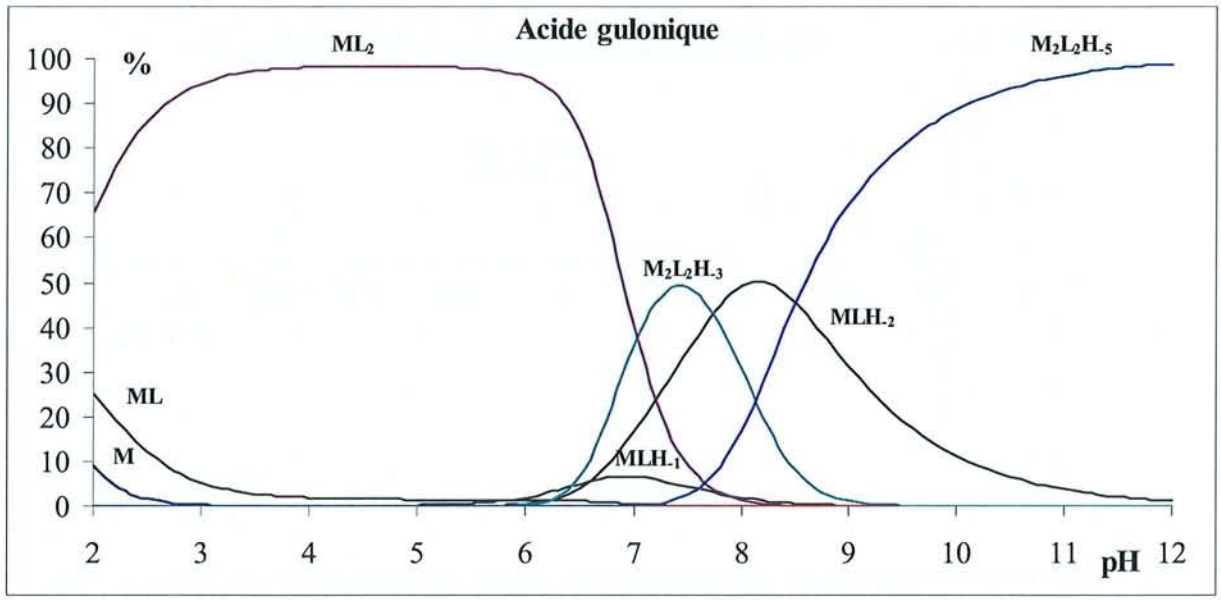


Figure 13 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide gulonique-praséodyme(III) avec [L] = 0,25 mol.L^{-1} et [M] = 0,05 mol.L^{-1}.

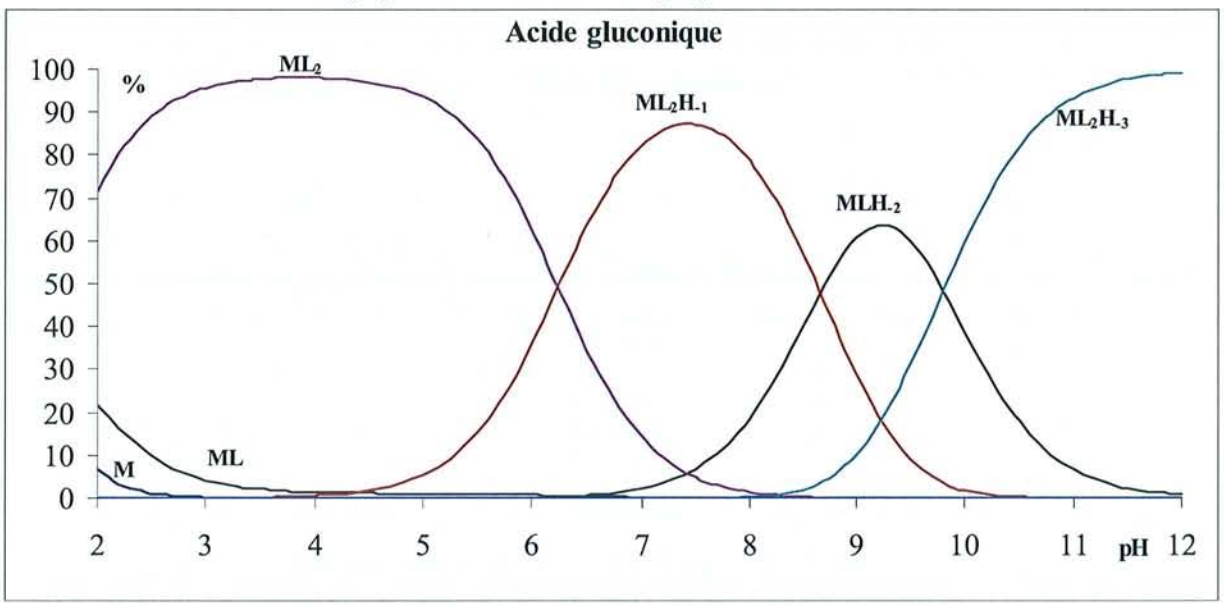


Figure 14 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide gluconique-praséodyme(III) avec [L] = 0,25 mol.L^{-1} et [M] = 0,05 mol.L^{-1}.

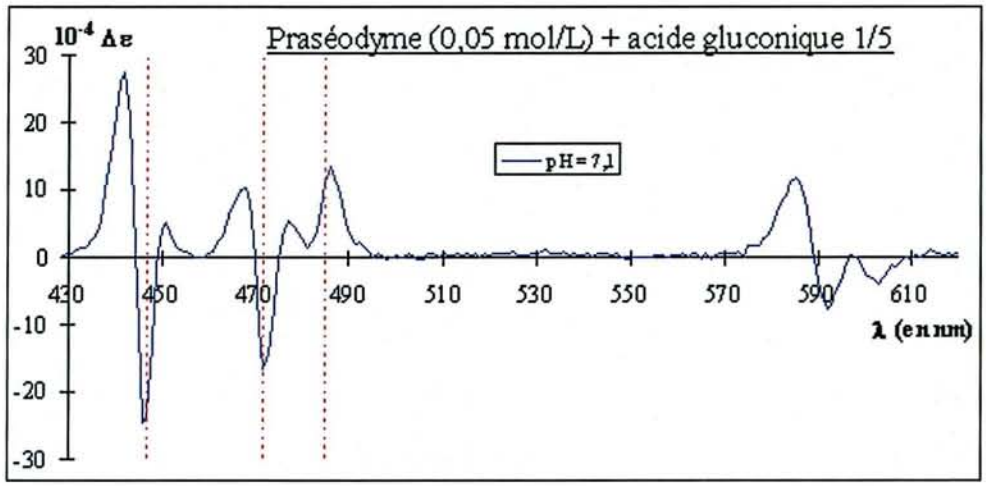


Figure 15 : Spectre de dichroïsme circulaire du mélange praséodyme(III)-acide gluconique en rapport cation/ligand = 1/5 à pH 7,1 avec [Pr] = 0,05 mol.L^{-1}.

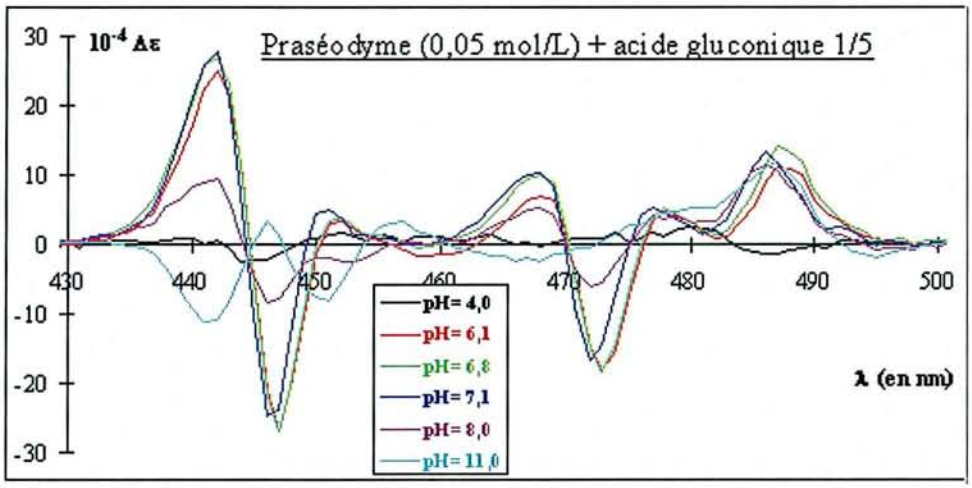


Figure 16 : Spectres de dichroïsme circulaire du mélange praséodyme(III)-acide gluconique en fonction du pH en rapport cation sur ligand égal à 1/5 avec [Pr] = 0,05 mol.L^{-1}.

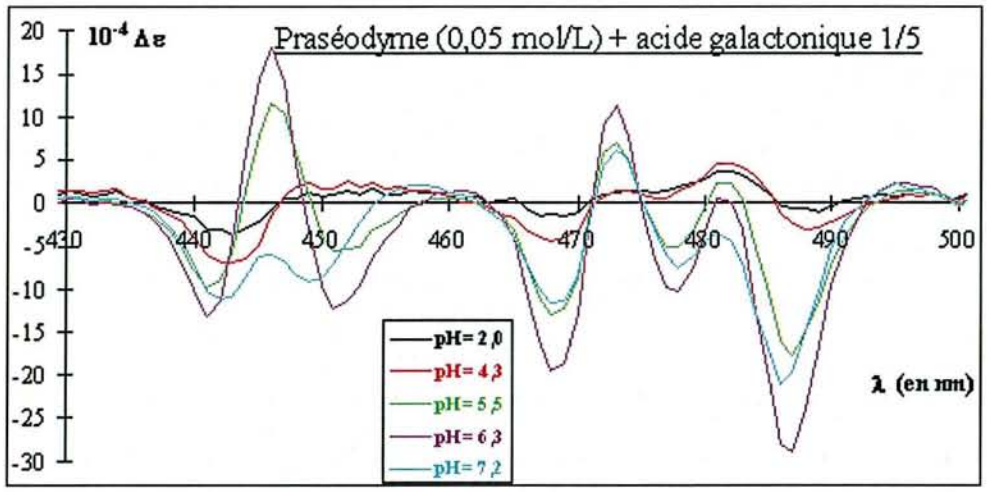


Figure 17 : Spectres de dichroïsme circulaire
du mélange praséodyme(III)-acide galactonique en fonction du pH
en rapport cation sur ligand égal à 1/5 avec [Pr] = 0,05 mol.L^{-1}.

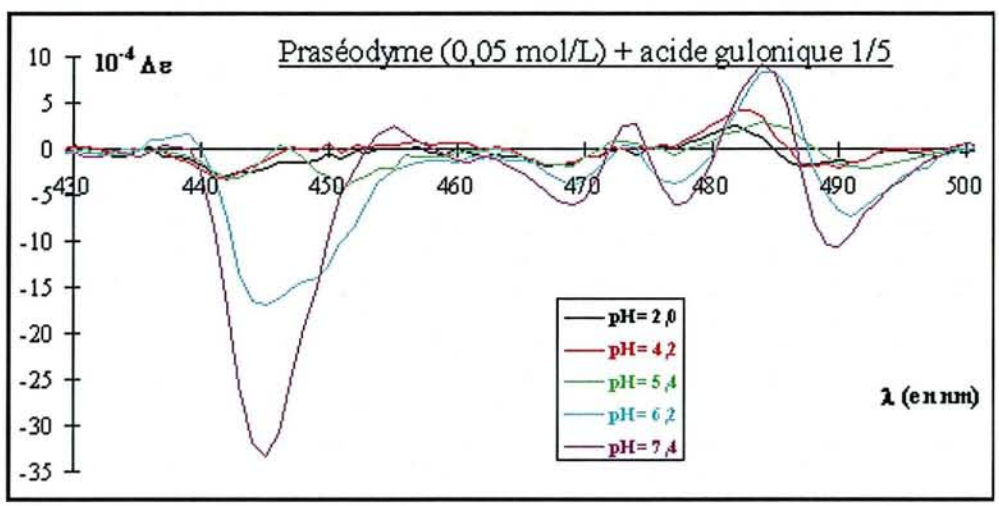


Figure 18 : Spectres de dichroïsme circulaire
du mélange praséodyme(III)-acide gulonique en fonction du pH
en rapport cation sur ligand égal à 1/5 avec [Pr] = 0,05 mol.L^{-1}.

d) Discussion

Les études potentiométriques avec l'acide gluconique ont mis en évidence la présence de six complexes (ML, ML_2, MLH_{-1}, ML_2H_{-1} (neutre), MLH_{-2} (neutre) et ML_2H_{-3}).

Les espèces ML et ML_2 apparaissent en milieu acide ; en milieu neutre coexistent les espèces MLH_{-1}, ML_2H_{-1} (neutre) ; en milieu basique apparaît la seconde espèce neutre MLH_{-2} puis en milieu fortement basique intervient l'espèce ML_2H_{-3}.

* ML et ML_2

Les spectres ^1H et ^{13}C ont montré que, pour le complexe de type ML_2, la coordination est de type carboxylate. Il faut noter que les spectres ^{13}C ont montré que le signal du carbone C_2 est aussi élargi et déplacé, ce qui indiquerait que le groupe hydroxyle correspondant se trouve en interaction avec le praséodyme. Cette interaction est faible étant donné que les spectres de dichroïsme circulaire sont très peu affectés.

La constante de formation du complexe ML avec le praséodyme ($\log \beta_{110} = 2,78$) est plus importante que celle trouvée avec l'aluminium ($\log \beta_{110} = 1,98$)[79]. Si les interactions n'étaient que de type électrostatique, la constante de formation avec l'aluminium devrait être plus importante que pour le praséodyme étant donné que l'aluminium est plus petit que le praséodyme. Cette observation pourrait confirmer que la fonction hydroxyle en C_2 participe à la coordination du praséodyme.

* MLH_{-1} et ML_2H_{-1}

A partir de pH 6, les espèces MLH_{-1} et ML_2H_{-1} apparaissent avec ML_2H_{-1} qui prédomine pour des rapports ligand sur métal élevés.

Les constantes d'acidité de ML et de ML_2 sont respectivement de 6,12 et 6,14.

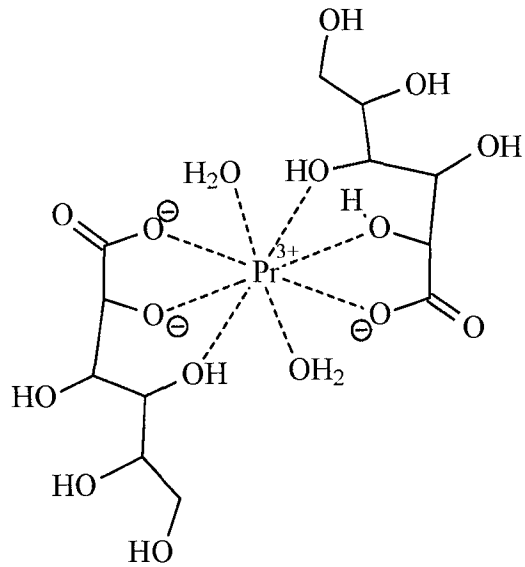
($ML \rightleftharpoons MLH_{-1} + H$ et $ML_2 \rightleftharpoons ML_2H_{-1} + H$)

La perte d'un proton peut être liée à l'ionisation d'un groupe OH du ligand ou d'une molécule d'eau de la couche de coordination. La constante d'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation est de 8,82 [84]. Cette constante est plus importante lorsque le cation est impliqué dans un complexe de type ML ou ML_2 ; en effet la liaison $Pr-OH_2$ est fragilisée par la coordination par le groupe carboxylate chargé négativement. Comme c'est l'inverse que l'on constate, on en déduit que, dans les complexes MLH_{-1} et ML_2H_{-1}, un des groupes hydroxyles est déprotoné afin d'assurer la complexation. Ces espèces ont été également mises en évidence par spectroscopie UV-Visible induisant un déplacement significatif des bandes d'absorption. Les mesures de dichroïsme circulaire ont mis en évidence la présence d'un centre chiral proche du praséodyme, ce qui prouve la coordination par un hydroxylate. Les spectres ^1H et ^{13}C ont montré que les échanges entre les espèces libres et complexées dans les complexes MLH_{-1} et ML_2H_{-1} étaient plus lents que pour les complexes ML et ML_2 car la complexation est plus forte.

De plus, les spectres de dichroïsme circulaire sont inversés entre l'acide gluconique et l'acide galactonique, qui ne différent que par la configuration du carbone C_4, ce qui

indiquerait que la fonction hydroxyle portée par le carbone C_4 joue un rôle dans la complexation.

D'après les observations décrites ci-dessus, on peut proposer la structure suivante pour le complexe ML_2H_{-1} :



La complexation par la fonction hydroxyle sur le carbone C_2 a déjà été observée pour les complexes de l''acide D-gluconique avec le Co(II), W (VI) et Mo (VI) par Escandar [85] et par Ramos. [86].

La complexation par la fonction hydroxyle en position 4 a été mise en évidence en présence de Co(II) par Escandar [85]et en présence de Cu(II) par Gadja [87].

Analyse du précipité (MLH_{-2})

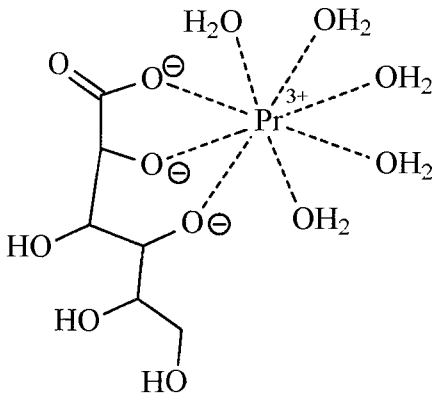
Pour les rapports ligand/métal inférieurs à 2, un précipité apparaît à partir de pH 8, ce qui correspond à l'apparition du complexe neutre MLH_{-2}. Pour les rapports supérieurs, il est possible de traverser le domaine de pH 8-11 sans observer de précipitation, mais, si le pH est ajusté dans ce domaine, un précipité vert apparaît après quelques minutes.

Si on solubilise le précipité en milieu acide, le spectre RMN ^1H est identique à celui d'une solution de rapport ligand sur métal de 1/1 au même pH. Le spectre RMN ^1H du surnageant n'indique pas la présence de ligand. Ces deux résultats et la microanalyse du précipité confirment que le complexe est de type MLH_{-2}. Celui-ci est un complexe neutre ce qui explique son insolubilité en milieu aqueux.

La constante de déprotonation de MLH_{-1} ($MLH_{-1} \Leftrightarrow MLH_{-2} + H$) est de 6,75. Cette valeur est supérieure à celle du pK de ML et plus petite que la constante d'hydrolyse d'une

molécule d'eau de la couche d'hydratation du praséodyme. La perte d'un proton est liée à la déprotonation d'une deuxième fonction hydroxyle.

La structure suivante peut être proposée pour le complexe MLH_2 :



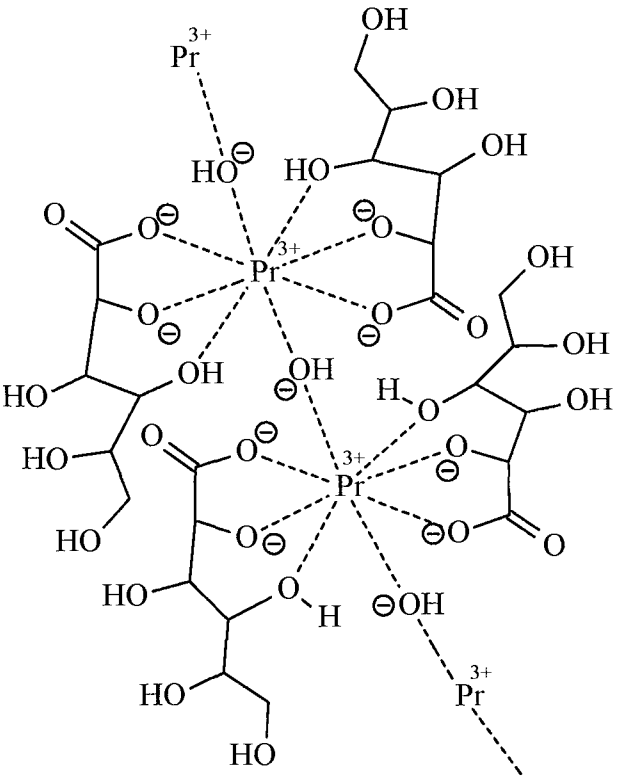
Escandar [88,89] a mis en évidence la présence d'un complexe neutre MLH_2 avec l'acide galactonique en présence de Cr(III). La comparaison de la constante d'hydrolyse du Cr(III) [90] avec la constante de déprotonation de MLH_{-1} a montré que la complexation par l'acide galactonique était assurée par une fonction carboxylate et deux fonctions hydroxylates (Annexe 11 : Bibliographie relative à la complexation de l'acide D-galactonique en présence de chrome (III)).

$*ML_2H_{-3}$

Ce complexe est également caractérisé par des temps d'échange entre ligands libre et lié lents par rapport à l'échelle de temps de la RMN.

Il se forme des gels avec certains cations ; on pourrait donc penser qu'il se forme des structures polymériques à partir d'entités ML_2H_{-2} reliées les une aux autres par des ponts OH^-.

La structure suivante peut être proposée pour ML_2H_{-3} :



Conclusion :

Les spectres de dichroïsme circulaire ont montré que, pour le complexe ML_2H_{-2}, les fonctions hydroxyles intervenant dans le complexe sont portées par les carbones en position 2 et 4.

e) Conclusion sur l'étude structurale de l'acide gluconique

L'étude RMN semble montrer que, pour les complexes où deux fonctions hydroxyles interviennent, les OH portés par les carbones 2 et 3 interviendraient. L'étude des spectres par dichroïsme circulaire a montré que, pour les complexes où deux fonctions hydroxyles interviennent, les OH portés par les carbones 2 et 4 complexeraient. Les deux études semblent contradictoires.

Dans le paragraphe 3.3, nous allons tenter de comprendre le mode de complexation par comparaison avec des dérivés hydroxylés d'acides carboxylés plus simples.

Dans le prochain chapitre, nous allons comparer le pouvoir complexant des trois acides aldoniques afin de déterminer le motif de complexation le plus efficace ou, tout du moins, voir s'il y a des différences de complexation importantes entre les différents acides.

3.1.3.1.2. Comparaison du pouvoir complexant et conclusion

Le but de nos recherches est de trouver un complexant efficace. A l'aide des données thermodynamiques (Tableau 8) issues de l'étude potentiométrique, nous allons tracer log(α) en fonction du pH (Figure 22) .

$$\log(\alpha) = \log\left(\frac{[M]_{total}}{[M]_{libre}}\right)$$

En effet, ce paramètre rend bien compte du pouvoir complexant. Plus il est élevé, plus la complexation est efficace.

Pour réaliser ceci, il faut connaître les constantes de formation des complexes (Tableau 8) afin de déterminer la proportion des différentes espèces présentes en fonction du pH (Figure 19).

Afin de connaître le complexe prédominant à un pH donné, nous avons tracé les courbes de répartition des espèces en fonction du pH (Figure 19, Figure 20, Figure 21).

Connaissant les proportions des espèces en fonction du pH, il est possible de tracer log(α) (Figure 22).

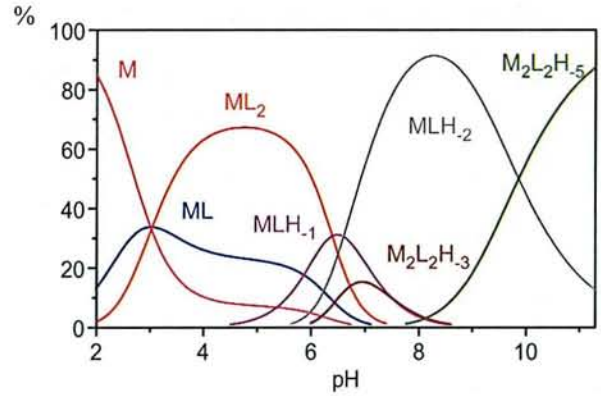


Figure 19 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III)- acide D-gulonique avec [L] = 0,01 mol.L^{-1} et [M] = 0,002 mol.L^{-1}.

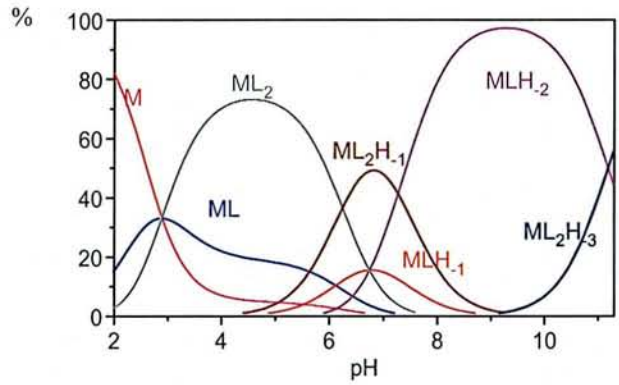


Figure 20 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III)- acide D-gluconique avec [L] = 0,01 mol.L^{-1} et [M] = 0,002 mol.L^{-1}.

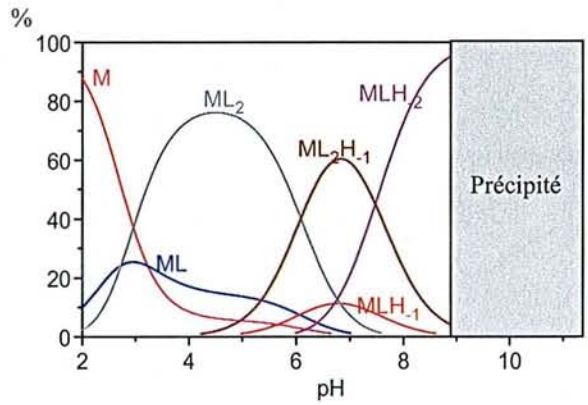


Figure 21 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III)-acide D-galactonique avec [L] = 0,01 mol.L^{-1} et [M] = 0,002 mol.L^{-1}.

On peut noter que la comparaison des courbes de répartition des espèces (Figure 19, Figure 20, Figure 21) montre que jusqu'à pH 6, les courbes de répartition des espèces sont semblables pour les trois acides (ML_2 prédomine). A partir de pH 6, l'acide gulonique se différencie notablement des autres acides.

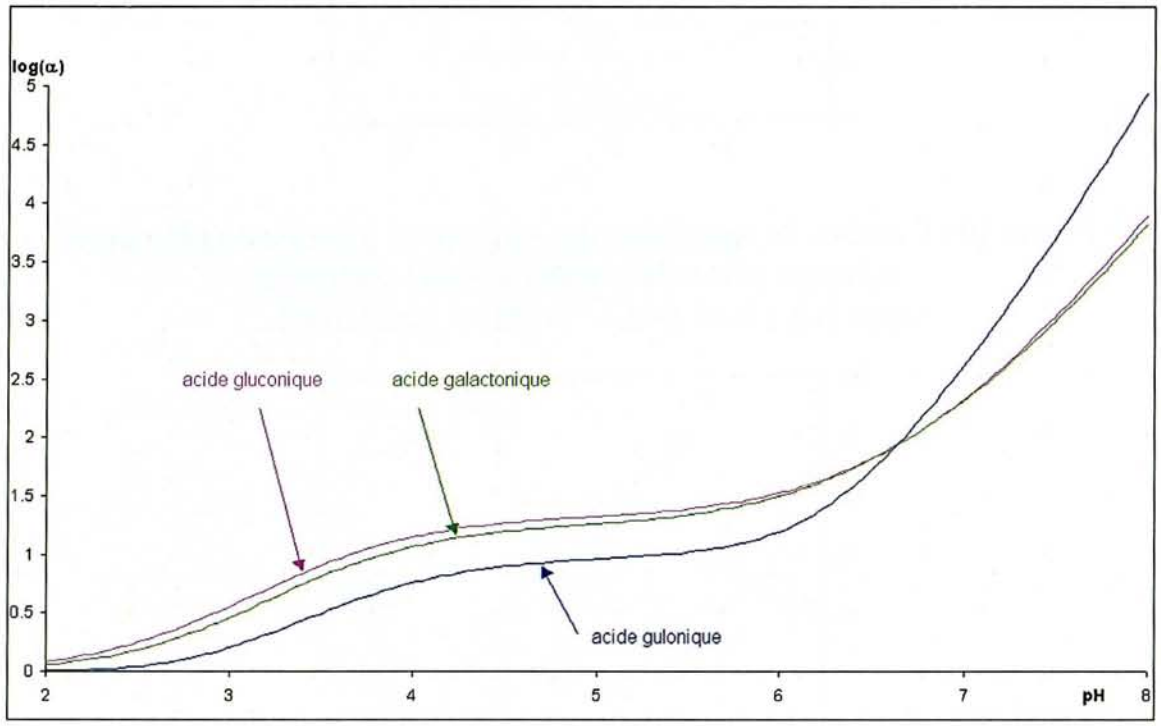
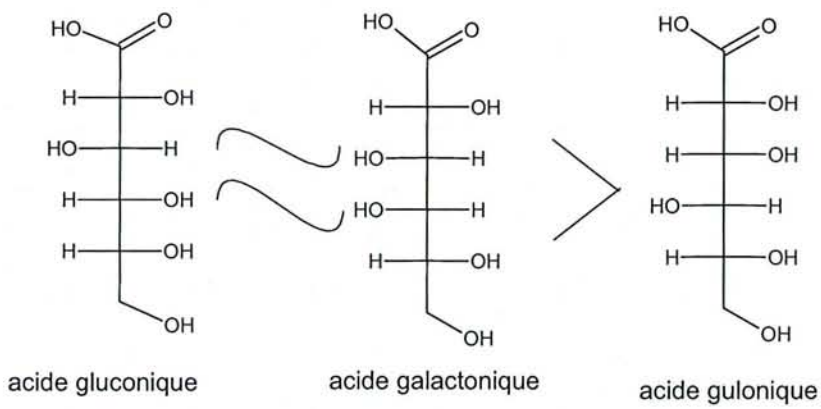


Figure 22 : log(α) en fonction du pH pour les mélanges praséodyme(III)-acides aldoniques avec [L] = 0,01 mol.L^{-1} et [M] = 0,002 mol.L^{-1}.

A partir de la Figure 22, on observe que :

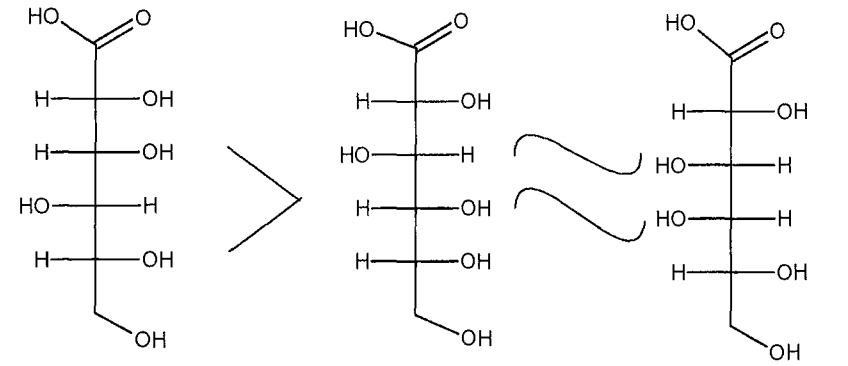
De pH 2 à pH 6,5 :



De pH 2 à 6,5, on observe que, sur les diagrammes de répartition des espèces des acides aldoniques, ML_2 prédomine. On peut noter que dans ce domaine de pH, l'acide

gulonique complexe plus faiblement que pour les autres acides aldoniques. Gadja [87] a déjà observé que la constante de formation du complexe ML_2 était plus faible pour l'acide gulonique en présence de cuivre(II) (Annexe 10 : Etude comparative de la complexation de cations divalents par l'acide D-gluconique, l'acide D-gulonique et l'acide D-galactonique).

De pH 6,5 à 8 :



acide gulonique acide gluconique acide galactonique

Dans ce domaine de pH, le mode de complexation change : MLH_2 prédomine pour l'acide gulonique, pour les deux autres acides ML_2H_{-1} prédomine. L'ordre de stabilité des complexes est ainsi interverti : l'acide gulonique complexe le mieux. Lorsque les groupes OH se déprotonent afin de complexer, les sites de complexation changent permettant à l'acide gulonique de complexer plus fortement. Ceci a également été observé par Gadja en présence de cuivre(II) [87] (Annexe 10).

Conclusions :

En milieu acide, l'acide gluconique complexe mieux que les deux autres acides.

A partir de pH 6,5, où un complexe neutre MLH_2, donc potentiellement extractible, apparaît l'acide gulonique complexe mieux.

Nous avons supposé que pour les complexes où interviennent une ou plusieurs fonctions hydroxylate le OH en position 4 intervenait. Il faut noter que pour l'acide gulonique le OH en position 4 est entouré par des OH en position thréo.

(Les préfixes thréo ou érythro sont appliqués à des systèmes contenant deux carbones asymétriques quand deux des substituants de chaque carbone sont identiques. La paire érythro possède deux substituants identiques sur le même côté quand ils sont dessinés selon la convention de Fischer. Lorsque ils sont opposés en projection de Fischer, on parle de paire

thréo. Par abus de langage et pour faciliter la rédaction, nous avons utilisé cette nomenclature même si les molécules possèdent plus de deux carbones asymétriques.)

Pour les deux autres acides seulement un des OH proches se trouve en position thréo par rapport aux deux autres.

Il faut noter que Van Duin a montré par RMN que le borate était davantage complexé par des OH en position thréo les uns par rapport aux autres (Annexe 4) ce qui confirme le fait que dans ce type de complexe le OH en position 4 complexe.

Le complexe MLH_2 neutre étant plus stable avec l'acide gulonique, nous approfondirons son étude dans le prochain chapitre.

3.1.3.2. Etude de la complexation de l'acide D-gulonique en présence d'autres lanthanides, notion de sélectivité

Dans un premier temps, nous allons reprendre l'étude de l'acide gulonique en détail. Puis dans un deuxième temps, nous allons comparer les résultats obtenus entre les différents lanthanides afin d'apprécier si la sélectivité est suffisante où nous utiliserons comme base de comparaison l'acide D-gluconique et l'EDTA.

3.1.3.2.1. Détermination des constantes de formation des complexes par potentiométrie, étude structurale par RMN ^{1}H et ^{13}C

Nous allons approfondir l'étude de la complexation par l'acide D-gulonique avec divers lanthanides (Pr^{3-}, Eu^{3+}, Dy^{3+} et Lu^{3+}).

Dans un premier temps, nous allons essayer de déterminer par potentiométrie le système de complexes formés. Dans un deuxième temps, nous confirmerons par spectroscopie UV-Visible que le système déterminé est plausible. Enfin, nous appréhenderons l'aspect structural à l'aide de la RMN.

a) Etude potentiométrique :

* Conditions de dosages :

Afin de ralentir la vitesse de lactonisation, nous avons solubilisé l'acide D-gulonique en milieu basique. Les solutions sont fraichement préparées afin d'éviter tout problème de carbonatation. Lors du dosage par la soude, l'acide a été ajouté au dernier moment.

* Résultats :

Dans ces conditions de dosage, nous avons déterminé le pK de la fonction carboxylique qui est de 3,60. Nous avons répertorié dans le Tableau 9 les observations visuelles expérimentales et les systèmes de complexes déterminés dans le cas des quatre lanthanides (Pr^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}, Lu^{3+}).

	Pr^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}	Lu^{3+}
Observations expérimentales	Quel que soit le rapport, précipité aux alentours de pH 8.	1/1 < L/M < 5/2 précipité à partir de pH 8. L/M = 5 :solution limpide.	1/1 < L/M < 5/2 précipité à partir de pH 8. L/M = 5 :solution limpide.	L/M = 1/1 précipité à partir de pH 10. L/M = 5/2 et 5/1 : solution limpide.
Constantes de formation des complexes	ML_2^+= 5,31 MLH_{-1}^+= -3,49 MLH_{-2}= -9,40 MLH_{-3}^-= -17,16	ML_2= 5,72 MLH_{-1}= -2,63 MLH_{-2}= -8,35 MLH_{-3}=-19,41	ML_2= 5,35 MLH_{-1}=-2,43 MLH_{-2}= -7,83 MLH_{-3}=-17,99	ML_2= 5,98 MLH_{-1}= -1,10 MLH_{-2}= -6,97 MLH_{-3}=-15,89

Tableau 9 : Précipités et constantes de formation (logβ) obtenues par potentiométrie pour les mélanges acide D-gulonique-Pr^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}, Lu^{3+}

Nous trouvons le même système de complexes avec les quatre lanthanides avec des constantes de formation des complexes différentes.

Par la suite, nous ne ferons plus apparaître les charges des complexes. Elles peuvent être rapidement établies sachant que le ligand non ionisé est noté LH.

α) Comparaison avec les résultats précédents :

Le système trouvé à la suite de nos expériences, bien que différant légèrement de celui déterminé précédemment [80,81], est tout-à-fait compatible avec celui-ci. Nous n'avons pas pu mettre en évidence le complexe ML mais ce complexe est une espèce très minoritaire, difficilement détectable pour des rapports L/M supérieurs ou égaux à 2/1 qui correspondent à la plupart de nos conditions expérimentales.

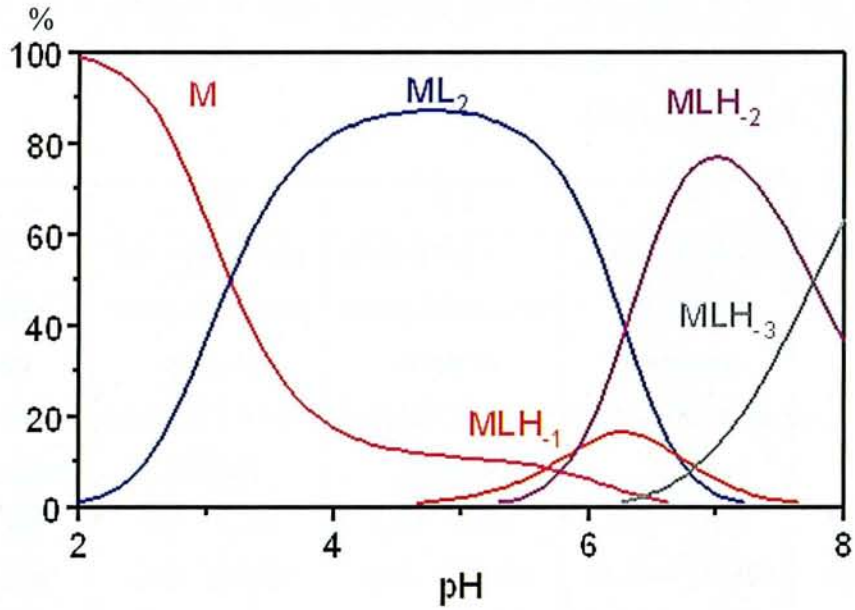


Figure 23 : Courbes de répartition des espèces
pour le mélange acide D-gulonique-praséodyme(III)
avec [acide gulonique] = 0,01 mol.L^{-1} et [Praséodyme(III)] = 0,002 mol.L^{-1}

Nous avons montré par potentiométrie qu'il se formait en présence de praséodyme(III) quatre complexes : ML_2, MLH_{-1}, MLH_{-2}, MLH_{-3}. La courbe de répartition des espèces (Figure 23) montre que ML_2 apparaît dès les pH acides où il culmine à pH 4 où il se trouve pratiquement seul en présence. A partir de pH 6 coexistent les espèces ML_2, MLH_{-1}, MLH_{-2}. MLH_{-3} se forme à partir de pH 6,2 en présence de MLH_{-2}. L'espèce neutre MLH_{-2} passe par un maximum autour de pH 7 mais elle n'est pas seule. Il semble difficile d'étudier directement l'espèce MLH_{-2} seule. Nous allons donc baser notre étude structurale sur le complexe ML_2.

β) Provenance des déprotonations supplémentaires :

Pr^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}	Lu^{3+}
$MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$	$MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$	$MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$	$MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$
-5,91	-5,72	-5,39	-5,87
$MLH_{-2} \rightleftharpoons MLH_{-3} + H$	$MLH_{-2} \rightleftharpoons MLH_{-3} + H$	$MLH_{-2} \rightleftharpoons MLH_{-3} + H$-	$MLH_{-2} \rightleftharpoons MLH_{-3} + H$
-7,76	-11,06	-10,16	-8,92
$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$	$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$	$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$	$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$
-8,82	-8,58	-8,37	-8,17

Tableau 10 : Constante de déprotonation successive des complexes et constante d'hydrolyse des cations (3ème ligne).

Les déprotonations supplémentaires proviennent-elles de l'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du lanthanide ou de la déprotonation d'une fonction hydroxyle du cation?

La constante d'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation est plus faible lorsque celui-ci est complexé.

La constante d'hydrolyse de MLH_{-1} est plus forte que la constante d'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation, la seconde déprotonation ($MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$) est donc issue de la déprotonation d'une fonction hydroxyle du ligand.

Hormis le praséodyme, la constante d'hydrolyse de MLH_{-2} est plus faible que la constante d'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation, la troisième déprotonation ($MLH_{-2} \rightleftharpoons MLH_{-3} + H$) est probablement issue de l'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation

Afin de confirmer le système déterminé par potentiométrie, nous avons réalisé une étude par spectroscopie UV-Visible .

c) Etude par spectroscopie UV-Visible

Dans un premier temps, nous allons suivre la complexation en fonction du pH.

Dans un deuxième temps, nous allons vérifier la stœchiométrie du complexe ML_2 qui se forme en milieu acide par l'intermédiaire de la méthode de Job.

* Concentration constante, pH variable

Le but recherché est de vérifier si le système déterminé en potentiométrie est en accord avec les modifications (déplacements et élargissements) observées sur les spectres UV-Visible.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

la concentration en ligand est égale à 0,06 $mol.L^{-1}$ et celle de métal égale à 0,03 $mol.L^{-1}$.

On garde la concentration constante pour les différents spectres par ajout d'un volume minimum de soude. Les spectres UV-Visible en fonction du pH sont représentés sur la Figure 24 et la Figure 25.

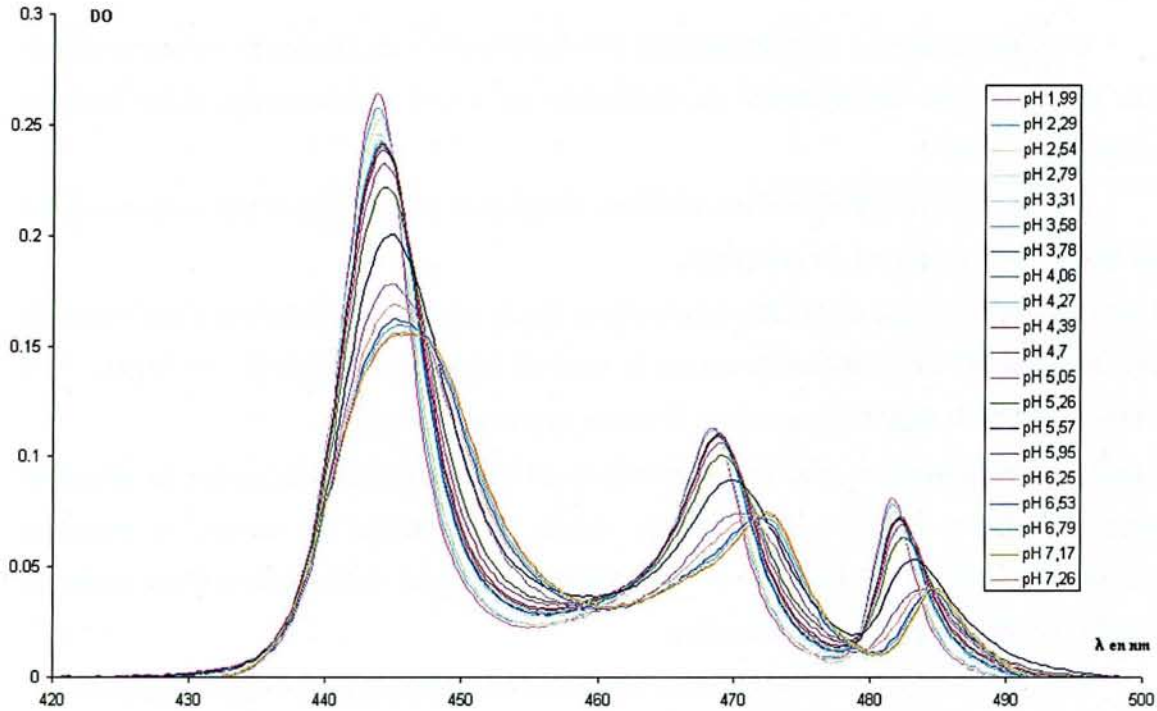


Figure 24 : Spectres UV-Visible de mélanges praséodyme-acide D-gulonique en rapport cation sur ligand égal à 1/2 à différents pH
avec [Praséodyme(III)] = 0,03 mol.L^{-1}

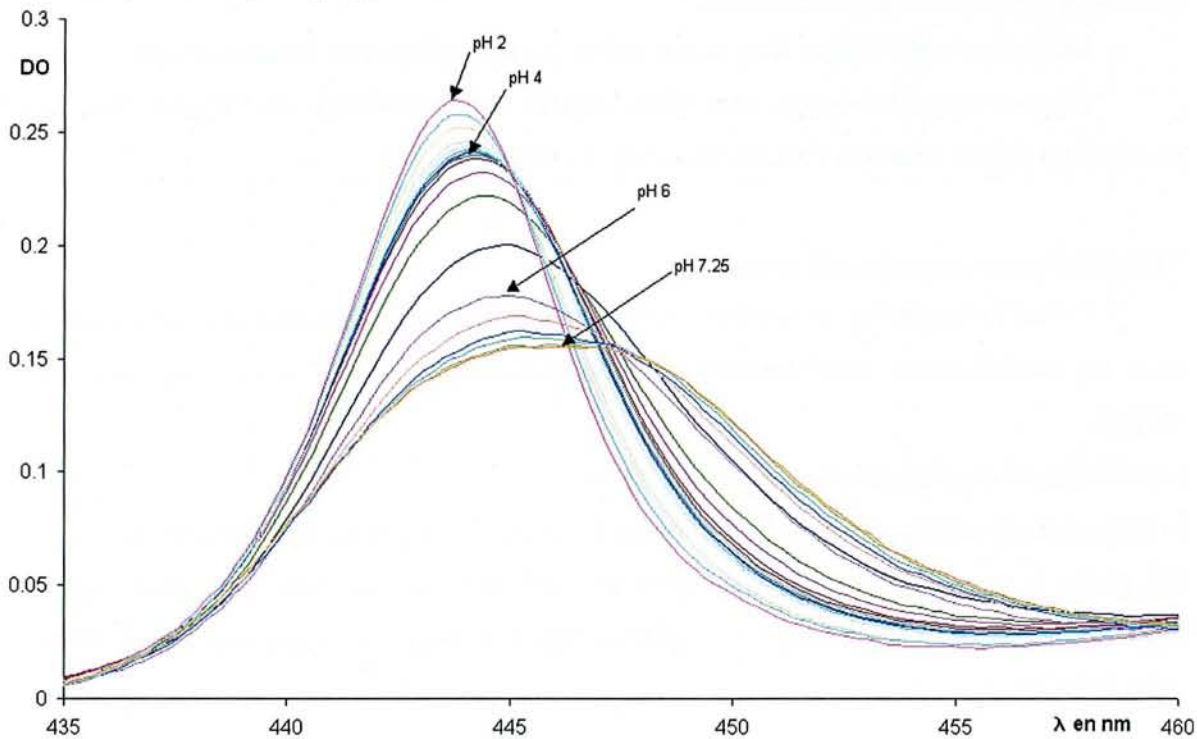


Figure 25 : Agrandissement des spectres UV-Visible de mélanges praséodyme-acide D-gulonique en rapport cation sur ligand égal à 1/2 à différents pH avec [Praséodyme(III)] = 0,03 mol.L^{-1}

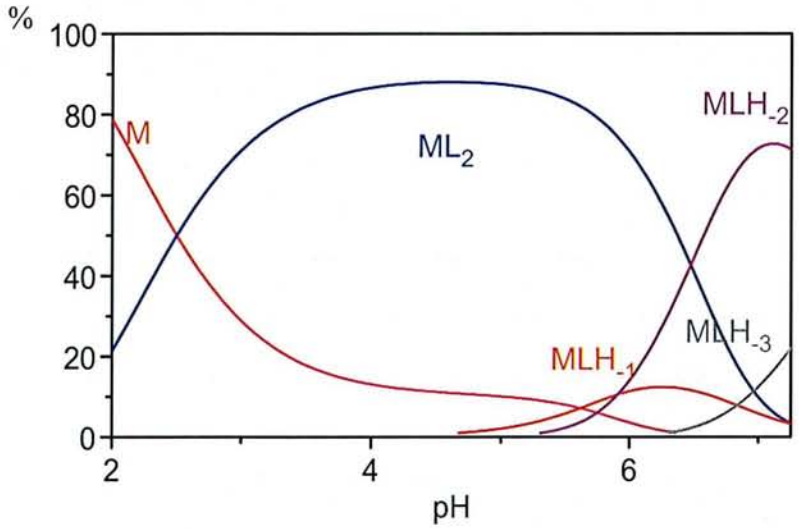


Figure 26 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH dans le mélange acide gulonique-praséodyme pour un rapport métal sur ligand 1/2 avec [Praséodyme(III)] = 0,03 mol.L^{-1}.

- Observations et comparaisons avec les diagrammes de répartition des espèces.

On observe que, lorsque le pH augmente, les spectres d'absorption se déplacent vers les grandes longueurs d'onde, l'absorbance maximale baisse et les spectres s'élargissent. L'élargissement et le déplacement des raies mettent en évidence la présence de complexes.
A partir de pH 4, les déplacements sont significatifs (ML_2 majoritaire) bien que faibles. A pH 6 les déplacements et surtout l'élargissement des spectres s'intensifient ce qui correspond à l'apparition des espèces déprotonées.
Au delà de pH 7,25 un précipité apparaît. Ce pH correspond sur le diagramme de répartition des espèces à la présence du complexe MLH_{-2} neutre. Le précipité ne se redissout pas en milieu plus basique.

* pH fixe, concentration variable : méthode de **Job ou méthode des variations continues** (Annexe 14) [91(92)]

Cette méthode permet de déterminer la stœchiométrie d'un complexe c'est à dire que si on considère un complexe de type ML_n et si de plus le complexe est seul en présence dans le domaine de pH considéré, on peut déterminer n.

* Mode opératoire :

Une série de solutions est préparée dans laquelle la somme de la concentration totale de ligand et de métal reste constante, mais leur proportion varie continuement.

Les solutions sont obtenues par mélange de différents volumes de nitrate de praséodyme (0,05 mol.L^{-1}) et d'acide gulonique (0,05 mol.L^{-1}) . Le pH des deux solutions a été ajusté à 4.

* Théorie :

La description complète a été réalisée dans l'Annexe 14.

L'absorbance de la solution est appelée A.

Soit x le volume exprimé en mL de solution d'acide gulonique.

Le volume total de la solution est de 5 mL.

5-x est donc le volume exprimé en mL de la solution de praséodyme(III)

Soit A' l'absorbance d'une solution ne contenant que du nitrate de praséodyme.

Si on pose $Z=A-A'(\frac{5-x}{5})$ et que l'on trace Z en fonction de x, il a été démontré dans l' Annexe 14 que Z passe par un extremum. La valeur de x_e correspondant à l'extremum de Z permet de déterminer la valeur de n d'après la formule suivante :

$$n = \frac{x_e}{5 - x_e}$$

* Expérience :

D'après les courbes de répartition des espèces (Figure 27, Figure 28, Figure 29) on observe que, à pH 4, un seul type de complexe prédomine (ML_2) quel que soit le système considéré.

Les différentes mesures seront donc réalisées à pH 4 afin de confirmer que la stœchiométrie du complexe est de un cation pour deux ligands.

On a donc réalisé les spectres pour différents rapports à pH 4 (Figure 30). Pour une valeur de longueur d'onde donnée, qui correspond à un maximum d'absorbance, on a noté les valeurs d'absorbance A correspondantes. A' correspond à l'absorbance du praséodyme seul. On a tracé $Z=A-A'(\frac{5-x}{5})$ en fonction de x pour trois longueurs d'onde qui correspondent à trois valeurs de maximum d'absorbance (Figure 31, Figure 32, Figure 33), et on a noté la valeur de x qui correspond au minimum de la fonction Z. D'après la formule suivante: $n = \frac{x_e}{5 - x_e}$, nous avons déterminé la stœchiométrie du complexe (Tableau 11).

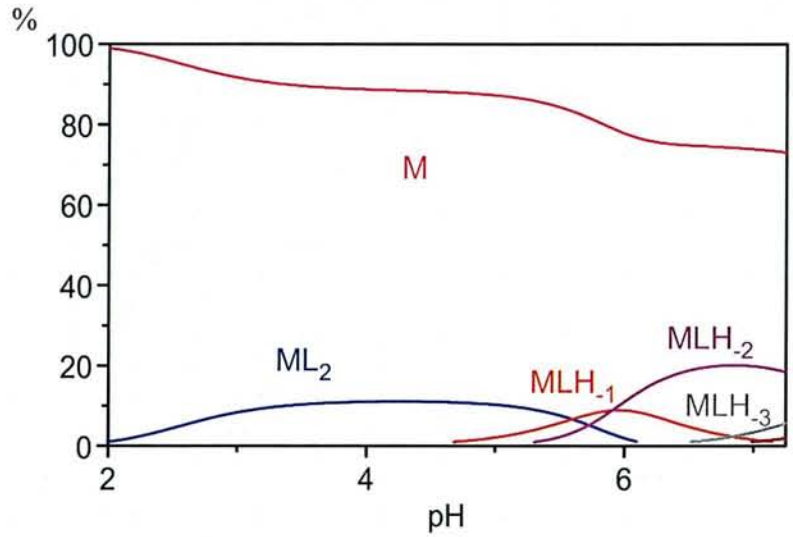


Figure 27 : Courbe de répartition des espèces en fonction du pH pour un mélange acide D-gulonique-praséodyme avec x=1

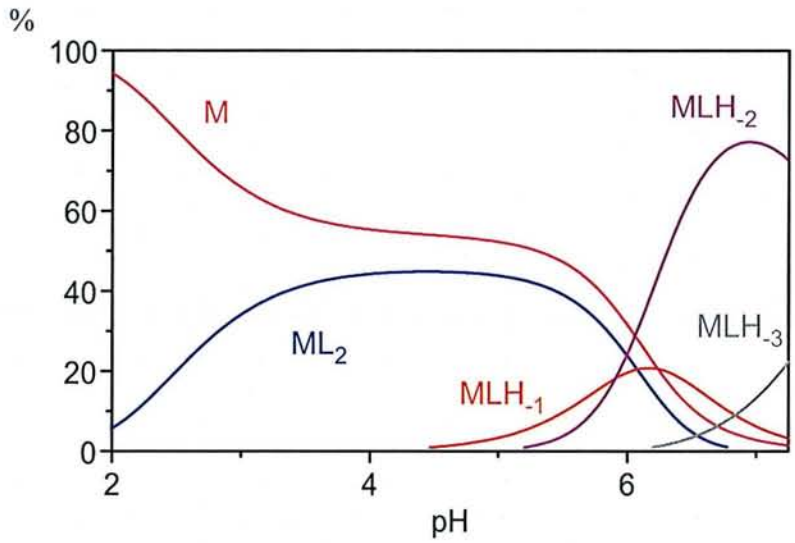


Figure 28 : Courbe de répartition des espèces en fonction du pH pour un mélange acide D-gulonique-praséodyme avec x=2,5

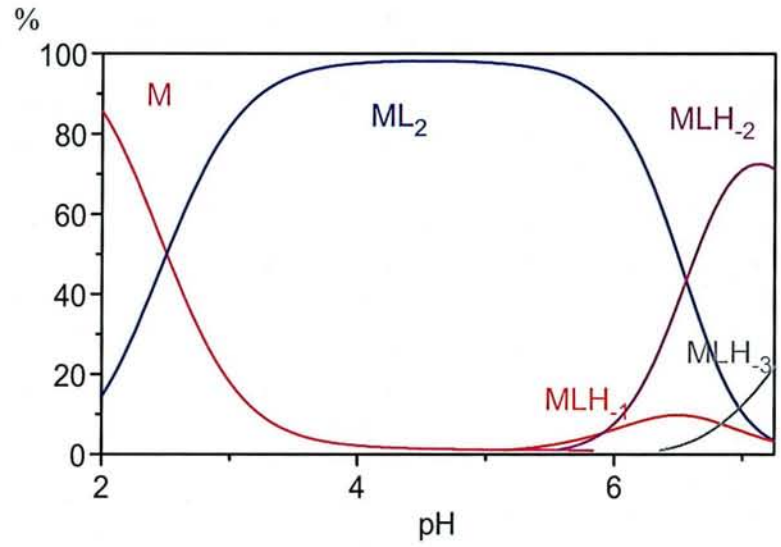


Figure 29 : Courbe de répartition des espèces en fonction du pH pour un mélange acide D-gulonique-praséodyme avec x=4

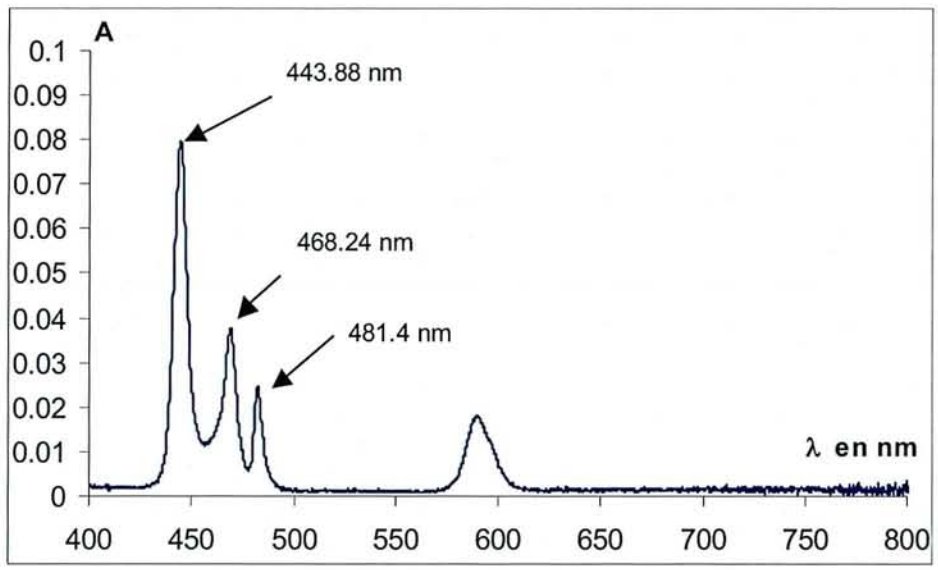


Figure 30 : Spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'unemélange acide D-gulonique-praséodyme à pH 4.

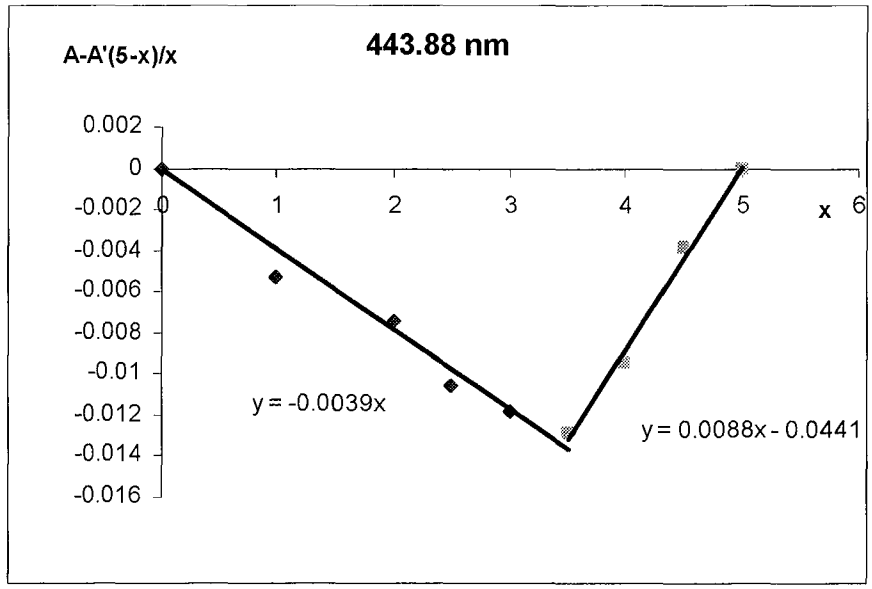


Figure 31 : Courbes représentant Z en fonction de x pour $\lambda = 443,88$ nm

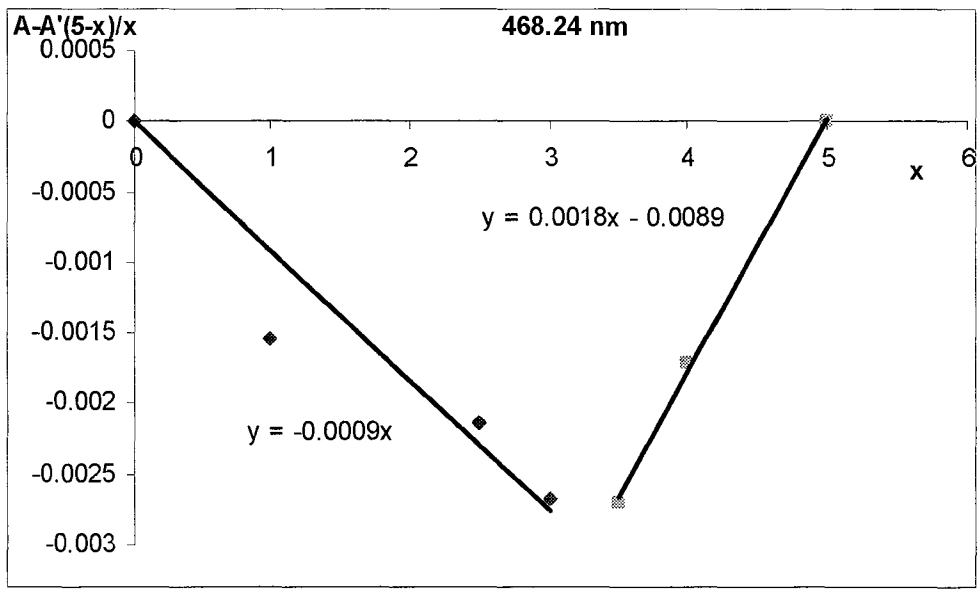


Figure 32 : Courbes représentant Z en fonction de x pour $\lambda = 468,24$ nm

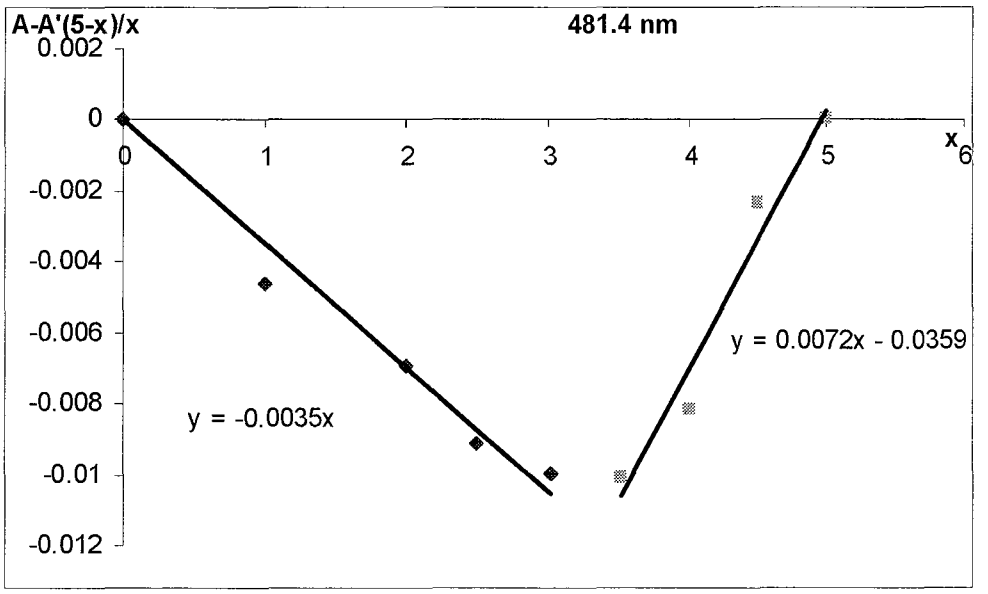


Figure 33 : Courbes représentant Z en fonction de x pour $\lambda = 481,4$ nm

On observe que les points s'alignent sur deux droites qui passent par un minimum. Les valeurs de x correspondantes à un minimum de longueur d'onde et les valeurs de n correspondantes pour les trois longueurs d'onde étudiées sont répertoriées dans le Tableau 11.

λ en nm	443,88	468,24	481,4
x	3,47	3,29	3,35
n	2,27	1,93	2,03

Tableau 11 : Valeurs de x correspondantes au minimum de la fonction Z et valeurs de n correspondantes.

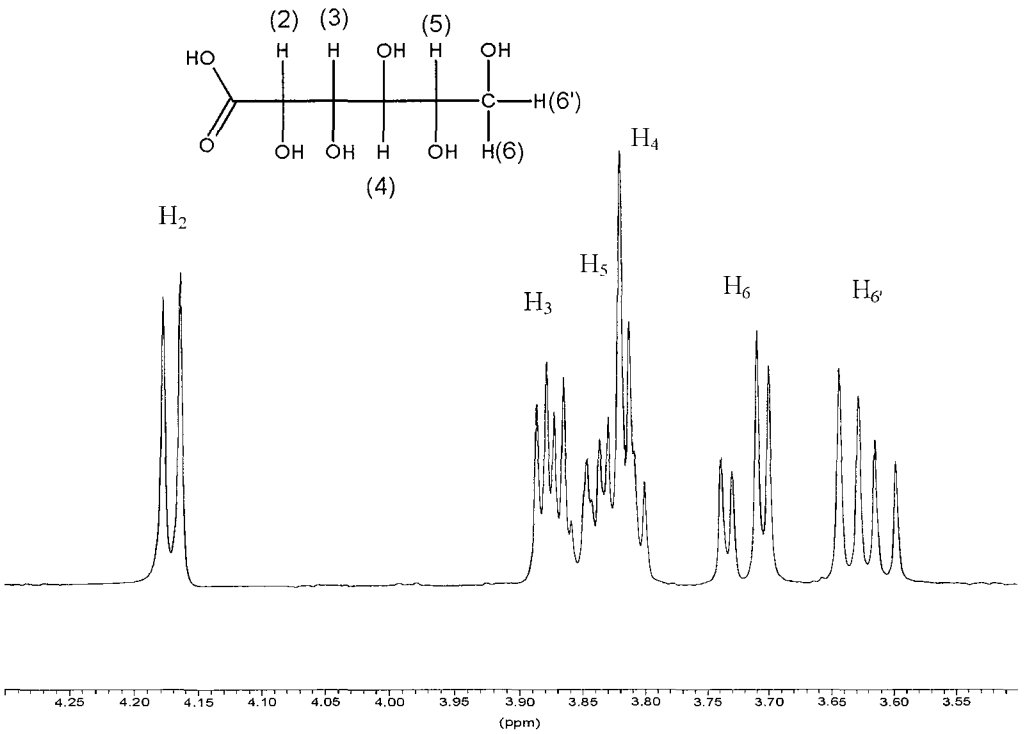
On montre ainsi qu'à pH 4, nous sommes en présence d'un complexe où un cation est complexé par deux ligands (n =2) qui peut être de type ML_2.

La stœchiométrie du complexe ML_2 étant déterminée, nous avons appréhendé l'étude structurale du complexe par RMN afin de déterminer les sites impliqués dans la complexation.

d) Etude RMN

Les différentes études ont été réalisées à pH 4 afin de ne considérer que le complexe ML_2. Les assignations ^1H et ^{13}C sont déjà connues dans la littérature (Annexe 12).

A pH 4, on observe que le spectre du ligand seul est formé d'un doublet (H_2) et de quatruplets pour les autres protons. Les quadruplets relatifs à H_5 et H_4 sont très proches et on observe des recouvrements des deux massifs.



Nous avons noté les déplacements chimiques (Tableau 12, Tableau 13) des différents spectres RMN (Figure 34, Figure 35) réalisés à pH 4 avec des rapports métal sur ligand différents mais en maintenant constante la concentration en ligand.

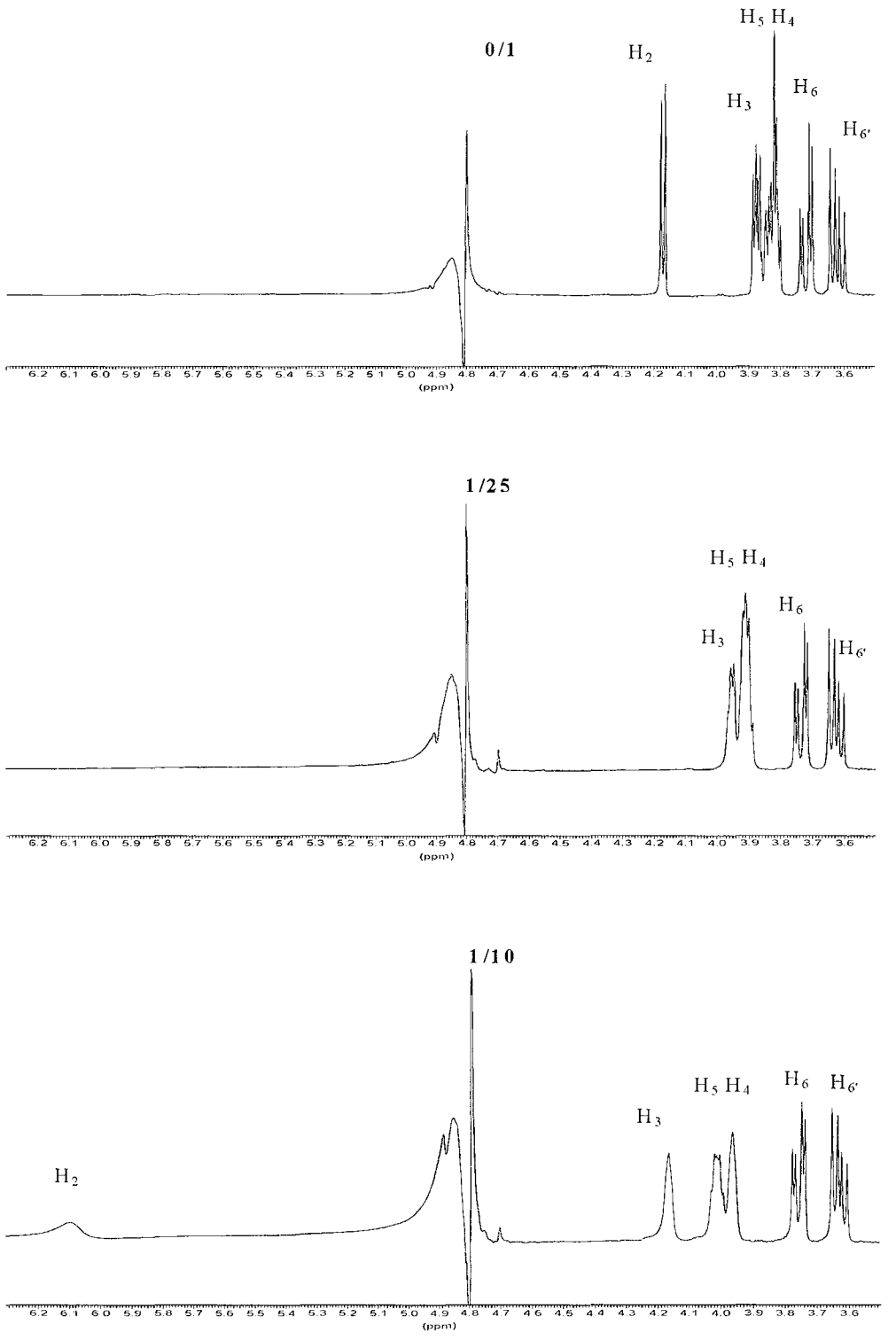


Figure 34 : Spectres RMN ^{1}H pour des mélanges Praséodyme(III)-acide D-gulonique avec [acide D-gulonique] = 0,01 mol.L^{-1}, pH 4 ; solvant : D_2O, référence : DSS
(le rapport métal sur ligand est indiqué sur chaque spectre).

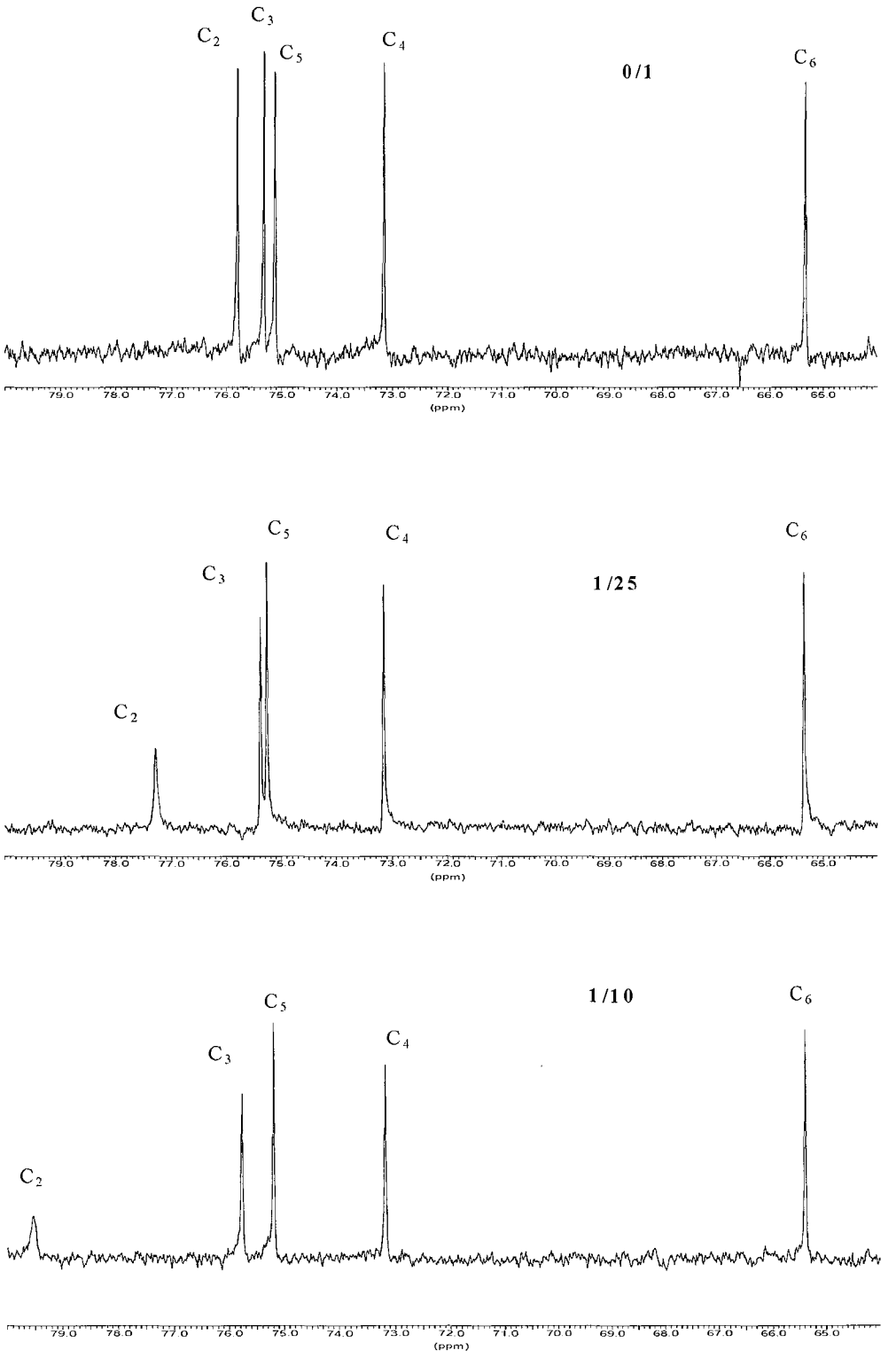


Figure 35 : Spectres RMN ^{13}C pour des mélanges praséodyme(III)-acide D-gulonique avec [acide D-gulonique] = 0,1 mol.L^{-1}, pH 4 ; solvant : D_2O, référence : DSS
(le rapport métal sur ligand est indiqué sur chaque spectre).

* Etude en présence de praséodyme(III) :

	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	$H_{6'}$
0	4,17	3,88	3,82	3,83	3,72	3,62
1/25	?	3,95	3,89	3,92	3,73	3,62
1/10	6,09	4,16	3,96	4,01	3,76	3,63
$\delta_{1/10} - \delta_0$	1,92	0,28	0,14	0,18	0,04	0,01

Tableau 12 : Déplacements chimiques ^1H en ppm pour différents rapport métal sur ligand (indiqués en italique) et à pH 4.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
0	180,92	75,79	75,11	73,14	75,32	65,31
1/25	183,13	77,28	75,39	73,16	75,27	65,36
1/10	186,26	79,49	75,76	73,17	75,19	65,38
$\delta_{1/10} - \delta_0$	5,34	3,7	0,65	0,03	-0,13	0,07

Tableau 13 : Déplacements chimiques ^{13}C en ppm pour différents rapport métal sur ligand (indiqués en italique) et à pH 4.

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C montrent que le carboxylate et le carbone C_2 subissent un fort déplacement et un fort élargissement. Il semblerait que le OH en α de la fonction carboxylate soit impliqué dans la complexation.

Afin d'avoir une idée plus précise de la structure du complexe ML_2 nous avons réalisé des spectres RMN en présence d'autres lanthanides paramagnétiques (dysprosium et europium). En effet, la séparation des déplacements de contact et de pseudo-contact permet de déterminer des données géométriques (distance et angles) et ainsi de pouvoir avoir une idée de la structure du complexe.

* Etude avec d'autres lanthanides, séparation des déplacements de contact et de pseudo-contact. [93, 94, 95]

Dans un premier temps, nous allons décrire la théorie.

α) Théorie

Lorsque l'échange entre ligands liés au cation et ligands libres se produit rapidement à l'échelle de la résonance magnétique nucléaire, les spectres observés présentent pour chaque carbone un pic moyen dont le déplacement est donné par :

$$\delta_{obs} = p_{lié} \cdot \delta_{lié} + p_{libre} \cdot \delta_{libre}$$

δ_{obs} est le déplacement observé sur le spectre, p est la fraction molaire, δ est le déplacement chimique ; "lié" correspond à un ligand intervenant dans un complexe, "libre" correspond à un ligand libre dans la solution

or $$p_{libre} = 1 - p_{lié}$$

d'où $$\delta_{obs} = \delta_{libre} + p_{lié}\left(\delta_{lié} - \delta_{libre}\right)$$

Si on trace δ_{obs} en fonction de $p_{lié}$, on obtient une droite et il est possible de connaître la variation de déplacement chimique représentée par la pente ; appelons-la :

$$\Delta\delta^{j}_{C^i} = \left(\delta_{lié} - \delta_{libre}\right)$$

avec j correspondant au cation et i au numéro du carbone dans l'acide gluconique.

Ce déplacement chimique qui est la somme de deux contributions : l'une de contact et l'autre de pseudo-contact, est défini par :

$$\boxed{\Delta\delta^{j}_{C^i} = f_{C^i} \cdot \langle S_z \rangle_j + D_j \cdot g_{C^i}}$$

où f_{C^i} est le produit du couplage hyperfin électron - noyau par un coefficient, supposé constant le long de la série des lanthanide(III),

$\langle S_z \rangle_j$ et D_j sont les paramètres de contact et de pseudo-contact pour le lanthanide *j*. Ces termes sont connus pour chaque lanthanide.

Dans le cas d'un complexe de symétrie axiale, *g* est défini de la façon suivante :

$$\boxed{g_{C^i} = k \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}}$$

avec *k* coefficient du champ cristallin supposé constant le long de la série,

θ angle entre l'axe principal du complexe et le vecteur C^i - Ln^{3+},

r distance C^i - Ln^{3+}.

Si le complexe n'est pas de symétrie axiale, la définition de *g* est plus complexe et fait intervenir un deuxième angle.

La structure des complexes sera supposée ne pas varier le long de la série des lanthanides.

L'interaction de pseudo-contact est une interaction des moments magnétiques à travers l'espace et donne des renseignements sur la géométrie du complexe. L'interaction de contact

se fait par le relais des liaisons et fournit des informations sur la délocalisation des électrons du cation au niveau des différents noyaux du ligand.

β) Application au complexe ML_2.

Le pH est fixé à 4 et la concentration à 0,1 $mol.L^{-1}$ dans chaque échantillon. On trace le déplacement chimique de chaque carbone et pour les trois lanthanides choisis (praséodyme, europium, dysprosium) en fonction de la fraction molaire relative au ligand intervenant dans le complexe ($P_{lié}$) (Figure 36).

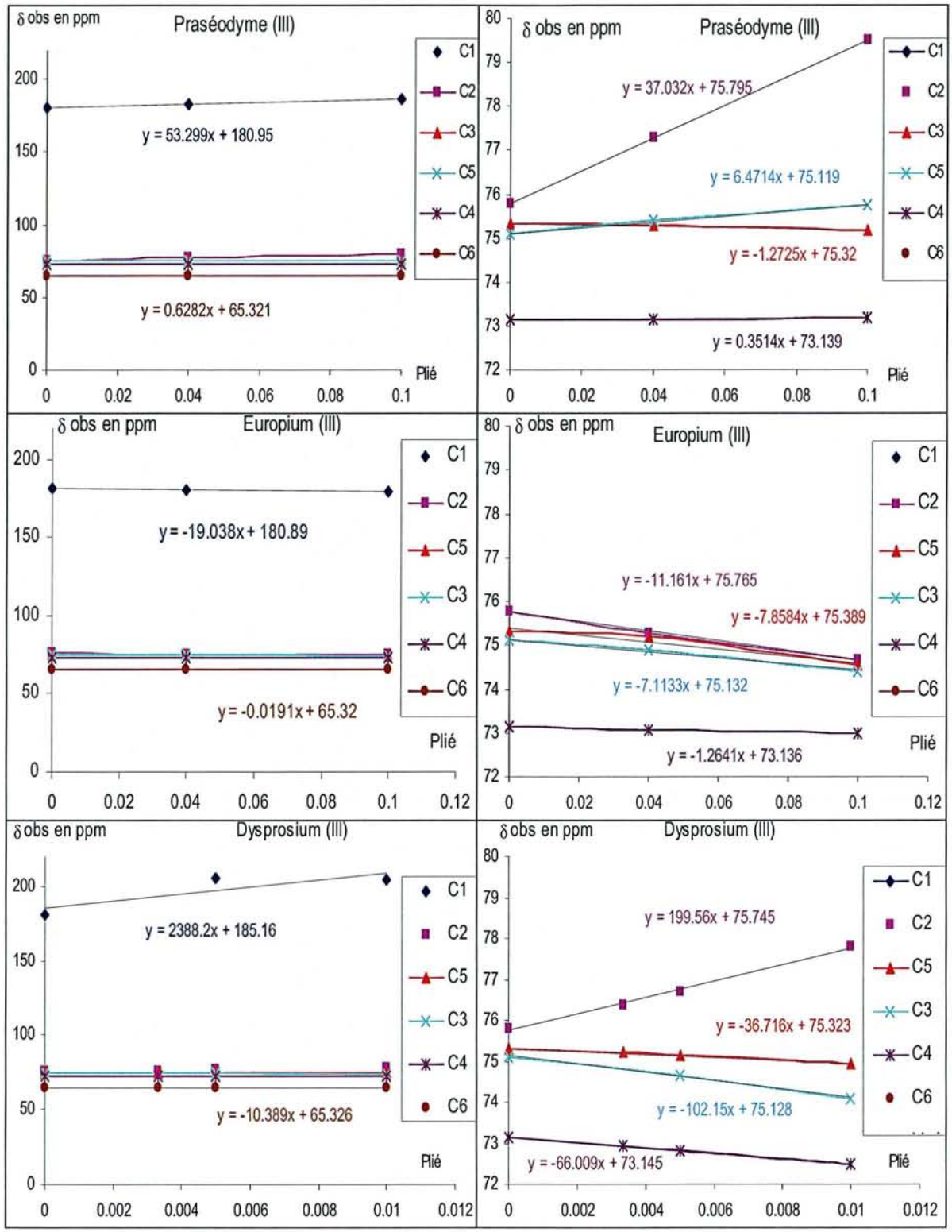


Figure 36 : Représentation des courbes δ_{obs} en fonction de $P_{lié}$ pour chacun des carbones de l'acide gulonique pour chaque mélange acide gulonique-lanthanide (III) avec [acide gulonique] = 0,1 mol.L^{-1}.

On observe d'après la Figure 36 que les points représentant δ_{obs} en fonction de $p_{lié}$ s'alignent selon un droite de pente $\Delta\delta$. Les valeurs de $\Delta\delta$ sont répertoriées pour les différents carbones et pour les trois lanthanides dans le Tableau 14.

		Praséodyme (III)	Europium (III)	Dysprosium (III)
< Sz >		2,972	-16,682	-28,545
D		10,99	-4,05	100
Δδ	C1	53,29	-19,04	2388,2
	C2	37,03	-11,16	199,56
	C3	-1,27	-7,11	-103,15
	C4	0,35	-1,26	-66,01
	C5	6,47	-7,86	-36,72
	C6	0,63	-0,02	-10,39

Tableau 14 : Coefficients $<S_z>$, D et $\Delta\delta$ (pente des courbes de la Figure 36) de chaque carbone pour chacun des cations lanthanide(III).

Sachant que le déplacement chimique est la somme de deux contributions : l'une de contact, l'autre de pseudo-contact définie par :

$$\boxed{\Delta\delta^{j}_{C^i} = f_{C^i} \cdot \langle S_z \rangle_j + D_j \cdot g_{C^i}},$$

si on trace $\frac{\Delta\delta^{j}_{C^i}}{\langle S_z \rangle_j}$ en fonction de $\frac{D_j}{\langle S_z \rangle_j}$ (Figure 37), on doit obtenir une droite de pente g et d'ordonnée à l'origine f.

À partir des valeurs de f et g, il est possible de calculer les déplacements de contact et de pseudo-contact (Tableau 15).

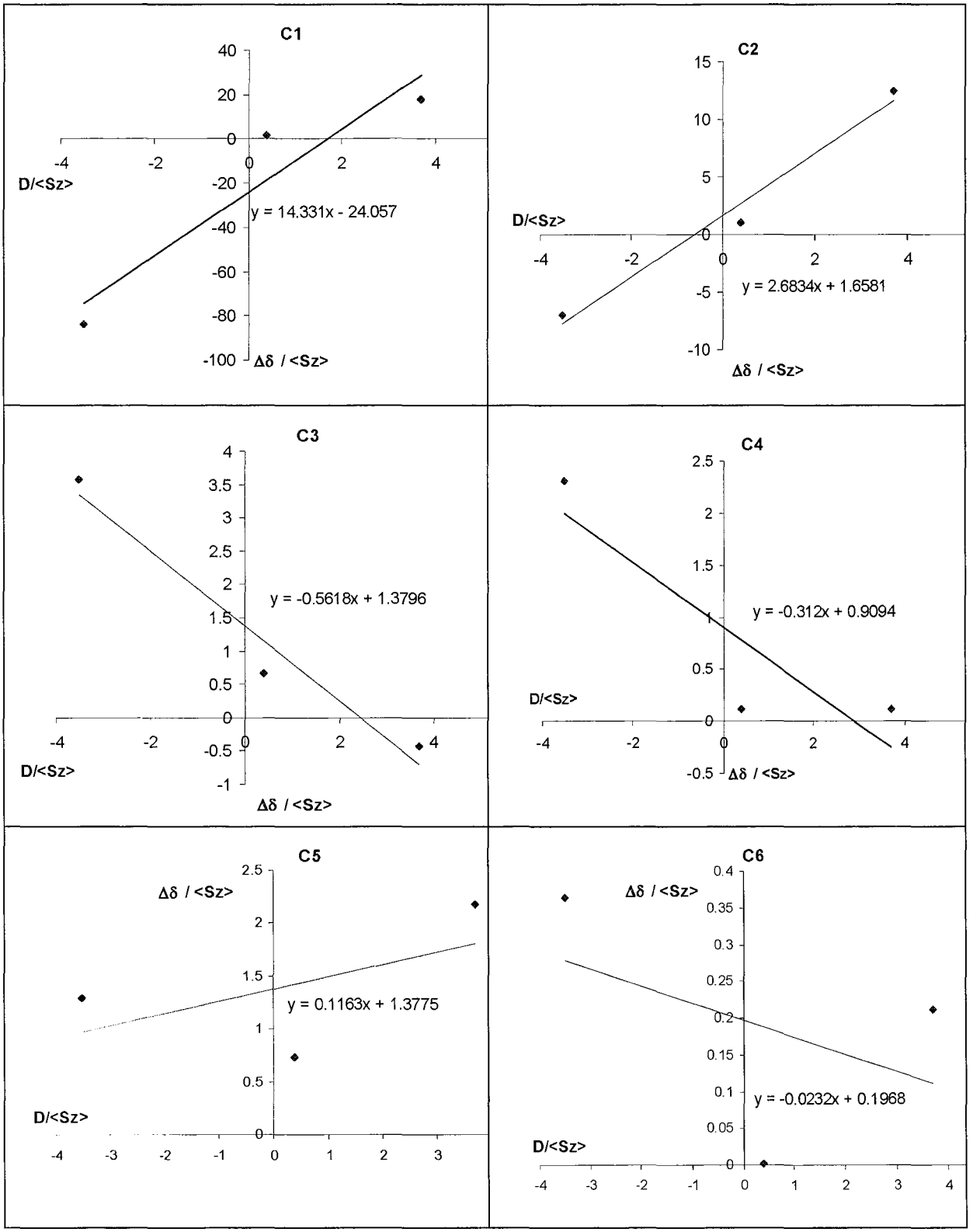


Figure 37 : Courbes représentant Δδ/<Sz> en fonction de D/<Sz> pour chaque carbone de l'acide gulonique.

			Praséodyme (III)		Europium (III)		Dysprosium (III)	
	f	g	Contact	Pseudo	Contact	Pseudo	Contact	Pseudo
C1	-24,057	14,331	-71,497	157,498	256,98	-58,040	686,707	1433,1
C2	1,6581	2,6834	4,928	29,490	-17,712	-10,868	-47,33	268,34
C3	1,3796	-0,5618	4,100	-6,174	-14,737	2,275	-39,381	-56,180
C4	0,9094	-0,312	2,703	-3,429	-9,714	1,264	-25,959	-31,2
C5	1,3775	0,1163	4,094	1,278	-14,714	-0,471	-39,321	11,630
C6	0,1968	-0,0232	0,585	-0,255	-2,102	0,094	-5,618	-2,32

Tableau 15 : Valeurs de f et de g, des termes de contact ($f \times \langle S_z \rangle$) et de pseudo-contact ($g \times D$) pour chacun des carbones de l'acide gulonique.

On remarque que les points sont raisonnablement alignés pour les quatres premiers carbones. Pour C5 et C6, pour lesquels la perturbation magnétique est plus faible, l'accord est moins bon.

Le Tableau 15 montre que l'interaction du praséodyme (III) et du dysprosium (III) avec l'acide gulonique est majoritairement de pseudo-contact pour les carbones C1, C2, C3, C4. Il faut noter que l'écart s'amenuise au fur et à mesure que l'on s'éloigne du carboxylate puis les interactions de contact deviennent majoritaires à partir du carbone C5. L'europium(III) se distingue des deux autres lanthanides par le fait que les interactions sont majoritairement de pseudo-contact pour le carbone C1, et de contact pour les autres.

Le terme de pseudo-contact g est proportionnel au cube de l'inverse de la distance r qui sépare le noyau considéré du cation paramagnétique. Dans tous les cas, C1 subit le plus fort déplacement de pseudocontact, il est donc le plus proche du cation paramagnétique.

Dans le domaine de pH considéré, ML_2 est la seule espèce présente.

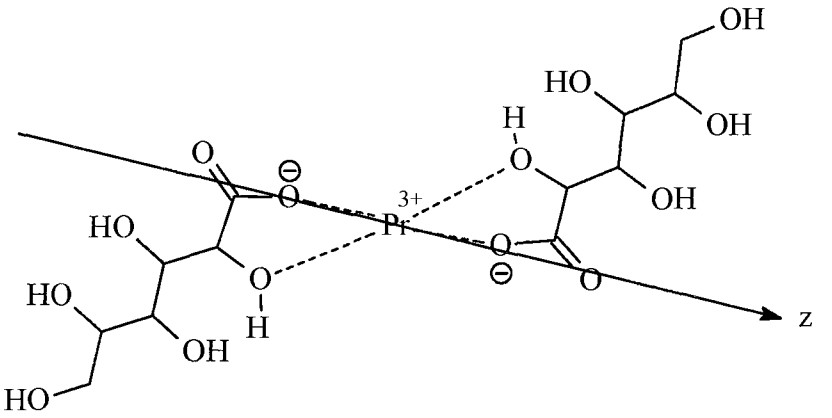
Le terme de pseudo-contact g étant fonction de la distance entre le praséodyme et le noyau considéré, il est possible d'obtenir par calcul la position du cation praséodyme(III) par rapport aux deux carbones C_1 et C_2.

Le rapport R des termes de pseudo-contact relatifs aux carbones C_1 et C_2 permet de déterminer la position relative du praséodyme par rapport à C_1 et C_2 en effet :

$$R = \frac{g_{C^1}}{g_{C^2}} = \frac{3 \cdot \cos^2 \theta_1 - 1}{3 \cdot \cos^2 \theta_2 - 1} \cdot \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

De la valeur de g, nous pouvons obtenir des informations structurales relatives au complexe ML_2. Mais nous pouvons nous demander si le carboxylate de l'acide gulonique se comporte comme un ligand bidentate, comme dans le cas de l'ion acétate [96], ou si on peut envisager que le groupe OH porté par le carbone C^2 interagit, impliquant que la tête carboxylate se comporte en complexant monodentate. Le second type de coordination a été observé à l'état solide pour le manganèse(II) D-gluconate [97]et pour le plomb D-gluconate[98], où l'on peut observer une forte interaction du groupe hydroxy avec le métal conduisant à la formation d'un cycle à cinq chaînons ; dans ce cas les distances métal-oxygène sont du même ordre de grandeur que l'oxygène appartienne au groupe carboxylate ou au groupe hydroxyle.
Pour le solide $Pr(acetate)_3,H_2O$, les deux ions acétates sont bidentates (un des atomes d'oxygène est relié à un second ion Pr^{3+}) et Pr-O-C-O forment un plan [96]. Si la situation était la même pour le système Pr-gulonate, le rapport des valeurs de g pour les carbones C^1 et C^2 peut être facilement calculé ; les angles θ pour les deux atomes de carbone sont les mêmes par rapport à l'axe principal du complexe (ainsi le carbone C^2 est aussi dans le plan formé par Pr-O-C-O à cause de la structure plane du groupe carboxylate). La distance r peut être évaluée à partir des données de la référence [96]. On peut ainsi calculer le rapport R qui est de 3,6 et qui est très différent du rapport expérimental égal à 5,34. On peut donc supposer donc que le carboxylate ne se comporte pas comme un complexant bidentate mais comme un complexant monodentate et où la fonction hydroxyle en α intervient.

L'axe principal z du complexe représenté sur la figure suivante correspond à la direction des deux liaisons Pr-O. Nous avons supposé que l'axe de symétrie était selon ces liaisons, étant donné que la rotation du ligand autour de cet axe est probablement rapide et que l'interaction de coordination avec le groupe carboxylate est forte comparée aux autres interactions possibles.



Il n'existe pas de données cristallographiques relatives à l'acide gulonique. Nous nous sommes donc basés sur les données cristallographiques relatives au complexe plomb(II)-acide gluconique (type ML_2) [98]. Nous avons considéré les distances carbone-carbone et carbone-oxygène ainsi que les angles. La distance O1-lanthanide(III) est déduite de la distance O1-plomb(II) où le rayon ionique de Pb(II) a été retranché et auquel on a rajouté le rayon ionique moyen des trois cations lanthanide (Tableau 16).

Plomb(II)	Praséodyme(III)	Europium(III)	Dysprosium(III)	Moyenne
1,33 Å	1,27 Å	1,20 Å	1,16 Å	1,21 Å

Tableau 16 : Rayons ioniques du plomb(II) et des trois lanthanides ainsi que la moyenne des trois lanthanides [99].

Soit θ l'angle formé entre C1-O1 et le lanthanide. La figure montre que si on utilise θ comme paramètre, on peut exprimer $\theta 1$, $\theta 2$ et r_1, r_2 et r_3 en fonction de celui-ci.

Les mesures de g ont montré que R est égal à 5,34, nous allons donc faire varier θ et noter les valeurs de θ pour lesquelles R est égal à 5,34.

Nous avons déterminé une valeurs de θ répondant à la condition R = 5,34. Connaissant θ, il est possible de recalculer r_1, r_2, r_3, θ_1, θ_2(Tableau 17).

θ	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2
238	3,17	3,33	2,40	20	48

Tableau 17 : Valeurs des angles et distances pour les deux valeurs de θ pour lesquelles R = 5,34

Les données géométriques étant connues, nous avons dessiné sur la figure suivante une représentation de la structure du complexe ML_2.

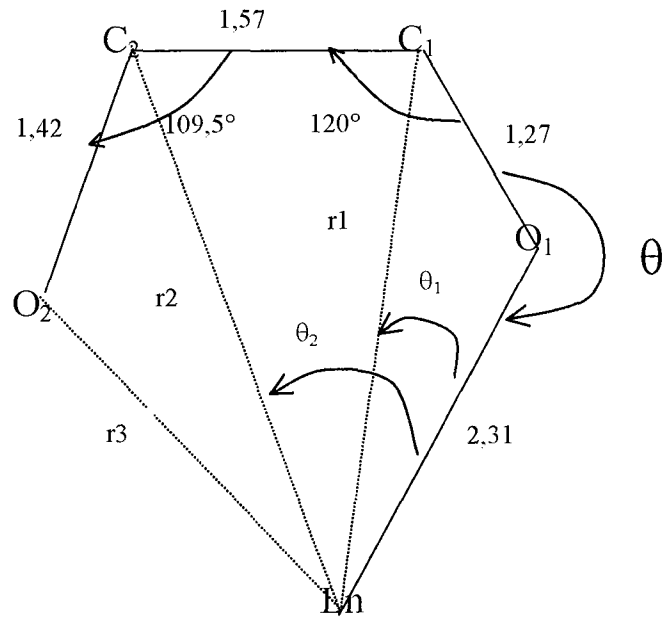


Figure 38 : Représentation de la tête complexante de l'acide D-gulonique (carbones C1 et C2 et oxygènes O1 et O2) et d'un cation lanthanide (III), distances en Å ; r_1 et r_2 sont les distances de la définition de g et θ_1 et θ_2 sont les angles de cette définition, θ est le paramètre de calcul.

Ceci justifie que le OH en α du carboxylate joue un rôle dans la complexation et que c'est lui qui se déprotone ensuite pour donner MLH_{-1}.

Dans le cas de l'acide gluconique, les angles (en °) et les distances (en Å) étaient les suivantes (80, 100).

θ	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2
210	3,46	4,06	3,39	10	30

La structure du complexe avec l'acide D-gulonique est légèrement différente de celle obtenue avec l'acide gluconique. Pour comparer la structure, nous avons calculé dans le tableau suivant le rapport des distances pour les acides gluconique et gulonique.

	r_2/r_1	r_3/r_1
acide gulonique	1,05	0,75
acide gluconique	1,17	0,97

La comparaison du rapport r_3/r_1 indiquerait que pour l'acide gulonique la fonction OH en α du carboxylate est relativement plus proche du cation. On remarque d'ailleurs (Tableau 8) que la constante de formation du complexe MLH_{-1} est plus forte avec l'acide gulonique qu'avec l'acide gluconique.

e) Conclusion

Nous avons montré par potentiométrie qu'il se formait en présence de praséodyme(III) quatre complexes : ML_2, MLH_{-1}, MLH_{-2}, MLH_{-3} avec l'acide gulonique.

ML_2 apparaît dès les pH acides où il culmine à pH 4 et où il se trouve seul en présence. A partir de pH 5 coexistent les espèces ML_2, MLH_{-1}, MLH_{-2} ; MLH_{-3} se forme à partir de pH 6 en présence de MLH_{-2}. L'espèce neutre MLH_{-2} passe par un maximum autour de pH 7 mais n'est pas seule. Il semble difficile d'étudier directement l'espèce MLH_{-2} seule.

Nous avons donc basé notre étude structurale sur le complexe ML_2 où la spectroscopie UV-Visible (méthode de job) a confirmé que la stoechiométrie du complexe était de un cation pour deux ligands ce qui est le cas du complexe ML_2.

La RMN ^1H et ^{13}C a montré que pour le complexe ML_2 en présence de praséodyme(III) la complexation était de type carboxylate et qu'il était fort probable que le OH en C2 intervienne dans la complexation. De plus, l'étude RMN ^{13}C avec d'autres cations lanthanide paramagnétiques (séparation des déplacements de contact et de pseudocontact) a permis de proposer une structure pour le complexe ML_2.

Par analogie avec l'acide gluconique, par raisonnement sur les constantes de formation et à partir du mode d'interaction du ligand avec le cation dans ML_2, on peut en déduire que MLH_{-1} correspond à un complexe où le ligand coordine par le groupe carboxylate et par un groupe alcoolate en α de celui-ci.

La similitude du comportement de l'acide gluconique et de l'acide gulonique laisse supposer que, dans MLH_{-2}, une deuxième fonction OH est déprotonée.

3.1.3.2.2. Sélectivité vis à vis des lanthanides, conclusion

Dans un premier temps, nous allons comparer la complexation de quatre lanthanides (praséodyme(III), europium(III), dysprosium(III), lutétium(III)) par l'acide gulonique afin de mettre en évidence la sélectivité de la complexation.

Ensuite, nous comparerons la sélectivité de la complexation de l'acide gulonique par rapport à l'acide gluconique et à l'EDTA.

- Entre les différents cations :

	Pr^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}	Lu^{3+}
Observations expérimentales	Quel que soit le rapport précipité aux alentours de pH 8	1/1 < L/M < 5/2 précipité à partir de pH 8. L/M = 5 : solution limpide.	1/1 < L/M < 5/2 précipité à partir de pH 8. L/M = 5 : solution limpide.	L/M = 1/1 précipité à partir de pH 10 L/M = 5/2 et 5/1 : solution limpide
Constantes de formation des complexes	ML_2= 5,31 MLH_{-1}= -3,49 MLH_{-2}= -9,40 MLH_{-3}=-17,16	ML_2= 5,72 MLH_{-1}= -2,63 MLH_{-2}= -8,35 MLH_{-3}=-19,41	ML_2= 5,35 MLH_{-1}=-2,43 MLH_{-2}= -7,83 MLH_{-3}=-17,99	ML_2= 5,98 MLH_{-1}= -1,10 MLH_{-2}= -6,97 MLH_{-3}=-15,89

Tableau 18 : Précipités et constantes de formation des complexes (logβ) obtenues par potentiométrie pour les mélanges acide D-gulonique-Pr^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}, Lu^{3+}.

Si on compare les constantes de formation des complexes formés avec l'acide gulonique selon le lanthanide (Tableau 9), on observe que :

- Pour ML_2, les constantes de formation de ce complexe suivent l'ordre :

$Pr^{3+} \approx Dy^{3+} < Eu^{3+} < Lu^{3+}$

- Pour MLH_{-1}, MLH_{-2}, MLH_{-3}, les constantes de formation de ces complexes suivent l'ordre :

$Pr^{3+} < Eu^{3+} < Dy^{3+} < Lu^{3+}$

Si les interactions sont uniquement de type électrostatique, c'est à dire qu'elles sont d'autant plus importantes que le cation considéré est petit et fortemement chargé, les constantes de formation des complexes devraient suivre l'ordre croissant :

$Pr^{3+} < Eu^{3+} < Dy^{3+} < Lu^{3+}$.

On observe donc une anomalie pour ML_2 où l'ordre entre Eu^{3+} et Dy^{3+} est inversé mais il faut noter que l'amplitude de variation de la constante de formation de β_{120} est faible.

Pour quantifier la force de complexation en fonction du pH, nous faisons appel à :

$$\log(\alpha) = \log\left(\frac{[M]_{total}}{[M]_{libre}}\right)$$ (Figure 39)

log(α) est inversement proportionnel à la concentration de métal libre ce qui implique que plus le complexant est fort, plus la concentration de métal libre est faible. Ainsi log(α) est proportionnel à la force complexante du ligand considéré.

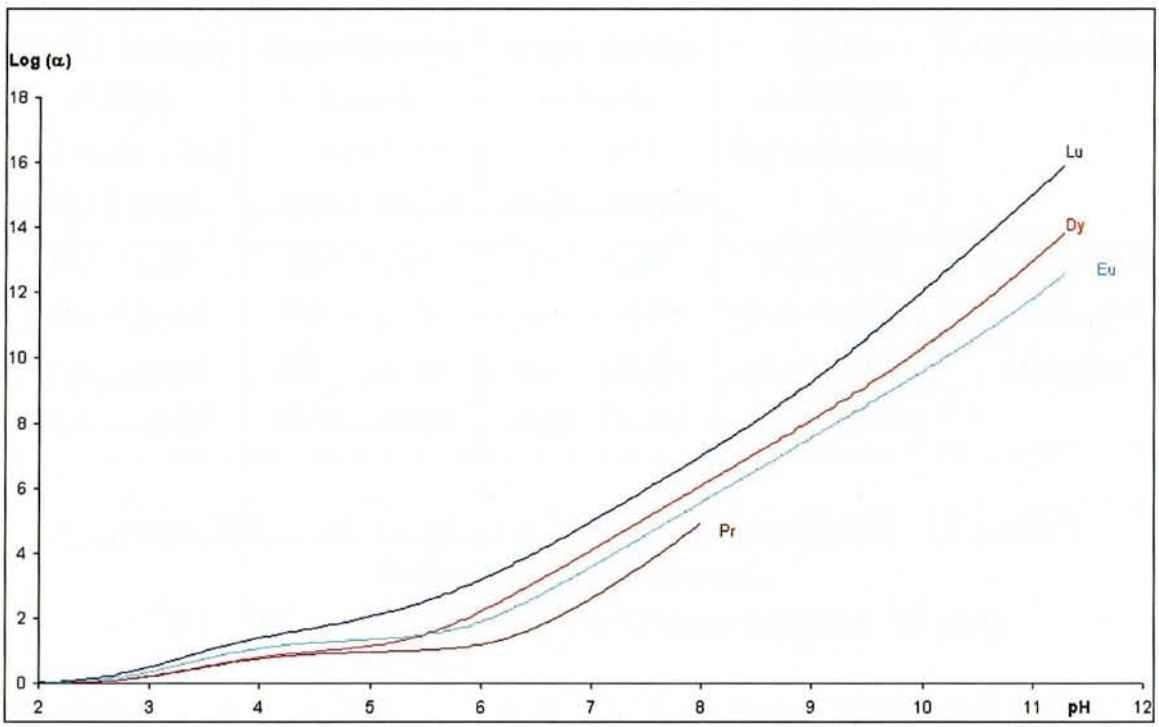


Figure 39 : log(α) en fonction du pH pour les mélanges acide gulonique-lanthanides (Pr, Dy, Eu, Lu) avec [L] = 0,01 mol.L^{-1} et [M] = 0,002 mol.L^{-1}

Le tracé de log(α) (Figure 39) en fonction du pH montre que :

de pH 2 à environ pH 5,5, où ML_2 prédomine : la force complexante suit l'ordre suivant $Pr^{3+} < Dy^{3+} < Eu^{3+} < Lu^{3+}$

au delà où intervient la complexation par les hydroxylates : la force complexante suit l'ordre suivant $Pr^{3+} < Eu^{3+} < Dy^{3+} < Lu^{3+}$

Il faut noter que la proportion de MLH_{-2} passe par un maximum à pH environ 7.

Si on relève les valeurs de log(α) à ce pH pour chaque lanthanide on observe une certaine sélectivité (Tableau 19). En effet, plus le lanthanide porte d'électrons f, plus log(α) est important, c'est à dire mieux il est complexé. On observe également que la constante de formation de MLH_{-2} évolue dans le même sens.

Ln	Pr^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}	Lu^{3+}
Rayon ionique en Å[33]	0,990	0,947	0,912	0,861
nbre d'e^- f	2	6	9	14
log (α)	2,7	3,7	4,1	5,1
MLH_{-2}	-9,4	-8,35	-7,83	-6,97

Tableau 19 : log(α) à pH 7 en fonction du nombre d'électrons f et constante de formation de MLH_{-2}.

L'évolution de log(α)et de log (β) de MLH_{-2} en fonction du nombre électrons f évolue est représenté respectivement sur la Figure 40 et la Figure 41.

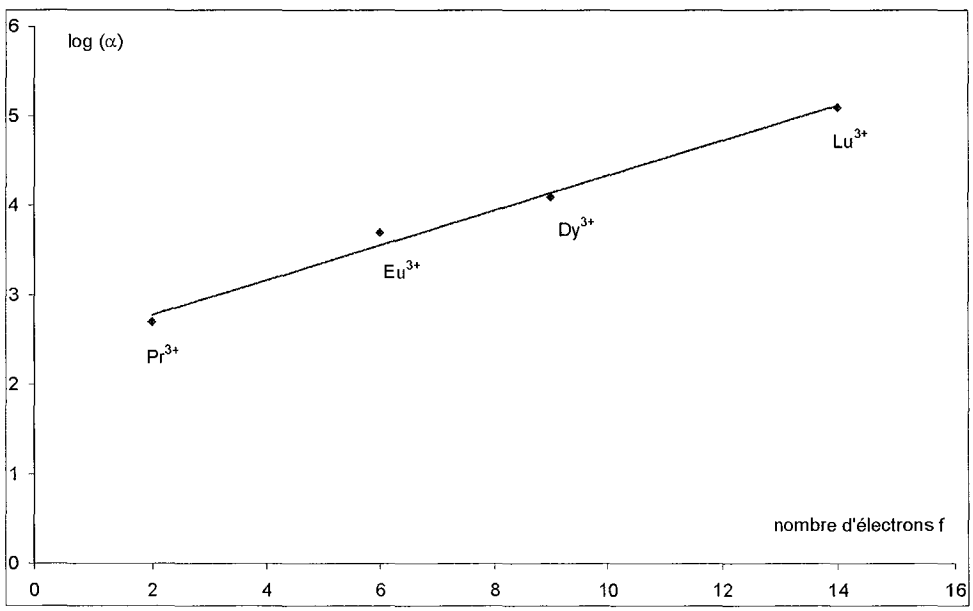


Figure 40 : log(α) en fonction du nombre d'électrons f des lanthanides pour l'acide gulonique avec [L] = 0,01 $mol.L^{-1}$ et [M] = 0,002 $mol.L^{-1}$ à pH 7.

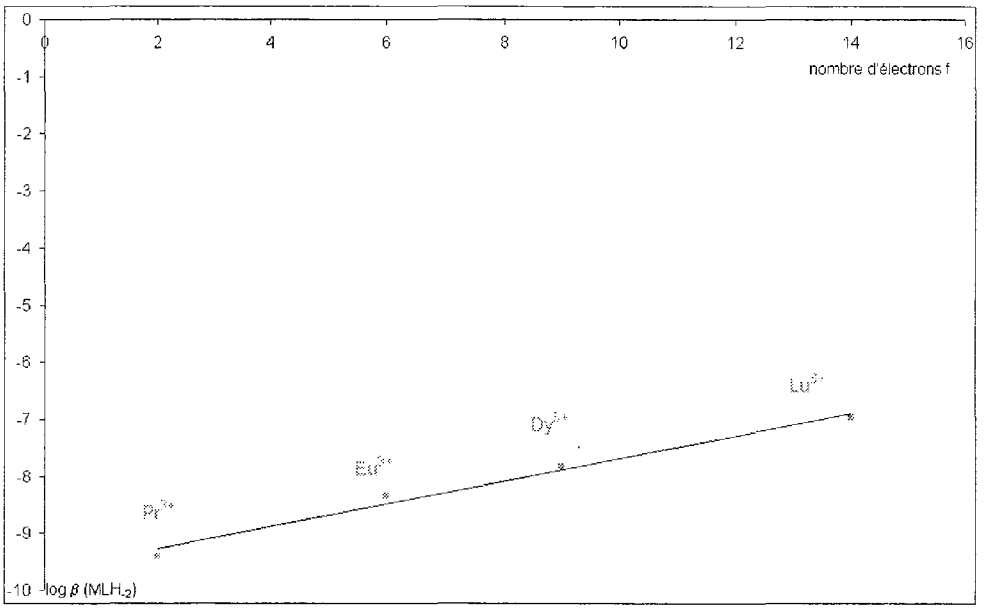


Figure 41 : log(β) de MLH_{-2} en fonction du nombre d'électrons f des lanthanides pour l'acide gulonique.

Pour répondre à la question sur l'efficacité de la sélectivité, nous allons la comparer à celle de l'acide gluconique et à celle de l'EDTA.

* Comparaison de la sélectivité de l'acide gulonique avec l'acide gluconique et l'EDTA :

Lors de travaux issus du laboratoire[80], la complexation de l'acide gluconique, pour lequel un complexe de type MLH_{-2} neutre a été mis en évidence, a également été étudiée en présence d'autres lanthanides. La comparaison de la constante de formation du complexe MLH_{-2} pour quatre lanthanides entre l'acide gulonique et l'acide gluconique (Tableau 20) montre que l'acide gulonique complexe mieux les plus gros cations : Pr^{3+} et Eu^{3+} alors que l'acide gluconique complexerait mieux des cations plus petits (Dy^{3+} et Lu^{3+}). De plus, on observe que la différence de constante de formation du complexe MLH_{-2} entre le plus petit et le plus gros cation étudié est plus importante pour l'acide gluconique. L'acide gluconique présente ainsi une sélectivité plus élevée que l'acide gulonique (Tableau 21).

	Pr^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}	Lu^{3+}
Acide gulonique	-9,40	-8,35	-7,83	-6,97
Acide gluconique	-10,09	-8,65	-7,58	-6,69

Tableau 20 : Constante de formation du complexe MLH_{-2} de l'acide gluconique et gulonique vis à vis de quatre lanthanides.

Afin de comparer la sélectivité des acides gluconique et gulonique, nous avons déterminé la différence de constante de formation de MLH_{-2} pour les acides aldoniques et de ML pour l'EDTA entre le praséodyme et le lutétium (Tableau 21). Le Tableau 21 montre que la différence des constantes de complexation entre le lutétium et le praséodyme pour l'acide gluconique et l'EDTA sont proches. L'EDTA et l'acide gluconique présentent une sélectivité comparable. La différence de constante pour l'acide gulonique est moins prononcée. L'acide gulonique présente donc des propriétés de sélectivité plus faible que l'acide gluconique.

	Acide gulonique	Acide gluconique	EDTA
Différence entre Pr^{3+} et Lu^{3+}	2,4	3,4	3,44

Tableau 21 : Différence entre les constantes de formation de complexes neutre (MLH_{-2}) pour les acides aldoniques et ML pour l'EDTA) entre le lutétium et le praséodyme.

3.1.3.3. Conclusion

Si on ne considère que le complexe MLH_{-2} neutre, donc potentiellement extractible, l'acide gulonique semblerait complexer plus fortement les gros lanthanides alors que l'acide gluconique complexerait plus fortement les petits cations.

L'acide galactonique suit l'évolution de l'acide gluconique avec une force de complexation toutefois légèrement inférieure.

Si on recherche à séparer les lanthanides entre eux, il faut noter que l'acide gluconique présente des propriétés de sélectivité supérieure à celle de l'acide gulonique.

Il faut rappeler que le but de cette étude est de choisir le diacide (acide saccharique ou acide mucique) qui une fois "amidifié", donc rendu hydrophobe permettrait d'extraire le plus efficacement possible les lanthanides. Ceci revient à déterminer le motif de complexation le plus favorable.

L'étude ci-dessus n'a pas permis de privilégier nettement un motif par rapport à un autre. Le choix du diacide de départ pour la synthèse d'un extractant ne sera pas basé sur des critères de force de complexation mais sur la faisabilité de la synthèse.

Dans le prochain chapître, nous allons aborder la complexation d'une autre famille de ligand potentiellement complexants : les acides benzoïques hydroxylés.

Le but de cette étude consistera à déterminer s'ils sont capables de former un complexe neutre et à comparer leur force de complexation à celle des acides aldoniques.

3.2. Acides hydroxybenzoïques

Le but de nos recherches est de trouver de nouveaux extractants hydrophobes. Nous avons pensé tester, à côté des acides carboxyliques polyhydroxylés linéaires, d'autres molécules présentant les mêmes fonctions mais situées sur un cycle aromatique : les acides hydroxybenzoïques dérivés du catéchol ou de l'acide salicylique dont les propriétés complexantes sont bien connues. Les cations à extraire se trouvant en phase aqueuse, la mise en évidence et la caractérisation des complexes seront réalisées à partir de complexants solubles dans l'eau, complexants à partir desquels seraient synthétisés les molécules hydrophobes, par exemple en estérifiant une fonction hydroxyle à l'aide d'un acide gras (cette fonction hydroxyle ne pourrait plus intervenir dans la complexation, bien entendu).

3.2.1. Caractéristiques des molécules recherchées

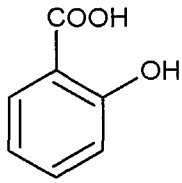
Dans un premier temps, nous allons décrire le motif de complexation recherché.

Dans un deuxième temps, nous allons rechercher les molécules, qui fonctionnalisées, permettraient d'atteindre ce motif de complexation.

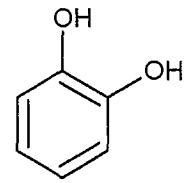
3.2.1.1. *Motif de complexation : acides dihydroxybenzoïques*

Le but est de trouver une molécule susceptible de former en présence de lanthanides trivalents un complexe neutre donc potentiellement extractible dans une phase organique.
Il serait donc intéressant d'étudier la complexation avec des molécules possédant trois fonctions potentiellement ionisables. Le ligand pourrait ainsi être chargé trois fois négativement, ce qui formerait un complexe neutre avec les cations trivalents tels que les lanthanides pour un complexe de type ML.

Notre choix s'est donc porté sur les acides dihydroxybenzoïques portant une fonction carboxylique et deux fonctions hydroxyles, potentiellement ionisables. Parmi les acides dihydroxybenzoïques, certains sont dérivés de l'acide salicylique, d'autres sont dérivés du catéchol.



acide salicylique



catéchol

Les acides 2,6-dihydroxybenzoïque, 2,5-dihydroxybenzoïque, 2,4-dihydroxybenzoïque sont dérivés de l'acide salicylique. Quant à l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque, il possède à la fois le motif catéchol et le motif salicylique. L'acide 3,4-dihydroxybenzoïque possède uniquement le motif catéchol. L'acide 3,5-dihydroxybenzoïque ne possèdant ni le motif catéchol, ni le motif salicylique présente un faible pouvoir complexant comparé aux autres acides dihydroxybenzoïques.

Pour faciliter la lecture, les acides dihydroxybenzoïques seront symbolisés par DHBA. On a rassemblé dans le Tableau 22 les différents acides dihydroxybenzoïques existants et les valeurs des pK correspondants déterminés lors de travaux réalisés au cours du DEA[101].

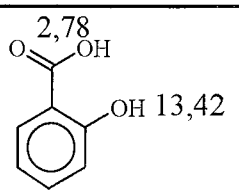
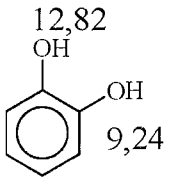
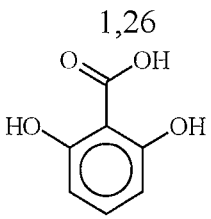
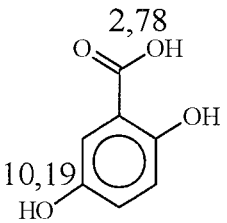
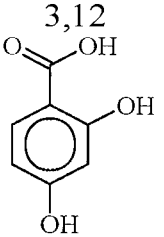
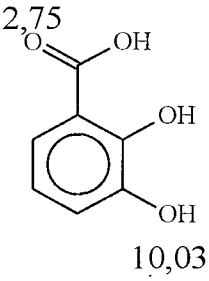
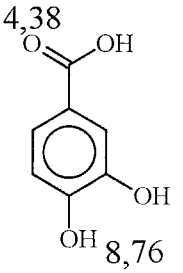
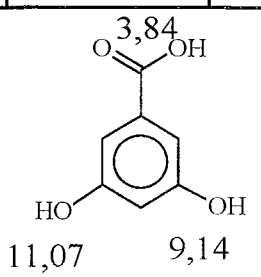
				
Acide salicylique				Catéchol
				
2,6-DHBA	2,5-DHBA	2,4-DHBA	2,3-DHBA	3,4-DHBA
				
3,5-DHBA				

Tableau 22 : pK de l'acide salicylique, du catéchol et des acides dihydroxybenzoïques dérivés.

3.2.1.2. *Molécules possédant ce motif de complexation et potentiellement fonctionnalisables*

Nous recherchons donc des dérivés des acides dihydroxybenzoïques comportant en plus, soit par exemple :

- une fonction hydroxyle qui pourrait être estérifiée à l'aide d'un acide gras afin de rendre la molécule hydrophobe en vue de l'extraction

soit

- une fonction carboxylique qui pourrait réagir sur une amine grasse afin de former un amide ;

la molécule ainsi synthétisée serait rendue hydrophobe.

Parmi les molécules commerciales, il existe deux types de molécules correspondant aux caractéristiques décrites ci-dessus : les acides trihydroxybenzoïques ((2,3,4), (3,4,6),(3,4,5)trihydroxybenzoïque) et l'acide 2,5-téréphthalique.

Pour les acides trihydroxybenzoïques, on chercherait préférentiellement à estérifier la fonction phénol, et ainsi il resterait deux fonctions hydroxyles et une fonction carboxylique disponibles pour la complexation. De préference, on laisserait libres deux fonctions phénoliques en ortho l'une de l'autre afin d'assurer une complexation de type catéchol. On pourrait envisager de fonctionaliser la fonction carboxylique, et il resterait ainsi trois fonctions phénoliques. Il faudrait donc baser notre travail sur les acides trihydroxybenzoïques dont l'étude n'est pas aisée par ailleurs ; en effet ils ne sont pas stables à la lumière car la fonction phénol s'oxyde très rapidement en quinone.

Dans les tableaux suivants (Tableau 23, Tableau 24, Tableau 25) figurent dans la première colonne des exemples de molécules à fonctionnaliser, dans la seconde colonne des exemples d'extractants synthétisables à partir des molécules à fonctionnaliser et dans la troisième colonne les motifs de complexation correspondants.

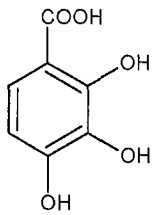
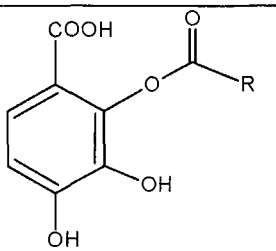
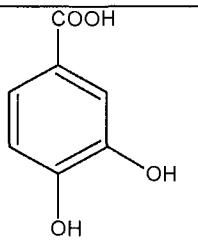
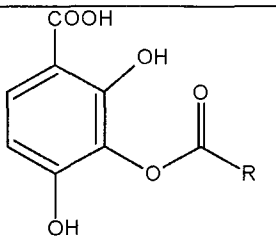
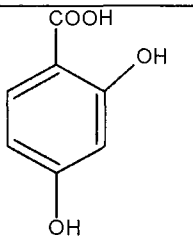
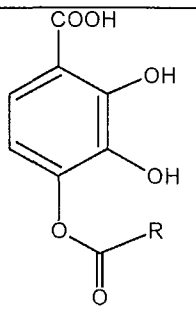
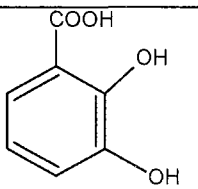
Molécules de départ	Molécules hydrophobes possibles	Modèles de chélation
 Acide 2,3,4-trihydroxybenzoïque		 Acide 3,4-dihydroxybenzoïque
		 Acide 2,4-dihydroxybenzoïque
		 Acide 2,3-dihydroxybenzoïque

Tableau 23 : Molécules hydrophobes possibles à partir de l'acide 2,3,4-trihydroxybenzoïque et modèle de complexation correspondant.

Si on rend hydrophobe, l'acide 2,3,4-trihydroxybenzoïque par estérification d'une fonction OH, le produit possèdera le motif de complexation de type acide 3,4-dihydroxybenzoïque, acide 2,4-dihydroxybenzoïque ou acide 2,3-dihydroxybenzoïque. Il faut néammoins préciser que la régiosélectivité de l'estérification n'est sans doute pas évidente à obtenir.

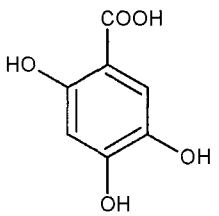
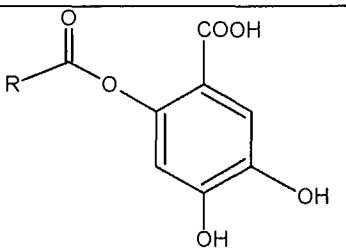
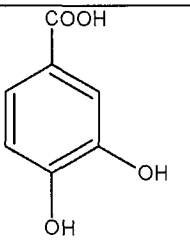
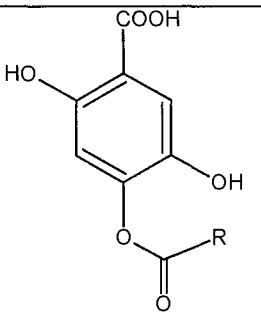
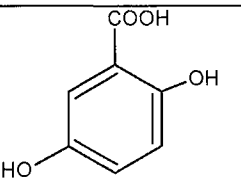
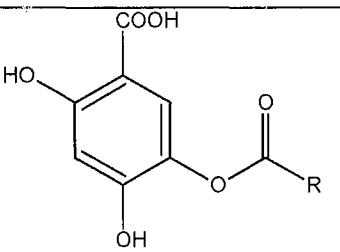
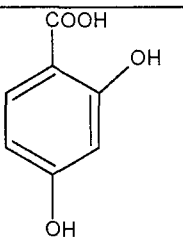
Molécules de départ	Molécules rendues hydrophobes	Modèles de chélation
 Acide 3,4,6-trihydroxybenzoïque		 Acide 3,4-dihydroxybenzoïque
		 Acide 2,5-dihydroxybenzoïque
		 Acide 2,4-dihydroxybenzoïque

Tableau 24 : Molécules hydrophobes possibles à partir de l'acide 3,4,6-trihydroxybenzoïque et modèle de complexation correspondant.

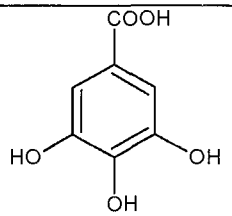
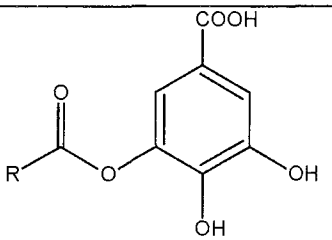
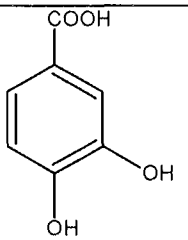
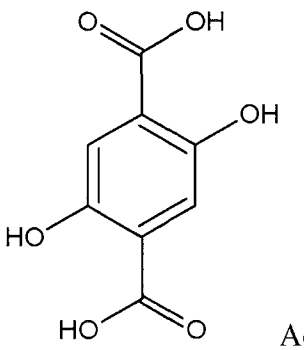
Molécules de départ	Molécules rendues hydrophobes	Modèles de chélation
 Acide 3,4,5 trihydroxybenzoïque		 Acide 3,4-dihydroxybenzoïque

Tableau 25 : Molécules hydrophobes possibles à partir de l'acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque et modèle de complexation correspondant.

Pour l'acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque, afin que la complexation type catéchol soit possible, il ne faudrait pas estérifier la fonction hydroxyle en position 4.

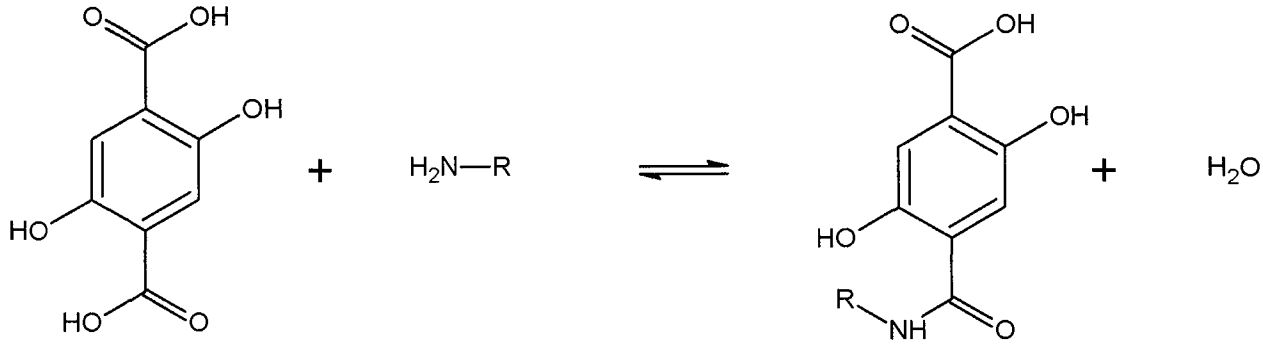
L'acide 2,5 téréphthalique portant deux fonctions carboxyliques et deux fonctions hydroxyles en position ortho des deux fonctions carboxyliques, l'estérification d'une des deux fonctions carboxylates conduirait à un extractant possèdant un motif de type acide 2,5-dihydroxybenzoïque.



Acide 2,5-téréphthalique

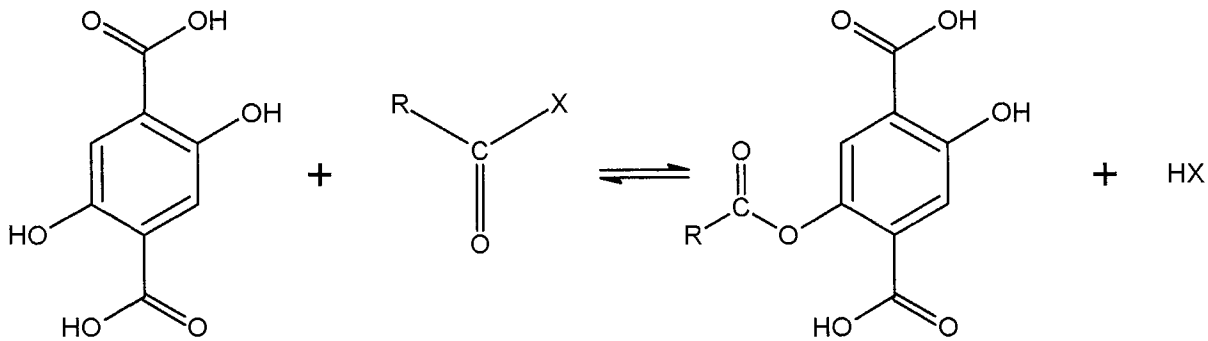
Afin de rendre la molécule hydrophobe, on peut envisager :

- soit de faire réagir une des deux fonctions carboxylique sur une amine grasse afin de former un amide:

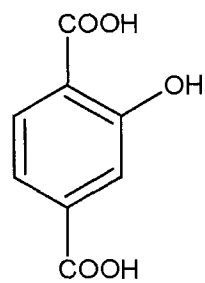


Le motif de complexation obtenu serait alors de type acide 2,5-dihydroxybenzoïque.

- soit estérifier à l'aide d'un acide gras une fonction hydroxyle :

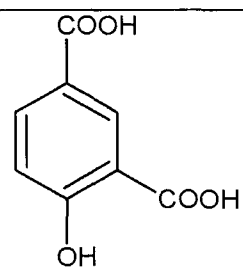
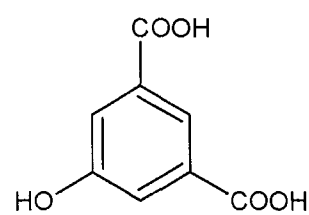
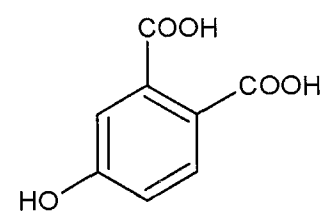


Le motif de complexation est de type acide 4-hydroxytéréphthalique, or celui-ci n'est pas commercial. Il ne sera pas possible d'étudier ce motif de complexation.



Acide 4-hydroxytéréphthalique

Les seuls acides commerciaux portant deux fonctions carboxyliques et une fonction hydroxyle sont :

		
Acide 4-hydroxyisophthalique	Acide 5-hydroxyisophthalique	Acide 4-hydroxyphthalique

Avant d'envisager la synthèse (complexe) des molécules hydrophobes évoquées plus haut, il est nécessaire d'étudier les propriétés de complexation des différents acides dihydroxybenzoïques qui représentent les motifs de complexation correspondants.

Dans un premier temps, nous allons nous appuyer sur une étude antérieure de la complexation des acides dihydroxybenzoïques en présence de cuivre(II) afin de déterminer le ligand le plus efficace en terme de complexation et qui serait de plus capable de former un complexe où les trois fonctions ionisables soient déprotonées. En supposant que le mode de complexation soit le même avec les lanthanides (III) (à vérifier ultérieurement), il serait ainsi possible de former un complexe neutre.

Dans la deuxième partie, nous allons étudier la complexation en présence de lanthanides mais pour un nombre restreint de complexants choisis à partir de la première partie.

3.2.2. Etude bibliographique de la complexation des acides dihydroxybenzoïques avec le cuivre (II)

Lors de travaux réalisés lors de notre DEA [101], nous avons étudié la complexation des différents acides dihydroxybenzoïques possibles avec les cations suivants : calcium(II), cuivre(II), nickel(II), zinc(II), aluminium(III). L'étude avec le cuivre(II) a pu être réalisée avec tous les ligands.

Les pK et les constantes de formation des complexes avec le cuivre(II), déterminés par potentiométrie, sont répertoriés dans les tableaux ci-dessous (Tableau 26, Tableau 27, Tableau 28).

a) Acides dihydroxybenzoïques dérivés de l'acide salicylique :

Pour les différents ligands nous avons déterminé deux acidités ; le ligand non ionisé sera donc nommé LH_2.

Acide salicylique LH_2	2,4-DHBA LH_2	2,5-DHBA LH_2	2,6-DHBA LH
$pK_{(COOH)} = 2,78$ $pK_{(OH)} = 13,42$	$pK_{(COOH)} = 3,12$ $pK_{(OH)} = 8,74$	$pK_{(COOH)} = 2,78$ $pK_{(OH)} = 10,19$	$pK_{(COOH)} = 1,26$
$ML = 10,57$ $MLH_{-1} = 2,81$	$ML = 5,96$ $MLH_{-2} = -12,73$ $ML_2 = 8,84$ $ML_2H_{-1} = -0,38$	$ML = 7,05$ $ML_2 = 11,46$ $ML_2H_{-1} = 0,83$ $ML_2H_{-2} = -10,34$	$MLH_{-1} = -2,801$ $ML_2H_{-2} = -7,89$ $M_2LH_{-3} = -13,36$

Tableau 26 : pK et constantes de formation des complexes (logβ) pour des mélanges cuivre(II) - acide salicylique et ses dérivés.

b) Acide dihydroxybenzoïque possédant à la fois le motif salicylique et le motif catéchol :

2,3-DHBA LH_2
$pK_{(COOH)} = 2,75$ $pK_{(OH)} = 10,03$
$M_2L_2H_{-1} = 13,21$ $M_2L_2H_{-2} = 7,31$ $M_2L_2H_{-3} = -3,16$ $M_3L_2H_{-3} = 6,17$

Tableau 27 : pK et constantes de formation des complexes (logβ) pour un mélange cuivre(II) - acide 2,3-dihydroxybenzoïque.

c) Acide dihydroxybenzoïque dérivé du catéchol :

3,4-DHBA LH_2	Catéchol LH_2
$pK_{(COOH)} = 4,38$ $pK_{(OH)} = 8,76$	$pK_{(OH)} = 9,24$ $pK_{(OH)} = 12,82$
$MLH = 11,15$ $ML = 6,41$ $MLH_{-1} = 1,41$ $ML_2H_{-2} = -0,62$ $ML_2H_{-3} = -12,29$	$MLH = 18,21$ $ML = 13,67$ $ML_2 = 24,35$ $ML_2H_{-1} = 12,79$

Tableau 28 : pK et constantes de formation des complexes (logβ) pour des mélanges cuivre(II) - catéchol, acide 3,4-dihydroxybenzoïque.

Une étude détaillée relative à la complexation des acides dihydroxybenzoïques en présence de cuivre (II) figure dans l'Annexe 15.

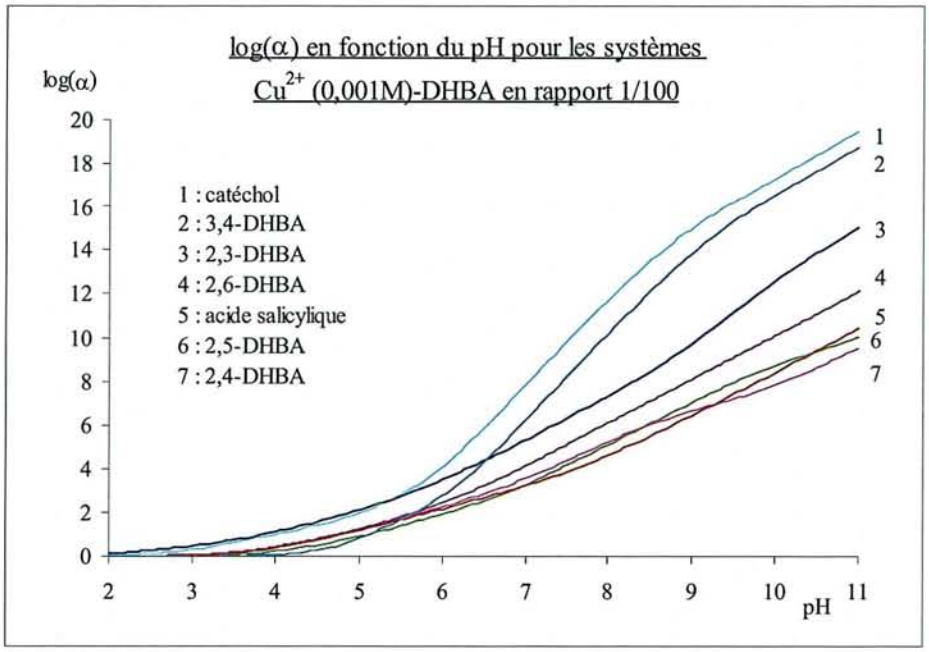
Le but de cette étude est de noter les ligands où les complexes impliquant la déprotonation des trois fonctions ionisables où le ligand serait chargé trois fois négativement et qui pourrait former un complexe neutre en présence de cation trivalent tel que les lanthanides en suppposant que le mode de complexation reste le même.

Nous allons également comparer le pouvoir de complexation des différents acides dihydroxybenzoïques.

Seuls les complexants possédant le motif catéchol (acide 2,3-dihydroxybenzoïque et acide 3,4-dihydroxybenzoïque) sont capables de former des complexes où toutes les fonctions ionisables sont déprotonées (sous forme de dimère dans le cas de l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque).

Afin de comparer la force complexante des différents acides dihydroxybenzoïques, nous avons tracé log (α) en fonction du pH, log (α) est d'autant plus élevé que le complexant est efficace.

$$\log(\alpha) = \log\left(\frac{[M]_{total}}{[M]_{libre}}\right)$$



Nous avons tracé pour les différents acides dihydroxybenzoïques log(α) en fonction du pH où on peut noter qu'à partir de pH 6,5, l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque est le meilleur complexant suivi de l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque, ce qui prouve que la complexation type catéchol est plus efficace que la complexation type salicylique.

On peut noter néanmoins que la complexation pour des pH inférieurs à 5 n'est pas très efficace sauf pour le catéchol et l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque.

Dans cette étude, nous avons montré que la complexation type catécholate est la plus efficace. Ainsi, l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque (LH_2) s'est présenté comme étant un des meilleurs complexants et de plus il est capable de former un complexe monomérique avec les trois fonctions déprotonnées (MLH_{-1}). L'étude expérimentale en présence de lanthanides préviligiera l'étude de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque.

3.2.3. Etude expérimentale potentiométrique des molécules possédant le motif catéchol. Complexation de l'ion Pr^{3+}.

3.2.3.1. Acide 3,4 – dihydroxybenzoïque et dérivés

Nous disposons de deux fonctions hydroxyles en ortho l'une de l'autre et d'une fonction carboxylique potentiellements ionisables rendant possible la formation d'un complexe neutre en présence de lanthanides trivalents.

3.2.3.1.1. Acide 3,4-dihydroxybenzoïque ou acide protocatechuïque

Nous avons déterminé les pK suivants : $pK_{COOH} = 4,382$ et $pK_{OH} = 8,764$.
Les résultats sont très proches des données issues de la littérature. ($pK_{COOH} = 4,40$; $pK_{OH} = 8,93$) [174] (Annexe 18). Ayant déterminé deux pK, le ligand sera nommé LH_2.

En présence de praséodyme(III), on observe un précipité à pH 6 qui disparaît à pH 10 en donnant une coloration jaune. Le traitement informatique des courbes de dosage a mis en évidence les complexes suivants :
MLH^{2+} ($\log\beta_{111} = 11,09$) et MLH_{-1} ($\log\beta_{11-1} = -1,73$).

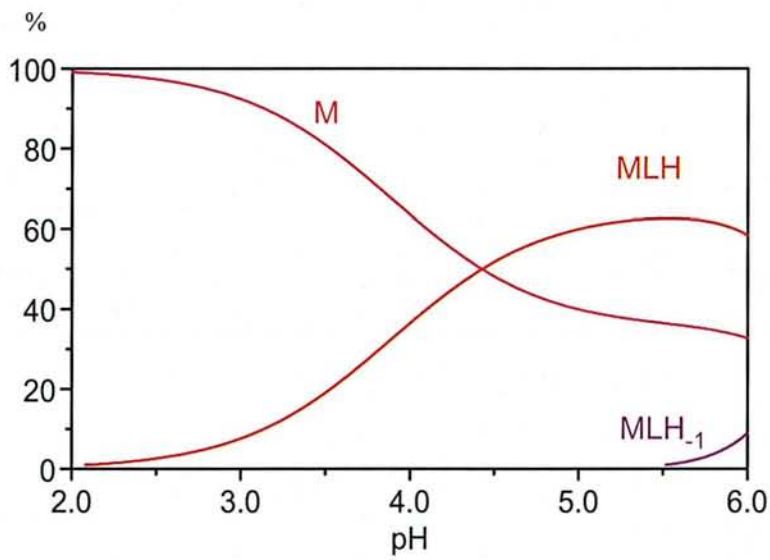


Figure 42 : Courbes de répartition des espèces pour un mélange acide 3,4-dihydroxybenzoïque (0,01 $mol.L^{-1}$) - praséodyme (0,002 $mol.L^{-1}$) pour un rapport métal sur ligand égal à 1/5

MLH^{2+} correspond à la complexation par la fonction carboxylate où les deux fonctions hydroxyles demeurent protonées. Ce type de complexe n'a pas été observé dans la littérature. MLH_{-1} correspond à la complexation par la pince catéchol où les deux fonctions hydroxyles sont déprotonées afin d'assurer la complexation. Le complexe ainsi formé est neutre.

L'étude bibliographique relative à la complexation de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque en présence de lanthanides trivalents figure dans l'Annexe 21. L'espèce MLH_{-1} a déjà été observée dans la littérature, mais les auteurs avaient déterminé trois pK ; le ligand est donc

nommé dans leur cas LH_3. Le complexe correspondant est appelé ML avec une constante de complexation égale à 10,18. Pour pouvoir comparer avec nos données expérimentales, il faut retrancher à la valeur théorique issue de la littérature la valeur du troisième pK, la valeur correspondante de la constante de formation du complexe est donc de $-2,07$[163]. Cette valeur théorique est donc très proche de notre valeur expérimentale de -1,73.

L'apparition du précipité coincide avec la présence de MLH_{-1} (Figure 42), ensuite le précipité disparaît. Le précipité ne disparaitraît pas si le précipité correspondait à l'hydroxyde de praséodyme. La disparition du précipité peut correspondre à la formation du complexe MLH_{-2} que nous n'avons pas pu mettre en évidence. En effet, nous n'avons considéré que les points de mesure de pH 2 à pH 6.

L'exploitation des points de mesure de pH 10 jusqu'à la fin du dosage, c'est à dire jusque pH 11,3, n'a pas permis de mettre en évidence l'espèce en présence dans ce domaine de pH.

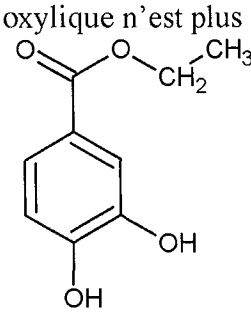
Il est important de noter qu'il se forme un complexe neutre et que l'on pourrait envisager la synthèse d'extractants à partir d'acides trihydroxybenzoïques.

Il faut également noter qu'il ne se forme pas de complexe chargé une fois négativement. Si on rend la molécule hydrophobe par amidification de la fonction carboxylate (cette fonction ne pourra plus intervenir dans la complexation, bien entendu), il ne formera pas de complexe neutre. On ne peut donc pas considérer la synthèse d'extractants à partir d'acide dihydroxybenzoïque, sauf si on envisageait l'alkylation de la molécule.

Nous allons confirmer cette remarque en étudiant la complexation par une molécule commerciale le 3,4-dihydroxybenzoate d'éthyle où la fonction carboxylate a été inactivée pour la complexation par estérification.

3.2.3.1.2. 3,4 – dihydroxybenzoate d'éthyle

La complexation par la fonction carboxylique n'est plus possible.



* Détermination des pK

Nous avons déterminé les pK suivants : pK_{OH} = 7,93 et 12,31 ; la molécule possédant deux acidités, elle sera nommée LH_2. Harada [102] a déterminé par spectrophotométrie à 25°C pour une force ionique de 0,1 $mol.L^{-1}$ (le sel de fond utilisé n'est pas spécifié) les pK des deux fonctions hydroxyles qui sont de 8,08 et 11,35. On observe donc que la valeur du premier pK est assez proche de celle de la littérature tandis que le pK le plus basique s'en éloigne. En effet, il est difficile de déterminer avec exactitude un pK aussi élevé sachant que l'on ne considère que les points de mesures en dessous de pH 11,3.

* Détermination des constantes de formation des complexes :

On observe un précipité à partir de pH 6 et une mousse apparaît. On a déterminé le complexe ML^+ (avec $\log\beta_{110} = 9,89$).

La complexation est sans doute assurée par la fonction catéchol. La molécule ainsi complexée est rendue hydrophobe d'où l'apparition de la mousse et du précipité car elle ne possède plus de fonction hydrophile libre pour permettre une solubilité suffisante.

Seule la complexation en présence de cuivre(II) et de nickel(II) est connue où un complexe ML avec les constantes de formation respectives égales à 12,86 et à 8,05 a été mis en évidence[103].

Le complexe n'étant pas neutre, on ne pourra pas extraire les lanthanides en phase organique avec ce seul type de complexant. Nous aurions espéré trouver un complexe neutre de type ML_2H qui aurait été neutre donc extractible.

Nous allons donc rechercher un complexant avec une fonction hydroxyle moins acide où la complexation serait assurée par deux fonctions catécholates de deux ligands où une des fonctions hydroxyle n'est pas déprotonée et où les deux fonctions carboxylates ayant réagi avec une amine grasse apporterait l'hydrophobie. L'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique semblerait répondre à ces caractéristiques.

3.2.3.2. Acide 3,4 - dihydroxyphénylacétique

Il est aussi appelé acide 3,4-dihydroxyphényléthanoïque, ou homoprotocatéchuïque.

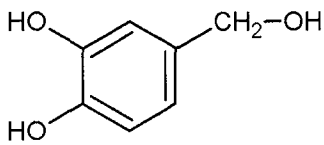
3.2.3.2.1. Stabilité :

En milieu aqueux neutre, le ligand n'est pas stable ; une coloration rouge irréversible apparaît.

Deux réactions peuvent expliquer la formation de cette coloration :

l'oxydation du groupe phénol en quinone en présence de dioxygène

la décarboxylation oxydative qui fait suite de l'oxydation du groupe catéchol en quinone (ceci n' a été mis en évidence qu'en présence de cuivre(II) et de manganèse (II))[104] et qui donne naissance à l'espèce suivante :



4-(hydroxyméthyl) benzène -1,2-diol

Il faut noter que la vitesse de décarboxylation augmente avec le pH. La description complète de cette réaction de décarboxylation figure dans l'Annexe 22.

3.2.3.2.2. *Etude expérimentale par potentiométrie :*

L'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique n'est pas stable en milieu basique, il doit dans un premier temps s'oxyder en quinone, dans un deuxième temps, il est possible qu'il se décarboxyle. En effet, si on laisse l'acide phénylacétique à un pH supérieur à 7, une coloration rouge virant au noir apparaît qui peut être caractéristique de la quinone ou du 4-(hydroxymethyl) benzène -1,2-diol.

L'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique n'étant pas stable, le dosage doit être réalisé rapidement. Dans ces conditions, nous avons déterminé les pK suivants : $pK_{COOH} = 4,17$; $pK_{OH} = 9,45$; $pK_{OH} = 12,28$. Le ligand possédant trois acidités mesurables est nommé LH_3. Les valeurs des constantes d'acidité déterminées expérimentalement sont très proches des valeurs de la littérature [174] ($pK_{COOH} = 4,22$; $pK_{OH} = 9,58$; $pK_{OH} = 12,15$).

En présence de praséodyme(III), selon que l'on réalise un dosage rapide ou lent on n'observe pas les mêmes colorations. Lors d'un dosage rapide apparaît un précipité blanc (pH 7) qui disparaît à pH 10. Lors d'un dosage lent, un précipité blanc (pH 7) apparaît puis une coloration verte (pH 9) qui vire vers un rouge foncé virant vers le noir (le ligand s'oxyde).

Nous n'avons considéré que les dosages rapides où il n'apparaît pas de coloration et où nous avons considéré les points de mesures de pH 2 à pH 6,5.

Dans ces conditions, nous avons ainsi déterminé les complexes suivants :

MLH_2^{2+} ($\log\beta_{112}$= 24,21) complexation de type carboxylate

ML ($\log\beta_{110}$= 10,90) complexation de type catéchol.

Le complexe ML est neutre. Nous n'avons pas mis en évidence de complexes de type MLH_{-1}^{-} où une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation aurait été hydrolysée.

Avdeef a également mis en évidence un complexe de type ML avec le fer(III) [105] (Annexe 23).

Dans l'Annexe 23 figure l'étude de la complexation de l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique en présence de fer(III) et de cations divalents.

3.2.3.2.3. *Comparaisons et conclusions :*

Comparons le pouvoir complexant de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque et de l'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique.

Pour comparer les constantes de formation, il faut considérer que la molécule de départ soit totalement protonée car nous n'avons pas déterminé le même nombre d'acidités pour les deux ligands à comparer.

Acide 3,4-dihydroxybenzoïque (LH_2)	Acide 3,4-dihydroxyphenylacétique (LH_3)
$M + LH_2 \rightleftharpoons MLH$	$M + LH_3 \rightleftharpoons MLH_2 + H$
-2,06	-1,69
$M + LH_2 \rightleftharpoons MLH_{-1} + 3H$	$M + LH_3 \rightleftharpoons ML + 3H$
-14,88	-15,00

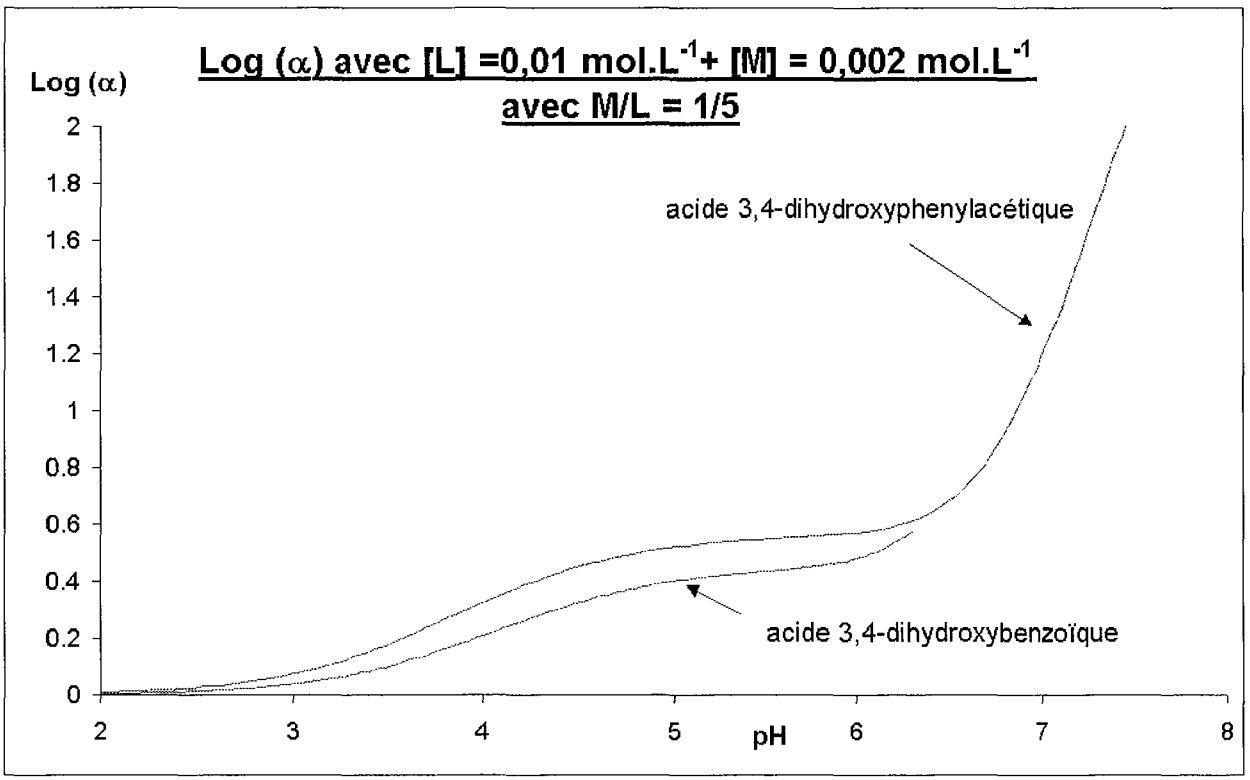
Le complexe de type carboxylate (MLH^{2+} pour l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, MLH_2^{2+} pour l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque) est légèrement plus stable pour l'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique que pour l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque.

Le complexe de type phénolate (où les trois fonctions sont déprotonées : MLH_{-1} pour l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, ML pour l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque) est un peu plus fort pour l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque que pour l'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique.

Etant donné que nous recherchons un complexe neutre, nous nous attacherons davantage au complexe de type phénolate neutre qui est plus stable avec l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque.

Dans la suite, nous allons comparer leur force en traçant log(α) en fonction du pH. Plus le log(α) est important, plus le complexant est efficace.

$$\log(\alpha) = \log\left(\frac{[M]_{total}}{[M]_{libre}}\right)$$



Nous notons que l'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique complexe mieux que l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque. Une étude bibliographique complète relative à la complexation entre l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique et l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque en présence de cuivre(II) figure dans l'Annexe 23. Athavale et Kiss [106][107][108] ont montré que l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque complexait mieux que l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique en présence de cuivre(II) ; l'ordre est donc différent de ce que nous avons déterminé expérimentalement en présence de lanthanides.

3.2.3.3. Conclusion

- Nous avons mis en évidence la possibilité de former des complexes neutres donc extractibles en présence d'acide 3,4-dihydroxybenzoïque et d'acide 3,4-

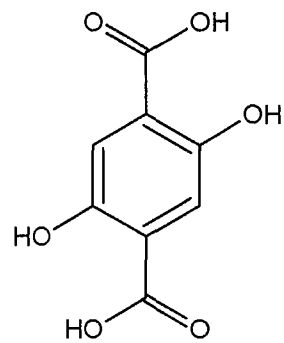
dihydrophenylacétique. On pourrait donc considérer la synthèse de dérivés hydrophobes possédant les motifs de complexation acide 3,4-dihydroxybenzoïque et acide 3,4-dihydrophenylacétique.

- Nous n'avons pas observé de complexes chargés une fois négativement par ligand. Nous n'envisagerons donc pas la synthèse de dérivés hydrophobes à partir des acides dihydroxybenzoïques étant donné que le dérivé obtenu ne serait pas susceptible de former un complexe neutre donc extractible.

Dans la suite, nous allons considérer le complexation d'un dérivé possèdant le motif "acide salicylique" : l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque. Nous allons également étudier la complexation de l'acide 2,5-téréphthalique qui possède en plus du motif acide 2,5-dihydroxybenzoïque une fonction carboxylique qui réagissant sur une amine grasse afin de former un amide permettrait de rendre la molécule hydrophobe dans des vues d'extraction. Quelle que soit la fonction carboxylique réagissant avec l'amine grasse, le composé hydrophobe serait le même étant donné que l'acide 2,5-téréphthalique possède un centre de symétrie ; la difficulté de la synthèse consisterait à ne pas former de diamide ou à séparer le monoamide du diamide.

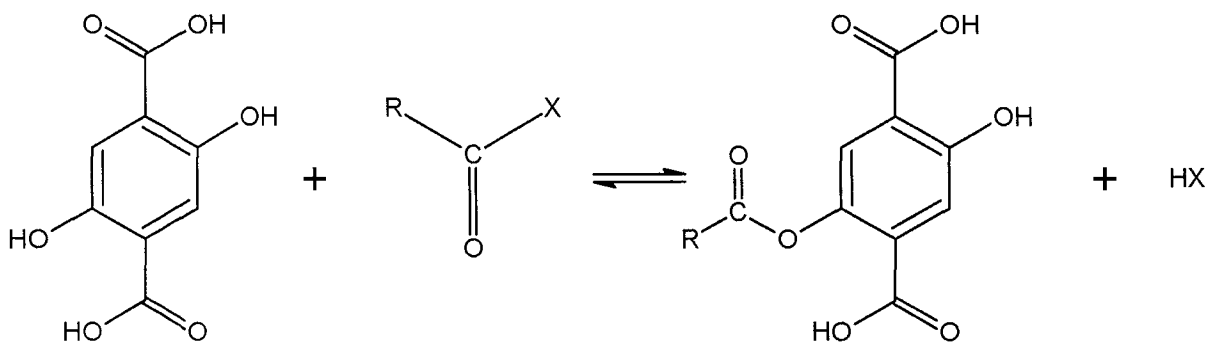
3.2.4. Etude expérimentale potentiométrique de molécules possédant le motif salicylate. Complexation de l'ion Pr^{3+}.

3.2.4.1. Acide 2,5 - téréphthalique



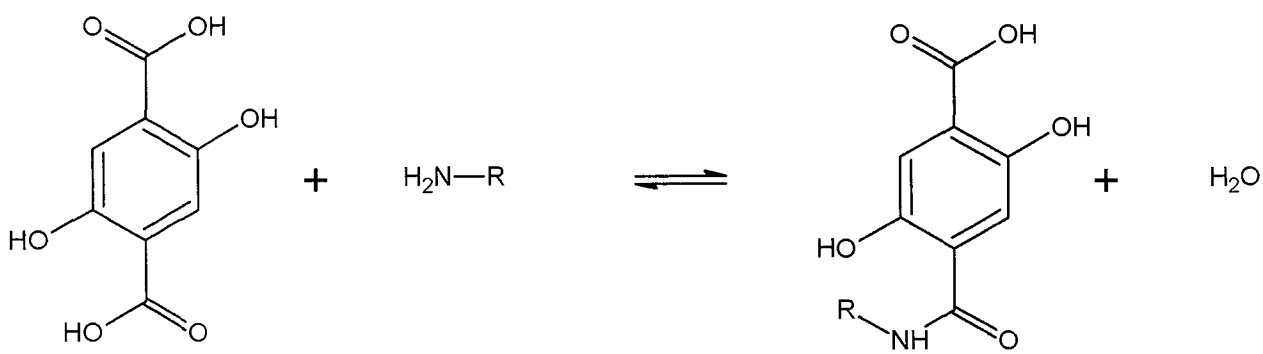
On peut se poser la question s'il serait préférable :

- de former un ester à partir de la fonction hydroxyle,



ou

de former un amide à partir de la fonction carboxylique



Une des fonctions n'étant plus libre pour la complexation, il restera trois fonctions complexantes. Quelle que soit la réaction considérée, il subsistera le motif salicylate.

Les trois fonctions ionisables étant déprotonées la molécule portant trois charges négatives pourra donner un complexe neutre en présence de lanthanides trivalents.
Nous allons donc étudier le mode de complexation de l'acide 2,5-téréphthalique afin d'envisager la préparation de l'extractant le plus efficace.

Etude expérimentale par potentiométrie

La solubilité de l'acide téréphthalique à 25°C est faible (de l'ordre de 10^{-3} mol.L^{-1}).
Nous avons uniquement déterminé les acidités des deux fonctions carboxyliques qui sont :
pK_{COOH} = 2,65 et de 3,08.

Les deux fonctions hydroxyles en ortho des deux fonctions carboxylates ne sont pas acides pour des raisons électrostatiques. En effet, il est défavorable de faire coexister deux charges négatives en α l'une de l'autre.

Lors de l'étude de complexation en présence de praséodyme(III), nous avons observé un précipité à partir de pH 7. Les courbes de dosages montrent que le ligand complexe mais il nous a été impossible de déterminer le ou les complexes en présence. L'acide téréphthalique possédant deux fonctions acides en para l'une de l'autre forme sans doute très facilement des polymères.

Si nous choisissons de fonctionnaliser la fonction carboxylique, la partie complexante sera de type acide 2,5- dihydroxybenzoïque. Nous avons décidé d'étudier l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque comme molécule modèle.

3.2.4.2. Acide 2,5 - dihydroxybenzoïque

Il est appelé aussi acide gentistique.

** Détermination des pK*

Nous avons déterminé les pK suivants : pK_{COOH} = 2,78 et pK_{OH} = 10,19 ; le ligand sera donc nommé LH_2. Les résultats sont assez proches de la littérature [168] (pK_{COOH} = 3,0 ; pK_{OH} = 10,2 ; pK_{OH} = 13,9).

** Détermination des constantes de formation des complexes*

Nous avons observé un précipité autour de pH 7,2 qui coincide avec la précipitation de l'hydroxyde de praséodyme $Pr(OH)_3$. On ne considère donc que les points de mesures de pH 2 à pH 7,2. Dans ces conditions, nous avons déterminé les complexes suivants :

MLH^{2+} ($\log\beta_{111}$= 11,63) Complexation de type carboxylate

ML^{+} ($\log\beta_{110}$= 4,26) Complexation de type salicylate

Dans la littérature (Annexe 20), seul le complexe de type carboxylate a été mis en évidence. Antilla [176] n'ayant déterminé qu'une seule acidité de constante 2,72, le ligand est nommé LH. Un complexe ML^{2+} ($\log\beta_{110}$ = 1,92), où seule la fonction carboxylate coordine (ce qui correspond à notre complexe déterminé expérimentalement MLH^{2+}) a été déterminé. Afin de comparer les données expérimentales et les données issues de la littérature, nous allons soustraire à la valeur expérimentale la constante d'acidité de la fonction hydroxyle. La constante de complexation du complexe correspondant à la complexation par la fonction carboxylate est donc de 1,44 et n'est pas trop éloignée de la valeur issue de la littérature qui est de 1,92.

3.2.4.3. Conclusion

Il nous a été impossible d'expliciter le mode de complexation de l'acide 2,5-téréphthalique. Il doit probablement former des polymères de coordination.

Nous n'avons pas mis en évidence la possibilité de former un complexe neutre en présence d'acide 2,5-dihydroxybenzoïque.

Dans la prochaine partie, nous allons comparer le pouvoir des moléculés étudiées ci-dessus par rapport aux acides aldoniques en C_6 étudiés précédemment afin de choisir le motif de complexation le plus efficace.

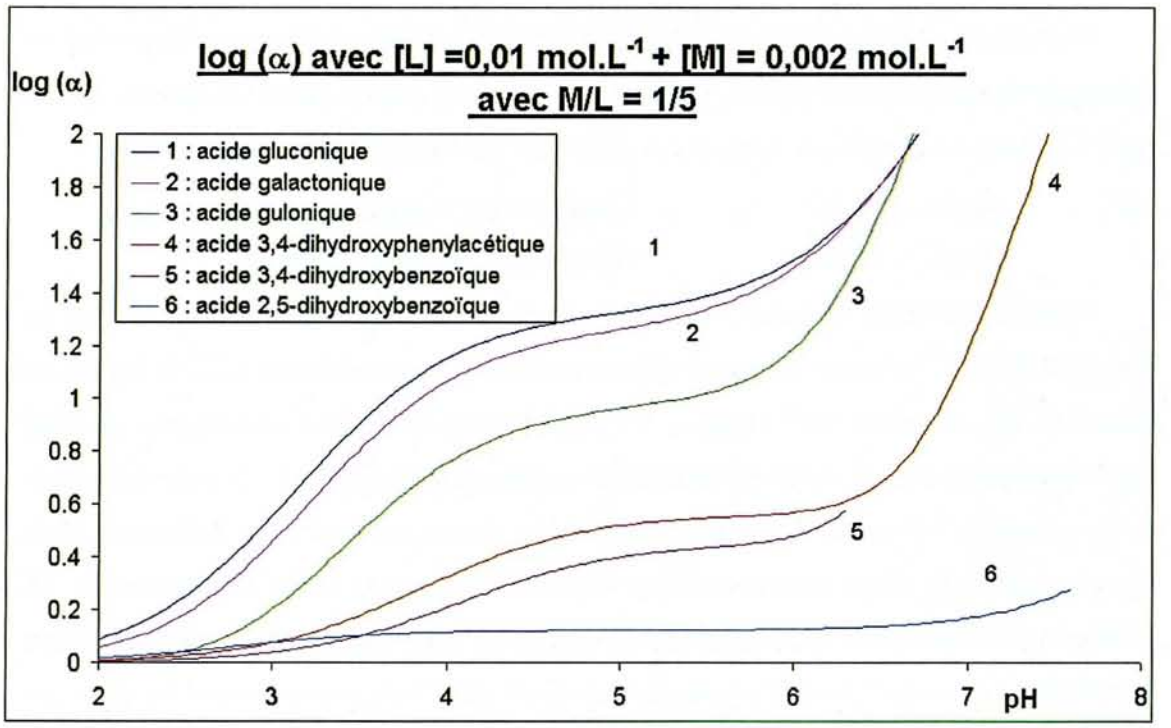
3.2.5. Comparaison du pouvoir complexant, conclusion

Nous avons mis en évidence la possibilité de former des complexes neutres avec les acides 3,4 - dihydroxybenzoïques. Mais est-il un complexant efficace ?

Pour répondre à cette question, nous allons comparer leur pouvoir complexant par rapport à l'acide gluconique en traçant $\log(\alpha)$ en fonction du pH.

$$\log(\alpha) = \log\left(\frac{[M]_{total}}{[M]_{libre}}\right)$$

Il faut noter que plus $\log(\alpha)$ est important, plus le complexant est efficace.



On observe que les ligands possèdant le motif catéchol complexent mieux que les ligands avec le motif salicylate. Il faut aussi noter que l'acide 3,4-dihydrophenylacétique complexe mieux que l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque. Ce résultat s'oppose à ce qui a été observé dans la littérature avec les métaux de transition. (Annexe 23).

On peut noter que les dérivés benzoïques se comportent comme des complexants plutôt décevants en milieu acide si on les compare aux acides aldoniques en C6. **Dans l'industrie nucléaire, les lanthanides et actinides trivalents sont à extraire à partir de solutions acides. Il serait donc inutile et infructueux d'envisager la synthèse (difficile) d'extractants contenants les motifs de complexation étudiés ci-dessus car la complexation avec les lanthanides trivalents n'est pas assez prononcée pour une extraction efficace.**

Dans le prochain chapitre, nous allons donc nous intéresser davantage à la complexation des acides aldoniques en C_6 où nous tenterons de comprendre leur mode de complexation par comparaison avec des molécules polyhydroxylés plus courtes donc plus simples à appréhender.

3.3. Etude du modèle de chélation des acides aldoniques en C6 à partir de molécules modèles. [100]

3.3.1. Description des molécules commerciales étudiées

Parmi tous les acides carboxyliques polyhydroxylés étudiés précédemment nous avons montré que ceux qui étaient linéaires (en C6) étaient les plus efficaces notamment en milieu acide. C'est donc sur ces derniers que se concentreront nos efforts pour étudier la complexation des lanthanides trivalents et leur extraction. Il est primordial de comprendre le mode de chélation de ces ligands : si l'ancrage se fait bien par la tête carboxylate, le rôle des différents OH de la chaîne n'est pas évident à déterminer (cf études précédentes). D'où l'idée d'étudier des acides à chaîne plus courte, donc possédant moins de fonctions OH, et d'essayer de préciser leur rôle dans la coordination.

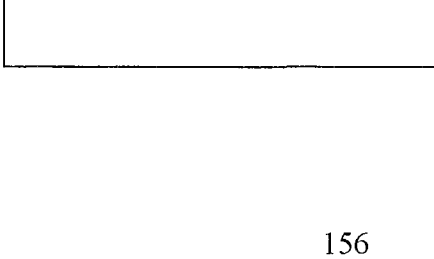
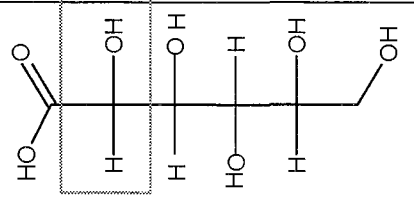
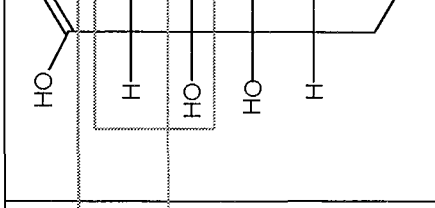
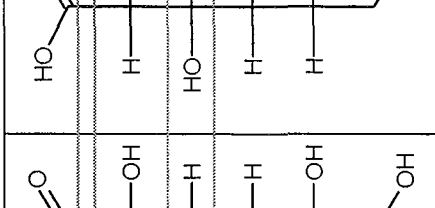
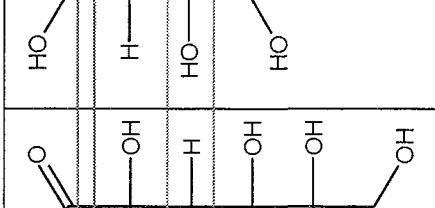
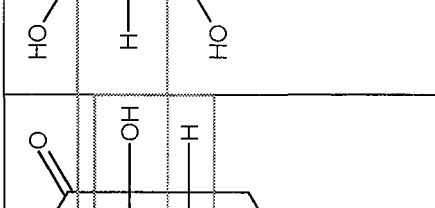
Les molécules modèles commerciales étudiées sont :

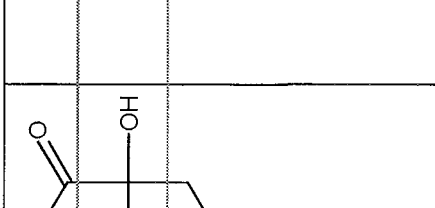
- L'acide L-thréonique (2R, 3S) où les fonctions hydroxyles en position 2 et 3 possèdent la même configuration que l'acide gluconique et l'acide galactonique .

- L'acide D-glycérique avec également un carbone 2R mais le carbone en position 3 ne possède plus de chiralité.

- L'acide 2-hydroxybutanoïque (2R) et l'acide 3-hydroxybutanoïque (3R) qui ne possèdent plus qu'une fonction OH, en α de la fonction carboxylique pour le premier, en β pour le second.

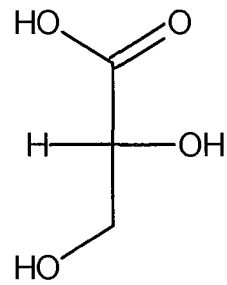
Les structures des molécules modèles étudiées sont représentées dans le tableau ci-dessous:

					
Acide D-gulonique	Acide D-galactonique	Acide D-gluconique	Acide L- thréonique	Acide D- glycérique	Acide 2-hydroxybutanoïque



Acide 3-hydroxybutanoïque

3.3.2. Etude de l'acide D – glycérique



3.3.2.1. Etude potentiométrique : Première approche, recherche du système de complexes

Quel que soit le rapport étudié (L/M = 1 à 10), un précipité blanc apparaît à partir de pH 8 et ne disparaît pas. Le précipité observé à pH 8 correspond probablement à la précipitation de l'hydroxyde de praséodyme.

* Détermination du pK

Nous avons obtenu pK = 3,53. La valeur de la littérature [79] obtenue avec du nitrate de sodium comme sel de fond est quelque peu différente : pK = 3,32. Contrairement au perchlorate de sodium, le nitrate peut posséder des propriétés complexantes. Ayant déterminé un seul pK, la molécule sera nommée LH.

* Détermination des complexes formés avec le Pr^{3+}

Le meilleur système issu de l'analyse des courbes de dosage fournit le résultat suivant :

$\mathbf{M_2L_2}^{4+}$ ($\log\beta_{220}$ = 7,79) ; $\mathbf{M_2L_2H_{-2}}^{2+}$ ($\log\beta_{22-2}$= -6,61) ;

$\mathbf{ML_2}^{+}$ ($\log\beta_{120}$ = 5,11); $\mathbf{ML_2H_{-2}}^{-1}$($\log\beta_{12-2}$ = -10,82)

(On ne fera plus apparaître les charges par la suite, par souci de simplification).

On peut faire apparaître également le complexe ML à la place de M_2L_2 et MLH_{-1} à la place de $M_2L_2H_{-2}$; on obtient donc le système suivant :

$\mathbf{ML}^{2+}$ ($\log\beta_{110}$ = 2,07) ; $\mathbf{MLH_{-1}}^{+}$ ($\log\beta_{11-1}$= -5,04) ;

$\mathbf{ML_2}^{+}$ ($\log\beta_{120}$ = 5,23); $\mathbf{ML_2H_{-2}}^{-1}$ ($\log\beta_{12-2}$ = -10,67).

Il faut noter que la constante de formation de ML_2 est plus de deux fois supérieure à celle de ML, ce qui n'est pas vraisemblable ; nous avonc donc rejeté le système où intervient le complexe ML.

Aucune étude de complexation n'a été réalisée avec des cations trivalents. Seule la complexation entre l'acide glycérique et quelques cations divalents a été considérée. Une étude bibliographique relative à la complexation de l'acide glycérique vis à vis de cations divalents figure dans l'Annexe 24.

Cannon [109] a mis en évidence un complexe ML en présence d'alcalino-terreux (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}). Piljac[110] et Kruhak [111] ont déterminé en plus du complexe ML, le complexe ML_2 en présence de métaux de transition (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}) où la constante de formation de ML_2 est inférieure à 2 fois ML. Dans la littérature, il ne figure pas de références relatives au complexe M_2L_2.

3.3.2.2. Etude par Spectroscopie UV-Visible

* Conditions expérimentales :

Nous avons enregistré les spectres UV-Visible en fonction du pH pour deux rapports métal sur ligand différents (1/1 et 1/2) en maintenant constante la concentration en praséodyme(III). Nous avons tracé sur les Figure 43 et Figure 44 le diagramme de répartition des espèces à partir des constantes de formation des complexes déterminées à partir des dosages potentiométriques.

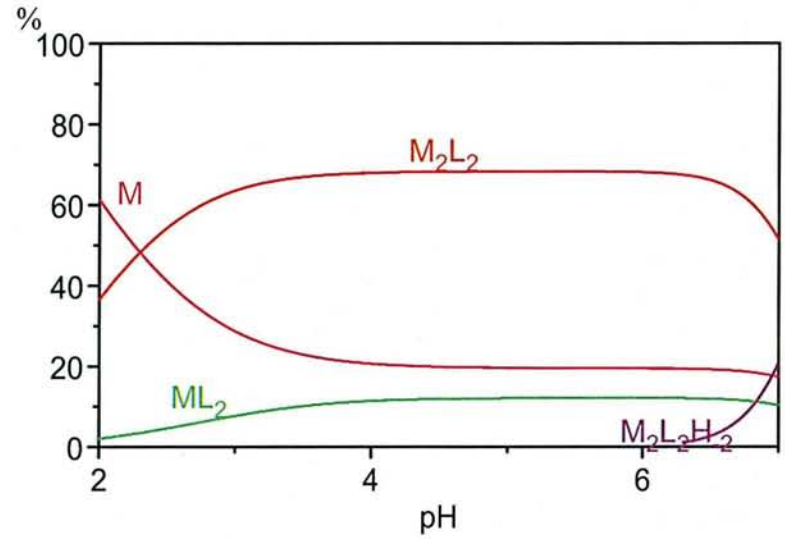


Figure 43 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide D-glycérique (0,03 mol.L^{-1}) - praséodyme(III) (0,03 mol.L^{-1}) donc pour un rapport métal sur ligand égal à 1/1.

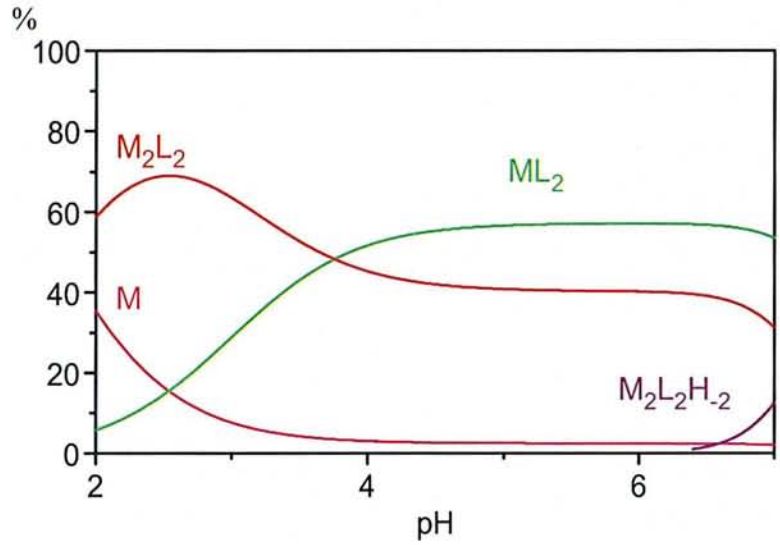


Figure 44 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide D-glycérique (0,06 mol.L^{-1})-praséodyme(III) (0,03 mol.L^{-1}) donc pour un rapport métal sur ligand égal à 1/2.

On voit bien qu'il reste du métal libre à pH 7 ce qui explique la précipitation de l'hydroxyde de praséodyme au delà de cette valeur de pH.

* Comparaison des diagrammes de répartition des espèces

pour les rapports M/L = 1/1 et M/L = 1/2

La Figure 43 et la Figure 44 montrent que le cation est plus fortement complexé en rapport métal sur ligand égal à 1/2 qu'en rapport métal sur ligand de 1/1 à pH fixé.

En rapport M/L = 1/1, M_2L_2 prédomine sur tout le domaine de pH où il atteint son maximum vers pH 3,5. On observera un seul type de complexe en spectroscopie UV - Visible.

En rapport M/L =1/2, M_2L_2 prédomine de pH 2 à pH 3,5. M_2L_2 atteint son maximum à pH 2,5. A partir de pH 3,5, ML_2 prend de l'importance pour atteindre son maximum vers pH 5. On doit observer les deux types de complexe M_2L_2 et ML_2 par spectroscopie UV – Visible.

Les différentes espèces n'apparaissent jamais seules, d'où l'impossibilité de mettre en évidence chaque complexe séparément. On se contentera de suivre l'évolution globale de la complexation.

Les spectres UV-Visible en rapport métal sur ligand égal à 1/1 et à 1/2 pour différents pH sont représentés sur les Figure 45 à Figure 50.

Comparons les spectres pour les rapports 1/1 et 1 /2 :

Pour le rapport métal sur ligand égal à1/1, on observe un léger décalage à partir de pH 3,5 qui correspond au maximum de M_2L_2.

Pour le rapport métal sur ligand égal à 1/2 , on observe un décalage à partir de pH 2,5 (plus tôt que pour le rapport métal sur ligand égal à 1/1) qui coïncide avec le maximum de M_2L_2. A partir de pH 5, un nouveau décalage significatif apparaît qui met en évidence la présence d'un autre complexe (probablement ML_2).

* Conclusion :

Les observations expérimentales ne sont pas en contradiction avec le tracé théorique de la courbe de répartition des espèces en fonction du pH. La spectrophotométrie UV-Visible est en accord avec la formation de deux complexes différents en quantité notable en fonction du pH mais leur structure et stoechiométrie restent à confirmer.

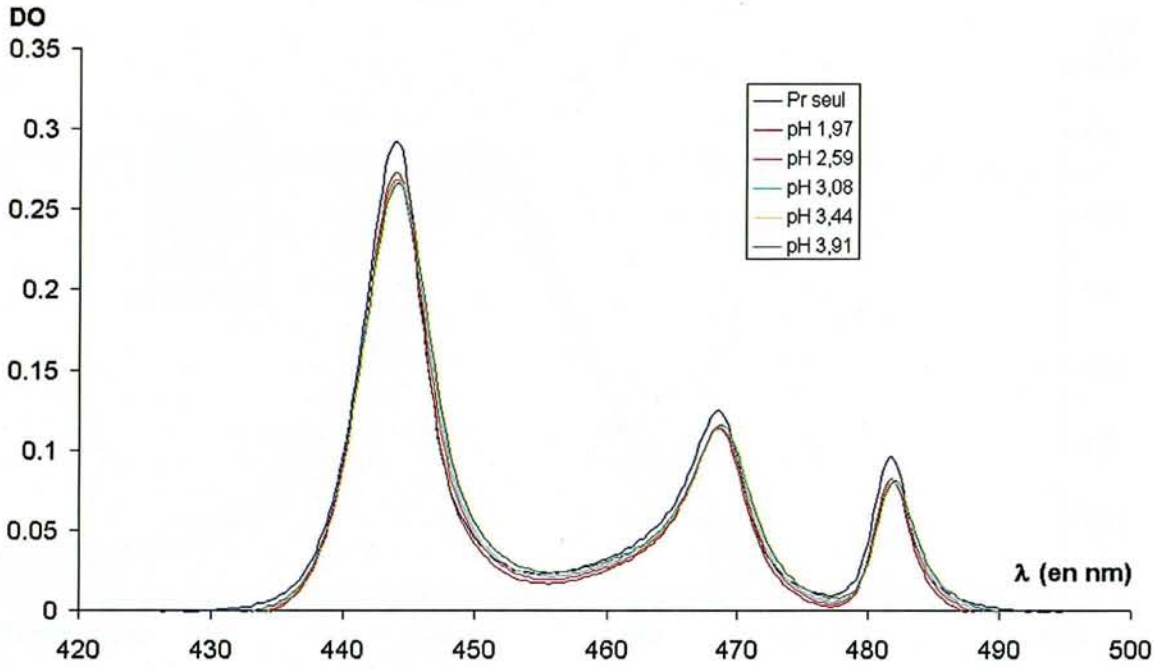


Figure 45 : Spectres UV-Visible de mélanges praséodyme(III) (0,03 mol.L^{-1}) - acide D-glycérique (0,03 mol.L^{-1}) à différents pH.

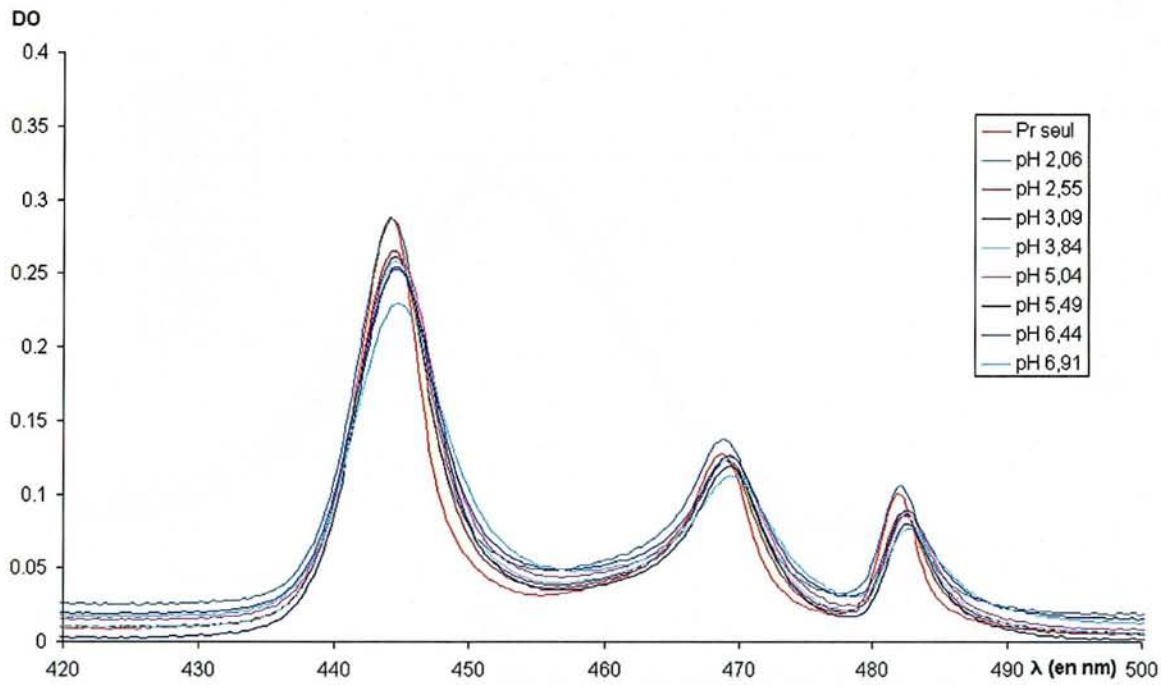


Figure 46 : Spectres UV-Visible de mélanges praséodyme(III) (0,03 mol.L^{-1}) - acide D-glycérique (0,06 mol.L^{-1}) à différents pH.

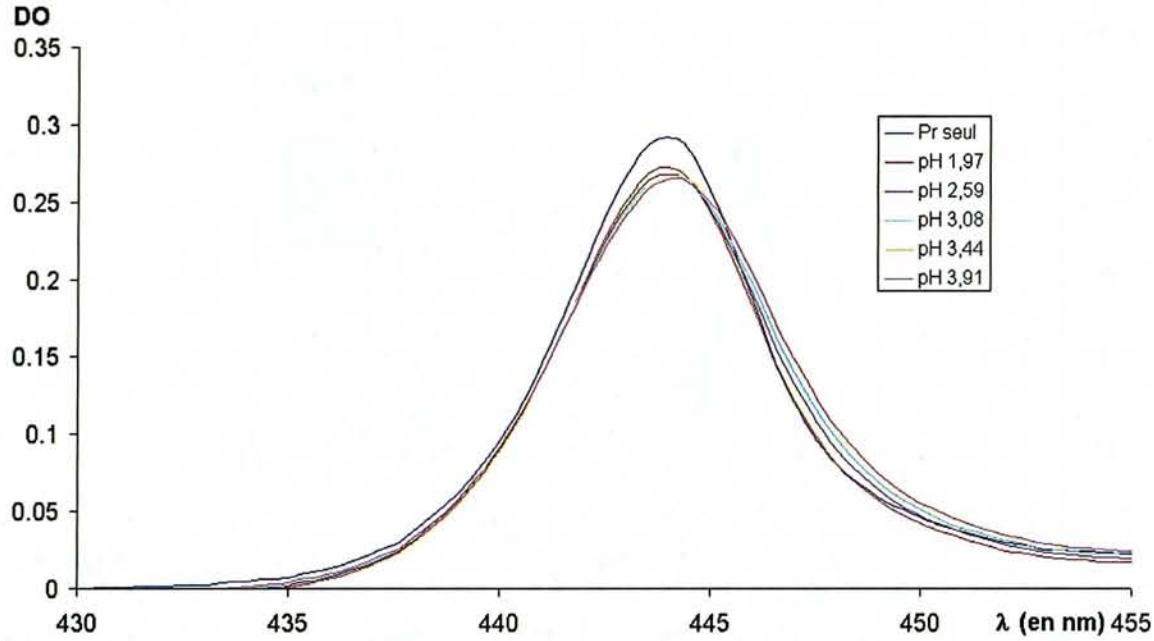


Figure 47 : Spectres UV-Visible de mélanges praséodyme(III) (0,03 mol.L^{-1}) - acide D-glycérique (0,03 mol.L^{-1}) à différents pH.

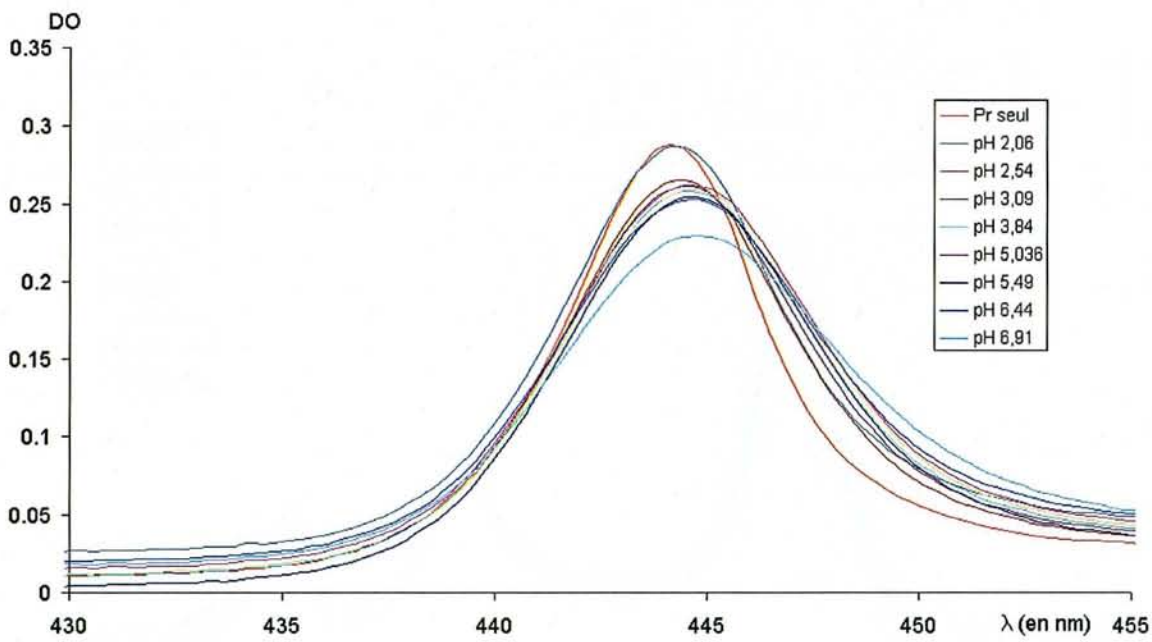


Figure 48 : Spectres UV-Visible de mélanges praséodyme(III) (0,03 mol.L^{-1}) - acide D-glycérique (0,06 mol.L^{-1}) à différents pH.

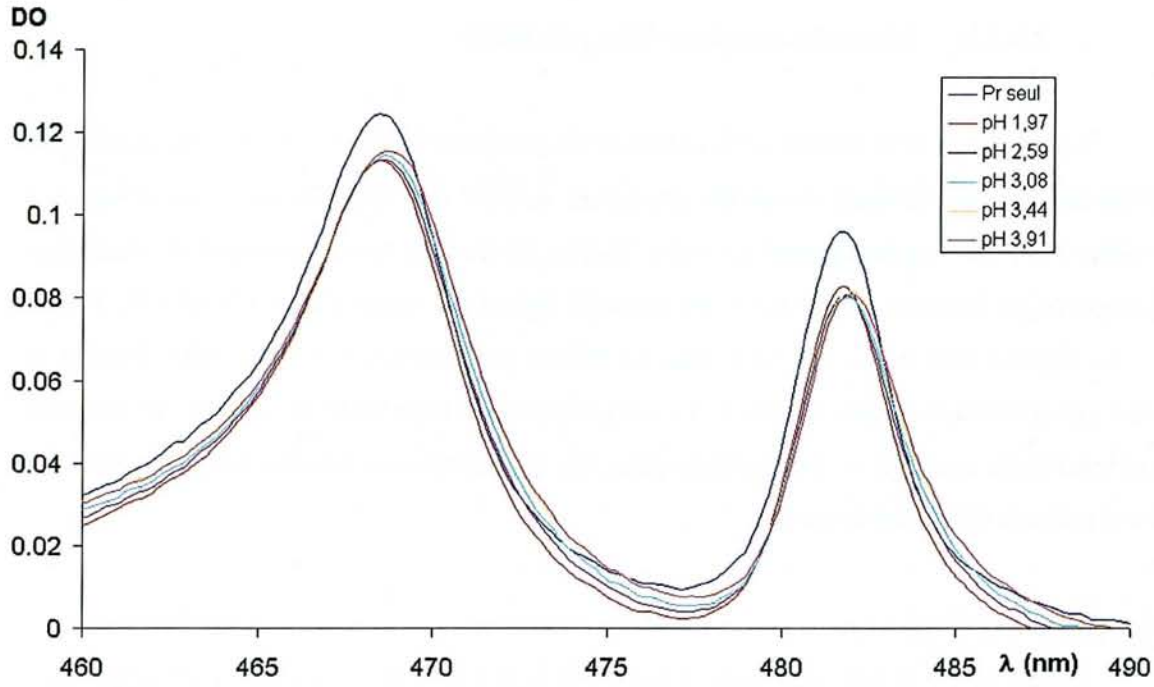


Figure 49 : Spectres UV-Visible de mélanges praséodyme(III) (0,03 mol.L^{-1}) - acide D-glycérique (0,03 mol.L^{-1}) à différents pH.

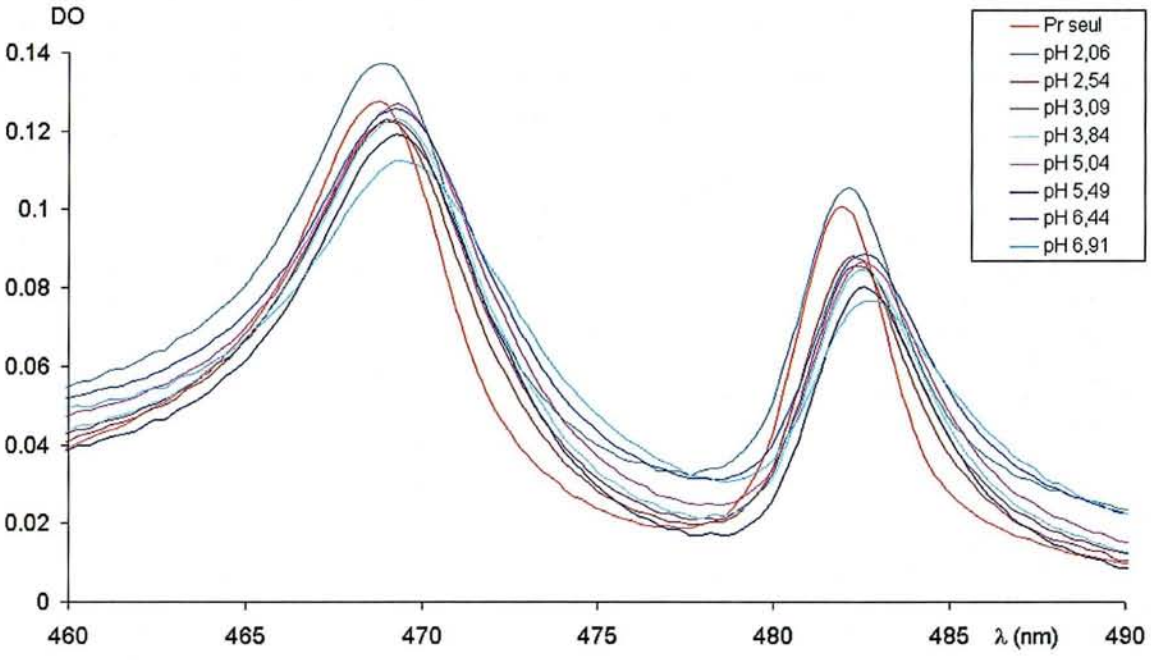


Figure 50 : Spectres UV-Visible de mélanges praséodyme(III) (0,03 mol.L^{-1}) - D-acide glycérique (0,06 mol.L^{-1}) à différents pH.

3.3.2.3. Etude du complexe ML_2 par RMN

Les études seront réalisées en présence de praséodyme (III), cation paramagnétique, provoquant un déplacement et un élargissement notable des spectres qui nous obligera à travailler avec des rapports ligand sur métal élevés. Si on trace les diagrammes de répartition des espèces en fonction du pH pour des rapports ligand sur métal élevés (Figure 51, Figure 52), on observe que M_2L_2 apparaît dans de faibles proportions, alors que ML_2 domine et atteint son maximum à partir de pH 5 . Les diagrammes de répartition des espèces en fonction du pH montrent que l'on ne peut étudier dans ces conditions que l'espèce ML_2. On fixera le pH à 5 pour les différents spectres.

* Conditions expérimentales :

On fait varier le rapport métal sur ligand de 1/10 à 1/40 en fixant la concentration en ligand à 0,01 $mol.L^{-1}$ pour les spectres ^1H en utilisant comme référence le 2,2-diméthyl-2-sila-pentane-5 sulfonate et à 0,2 $mol.L^{-1}$ pour les spectres ^{13}C en utilisant comme référence le dioxane.

RMN ^{1}H

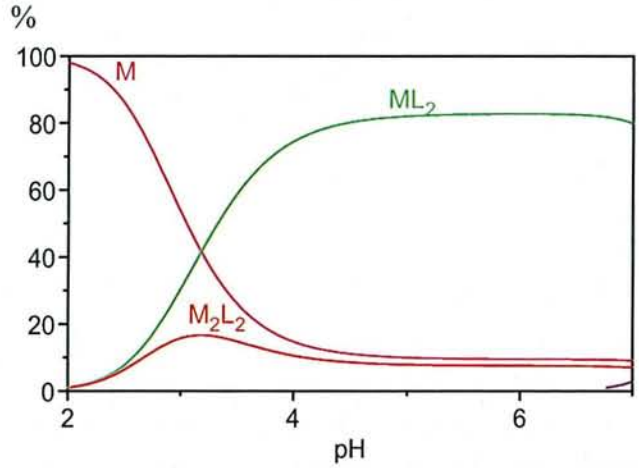


Figure 51 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide D-glycérique (0,01mol.L^{-1})-praséodyme(III) (0,001mol.L^{-1}) donc pour un rapport métal sur ligand égal à 1/10

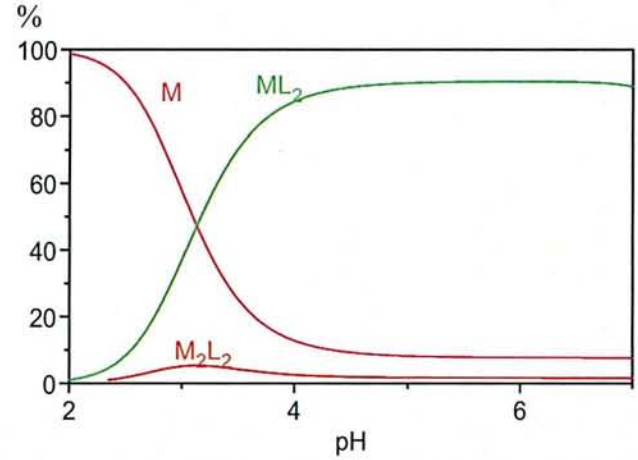
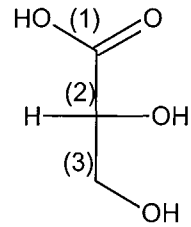


Figure 52 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide D-glycérique (0,01mol.L^{-1})-praséodyme(III) (0,00025 mol.L^{-1}) donc pour un rapport métal sur ligand égal à 1/40

* Résultats

Une étude bibliographique relative à l'attribution des signaux en RMN ^{1}H et ^{13}C figure dans l'Annexe 25. L'attribution ^{1}H et ^{13}C est basée sur les travaux de Van Duin [112].



	H_2	H_3	$H_{3'}$
M/L = 0	4,10	3,91	3,71
M/L = 1/40		4,06	3,87
M/L = 1/20		4,15	3,95
M/L = 1/10			4,07

Tableau 29 : Déplacements chimiques en RMN ^1H (en ppm) pour des mélanges acide D-glycérique (0,01 mol.L^{-1}) - praséodyme(III) pour différents rapports métal sur ligand à pH 5.

Le signal observé lors des mesures en présence de praséodyme(III) représente un signal moyen entre le ligand lié (ligand intervenant dans un complexe) et le ligand seul. Du Tableau 29, on peut calculer la différence de déplacements chimiques entre le signal moyen observé et celui du ligand seul (Tableau 30).

	H_2	H_3	$H_{3'}$
M/L = 1/40		0,15	0,16
M/L = 1/20		0,34	0,24
M/L = 1/10			0,36

Tableau 30 : Différence de déplacements chimiques en RMN ^1H (en ppm) entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié et celui du ligand seul pour des mélanges acide D-glycérique (0,01 mol.L^{-1}) - praséodyme(III) pour différents rapports métal sur ligand (M/L)à pH 5.

* Conclusions

Le massif relatif au proton en position 2 c'est à dire en α de la fonction carbonyle disparaît pour les rapports étudiés car il doit être fortement élargi. Les protons en position 3 et 3' sont beaucoup plus faiblement touchés que le proton en position 2 ; il faut néammoins noter que les protons en position 3 et 3' ne sont pas touchés avec la même intensité.

On observe donc que plus les protons sont éloignés de la fonction carboxylate moins ils sont affectés par la présence du cation paramagnétique ce qui est en accord avec une complexation de type carboxylate.

RMN ^{13}C

	C_1	C_2	C_3
M/L = 0	179,98	74,80	65,41
M/L = 1/40	181,44	75,88	65,71
M/L = 1/20	182,97	76,98	66,03
M/L = 1/10	185,18	78,66	66,46

Tableau 31 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (en ppm) pour des mélanges acide D-glycérique (0,2 mol.L^{-1}) - praséodyme(III) pour différents rapports métal sur ligand à pH 5.

	C_1	C_2	C_3
M/L = 1/40	1,46	1,08	0,30
M/L = 1/20	2,99	2,18	0,63
M/L = 1/10	5,19	3,86	1,06

Tableau 32 : Différence de déplacements chimiques en RMN ^{13}C (en ppm) entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand complexé et celui du ligand seul pour des mélanges acide D-glycérique (0,2 mol.L-1)-praséodyme(III) pour différents rapports métal sur ligand à pH 5.

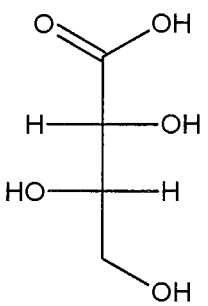
Plus le noyau considéré est proche de la fonction carboxylate, plus il est affecté ce qui est en accord avec une complexation par le groupe carboxylate pour le complexe ML_2.

3.3.2.4. Conclusion

L'étude potentiométrique de l'acide glycérique en présence de praséodyme(III), nous a donné les complexes M_2L_2, $M_2L_2H_{-2}$, ML_2, ML_2H_{-2}. Nous avons observé par spectrophotométrie UV - Visible l'existence de deux complexes (M_2L_2 et ML_2). La RMN ^1H et ^{13}C n'a permis d'étudier que le complexe ML_2 qui coordine par la fonction carboxylate. Nous n'avons pas été capables d'étudier les complexes $M_2L_2H_{-2}$ et ML_2H_{-2} car ceux-ci apparaissent de façon notable en même temps que le précipité correspondant probablement à

l'hydroxyde de praséodyme ($Pr(OH)_3$). Il faut noter également que l'existence des espèces M_2L_2 et $M_2L_2H_{-2}$, à la place de ML et MLH_{-1}, seulement avérées par potentiométrie demanderait à être confirmée par des investigations complémentaires. Leur structure reste incertaine.

3.3.3. Etude de l'acide L - thréonique

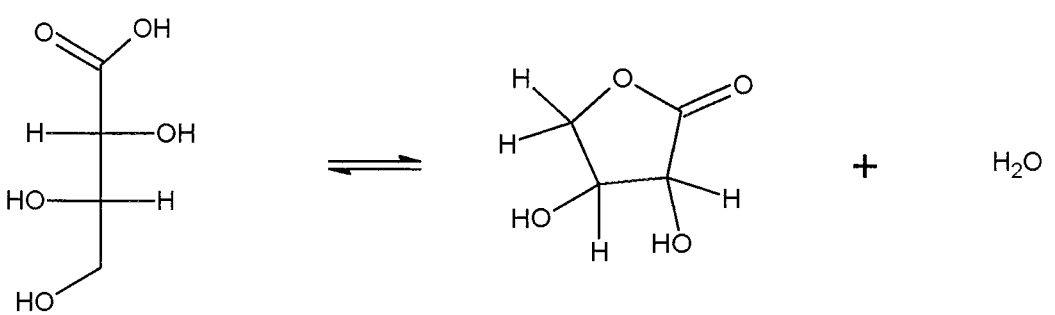


3.3.3.1. Première approche : Etude potentiométrique

* Lactonisation :

Pour ralentir la vitesse de lactonisation, la solution a été conservée en milieu basique. Sachant qu'une solution basique se carbonate facilement, les mesures de potentiométrie ont été réalisées avec des solutions fraîchement préparées. Etant donné que l'on dose par la soude, nous avons ajouté avant le dosage de l'acide perchlorique afin de démarrer les mesures à pH 2.

L'équilibre de lactonisation est le suivant [180] :



Dans l'Annexe 27 figure une étude bibliographique relative au suivi de la lactonisation par RMN ^1H et ^{13}C.

* Détermination du pK

Nous avons déterminé un pK de 3,48 qui est voisin de celui rapporté dans la littérature (3,56) [113].

* Détermination des complexes

On observe un précipité blanc, quel que soit le rapport ligand sur métal, à partir de pH 8. Par l'étude des courbes de dosage du ligand en présence de praséodyme(III) par la soude, nous avons déterminé les complexes suivants :

ML^{2+} ($\log\beta_{110} = 2,76$) ; **MLH_{-1}^{+}** ($\log\beta_{11-1} = -3,97$) ; **MLH_{-2}** ($\log\beta_{11-2} = -11,78$) ;

ML_2^{+} ($\log\beta_{120} = 5,19$).

(Par la suite nous ne ferons plus figurer les charges des complexes).

Une étude bibliographique relative à la complexation de cations divalents figure dans l'Annexe 26. Sun [113] a mis en évidence un complexe ML en présence de cation divalents (Ca^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}) ; en présence de cuivre(II), il a également trouvé un complexe de type MLH_{-1} dont la perte de proton est issue de la déprotonation de la fonction hydroxyle.

L'espèce ML_2 a été mise en évidence uniquement avec le cation cadmium (II).

A partir des constantes de formation des complexes ML et MLH_{-1}, on peut calculer la constante de déprotonation du complexe ML :

$ML \rightleftharpoons MLH_{-1} + H$ qui a pour constante $\log K = -6,73$

La constante d'hydrolyse du praséodyme (III) est définie de la manière suivante :

$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$ est caractérisée par $\log\beta_{10-1} = -7,72$.

La constante d'hydrolyse du praséodyme (III) est plus faible lorsque celui-ci est complexé car sa charge effective baisse. Dans notre cas, la constante de déprotonation de ML (-6,73) est plus importante que la constante d'hydrolyse du praséodyme (III) ce qui implique que la perte de proton n'est pas issue de l'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation mais à la déprotonation d'une fonction hydroxyle du ligand.

En présence de praséodyme(III), nous avons mis en évidence le complexe neutre MLH_{-2}. Connaissant les constantes de formations des complexes MLH_{-1} et MLH_{-2}, on peut également calculer la constante de déprotonation de MLH_{-1} ($MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$) qui est égale à -7,81 dont la valeur n'est que légèrement inférieure à la première constante de déprotonation du praséodyme(III). Sans écarter de manière absolue que la perte de proton puisse être liée à l'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation, il s'agit sans doute de l'ionisation d'une deuxième fonction OH. Il faut noter que l'apparition du précipité coïncide avec l'apparition du complexe MLH_{-2} neutre.

3.3.3.2. Etude par spectroscopie UV - visible

Nous avons enregistré les spectres UV-Visible en fonction du pH pour un rapport métal sur ligand égal à 1/2. Le diagramme des répartition des espèces à partir des constantes de formation des complexes déterminées dans les dosages potentiométriques pour les concentrations en métal et en ligand lors des mesures d'UV-Visible est représenté sur la Figure 53.

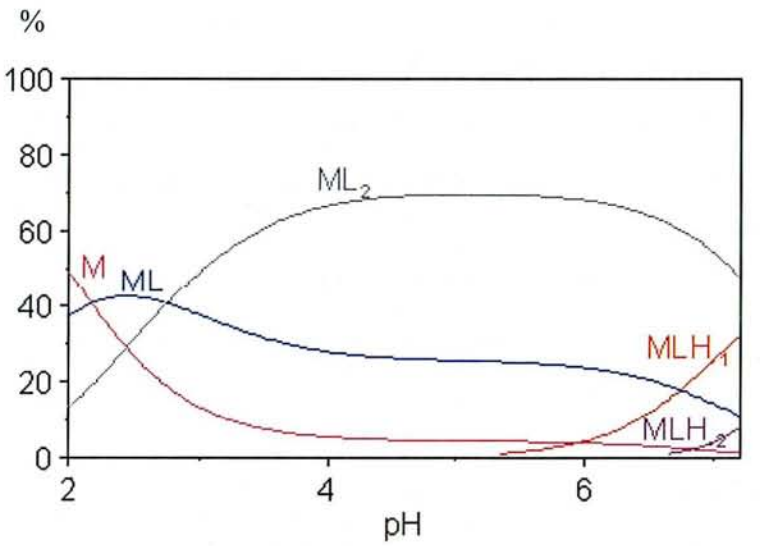


Figure 53 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour un mélange acide L-thréonique (0,06 mol.L-1)-praséodyme(III) (0,03 mol.L-1) donc pour un rapport métal sur ligand égal à 1/2.

* Résultats expérimentaux

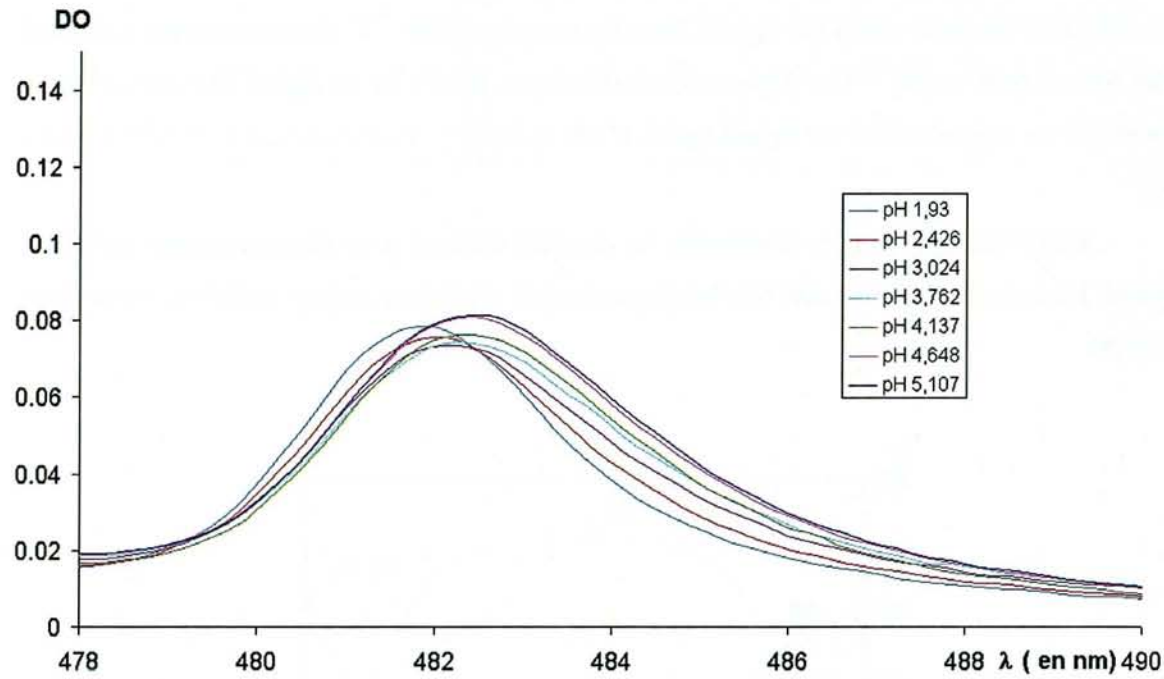


Figure 54 : Spectres UV-Visible de mélanges praséodyme (0,03 mol.L^{-1})-acide L-thréonique (0,06 mol.L^{-1}) à différents pH.

On observe sur les spectres représentés sur la Figure 54 un net décalage à partir de pH 3 qui correspond au maximum d'existence de l'espèce ML_2 (Figure 53).

Les observations expérimentales en spectroscopie UV – Visible ne sont pas en contradiction avec le tracé théorique de la courbe de répartition des espèces en fonction du pH. A partir de pH 3, on observe la formation d'un complexe en quantité notable, mais la structure et la stœchiométrie du complexe restent à confirmer.

3.3.3.3. Etude de la complexation par RMN

Les études seront réalisées en présence de praséodyme (III), cation paramagnétique provoquant un déplacement et un élargissement notable des spectres qui nous obligera à travailler avec des rapports ligand sur métal élevés. Si on trace les diagrammes de répartition des espèces en fonction du pH pour un rapport ligand sur métal égal à 100/1 (Figure 55), on observe que ML apparaît dans de faibles proportions alors que ML_2 domine et atteint son maximum à partir de pH 5. On fixera le pH à 5 pour les différents spectres afin de comprendre le mode de chélation de ML_2. On étudiera également la complexation par RMN à des pH plus élevés: pH 7 où coexistent les complexes ML_2 et MLH_{-1} et à pH 8 où coexistent les complexes MLH_{-1} et MLH_{-2}.

Pour les spectres RMN ^{1}H, la concentration en ligand sera fixée à 0,02 mol.L^{-1} pour les différents rapports métal sur ligand. Pour les spectres RMN ^{13}C la concentration en ligand sera fixée à 0,08 mol.L^{-1}. Les déplacements chimiques RMN ^{1}H du ligand libre et du ligand complexé en rapport métal sur ligand égal à 1/100 et à pH 5 ; 7 et 8 sont notés dans le Tableau 33.

Dans l'Annexe 28 sont répertoriés les résultats obtenus pour d'autres rapport métal sur ligand. Ici nous n'avons rapporté que les déplacements relatifs au rapport métal sur ligand égal à 1/100.

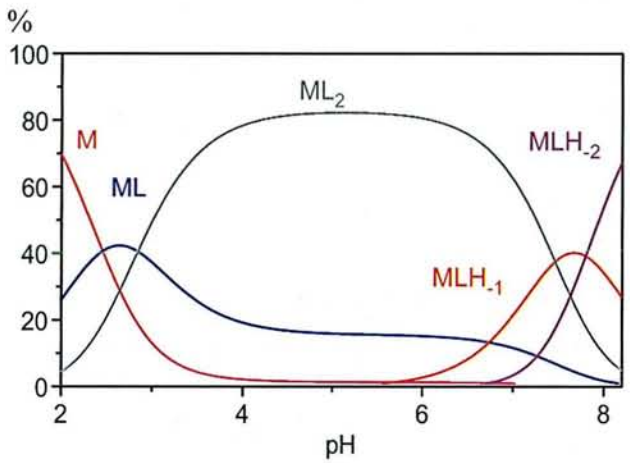
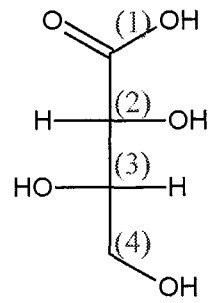


Figure 55: Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide thréonique (0,02 mol.L^{-1})-praséodyme(III) (0,0002 mol.L^{-1}) donc pour un rapport métal sur ligand égal à 1/100

Pour ces concentrations, le métal est totalement complexé à partir de pH 7.



RMN ^{1}H

pH		H_2	H_3	H_4	$H_{4'}$
5	δ_{seul}	3,99	3,93	3,64	3,57
	δ_{obs}	4,15	3,98	3,62	3,49
	δ_{obs}- δ_{seul}	**0,16**	**0,05**	**- 0,02**	**- 0,08**
7	δ_{seul}	3,99	3,91	3,64	3,57
	δ_{obs}	4,08	3,95	3,61	3,54
	δ_{obs}- δ_{seul}	**0,09**	**0,04**	**-0,03**	**-0,03**
8	δ_{seul}	4,02	3,94	3,66	3,57
	δ_{obs}		3,97	3,63	3,56
	δ_{obs}- δ_{seul}		**0,03**	**-0,03**	**-0,01**

Tableau 33 : Déplacements chimiques et différences de déplacement chimique en RMN ^{1}H entre le ligand en présence de cation (δ_{obs}) et le ligand seul (δ_{seul}) pour des mélanges acide thréonique-praséodyme(III) pour un rapport métal sur ligand égal 1/100 à différents pH.

δ_{seul} correspond au déplacement chimique du ligand seul.

δ_{obs} correspond au déplacement chimique observé pour un rapport métal sur ligand égal à 1/100 qui représente un signal moyen entre le ligand lié (ligand intervenant dans un complexe) et le ligand libre.

Remarques :

Une étude bibliographique relative à l'attribution RMN ^{1}H de l'acide thréonique et de sa γ–lactone figure dans l'Annexe 27. Dans cette annexe nous montrons que si la différence de déplacement chimique entre H_2 et H_4 est supérieure à 0,3 ppm nous ne sommes pas en présence de la lactone. De plus, la différence de déplacement chimique entre H_4 et $H_{4'}$ est faible, ce qui confirme que l'acide thréonique ne s'est pas lactonisé.

A pH 5, en valeur absolue, le proton le plus déplacé est H_2 suivi de $H_{4'}$ puis de H_3 puis enfin de H_4. Pour les pH suivants (7 et 8), plus le proton est proche de la fonction carboxylate plus il est affecté indiquant que la complexation est de type carboxylate.

CONCLUSION :

Si on se réfère au diagramme de répartition des espèces en fonction du pH, on observe qu'à pH 5, ML_2 prédomine. Le proton 2 est le plus affecté par la présence de Pr^{3+} mais le proton 4' et plus touché que le proton en position 3. A pH 7 et 8, MLH_{-1} et MLH_{-2} apparaissent. Le proton 3 est plus touché que le proton 4' ce qui peut être dû à une conformation particulière de la molécule dans le complexe.

Il faut également noter que plus le pH augmente, pour un même rapport métal/ligand, plus les massifs sont élargis ce qui doit être caractéristique d'un complexe impliquant la présence d'une fonction hydroxyle déprotonée. A pH 7 et à pH 8, les différences de déplacements étant quasiment identiques qu'à pH 5, on peut donc conclure que la complexation subsiste. De plus, le diagramme de répartition des espèces en fonction du pH (Figure 55) montre qu'à partir de pH 7 le métal est totalement complexé. La précipitation observée en potentiométrie est donc liée à la précipitation d'un complexe neutre(MLH_{-2}) et non à la précipitation de l'hydroxyde de praséodyme (III).

Dans la suite, nous allons présenter les résultats obtenus en RMN ^{13}C pour un rapport métal sur ligand égal à 1/59. Les résultats obtenus pour d'autres rapports figurent dans l'Annexe 29.

RMN ^{13}C

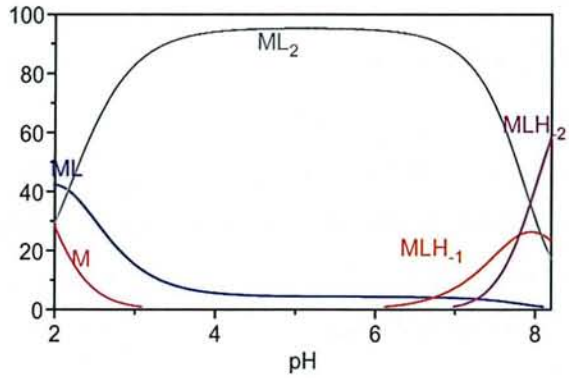


Figure 56 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide L-thréonique (0,08 mol.L^{-1})-praséodyme(III) (0,001356 mol.L^{-1}) donc pour un rapport métal sur ligand égal à 1/59

pH		C_1	C_2	C_3	C_4
5	δ_{seul}	180,12	74,06	73,77	64,16
	δ_{obs}	181,16	74,41	74,13	64,09
	δ_{obs}- δ_{seul}	**1,04**	**0,35**	**0,37**	**-0,13**
7	δ_{seul}	180,16	74,07	73,79	64,19
	δ_{obs}	180,72	74,19	74,10	64,08
	δ_{obs}- δ_{seul}	**0,56**	**0,13**	**0,31**	**-0,10**
8	δ_{seul}	180,16	74,07	73,79	64,18
	δ_{obs}	180,26	74,07	73,87	64,16
	δ_{obs}- δ_{seul}	**0,1**	**0**	**0,08**	**-0,02**

Tableau 34 : Déplacements chimiques et différences de déplacement chimique en RMN ^{13}C entre le ligand en présence de cation (δ_{obs}) et le ligand seul (δ_{seul}) pour des mélanges acide thréonique-praséodyme(III) pour un rapport métal sur ligand égal 1/59 à différents pH.

δ_{seul} correspond au déplacement chimique du ligand seul.

δ_{obs} correspond au déplacement chimique observé pour un rapport métal sur ligand égal à 1/59 qui représente un signal moyen entre le ligand lié (ligand intervenant dans un complexe) et le ligand libre.

Remarques : L'Annexe 27 montre que si la différence de déplacements chimiques entre C_2 et C_4 est d'environ 10 ppm, nous ne sommes pas en présence de lactone.

CONCLUSION :

Pour les trois pH considérés, on observe que le carbone portant la fonction carboxylate est le plus touché suivi du carbone C_3 puis du C_2 puis en enfin du C_4. Le praséodyme(III) semble plus proche spatialement du C_3 que du C_2.

On observe également qu'au fur et à mesure que le pH augmente, les différences de déplacement chimiques s'atténuent et que l'écart de déplacement chimique entre les carbones C_3 et C_2 s'accentuent en faveur du C_3. Il semblerait qu'à partir de pH 7, il se forme un complexe où le OH en C_3 interviendrait, étant donné que le C_3 est plus déplacé que le C_2.

3.3.3.4. Conclusion

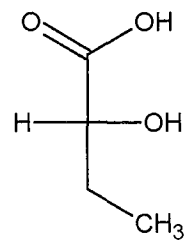
A pH 5, les spectres RMN ^1H et ^{13}C montreraient que dans le complexe ML_2 la complexation se fait par le carboxylate et aucune fonction OH n'intervient de façon prépondérante dans la complexation.

A pH 7 et 8, les déplacements chimiques sont plus faibles mais les spectres s'élargissent ; on observe également que les différents noyaux ne sont pas touchés de la même façon indiquant l'apparition d'une nouvelle espèce avec un mode de chélation différent.

A pH 8, il est probable que le complexe neutre MLH_{-2} précipite, nous observons ainsi le spectre du ligand libre élargi.

Les spectres RMN ^{13}C montreraient que le OH sur le carbone C_3 interviendrait dans les complexes de type MLH_{-1} et MLH_{-2}.

3.3.4. Etude de l'acide 2-hydroxybutanoïque



Une étude bibliographique relative à l'acide 2-hydroxybutanoïque figure dans l'Annexe 30.

3.3.4.1. Etude potentiométrique

* Détermination du pK

Nous avons déterminé expérimentalement le pK à 3,64 qui est proche des valeurs issues de la littérature [114], [109], [115], [116] (Annexe 30).

* Détermination des complexes

Un précipité apparaît à partir de pH 7 quel que soit le rapport M/L. En ne considérant que les points de mesures avant pH 7, nous avons mis en évidence seulement le complexe ML^{2+} ($\log\beta_{110} = 2,56$). Fleisher [117] a également considéré un complexe de type ML ($\log\beta_{110} = 2,58$) dont la constante de formation est proche de la valeur que nous avons déterminé expérimentalement. En plus du complexe ML^{2+}, il avait déterminé les constantes de formation des complexes ML_2^+ et ML_3.

3.3.4.2. Etude RMN

* Conditions expérimentales :

La concentration en ligand est fixée à 0,01 $mol.L^{-1}$ quel que soit le rapport considéré. Connaissant la constante de formation du complexe ML, nous avons tracé le diagramme de répartition des espèces en fonction du pH (Figure 57) pour les concentrations de travail pour les études RMN.

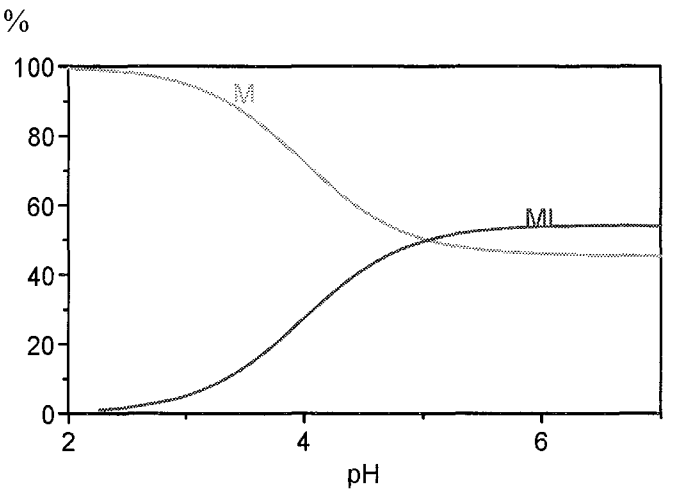
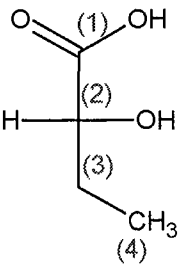


Figure 57 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide 2-hydroxybutanoïque (0,01mol.L^{-1})-praséodyme(III) (0,0005 mol.L^{-1}) donc pour un rapport métal sur ligand égal à 1/20

On remarque que le praséodyme(III) est loin d'être complètement complexé à pH 7 ce qui justifie l'observation d'un précipité à partir de ce pH. Les différents spectres RMN ont été réalisés à pH 7.



	H_2	H_3	H_4
Seul	3,94	1,64	0,84
M/L = 1/30	4,09	1,70	0,87
M/L = 1/20		1,96	1,00

Tableau 35 : Déplacements chimiques en ppm en RMN ^1H pour différents mélange acide 2-hydroxybutanoïque (0,01 $mol.L^{-1}$)-praséodyme(III) pour différents rapports métal sur ligand

	H_2	H_3	H_4
M/L = 1/30	0,15	0,06	0,03
M/L = 1/20		0,32	0,16

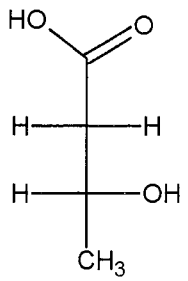
Tableau 36 : Différence de déplacements chimiques entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié et celui du ligand seul.

On observe que plus le proton est proche du carboxylate, plus il est déplacé ce qui est en accord avec une complexation de type carboxylate.

3.3.4.3. Conclusion

En présence d'acide 2-hydroxybutanoïque, nous avons mis en évidence un complexe de type ML dont la complexation est assurée par le carboxylate, la fonction hydroxyle ne se déprotone pas afin d'assurer la complexation.

3.3.5. Etude de l'acide (3R)-hydroxybutanoique



Une étude bibliographique relative à la complexation de l'acide 3-hydroxybutanoïque figure dans l'Annexe 31.

3.3.5.1. Etude potentiométrique

Nous avons déterminé le pK de la fonction carboxylique à 4,34 qui est proche de la littérature [118] [119] [120] [109] [116].

En présence de praséodyme(III), nous avons observé un précipité blanc à partir de pH 7 . En ne considérant que les points de mesure avant pH 7, nous avons mis en évidence le complexe ML^{2+} ($\log\beta_{110}$ = 2,08). Nayak [120] a étudié la complexation des lanthanides par potentiométrie à une force ionique de 0,2 $mol.L^{-1}$ où il a déterminé le complexe ML^{2+} dont la constante de formation est égale 2,75. Si on recalcule la constante pour une force ionique de 0,1 $mol.L^{-1}$; la constante de formation du complexe ML^{2+} est égale à 2,45 qui n'est pas trop éloignée de notre valeur expérimentale (2,08).

Mayer[121] a observé en présence de métaux de transition des complexes de type ML_2^+, ML_3 qui n'ont pas été mis en évidence en présence de lanthanides.

3.3.5.2. Etude RMN

* Conditions expérimentales :

La concentration en ligand a été fixée à 0,01 $mol.L^{-1}$ quel que soit le rapport étudié.

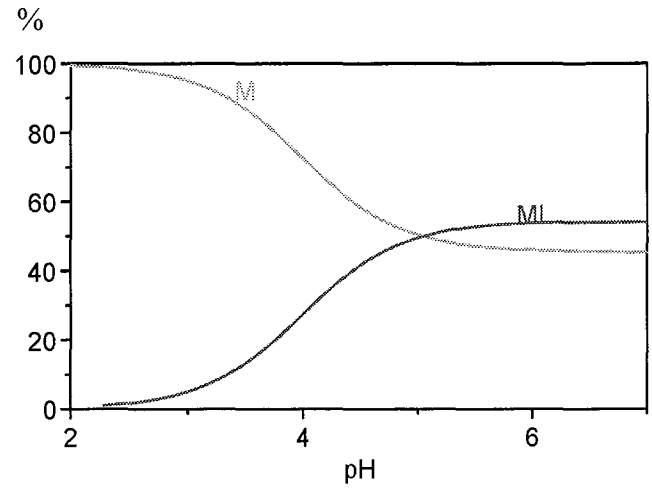


Figure 58 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange acide (3R)-hydroxybutanoïque (0,01mol.L^{-1})-praséodyme(III) (0,0002 mol.L^{-1}) donc pour un rapport métal sur ligand égal à 1/50

On remarque le praséodyme(III) est loin d'être complexé en totalité à pH 7 ce qui justifie l'observation d'un précipité à partir de ce pH. Les différents spectres RMN ont été réalisés à pH 7.

Le proton H_3 étant porté par un carbone relié à une fonction hydroxyle se trouve le plus fortement déblindé.

	H_3	H_2	$H_{2'}$	H_4
M/L = 0	4,09	2,35	2,24	1,14
M/L = 1/50	4,14	2,42	2,32	1,15
M/L = 1/25	4,15	2,43	2,33	1,16

Tableau 37 : Déplacements chimiques en ppm en RMN ^1H pour différents mélange acide (3R)-hydroxybutanoïque (0,01 mol.L^{-1})-praséodyme(III) pour différents rapports métal sur ligand

	H_3	H_2	$H_{2'}$	H_4
M/L = 1/50	0,05	0,07	0,08	0,01
M/L = 1/25	0,06	0,08	0,09	0,02

Tableau 38 : Différence de déplacements chimiques entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié et celui du ligand seul.

On peut noter que plus le proton est éloigné de la fonction carboxylate, moins il est déplacé.

3.3.5.3. Conclusion

En présence d'acide 3-hydroxybutanoïque, nous avons mis en évidence un complexe de type ML dont la complexation est assurée essentiellement par le carboxylate.

Dans la prochaine partie, nous allons comparer la complexation des petits acides (acide L-thréonique, acide D-glycérique, acide 2-hydroxybutanoïque et 3-hydroxybutanoïque) avec les acides aldoniques en C6 (acide D-gulonique, acide D-galactonique et acide D-gluconique) afin de tenter de déterminer le mode de chélation de ces derniers.

3.3.6. Comparaison de la force complexante des acides polyhydroxylés

Les différents résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous :

Acide D-gulonique	Acide D-galactonique	Acide D-gluconique	Acide L- thréonique	Acide D- glycérique	Acide 2-hydroxybutanoïque	Acide 3-hydroxybutanoïque
LH = 3,60	LH = 3,52	LH = 3,47	LH = 3,48	LH = 3,52	LH = 3,64	LH = 4,34
MLH_{-1}= -3,49 MLH_{-2}= -9,40 ML_2= 5,31 MLH_{-3}=-17,16	ML = 2,60 MLH_{-1} = -3,47 MLH_{-2} = -10,19 ML_2= 5,53 ML_2H_{-1} = -0,56	ML = 2,78 MLH_{-1} = -3,34 MLH_{-2} = -10,09 ML_2= 5,57 ML_2H_{-1}= -0,67 ML_2H_{-3}=-19,13	ML = 2,76 MLH_{-1} = -3,97 MLH_{-2} = -11,78 ML_2= 5,19	M_2L_2 = 7,79 $M_2L_2H_{-2}$=-6,61 ML_2 = 5,11 ML_2H_{-2}= -10,82	ML = 2,56	ML = 2,08

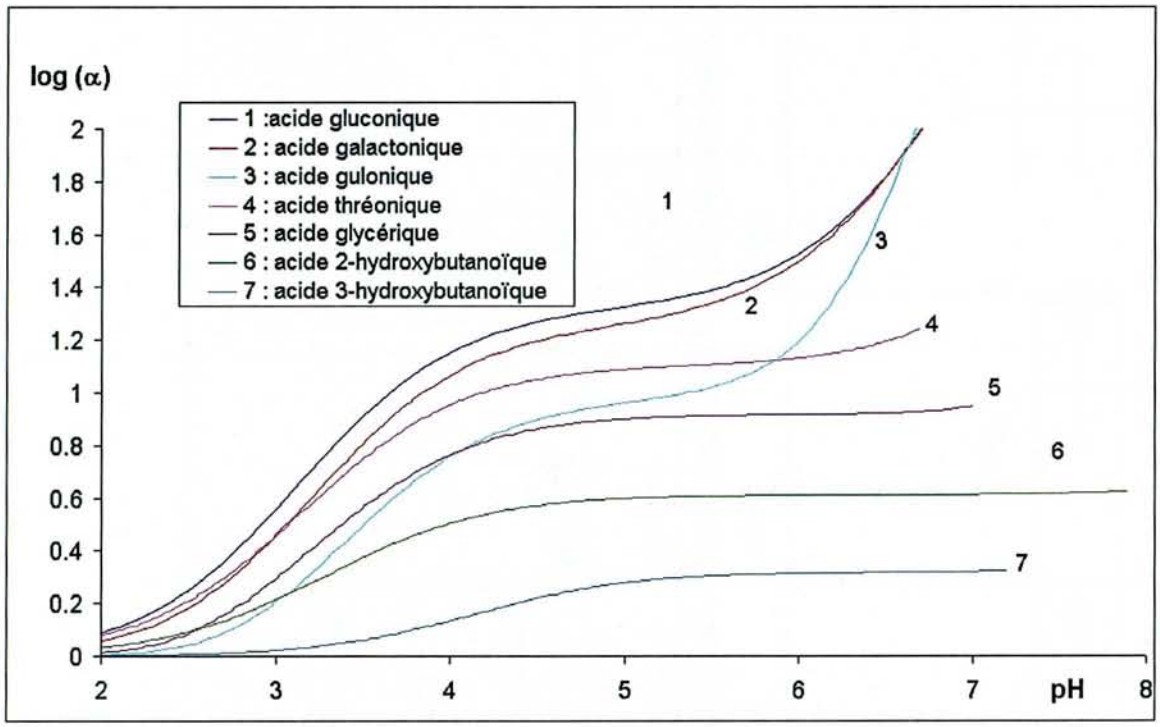


Figure 59 : log (α) en fonction du pH pour différents mélanges ligand (0,01mol.L^{-1})-praséodyme(III) (0,02mol.L^{-1}).

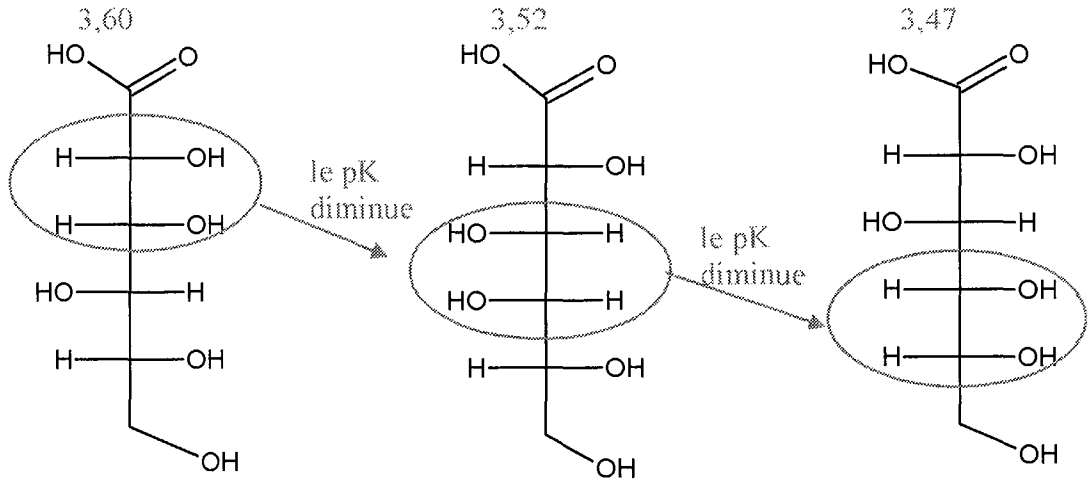
$$\log(\alpha) = \log\left(\frac{[M]_{total}}{[M]_{libre}}\right)$$

Plus le ligand complexe, plus la concentration en métal libre est faible, plus log(α) est important.

Pour expliquer la différence entre les forces complexantes des différents acides, nous allons comparer les pK.

3.3.6.1. Comparaison des pK

a) Les acides en C6



acide gulonique acide galactonique acide gluconique

Pour les acides aldoniques, on observe que la présence de deux OH en érythro l'un de l'autre à proximité de la fonction carboxylique fait augmenter le pK, c'est à dire déstabilise la forme basique correspondante. En effet, pour l'acide D-gulonique, les deux OH en érythro (portés par les carbones 2 et 3) sont les plus proches de la fonction carboxylate parmi les acides en C6, impliquant un pK plus important. Pour l'acide D-gluconique les deux OH en position érythro sont les plus éloignés de la fonction COOH pour les acides C6, abaissant ainsi la valeur du pK.

b) Acide gluconique et acides à chaîne courte

Si on ne prend pas en compte les acides D-gulonique et D-galactonique (qui possédent deux fonctions OH en position érythro les plus proches de carboxylate par rapport à l'acide gluconique), on observe que plus le nombre de fonctions hydroxyle est important sur la molécule et que plus elles sont proches de la fonction carboxylate, plus le pK est faible. Les fonctions hydroxyle sont des groupements inductifs électroattracteurs qui stabilisent la fonction carboxylate.

c) Acides (2R)-hydroxybutanoïque et (3R)-hydroxybutanoïque

L'acide 2-hydroxybutanoïque est plus acide que l'acide 3-hydroxybutanoïque. Pour comparer les deux acides hydroxybutanoïques, il faut considérer l'effet électroattracteur de la fonction hydroxyle et la stabilisation par liaison hydrogène entre le carboxylate et la fonction hydroxyle. Si on ne prend en compte que l'effet électroattracteur de la fonction hydroxyle, la

base conjuguée de l'acide 2-hydroxybenzoïque est plus stable que celle de l'acide 3-hydroxybenzoïque. L'acide 2-hydroxybenzoïque devrait être plus acide que l'acide 3-hydroxybenzoïque. Si on ne considère uniquement que la stabilisation par liaison hydrogène entre le carboxylate et la fonction hydroxyle, la base conjuguée de l'acide 3-hydroxybenzoïque est donc plus stable que celle de l'acide 2-hydroxybenzoïque étant donné qu'un cycle 6 est plus stable qu'un cycle à 5, l'acide 3-hydroxybenzoïque devrait être plus acide que l'acide 2-hydroxybenzoïque

En résumé, si on ne considère que l'effet électroattracteur de la fonction hydroxyle, l'acide 2-hydroxybenzoïque est plus acide que l'acide 3-hydroxybenzoïque, par contre si on ne considère que la stabilisation par liaison hydrogène, l'acide 3-hydroxybenzoïque est plus acide que l'acide 2-hydroxybenzoïque.

Expérimentalement, on observe que l'acide 2-hydroxybutanoïque est plus acide, donc l'effet électroattracteur de la fonction hydroxyle est supérieur à la stabilisation par liaison hydrogène.

3.3.6.2. Comparaison de la force complexante :

*** Rappel sur la complexation des acides aldoniques en C_6**

L'étude de la complexation des acides aldoniques en C6 (chapitre 3.1.3) a montré que pour l'espèce ML_2^+ la fonction carboxylate complexait et que le groupe OH en α interagissait. Nous avons également conclu sur les bases des résultats issus des études de dichroïsme circulaire que dans le complexe MLH_{-2}, la complexation fait intervenir une seconde déprotonation (le OH en γ) en plus de la fonction OH en α déprotonée. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont également montré que le OH en α intervenait dans la complexation mais n'ont pas permis de définir le site de complexation lié à la seconde déprotonation.

*** Evolution des log(β) et log K en fonction du pK**

$L + H \rightleftharpoons LH$ pKa

$M + L \rightleftharpoons ML$ logβ

On peut noter que plus le pK est important, plus logβ est faible. Or si on considère L^- comme une base dure (cas des ligands avec des atomes O^- par exemple), l'interaction sera forte avec H^+ qui est l'acide le plus dur de la théorie HSAB et un peu moins forte avec les autres cations M, mais logβ doit varier comme pK_a. Mais dans notre cas, l'évolution est inverse de la théorie. Etant donné qu'en milieu acide le ligand est majoritairement sous forme

LH, il serait donc préférable de comparer les log K où l'on considère la déprotonation de l'espèce.

$M + LH = ML + H \quad \log K = \log\beta - pK_a$

logβ doit varier moins vite que pK_a, donc log K diminue quand pKa augmente pour des ligands, bases dures. Dans le Tableau 39, nous allons calculer log K pour les complexes en commun avec les différents acides.

Acide D-gulonique	Acide D-galactonique	Acide D-gluconique
LH = 3,60	LH = 3,52	LH = 3,47
$\log K^{ML} = -0,92$ $\log K^{MLH_{-1}} = -7,09$ $\log K^{MLH_{-2}} = -13,0$ $\log K^{ML_2} = -1,89$	$\log K^{ML} = -0,92$ $\log K^{MLH_{-1}} = -6,99$ $\log K^{MLH_{-2}} = -13,71$ $\log K^{ML_2} = -1,51$	$\log K^{ML} = -0,69$ $\log K^{MLH_{-1}} = -6,81$ $\log K^{MLH_{-2}} = -13,56$ $\log K^{ML_2} = -1,37$

Acide L-thréonique	acide (2R)-hydroxybutanoïque	acide (3R)-hydroxybutanoïque
LH = 3,48	LH = 3,64	LH = 4,34
$\log K^{ML} = -0,72$ $\log K^{MLH_{-1}} = -7,45$ $\log K^{MLH_{-2}} = -15,26$ $\log K^{ML_2} = -1,77$	$\log K^{ML} = -1,08$	$\log K^{ML} = -2,26$

Tableau 39 : Comparaison de logK pour les différents acides.

On observe que pour les espèces ML et ML_2 et MLH_{-1}, logK augmente lorsque que le pK diminue comme dans le cas des interactions acide dur-base dure. Avec l'espèce MLH_{-2}, ce n'est plus le cas, d'autres considérations que des interactions purement électrostatiques acide dur-base dure devant être prises en compte.

logK est plus élevé pour l'acide 2-hydroxybenzoïque que pour l'acide 3-hydroxybutanoïque étant donné que son pK_a est plus faible. Inove [122] a également observé que l'acide 2-hydroxybutanoïque complexait mieux le neptunium. L'absence d'une fonction hydroxyle en position α dans le cas de l'acide 3-hydroxybenzoïque peut également expliquer son faible pouvoir complexant. Il faut également noter que les constantes de complexation

sont inférieures à celles des autres acides, il semblerait que les groupes OH autres que ceux en position α soient également impliqués dans la complexation.

*** Existence de MLH_{-1}**

Les acides hydroxybutanoïques portant qu'une seule fonction hydroxyle ne donnent pas de complexe de type MLH_{-1}. La présence de deux fonctions hydroxyle (primaires ou secondaires) sont nécessaires pour qu'une des fonctions hydroxyle puissent participer à la complexation sous forme hydroxylate.

Nous allons déterminer à partir des constantes de formation des complexes ML et MLH_{-1} la constante de déprotonation du complexe ML définie de la manière suivante :

$ML \rightleftharpoons MLH_{-1} + H$

	Acide D-galactonique	Acide D-gluconique	Acide L-thréonique
$ML \rightleftharpoons MLH_{-1} + H$	-6,07	-6,12	-6,73

La constante d'hydrolyse du praséodyme(III) est égale à -8,82. Lorsque le praséodyme(III) est complexé par une fonction carboxylate, la charge effective diminue, la constante d'hydrolyse est ainsi affaiblie. Or, nous observons que la constante d'hydrolyse du complexe ML est supérieure à la constante d'hydrolyse du cation, la perte de proton est donc liée à la déprotonation d'une fonction hydroxyle.

Le $\log\beta_{11-1}$ est d'environ 0,5 unité logarithme plus faible pour l'acide thréonique que pour les acides aldoniques en C6, indiquant une petite différence dans la force de complexation. Nous avons montré dans les études comparatives précédentes (chapitre 3.1.3) des acides aldoniques que le OH en γ joue un rôle prépondérant dans la complexation du praséodyme(III). Pour l'acide thréonique le OH en γ n'est pas un alcool secondaire mais un alcool primaire avec une constante d'acidité plus importante. Nous pouvons ainsi considérer deux possibilités pour le mode de complexation avec l'acide thréonique: (i)le groupe β–OH intervient dans la complexation, impliquant des contraintes géométriques dues à la complexation des deux fonctions hydroxyles consécutives (moins favorable que celles observées avec les coordinations par l'intermédiaire des groupes OH en α et γ), (ii) le OH en γ interagit avec le praséodyme(III) avec une force inférieure à celle des acides aldoniques en C_6. En ce qui concerne la seconde possibilité, la plus faible valeur de $\log\beta_{11-1}$ par comparaison aux acides aldoniques est probablement due au fait qu' il y a une perte en liaison hydrogène avec les molécules d'eau du solvant (il n'y a plus de groupes OH en position δ et ε

contrairement aux acides aldoniques). Les études RMN ^{13}C sembleraient montrer que le OH en C_3 de l'acide thréonique interviendrait dans la complexation et que le OH primaire en position 4 n'interviendrait pas. Ceci indiquerait que lorsque la fonction hydroxyle en position 4 n'est pas secondaire, la complexation implique la fonction hydroxyle en position 3 mais avec une constante de formation plus faible.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

*** Existence de MLH_{-2}** (complexe neutre)

Il se forme un complexe de type MLH_{-2} dès que le ligand possède au moins trois fonctions hydroxyle et qu'il existe une fonction hydroxyle en position 4. Dans les chapîtres précédents, on a montré que c'est certainement la fonction hydroxyle en position 4 qui interviendrait dans la complexation. La constante de formation du complexe MLH_{-2} est plus forte pour l'acide gulonique possédant une fonction OH en position 4 entourée de deux fonctions OH en position thréo par rapport au OH en position 4.

La constante de formation du complexe MLH_{-2} pour les acides galactonique et gluconique dont la fonction hydroxyle en position 4 est voisine d'un OH en position érythro et d'un autre OH en position thréo est plus faible que celle de l'acide gulonique. La différence entre l'acide thréonique et les autres acides aldoniques en C6 s'accentue par rapport à MLH_{-1} : la constante $\log\beta_{11-2}$ est inférieure d'environ 1,8 unités avec les acides aldoniques en C_6. Les études RMN ^{13}C sembleraient montrer que le OH en C_3 de l'acide thréonique interviendrait dans la complexation et que le OH primaire en position 4 n'interviendrait pas dans la complexation. Ceci indiquerait que, lorsque la fonction hydroxyle en position 4 n'est pas secondaire, la complexation implique la fonction hydroxyle en position 3 mais avec une constante plus faible.

3.3.6.3. Conclusion

* Cas des molécules où la fonction OH en γ est primaire (acide thréonique)

Si la fonction OH en γ est primaire (cas de l'acide thréonique), les fonctions en α et β (secondaire) assureraient la complexation avec une constante plus faible étant donné les contraintes géométriques impliquées par la complexation de deux fonctions OH consécutives.

* Cas des molécules où la fonction OH en γ est secondaire (les acides aldoniques en C6)

Le groupe hydroxyle (secondaire) en position γ est effectivement la seconde fonction hydroxyle déprotonée pour les acides aldoniques en C_6. Si la fonction OH en γ est voisine de

fonctions OH en position thréo, la constante de formation du complexe MLH_2 est plus élevée avec le praséodyme (III) (cas de l'acide gulonique).

Dans le chapitre relatif à la comparaison du pouvoir complexant des acides aldoniques en C6 (chapitre 3.1.3), on a vu que si on ne considère que le complexe MLH_2 neutre, donc potentiellement extractible, l'acide gulonique semblerait complexer plus fortement les gros lanthanides (Pr^{3+}, Eu^{3+}) alors que l'acide gluconique complexerait plus fortement les petits cations (Dy^{3+}, Lu^{3+}).

Si on recherche à séparer les lanthanides entre eux, il faut noter que l'acide gluconique présente des propriétés de sélectivité supérieure à celle de l'acide gulonique.

Il faut rappeler que le but de cette étude est de choisir le diacide (acide saccharique ou acide mucique) qui, une fois "amidifié", donc rendu hydrophobe permettrait d'extraire le plus efficacement possible les lanthanides. Ceci revient à déterminer le motif de complexation le plus favorable.

L'étude ci-dessus n'a pas permis de privilégier nettement un motif par rapport à un autre (pour les acides en C_6). Le choix du diacide de départ pour la synthèse d'un extractant ne sera pas basé sur des critères de force de complexation mais sur la faisabilité de la synthèse.

La synthèse de molécules extractantes fait l'objet du prochain chapitre.

4. Synthèse de molécules hydrophobes à partir de diacides carboxyliques polyhydroxylés et étude de leurs propriétés physicochimiques.

4.1. Synthèse des molécules

4.1.1. Objectifs

L'objectif est donc de synthétiser des extractants à partir de molécules dont le motif complexant soit identique aux acides aldoniques en C6 étudiés dans le chapitre 3. De plus les molécules doivent posséder un groupement fonctionnalisable permettant de rendre la molécule tensioactive. Les diacides (acides aldariques) (Figure 60) dérivés des acides aldoniques répondent à ces critères. En effet, une des deux fonctions carboxyliques permettra le greffage d'une amine grasse qui apportera l'hydrophobie, les fonctions restantes (COOH-$(CHOH)_4$-) assurerant la complexation. Une des difficultés de la synthèse résidera à ne faire réagir préférentiellement qu'une des deux fonctions acides. Il serait en effet difficile de caractériser la complexation d'un mélange de monoamides.

Nous allons considérer deux cas :

Cas A) :

On peut utiliser un diacide possédant un plan de symétrie qui permettra d'obtenir deux énantiomères dont les propriétés complexantes seront identiques.

Cas B) :

On peut considérer un diacide "lactonisé" pour lequel la fonction lactone sera préférentiellement "amidifiée" ; on obtiendra ainsi un seul type d'amide.

Nous disposons de l'acide mucique qui, possédant un plan de symétrie, répond aux critères décrits dans le cas A.

L'acide saccharique ne possède pas de plan de symétrie, il semble donc difficile de faire réagir une des deux fonctions carboxyliques préférentiellement mais l'existence de la molécule commerciale sous forme monolactone (répondant au cas B) laisse entrevoir la possibilité de synthétiser une seule forme de monoamide.

Dans une première partie, nous allons considérer la synthèse d'un monoamide à partir de l'acide mucique. Dans une deuxième partie, nous décrirons la synthèse du monoamide à partir d'acide saccharique 1,4-lactone.

Le tableau suivant (Figure 60) représente dans la première colonne les diacides considérés, dans la seconde colonne les monoamides possibles et finalement dans la troisième le motif complexant correspondant à chaque monoamide.

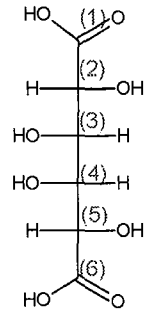
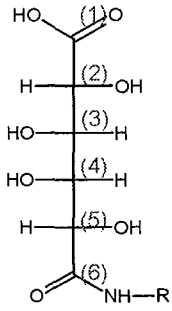
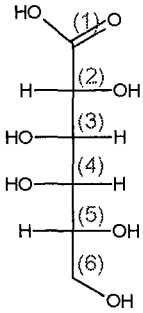
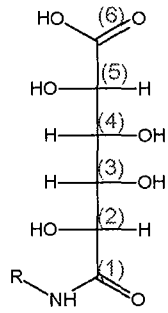
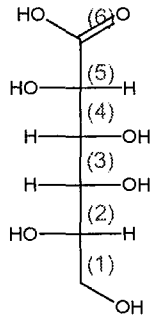
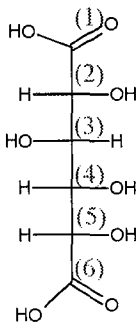
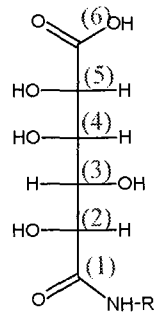
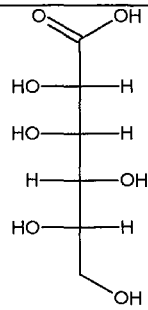
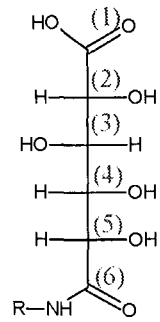
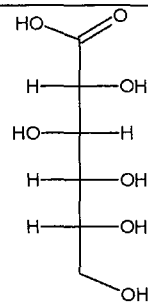
Acides aldariques	Produits de synthèse envisagés	Modèle complexant correspondant (acides aldoniques)
 Acide mucique (ou galactarique)	 50%	 Acide D-galactonique
	 50%	 énantiomère de l'acide D-galactonique
 Acide D-saccharique (ou D-glucarique)		 énantiomère de l'acide D-gulonique
		 Acide D-gluconique

Figure 60: Molécules de base pour la synthèse et motifs complexants correspondants

En général, la monoamidation d'un diacide carboxylique nécessite la formation préliminaire d'un anhydride intramoléculaire [123]. Or les anhydrides correspondant aux acides considérés sont difficiles voire impossibles à préparer [124, 125, 126, 127].

Nous proposons des synthèses relativement simples des monoamides gras par réaction d'une amine grasse sur l'acide ou sur la forme lactone, sans intervention d'agent de couplage.

4.1.2. Synthèse à partir de l'acide mucique

L'étude de la complexation de l'acide mucique figure dans le chapitre 3.1.2.1. Quelle que soit la fonction carboxylique réagissant avec l'amine, le motif de complexation sera de type galactonique. L'étude de la complexation de l'acide galactonique en présence de lanthanides figure dans le chapitre 3.1.3.

Dans un premier temps, nous nous sommes basés sur les travaux de Sébastien Giroux [128] qui correspondent à la synthèse de tensioactifs à partir de l'acide tartrique, c'est à dire un diacide en C_4.

4.1.2.1. Travaux antérieurs réalisés à partir de l'acide tartrique

Ce qui est décrit dans cette partie est issu de la thèse de Sébastien Giroux [80] [128].

La réaction se passe en deux étapes : la première consiste en la formation d'un carboxylate d'ammonium, la deuxième correspond à la formation de la liaison amide.

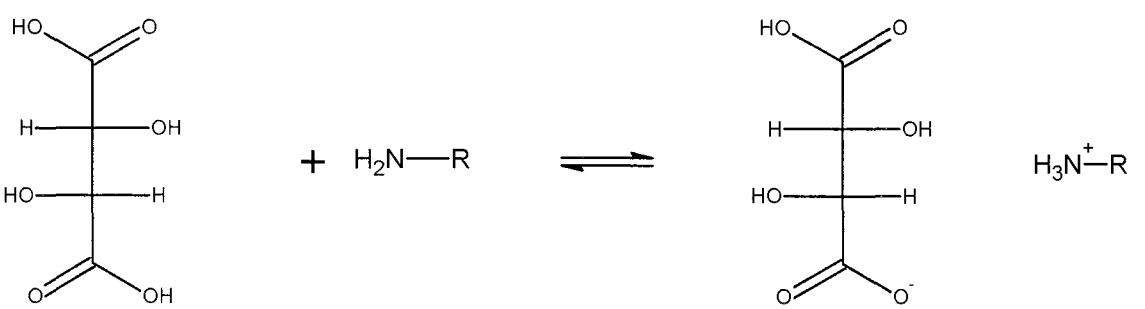


Schéma 6 : Synthèse du tartrate d'ammonium

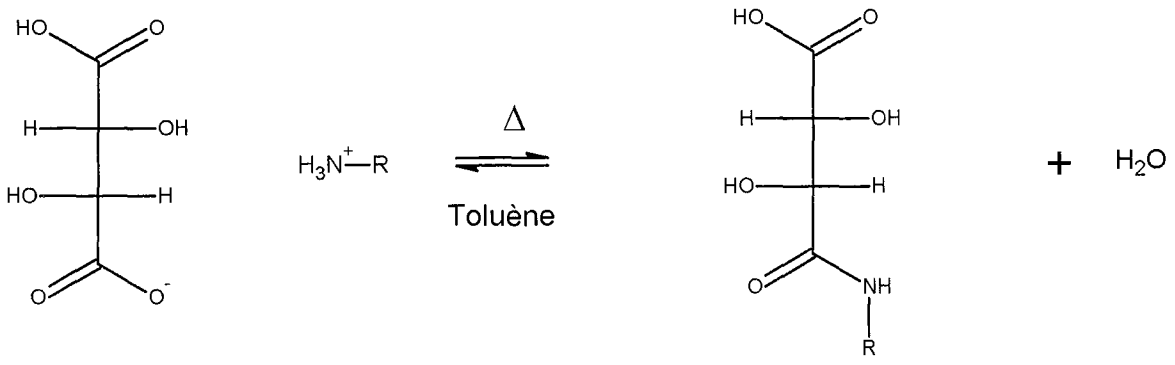


Schéma 7 : Synthèse du tartramide

Dans la première étape (Schéma 6), l'acide tartrique est solubilisée dans un peu d'eau dans un ballon. L'amine grasse est dissoute dans le méthanol, puis ajoutée goutte à goutte à la solution aqueuse sous agitation. La réaction a lieu rapidement, on peut également observer un léger dégagement de chaleur. Si la chaîne de l'amine grasse est longue, le carboxylate d'ammonium précipite. Si elle est plus courte, le carboxylate d'ammonium est soluble et on obtient le sel par évaporation des solvants.

Dans la seconde étape (Schéma 7), le sel obtenu est placé en suspension dans le toluène puis solubilisé à chaud. Un reflux azéotropique permet de déplacer l'équilibre vers la droite. A chaud, tout est généralement soluble. Mais en laissant refroidir à température ambiante, les réactifs n'ayant pas réagi précipitant dans le solvant sont récupérés par filtration.

La séparation et la purification des produits sont particulières pour chaque type d'amine. Il faut noter que lors de cette synthèse il se forme des sous-produits tels que les tartrimides qui sont hydrolysables en milieu basique (Schéma 8), redonnant ainsi le monoamide désiré. Pour les chaînes plus longues, les rendements étant plus faibles, les temps de réaction sont plus longs afin que le tartrate d'ammonium disparaisse totalement, mais il apparaît de nombreux produits de dégradation solubles dans le toluène qui sont entrainés lorsque l'on filtre le milieu réactionnel avec le toluène.

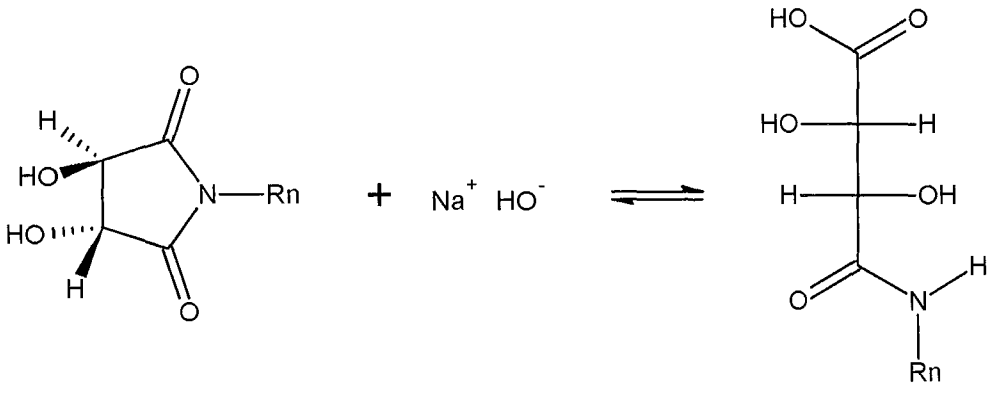


Schéma 8 : Hydrolyse du tartrimide

4.1.2.2. Application du mode opératoire des tartramides à l'acide mucique

Nous avons été amenés à modifier le mode opératoire étant donné que les propriétés physicochimiques des deux diacides sont différentes, notamment les propriétés de solubilité. L'acide tartrique est soluble dans la plupart des solvants organiques alors que l'acide mucique n'y est pas [65]. En effet, l'acide tartrique est très soluble dans l'eau alors que la concentration en acide mucique peut être égale au maximum à 0,001 $mol.L^{-1}$. La solubilité de l'acide mucique est plus importante dans les solutions alcalines où il prend une coloration brunâtre.

4.1.2.2.1. Obtention du sel d'ammonium

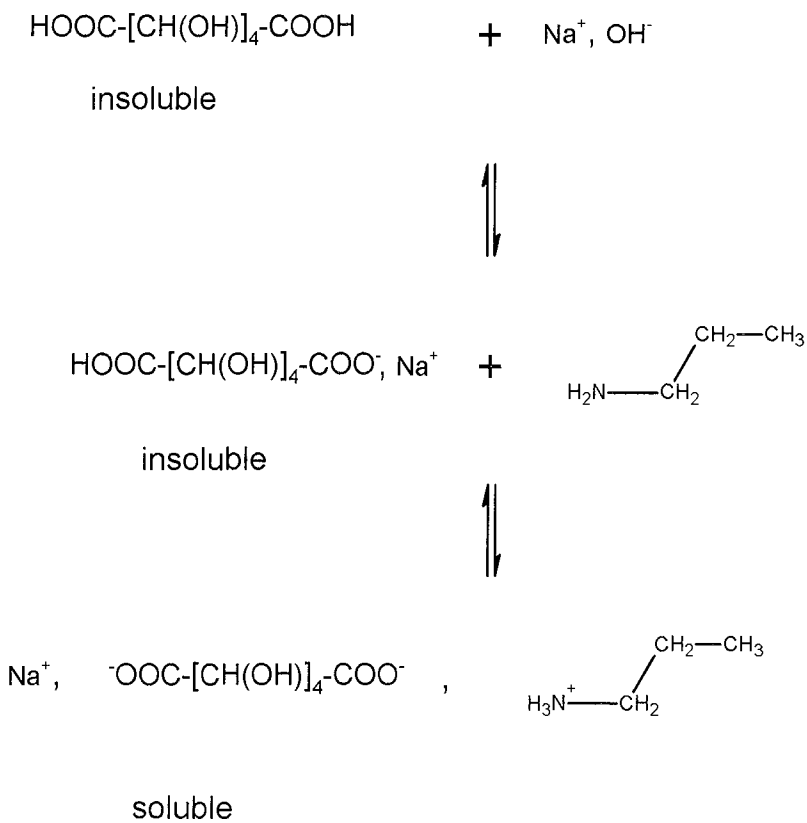


Schéma 9 : Synthèse du mucate de propylammonium et de sodium en présence d'un équivalent de soude

Nous avons donc placé de l'acide mucique en suspension dans un volume minimum d'eau (l'acide mucique n'est pas soluble dans l'eau), puis ajouté goutte à goutte la propylamine dissoute dans le méthanol. Le milieu ne devient pas homogène. Nous avons filtré le milieu

réactionnel et récupéré un solide blanc. L'analyse par RMN ^1H du produit obtenu a montré que l'acide mucique n'avait pas réagi.

Il apparaît donc nécessaire de solubiliser l'acide mucique afin que le sel d'ammonium puisse se former. Or l'acide mucique est plus soluble dans les solutions alcalines. L'acide mucique a été mis en suspension dans l'eau avec un équivalent de soude. Lors de l'ajout d'un équivalent de propylamine goutte à goutte, l'acide mucique s'est solubilisé (cf Schéma 9). En évaporant les solvants, nous avons récupéré un solide blanc.

Le spectre IR de ce solide montre une bande à 1618 cm^{-1} caractéristique d'un groupement carboxylate (Tableau 40) indiquant que l'acide mucique a réagi afin de former le mucate d'ammonium. La bande C=O relative à l'acide carboxylique pour l'acide mucique à 1725 cm^{-1} a disparu.

Le spectre RMN ^1H du produit obtenu dans le diméthylsulfoxyde D6 a mis en évidence la formation de mucate de propylammonium et de sodium uniquement (Les déplacements chimiques des différentes espèces figurent dans l'Annexe 32). L'acide mucique a réagi totalement avec la propylamine afin de former du mucate d'ammonium et de sodium.

Attribution des bandes	Acide mucique (en cm^{-1})	Mucate d'ammonium (en cm^{-1})
N-H et O-H (liaison hydrogène)	3292 O-H	3087,3187 N-H, O-H
O-H (carboxylique)	2555, 2655	Absent
C-O (carboxyl)	1727	absent
COO^- (carboxylate)		1607
NH_4^+		1400
-COOH (dimère)	372	absent
N-H, O-H	205	202
Liaison H	fin, m	large , s

Tableau 40 : Bandes IR de l'acide mucique et du mucate d'ammonium issues de la littérature [129]

4.1.2.2.2. Synthèse de l'amide : (Schéma 10)

Afin de former l'amide, nous avons réalisé le protocole ci-dessous, suivant la stratégie mise au point pour la synthèse des tartramides.

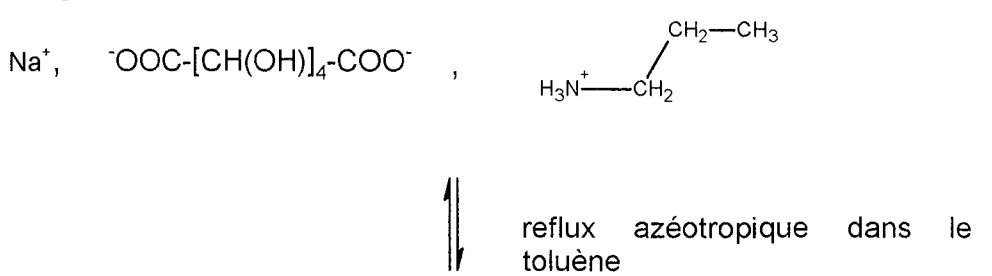


Schéma 10 : Produits de synthèse issus du reflux azéotropique du mucate de propylammonium dans le toluène.

Le sel précédemment obtenu est mis en suspension dans le toluène puis placé à reflux azéotropique à l'aide d'un Dean-Stark (température d'ébullition de l'azéotrope : 84,1°C). Le solide ne se solubilise pas à chaud. A la suite du reflux azéotropique, on récupère un solide de couleur brunâtre. L'analyse par RMN ^1H du solide de couleur brunâtre met en évidence la présence d'acide mucique n'ayant pas réagi, de diamide et d'impuretés. Les mesures d'intégrales montrent qu'il se forme du diamide et non pas du monoamide. (Les déplacements chimiques des différentes espèces figurent dans l'Annexe 32).

A la suite de l'évaporation du solvant de la réaction, on récupère un solide jaunâtre collant. Le spectre RMN ^1H du produit obtenu dans le diméthylsulfoxyde montre la présence de traces de mucate de propylammonium essentiellement.

Nous n'avons donc pas pu synthétiser le monoamide en suivant le protocole opératoire utilisé pour la synthèse des tartramides. Nous avons essayé en conséquence d'autres méthodes.

Pour favoriser le monoamide nous avons décidé de réaliser le reflux azéotropique dans un solvant possédant une température d'ébullition plus faible tel que le cyclohexane (température d'ébullition de l'azéotrope : 69,5°C). A la fin du reflux azéotropique, nous avons également obtenu du diamide et non du monoamide.

L'augmentation de la quantité d'acide par rapport à la quantité d'amine ne conduit également qu'au diamide.

Aucune sélectivité n'est observée dans ces conditions opératoires contrairement à ce qui a été observé avec l'acide tartrique qui avait laissé espérer de meilleurs résultats.

L'acide mucique possédant un plan de symétrie et de plus les deux fonctions carboxyliques étant éloignées par quatre atomes de carbone, ces deux fonctions acides possèdent des propriétes très proches (les pK ne diffèrent que de 0,9 unité (chapitre 3.1.2.1) .

Lors du reflux azéotropique, le sel de départ n'est pas soluble. L'insolubilité est probablement due à la formation de liaisons intramoléculaires liées à l'existence d'un plan de symétrie (cf chapitre 3.1.2.1). Lorsque le monoamide se forme, il se solubilise probablement dans le toluène et, étant solubilisé, réagit extrêmement facilement et rapidement par sa deuxième fonction carboxylate pour former le diamide qui précipite, favorisant ainsi cette formation. L'insolubilité du produit de départ et du diamide, la solubilité du monoamide rendent impossible l'obtention du monoamide. La probable solubilité du monoamide est liée à la disparition de liaison hydrogène due à la perte du plan de symétrie.

Nous n'avons présenté dans ce chapître que quelques essais. De nombreuses autres variantes ont été tentées sans que la formation du monoamide soit posssible.

4.1.2.3. Essai de synthèse de monoamide par aminolyse d'un diester

Nous avons ensuite envisagé une synthèse correspondant à l'aminolyse d'un diester afin d'obtenir un monoamide. Le mode opératoire est basé sur une référence de la littérature où les auteurs [130] cherchent à former des polymères en faisant réagir des diacides sur des diamines. Nous avons adapté le mode opératoire en ajoutant un seul équivalent d'amine en espérant former un monoamide et non un diamide.

a) Première étape : obtention du diester (cf Schéma 11).

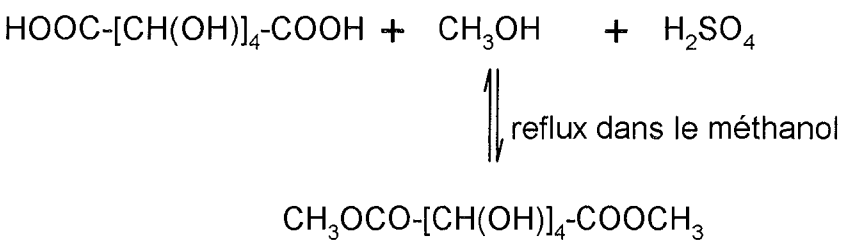


Schéma 11 : Synthèse du diester

Le mélange inhomogène d'acide mucique en présence de méthanol et d'acide sulfurique concentré est mis à reflux une nuit. Le mélange reste inhomogène à reflux car l'acide mucique ne se solubilise pas, même à chaud. A la fin de la synthèse, on filtre et on obtient un solide blanc.

Le produit obtenu a été purifié par recristallisation du solide dans un mélange méthanol-triéthylamine. Les cristaux sont récupérés à froid par filtration et lavage au méthanol. Le solide obtenu est séché dans une étuve à 60°C, sous vide. L'analyse du solide obtenu par RMN ^1H (Annexe 32) montre qu'il ne reste plus d'acide mucique. L'estérification est donc totale. Ceci est confirmé par spectroscopie Infra-rouge.

b) Deuxième étape : aminolyse du diester (Schéma 12)

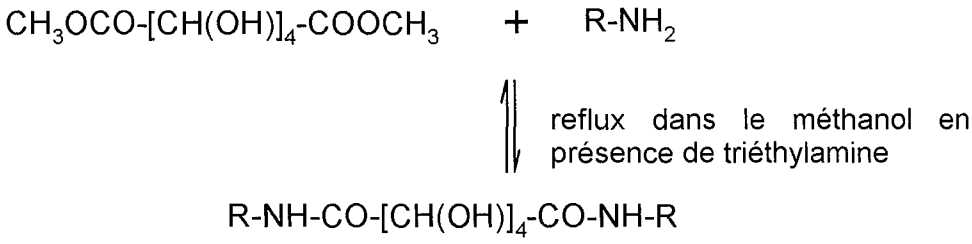


Schéma 12 : Aminolyse du diester

Le diester est placé en présence de méthanol et de triéthylamine à reflux durant environ une heure. Le diester ne se solubilise pas, même à chaud. La propylamine solubilisée dans le méthanol est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée. Le mélange est ensuite porté à reflux durant 36 heures.Un solide blanc est obtenu après filtration par lavage au méthanol.

Le spectre infra rouge du produit obtenu montre qu'il s'est formé un amide ($\upsilon_{c=o}$ = 1650 cm^{-1}) mais qu'il reste du diester ($\upsilon_{c=o}$ =1725 cm^{-1}) . Les spectres RMN montrent que quelle que soit l'amine (propylamine, octylamine) ou l'ester de départ (méthylique ou éthylique), seul un mélange de diester et de diamide est obtenu. (Les déplacements chimiques des différentes espèces figurent dans l'Annexe 32).

Nous n'avons donc pas pu obtenir par cette voie le monoamide. Lors du reflux dans le méthanol le diester n'est pas soluble. Lorsque le monoamide monoester se forme, il se solubilise probablement dans le méthanol. Etant solubilisé le monoester monoamide réagit facilement et rapidement par sa deuxième fonction ester pour former le diamide qui précipite et qui, par sa précipitation, favorise la formation du diamide.

Nous avons donc réorienté cette étude vers une autre stratégie impliquant une lactone nettement plus réactive que la fonction carboxylique, ce qui nous laissait entrevoir la possibilité de synthétiser un seul type de monoamide.

4.1.3. Synthèse à partir de l'acide glucaro-1,4-lactone.

4.1.3.1. Réactivité des lactones

Au lieu d'essayer de synthétiser un monoamide à partir du diacide en forme ouverte, nous avons pensé procéder à sa synthèse à partir du diacide dont une des deux fonctions carboxyliques est sous forme lactone, nous basant pour cela sur des résultats antérieurs obtenus avec l'acide lactobionique [131, 132].

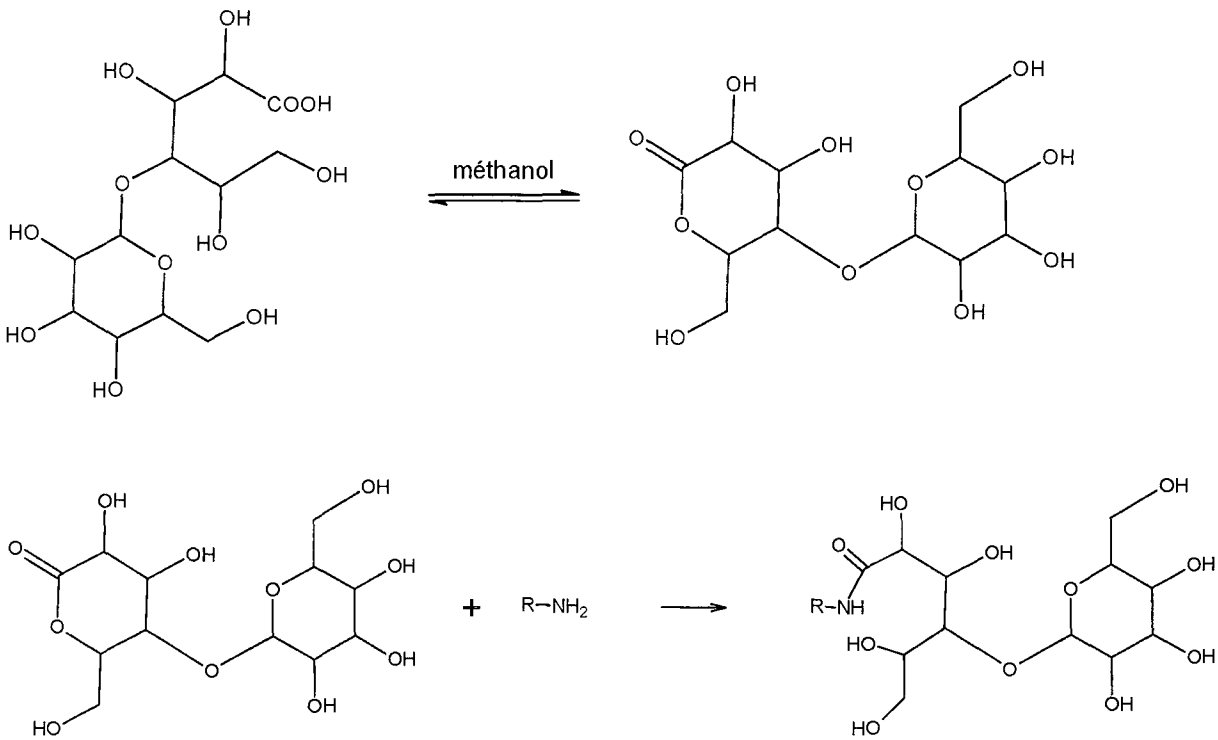
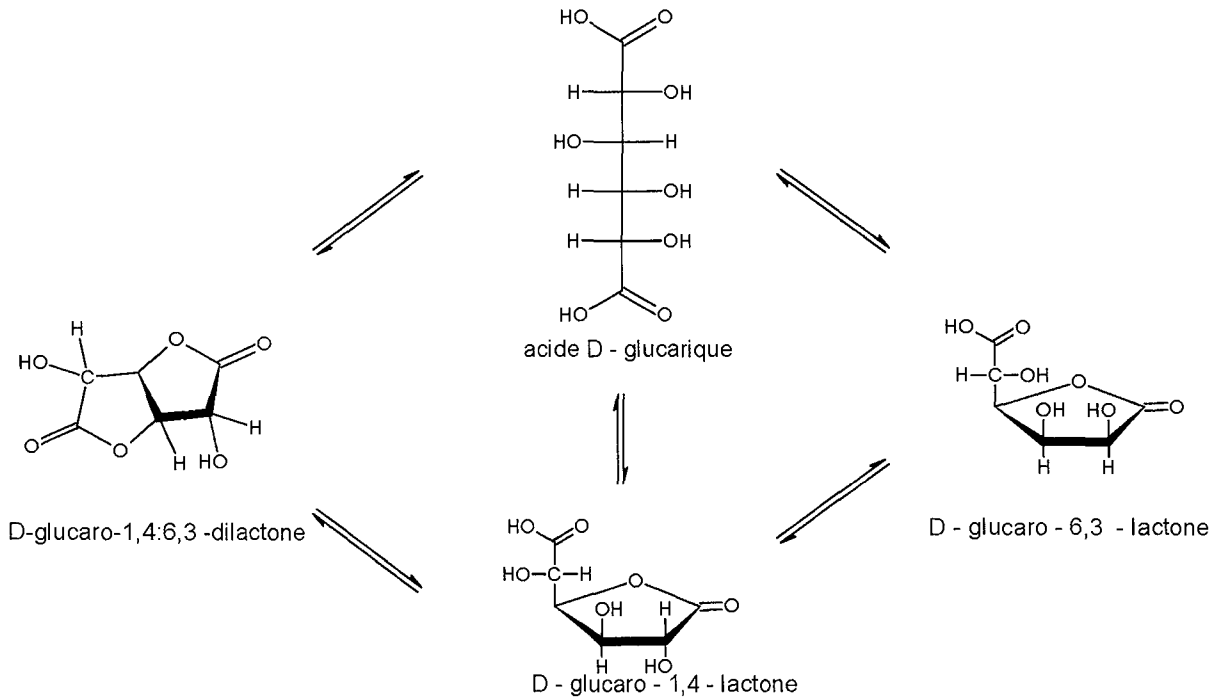


Schéma 13 : Formation d'un amide à partir de la forme lactone plus réactive.

L'amine va se condenser sur le motif carbonyle de la forme lactone de l'acide lactobionique. Il est indispensable de travailler en milieu méthanolique seul car la forme acide de l'acide lactobionique est en équilibre avec sa forme lactone en milieu alcoolique. Cette dernière forme constitue l'entité réactive et permet ainsi l'ouverture de la lactone par attaque nucléophile du doublet libre de l'azote de la fonction amine sur la fonction carbonyle de la lactone cyclique.

Etant donné que la lactone est plus réactive que la fonction acide carboxylique, il semble donc possible de synthétiser un monoamide à partir de l'acide glucarique sous forme lactone.

L'acide glucarique est en équilibre en solution avec différentes formes lactones.



L'étude bibliographique relative à l'étude RMN ^{1}H et ^{13}C de l'acide saccharique (ou glucarique) et de ses lactones figure dans l'Annexe 5.

Pour la synthèse on utilise l'acide D-glucaro-1,4-lactone, commerciale.

4.1.3.2. Présentation de la synthèse

Nous avons donc recherché à synthétiser des monoamides avec des chaînes plus ou moins longues. Les plus courtes, donc les plus solubles dans l'eau, permettront d'étudier le mode de complexation en phase aqueuse et d'observer s'il est possible de former un complexe neutre (donc extractible). Connaissant le mode de complexation, on pourra tenter des extractions à l'aide des chaînes plus longues.

Il faut noter que le mode opératoire de la synthèse diffère suivant la longueur de la chaîne de l'amine à greffer.

Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse de l'octylamide, du décylamide et du dodécylamide.

Dans un second temps, nous considérons la synthèse du propylamide.

4.1.3.2.1. Cas de l'octylamine, de la décylamine et de la dodécylamine

a) Mode opératoire

L'acide glucaro-1,4-lactone est solubilisé dans un minimum de méthanol. Un équivalent d'amine et deux équivalents de triéthylamine solubilisés dans un minimum de méthanol sont ensuite ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée.

Le mélange homogène réactionnel est mis à reflux environ huit heures. A la fin de la synthèse, on récupère un solide blanchâtre collant après évaporation du méthanol.
(Le protocole figure dans le chapître 6 : Partie expérimentale)

Les équations -bilan figurent sur le Schéma 14.

Dans un premier temps, l'acide carboxylique est déprotonné par l'amine tertiaire en excès (Tableau 41).

	pK	référence
triéthylamine	10,76	(144)
octylamine	10,60	(133)
décylamine	10,23	(133)
dodécylamine	9,18	(133)

Tableau 41 : pK des amines dans l'eau

L'amine la moins encombrée (l'octylamine) réagira donc préférentiellement sur la lactone (plus réactive que la fonction acide carboxylique) afin de former l'amide correspondant. Le sel de triéthylammonium empêche une seconde attaque de l'octylamine sur le carboxylate évitant ainsi la formation de diamide.

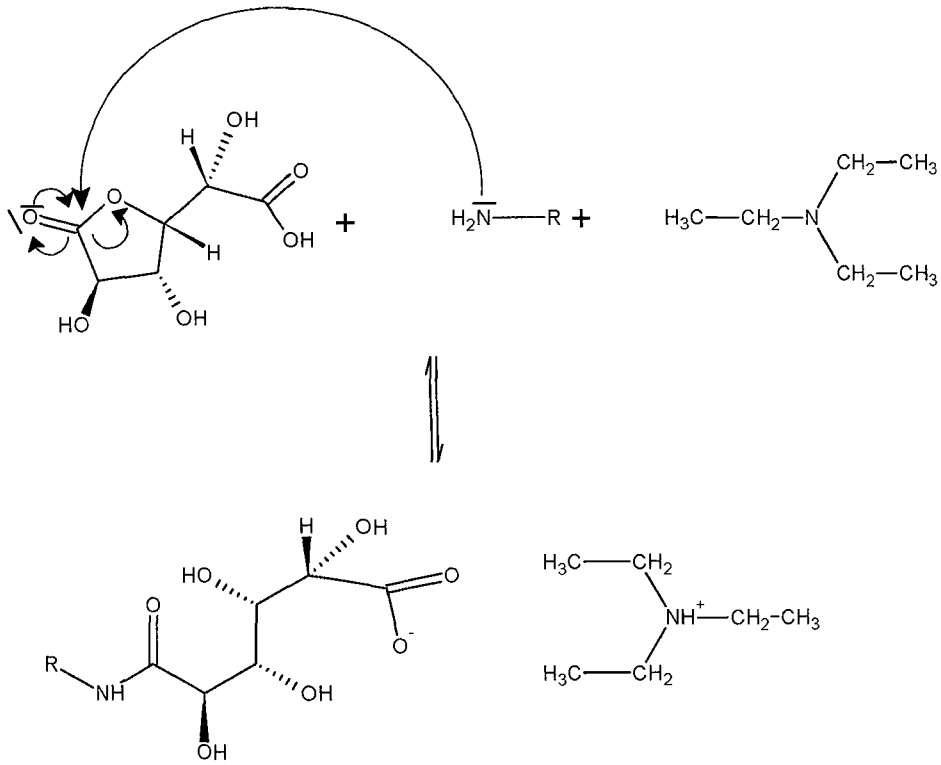


Schéma 14 : Synthèse du saccharamide

b) Purification

La réaction n'étant pas totale, une extraction par l'acétate d'éthyle a permis de séparer le monoamide des réactifs de départ.

Nous avons ainsi préalablement solubilisé le produit obtenu en phase aqueuse et fixé le pH à 2 à l'aide d'acide chlorydrique afin de :

1) rendre l'amide hydrophobe (par protonation de la fonction carboxylate restante) afin que la constante de partage de l'amide soit en faveur de la phase organique. L'amide passera ainsi préférentiellement dans l'acétate d'éthyle.

2) protonner les amines sous forme de sel d'ammonium dont le partage sera ainsi en faveur de la phase aqueuse.

Après de multiples extractions, l'amide est récupéré après évaporation des différentes phases organiques. L'extraction est réalisée en plusieurs opérations afin que le rendement d'extraction soit optimal.

Ainsi le sel de triéthylammonium, les amines (sous forme de sel d'ammonium) et l'acide saccharique, quelle que soit sa forme (ouverte ou lactone), n'ayant pas réagi restent en phase

aqueuse. L'amide dont la fonction carboxylique est protonnée est extrait seul en phase organique. Il suffit donc d'évaporer l'acétate d'éthyle. On récupère un solide blanc correspondant au monoamide désiré.

Il ne faut pas oublier qu'en phase aqueuse, l'amide obtenu est en équilibre avec sa lactone (Schéma 15). On extrait donc à la fois la forme ouverte et la lactone.

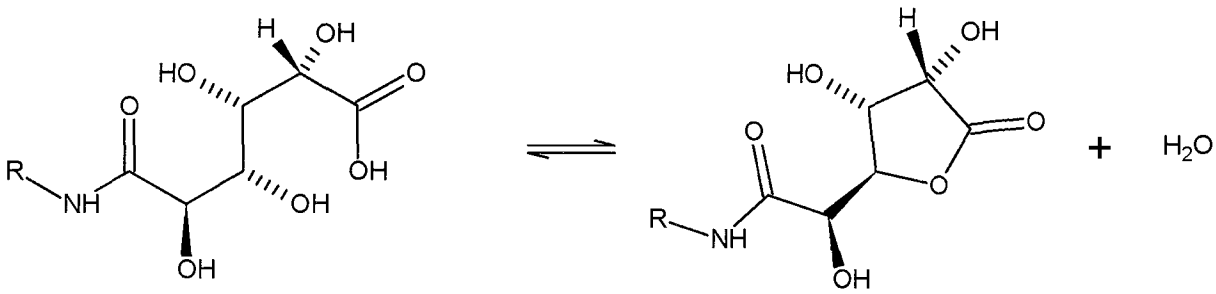


Schéma 15 : Equilibre de lactonisation du monoamide

La vitesse de lactonisation est accélérée en milieu acide. Il est donc difficile à pH 2 de n'extraire qu'une des deux formes, même si on réalise l'extraction rapidement. Théoriquement, si on laisse le produit peu de temps soumis à un pH de 2, on devrait récupérer majoritairement la forme ouverte. Si on laisse les produits à pH 2 pour une plus longue durée, la proportion de lactone augmente.

Suivant la longueur de la chaîne grasse, la vitesse de lactonisation change.

En effet avec l'octylamide, il a été difficile de n'obtenir que la forme ouverte. Il faut réaliser les extractions rapidement afin de n'obtenir que la forme ouverte. La lactone se forme très rapidement en pH acide ; en un quart d'heure la lactonisation est totale. Si on laisse le produit plus longtemps le produit en phase aqueuse acidifiée, on obtient la lactone. Nous avons donc été capable de synthétiser les deux formes, lactone et ouverte. Les spectres RMN ^{1}H de ces deux espèces figurent dans le chapître 6: Partie expérimentale (Figure 86, Figure 84). La forme ouverte se lactonisant en quelques heures dans le méthanol, il n'a pas été possible de réaliser le spectre RMN ^{13}C de la forme ouverte.

Avec le décylamide et le dodécylamide, nous avons obtenu aisément les formes ouvertes car la vitesse de lactonisation est plus faible. De plus il semblerait que l'on ne peut pas obtenir la lactone seule. Plus la chaîne grasse est importante, plus la vitesse de lactonisation est ralentie.

Dans le cas de la dodécylamine, une partie du sel d' ammonium est également extraite dans la phase organique. Il a donc fallu séparer le sel de dodécylammonium du momoamide en réalisant de multiples lavages de la phase acétate d'éthyle (contenant l'amide et le sel de dodécylammonium) par une solution aqueuse acidifiée à pH environ 2. L'amide est ensuite obtenu après séchage et évaporation de la phase organique.

Les spectres RMN, les mesures de température de fusion, les spectres infrarouge et les microanalyses figurent dans le chapître 6 : Partie expérimentale. Les mesures des intégrales des spectres RMN ^{1}H confirment bien que nous avons à faire à un monoamide et non à un diamide. De plus, les spectres IR montrent une bande à 1650cm-1 caractéristique des amides. La microanalyse atteste de la pureté des produits synthétisés. Toutes ces mesures ont confirmé l'obtention des produits désirés.

Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C de l'octylamide sous forme lactone et sous forme ouverte (non lactonisé) sont également présentés ci-dessous (Figure 61, Figure 62, Figure 63, Figure 64, Figure 65)

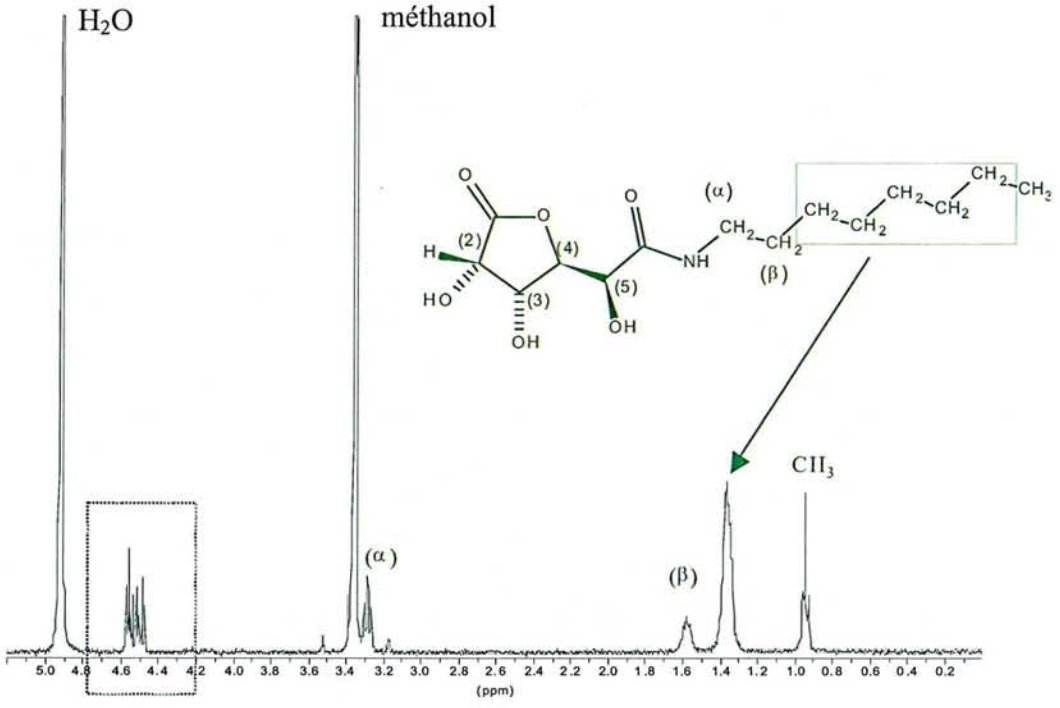


Figure 61 : Spectre RMN ^{1}H de l'octylamide lactonisé dans le méthanol, d4

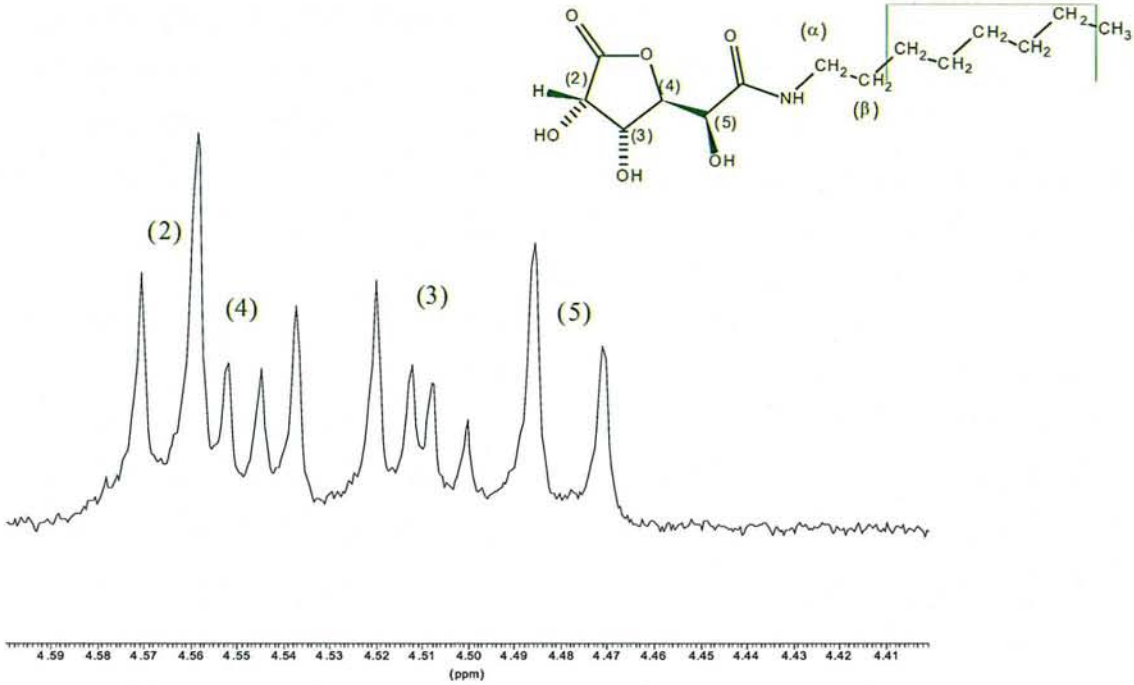


Figure 62 : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H de l'octylamide lactonisé dans le méthanol, d4

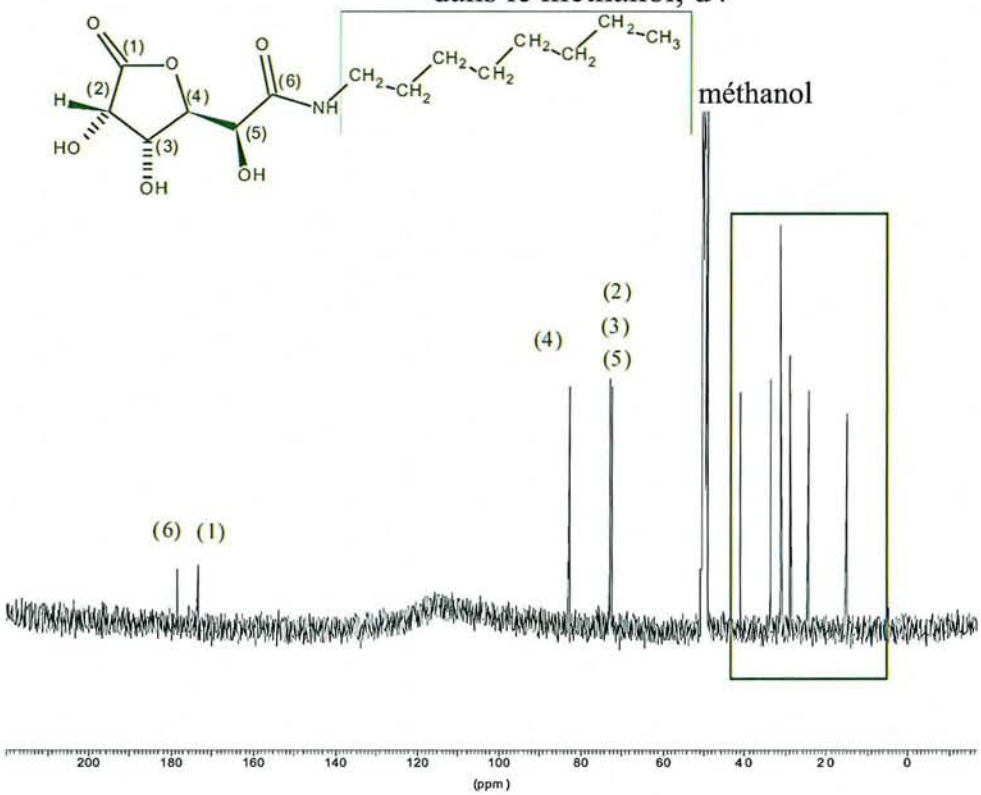


Figure 63 : Spectre RMN ^{13}C de l'octylamide lactonisé dans le méthanol, d4

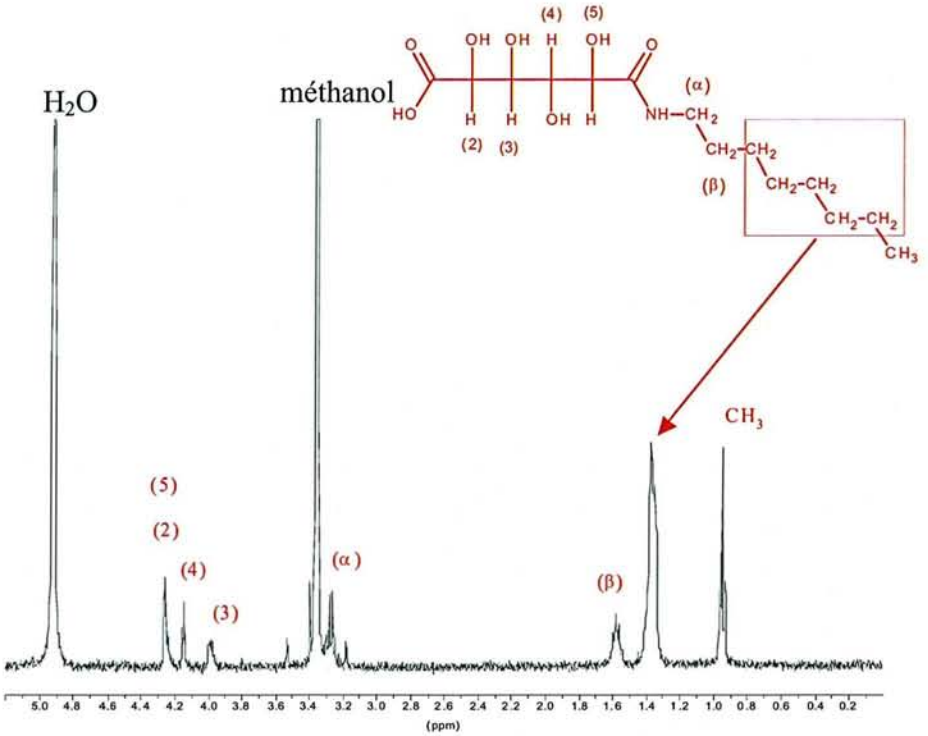


Figure 64 : Spectre RMN ^{1}H de l'octylamide dans le méthanol, d4

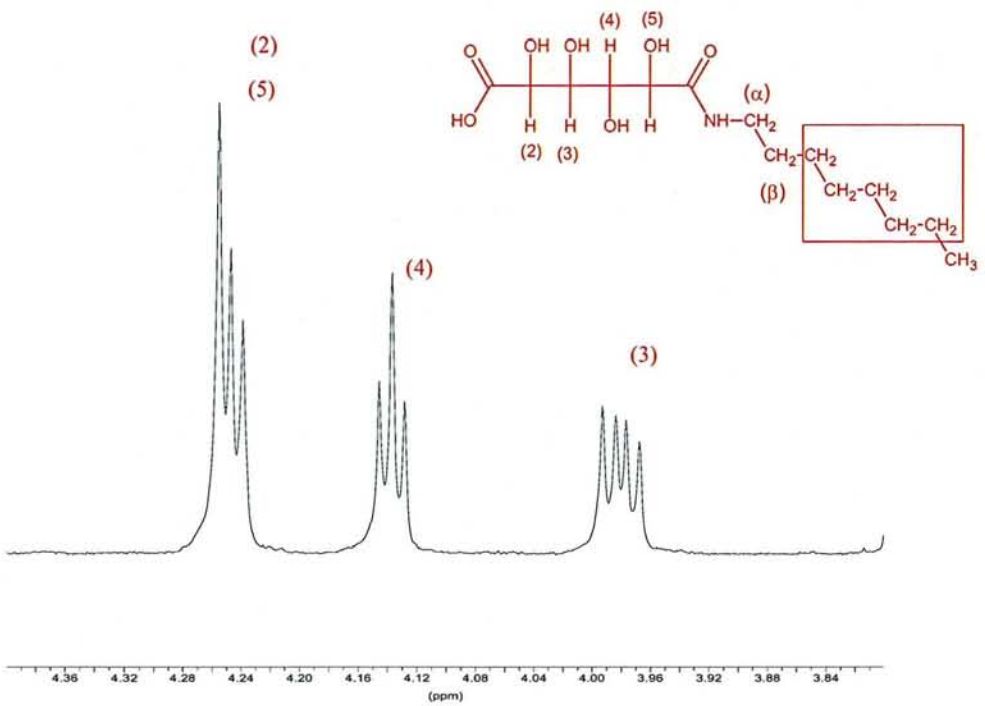


Figure 65 : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H de l'octylamide dans le méthanol, d4

4.1.3.2.2. Cas de la propylamine

a) Synthèse

L'acide glucaro-1,4-lactone et le monoamide possédant tous les deux au moins une fonction carboxylate libre et ne différant que par la présence d'une petite chaîne alkyle présentent des propriétés physicochimiques très proches. Il nous a donc été impossible d'extraire le monoamide qui se trouve être pratiquement aussi hydrophile que l'acide glucaro-1,4-lactone de départ.

Le diamide ne possédant plus de fonction carboxylate se distinguera par des propriétés physicochimiques différentes telle que la solubilité dans des solvants organiques (acétonitrile) que nous avons mis à profit pour le séparer du monoamide.

Nous avons donc modifié les conditions expérimentales pour n'avoir que du monoamide et du diamide. (Le protocole figure dans le chapître 6 : Partie expérimentale)
L'acide glucaro-1,4-lactone est solubilisé dans un minimum de méthanol puis deux équivalents d'amine et deux équivalents de triéthylamine solubilisés dans un minimum de méthanol sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée. Le mélange homogène réactionnel est mis à reflux durant une nuit (environ 15 heures). A la fin de la synthèse on évapore le méthanol. On récupère ainsi un solide blanc collant. Il reste donc à séparer le monoamide des amines et du diamide. L'acide glucaro-1,4-lactone de départ a totalement réagi.

Les équations bilan figurent sur le Schéma 16.

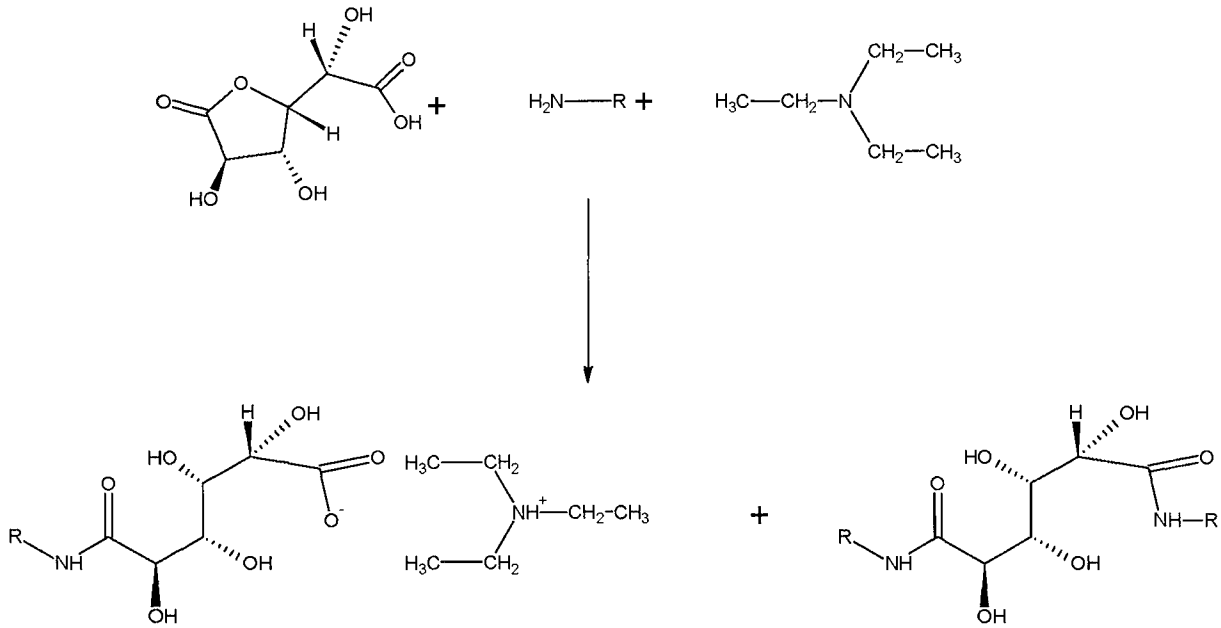


Schéma 16 : Synthèse du propylamide

b) Purification :

La mise au point du protocole de purification a été relativement longue et difficile. Nous avons considéré deux modes d'extraction.

α) Extraction des amines, puis séparation du diamide

Dans un premier temps, nous avons cherché à séparer les amines du monoamide et du diamide. Le pK de la triéthylamine est de 10,76[144] et celui de la propylamine est de 10,64[144] à 25°C pour une force ionique de 0,1mol.L^{-1}. Le produit de la réaction a ensuite été solubilisé dans un volume minimum d'eau et le pH de la solution fixé à 12,7 par ajout de soude.Ainsi les amines, à pH 12,7, sont sous forme neutres et ainsi moins solubles dans l'eau. Ensuite nous avons réalisé une extraction à l'éther et non à l'acétate d'éthyle qui est hydrolysé au contact de la phase aqueuse dans ce domaine de pH. Il est indispensable de multiplier les opérations d'extraction étant donné que le coefficient de partage des amines (notamment la propylamine) n'est que faiblement en faveur de la phase organique. Dans la phase aqueuse coexistaient le diamide et le monoamide désiré sous forme de carboxylate de sodium et une quantité non négligeable d'hydroxyde de sodium. Ces produits ont été récupéré par lyophilisation. Le monoamide a été séparé du diamide en jouant sur les différences de solubilité.

Dans un second temps, nous avons observé qu'il est possible de les séparer par lavage à chaud dans l'acétonitrile. Le diamide y est soluble alors que le monoamide sous forme de sel de sodium n'y est pas. Cependant l'acétonitrile à pH basique s'hydrolyse en acétate qui

précipite en même temps que le monoamide. Il faut donc veiller à ce que le lavage à chaud soit effectué rapidement afin que l'acétonitrile ne s'hydrolyse pas.

β) Séparation du diamide, puis extraction des amines.

Dans un premier temps, on lave à froid les produits issus de la synthèse par de l'acétonitrile. A froid, le diamide y est insoluble. Le monoamide sous forme de sel d'ammonium et les amines sont solubles dans l'acétonitrile. (Précédemment, nous avions noté que le monoamide sous forme de sodium n'était pas soluble dans l'acétonitrile même à chaud).

Après évaporation de l'acétonitrile issu de ces lavages, un solide blanc collant constitué de monoamide et d'amines est récupéré. Ce solide est solubilisé dans un minimum d'eau, le pH est fixé à 12,7 à l'aide de soude afin que les amines soient sous forme neutres donc plus hydrophobes. De multiples extractions sont réalisées à l'aide d'éther. Les amines passent dans l'éther et la phase aqueuse contient du monoamide et de la soude. Après lyophilisation on récupère ainsi le monoamide en présence de soude. La soude est moins soluble dans le méthanol que dans l'eau. L'excédent de soude va donc précipiter dans le méthanol. Après filtration et évaporation du filtrat on récupère un solide non collant : le monoamide sous forme de sel de sodium que l'on sèche au dessicateur.

γ) Caractérisation

Les spectres RMN, les mesures de température de fusion et les spectres infrarouge figurent dans le chapître 6 : Partie expérimentale. Les mesures des intégrales des spectres RMN ^{1}H après lavage montrent que nous avons synthétisé du monoamide et pas de diamide. Le spectre IR du produit obtenu présente une bande à 1650 cm^{-1} caractéristique d'une liaison amide. La microanalyse montre la présence d'une mole de soude et d'une mole de méthanol. Ci-dessous figure le spectre RMN ^{1}H du propylamide (Figure 66, Figure 67).

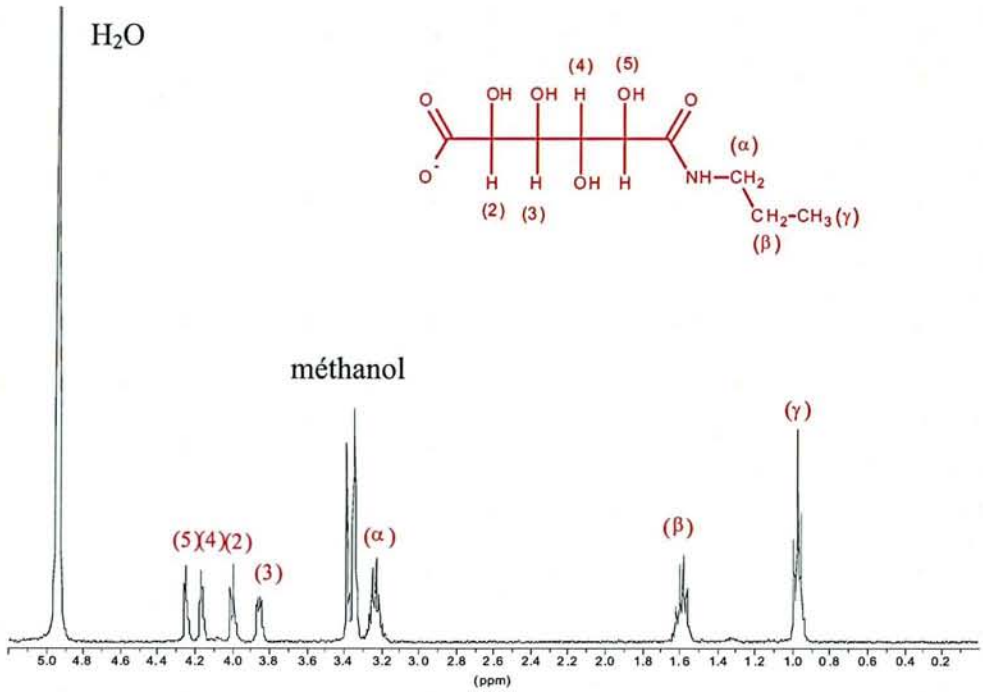


Figure 66 : Spectre RMN ^{1}H du propylamide dans le méthanol-d4

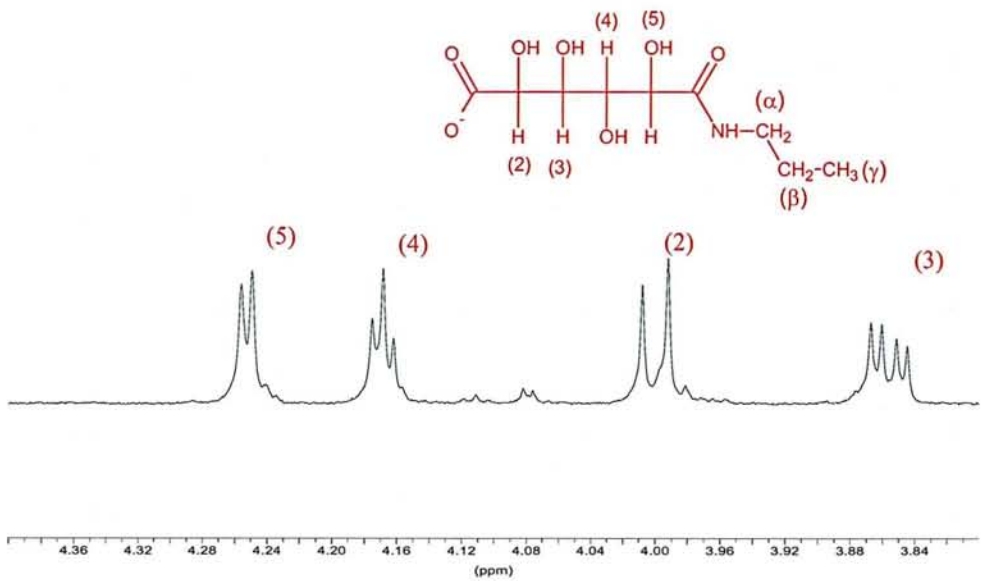


Figure 67 : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H du propylamide dans le méthanol-d4

4.1.3.3. Conclusion générale sur la synthèse de molécules hydrophobes

Notre but était de synthétiser une molécule contenant une tête polaire dont les propriétés complexantes seraient très proches des acides aldoniques en C6 et qui possèderait une chaîne grasse apportant l'hydrophobie.

L'obtention de monoamide à partir d'acide mucique semble impossible à obtenir.

Cependant, nous avons synthétisé des molécules hydrophobes à partir d'acide glucaro-1,4-lactone. Nous avons ainsi préparé le propylamide correspondant qui est suffisamment soluble dans l'eau pour que l'on puisse étudier ses propriétés complexantes. Nous avons également obtenu l'octylamide, le décylamide et le dodécylamide dont nous avons étudié les propriétés tensioactives et entrepris des essais d'extraction liquide-liquide des lanthanides trivalents par les molécules hydrophobes synthétisées.

4.2. Etude des propriétés physicochimiques des extractants synthétisés

Nous avons étudié les propriétés physicochimiques des différents amides synthétisés qui doivent dépendre de la longueur de chaîne de l'amine.

4.2.1. Solubilité

Afin d'appréhender les propriétés physicochimiques des différents amides synthétisés, il est indispensable de connaître au préalable la solubilité de ceux-ci dans différents solvants.

* **Le propylamide**, possédant une chaîne amine courte se distingue des trois autres amides (octylamide, décylamide, dodécylamide) par sa solubilité dans l'eau. En effet, le propylamide est soluble dans l'eau alors que la solubilité des autres amides est limitée à 0,001 $mol.L^{-1}$ en présence d'un équivalent de soude. Il faut noter qu'à pH plus acide la solubilité diminue.

* **Tous les amides** sont solubles dans le méthanol dans des proportions différentes.

* **Les amides à longues chaines** (octylamide, décylamide, dodécylamide) sont moyennement solubles (10^{-3} $mol.L^{-1}$) dans la plupart des alcools gras, notamment l'heptanol.

Il faut noter que le décylamide est très soluble dans des mélanges 50/50 nitrobenzène/heptanol alors qu'il est très faiblement soluble dans le nitrobenzène seul.
Les amides "longs" sont insolubles dans la plupart des solvants organiques courants (dichlorométhane, acétate d'éthyle, nitrométhane, hexane, chloroforme, toluène, éther, alcanes, méthylisobutylcétone,....).

4.2.2. Propriétés tensioactives

Nous avons synthétisé des molécules possédant une partie hydrophile (fonction COOH, fonctions OH) et une partie hydrophobe ce qui leur confèrent potentiellement des propriétés tensioactives que nous avons voulu mettre en évidence par des mesures de tension superficielle.

4.2.2.1. Généralités sur la mesure de la tension superficielle à l'aide de la méthode de Wilhelmy [134] [135]

Les molécules amphiphiles sont composées de deux parties de nature différente, une partie fortement polaire ou ionique qui est hydrophile et une chaîne (amide) carbonée qui est hydrophobe (lipophile). La tête hydrophile a tendance à se solubiliser dans l'eau tandis que la partie hydrophobe préfère éviter le contact de l'eau. L'interface eau - air va constituer un milieu favorable pour ces molécules ce qui va induire un abaissement de l'énergie par unité de surface de l'interface. Ces molécules sont ainsi appelées tensioactifs ou surfactants.

Les molécules situées à l'interface air-eau n'ont pas le même environnement que celles qui sont dans le "volume". La création d'une interface nécessite l'apport d'une énergie de surface proportionnelle à l'aire de la surface.

Pour augmenter l'aire d'une quantité dS, il faut fournir un travail : $\delta W = \gamma\, dS$

γ est appelée tension superficielle pour une interface liquide-gaz qui est exprimée en $mN.m^{-1}$.

La méthode de Wilhelmy donne accès à la tension superficielle γ en plongeant une lame (plaque de platine) dans le liquide en question. L'une des extrémités de la lame est plongée dans le liquide, l'autre est reliée à un capteur de force. Il s'exerce sur la lame une force verticale dirigée vers le bas qui comprend le poids de la lame, la poussée d' Archimède et la tension superficielle. La lame est constituée de platine parfaitement propre nettoyée en la passant à la flamme d'un bec bunsen. On soulève doucement la lame jusqu'à ce qu'elle affleure le liquide (la poussée d'Archimède est alors nulle).

La force F subie au niveau du capteur de force est égale à :

$F = \rho_l\, e\, l\, L\, g - \rho_e\, e\, l\, h\, g + 2\,(e+l)\cos\theta\, \gamma$

avec ρ_l et ρ_e les densités respectives de la lame et de l'eau

g, accélération de pesanteur

l et L, largeur et hauteur de la lame

h, hauteur de la partie immergée

θ, angle de contact entre la lame et le liquide

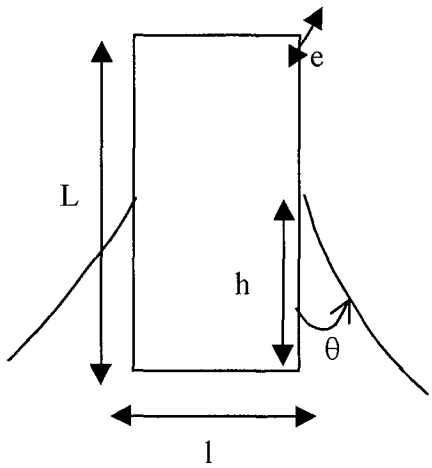
e, épaisseur de la lame

A l'équilibre, la force subie au niveau du capteur de force est égale à :

$F = 2\,\gamma\, l \cos\theta$ (on néglige e devant l)

On peut noter que la force est proportionnelle à la tension superficielle

pour le platine cos θ = 1



Gibbs a étudié en 1878 les variations de tension (liquide-liquide) ou superficielle (liquide-gaz) causées par de faibles ajouts de tensioactifs [136]. Il a ainsi établi une réaction entre la quantité de surfactant absorbé à l'interface et la tension superficielle.

$$\Gamma = -\frac{1}{2{,}303.R.T}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \log C}\right)$$

avec

$R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T en K

Γ représente l'excès superficiel (en m^{-2}) par unité de surface, c'est-à-dire l'excès de tensioactifs se trouvant dans un volume contenant l'interface par rapport au même volume au sein de la solution.

C représente la concentration en tensioactif.

γ la tension superficielle (en $N.m^{-1}$).

Cette équation s'applique au tensioactifs non ioniques.

L'équation pour une solution de tensioactifs ioniques dans l'eau pure devient :

$$\Gamma = -\frac{1}{2(2{,}303.R.T)}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \log C}\right)$$

étant donné qu'un excès d'ions de signe opposé à celui du surfactant s'adsorbe automatiquement en surface afin d'assurer la neutralité électrique de l'interface. L'inverse de Γ correspond à la surface occupée par une mole de surfactant. Cette équation est valable

jusqu'à une certaine concentration. Au-delà de cette concentration appelée concentration micellaire critique (CMC) les molécules de tensioactifs s'agrègent en micelles. La densité du film de surface ne varie pas, le film est saturé. L'interface est saturée par des monomères et les autres molécules de tensioactif s'organisent dans la solution.

4.2.2.2. Résultats

Les amides aux chaînes les plus longues comportent une partie hydrophobe et une partie hydrophile. Ils présentent donc potentiellement des propriétés de molécules tensioactives.

Les mesures ont été réalisées sur l'octylamide et sur le décylamide, le dodécylamide n'étant pas assez soluble dans l'eau.

Les mesures ont été effectuées à pH 8 où le produit reste sous forme ouverte. Ce sont les mêmes conditions de conservation que pour la potentiométrie. A partir de ce pH, nous avons observé que la lactonisation était fortement ralentie. On pourrait opérer à des pH supérieurs à 8, mais il ne faut pas oublier que plus le pH est élevé, plus la carbonatation de la solution est rapide.

Nous suivons l'évolution de la tension superficielle (γ) en fonction de la concentration (c) en amide.

La solution mère a une concentration de 0,001 $mol.L^{-1}$ mais elle n'est pas limpide (les points de mesures correspondants à une certaine turbidité sont notés "trouble").
A partir de 0,0005 $mol.L^{-1}$, les solutions sont limpides. Le temps d'attente de stabilisation est de deux heures. Nous avons tracé la tension superficielle γ en fonction de log c (Figure 68).

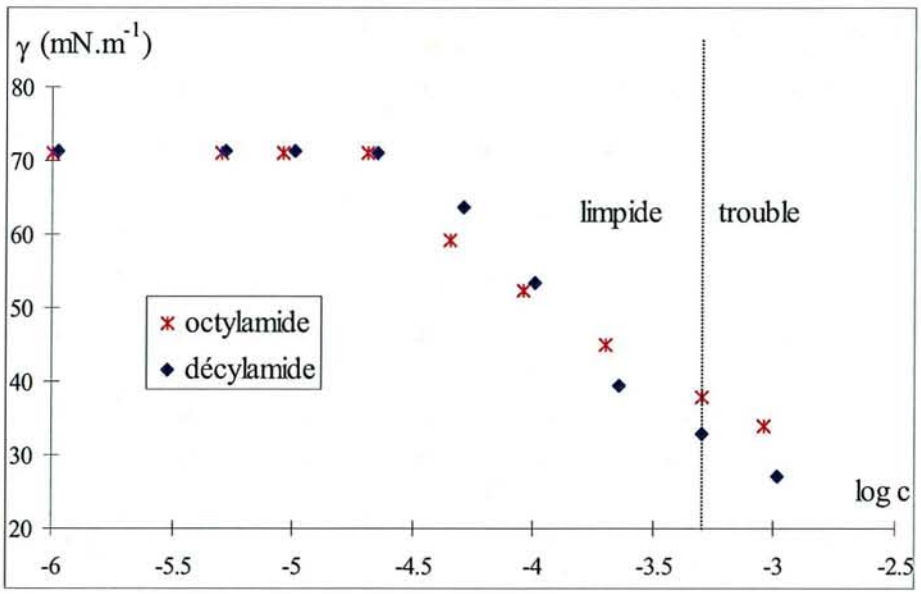


Figure 68 : Tension superficielle γ en $mN.m^{-1}$ en fonction du logarithme de la concentration en amide (octylamide ou décylamide)

Pour des grandes dilutions, la tension superficielle est constante et égale à celle de l'eau pure (72 $mN.m^{-1}$ à 25°C [137]).

On observe qu'à partir de $2,2.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$, la tension superficielle diminue lorsque la concentration augmente. Ces 2 molécules se comportent en tensioactifs. Ces courbes sont limitées par la solubilité du tensioactif. On peut également noter qu'à la limite de solubilité on atteint des valeurs de γ de l'ordre de 32,8 $mN.m^{-1}$ pour le décylamide ce qui correspond aux valeurs limites généralement observées pour des tensioactifs hydrogénés.

Ces molécules possèdent donc des propriétés tensioactives, mais la concentration micellaire critique n'est pas mesurable car nous sommes limités par la solubilité. Lorsque la concentration micellaire critique n'est pas atteinte, les tensioactifs sont dans la solution sous forme de monomères. Lorsque les molécules de tensioactifs sont sous forme de monomères, la tension superficielle varie proportionnellement au logarithme de la concentration : les molécules de tensioactif possédant une partie hydrophobe, certaines d'entre elles se rassemblent à l'interface et font diminuer la tension superficielle de l'eau. Mais lorsque la concentration micellaire est atteinte la tension superficielle devient constante : l'interface est saturée par des monomères et les autres molécules de tensioactif s'organisent dans la solution. Dans notre cas, au delà du trouble, il ne forme pas de micelles mais des agrégats.

La mesure de la pente de la droite dans la zone d'existence des monomères permet de connaître la surface par tête polaire, c'est-à-dire la surface occupée par chaque tête polaire à

l'interface. La formule de Gibbs [134, 138] (Équation 8) permet de calculer la concentration d'excès de surface Γ; un coefficient 2 est introduit car les amides synthétisés sont des tensioactifs ioniques qui portent une seule charge.

$$\frac{\partial\gamma}{\partial \log C} = -2 \times 2{,}303.R.T.\Gamma$$

Équation 8 : Formule de Gibbs dans le cas des tensioactifs ioniques à une seule charge avec R la constante des gaz parfait et T la température en K.

La formule suivante permet de connaître la surface par tête polaire a en m^2.

$$a = \frac{1}{\Gamma.N_A}$$

Équation 9 : Calcul de la surface par tête polaire a (en m^2) avc N_A le nombre d'Avogadro

Dans le Tableau 42 figure la concentration d'excès de surface (Γ) et la surface par tête polaire (a) dans le cas du décylamide et de l'octylamide.

	Pente : $\frac{\partial\gamma}{\partial \log C}$	Γ (mol.m^{-2})	a (en Å^2)
Décylamide	$-29{,}98.10^{-3}$	$2{,}63.10^{-6}$	63,2
Octylamide	$-23{,}44.10^{-3}$	$2{,}06.10^{-6}$	80,2

Tableau 42 : Détermination de Γ (concentration d'excès de surface) et de a (surface par tête polaire) dans le cas du décylamide et de l'octylamide.

Les valeurs de surface par tête polaire déterminées pour les différents amides sont du même ordre de grandeur que celles de tensioactifs de type carboxylate tel que le N-dodécanoylsarcosinate de sodium (a = 81,0 Å^2) [139].

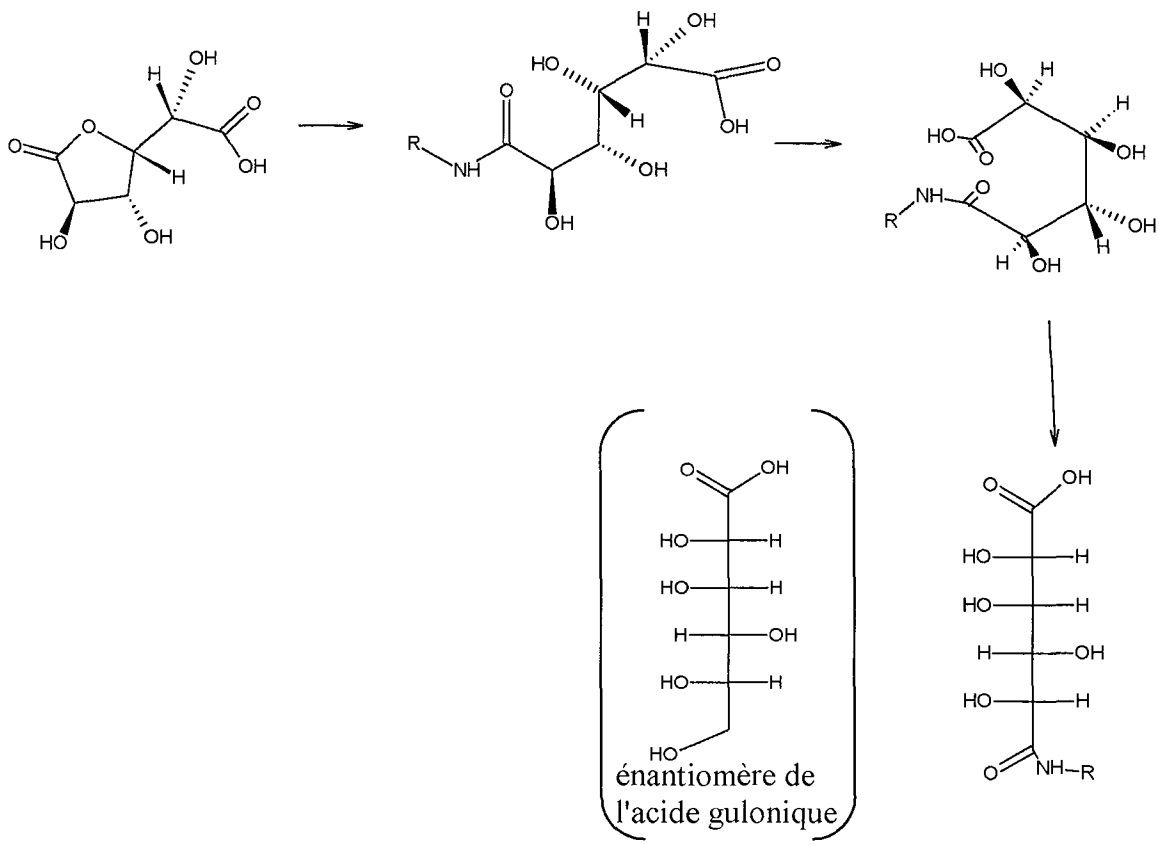
L'octyl saccharamide (a = 80,2 Å^2) possède une surface par tête polaire plus élevée que celle de l'octyl tartramide (a = 47,8 Å^2) [80]. Ceci peut s'expliquer par le fait que la partie hydrophile du saccharamide est plus importante que celle du tartramide.

4.2.3. Propriétés de complexation du propylamide

Il est important de vérifier que les amides synthétisés possèdent les propriétés complexantes des acides aldoniques dont ils sont issus. Le propylamide synthétisé à partir de l'acide glucaro-1,4-lactone possédant la chaîne la plus courte, est assez soluble dans l'eau. Les propriétés complexantes en phase aqueuse du propylamide ont été étudiées et on a également vérifié s'il était possible de former un complexe neutre (donc extractible). Connaissant le mode de complexation, des extractions à l'aide des amides comportant des chaînes plus longues ont été tentées.

4.2.3.1. Motif de complexation du propylamide synthétisé

Dans un premier temps, nous avons déterminé le motif de complexation des amides ainsi synthétisés. Selon ce mode de synthèse, l'acide en position 1 a été "amidifié", le motif de complexation est donc de type D-gulonique.



On observe que le propylamide possède la même configuration des atomes de carbones portant une fonction hydroxyle que l'énantiomère de l'acide D-gulonique.

4.2.3.2. Etude de la complexation

Il n'a pas été possible d'obtenir, sur de grandes quantités, un produit débarassé à 100% du diamide dont la proportion (quelques %) a été évaluée par RMN. Afin de ralentir la formation de la lactone, la solution pour l'étude potentiométrique est conservée à pH neutre. Etant donné que l'on dose par la soude, nous avons ajouté de l'acide perchlorique avant le dosage afin de démarrer les mesures à pH 2. Les conditions de dosages sont telles que les ajouts d'acide se font juste avant le début des mesures afin d'éviter la lactonisation.

4.2.3.2.1. Potentiométrie - pH

Le pK du propylamide a été trouvé égal à 3,57, valeur très proche de celle de l'acide gulonique : 3,60

On a déterminé les constantes de complexation du propylamide avec les cations Pr(III), Eu(III), Dy(III) et Lu(III).

	Pr^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}	Lu^{3+}
Coloration et précipité	* rapport ligand sur métal égal à 1/1 : précipité à partir de pH 6 * pour les rapports plus élevés : apparition d'une mousse à partir de pH 6.	* rapport ligand sur métal égal à 1/1 : précipité à partir de pH 10 * pour les rapports plus élevés : limpide	* rapport ligand sur métal égal à 1/1 : précipité à partir de pH 8 * pour les rapports plus élevés : apparition d'une mousse à partir de pH 4,9	* apparition d'une mousse à partir de pH 6
Constantes de formation des complexes	$ML_2^+ = 5,63$ $MLH_{-1}^+ = -3,52$ $MLH_{-2} = -9,44$ $MLH_{-3}^- = -20,11$	$ML_2 = 5,84$ $MLH_{-1} = -2,37$ $MLH_{-2} = -7,88$ $MLH_{-3} = -18,04$	$ML_2 = 5,76$ $MLH_{-1} = -2,28$ $MLH_{-2} = -7,60$ $MLH_{-3} = -14,89$	$ML_2 = 5,06$ $MLH_{-1} = -1,82$ $MLH_{-2} = -7,35$ $MLH_{-3} = -17,49$

Tableau 43 : Constantes de formation (logβ) obtenues par potentiométrie pour les mélanges propylamide- Pr^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{3+} et pH de précipitation observés dans les différentes solutions.

	Pr^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}	Lu^{3+}
Observations expérimentales	Quel que soit le rapport précipité aux alentours de pH 8	1/1 < L/M < 5/2 précipité à partir de pH 8. L/M = 5 : solution limpide.	1/1 < L/M < 5/2 précipité à partir de pH 8. L/M = 5 : solution limpide.	L/M = 1/1 précipité à partir de pH 10 L/M = 5/2 et 5/1 : solution limpide
Constantes de formation des complexes	ML_2^+= 5,31 MLH_{-1}^+= -3,49 MLH_{-2}= -9,40 MLH_{-3}^-=-17,16	ML_2= 5,72 MLH_{-1}= -2,63 MLH_{-2}= -8,35 MLH_{-3}=-19,41	ML_2= 5,35 MLH_{-1}=-2,43 MLH_{-2}= -7,83 MLH_{-3}=-17,99	ML_2= 5,98 MLH_{-1}= -1,10 MLH_{-2}= -6,97 MLH_{-3}=-15,89

Tableau 44 : Précipités et constantes de formation (logβ) obtenues par potentiométrie pour les mélanges acide gulonique - Pr^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{3+}.

On peut observer que l'acide gulonique et le propylamide forment les mêmes complexes avec des constantes de formation très proches.

4.2.3.2.2. Etude des complexes formés en présence de praséodyme(III) par spectroscopie UV-visible

Le praséodyme absorbant peu, nous devons travailler avec des concentrations supérieures à 0,01 $mol.L^{-1}$ (concentration employées pour les dosages potentiométriques). Dans ces conditions, on observe par exemple pour un rapport ligand sur métal égal à 1/5 un précipité dès pH 4,5 qui se redissout à pH 8. Le précipité à partir de pH 4.5 n'est pas lié à la formation d'hydroxyde de praséodyme (pH trop acide). Si l'ajout de soude est réalisé trop rapidement, on observe l'apparition d'un précipité dans des domaines de pH beaucoup plus acide (pH 3). Il faut veiller à ce que les ajouts de soude soient le plus lent possibles sous peine de voir la solution précipiter à des pH acides.

a) Etude en fonction du pH

Dans un premier temps, nous allons tracer le diagramme de répartition des espèces à partir des données thermodynamiques issues du traitement des courbes de dosages potentiométrique pour les concentrations utilisées pour les spectres UV-Visible.

La concentration de ligand est de 0,011 mol.L^{-1} et celle de praséodyme est de 0,0022 mol.L^{-1}.

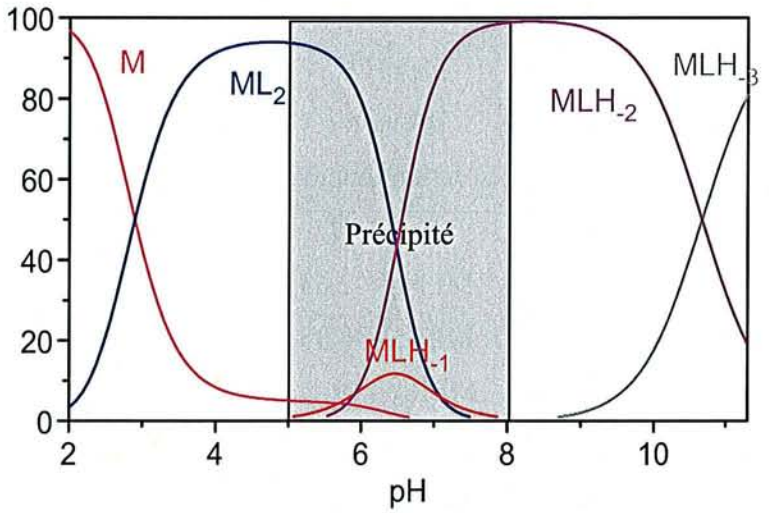


Figure 69 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour un mélange propylamide (0,011 mol.L^{-1}) - praséodyme (III) (0,0022 mol.L^{-1})

Le début du domaine de précipitation coïncide avec l'apparition de MLH_{-1}. La disparition du précipité coincide avec la disparition de cette espèce. Nous pouvons expliquer l'insolubilité de ce complexe par la présence du groupe propyle et la diminution de la partie hydrophile de la molécule par rapport à l'acide gulonique. Par contre la redissolution correspondant à la présence de MLH_2 est plus difficile à expliquer car cette espèce est électriquement neutre. Les spectres ne sont pas présentés car ils n'ont pas permis de tirer des conclusions nettes quant à la présence de telle ou telle espèce, un précipité apparaissant entre pH 4,5 et 8. Néanmoins les spectres au-delà de pH=8 sont décalés par rapport à ceux enregistrés pour pH<4,5 indiquant la présence de complexes différents.

b) Etude du complexe ML_2 par la méthode de Job

La représentation du diagramme de répartition des espèces en fonction du pH montre qu'à pH 4, une seule espèce ML_2 apparaît. Nous allons vérifier la stoechiométrie de cette espèce (un cation pour deux ligands) à l'aide de la méthode de Job (Annexe 14).

Nous avons travaillé avec des concentrations de ligand et de cation plus importantes (0,025 mol.L^{-1}) afin que la sensibilité soit plus élevée.

Cette méthode a déjà été employée avec l'acide gulonique dans le chapitre 3.1.3.2.1 où figure la description du mode opératoire.

On réalise les spectres pour différents rapports à pH 4. Pour une valeur de longueur d'onde donnée, qui correspond à un maximum d'absorbance, on note les valeurs d'absorbance A correspondantes. A' correspond à l'absorbance du praséodyme seul.

Le volume total des solutions est de 5 mL.

x représente le volume de ligand en mL.

5-x correspond au volume de la solution de praséodyme.

On trace $Z=A-A'(\frac{5-x}{5})$ en fonction de x pour deux longueurs d'onde qui correspondent à deux valeurs de maximum d'absorbance (Figure 70, Figure 71) et on note la valeur de x pour laquelle la fonction Z passe par un maximum. D'après la formule suivante : $n=\frac{x}{5-x}$, on peut déterminer la stoechiométrie du complexe (Tableau 45).

Nous avons observé un précipité pour des valeurs de x supérieures à 3 qui correspondent à des valeurs de n supérieures à 1,5, ce qui montre que le complexe qui précipite est de type ML_n avec n>1,5.

Pour x = 5, l'absorbance est nulle étant donné que le ligand seul n'absorbe pas.

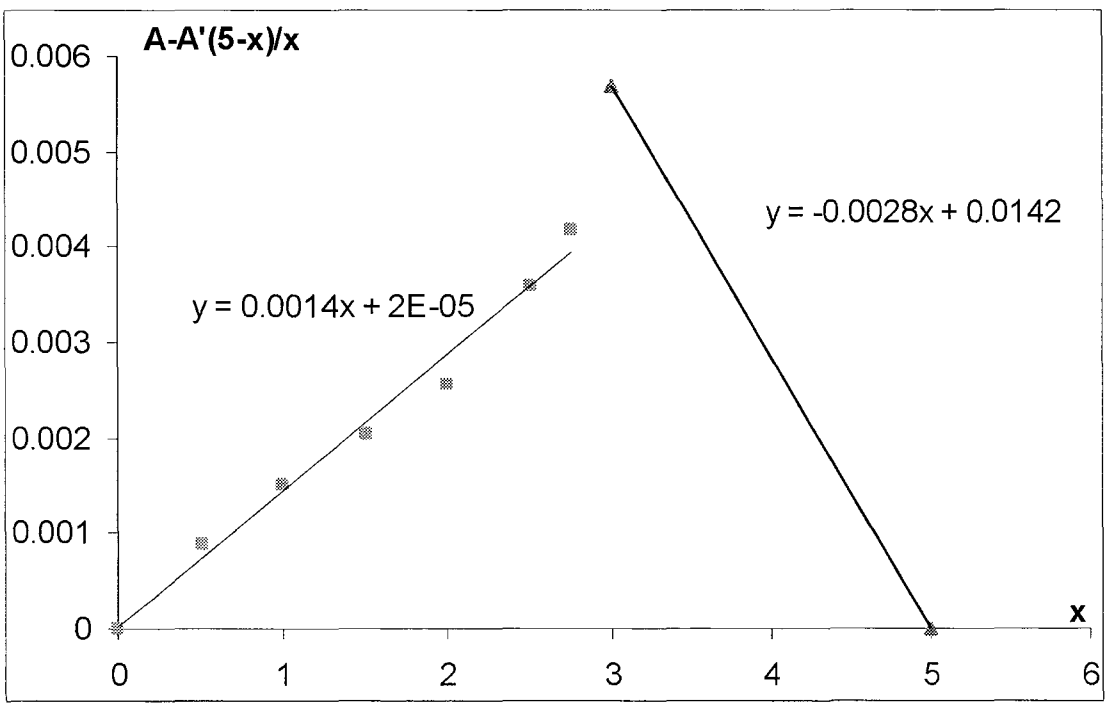


Figure 70 : Courbe représentant Z en fonction de x pour λ = 481,4 nm

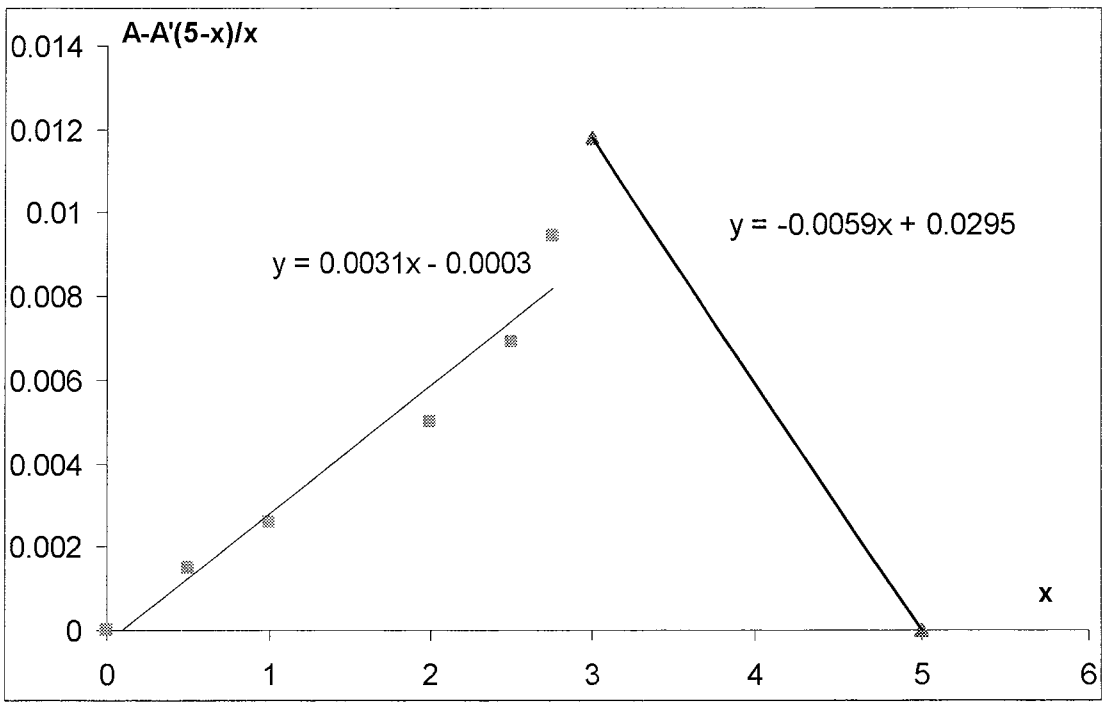


Figure 71 : Courbe représentant Z en fonction de x pour $\lambda = 468,24$ nm

λ (nm)	481,4	468,2
x	3,4	3,3
n	2,1	1,9

Tableau 45 : Valeurs de x (correspondant au maximum de Z) pour deux valeurs de longueurs d'ondes (pour lesquelles l'absorbance est maximale).

La stoechiométrie du complexe correspond bien à la présence d'un cation pour deux ligands.

4.2.3.3. Description du mode de complexation (RMN)

Dans un premier temps, nous allons noter les déplacements chimiques des différents protons du ligand en présence de praséodyme(III) en fonction du pH afin de déterminer les fonctions intervenant dans la complexation pour chaque complexe.

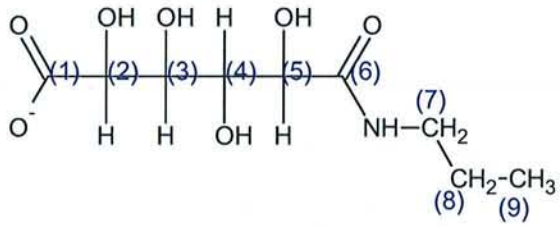
Dans un second temps, nous allons nous attacher à tenter de déterminer la structure du complexe ML_2 en réalisant des spectres RMN ^{13}C du propylamide en présence de trois lanthanides : praséodyme(III), dysprosium(III), europium(III).

4.2.3.3.1. RMN ^{1}H en fonction du pH en présence de praséodyme (III)

La concentration du ligand est fixée à 0,01 $mol.L^{-1}$. Dans un premier temps, on note les déplacements chimiques des différents protons en fonction du pH (Figure 73).

Connaissant les constantes de formation des espèces, nous avons tracé le diagramme de répartition des espèces en fonction du pH avec la concentration du propylamide égale à 0,01 mol.L^{-1} et pour un rapport métal sur ligand égal à 1/5 (Figure 74).

Pour un rapport métal sur ligand égal à 1/5, nous avons tracé la différence entre le déplacement du propylamide en présence de praséodyme(III) et seul en fonction du pH (Figure 75).



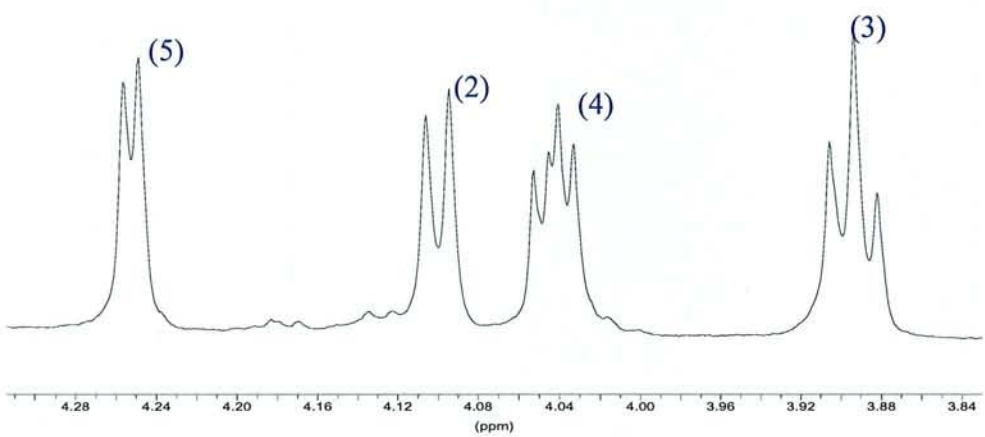


Figure 72 : Spectre RMN ^{1}H du propylamide à pH 4,25

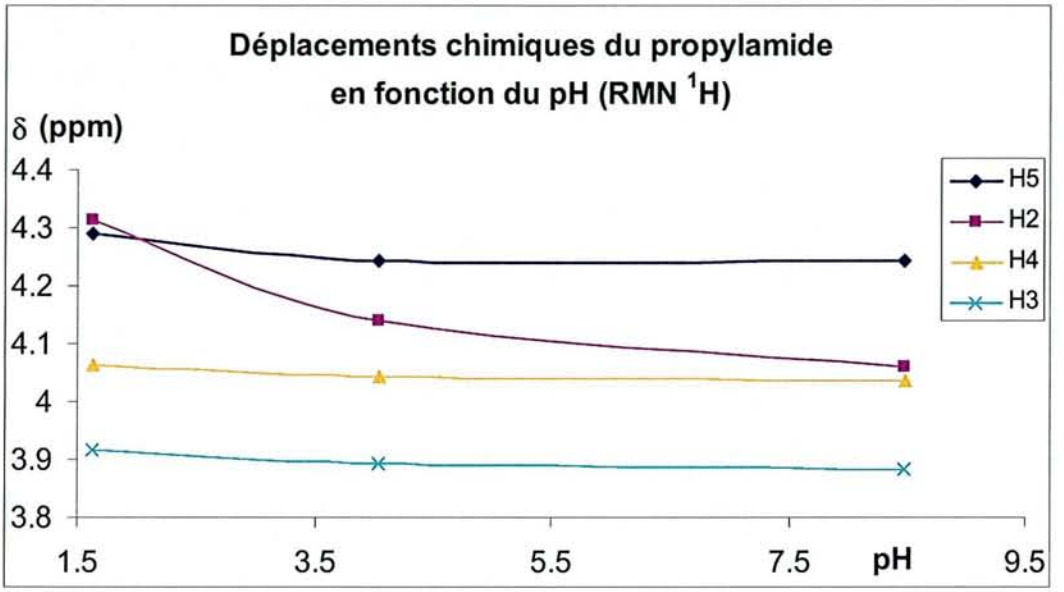


Figure 73 : Courbes représentant les déplacement chimiques du propylamide en fonction du pH en RMN ^{1}H.

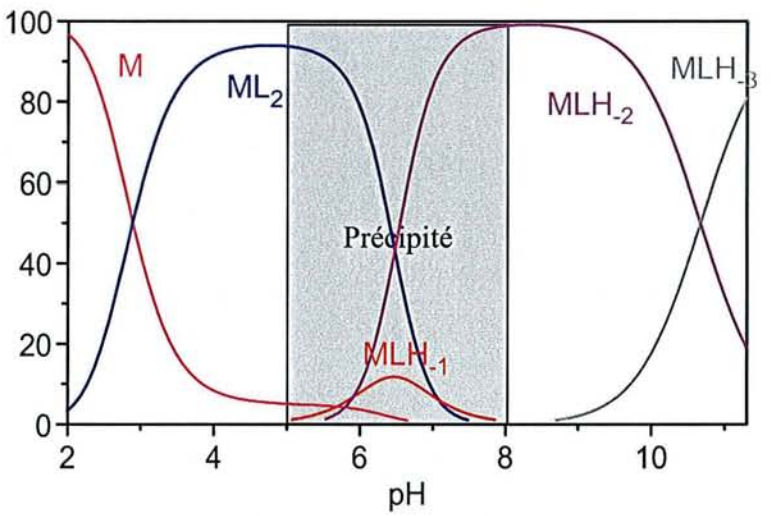


Figure 74 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du pH pour un mélange propylamide-praséodyme(III) en rapport 1/5
avec [propylamide] = 0,01 mol.L^{-1}

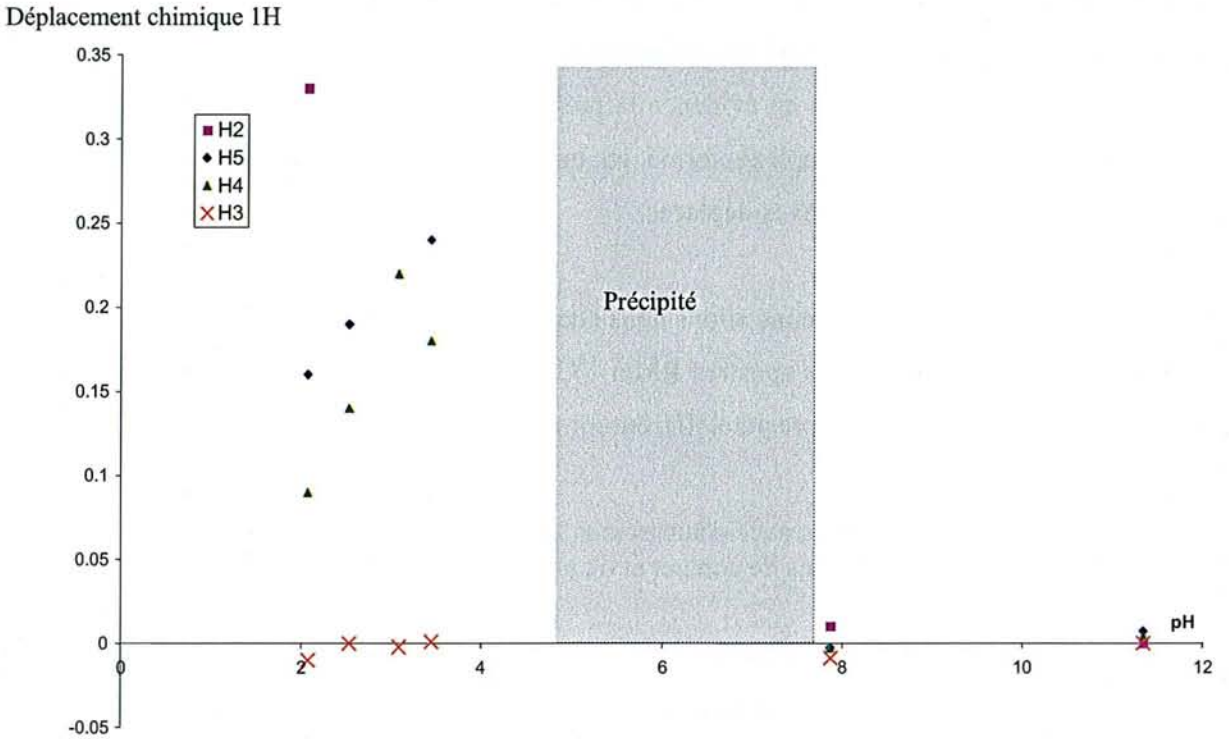


Figure 75 : Déplacement chimique du signal moyen ^{1}H dû à l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié par rapport au déplacement du ligand seul en fonction du pH pour un mélange propylamide (0,01 mol.L^{-1}) - praséodyme (III) (0,002 mol.L^{-1})

De pH 2 à 3,5, domaine d'existence de ML_2, le proton H2 est le plus déplacé suivi de H5, puis de H4 puis enfin de H3. Pour l'acide gulonique nous avons déjà noté que le proton H5 était plus déplacé que le proton H4 dans le complexe ML_2. Par contre le faible déplacement de H3 doit dénoter une conformation particulière entraînant l'annulation du terme de pseudo-contact ($3\cos^2\theta-1=0$)

Au delà de pH 8 (domaine d'existence de MLH_{-2}), les déplacements sont plus faibles et les massifs sont déformés. On peut également noter que les déplacements sont faibles alors que le rapport ligand sur métal est relativement faible.

Pour pH 8, nous nous sommes demandés si on observait bien tout le ligand. Pour répondre à cette question, nous avons mesuré la quantité de ligand par l'intermédiaire du dioxane utilisé comme référence. Nous avons donc comparé la quantité de ligand avec ou sans praséodyme(III). Nous avons choisi un rapport métal sur ligand égal à 1/2 et fixé le pH à 8. Nous n'avons observé que la moitié du propylamide en présence de praséodyme(III). Nous constatons donc que les signaux du ligand complexé doivent être très fortement élargis et déplacés et ne sont pas observés. Seuls ceux du ligand libre apparaissent, l'échange entre

ligand libre et lié étant, dans ce cas, lent. Nous pouvons noter qu'à partir de pH 8, il apparait un nouveau complexe dont la structure est différente du complexe se formant en pH acide.

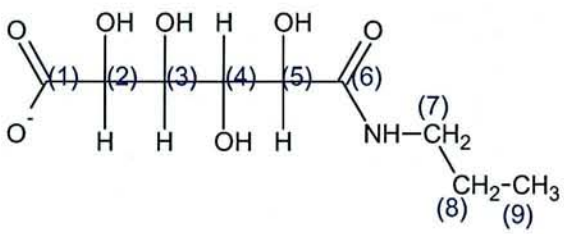
Les spectres RMN ont mis en évidence la présence de deux complexes majoritaires. On ne peut pas observer le complexe formé en milieu basique car les signaux qui lui correspondent sont fortement élargis et déplacés.

Dans le prochain chapître, nous allons nous attacher à tenter de déterminer la structure du complexe ML_2 en réalisant les spectres RMN ^{13}C du propylamide en présence de trois lanthanides : praséodyme(III), dysprosium(III), europium(III).

4.2.3.3.2. Etude avec d'autres ions lanthanide, séparation des déplacements de contact et de pseudo-contact

La théorie figure dans le chapitre 3.1.3.2.1.

Le pH est fixé à 4,25 (domaine de prédominance du complexe ML_2) et la concentration à 0,05 $mol.L^{-1}$ dans chaque échantillon. On trace le déplacement chimique de chaque carbone pour les trois lanthanides choisis (praséodyme, europium, dysprosium) en fonction de la fraction molaire relative au ligand intervenant dans le complexe ($P_{lié}$).



Lorsque l'échange entre ligands liés au cation et ligands libres se produit rapidement à l'échelle de la résonance magnétique nucléaire, les spectres observés présentent pour chaque carbone un pic moyen dont le déplacement est donné par :

$$\delta_{obs} = p_{lié} \cdot \delta_{lié} + p_{libre} \cdot \delta_{libre}$$

δ_{obs} est le déplacement observé sur le spectre, p est la fraction molaire, δ est le déplacement chimique ; "lié" correspond à un ligand intervenant dans un complexe, "libre" correspond à un ligand libre dans la solution

L'attribution des signaux en RMN du ^{13}C a été faite grâce à une corrélation 2D ^{1}H-^{13}C (cf chapître 6 : Partie expérimentale).

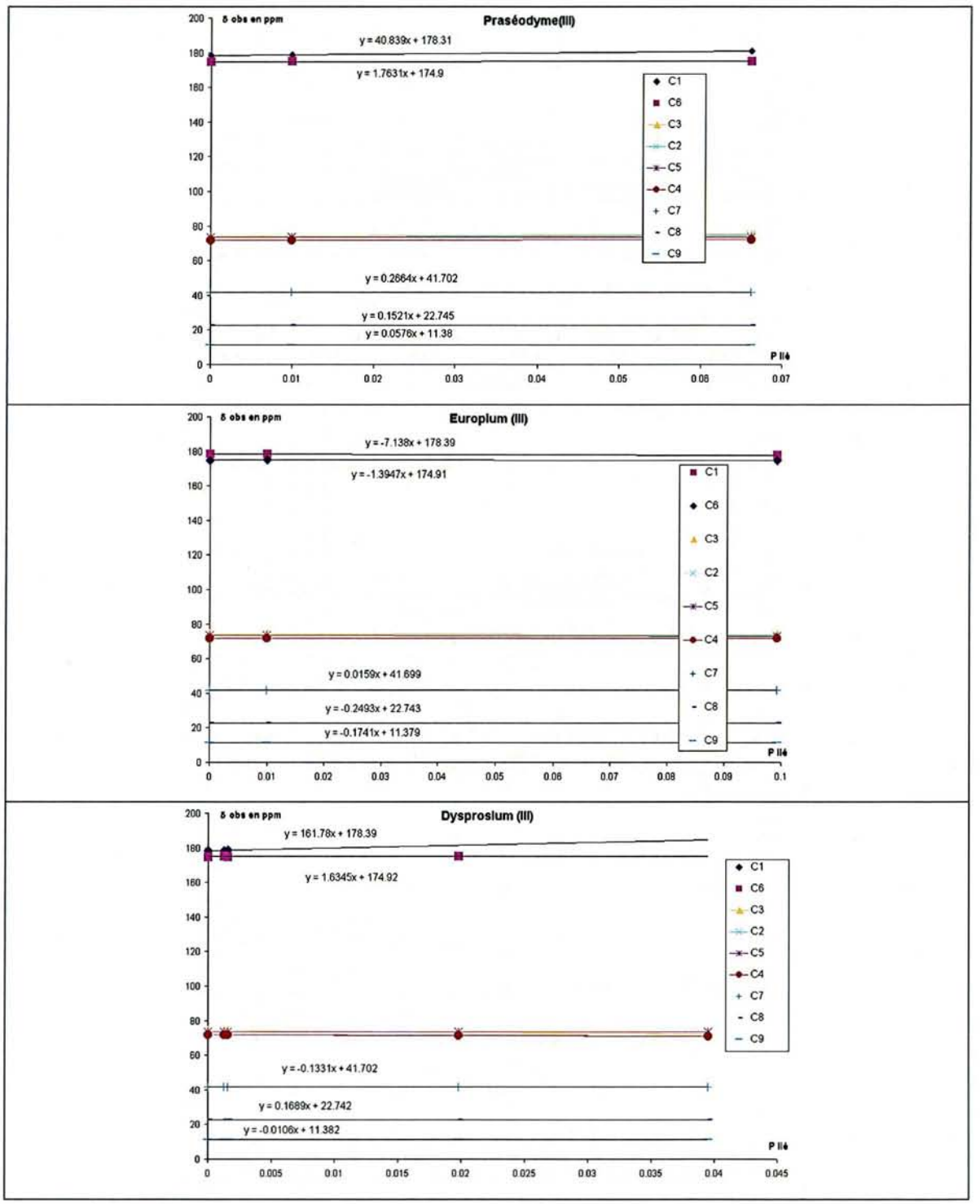


Figure 76 : Représentation des courbes δ_{obs} en fonction de $P_{lié}$ pour chacun des carbones du propylamide pour chaque mélange propylamide-lanthanide(III) avec [propylamide] = 0,05 mol.L^{-1}.

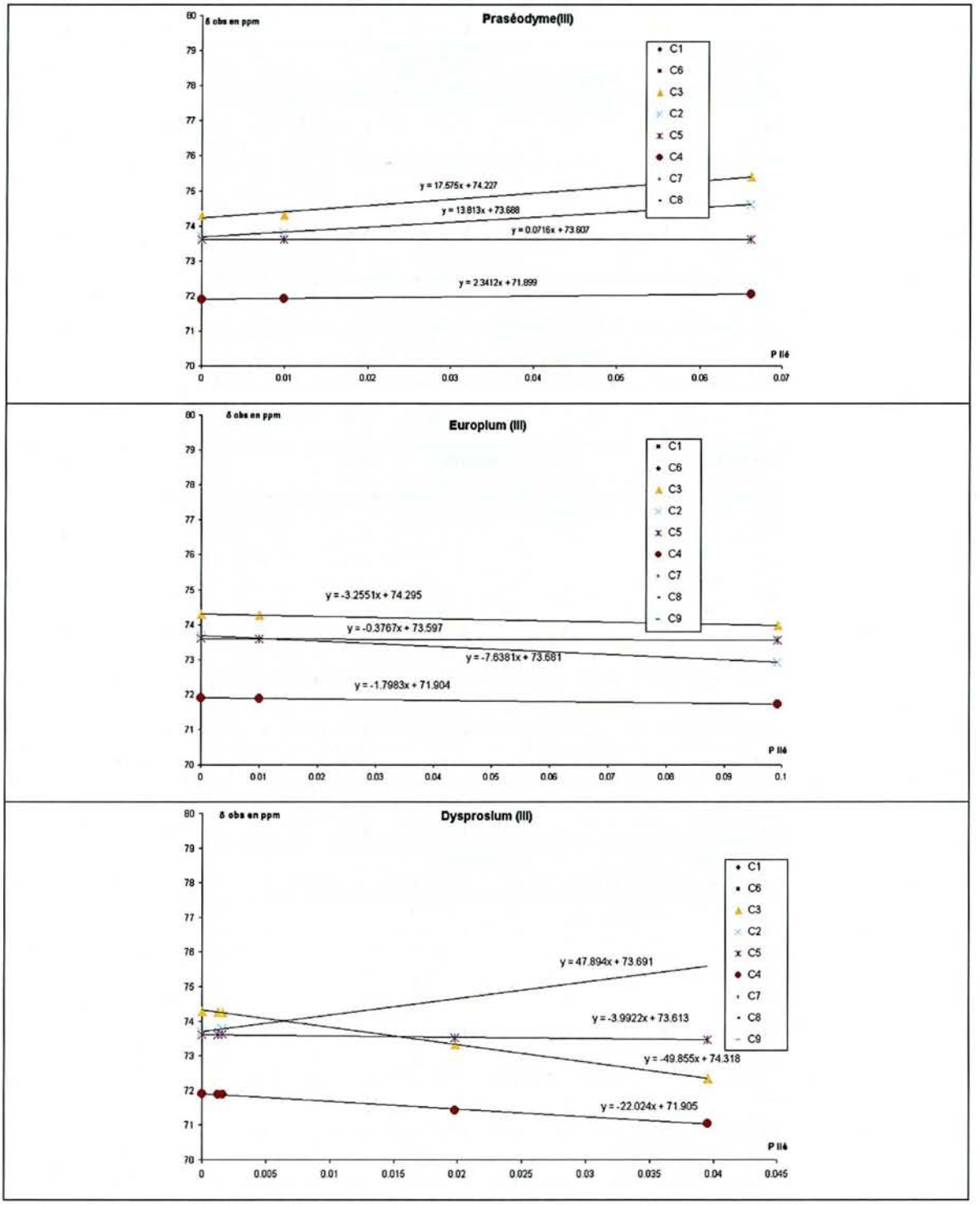


Figure 77 : Représentation des courbes δ_{obs} en fonction de $P_{lié}$ pour les carbones porteurs des fonctions OH (C_2, C_3, C_4, C_5) du propylamide pour chaque mélange propylamide-lanthanide(III) avec [propylamide] = 0,05 mol.L^{-1}.

On observe d'après la Figure 76 et la Figure 77 que les points représentant δ^{obs} en fonction de $P_{lié}$ s'alignent selon une droite de pente $\Delta\delta$. Les valeurs de $\Delta\delta$ sont répertoriées pour les différents carbones et pour les trois lanthanides dans le Tableau 46.

		Praséodyme (III)	Europium (III)	Dysprosium (III)
< Sz >		2,972	-16,682	-28,545
D		10,99	-4,05	100
Δδ	C1	40,84	-7,14	161,78
	C2	13,81	-7,64	47,89
	C3	17,57	-3,25	-49,86
	C4	2,34	-1,79	-22,02
	C5	0,07	-0,37	-3,99
	C6	1,76	-1,39	1,63

Tableau 46 : Coefficients $<S_z>$, D et $\Delta\delta$ (pente des courbes des Figure 76 et Figure 77) de chaque carbone pour chacun des cations lanthanide(III).

Sachant que le déplacement chimique est la somme de deux contributions : l'une de contact, l'autre de pseudo-contact, définie par :

$$\Delta\delta^{j}_{C^i} = f_{C^i} \cdot \langle S_z \rangle_j + D_j \cdot g_{C^i}$$

si on trace $\frac{\Delta\delta^{j}_{C^i}}{\langle S_z \rangle_j}$ en fonction de $\frac{D_j}{\langle S_z \rangle_j}$ (Figure 78), on doit obtenir une droite de pente g et d'ordonnée à l'origine f.

À partir des valeurs de f et g, il est possible de calculer les déplacements de contact et de pseudo-contact (Tableau 47).

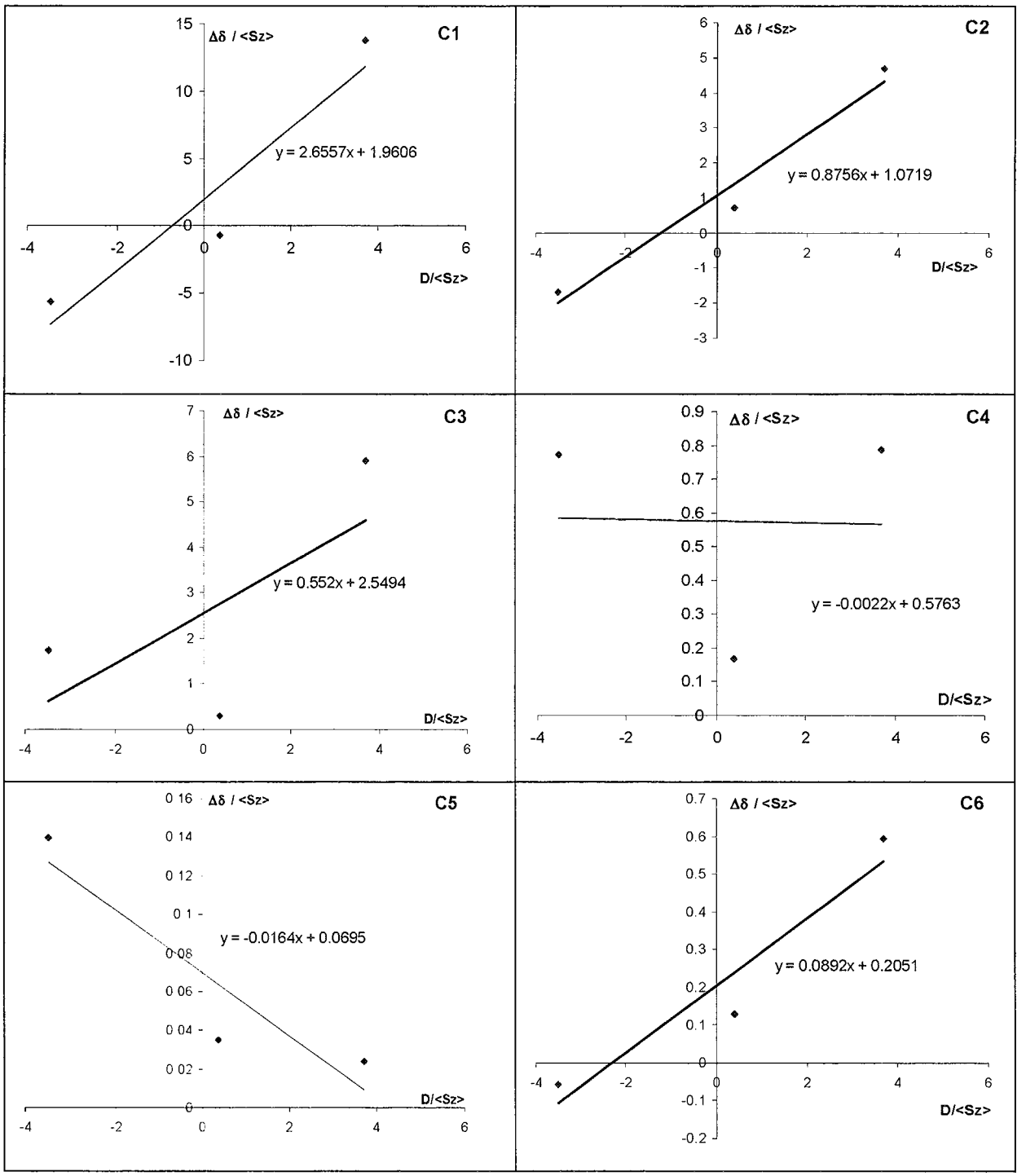


Figure 78 : Courbes représentant Δδ/<Sz> en fonction de D/<Sz> pour chaque carbone du propylamide.

			Praséodyme (III)		Europium (III)		Dysprosium (III)	
	f	g	contact	pseudo	contact	pseudo	contact	pseudo
C1	1,961	2,656	5,827	29,186	-20,943	-10,755	-55,965	265,570
C2	1,072	0,876	3,186	9,623	-11,45	-3,546	-30,597	87,560
C5	0,069	-0,016	0,207	-0,180	-0,742	0,066	-1,984	-1,640
C6	0,205	0,089	0,609	0,980	-2,191	-0,361	-5,855	8,920

Tableau 47 : Valeurs de f et g, des termes de contact f $<S_z>$ et de pseudo-contact g .D

La corrélation étant mauvaise pour C3 et C4 (due probablement à la flexibilité du ligand par la partie de la chaîne au-delà des sites d'interaction avec les cations), nous n'avons pas noté les valeurs de f et g.

Le Tableau 47 montre que l'interaction du praséodyme(III) et du dysprosium(III) avec le propylamide est majoritairemement de pseudo-contact pour les carbones C1, C2 et C6. Il faut noter que l'écart s'amenuise au fur et à mesure que l'on s'écarte du carboxylate. L'europium(III) se distingue des deux autres lanthanides par le fait que les interactions sont majoritairement de contact pour tous les carbones.

Le terme de pseudo-contact g est proportionnel au cube de l'inverse de la distance r qui sépare le noyau considéré du cation paramagnétique. Dans tous les cas, C1 subit le plus fort déplacement de pseudo-contact, il est donc le plus proche du cation paramagnétique.

Dans le domaine de pH considéré, ML_2 est la seule espèce en présence.

Le terme de pseudo-contact g étant fonction de la distance entre le praséodyme et le noyau considéré, il est possible d'obtenir par calcul la position du cation praséodyme(III) par rapport aux deux carbones C_1 et C_2.

Le rapport R des termes de pseudocontact relatif aux carbones C1 et C2 permet de déterminer la position relative du praséodyme par rapport à C1 et C2 en effet :

$$R = \frac{g_{C^1}}{g_{C^2}} = \frac{3 \cdot \cos^2 \theta_1 - 1}{3 \cdot \cos^2 \theta_2 - 1} \cdot \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

L'axe principal z du complexe représenté sur la figure suivante correspond à la direction des deux liaisons Pr-O. Nous avons supposé que l'axe de rotation était autour de cette liaison, étant donné que le rotation est rapide autour de celle-ci et que l'interaction de coordination avec le groupe carboxylate est forte comparée aux autres interactions possibles.

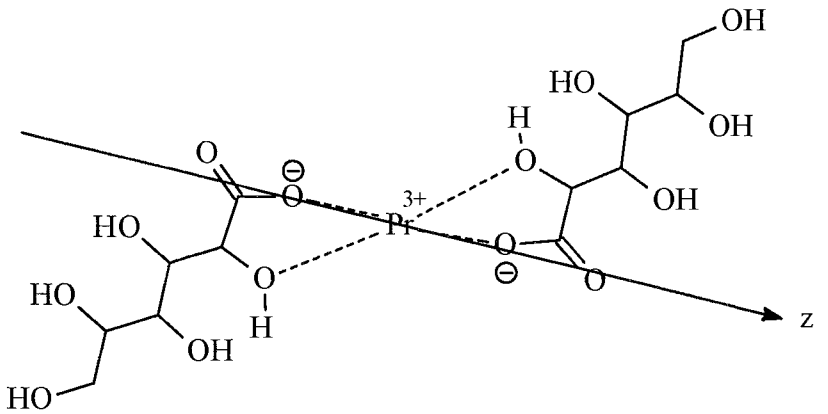


Figure 79 : Structure du complexe ML_2 et représentation de z, l'axe principal

Il n'existe pas de données cristallographiques relatives à l'acide gulonique, nous nous sommes donc basé sur les données cristallographiques relatives au complexe plomb(II)-acide gluconique (type ML_2)[98]. Nous avons considéré les distances carbone-carbone et carbone-oxygène ainsi que les angles. La distance O1-lanthanide(III) est déduite de la distance O1-plomb(II) où le rayon ionique de Pb(II) a été retranché et auquel on a rajoute le rayon ionique moyen des trois cations lanthanide.

Plomb(II)	Praséodyme(III)	Europium(III)	Dysprosium(III)	Moyenne
1,33 Å	1,27 Å	1,20 Å	1,16 Å	1,21 Å

Tableau 48 : Rayons ioniques du plomb(II) et des trois lanthanides ainsi que la moyenne des trois lanthanides.

Soit θ l'angle formé entre C1-O1 et le lanthanide. La figure montre que si on utilise θ comme paramètre, on peut exprimer $\theta 1$, $\theta 2$ et r_1, r_2 et r_3 en fonction de celui-ci.

Les mesures de g ont montré que R est égal à 3,03, nous allons donc faire varier θ et noter les valeurs de θ pour lesquelles R est égal à 3,03.

Nous avons déterminé une valeur de θ répondant à la condition R = 3,03. Connaissant θ, il est possible de recalculer r_1, r_2, r_3, θ_1, θ_2

θ	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2
219	3,39	3,85	3,09	13,62	37,6

Tableau 49 : Valeurs des angles (en °) et distances (en Å) pour les deux valeurs de θ pour lesquelles R = 3,03 pour le propylamide.

Les données géométriques étant connues, nous avons représenté sur la figure suivante une représentation de la structure du complexe ML_2.

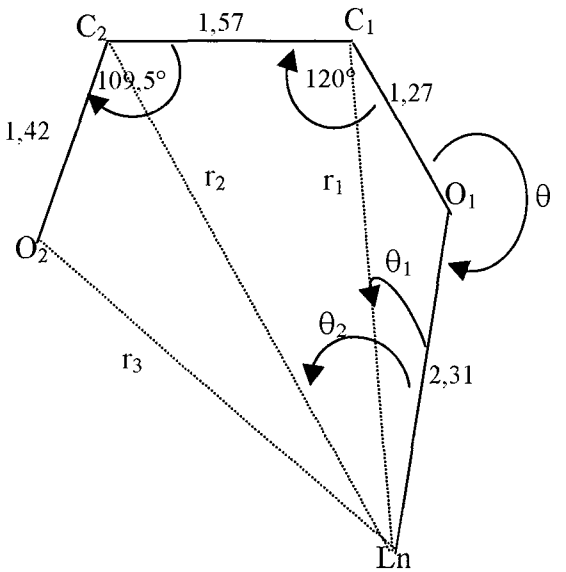


Figure 80 : Représentation de la tête complexante du propylamide et d'un cation lanthanide(III), distance en Å.

Ceci confirme que le OH en α du carboxylate présente une interaction avec le cation lanthanide qui préfigure sa déprotonation ultérieure pour former le complexe MLH_{-1}.

La structure varie un peu par rapport à celle du complexe avec l'acide gulonique sans être fondamentalement très différente. Les distances r_1, r_2, r_3 sont syntématiquement plus élevées pour le propylamide indiquant une interaction du premier OH avec le cation moins marquée que dans le cas de l'acide gulonique.

θ	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2
238	3,17	3,33	2,40	19,85	47,64

Tableau 50 : Valeurs des angles (en °) et distances (en Å) pour l'acide gulonique.

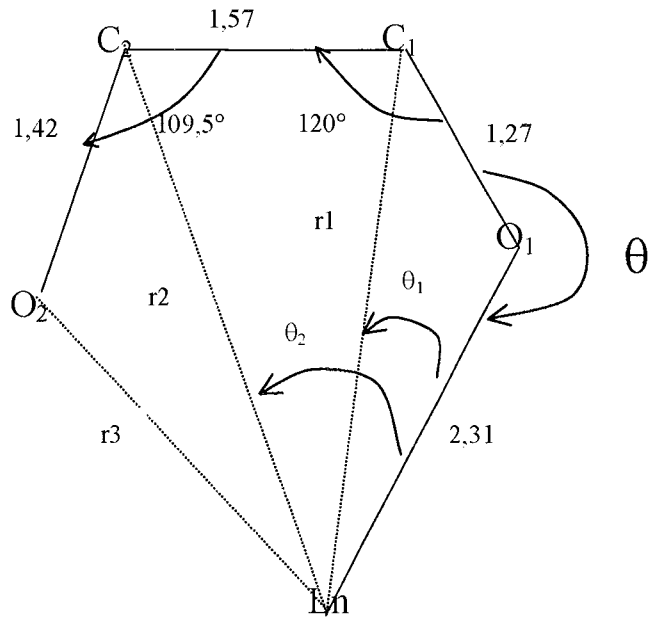


Figure 81 : Structure du complexe dans le cas de l'acide gulonique

4.2.3.4. Sélectivité vis à vis des lanthanides.

4.2.3.4.1. Comparaison entre les différents lanthanides

Ln	Pr^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}	Lu^{3+}
Rayon ionique en Å	0,990	0,947	0,912	0,861
Nombre d'électrons f	2	6	9	14
log β_{11-2}	-9,44	-7,88	-7,60	-7,35

Tableau 51 : Constante de formation du complexe (logβ) MLH_{-2} en présence de différents lanthanides.

Nous avons mis en évidence l'existence d'un complexe neutre MLH_{-2} pour les quatre ions lanthanide étudiés. Si on compare les constantes de formation des complexes (logβ) formés avec le propylamide selon le lanthanide, on observe que :

- pour MLH_{-2}, les constantes de formation de ces complexes suivent l'ordre :

$Pr^{3+} < Eu^{3+} < Dy^{3+} < Lu^{3+}$

En effet, plus le lanthanide porte d'électrons f, plus le rayon ionique est faible et plus la constante de formation du complexe MLH_{-2} augmente, confirmant une interaction métal-ligand essentiellement de nature électrostatique.

4.2.3.4.2. Comparaison de la sélectivité du propylamide avec l'acide gulonique et l'EDTA

Afin de comparer la sélectivité du propylamide avec l'acide gulonique et l'EDTA, nous avons calculé la différence de constante de formation entre les ions Pr^{3+} et Lu^{3+} du complexe MLH_{-2} pour le propylamide synthétisé et l'acide gulonique et de ML pour l'EDTA (Tableau 52). La différence de constante pour le propylamide est moins prononcée. Les propriétés de sélectivité sont inférieures à celle de l'EDTA.

	Propylamide	Acide gulonique	EDTA
Différence entre Lu^{3+} et Pr^{3+}	2,1	2,4	3,4

Tableau 52 : Différence entre les constantes de formation de complexes neutre (MLH_{-2}) pour le propylamide et l'acide gulonique et (ML) pour l'EDTA entre le lutécium et le praséodyme.

4.2.3.5. Conclusion

Nous avons montré par potentiométrie qu'il se formait en présence de lanthanides (Pr^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}, Lu^{3+}) quatre complexes (ML_2, MLH_{-1}, MLH_{-2}, MLH_{-3}). ML_2 apparaît dès les pH acides où il culmine à pH 4, seul en présence. A partir de pH 5 coexistent les espèces ML_2, MLH_{-1}, MLH_{-2}. MLH_{-3} se forme à partir de pH 9. L'espèce neutre MLH_{-2} passe par son maximum à pH 8. Nous avons donc basé notre étude structurale sur le complexe ML_2 où la spectroscopie UV-Visible (méthode de Job) a confirmé que la stoechiométrie du complexe était de un cation pour deux ligands ce qui est le cas du complexe ML_2.

La RMN ^1H et ^{13}C a montré que pour le complexe ML_2 la complexation en présence de praséodyme(III) se faisait par le carboxylate. De plus, l'étude RMN ^{13}C avec d'autres lanthanides paramagnétiques (séparation des déplacements de contact et de pseudo-contact) a permis de proposer une structure pour le complexe ML_2, qui est globalement semblable à celle observée par les acides aldariques (coordination du carboxylate de manière monodentate, participation de l'oxygène du OH en α du carboxylate à la coordination,...).

4.2.3.6. Comparaison avec les tartramides

Sébastien Giroux a synthétisé des amides issus de l'acide tartrique [80, 128]. Dans le tableau ci-dessous, nous avons rapporté les constantes de formation des complexes ($\log\beta$) obtenues avec des amides en C_3.

	Saccharamide (propylamide)	Tartramide [80, 128]
pK_{COOH}	3,57	LH = 3,02
log β	ML_2= 5,63 MLH_{-1} = -3,52 MLH_{-2} = -9,44 MLH_{-3} = -20,11	ML= 2,76 MLH_{-1} = -3,66 MLH_{-2} = -10,71 MLH_{-3} = -22,34
log K (des espèces communes)	MLH_{-1} = -7,09 MLH_{-2} = -13,01 MLH_{-3} = -23,38	MLH_{-1} = -6,68 MLH_{-2} = -13,73 MLH_{-3} = -25,36

L'ordre de grandeur des constantes de formation est le même pour les deux types de molécules.

Néanmoins log K pour la formation de MLH_{-1} est plus important pour le tartramide alors que cette valeur pour MLH_{-2} (l'espèce neutre, donc extractible) et pour MLH_{-3} est plus importante pour le saccharamide.

Afin de comparer leur pouvoir complexant, nous avons tracé log(α) en fonction du pH (Figure 82).

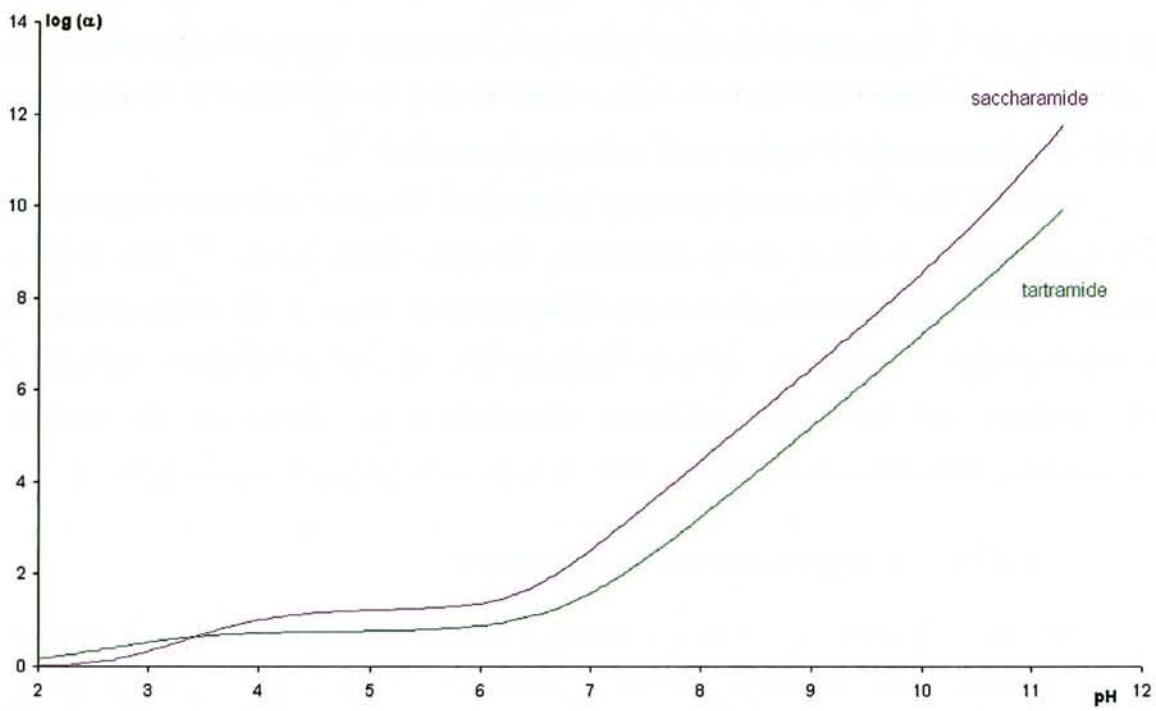


Figure 82 : Représentation de log(α) en fonction du pH pour des mélanges ligand (0,01 $mol.L^{-1}$)-praséodyme (0,002 $mol.L^{-1}$)

Le tracé de log(α) en fonction du pH montre que jusque pH 3,5 le tartramide complexe plus fortement ; au-delà le saccharamide domine. Néanmoins, le pouvoir complexant entre les deux types de molécules n'est pas très différent.

4.2.4. Extractions par le décylamide

4.2.4.1. Introduction

Dans le chapitre 3.1.3.2, nous avons montré que l'acide gulonique était un bon complexant des cations lanthanide(III) étudiés. De plus, il est capable de former un complexe neutre (MLH_{-2}) donc potentiellement extractible.

Nous avons donc synthétisé des amides à partir d'acide glucaro-1,4-lactone qui possèdent un motif complexant de type acide gulonique. Dans le chapitre 4.2.3.2, nous avons vérifié que le propylamide était capable de former un complexe neutre de type MLH_{-2} et il a montré une certaine sélectivité vis à vis des lanthanides. L'existence du complexe neutre MLH_{-2} qui apparaît de façon majoritaire aux alentours de pH 8, nous permet de penser que son extraction en phase organique est possible. Dans ce chapître, nous allons nous attacher à l'étude de l'extraction liquide-liquide du praséodyme(III) et de l'europium(III) par le décylamide.

Préalablement, nous avons recherché le solvant permettant la solubilisation du décylamide. Ensuite nous avons réalisé des essais prospectifs d'extraction en présence de praséodyme(III). Nous avons suivi la concentration en praséodyme(III) par spectroscopie UV-Visible, le praséodyme(III) possédant des pics caractéristiques entre 430 et 500 nm. Pour nous assurer de la sélectivité du dérivé hydrophobe synthétisé, nous avons réalisé des extractions liquide-liquide en présence d'europium(III) où sa concentration en phase aqueuse a été mesurée par spectrométrie de flamme.

4.2.4.2. Recherche du solvant d'extraction

Dans un premier temps nous avons recherché un diluant qui soit insoluble dans l'eau et qui solubilise une quantité maximale d'extractant.

Après de multiples essais de solubilisation dans les solvants suivants : dichlorométhane, nitrométhane, hexane, chloroforme, toluène, éther, alcanes, méthylisobutylcétone, acétate d'éthyle... qui se sont révélés infructueux, le diluant répondant à ces caractéristiques est un mélange heptanol/nitrobenzène (50/50 v/v) qui solubilise davantage de décylamide que de dodécylamide. Nous avons donc réalisé nos essais avec le décylamide qui est le plus soluble,

sachant qu'il aurait été préférable de travailler avec le dodécylamide dont la chaine hydrophobe est plus longue et qui par conséquent pourrait donner lieu à une meilleure extraction dans une phase organique.

4.2.4.3. Essais avec le praséodyme(III)

4.2.4.3.1. Extraction en présence de décylamide seul

Nous avons mis en présence 2 mL de solution aqueuse de nitrate de praséodyme(III) à 2.10^{-3} mol.L^{-1} avec 5 mL de décylamide (8.10^{-3} mol.L^{-1}) dans un mélange heptanol/nitrobenzène (50/50 v/v). Il y a donc 10 fois plus de moles d'extractant que de métal. Les deux phases ont été agitées à l'aide d'un agitateur vibrant de type vortex pendant 3 minutes, à température ambiante (20°C).

Après extraction, les deux phases se séparent mais il apparaît un léger précipité blanc dans la phase organique.

La concentration de praséodyme (III) dans la phase aqueuse est suivie par spectroscopie UV-Visible. Dans le Tableau 53 sont répertoriés le pourcentage de praséodyme(III) extrait pour différentes valeurs de pH de départ (avant extraction) de la solution aqueuse de praséodyme(III). Le pH de celle-ci est ajusté par ajout d'acide perchlorique.

pH de la phase aqueuse avant extraction	Pourcentage de praséodyme(III) extrait
5,82	87
3,68	50
2,21	17

Tableau 53 : Pourcentage de praséodyme(III) extrait en fonction du pH de la solution aqueuse de praséodyme(III)

Le rendement d'extraction dépend du pH initial de la phase aqueuse et diminue avec la valeur de ce pH. Il atteint des valeurs élevées pour un pH aux environs de 6. La diminution de pH après extraction s'explique par un processus d'extraction par échange de cations.

L'équilibre d'extraction peut s'écrire de la manière suivante :

$$Pr^{3+} + n\,\overline{LH} \rightleftharpoons \overline{PrL_n} + nH^+$$

(Le trait au dessus de certaines espèces symbolise que celles-ci se trouvent en phase organique).

Si on considère le cas où l'extraction est la plus efficace, on observe que le pH passe de 5,82 avant extraction à 2,45 après extraction. Cette diminution du pH dans la phase aqueuse correspond exactement à l'échange de 2 H^+ par cation de Pr^{3+}. Il est à noter que l'équilibre d'extraction peut également s'écrire :

$$Pr^{3+} + NO_3^- + \overline{LH} \rightleftharpoons \overline{PrLH_{-1}^+, NO_3^-} + 2\,H^+$$

avec formation du complexe MLH_{-1}.

ou

$$Pr^{3+} + NO_3^- + 2\,\overline{LH} \rightleftharpoons \overline{PrL_2^+, NO_3^-} + 2\,H^+$$

avec formation du complexe MLH_{-1} ou du complexe ML_2.

Dans les deux cas, nous observons bien la libération de deux moles de proton par mole de praséodyme(III) extrait.

Pour trancher entre ces deux espèces (MLH_{-1} et ML_2) il faudrait pouvoir analyser l'espèce extraite et voir si elle renferme une ou deux molécules d'extractant ou analyser la phase organique afin de mesurer la quantité de ligand libre restante

4.2.4.3.2. Extraction par le décylamide en présence de coextractant

Nous avons réalisé également des essais d'extraction en ajoutant dans la phase organique un coextractant : le tributylphosphate (tbp) (8.10^{-6} mol), à raison de deux équivalents par mole de praséodyme(III). Les deux phases se séparent, mais on observe un léger dépôt dans la phase organique. La spectroscopie UV-Visible de la phase aqueuse montre que tout le praséodyme a été extrait. Le pH de la phase aqueuse passe de 5,85 avant l'extraction à 2,71 après l'extraction. Cette diminution du pH correspond à l'échange d'un mole de proton par mole de Praséodyme(III) extrait. Si on remplace le tributylphosphate par la terpyridine, on observe exactement les mêmes phénomènes. Nous avons vérifié que le tributylphosphate seul et la terpyridine seul ne permettaient pas l'extraction, il s'agit bien de co-extractant. Il y a bien synergie pour l'extraction entre le décylamide et la terpyridine.

4.2.4.3.3. Ajout d'un sel de fond

Les manipulations d'extraction liquide-liquide précédentes ont montré que la disparition de praséodyme(III) en phase aqueuse s'accompagnait de l'apparition d'un précipité dans la phase organique. Il semblerait que le complexe extrait est trop hydrophobe pour rester dans la phase aqueuse mais pas assez pour être soluble dans la phase organique. L'espèce n'étant pas soluble en phase organique, nous avons donc supposé que le complexe extrait était sous forme d'une paire d'ion externe. L'ajout de sel de fond dans la phase aqueuse tel que le nitrate de sodium à 0,2 $mol.L^{-1}$ a donc été considéré, en supposant que les ions nitrate pourraient s'associer au complexe afin d'assurer la neutralité. Cet ajout de sel de fond n'a pas amélioré le pourcentage de praséodyme extrait et nous avons également observé un léger précipité dans la phase organique.

4.2.4.4. Essais d'extraction avec l'europium(III)

4.2.4.4.1. Extraction par le décylamide seul

Nous suivons la concentration en europium(III) avant et après extraction par spectrométrie de flamme.

5 mL d'europium(III) ([M] = 8.10^{-4} $mol.L^{-1}$) sont mis en présence de 12,5 mL de décylamide ([L] =$3,2.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dissous dans un mélange 50/50 nitrobenzène/heptanol. Il y a 10 fois plus de moles d'extractant que d'europium (III). Les deux phases ont été agitées à l'aide d'un agitateur vibrant de type vortex pendant trois minutes, à température ambiante (20°C).

Après chaque extraction, on observe soit un voile à l'interface si l'europium(III) est partiellement extrait, soit un léger précipité dans la phase organique lorsqu'il est extrait à plus de 90%. Dans le Tableau 54 est répertorié le pourcentage d'europium(III) extrait en fonction du pH de la solution aqueuse d'europium(III). Nous avons également noté le pH de la solution aqueuse après extraction.

pH de la phase aqueuse **avant** extraction	pH de la phase aqueuse **après** extraction	Pourcentage d'europium(III) extrait
2,14	2,14	0
2,61	2,49	40,0
3,07	2,70	74,4
3,52	2,71	78
5,29	2,76	83,5
5,64	2,74	91,87

Tableau 54 : Pourcentage d'europium(III) extrait en fonction du pH de la solution aqueuse d'europium(III).

Concentration en ligand (le pH initial est de 5,29) ([L] = $3,2.10^{-3}$ mol.L^{-1})	Pourcentage d'europium(III) extrait	pH de la phase aqueuse après extraction
L/2	52	2,98
L	83,5	2,76
3L/2	97,9	2,65
2L	99,4	2,65
3L	99,9	2,65

Tableau 55 : Pourcentage d'europium(III) extrait en fonction de la concentration en propylamide en fixant la concentration en europium(III) à 8.10^{-4} mol.L^{-1} et le pH de la phase aqueuse avant extraction à 5,29 (le volume de la phase aqueuse est 5 mL, celui de la phase organique 12,5 mL)

D'après les mesures du pH de la phase aqueuse après extraction, du pH initial de la phase aqueuse après extraction et du pourcentage d'europium (III) extrait, on peut calculer le nombre de protons libérés par mole de praséodyme extrait (Tableau 56).

pH de la phase aqueuse **avant** extraction	pH de la phase aqueuse **après** extraction	Pourcentage d'europium(III) extrait	$[H^+]_{libéré}$	$n\ H^+_{libéré} / n\ Eu^{3+}_{extrait}$
5,64	2,74	91,9	$1,82.10^{-3}$	2,5
5,29	2,76	83,5	$1,73.10^{-3}$	2,6
3,52	2,71	78,0	$1,64.\ 10^{-3}$	2,6
3,07	2,70	74,4	$1,14.\ 10^{-3}$	1,9
2,61	2,49	40	$8,1.10^{-4}$	2,5

Tableau 56 : Détermination du nombre de proton libérés par nombre de mole d'europium extrait pour différentes valeurs de pH initial de la phase aqueuse avant extraction.

La diminution du pH dans la phase aqueuse correspond approximativement à l'échange de 2,5 protons par cation de europium(III). Il semblerait que deux espèces soient extraites simultanément. Nous sommes donc en présence soit du système (MLH_{-1}, MLH_{-2}) soit du système (ML_2, ML_3). Mais il faut noter que nous n'avons pas mis en évidence par potentiométrie l'existence du complexe ML_3 ; nous serions donc en présence du mélange de complexes (MLH_{-1}, MLH_{-2}).

Le pourcentage d'extraction augmente avec le pH de la solution aqueuse pour atteindre des valeurs satisfaisantes lorsque le pH est supérieur à 3. Il semblerait d'ailleurs que l'europium(III) soit mieux extrait que le praséodyme(III) selon toute logique si on considère les rayons ioniques des deux cations. Le rendement d'extraction augmente également avec la concentration d'extractant et devient excellent pour des rapports extractant/métal supérieurs à 20 (Tableau 55, Tableau 57).

Concentration en Eu^{3+} $[M] = 8.10^{-4}\ mol.L^{-1}$	pH initial	pH final	% extrait
[M]	5,29	2,76	83,5
[M]/2	5,55	2,95	94,7
[M]/4	5,59	3,38	99

Tableau 57 : Pourcentage d'europium(III) extrait en fonction de la concentration d'europium(III) en fixant la concentration en ligand à $3,2.10^{-3}\ mol.L^{-1}$ (le volume de la phase aqueuse est 5 mL, celui de la phase organique 12,5 mL)

4.2.4.4.2. Extraction avec le décylamide en présence de coextractant

Si on ajoute de la terpyridine, ou du tributylphosphate, l'extraction est plus efficace. Si on réalise une extraction en présence de 8.10^{-6} mol de terpyridine, à raison de deux équivalents par mole d'europium(III), le pourcentage d'europium(III) extrait passe de 83 % à 91,8 %. Si on remplace la terpyridine par le tributylphosphate, le pourcentage d'europium extrait est égal à 90,2%.

Si on fixe le pH de la phase aqueuse avant extraction à 2, l'europium(III) n'est pas extrait même si on multiplie par 10 la quantité de terpyridine.

Nous avons vérifié que la terpyridine ou le tributylphosphate n'extraient pas seul : ils jouent bien le rôle de coextractant.

4.2.4.5. Conclusion

Nous avons montré que le décylamide est capable d'extraire le praséodyme(III) et l'europium(III). Si on ajoute de la terpyridine ou du tributylphosphate, le rendement d'extraction est amélioré. Nous avons également noté que l'europium(III) est mieux extrait que le praséodyme(III) selon toute logique si on considère les rayons ioniques des deux cations. L'extraction par l'europium(III) provoque une libération de proton supérieure au praséodyme(III) ; il semblerait donc que les espèces extraites ne soient pas les mêmes suivant le lanthanide considéré.

Ce travail sur les extractions est loin d'être complet et nécessitera d'autres études. Il a permis de montrer néanmoins que les amides synthétisés au cours de cette thèse pouvaient extraire correctement les ions lanthanide(III) mais que le but d'extraire par formation d'un complexe MLH_2 n'était apparemment pas réalisé.

Il se forme probablement des espèces hydrophobes qui sont sous forme de paire d'ions (complexe non neutre électriquement associé à un nombre d'anion nécessaire à l'électroneutralité) ce qui justifierait l'apparition de trouble dans la phase organique : l'espèce extraite est trop hydrophobe pour rester dans l'eau, mais soluble en phase organique de part sa structure.

Il faut noter également que ces molécules pourraient être utilisées comme co-extractant avec des ligands azotés qui ont des donnés résultats prometteurs pour la séparation lanthanide(III)/actinide(III) car nous avons affaire à des amides dont le pK est faible et qui répondent au critère CHON.

5. Conclusion Générale

Dans l'introduction, nous avons présenté succinctement l'état des recherches relatives au retraitement des déchets nucléaires. Puis nous avons positionné nos travaux par rapport au cadre général de la recherche de nouveaux systèmes complexants et extractants des lanthanides(III) et des actinides(III).

Après avoir présenté les propriétés générales des lanthanides ainsi que les différentes techniques d'investigation, nous avons abordé l'étude structurale et thermodynamique de la complexation des lanthanides trivalents par les acides aldoniques en C6, par des acides à chaîne plus courte possédant moins de fonctions hydroxyles.

5.1. Approfondissement de la compréhension de la structure des complexes formés avec l'acide gluconique.

Ma thèse fait suite à celle de Sébastien Giroux qui réalisa entre autre une étude complète de la complexation des ions lanthanides trivalents par l'acide gluconique. Il montra que celui-ci possédait des propriétés complexantes intéressantes. Mais la structure des complexes faisant intervenir la déprotonation de deux fonctions hydroxyles n'avait pas été élucidée. En effet, les études RMN montraient que c'était plutôt les OH en α et β qui intervenaient dans la complexation alors que l'étude par dichroïsme circulaire avait tendance à montrer que les OH en α et γ complexaient.

Ainsi un des buts de notre étude était **d'approfondir l'étude structurale des complexes de l'acide gluconique** afin de déterminer la position de la deuxième fonction OH intervenant dans la complexation. Pour cela nous avons comparé la complexation de l'acide gluconique avec :

- des acides polyhydroxylés plus courts (acide thréonique, acide glycérique, acide 2-hydroxybutanoïque, acide 3-hydroxybutanoïque) afin de comprendre le rôle des différents OH de la chaîne dans le processus de complexation.
- des molécules possédant la même formule développée mais dont la configuration des atomes de carbone portant les fonctions hydroxyles était différente : les acides aldoniques à six atomes de carbones (acide galactonique, acide gulonique).

L'étude de la complexation d'acides polyhydroxylés plus courts a montré que la présence d'une fonction OH en α augmente le pouvoir complexant (comparaison acide 2-hydroxybutanoïque / acide 3-hydroxybutanoïque) ce qui confirme **que le OH en α intervient dans la complexation**. Nous avons également observé que si le OH en γ est primaire (cas de l'acide thréonique), les fonctions OH en α et β (secondaires) assureraient la complexation avec une constante plus faible qu'elle ne serait pour une complexation des fonctions en α et γ, à cause des contraintes géométriques impliquées par la complexation de deux fonctions OH consécutives.

L'étude de la complexation des acides aldoniques en C6 a montré que, **pour l'espèce ML_2^+, la fonction carboxylate complexait et que le groupe OH en α interagissait**. Pour les acides aldoniques en C_6, nous avons également montré **que le groupe OH en γ est effectivement la seconde fonction hydroxyle qui se déprotone**. Si la fonction OH en γ est voisine d'une fonction OH en position thréo la constante de formation du complexe MLH_{-2} est plus élevée avec le praséodyme(III). Il faut noter qu'avec les acides aldoniques, nous avons mis en évidence l'existence d'un complexe MLH_{-2} donc potentiellement extractible en phase organique, car neutre.

5.2. Recherche du motif complexant le plus efficace

Le but de nos recherches était également de synthétiser de nouvelles molécules hydrophobes potentiellement extractantes à partir de deux diacides avec six atomes de carbones et quatre fonctions OH potentiellement complexantes (acide aldarique : acide mucique (galactarique) et acide saccharique (glucarique)). Le motif de complexation des amides ainsi synthétisés est identique aux acides aldoniques dont ils sont dérivés.

Avant d'aborder la synthèse, nous avons donc **recherché le motif complexant** c'est à dire l'acide aldonique **le plus complexant** afin de choisir le diacide de départ qui une fois "amidifié", donc rendu hydrophobe, permettrait d'extraire le plus efficacement possible les lanthanides.

La comparaison du pouvoir complexant des différents acides aldoniques en C6 étudiés a montré que l'acide gulonique complexait davantage les gros cations (Pr^{3+}, Eu^{3+}) alors que l'acide gluconique complexait mieux les petits cations (Dy^{3+} et Lu^{3+}). Mais l'acide gulonique

présente des propriétés de sélectivité plus faible que l'acide gluconique. Nous avons également montré que le groupe OH en γ est effectivement la seconde fonction hydroxyle qui se déprotone pour les acides aldoniques en C_6. Si la fonction OH en γ est voisine d'une fonction OH en position thréo la constante de formation du complexe MLH_2 est plus élevée avec le praséodyme(III). Avec les acides aldoniques, nous avons mis en évidence l'existence d'un complexe MLH_2 donc potentiellement extractible en phase organique.

L'étude de la complexation n' a pas permis de privilégier nettement un motif par rapport à l'autre. Le choix du diacide de départ pour la synthèse d'un extractant n'a pas été basé sur des critères de force de complexation mais sur la faisabilité de la synthèse.

Au total nous avons étudié un grand nombre de systèmes avec des acides carboxyliques polyhydroxylés (acides linéaires mais aussi acides benzoïques dihydroxylés) permettant d'obtenir une information assez complète de la complexation de ce type de molécules avec les lanthanides trivalents. Un effort a été fait à la fois sur la détermination du pouvoir complexant à travers la détermination des constantes de formation des complexes et sur la compréhension du mode de complexation et de la structure des complexes. Au total, l'acide gluconique présente peut-être les meilleurs qualités car c'est une molécule très couramment utilisée et de faible coût.

5.3. Synthèse de nouvelles molécules hydrophobes

Les deux diacides considérés pour effectuer la synthèse étaient l'acide mucique et l'acide saccharique.

5.3.1. Synthèse à partir d'acide mucique

L'acide mucique posséde un plan de symétrie donc quelle que soit la fonction acide "amidifiée", les deux monoamides possibles sont identiques. La faible solubilité de l'acide mucique a rendu la synthèse de monoamide impossible. Nous avons été capable de synthétiser un diamide mais, ayant perdu la fonction carboxylate qui constitue la majeure partie de la chaîne complexante, nous ne nous sommes pas intéressés à celui-ci.

5.3.2. Synthèse à partir de glucaro-1,4-lactone

Nous avons ensuite considéré l'acide saccharique (ou glucarique) qui ne possède pas de plan de symétrie. La synthèse de monoamide à partir de cet acide aurait conduit à un mélange de monoamides et l'étude de la complexation se serait donc avérée difficile. Nous avons donc travaillé avec sa forme lactone (glucaro-1,4-lactone). Sachant que la lactone est plus réactive vis à vis des amines que la fonction carboxylique, il nous a été possible de synthétiser un seul type de monoamide qui possédait un motif complexant de type acide gulonique. Nous avons préparé différents amides à partir de différentes amines (propylamine, octylamine, décylamine, dodécylamine).

5.4. Etude des propriétés physicochimiques des molécules synthétisées

L'amide issu de la condensation de l'acide glucaro-1,4-lactone avec la propylamine (propylamide) possédant la chaîne amine la plus courte donc le plus soluble dans l'eau a permis de vérifier que la molécule synthétisée complexait et de plus était capable de former un complexe neutre donc potentiellement extractible (MLH_{-2}) en phase organique. Nous avons également observé que le propylamide formait les mêmes complexes que l'acide gulonique. De plus, le propylamide a montré une certaine sélectivité vis à vis des lanthanides. L'existence du complexe neutre MLH_{-2} qui apparaît de façon majoritaire aux alentours de pH 8, nous a permis de penser que son extraction en phase organique était possible.

Ensuite nous avons réalisé des essais prospectifs d'extraction liquide-liquide en présence de praséodyme(III) avec un amide possédant une chaîne plus longue donc plus hydrophobe (le décylamide). Nous avons suivi la concentration en praséodyme(III) par spectroscopie UV-Visible, le praséodyme(III) possédant des pics caractéristiques entre 430 et 500 nm. Nous avons également réalisé des extractions liquide-liquide avec l'europium(III) où sa concentration en phase aqueuse a été mesurée par absorption atomique.

Préalablement, nous avons recherché un solvant d'extraction qui puisse dissoudre une quantité importante de décylamide et qui ne soit pas miscible à l'eau. Un mélange 50/50 (v/v) de nitrobenzène/heptanol répondait à ces critères.

Nous avons montré que le décylamide était capable d'extraire le praséodyme(III) et l'europium(III). Si on ajoute de la terpyridine ou du tributylphosphate, le rendement d'extraction était amélioré. Nous avons également noté que l'europium(III) était mieux extrait que le praséodyme(III) selon toute logique si on considère les rayons ioniques des deux cations.

5.5. Perspectives

Ces travaux ont permis de mieux comprendre la complexation des ions lanthanide(III) par les acides carboxyliques polyhydroxylés et de synthétiser de nouvelles molécules extractantes. On a maintenant un tableau assez exhaustif du pouvoir complexant de ces molécules vis à vis des lanthanides(III).

Des études restent à faire pour la connaissance approfondie de la structure des complexes. Il serait bon d'obtenir des cristaux des différentes espèces pour déterminer leur structure à l'état solide. La connaissance de la sphère de coordination, notamment du nombre de molécules d'eau, pourrait être affinée par l'utilisation des techniques de fluorescence étant donné que les lanthanides possèdent des propriétés de luminescence [140, 141]. La connaissance du nombre de molécules d'eau est essentielle dans le cas de l'extraction liquide-liquide étant donné que les molécules d'eau peuvent augmenter l'hydrophilie et jouer contre le processus d'extraction.

Le propylamide issu de la glucaro-1,4-lactone a montré un certaine sélectivité de la complexation le long de la série des lanthanides(III). Il faudrait aussi étudier la complexation des actinides(III) pour voir s'il existe une différence du comportement complexant ; ceci fait appelle à des collaborations avec des laboratoires équipés pour l'étude de ces cations.

Nous avons réalisé nos études d'extraction liquide-liquide à partir de décylamide pour lequel nous avons trouvé un solvant de solubilisation. Mais il aurait été plus intéressant de travailler avec le dodécylamide qui, possédant une chaîne plus longue donc plus hydrophobe devrait présenter des propriétés extractantes supérieures au décylamide. La recherche d'un diluant autre que le mélange nitrobenzène/heptanol devra être également faite afin de mieux solubiliser les espèces extraites.

La présence de coextractant tel que le tributylphosphate ou la terpyridine augmente le rendement d'extraction. Il serait utile de connaître le rôle de ces coextractants afin d'optimiser les conditions d'extraction. Il faut noter que le tributylphosphate n'est pas un composé ne

comportant que du C, H, O, N, il n'est donc pas facilement incinérable et produit donc des déchets autres que des cendres. L'utilisation de la terpyridine serait donc préférable.

Peut-être que la valorisation de ces acides polyhydroxylés pourrait passer par une utilisation en tant que co-extractant des composés polyazotés qui sont prometteurs pour la séparation lanthanides(III) / actinides(III). En effet ces composés ont un pK relativement faible et répondent au critère CHON.

Au point de vue de l'efficacité de la complexation et de l'extraction, les tartramides de synthèse plus aisée, présentent des performances comparables à celles des saccharamides. Il serait donc intéressant de compléter les études préliminaires qui ont été faites avec ces produits, d'autant plus qu'ils présentent moins de problèmes pour leur solubilisation en phase organique.

Enfin les nouvelles molécules que nous avons synthétisées, de part leurs propriétés d'amphiphiles, peuvent présenter des propriétés intéressantes d'organisation en phase aqueuse et on doit poursuivre l'étude des systèmes organisés en phase aqueuse. La nature et la structure de l'espèce extraite n'ont pas été identifiées. Leur connaissance permettrait d'optimiser les conditions d'extraction.

Ce travail de thèse ouvre des perspectives tant du point de vue de la recherche fondamentale que pour les applications industrielles dans le domaine de l'extraction et de la séparation des lanthanides.

6. Partie expérimentale

Produits utilisés

* Eau

Les solutions aqueuses sont réalisées à partir d'eau osmosée provenant d'un appareil Elix 3 de Millipore.

L'eau lourde est pure à 99,9 % et fournie par Euriso-top

* Solutions :

La **soude** à 0,100 mol.L^{-1} est de marque SDS (tolérance ± 0,2 %).

Les solutions d'**acide perchlorique** ont été préparées à partir d'acide perchlorique concentré à 70% de marque Fluka de degré de pureté puriss donc qui contient moins de 1% d'impuretés.

Nous avons utilisé des solutions Titrisol® pour préparer :

- l'**acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA)** : ampoule de Titriplex III pour la préparation de 1 litre de sel de disodium à 0,100 mol.L^{-1},
- le **sulfate de zinc(II)** : ampoule pour la préparation de 1 litre de sulfate de zinc(II) à 0,100 mol.L^{-1}.

* Argon :

L'argon utilisé est de catégorie U et provient d'Air Liquide

* Solvants :

- méthanol (CH_3-OH), éthanol (CH_3-CH_2-OH) : distillés sur magnésium (Mg) et conservés sur tamis moléculaire
- acétate d'éthyle (CH_3-COO-CH_2-CH_3) : distillé et conservé sur tamis moléculaire.
- éther (CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3) : séché sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$), distillé sur anhydride phosphorique (P_2O_5) et conservé sur sodium (Na).
- toluène (C_6H_5-CH_3) : distillé sur sodium (Na) et conservé sur tamis moléculaire.

* Solvants deutérés :

Ils proviennent de Euriso-top

- eau lourde (D_2O) est pure à 99,9 %

- le méthanol, d4 est pur à 99,8 %
- le diméthylsulfoxyde, d6 est pur à 99,8 %

* Produits :

Nom du produit	Formule	Provenance	Pureté en %
Nitrate de lanthanides(III) (praséodyme, europium, dysprosium)	$Ln(NO_3)_3$, x H_2O	Strem Chem	99,9
Perchlorate de lutécium (III)	$Lu(ClO_4)_3$, x H_2O	Alfa products	99,9
Perchlorate de sodium	$NaClO_4$	Fluka	99
Tris(hydroxy-méthyl)-amino-méthane	$C_4H_{11}O_3N$	Merck	99,8
Gluconate de potassium	$C_6H_{11}O_7K$	Fluka	99,0
Acide galactonique, γ-lactone	$C_6H_{10}O_6$	Fluka	99
Acide gulonique, γ-lactone	$C_6H_{10}O_6$	Fluka	97
Acide mucique	$C_6H_{10}O_8$	Fluka	98
D-glucarate de potassium	$C_6H_9O_8K$	Sigma	99
Acide D-glucarique-1,4-lactone	$C_6H_8O_7$, H_2O	Aldrich	98
L-thréonate de calcium(II)	$C_8H_{14}CaO_{10}$, H_2O	Fluka	97
D-glycérate de calcium(II)	$C_3H_5O_4$, 0,5 Ca,H_2O	Fluka	98
(R)-2-hydroxybutanoate de sodium	$C_4H_7NaO_3$	Fluka	97
(R)-3-hydroxybutanoate de sodium	$C_4H_7NaO_3$	Aldrich	99
Acide 3,4-dihydroxybenzoïque	$C_7H_6O_4$	Aldrich	97
3,4-dihydroxybenzoate d'éthyle	$C_9H_{10}O_4$	Sigma	97
Acide 3,4-dihydroxyphénylacétique	$C_8H_8O_4$	Acros	98
Acide 2,5-dihydroxybenzoïque	$C_7H_6O_4$	Aldrich	98
Acide 2,5-dihydroxytéréphthalique	$C_8H_6O_6$	Aldrich	98

Nom du produit	Formule	Provenance	Pureté en %
2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate de potassium (DSS)	$(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na$	Aldrich	99
1,4-dioxane	$C_4H_8O_2$	Fluka	99,9
Triéthylamine	$C_6H_{15}N$	Acros	99
Propylamine	C_3H_9N	Fluka	99
Octylamine	$C_8H_{19}N$	Fluka	98
Décylamine	$C_{10}H_{23}N$	Fluka	99,5
Dodécylamine	$C_{12}H_{27}N$	Fluka	98

Appareillages

* Potentiométrie-pH

Le montage est constitué de :

- un titreur potentiométrique de marque Metrohm 721 NET Net Titrino (qui est constitué d'une burette automatique et d'un potentiomètre)
- d'une électrode de verre avec référence interne de type ORION Ag/AgCl modèle 91-03.

* Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^{1}H ont été enregistrés sur des appareils Bruker DRX à 400 MHz.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés sur des appareils Bruker DRX à 100,6 MHz

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS (tétraméthyl-silane, référence 0 de l'échelle des ppm).

La structure des spectres est indiquée par s, d, t, q et m (respectivement : singulet, doublet, triplet, quatruplet et multiplet).

* Spectroscopie UV-Visible

Nous avons utilisé un spectromètre double faisceau de marque CARY, 3E, VARIAN.

* Spectroscopie infrarouge

Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre Perkin Elmer 1600 FTIR en pastille de KBr. Les fréquences sont indiquées en cm^{-1}.

* Spectrométrie d'absorption atomique

Nous avons utilisé le spectrophotomètre atomique d'absorption Varian AA-1275.

* Mesures de points de fusion

Elles sont réalisées sur un banc Koffler.

* Analyses élémentaires

Les analyses sont réalisées au Service d'Analyse Elémentaire (M^{me} S. Adach), UMR 7565, Structure et réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, Nancy I.
Les analyses autres que les éléments CHON sont réalisées au laboratoire de microanalyses du CNRS à Vernaison, France.

* Polarimétrie

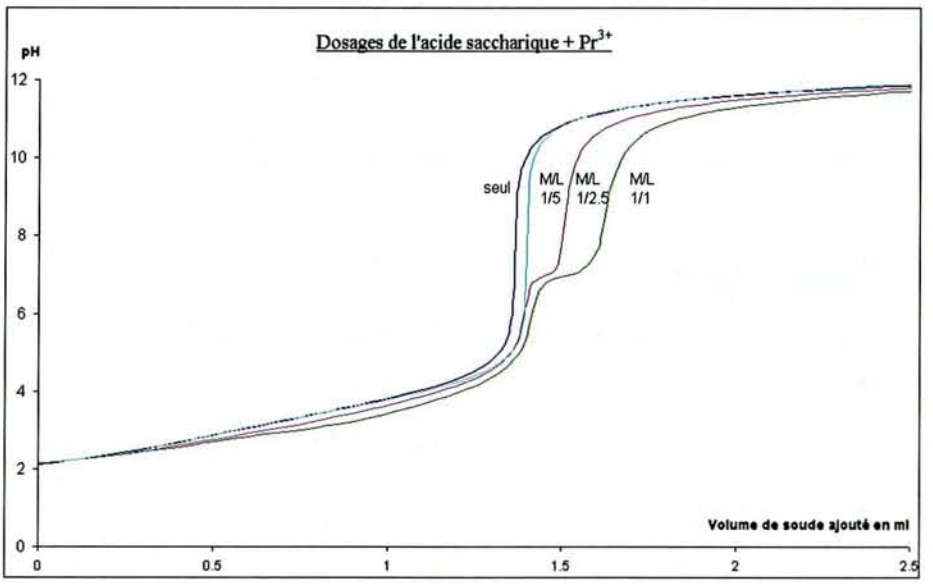
Les mesures sont effectuées sur un polarimètre Perkin Elmer 141.

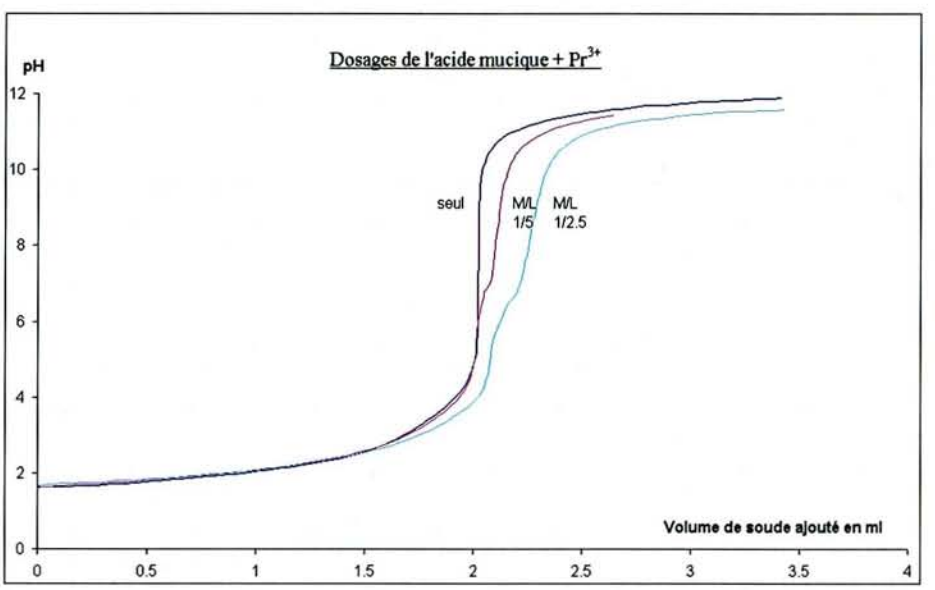
* Mesures de tension superficielle

Elles ont été réalisées par la méthode de Wilhelmy à l'aide d'un tensiomètre digital (KRUSS K10ST).

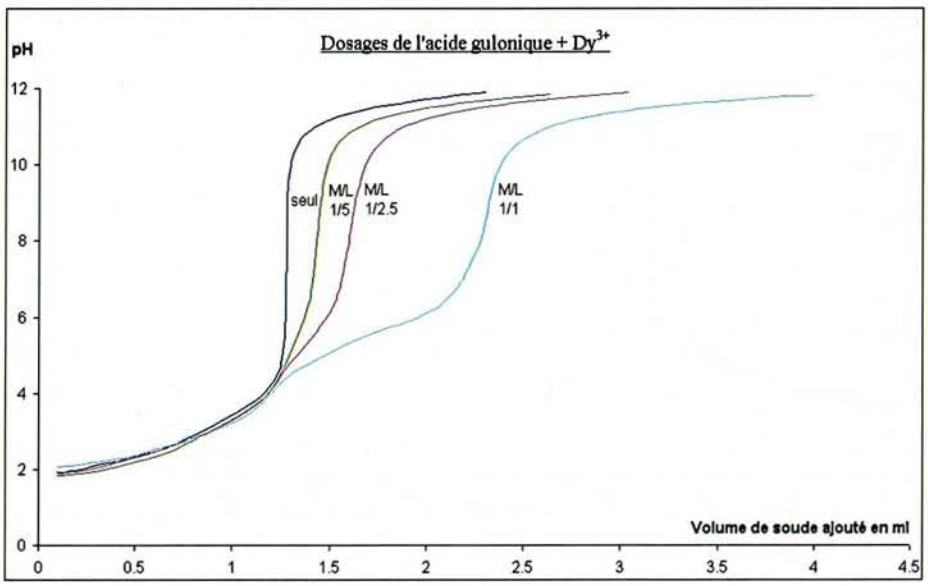
Courbes de dosage potentiométrique

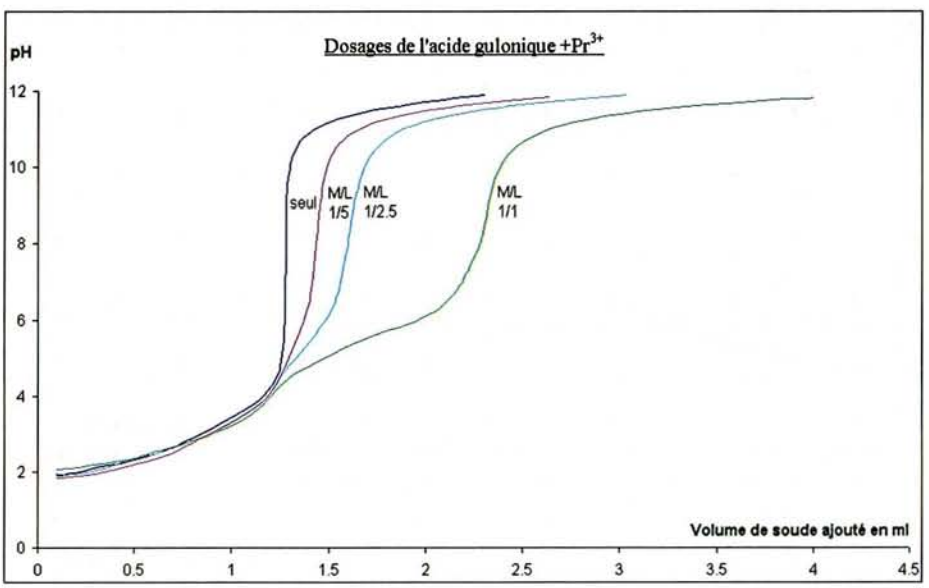
* Courbes de dosage des acides aldariques

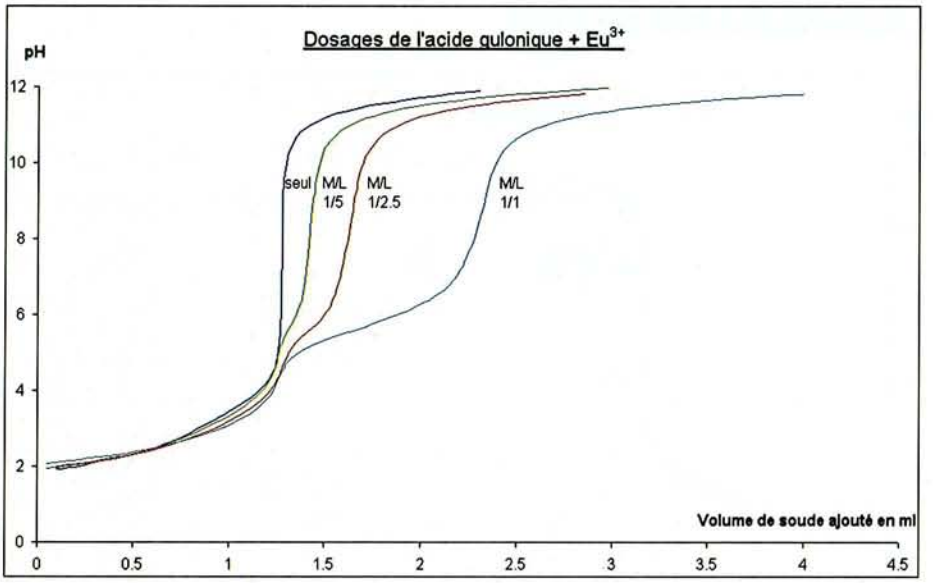


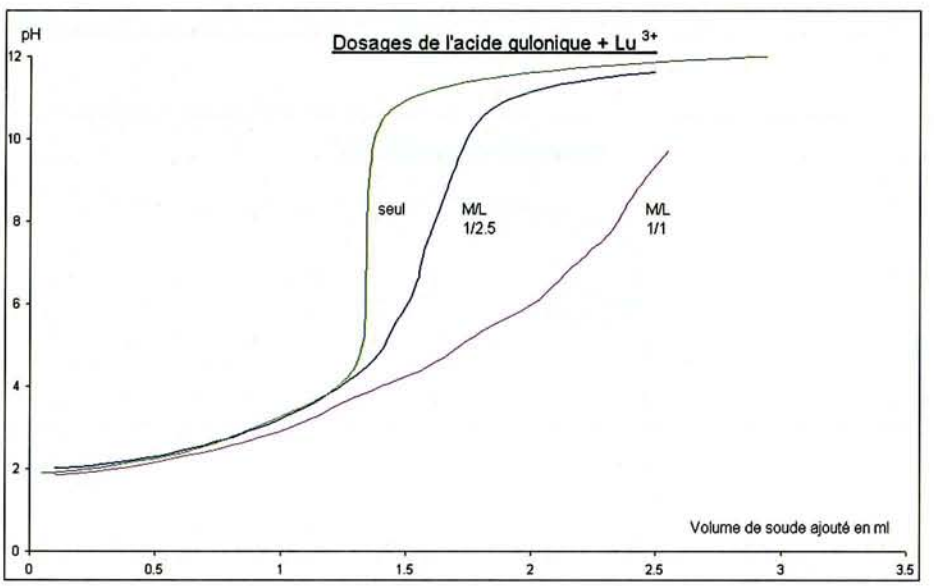


* Courbes de dosage de l'acide gulonique

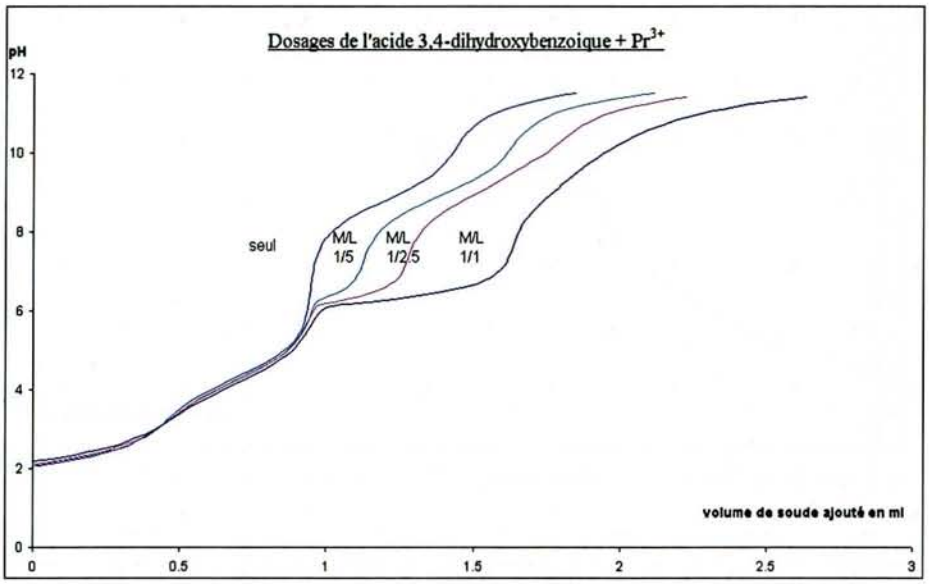


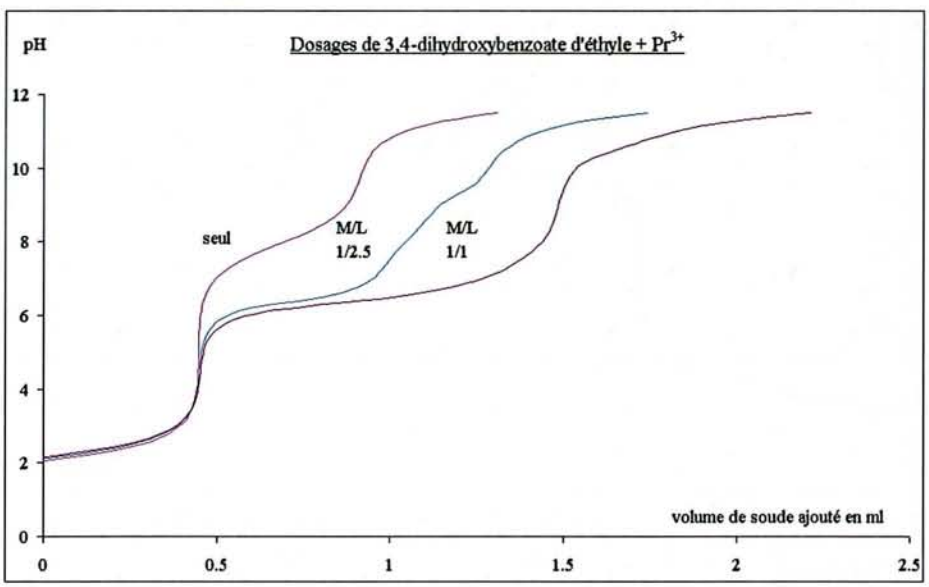


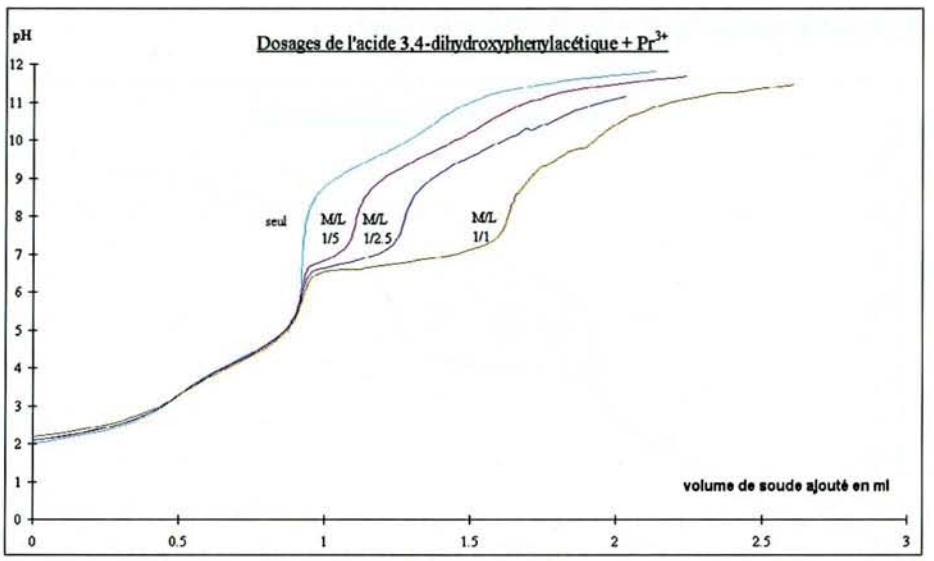

Dosages de l'acide gulonique + Eu3+
pH
12
10
8
6
4
2
0
seul
M/L 1/5
M/L 1/2.5
M/L 1/1
Volume de soude ajouté en ml
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5

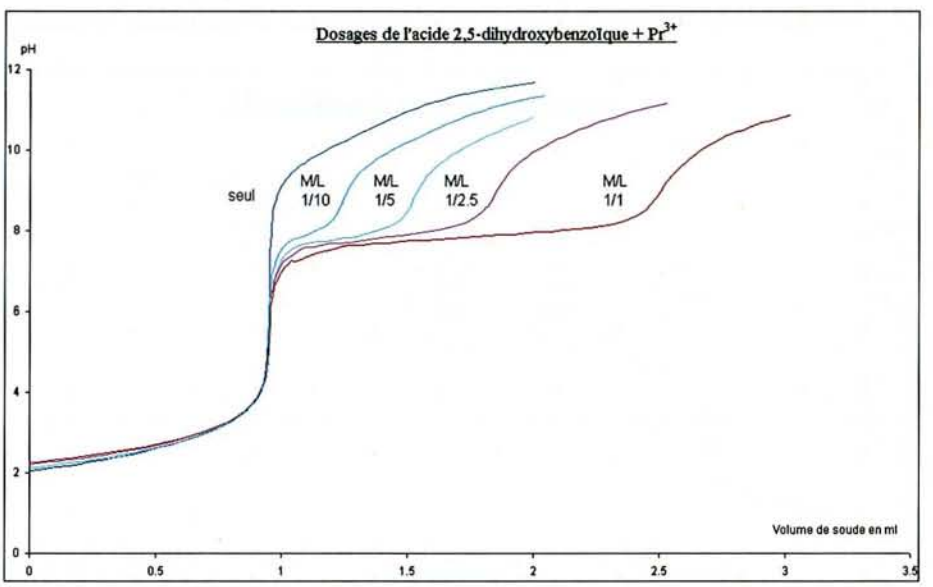

Dosages de l'acide gulonique + Lu 3+
pH
12
10
8
6
4
2
0
seul
M/L 1/2.5
M/L 1/1
Volume de soude ajouté en ml
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5

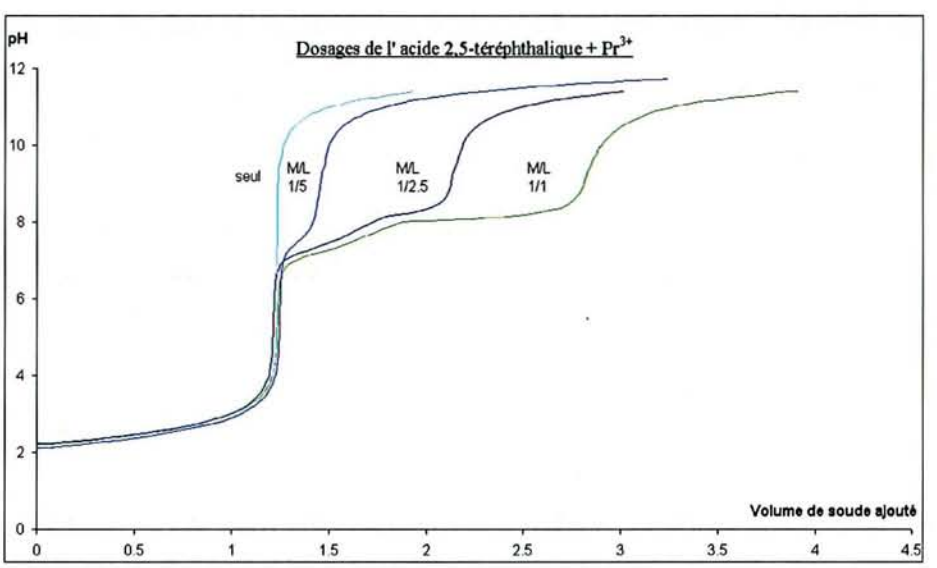
* Courbes de dosage des acides hydroxybenzoïques



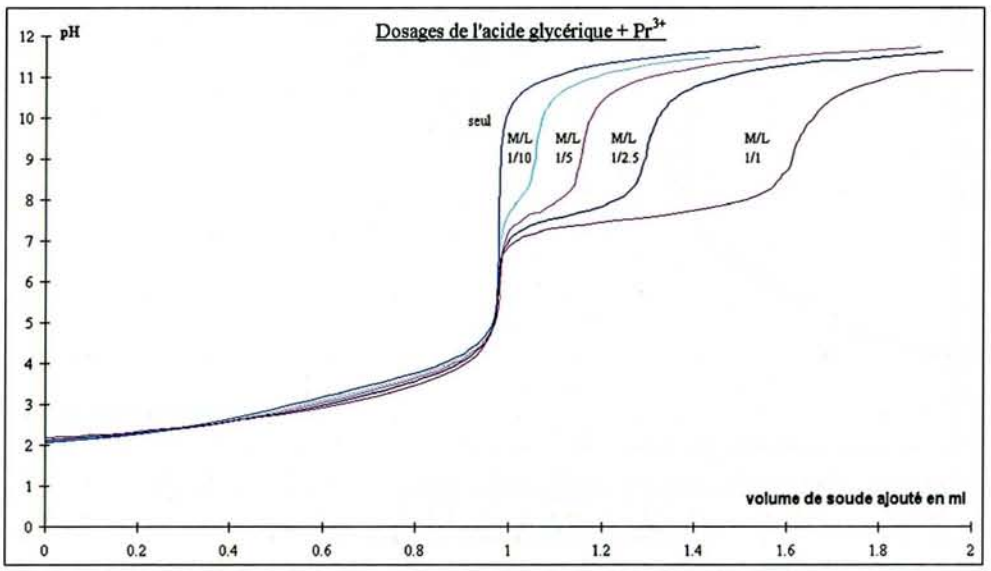


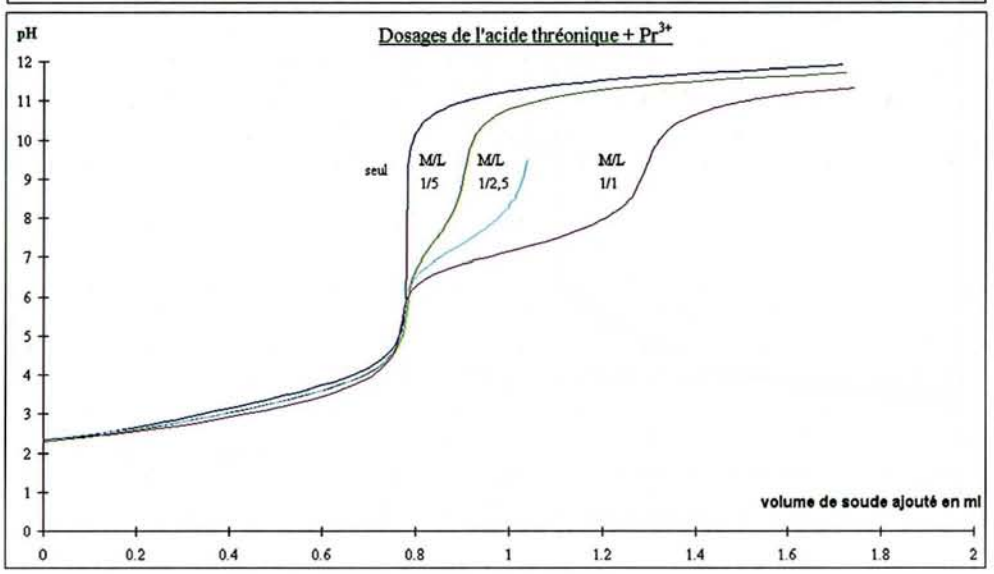

Dosages de l'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique + Pr^{3+}
pH
seul
M/L 1/5
M/L 1/2.5
M/L 1/1
volume de soude ajouté en ml

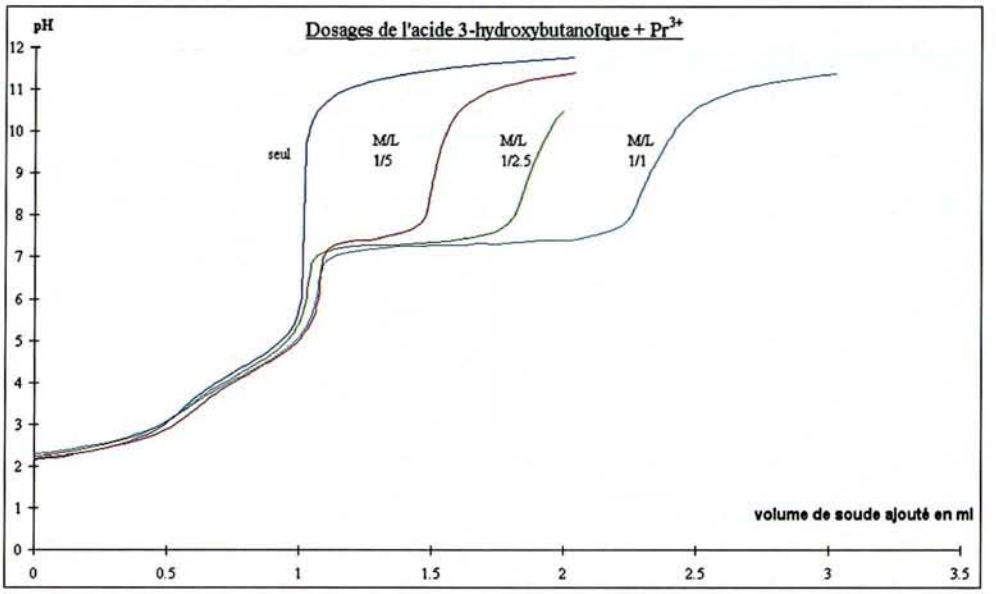

Dosages de l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque + Pr^{3+}
pH
seul
M/L 1/10
M/L 1/5
M/L 1/2.5
M/L 1/1
Volume de soude en ml

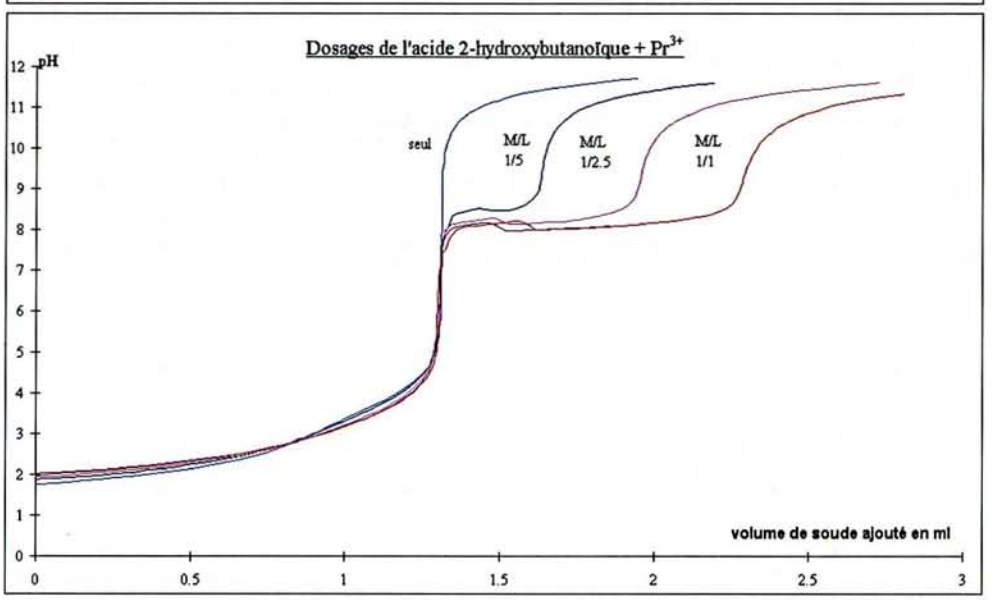

Dosages de l' acide 2,5-téréphthalique + Pr^{3+}
pH
seul
M/L 1/5
M/L 1/2.5
M/L 1/1
Volume de soude ajouté

* Courbes de dosage des 'molécules modèles'

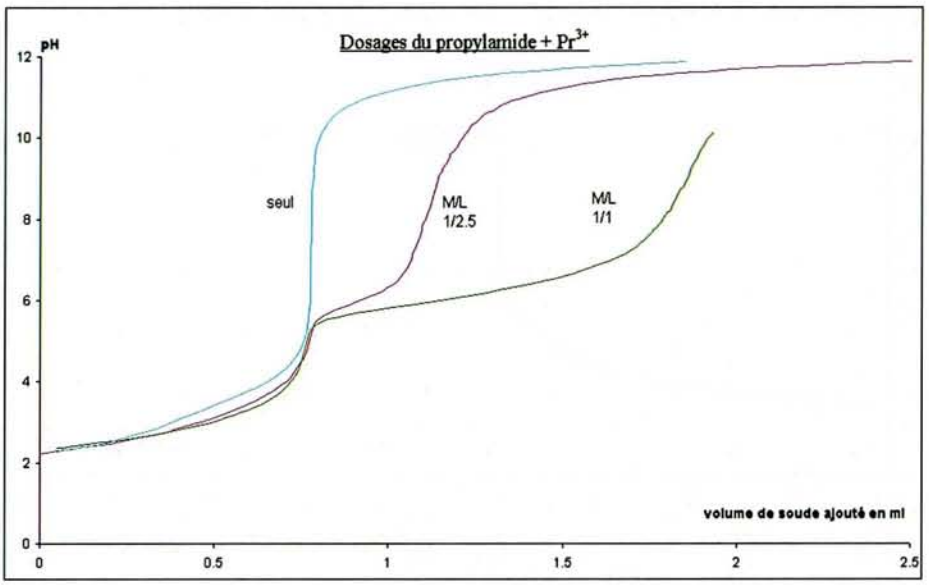


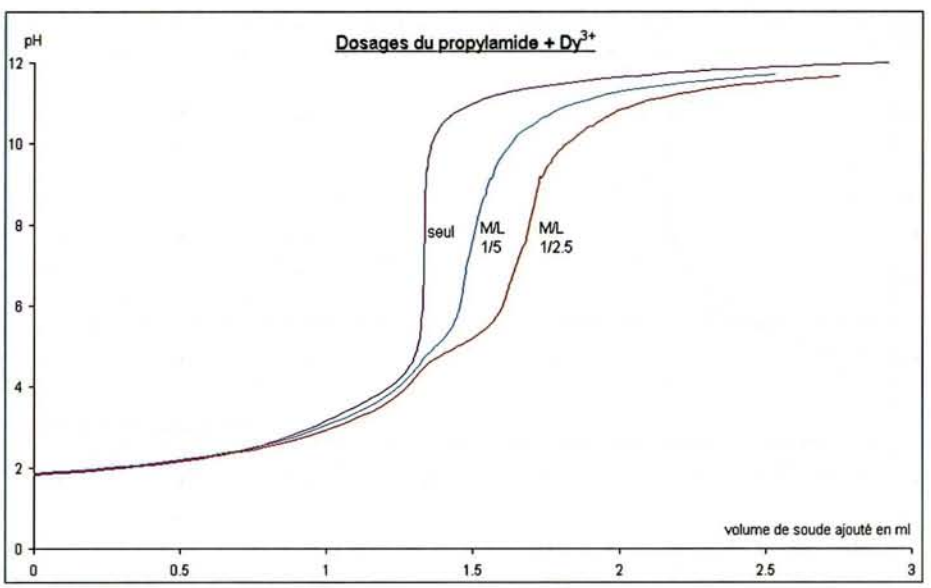


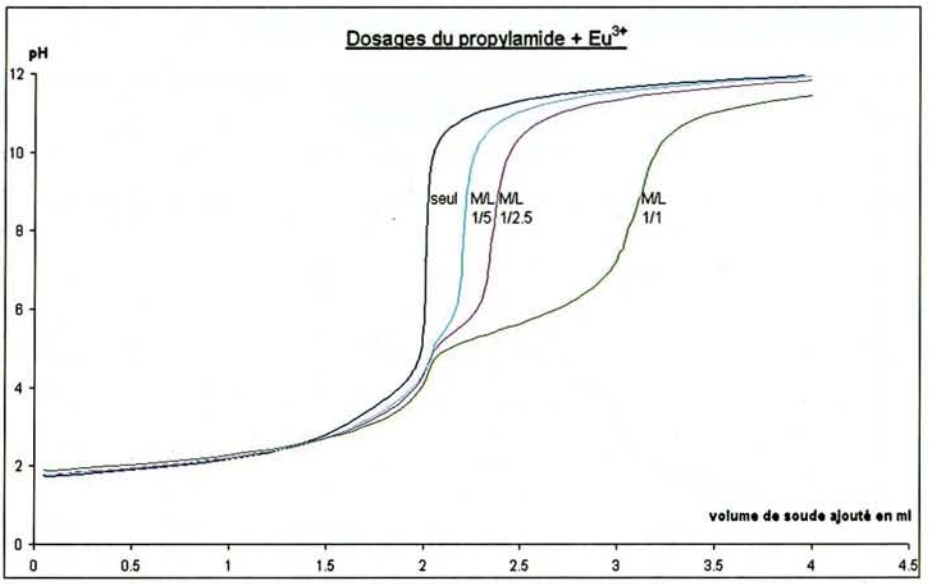

Dosages de l'acide 3-hydroxybutanoïque + Pr^{3+}
pH
seul
M/L 1/5
M/L 1/2.5
M/L 1/1
volume de soude ajouté en ml

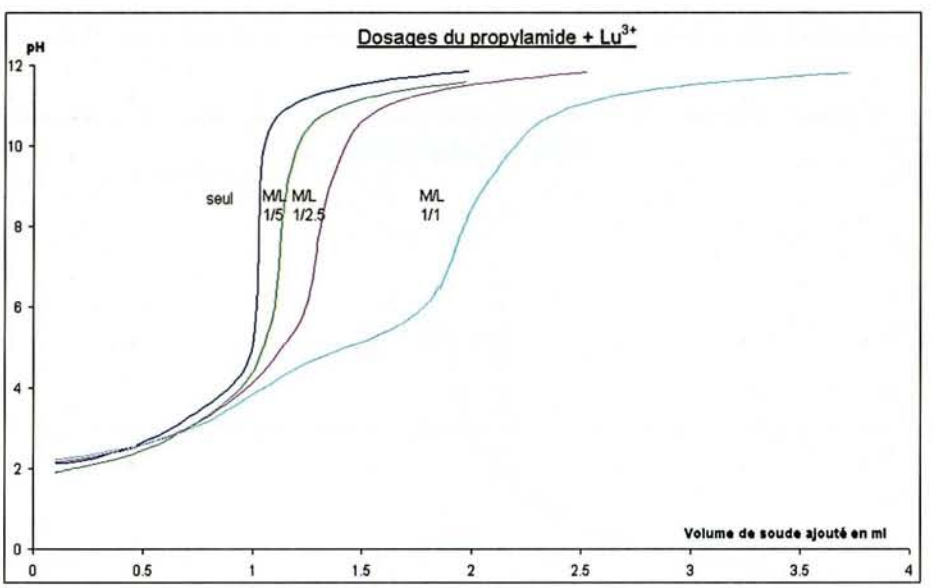

Dosages de l'acide 2-hydroxybutanoïque + Pr^{3+}
pH
seul
M/L 1/5
M/L 1/2.5
M/L 1/1
volume de soude ajouté en ml

*** Courbes de dosages du propyl saccharamide (propylamide)**






Dosages du propylamide + Eu3+
pH
12
10
8
6
4
2
0
seul
M/L 1/5
M/L 1/2.5
M/L 1/1
volume de soude ajouté en ml
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5


Dosages du propylamide + Lu3+
pH
12
10
8
6
4
2
0
seul
M/L 1/5
M/L 1/2.5
M/L 1/1
Volume de soude ajouté en ml
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4

Protocole de synthèse des amides issus de l'acide glucaro-1,4-lactone

A) Cas des amines longues (octylamine, décylamine, dodécylamine)

*** Amidation :**

Dans un ballon bicol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, on solubilise 9,5 mmoles d'acide glucaro-1,4-lactone (2 g) dans 20 mL de méthanol. Puis 2 équivalents de triéthylamine (19 mmoles, 1,93g) et un équivalent d'amine (soit 1,23 g d'octylamine soit 1,49 g d'octylamine soit 1,76g de dodécylamine) solubilisées dans 10 mL de méthanol sont ajoutées goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée. Le milieu réactionnel est porté à reflux à l'aide d'un bain d'huile pendant environ huit heures sous agitation magnétique. Le milieu réactionnel reste homogène. A la suite de l'évaporation de la solution obtenue à l'aide d'un évaporateur rotatif sous pression réduite, on récupère un solide blanchâtre collant.

*** Purification**

Le solide obtenu est "dispersé" dans 100 mL d'eau et le pH est fixé à environ 2 à l'aide d'acide chlorhydrique à 1 $mol.L^{-1}$. La phase aqueuse est extraite par quatre fois environ 30 mL d'acétate d'éthyle. Les phases aqueuses réunies sont séchées avec du sulfate de sodium anhydre (pas de sulfate de magnésium car l'amide complexe le magnésium).

Dans le cas du dodécylamide, une étape supplémentaire est nécessaire : les extraits organiques (partiellement évaporés) sont lavés par une solution d'acide chlorhydrique (1 $mol.L^{-1}$) puis séchés sur du sulfate de sodium et évaporés sous pression réduite, donnant ainsi un solide blanc. Le produit est ensuite séché au dessicateur.

*** Rendement :**

Octylamide	Décylamide	Dodécylamide
66%	50%	40%

B) Cas des amines courtes (propylamine)

*** Amidation :**

Dans un ballon bicol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, on solubilise 9,5 mmoles de glucaro-1,4-lactone (2g) dans 20 mL de méthanol. Puis deux équivalents de triéthylamine (1,93g) et deux équivalents de propylamine (1,12g) solubilisées dans 10 mL de méthanol sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est porté à reflux à l'aide d'un bain d'huile pendant environ quinze heures sous agitation magnétique. A la suite de l'évaporation de la solution obtenue, on récupère un solide blanchâtre collant.

*** Purification :**

Deux modes de purification (A et B) peuvent être considérés.

A) Séparation des amines puis du diamide.

Le solide obtenu est solubilisé dans un minimum d'eau (20 mL), puis de la soude à 1 $mol.L^{-1}$ est ajoutée afin de fixer le pH à 12,7. La phase aqueuse est ensuite lavée par 10 fois environ 10 mL d'éther. La phase aqueuse est ensuite lyophilisée. Le solide blanc obtenu est ensuite lavé à l'aide d'acétonitrile à chaud. On récupère l'insoluble qui est ensuite lavé par du méthanol (20mL). Le filtrat est ensuite évaporé et on récupère un solide blanc que l'on sèche au dessicateur.

B) Séparation du diamide puis des amines

On lave à froid à l'acétonitrile le solide obtenu. Le solide blanc collant issu de l'évaporation du filtrat est ensuite solubilisé dans un miminum d'eau (20 mL), puis on ajoute de la soude à 1 $mol.L^{-1}$ afin de fixer le pH à 12,7. La phase aqueuse est lavée par 10 fois environ 10 mL d'éther puis lyophilisée. On récupère un solide blanc collant. Ce solide est ensuite lavé par du méthanol (20 mL). Le filtrat est ensuite évaporé et on récupère un solide blanc qui est séché au dessicateur.

*** Rendement : 80%**

Caractérisation des amides synthétisés à partir de l'acide glucaro-1,4-lactone

A) MESURE DE TEMPERATURE DE FUSION A L'AIDE D'UN BANC KOFFLER (EN °C)

	Forme	Température en °C
Acide saccharique	lactone	89
Propylamide	ouvert	138
Octylamide	lactone	154
Décylamide	ouvert	138
Dodécylamide	ouvert	126

B) RESULTATS DE MICROANALYSE :

	Théorique	Expérimental
Octylamide (lactonisé)	% C = 52,32 % H = 8,47 % N = 4,36	% C = 53,00 % H = 8,68 % N = 4,55
Décylamide (ouvert sous forme acide)	% C = 54,99 % H = 8,94 % N = 4,01	% C = 55,73 % H = 8,93 % N = 3,96
Dodécylamide (ouvert sous forme acide)	% C = 57,27 % H = 9,44 % N = 3,71	% C = 58,26 % H = 9,65 % N = 3,72
Propylamide (en présence d'une mole de méthanol et d'une mole de soude)	% C = 34,79 % H = 6,13 % N = 4,06 % Na = 13,31	% C = 35,33 % H = 5,89 % N = 4,00 % Na = 13,79

C) SPECTRES INFRA ROUGE

	υ COOH	υ CO(lactone)	υ COO^-	υ CO(NH)
Octylamide (lactonisé)		1785		1658
Octylamide décylamide dodécylamide	1723			1647
Propylamide			1618	1652

Tableau 58 : Bandes IR en cm^{-1} des produits synthétisés

D) MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE

Le pouvoir rotatoire des différentes molécules a été déterminé dans l'eau à une concentration de 2g/100 cm^3.

	α en ° (C = 2, H2O)
Propylamide (pH = 10)	15,5
Gulonate de sodium (pH = 10)	5,85
Acide saccharique ou acide glucarique	5
Acide glucaro-1,4-lactone	32
Gulonique-1,4-lactone	-55

F) SPECTRES RMN

Les spectres présentés sont ceux de l'acide saccharique-1,4-lactone, de l'octylamide sous forme ouverte et sous forme lactone et du propylamide.

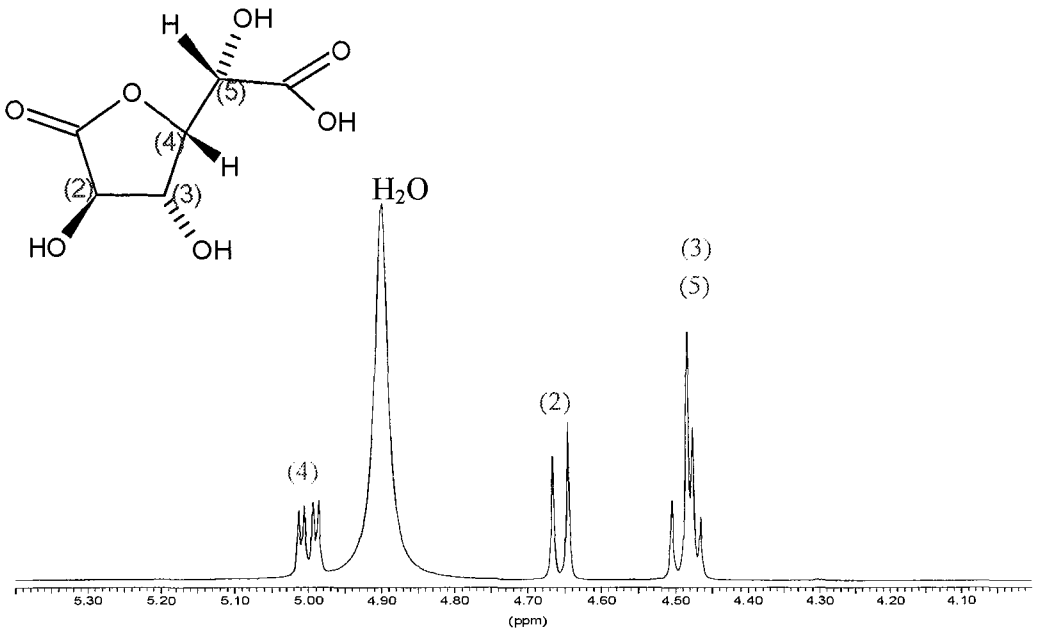


Figure 83 : Spectre RMN de l'acide glucaro-1,4-lactone dans D_2O

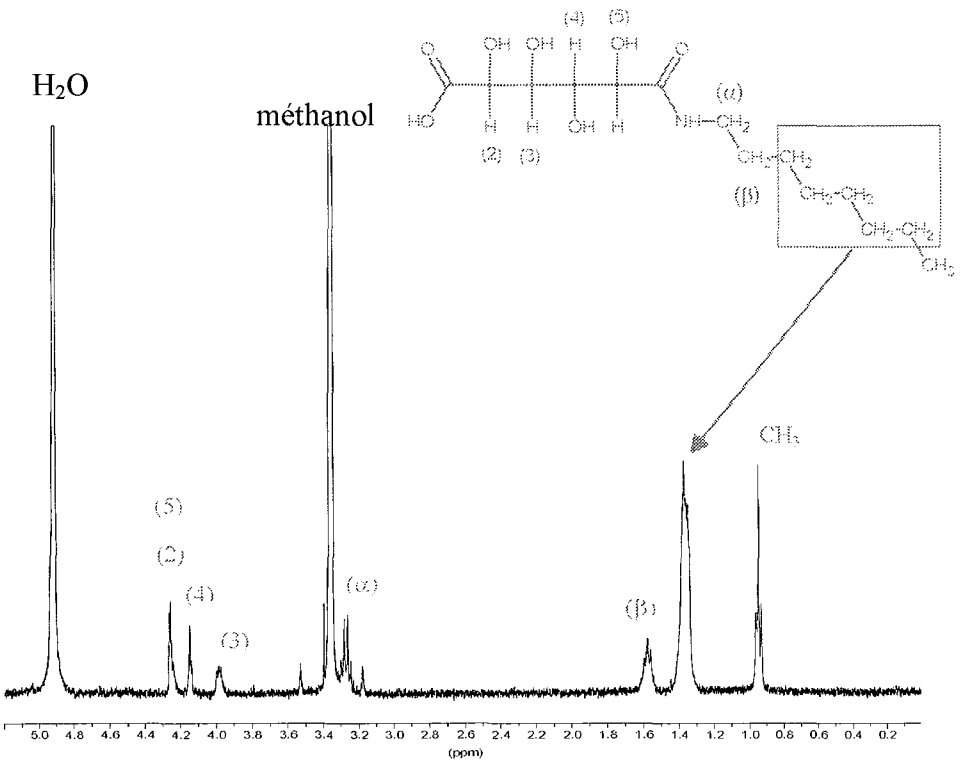


Figure 84 : Spectre RMN de l'octylamide sous forme ouverte dans le méthanol, d4

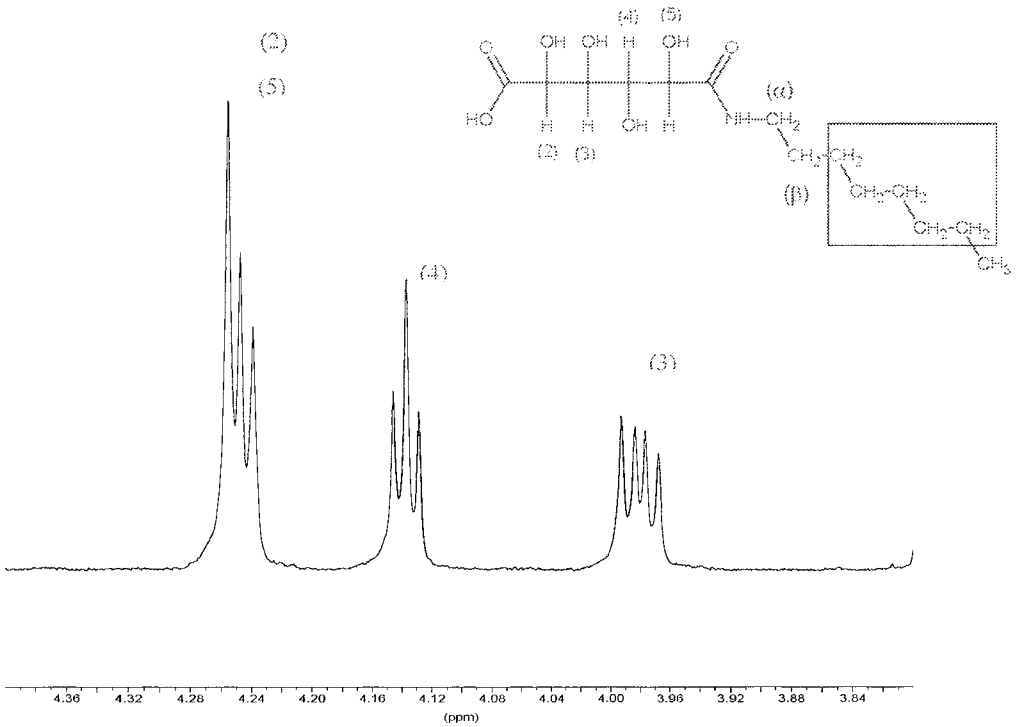


Figure 85 : Agrandissement du spectre RMN de l'octylamide ouvert dans le méthanol, d4

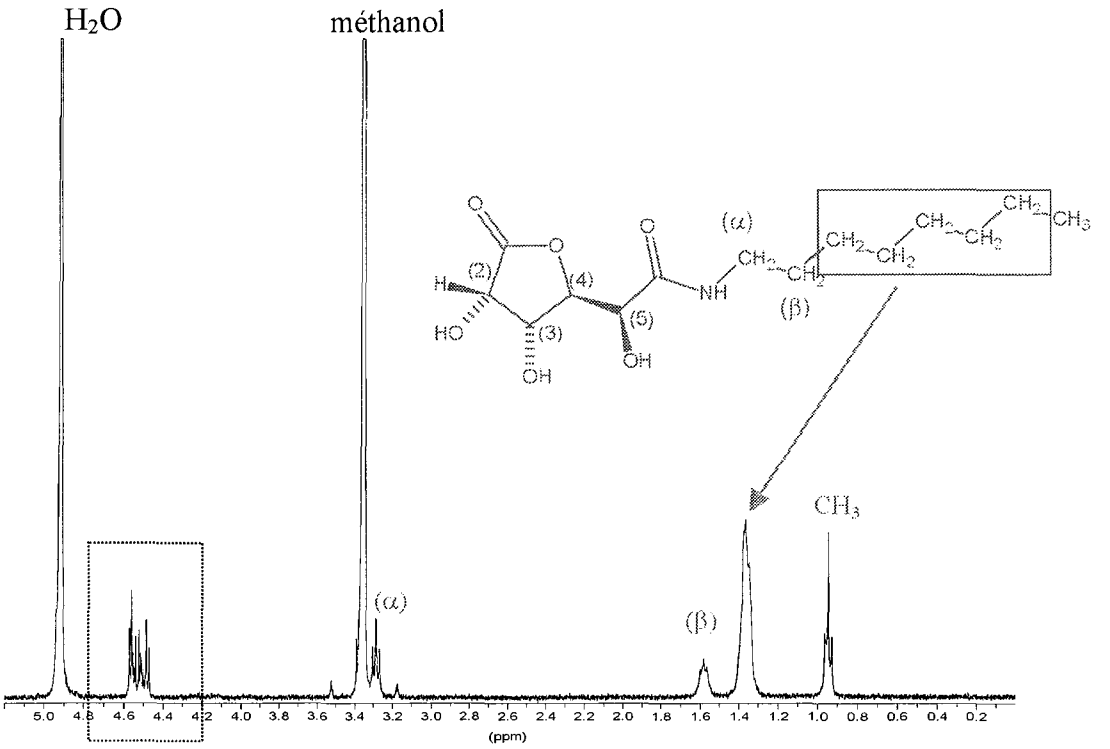


Figure 86 : Spectre RMN ^{1}H de l'octylamide lactonisé dans le méthanol, d4.

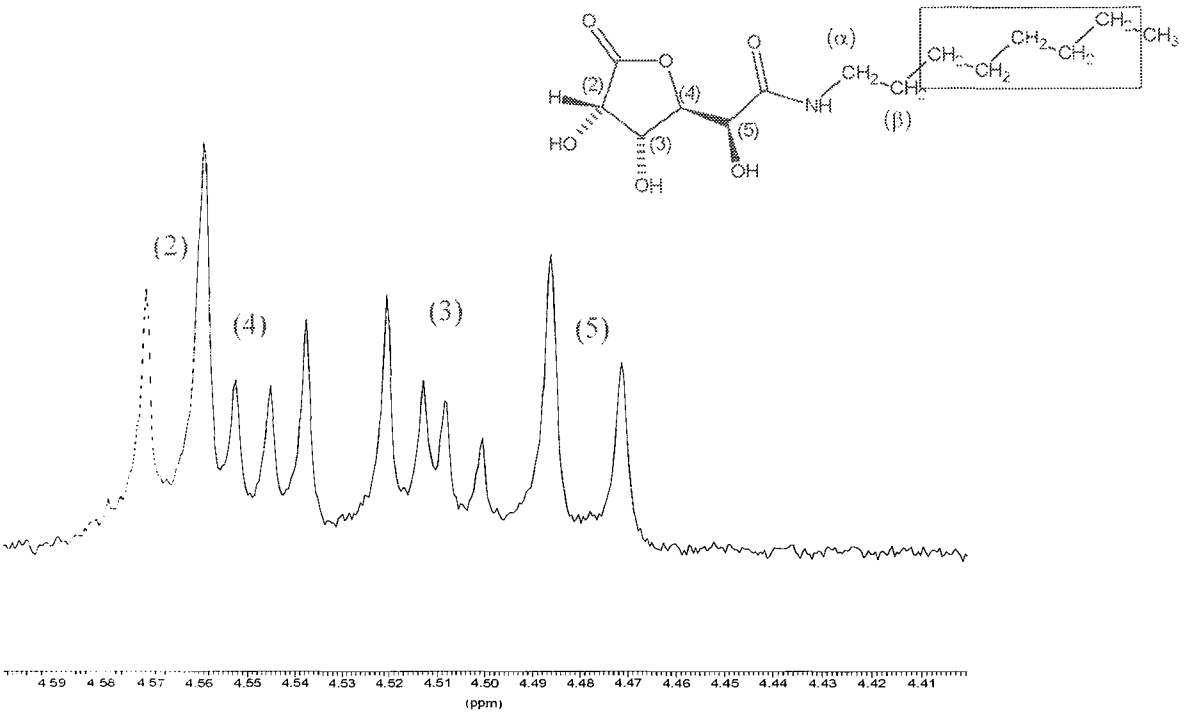


Figure 87 : Agrandissement du spectre RMN de l'octylamide lactonisé dans le méthanol, d4

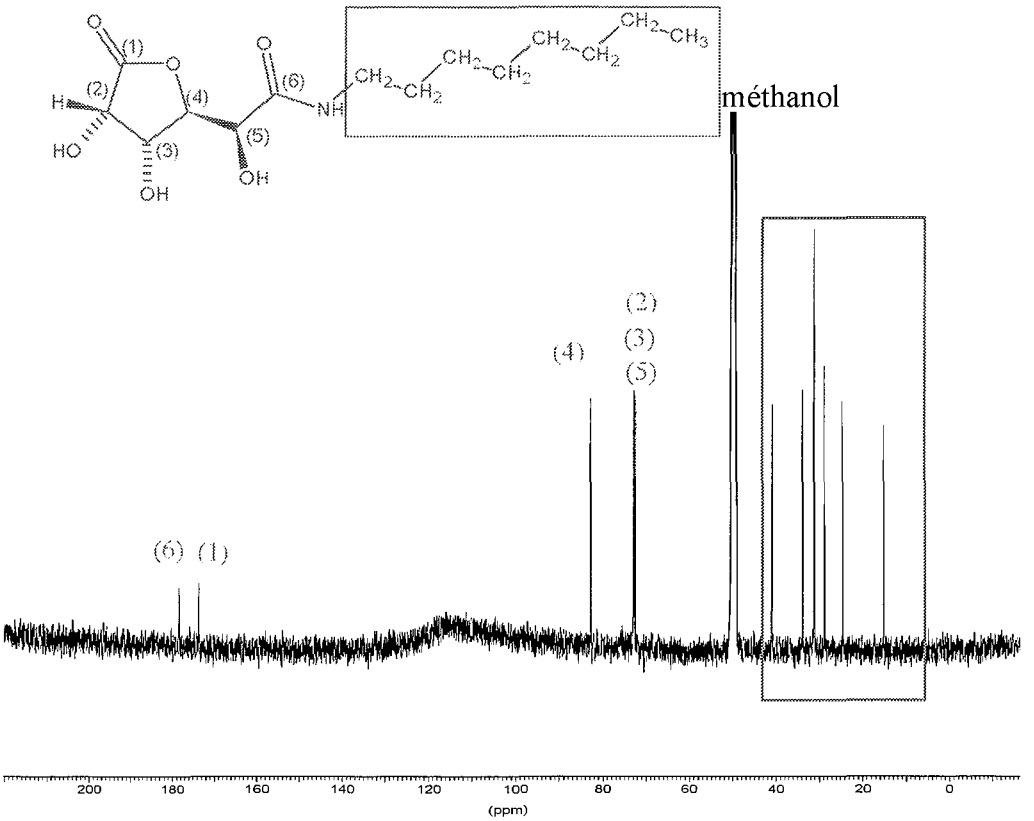


Figure 88 : Spectre RMN ^{13}C de l'octylamide sous forme lactone dans le méthanol, d4

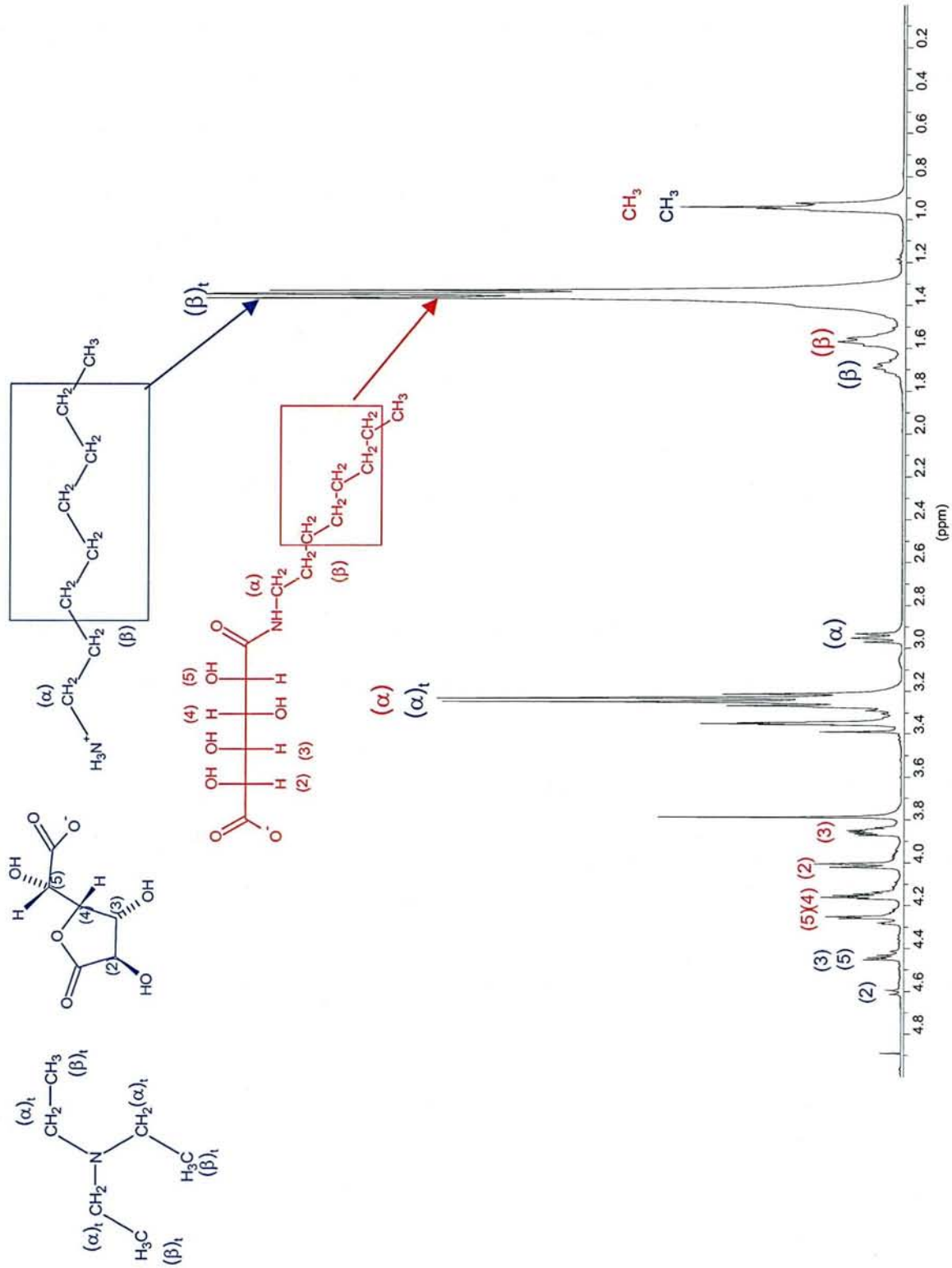


Figure 89 : Spectre RMN du brut issu de la synthèse d'octylamide avant les extractions dans le méthanol, d4.

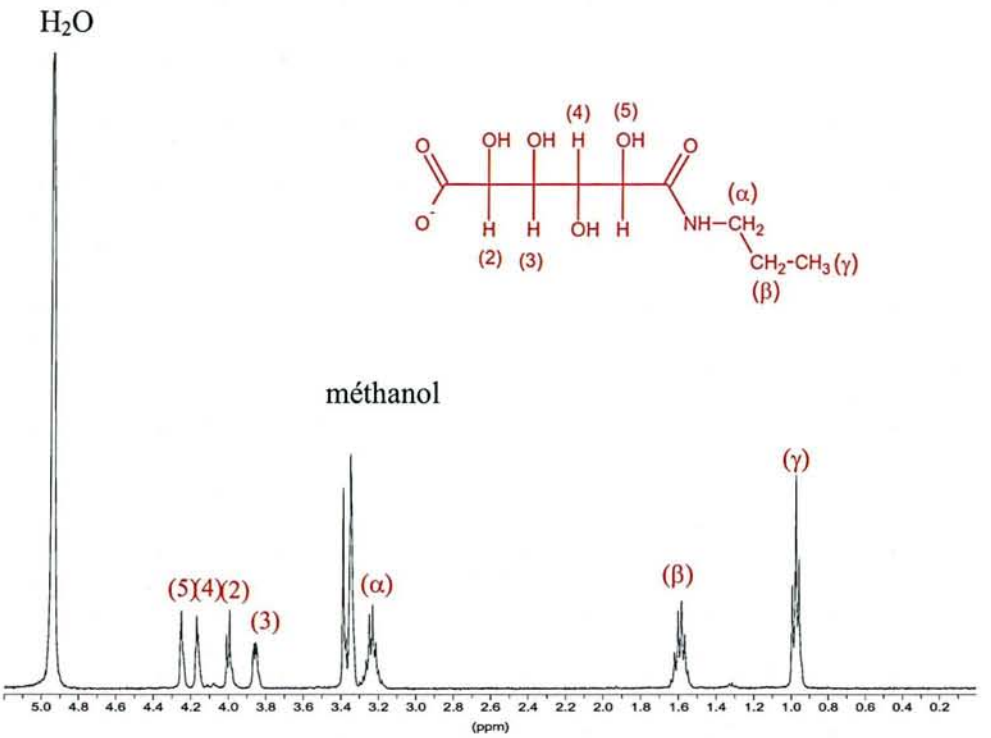


Figure 90 : Spectre RMN du propylamide dans le méthanol, d4.

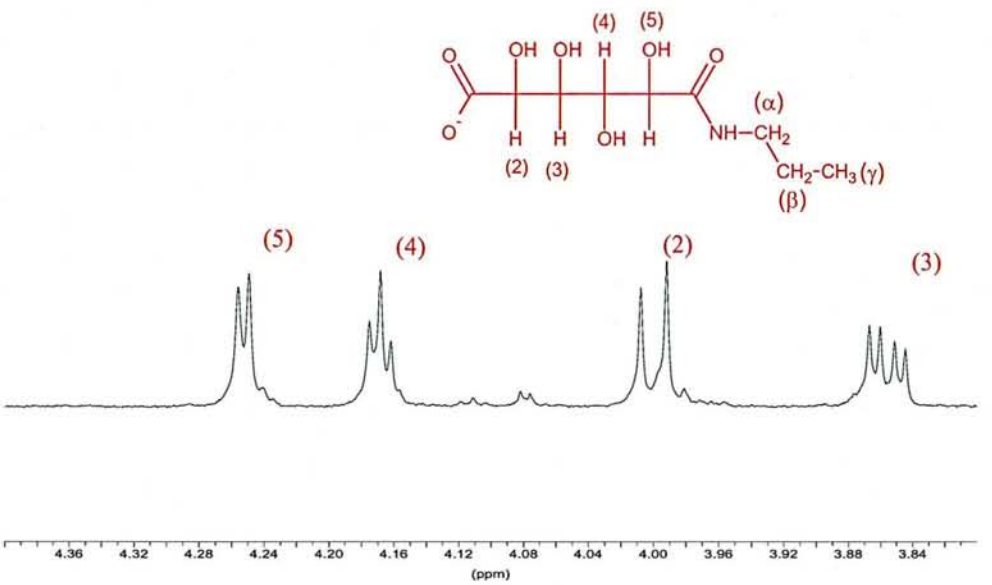


Figure 91 : Agrandissement du spectre RMN du propylamide dans le méthanol, d4.

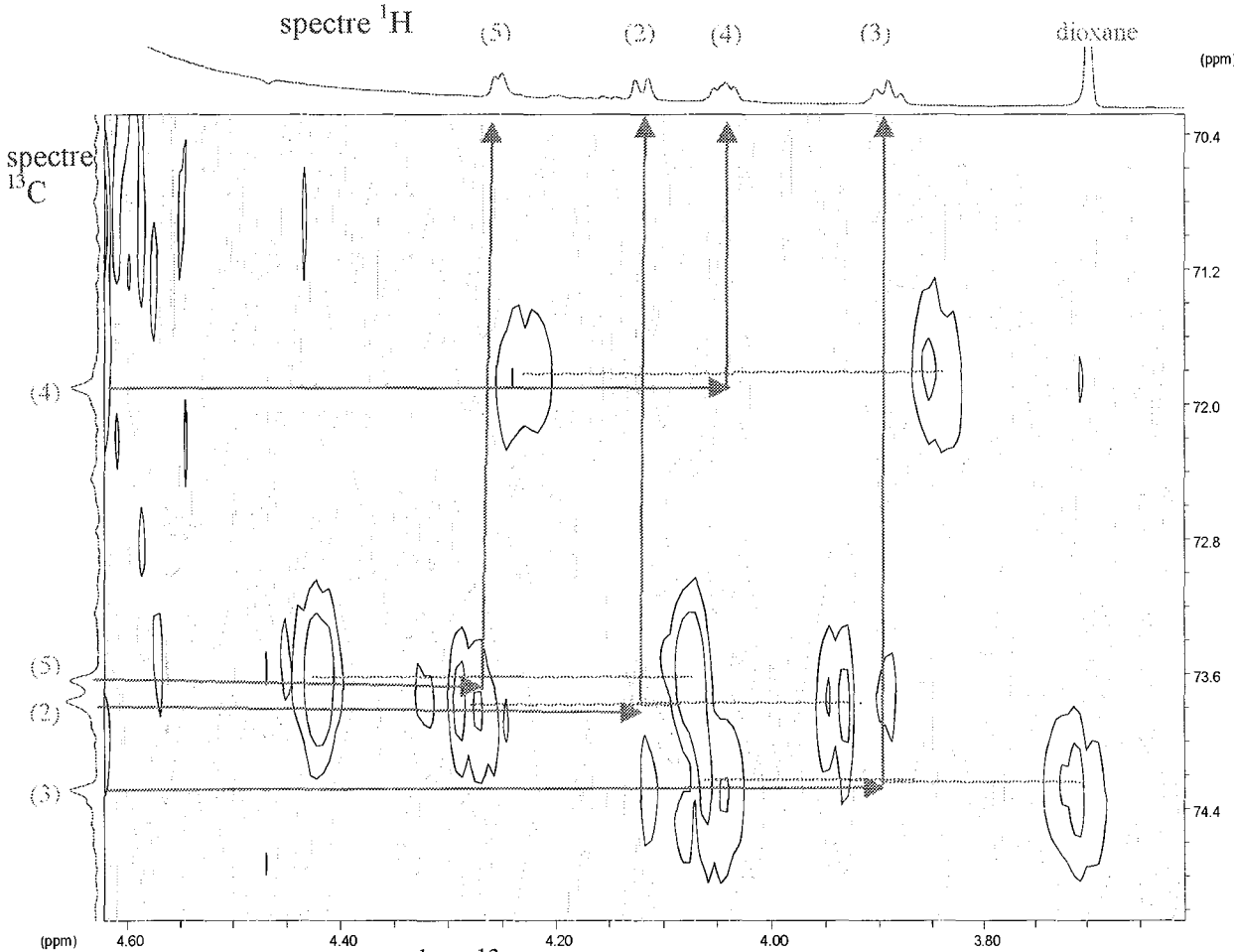
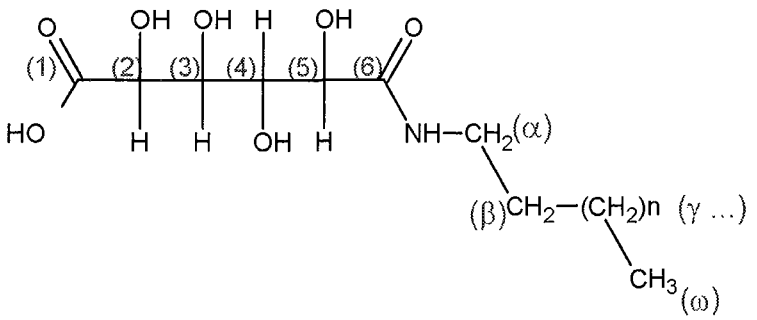


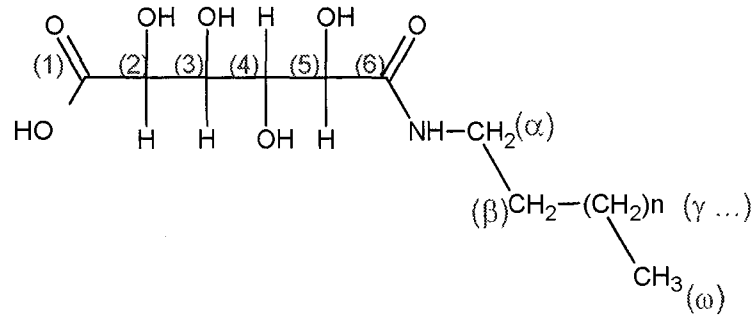
Figure 92 : Spectre 2D (^{1}H, ^{13}C) du propylamide dans D_2O à pH 4

Quelques commentaires : Le spectre ^{1}H n'est pas découplé du ^{13}C, mais le spectre ^{13}C est découplé du ^{1}H. Connaissant les attributions des pics du spectre ^{1}H, il est possible d'après les tâches de corrélation d'attribuer les pics ^{13}C.



	H_5	H_2	H_4	H_3	α	β	γ ...	ω : CH_3
Octyl, décyl, dodécyl ouvert	4,25 (d)	4,24 (d)	4,14 (t)	3,98 (dd)	3,27(o)	1,57 (t)	1,37 (t) déformé	0,94 (t)
Octyl lactone	4,48 (d)	4,56 (d)	4,55 (dd)	4,51 (dd)	3,28(t)	1,58 (t)	1,37 (t) déformé	0,94 (t)
Propyl	4,25 (d)	3,99 (d)	4,17 (t)	3,86 (dd)	3,24 (o)	1,59 (s)		0,98 (t)

Tableau 59 : Déplacements chimiques en RMN ^1H en ppm des amides synthétisés à partir de l'acide glucaro-1,4-lactone dans le méthanol, d4.



	C_1	C_6	C(OH)	C(OH)	C(OH)	C(OH)
Octyl lactone	173,51	178,42	82,76 (4)	72,90	72,73	72,42
Décyl ouvert	177,11	175,71	75,62	75,26	73,86	72,98
Dodécyl ouvert	177,12	175,70	75,63	75,27	73,86	72,98
Propyl ouvert (D_2O)	178,71	174,89	74,29 (C_3)	73,77 (C_2)	73,65 (C_5)	71,91 (C_4)

	α	β	γ	δ	ε	ξ	η	θ	ι	κ	λ	ω
Octyl lactone	40,98	33,79	31,24	31,19	31,17	28,75	24,51					15,21
Décyl ouvert	40,96	33,88	31,52	31,52	31,28	31,28	31,28	28,79	24,55			15,24
Dodécyl ouvert	40,96	33,88	31,59	31,56	31,56	31,51	31,29	31,29	31,29	28,79	24,54	15,24
Propyl ouvert (D_2O)	41,71	22,74										11,37

Tableau 60 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C en ppm des différents amides synthétisés à partir de l'acide glucaro-1,4-lactone dans le méthanol, d4 pour l'octylamide, décylamide et dodécylamide, dans le D_2O pour le propylamide.

7. Annexes

Annexe 1: Etude bibliographique relative à la détermination des pK de l'acide mucique (galactarique) 293
Annexe 2 : Etude bibliographique de la complexation de l'acide mucique en présence de cations divalents. 294
Annexe 3: Bibliographie relative à l'étude RMN de l'acide mucique 296
Annexe 4 : Etude RMN ^{1}H,^{13}C de la complexation des acides aldoniques et des acides aldariques en présence de borate (BO_3^{3-})[112] 298
Annexe 5 : Etude bibliographique relative aux spectres RMN ^{1}H et ^{13}C de l'acide glucarique et de ses lactones [75] 300
Annexe 6 : Données IR relative à l'acide D-saccharique (ou D-glucarique) et ses lactones monoestérifiées [0] .. 303
Annexe 7 : Etude bibliographique de la complexation de l'acide D-saccharique (ou D-glucarique) en présence de lanthanides 304
Annexe 8 : Complexation de l'acide D-saccharique (ou D-glucarique) en présence d'aluminium (III) 307
Annexe 9 : Etude bibliographique par RMN ^{1}H et ^{13}C de l'acide D-saccharique (ou D-glucarique) en fonction du pH 308
Annexe 10 : Etude comparative de la complexation de cations divalents par l'acide D-gluconique, l'acide D-gulonique et l'acide D-galactonique 311
Annexe 11 : Bibliographie relative à la complexation de l'acide D-galactonique en présence de chrome (III) . 315
Annexe 12 : Etude bibliographique relative aux spectres RMN ^{1}H et ^{13}C des acides aldoniques. 317
Annexe 13 : Données RMN et IR relatives aux lactones des acides aldoniques.[151], [] 320
Annexe 14 : Méthode de Job ou méthode des variations continues. 322
Annexe 15 : Etude bibliographique de la complexation des acides dihydroxybenzoïques avec le cuivre (II) 326
Annexe 16 : Etude bibliographique relative à la détermination des pK et à l'étude de la complexation du catéchol en présence de lanthanides 330
Annexe 17 : Etude bibliographique relative à la détermination des pK et à l'étude de la complexation de l'acide salicylique en présence de lanthanides 332
Annexe 18 : Etude bibliographique relative à la détermination des pK des acides dihydroxybenzoïques 334
Annexe 19 : Etude bibliographique relative à la complexation des acides 2,3-dihydroxybenzoïque et 2,6-dihydroxybenzoïque en présence d'aluminium(III) 335
Annexe 20 : Etude bibliographique relative à la complexation des acides dérivés de l'acide salicylique en présence de lanthanides (III) 336
Annexe 21 : Etude bibliographique de la complexation des lanthanides trivalents par l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque. 338
Annexe 22 : Description de la décarboxylation oxydative de l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique [104] 339
Annexe 23 : Etude bibliographique relative à la complexation de l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique, comparaison avec l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque. 340
Annexe 24 : Etude bibliographique relative à la détermination des pK et à la complexation de l'acide D-glycérique 344
Annexe 25 : Etude bibliographique RMN ^{1}H et ^{13}C de l'acide glycérique 346
Annexe 26 : Etude bibliographique relative à la complexation de l'acide thréonique par quelques cations divalents. [113] 347
Annexe 27 : Etude bibliographique relative au suivi de la lactonisation de l'acide L-thréonique par RMN ^{1}H et ^{13}C[0] 349
Annexe 28 : Déplacements chimiques en RMN ^{1}H pour différents mélanges acide L-thréonique-praséodyme(III) à pH variable. 352
Annexe 29 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C pour différents mélanges acide L-thréonique-praséodyme(III) à pH variables 355
Annexe 30 : Etude bibliographique relative à l'acide (2R)-hydroxybutanoïque 358
Annexe 31 : Etude bibliographique de l'acide (3R)-hydroxybutanoïque 360
Annexe 32 : Déplacements chimiques en ppm par RMN ^{1}H dans le diméthylsulfoxyde D6 des différentes espèces rencontrées lors de la tentative de synthèse de monoamide à partir d'acide mucique. 361

Annexe 1: Etude bibliographique relative à la détermination des pK de l'acide mucique (galactarique)

Les différentes études ont été réalisées à 25°C par dosage potentiométrique. Les pK sont répertoriés dans le tableau suivant :

Conditions (force ionique I et sel de fond)		Référence
I = 0,1 mol.L^{-1} ($NaNO_3$)	$pK_{COOH} = 3,05$ $pK_{COOH} = 4,04$	68, 69
I = 1 mol.L^{-1} ($NaNO_3$)	$pK_{COOH} = 3,08$ $pK_{COOH} = 3,63$	70
I = 1 mol.L^{-1} (KCl)	$pK_{COOH} = 3,53$	142
I ?	$pK_{COOH} = 3,53$ $pK_{COOH} = 5,26$	143

L'acide galactarique a été solubilisé en milieu aqueux à environ 3.10^{-3} mol.L^{-1}, les mesures sont réalisées à partir de pH 3. Si le pH est plus faible, l'acide galactarique devient insoluble.

Annexe 2 : Etude bibliographique de la complexation de l'acide mucique en présence de cations divalents.

I) En présence de Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} :

Dans le tableau ci-dessous figurent les constantes de formation des complexes (logβ) en présence de Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}.

Conditions	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	
25°C 0,1 mol.L^{-1} $NaNO_3$	ML : logβ_{110}= 2,45 MLH_{-1} : logβ_{11-1}= -5,93 ML_2 : logβ_{120}= 4,37 ML_2H_{-1} : logβ_{12-1} = -1,73	ML : logβ_{110}= 2,32 MLH_{-1} : logβ_{11-1}= -5,28 ML_2 : logβ_{120} = 4,17 ML_2H_{-1} : logβ_{12-1} = -2,53	ML : logβ_{110}= 3,04 MLH_{-1} : logβ_{11-1}= -5,08	(68)

D'après les constantes de formation des complexes, nous avons calculé la constante de déprotonation de ML que l'on compare à la constante d'hydrolyse du cation considéré.

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}
$ML \rightleftharpoons MLH_{-1} + H$	-8,38	-7,60	-8,12
$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$ (144)	-12,76	Supérieur à -3	-9,05

La déprotonation supplémentaire correspond - elle à une déprotonation d'une fonction hydroxyle de l'acide mucique ou à l'apparition d'une espèce hydroxo ?

La constante d'hydrolyse du cation seul est donnée dans le tableau ci-dessus.
La constante d'hydrolyse du cation complexé par un ligand anionique diminue car la charge effective du cation est plus faible.

On observe pour Ca^{2+} et Zn^{2+} que la constante correspondant à l'équilibre $ML \rightleftharpoons MLH_{-1} + H$ est plus importante que celle relative à l'hydrolyse indiquant que la déprotonation supplémentaire correspond certainement à la déprotonation de la fonction hydroxyle.

Pour Mg^{2+}, la constante de la réaction est plus faible. La déprotonation supplémentaire doit correspondre à l'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation.

II) En présence de Cu^{2+}, Ni^{2+} :

Saladini (69) a également étudié la complexation du cuivre (II). Les constantes de formation des complexes (logβ) figurent dans le tableau ci-dessous :

Conditions	Cu^{2+}	Référence
25°C 0,1 mol.L^{-1} $NaNO_3$	ML : $\log\beta_{110}$= 3,68 MLH_{-1}: $\log\beta_{11-1}$ = -1,87 MLH_{-2} : $\log\beta_{11-2}$ = -7,54	69

D'après les constantes de formation des complexes, nous avons calculé les constantes de déprotonation de ML et MLH_{-1} que l'on compare à la constante d'hydrolyse du cuivre (II).

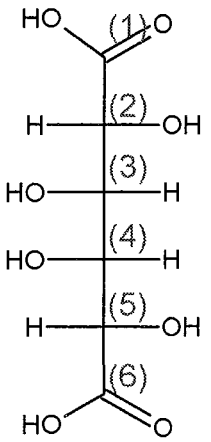
$ML \rightleftharpoons MLH_{-1} + H$	-5,55
$MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$	-5,67
$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$ (144)	-7,72

D'après le raisonnement ci-dessus, les déprotonations correspondent probablement à la déprotonation de fonctions hydroxyles.

Bottari a également étudié la complexation en présence du cuivre(II) et du nickel (II). Les constantes de formation des complexes ($\log\beta$) figurent dans le tableau ci-dessous :

Conditions	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Référence
25°C I = 1 mol.L^{-1} $NaNO_3$	MLH_{-1} : $\log\beta_{11-1}$= -9,36 MLH_{-2} : $\log\beta_{11-2}$= -18,11	MLH_{-1}: $\log\beta_{11-1}$ = -9,34 MLH_{-2} : $\log\beta_{11-2}$= -18,08	(70)

Annexe 3: Bibliographie relative à l'étude RMN de l'acide mucique



Etude RMN ^1H

Conditions	pH	H_2, H_5	H_3, H_4	Référence
21°C solvant : D_2O I = 1 mol.L^{-1} (KNO_3) référence : DSS	2	4,16	3,97	(74)
	5	4,26	3,94	
	7,5	4,26	3,94	
25°C solvant : D_2O référence ter-butanol (1,2 ppm / TMS)	11	4,22	3,90	(150, 112)

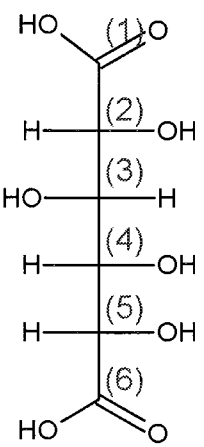
Tableau 61 : Déplacements chimiques RMN ^1H de l'acide mucique en ppm

Etude RMN ^{13}C

Conditions	pH	C_1, C_6	C_2, C_5	C_3, C_4	Référence
21°C solvant D_2O I = 1 mol.L^{-1} (KNO_3) Dioxane (67,4 ppm / TMS)	2	179,75	72,43	72,00	(145,74)
	5	180,33	72,53	72,21	
	7,5	180,53	72,72	72,32	
25°C solvant : D_2O référence dioxane (66,6 ppm / TMS)	11	179,5	71,8	71,5	(112)

Tableau 62 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C de l'acide mucique en ppm

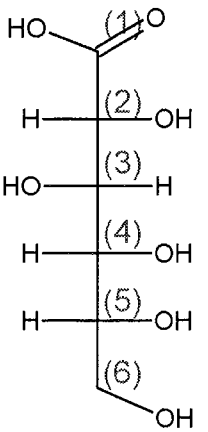
Annexe 4 : Etude RMN ^{1}H,^{13}C de la complexation des acides aldoniques et des acides aldariques en présence de borate (BO_3^{3-})[112]



Acide D-saccharique

Le borate est complexé

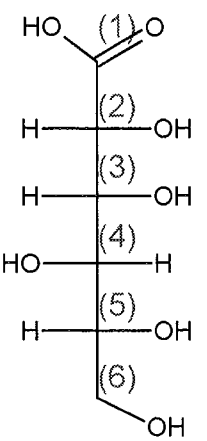
par le diol en position **3,4**



Acide D-gluconique

Le borate est complexé

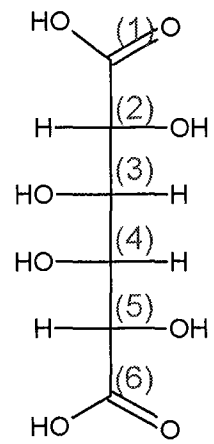
par le diol en position **3,4** et par le diol en position **2,3**



Acide D-gulonique

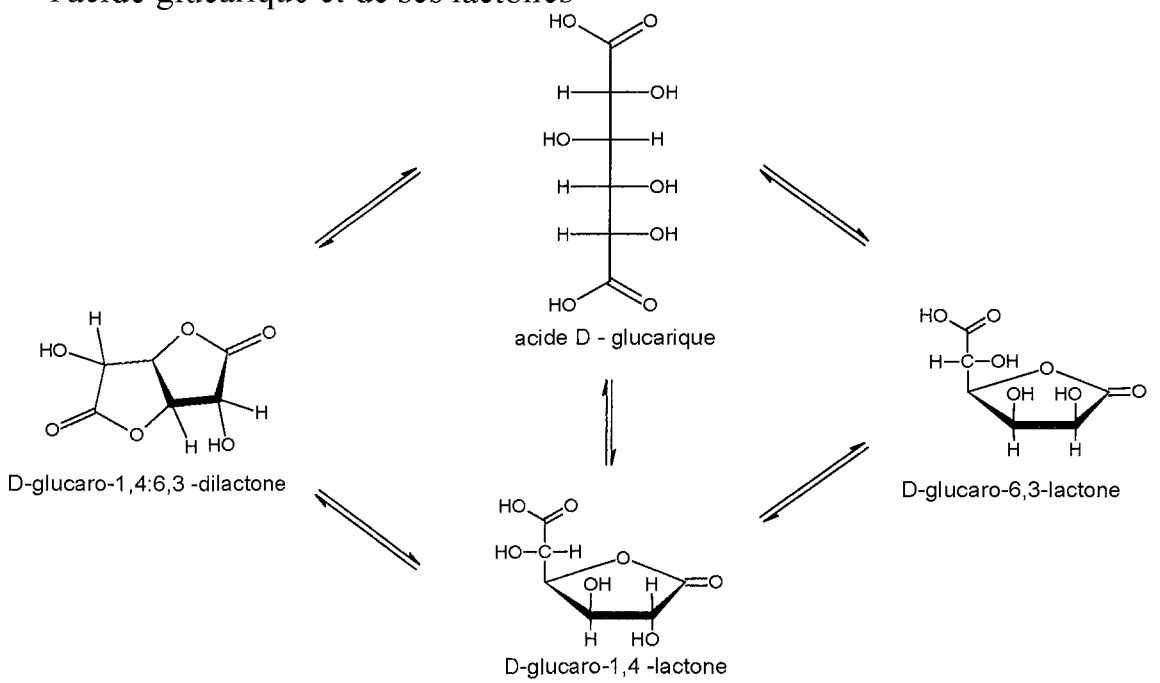
Le borate est complexé

par le diol en position **3,4** et par le diol en position **4,5**

 **Acide mucique** Le borate est complexé par le diol en position **2,3** et par son équivalent en position **4,5**.	

Van Duin a montré que la complexation des borates est assurée préférentiellement par les fonctions diols en position thréo

Annexe 5 : Etude bibliographique relative aux spectres RMN ^{1}H et ^{13}C de l'acide glucarique et de ses lactones [75]



*** RMN ^{1}H :**

	H_2	H_3	H_4	H_5
Acide D - glucarique	4,82 (d)	4,49 (dd)	4,32 (dd)	4,71 (d)
D-glucaro - 1.4 - lactone	5,11 (d)	4,94 (dd)	5,47 (dd)	4,99 (d)
D-glucaro – 6.3 - lactone	5,52 (d)	5,32 (dd)	5,17 (dd)	5,10 (d)
D-glucaro – 1.4 :6.3 - dilactone	4,98 (q)	5,57 (dd)	5,90 (o)	5,35 (d)

Tableau 63 : Déplacements chimiques en RMN ^{1}H (ppm) de l'acide glucarique et de ses lactones, solvant : D_2O

d : doublet

m : multiplet

o : octuplet

	H_2	H_3	H_4	H_5
Acide D - glucarique	4,38 (d)	4,15 (dd)	3,97 (dd)	4,26 (d)
D-glucaro - 1,4 - lactone	4.72 (d)	4.53 (m)	5.04 (dd)	4.52 (m)
D-glucaro – 1,4 :6,3 - dilactone	4.32 (q)	4,95 (dd)	5,29 (o)	4,76 (d)

Tableau 64 : Déplacements chimiques en RMN ^{1}H (ppm) de l'acide glucarique et de ses lactones, solvant : méthanol-d_4

	H_2	H_3	H_4	H_5
D-glucaro –6,3- lactone	4,67 (m)	4,90 (m)	4,72 (m)	4,93 (m)

Tableau 65 : Déplacements chimiques en RMN ^{1}H (ppm) de la D-glucaro - 6,3 - lactone, solvant : diméthylsulfoxyde-d_6

Pour la D-Glucaro-1,4-lactone, le proton en position 4 est le plus déblindé car il est lié à un carbone adjacent à l'atome d'oxygène impliqué dans la formation de la lactone.

*** RMN ^{13}C :**

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Acide D - glucarique	176,5	74,0	72,2	72,2	72,4	176,2
D-glucaro -1,4- lactone	178,0	74,4	72,9	80,7	70,0	178,6
D-glucaro – 6,3 - lactone	174,3	69,7	81,4	71,1	71,3	178,6
D-glucaro-1,4 : 6,3 -dilactone	176,4	71,8	80,95	79,8	69,9	176,4

Tableau 66 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (ppm) de l'acide glucarique et de ses lactones, solvant : D_2O, référence : TMS

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
D-glucaro - 1,4 - lactone	175,9	73,7	72,3	79,3	69,3	172,6
D-glucaro – 6,3 - lactone	172,0	69,6	80,1	69,8	70,5	176,2
D-glucaro – 1,4 :6,3 - dilactone	174,0	70,4	79,0	78,5	68,3	174,2

Tableau 67 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (ppm) de l'acide glucarique et de ses lactones, solvant : diméthylsulfoxyde-d6, référence TMS

CONCLUSION

Ainsi par RMN, on peut observer et quantifier aisément la lactonisation.

La formation de la D-glucaro-1,4-lactone implique un déplacement de tous les pics. Le proton et le carbone les plus affectés sont respectivement H_4 et C_4. En effet, le carbone 4 porte la fonction hydroxyle qui assure la lactonisation.

La formation de la D-glucaro-6,3-lactone implique un déplacement de tous les pics. Le proton et le carbone les plus affectés sont respectivement H_3 et C_3. En effet, le carbone 3 porte la fonction hydroxyle qui assure la lactonisation.

La formation de la D-glucaro-1,4:6,3-dilactone implique un déplacement de tous les pics. Les protons et les carbones les plus affectés sont respectivement H_3, H_4 et C_3, C_4. En effet, les carbones 3 et 4 portent les fonctions hydroxyles qui assurent la double lactonisation.

Annexe 6 : Données IR relative à l'acide D-saccharique (ou D-glucarique) et ses lactones monoestérifiées [146]

	OH	Lactone C=O	Ester C=O
Méthyl D-glucarate - 1,4-lactone	3430	1781	1728
Ethyl D-glucarate -6,3-lactone	3420	1774	1717
D-glucaro-1,3:6,3-dilactone	3390	1790	

Tableau 68 : Bandes IR en cm^{-1} de l'acide glucarique et de ses lactones

Annexe 7 : Etude bibliographique de la complexation de l'acide D-saccharique (ou D-glucarique) en présence de lanthanides

Spacu [78] a montré qu'en milieu faiblement acide un composé insoluble se formait qui se dissolvait à nouveau en milieu basique en formant un complexe anionique.

Grâce à différentes méthodes physicochimiques (potentiométrie, conductimétrie, spectroscopie UV-Visible), l'existence d'un composé 1 :1 a été mis en évidence.

Le pouvoir complexant augmente lorsque le rayon ionique diminue. La stabilité des complexes ainsi formés dépend du pH, notamment la stabilité diminue lorsque l'acidité augmente.

Le pH pour lequel on observe l'apparition d'un composé insoluble diminue lorsque le nombre atomique augmente tel que :

$LaCl_3$ ou $CeCl_3$	pH 3,5
$GdCl_3$	pH 3,3
$DyCl_3$	pH 3,2
$YbCl_3$	pH 3,1

Le précipité peut être dissous avec un excès de disaccharate de potassium.

Le précipité peut être redissous dans NaOH.

Pour un rapport métal sur ligand égal à 1/0,5, le précipité ne disparaît pas .

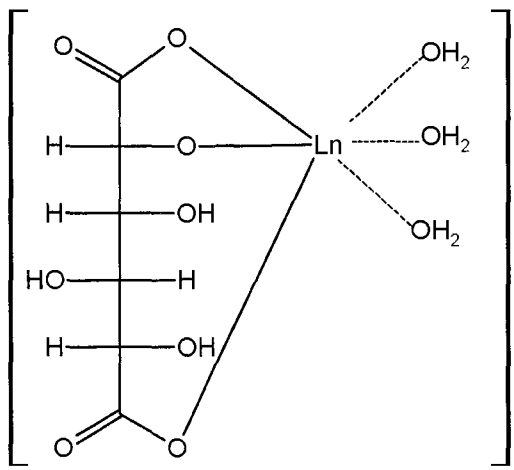
Pour les rapports métal sur ligand allant de 1/1 à 1/3, le précipité n'est observable qu'après l'ajout de deux équivalents de soude. Les deux équivalents de soude permettent la déprotonation des deux fonctions carboxyliques et la soude supplémentaire permet la déprotonation d'une fonction hydroxyle qui conduit à la formation d'un complexe neutre (MLH_{-1}).

Sur les courbes de dosage pour les rapports 1/1, on peut noter un point d'inflexion pour une valeur de pH caractéristique de chaque élément : La : pH = 9 ; Ce : pH = 8,9 ; Gd : pH = 8,3 qui correspondent à quatre équivalents de soude (deux permettent la déprotonation des deux fonctions carboxyliques, les deux autres permettant la déprotonation des deux foncions hydroxyles). La discontinuité de pH dans la courbe correspond au moment où la solution redevient limpide. Il se forme alors un complexe anionique (MLH_{-2}).

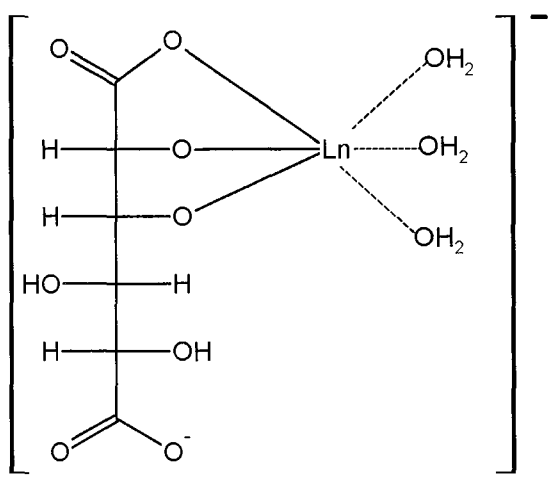
Pour confirmer ces hypothèses, une étude conductimétrique a été réalisée.

Au début du dosage, une diminution de la conductivité correspondant à l'apparition du composé insoluble est observée jusqu'à ce que trois équivalents soient consommés.
Puis la conductivité reste constante jusqu'au quatrième équivalent. A partir du quatrième équivalent, le composé anionique est formé. La soudaine augmentation de la conductivité est liée à la formation du complexe anionique et à l'augmentation de la concentration d'ions hydroxyle.

Il a été montré par spectroscopie UV- visible (Méthode de Job) qu'entre pH 2,8 et 3,5 il ne se formait pas de complexe cationique, mais seulement un complexe neutre (MLH_{-1}). La microanalyse a montré que le complexe neutre était de type MLH_{-1}, $6H_2O$.
Ainsi à pH 4, il se forme le complexe MLH-1 de structure proposée suivante :



A pH 8,5 apparaît le complexe MLH_{-2} de structure supposée suivante :



On suppose que la complexation se fait par l'intermédiaire des diols érythro mais la complexation par les diols thréo est aussi possible et peut-être plus favorable.

Une étude plus récente[77] fait référence à l'étude de la complexation de lanthanides par l'acide saccharique avec des conditions expérimentales similaires.
La température et la force ionique sont fixées respectivement à 25°C et à 0,1 mol.L^{-1} par ajout de $NaClO_4$.
Dans ces conditions, les valeurs des constantes d'acidité sont de 3,13 et 4,24.
L'étude en présence de lanthanides a mis en évidence uniquement le complexe ML.

Les pH de précipitation et les constantes de formation des complexes (logβ) de l'acide glucarique en présence de différents lanthanides figurent dans le tableau suivant :

	pH de précipitation	ML : $\log\beta_{110}$
Y^{3+}	3,48	4,60
La^{3+}	3,3	4,42
Ce^{3+}	3,12	4,45
Pr^{3+}	3,11	4,49
Nd^{3+}	3,05	4,53
Sm^{3+}	3,01	4,56
Eu^{3+}	2,92	4,60
Gd^{3+}	2,90	4,51
Tb^{3+}	2,95	4,54
Dy^{3+}	3,03	4,57
Ho^{3+}	3,01	4,60
Er^{3+}	3,22	4,64
Yb^{3+}	3,32	4,67
Lu^{3+}	3,95	4,68

Les composés insolubles ont été analysés, ils correspondent à la formule générale $C_6H_8O_8Ln^+$, 6 H_2O. On peut noter que le composé insoluble est sous forme d'une paire d'ion externe.
Il a été mis en évidence un complexe ML où seules les fonctions carboxylates sont déprotonées. La complexation par les fonctions hydroxylate n'a pas été mise en évidence.

Annexe 8 : Complexation de l'acide D-saccharique (ou D-glucarique) en présence d'aluminium (III)

Une étude potentiométrique en présence d'aluminium(III) a mis en évidence la complexation par les fonctions hydroxylates [79].

Les conditions expérimentales sont les suivantes : 25 ° C, force ionique 0,1 mol.L^{-1} par ajout de KNO_3.

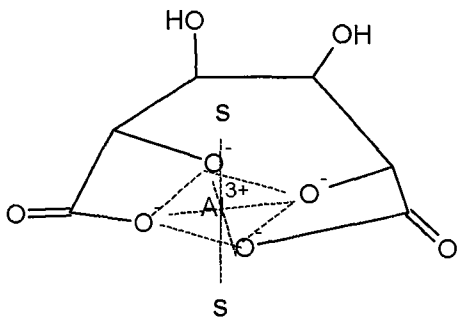
Les pK suivants ont été déterminés : $pK_{COOH} = 3,964$; $pK_{COOH} = 3,174$

Avec l'aluminium les complexes suivants ont été mis en évidence :

MLH_{-1} ($\log\beta_{11-1} = 1,57$), MLH_{-2} ($\log\beta_{11-2} = -2,19$) .

Un complexe de type ML n'a pas été mis en évidence. Les auteurs supposent que la complexation est de type bidentate où le cation est complexé à la fois par le carboxylate et la fonction hydroxyle adjacente.

La structure proposée du complexe MLH_{-2} est la suivante :



D'après les constantes de formation des complexes, nous avons calculé la constante de déprotonation de MLH_{-1} que l'on compare à la constante d'hydrolyse de l'aluminium (III).

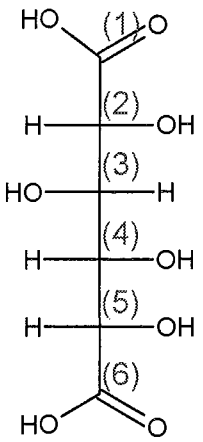
$MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$	-3,76
$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$	-5,30

La constante d'ionisation de la molécule d'eau appartenant à la couche d'hydratation du cation de l'aluminium est –5,3 ; la coordination de l'aluminium (III) par un ligand impliquera la diminution de la tendance des molécules d'eau restantes à s'hydrolyser abaissant ainsi les constantes d'ionisation.

La constante d'ionisation de la molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation sera plus faible en présence de complexant.

La constante de l'équilibre $MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$ étant supérieure à la constante de l'équilibre $M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$, la seule source de proton provient des groupes hydroxyles du ligand et non des molécules d'eau de la couche d'hydratation du cation.

Annexe 9 : Etude bibliographique par RMN ^{1}H et ^{13}C de l'acide D-saccharique (ou D-glucarique) en fonction du pH



RMN ^{1}H

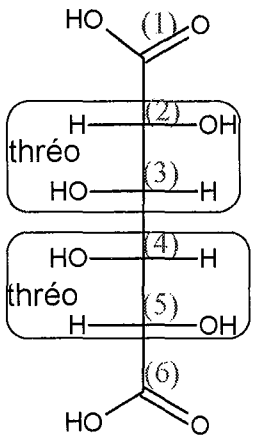
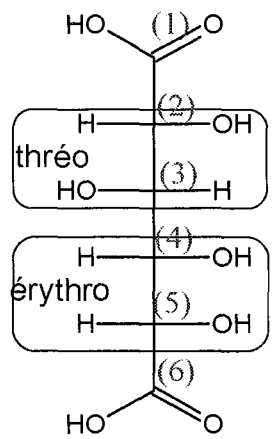
Conditions expérimentales		H_2	H_3	H_4	H_5	Référence
Solvant : D_2O 298 K référence interne ter-butanol (1,20 ppm / TMS)	pD = 11	4,10	4,03	3,90	4,08	(150, 112)
Solvant : D_2O référence interne DSS	313 K pD = 2	4,53	4,19	4,01	4,41	(147)
	294 K pD = 4,9	4,15	4,07	3,94	4,13	
	274 K pD = 8,4	4,14	4,06	3,94	4,12	
D_2O référence interne ter - butanol (1,2 ppm / TMS)	298 K pD = 9	4,07	3,99	3,88	4,06	(148)
D_2O référence interne ter - butanol (1,2 ppm / TMS)	303 K pD = 11,5	4,09	3,99	3,91	4,08	(149)

Tableau 69 : Déplacements chimiques en RMN ^{1}H de l'acide glucarique en ppm.

Commentaires [150] :

Le déplacement chimique (δ) de H_2 est supérieur à celui de H_3 : ceci est dû à la présence de l'effet électro-attracteur du groupe carboxylate.

Si on compare les déplacements chimiques (δ) de H_2 (ou H_5) du galactarate et du glucarate (Annexe 3, Annexe 9 [150]), on observe que le déplacement chimique du proton H_5 du galactarate (4,22 ppm) est supérieur à celui du proton H_5 (4,08 ppm) du glucarate. En effet les protons H 4 et les H 5 du galactarate sont en position thréo alors que pour le glucarate ils sont en position érythro mais la configuration thréo provoque un déblindage plus important que pour la configuration érythro (δ thréo > δ érythro).

	
Acide galactarique (mucique)	Acide D-glucarique (D-saccharique)

RMN ^{13}C

Conditions expérimentales		C_1	C_6	C_2	C_3	C_4	C_5	Référence
D_2O température 298 K dioxane (66.6 ppm)	pD = 11	178,5	178,4	73,7	71,7	73,7	73,6	(112, 148)
295 K D_2O référence interne Dioxane (67.4 ppm)	pD = 2	176,24	176,65	74,04	72,29	72,29	72,06	(147)
	pD = 4,9	178,53	178,73	74,63	72,49	74,55	74,36	
	pD = 8,5	179,43	179,65	74,55	72,67	74,55	74,55	
D_2O référence interne ter - butanol 31,2 ppm	303 K pD = 11,5	179,8	180,0	75,3	73,1	75,2	75,1	(149)

Tableau 70 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C de l'acide D-glucarique en ppm.

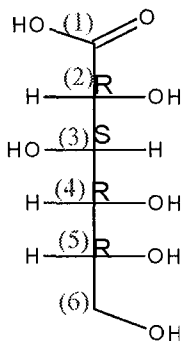
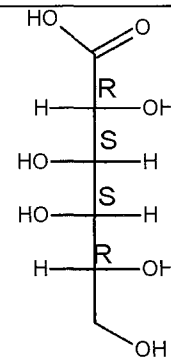
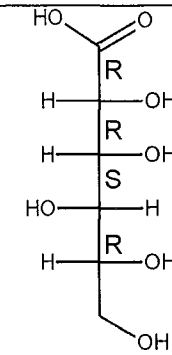
Annexe 10 : Etude comparative de la complexation de cations divalents par l'acide D-gluconique, l'acide D-gulonique et l'acide D-galactonique

A) en présence de Cuivre (II) [87]

Dans cette étude sont déterminées les constantes de complexation et les fonctions impliquées lors de la complexation du cuivre (II).

Les conditions de mesure sont strictement identiques aux nôtres.

Dans le tableau ci-dessous figurent les constantes de formation des complexes (logβ) de l'acide gluconique, de l'acide galactonique et de l'acide gulonique en présence de cuivre(II).

	 Acide D-gluconique	 Acide D-galactonique	 Acide D-gulonique
LH	3,50	3,55	3,48
ML	2,51	2,57	2,47
ML_2	4,59	4,88	4,55
ML_2H_{-1}	-0,60	-1,20	-0,74
ML_2H_{-2}	-8,28	-8,38	-8,32
$M_2L_2H_{-3}$	-7,25	-8,08	-6,98
$M_2L_2H_{-4}$	-15,46	-16,94	-14,98
MLH_{-3}	-20,96	-21,76	-20,08

Les spectres de dichroïsme circulaire ont montré qu'au moins trois fonctions hydroxyles peuvent intervenir dans la coordination avec le cuivre (II) (C_2, C_3, C_4).

En effet, les intensités sont positives pour les acides gluconique et gulonique ce qui est probablement dû à la coordination par deux fonctions hydroxyles portées par un carbone R, et une fonction hydroxyle portée par un carbone S.

Pour l'acide galactonique, l'intensité est négative ce qui peut être attribuée à la coordination par deux fonctions hydroxyles portées par un carbone S, et une fonction hydroxyle portée par un carbone R.

Pour le complexe $\mathbf{ML_2H_{-2}}$, la contribution du C_2 devient dominante.

Une des déprotonations supplémentaires provient donc de la déprotonation d'une fonction hydroxyle en C_2.

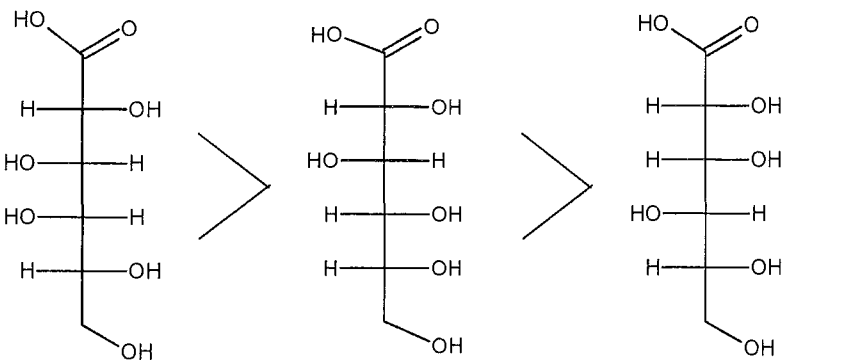
La seconde déprotonation provient-elle des fonctions hydroxyles portées en C_3 ou C_4 ?

Les mesures de paramètres de relaxation en RMN ^{13}C ont permis de répondre à cette question.

La mesure de temps de relaxation longitudinaux et transversaux permettent d'extraire les distances carbone-métal. Ainsi le groupe hydroxyle porté sur le carbone en position 4 assurerait également la complexation.

Si on compare les constantes de formation des complexes, on observe que :

- pour ML, ML_2

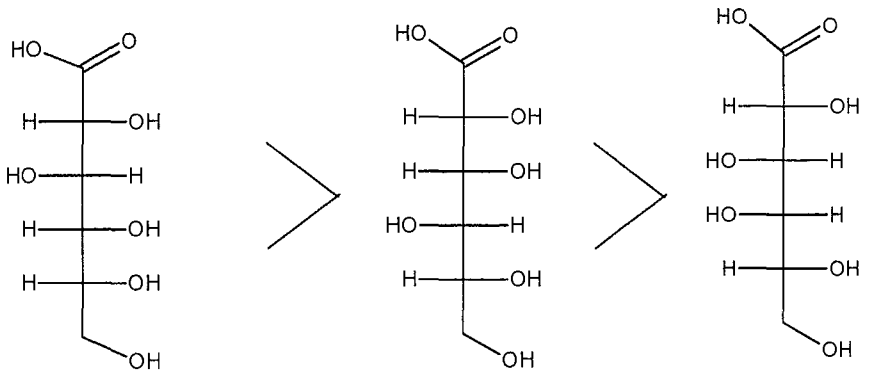


acide galactonique acide gluconique acide gulonique

Il faut noter que la différence entre l'acide galactonique et l'acide gluconique est très faible. Les mesures de dichroïsme circulaire montrent que le OH en position C_2 joue un rôle dans la complexation. Les OH portés par les carbones C_2 et C_3 sont en position érythro pour les deux acides les plus complexants, il semblerait que si le OH en position 2 intervenant dans la complexation se trouve en position érythro avec un OH, la complexation est plus difficile.

Il a déjà été observé qu'en présence de borate, que si les OH sont en position thréo, la complexation est plus favorable (Annexe 4) [112]

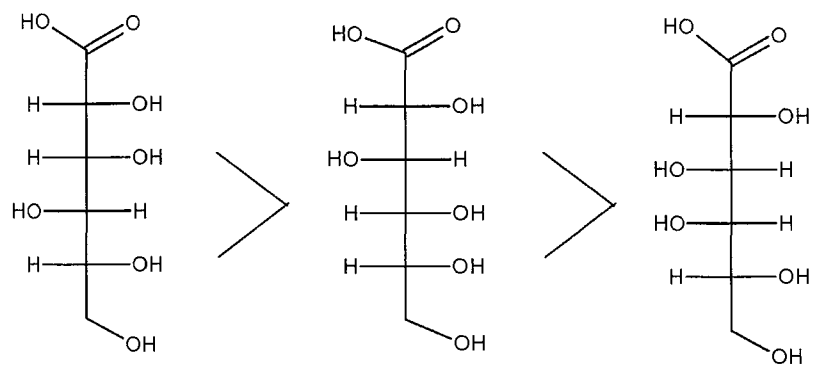
- pour ML_2H_{-1}, ML_2H_2



acide gluconique acide gulonique acide galactonique

L'ordre n'est plus le même, le mode de complexation a probablement changé. L'acide galactonique est passé du meilleur complexant (pour ML, ML_2) au plus mauvais complexant. De plus, l'écart entre l'acide gluconique et l'acide gulonique est très faible. Les mesures de paramètres de relaxation en RMN ^{13}C ont montré que le OH en C_4 intervient dans le complexe. Il faut noter que pour les acides les plus complexants, les deux fonctions hydroxyles portées par les carbones C_3 et C_4 sont en position thréo, il semblerait que la position relative des OH en position 3 et 4 joue un rôle prépondérant.

- pour $M_2L_2H_{-3}$, $M_2L_2H_{-4}$, MLH_{-3}



acide gulonique acide gluconique acide galactonique

L'écart entre l'acide gulonique et l'acide gluconique s'est creusé en faveur de l'acide gulonique. Le OH en position 4 de l'acide gulonique est entouré de deux fonctions OH en position thréo par rapport à lui. Ces modes de complexation feraient intervenir le OH en position 4 et il semblerait que lorsque le groupe OH intervenant dans la complexation est voisin d'un groupe OH en position thréo la complexation soit plus forte que s'ils étaient en position érythro.

Conclusion

En présence de cuivre(II), et en milieu acide, les acides galactonique et gluconique complexeraient mieux que l'acide gulonique étant donné qu'en milieu acide le OH en C2

intervient fortement dans la complexation. On peut observer que le OH porté par le carbone C2 pour l'acide gulonique se trouve en position érythro par rapport à son voisin ce qui apparaîtrait comme défavorable à la complexation.

En milieu basique, l'acide gulonique complexe plus fortement. De plus il a été montré que le OH en position 4 intervenait dans la complexation. L'acide gulonique est le seul acide où le OH en position 4 est entouré de deux fonctions hydroxyles en position thréo.

B) En présence de cobalt (II) [85]

Escandar a étudié la complexation du cobalt (II) par l'acide D-gluconique et l'acide D-galactonique. Les complexes ont été determinés par potentiométrie à une température fixe de 20°C et pour une force ionique de 0,1mol.L^{-1}($NaNO_3$).

Dans le tableau suivant figure les constantes de formation des complexes (logβ) en présence de cobalt(II) :

Acide D-gluconique	Acide D-galactonique
MLH_{-1} : $\log\beta_{11-1}$= -4,96	MLH_1 : $\log\beta_{11-1}$= = -6,00
MLH_{-2} : $\log\beta_{11-2}$= -13,29	
ML_3H_{-1} : $\log\beta_{13-1}$= -1,27	
ML_3H_{-2} : $\log\beta_{13-2}$= -9,21	
$M_2L_2H_{-3}$: $\log\beta_{22-3}$= -17,89	

La constante de formation du complexe MLH_{-1} est beaucoup plus faible pour l'acide galactonique que pour l'acide gluconique. Seule la configuration du carbone C_4 diffère entre ces deux acides. Ces acides possédant des propriétés complexantes différentes il est évident que la fonction hydroxyle portée sur le carbone 4 intervient dans la complexation.

Annexe 11 : Bibliographie relative à la complexation de l'acide D-galactonique en présence de chrome (III)

Escandar [88]a déteminé par potentiométrie à 20°C et pour une force ionique constante de 0,1 mol.L^{-1} fixée à l'aide de $NaNO_3$. Le pK de la fonction carboxylique est de 3,49.

Il a étudié la complexation en présence de chrome (III)[89]. Les constantes d'hydrolyse du cation sont les suivantes : [90]

MH_{-1} : $\log\beta_{10-1} = -4,1$; **MH_{-2}** : $\log\beta_{10-2} = -9,7$; **MH_{-4}** : $\log\beta_{10-4} = -27,4$

Les constantes de formation des complexes en présence de chrome (III) sont les suivantes :

MLH_{-1} : $\log\beta_{11-1} = 1,3$; **MLH_{-2}** : $\log\beta_{11-2} = -0,5$; **MLH_{-3}** : $\log\beta_{11-3} = -4,78$;

MLH_{-4} : $\log\beta_{11-4} = -14,38$; **ML_2H_{-2}** : $\log\beta_{12-2} = 2,15$; **ML_2H_{-3}** : $\log\beta_{12-3} = -3,28$; **ML_2H_{-4}** : $\log\beta_{12-4} = -12,66$

Il a montré par spectroscopie IR que le groupe carboxylate était impliqué dans la complexation.

La perte de proton supplémentaire est-elle liée à la déprotonation d'une fonction hydroxyle de l'acide galactonique ou à l'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation ?

Pour répondre à cette question, nous allons comparer la constante de déprotonation des complexes à la constante d'hydrolyse du chrome (III). Dans le tableau suivant figurent les constantes d'hydrolyse des différents complexes et la constante d'hydrolyse du chrome(III) :

$MLH_{-1} \rightleftharpoons MLH_{-2} + H$	-1,8
$MLH_{-2} \rightleftharpoons MLH_{-3} + H$	-4,25
$MLH_{-3} \rightleftharpoons MLH_{-4} + H$	-9,60
$ML_2H_{-2} \rightleftharpoons ML_2H_{-3} + H$	-5,43
$ML_2H_{-3} \rightleftharpoons ML_2H_{-4} + H$	-9,38
$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$	-4,1

La constante d'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation est affaiblie par la coordination par le carboxylate.

Or la constante de déprotonation de MLH_{-1} est plus importante. Le passage de MLH_{-1} à MLH_{-2} est probablement lié à la déprotonation d'une fonction hydroxyle du ligand.

Les déprotonations suivantes sont vraisemblablement issues de l'hydrolyse d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation.

MLH_2 est vraisemblablement un complexe où interviennent une fonction carboxylate et deux fonctions OH déprotonées.

Annexe 12 : Etude bibliographique relative aux spectres RMN ^{1}H et ^{13}C des acides aldoniques.

Acide D-gluconique

Conditions	pD	H2	H3	H 4	H 5	H 6	H 6'	Référence
Solvant :D_2O 25°C référence :ter - butanol (1,20 ppm)	11	4,08	3,98	3,71	3,72	3,78	3,62	(150)

Tableau 71 : Déplacements chimiques en RMN ^{1}H de l'acide D-gluconique en ppm

Conditions	pD	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	Référence
Solvant : D_2O référence : Dioxane (66,6 ppm)	11	178,7	74,2	71,3	72,7	71,0	62,7	(112)
Solvant : D_2O référence : TMS	?	179,8	75,2	72,4	73,8	72,0	63,6	(151)

Tableau 72 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C de l'acide D-gluconique en ppm

Acide D-galactonique

Conditions	pD	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	Référence
Solvant : D_2O référence : TMS	?	180,6	72,4	72,4	71,1	70,7	64,3	(151)

Tableau 73 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C de l'acide D-galactonique en ppm

Acide D-gulonique

pD	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	$H_{6'}$	Référence
11	4,08	3,83	3,75	3,75	3,66	3,57	(150)
3	4,34	3,95	3,90	3,91	3,78	3,69	(152)
5	4,18	3,93	3,87	3,88	3,77	3,68	
7,5	4,17	3,93	3,87	3,88	3,77	3,68	

Tableau 74 : Déplacements chimiques en RMN ^1H (ppm) de l'acide D-gulonique ; solvant : D_2O, 298 K, référence : tert-butanol (1,20 ppm)

Référence interne	pD	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	Référence
Ter-butanol (31,2 ppm)	3	178,38	73,96	73,55	71,71	73,87	64,11	(152)
	5	180,27	75,01	73,90	72,02	74,20	64,11	
	7,5	180,38	75,06	73,90	72,03	74,21	64,11	
TMS	11	180,4	75,6	73,9	73,6	71,7	63,6	(151)
Dioxane (66,6 ppm)	11	178,9	73,7	72,8	70,6	72,5	62,7	(112)

Tableau 75 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C de l'acide D-gulonique en ppm; solvant : D_2O, 298 K

Van Duin[150] a montré que le déplacement chimique (δ) de H_2 est supérieur à celui de H_3 : ceci est dû à l'effet électroattracteur du groupe carboxylate.

Si on compare les déplacements chimiques (δ) de H_3 de l'acide gluconique et de l'acide gulonique on observe que le déplacement de l'acide gluconique est supérieur à celui de l'acide gulonique. En effet, les H_2 et les H_3 de l'acide gluconique sont en position thréo alors que pour l'acide gulonique ils sont en position érythro mais la configuration thréo provoque un deblindage plus important que pour la configuration érythro (δ thréo > δ érythro).

Annexe 13 : Données RMN et IR relatives aux lactones des acides aldoniques.[151], [153]

Composé	Solvant	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	$H_{6'}$
D-glucono-1,4-lactone	CD_3OD	4,27 (d)	4,37 (q)	4,56 (q)	4,00 (o)	3,78 (q)	3,70 (q)
	$(CD_3)_2SO$	4,52 (d)	4,63 (q)	4,89 (q)	4,26 (o)	3,98 (q)	3,54 (q)
	C_5D_5N	4,89 (m)	4,95 (m)	5,07 (q)	4,59 (o)	4,23 (q)	4,15 (q)
D-gulono-1,4-lactone	D_2O	4,75 (d)	4,58 (q)	4,52 (q)	4,09 (o)	3,83 (q)	3,71 (q)
	$(CD_3)_2SO$	4,91 (d)	4,72 (q)	4,67 (q)	4,25 (o)	4,00 (q)	3,94 (q)
D-galactano-1,4-lactone	C_5D_5N	5,03 (d)	5,25 (t)	4,92 (q)	4,52 (m)	4,28 (m)	4,22 (m)
	$CDCl_3$	5,58 (d)	5,37 (q)	4,53 (q)	5,25 (q)	4,31 (q)	4,15 (q)
	$(CD_3)_2SO$	5,78 (d)	5,47 (t)	4,84 (q)	5,32 (o)	4,29 (q)	4,20 (q)

Tableau 76 : Déplacements chimiques en RMN ^1H des lactones des acides aldoniques en ppm

d doublet ; m multiplet ; o octuplet ; q quartet ; t triplet

Composé	Solvant	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
D-glucono-1,4-lactone	D_2O (30°C)	177,8	74,0	73,55	80,65	71,3	63,35
	$(CD_3)_2SO$	175,5	73,1	72,7	79,9	69,4	62,7
D-gulono-1,4-lactone	D_2O (30°C)	178,9	71,8	71,1	82,3	70,6	62,55
	$(CD_3)_2SO$	175,9	70,4	69,9	80,5	69,3	61,7
D-galactano-1,4-lactone	D_2O (30°C)	176,9	74,6	73,8	81,1	69,9	63,0
	$(CD_3)_2SO$	174,6	73,7	72,5	79,4	68,2	61,7

Tableau 77 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C des lactones des acides aldoniques en ppm

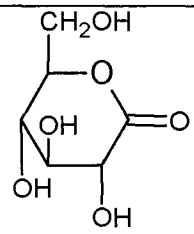
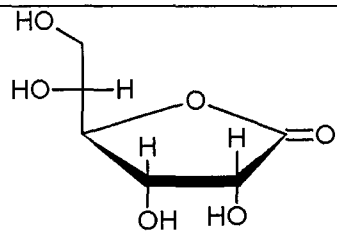
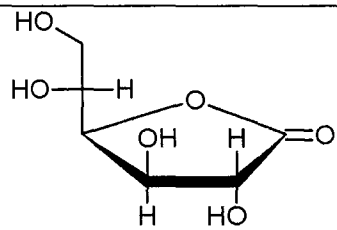
		$\upsilon_{C=O}$ (cm^{-1})
D-Glucono-δ-lactone		1728
D-Gulo-γ-lactone		1794
D-Galactano-γ-lactone		1773

Tableau 78 : Bandes IR en cm^{-1} des lactones des acides aldoniques

Annexe 14 : Méthode de Job ou méthode des variations continues.

* Cette méthode permet de déterminer la stoechiométrie d'un complexe c'est à dire que si on considère un complexe de type ML_n et si de plus le complexe est seul en présence dans le domaine de pH considéré, on peut déterminer n.

* Mode opératoire (Cas de l'acide gulonique)

Une série de solutions est préparée dans laquelle la somme de la concentration totale de ligand et de métal reste constante, mais leur proportion varie continuement.
Les solutions sont obtenues par mélange de différents volumes de nitrate de praséodyme (0,05 $mol.L^{-1}$) et d'acide gulonique (0,05 $mol.L^{-1}$). Le pH des deux solutions a été ajusté à 4 afin de ne considérer qu'une seule espèce. En effet à ce pH seul ML_2 est présent.

* Théorie :

Soit ε_M le coefficient d'absorption molaire du nitrate de praséodyme.
Soit ε_c le coefficient d'absorption molaire du complexe de type MLn.
Soit C_0 la concentration des solutions initiales.
Soit C_M la concentration des ions Pr^{3+} dans le mélange
Soit C_c la concentration des ions complexes.
Soit C_L la concentration du ligand sous forme L
Soit C_{LH} la concentration du ligand sous forme L et LH.
Soit x le volume exprimé en mL de solution d'acide gulonique.
Le volume total de la solution est de 5 mL.
Soit l la longueur de la cuve.

Soit $M + n\,L \rightleftharpoons ML_n$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M]\times[L]^n}$$

L'absorbance de la solution est égale à :

$A = (\varepsilon_M C_M + \varepsilon_c C_c)$ (le ligand seul n'absorbe pas)

La conservation de l'espèce Pr donne :

$$(C_M + C_c) \times 5 = (5 - x) \times C_0 \qquad \text{relation (1)}$$

La conservation de l'espèce acide gulonique donne :

$$(nC_c + C_{LH}) \times 5 = xC_0 \qquad \text{relation (2)}$$

Or

$$pH = pK_a + \log \frac{[L]}{[LH]} \text{ d'où}$$

$$\frac{[L]}{[LH]} = 10^{pH-pKa} = y \qquad \text{relation (3)}$$

$$C_{LH} = [L] + [LH] = \frac{y+1}{y}[L] = \frac{y+1}{y} C_L \qquad \text{relation (4)}$$

On peut donc réécrire la conservation de la matière sous cette forme en prenant en compte la relation (4) :

$$(C_M + C_c) = \frac{(5 - x)}{5} \times C_0 \qquad \text{relation (5)}$$

$$(nC_c + \frac{y+1}{y} C_L) = \frac{x}{5} C_0 \qquad \text{relation (6)}$$

On peut réécrire A en prenant en compte la relation (1)

$$A = \left[(\varepsilon_M ((\frac{5-x}{5} C_0) - C_c)) + \varepsilon_c C_c \right] \cdot l \qquad \text{relation (7)}$$

Soit A` l`absorbance pour une solution ne contenant que du nitrate de praséodyme.

En posant

$$Z = (\varepsilon_C - \varepsilon_M) C_c l$$

On peut réécrire Z en prenant en compte la relation (7)

$$Z = A - (\frac{5-x}{5}) \varepsilon_M C_0 l = A - (\frac{5-x}{5}) A'$$

On porte Z en fonction de x, l'extremum sera obtenu pour $\frac{dZ}{dx} = 0$ soit $\frac{dC_c}{dx} = 0$.

L'extremum de Z correspond au maximum de complexe.

Pour les relations (5) et (6) au maximum :

$$\left[\frac{dC_M}{dx}\right]_{max} = -\frac{C_0}{5}$$

$$\frac{y+1}{y}\left[\frac{dC_L}{dx}\right]_{max} = \frac{C_0}{5}$$

$$\log\beta_n = \log C_c - \log C_M - n\log C_L$$

$$0 = \frac{dC_c}{C_c} - \frac{dC_M}{C_M} - n\frac{dC_L}{C_L}$$

au maximum :

$$\left[\frac{dC_M}{C_M}\right]_{max} = -n\left[\frac{dC_L}{C_L}\right]_{max}$$

or

$$\left[\frac{dC_M}{dC_L}\right]_{max} = -\frac{y+1}{y}$$

Or

$$C_M = \frac{5-x}{5}C_0 - C_c$$

au maximum :

$$C_L = \frac{y}{y+1}nC_M$$

$$C_L = \frac{y}{y+1}\left[\frac{x_{max}C_0}{5} - n\left(\frac{5-x_{max}}{5}C_0 - C_M\right)\right] = \frac{y}{y+1}nC_M$$

$$\frac{x_{max}C_0}{5} = n\frac{5-x_{max}}{5}C_0$$

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

d'où $n = \frac{x_{max}}{5 - x_{max}}$

Il suffit donc de tracer Z en fonction de x.

L'abscisse de l'extremum permet la détermination de n.

Annexe 15 : Etude bibliographique de la complexation des acides dihydroxybenzoïques avec le cuivre (II)

Lors de travaux réalisés lors de notre DEA [101], nous avons étudié la complexation des différents acides dihydroxybenzoïques avec les cations suivants : calcium(II), cuivre(II), nickel(II), zinc(II), aluminium(III).

L'étude avec le cuivre(II) a pu être réalisée avec tous les ligands. Les pK et les constantes de formation des complexes déterminés par potentiométrie sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

a) Acides dihydroxybenzoïques dérivés de l'acide salicylique :

Acide salicylique LH_2	2,4-DHBA LH_2	2,5-DHBA LH_2	2,6-DHBA LH
$pK_{(COOH)} = 2,78$ $pK_{(OH)} = 13,42$	$pK_{(COOH)} = 3,12$ $pK_{(OH)} = 8,74$	$pK_{(COOH)} = 2,78$ $pK_{(OH)} = 10,19$	$pK_{(COOH)} = 1,26$
$ML^{+} = 10,57$ $MLH_{-1} = 2,81$	$ML^{+} = 5,96$ $MLH_{-2}^{-} = -12,73$ $ML_2^{2-} = 8,84$ $ML_2H_{-1}^{3-} = -0,38$	$ML = 7,05$ $ML_2^{2-} = 11,46$ $ML_2H_{-1}^{3-} = 0,83$ $ML_2H_{-2}^{4-} = -10,34$	$MLH_{-1}^{-} = -2,801$ $ML_2H_{-2}^{4-} = -7,89$ $M_2LH_{-3}^{-} = -13,36$

Tableau 79 : Constantes de formation des complexes (logβ) pour l'acide salicylique et pour les acides dihydroxybenzoïques dérivés en présence de cuivre(II).

Pour ces différents acides dérivés de l'acide salicylique, nous n'avons pas mis en évidence de complexe de type MLH_{-1} (si la molécule est nommée LH_2) où les trois fonctions seraient déprotonées.

Avec l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque nommé LH_2, nous avons mis en évidence un complexe de type MLH_{-2}, complexe chargé une fois négativement. Dans ce complexe, les trois fonctions ionisables sont déprotonées et une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cuivre se trouve déprotonée. La complexation est probablement assurée par le motif

salicylate. Si le fait d'estérifier la fonction hydroxyle (Schéma 17) et de remplacer le cuivre(II) par un lanthanide(III) ne changeait rien dans le mode de complexation, c'est à dire que la molécule, ayant perdue une fonction hydroxyle afin de synthétiser un extractant, soit déprotonée (chargée deux fois négativement) et qu'une molécule d'eau de la couche d'hydratation soit déprotonée (apport d'une charge négative supplémentaire), il serait possible de former un complexe neutre avec les lanthanides (III).

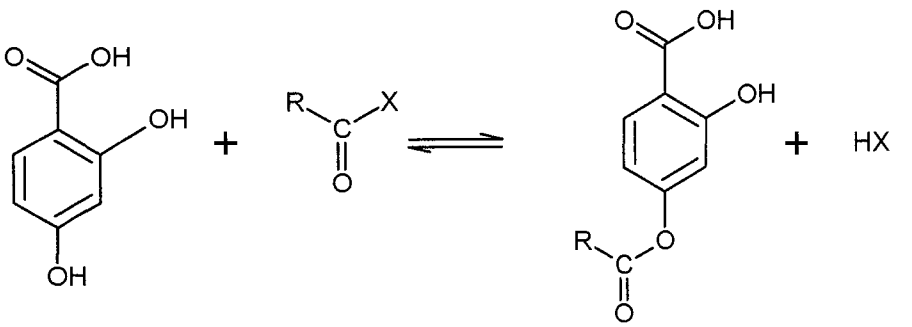


Schéma 17 : Estérification d'une fonction hydroxyle de l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque

b) Acide dihydroxybenzoïque possédant à la fois le motif salicylique et le motif catéchol :

2,3-DHBA LH_2
$pK_{(COOH)} = 2,75$ $pK_{(OH)} = 10,03$
$M_2L_2H_{-1}^{-} = 13,21$ $M_2L_2H_{-2}^{2-} = 7,31$ $M_2L_2H_{-3}^{3-} = -3,16$ $M_3L_2H_{-3}^{-} = 6,17$

Tableau 80 : Constantes de formation des complexes (logβ) pour l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque en présence de cuivre(II).

Il ne se forme pas de complexes monomériques où les trois fonctions soient déprotonées. Il faut noter que nous avons mis en évidence $M_2L_2H_{-2}$ représentant le dimère de $ML H_{-1}$.

c) Acide dihydroxybenzoïque dérivé du catéchol :

3,4-DHBA LH_2	Catéchol LH_2
$pK_{(COOH)} = 4,38$ $pK_{(OH)} = 8,76$	$pK_{(OH)} = 9,24$ $pK_{(OH)} = 12,82$
MLH^{+}=10,95 ML = 6,64 $ML_2H_{-3}^{-5}$= -12,14 $M_2L_2H_{-2}^{-2}$=5,39 $M_2L_2H_{-3}^{-3}$ = -0,67 $M_2L_4H_{-4}^{-8}$ = 1,60	MLH^{+} = 18,21 ML = 13,67 ML_2^{-2} = 24,35 $ML_2H_{-1}^{-3}$ = 12,79

Tableau 81 : Constantes de formation des complexes (logβ) pour le catéchol et l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque en présence de cuivre(II).

Nous avons mis en évidence un complexe neutre MLH_{-1} monomérique où les trois fonctions se trouvent probablement déprotonées laissant entrevoir la possibilité de former un complexe neutre avec les lanthanides si le mode de chélation restait le même.

d) Conclusion et comparaison de la force complexante

- Complexe de type MLH_{-1}

Seuls les ligands possèdant le motif catéchol (acide 3,4-dihydroxybenzoïque et acide 2,3-dihydroxybenzoïque) sont capables de former des complexes où toutes les fonctions ionisables sont déprotonées ; sous forme d'un dimère dans le cas de l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque.

- Complexe de type MLH_{-2}

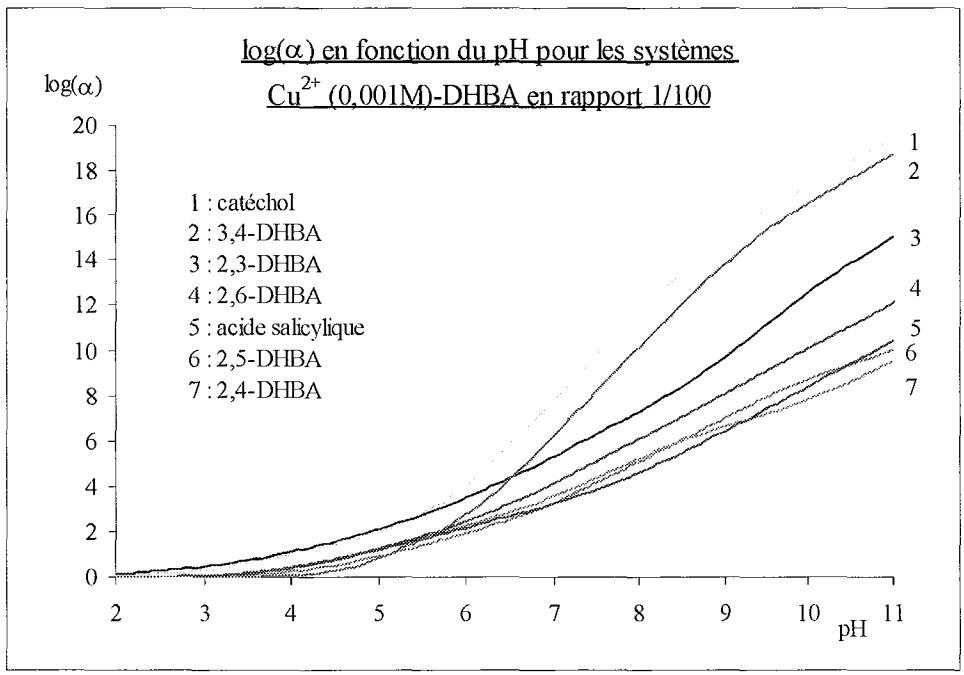
Un tel complexe a pu être mis en évidence avec l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque.

Afin de comparer la force complexante des différents acides dihydroxybenzoïques, nous avons tracé log (α) en fonction du pH

avec

$$\log(\alpha) = \log\left(\frac{[M]_{total}}{[M]_{libre}}\right)$$

Plus le ligand est complexant, plus la concentration en métal libre est faible et plus logα est important.



A partir de pH 6,5, on observe que l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque est le meilleur complexant des acides dihydroxybenzoïques. Il est suivi de l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque, ce qui prouve que la complexation type catéchol est plus efficace que la complexation type salicylique.

En dessous de pH 6,5, les forces complexantes des différents ligands sont comparables. L'acide 2,3-dihydroxybenzoïque serait toutefois le meilleur complexant ; quant à l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque ne possédant pas de motif salicylique complexe le moins en pH acide.

En résumé, en milieu acide l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque complexe le mieux. Il faut toutefois remarquer que la différence de pouvoir complexant n'est pas aussi marquée qu'à partir de pH 6,5 où l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque domine et qui est capable de former un complexe monomérique avec les trois fonctions déprotonnées (MLH_{-1}).

Annexe 16 : Etude bibliographique relative à la détermination des pK et à l'étude de la complexation du catéchol en présence de lanthanides

Détermination des pK

Les conditions expérimentales sont identiques aux nôtres.

	Référence
$pK_{OH} = 12,62$ $pK_{OH} = 9,33$	(154)
$pK_{OH} = 13,00$ $pK_{OH} = 9,32$	(155)
$pK_{OH} = 13,00$ $pK_{OH} = 9,32$	(156)
$pK_{OH} = 11,75$ $pK_{OH} = 9,26$	(157)
$pK_{OH} = 12,5$ $pK_{OH} = 8,69$	(167)

Il faut noter que, si les conditions expérimentales sont identiques, les résultats diffèrent.

Nous avons déterminé expérimentalement les constantes suivantes :

$pK_{OH} = 12,82$ et $8,37$

* Détermination des constantes de complexation

On a rassemblé dans le tableau suivant les différentes valeurs trouvées dans la littérature.

Réference	[158]	(159)	(160)	(161)	(162)	(163)	(164)
pK	LH_2[165] pK_{OH} 11,25 pK_{OH} 8,61	LH_2 pK_{OH} 9,13	LH_2	LH_2 pK_{OH} 11,78 pK_{OH} 9,27	LH_2 pK_{OH} 11,65 pK_{OH} 9,1	LH_2 pK_{OH} 11,3 pK_{OH} 9,34	LH_2 pK_{OH} 11,75 pK_{OH} 9,27
conditions	KNO_3 0,1 M	KNO_3 0,1 M	NaCl 0,1 M	$NaClO_4$ 0,2 M	$NaClO_4$ 0,2 M	$NaClO_4$ 0,2 M	$NaClO_4$ 0,2 M
La^{3+}	ML = 7,24 ML_2=12,36		ML= 9,46			ML= 8,3	ML= 8,55
Ce^{3+}						ML= 9,18	ML= 8,65
Pr^{3+}			ML= 10,31	ML= 8,72	ML= 8,63 (30°C)	ML= 9,48	ML= 8,90
Nd^{3+}			ML= 10,50		ML= 8,88 (30°C)	ML= 9,84	ML= 9,10
Sm^{3+}			ML= 11,06		ML= 9,28 (30°C)	ML= 9,58	ML= 9,20
Eu^{3+}		ML = 10,1 ML_2=16,8	ML= 11,17				
Gd^{3+}	ML = 8,72 ML_2=14,42		ML= 11,20			ML= 10,08	
Tb^{3+}	ML = 8,82 ML_2=14,85						
Dy^{3+}	ML = 9,12 ML_2=15,94		ML= 11,34				
Ho^{3+}			ML= 11,42				
Er^{3+}			ML= 11,43				
Tm^{3+}			ML= 11,56				
Yb^{3+}			ML= 11,67				
Lu^{3+}			ML= 11,31				

Tableau 82 : Constantes de formation des complexes (logβ) du catéchol en présence de lanthanides trivalents

Avec le catéchol, les deux fonctions hydroxyles ne complexent que sous forme déprotonnée. Certains auteurs ont mis en évidence la présence du bis-chélate de type ML_2 où la complexation est assurée par deux fonctions hydroxyles totalement déprotonées.

Annexe 17 : Etude bibliographique relative à la détermination des pK et à l'étude de la complexation de l'acide salicylique en présence de lanthanides

* Détermination des pK :

Les conditions expérimentales sont identiques aux nôtres.

	Référence
$pK_{COOH} = 2,72$	(166)
$pK_{COOH} = 2,82$ $pK_{OH} = 13,0$	(167)
$pK_{COOH} = 3,1$ $pK_{OH} = 13,3$	(168)
$pK_{COOH} = 2,69$ $pK_{OH} = 13,3$	(169)
$pK_{COOH} = 2,52$ $pK_{OH} = 13,24$	(170)
$pK_{COOH} = 2,82$	(171)
$pK_{COOH} = 2,82$	(172)

Nous avons déterminé expérimentalement les constantes suivantes :

$pK_{COOH} = 2,72$

$pK_{OH} = 13,42$

* Détermination des constantes de formation des complexes :

Hasegawa [166] et Narayana [158] ont étudié par potentiométrie la complexation des lanthanides par l'acide salicylique (la force ionique a été fixée à 0,1 $mol.L^{-1}$ avec deux sels de fond différents).

Dans la première référence, ils ont utilisé le perchlorate de sodium, dans la seconde ils ont utilisé le nitrate de potassium.

Cas où le sel de fond est $NaClO_4$ [166]

Hasegawa n'ayant déterminé qu'une seule acidité ($pK_{COOH} = 2,72$), le ligand sera donc nommé LH. Dans le tableau ci-dessous figurent les constantes de formation des complexes (logβ) de l'acide salicylique avec les différents lanthanides.

La^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}
ML = 1,80	ML = 1,88	ML = 1,90	ML = 2,06	ML = 2,02	ML = 1,89
$ML_2 = 3,55$	$ML_2 = 3,70$	$ML_2 = 3,56$	$ML_2 = 3,82$	$ML_2 = 3,84$	$ML_2 = 3,78$

Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
ML = 1,95	ML = 1,71	ML = 1,83	ML = 1,78	ML = 1,75	ML = 1,78	ML = 1,65
$ML_2 = 3,86$	$ML_2 = 3,76$	$ML_2 = 3,79$	$ML_2 = 3,59$	$ML_2 = 3,67$	$ML_2 = 3,45$	$ML_2 = 3,75$

Hasegawa suppose que la complexation est assurée par le groupe carboxylate sans que les fonctions hydroxyles soient déprotonées.

Cas où le sel de fond est KNO_3 [158]

La force ionique a été fixée à 0,1 $mol.L^{-1}$ (nitrate de potassium) et la température à 25°C.

Narayana a déterminé deux acidités ($pK_{COOH} = 2,57$ et $pK_{OH} = 13,60$ [165]) ; le ligand sera nommé LH_2. Un seul complexe ML a été déterminé où la complexation est assurée par les fonctions carboxylate et hydroxylate, en ortho l'une de l'autre. Dans le tableau ci-dessous figurent les constantes de formation du complexe ML (logβ) de l'acide salicylique avec différents lanthanides.

La^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}
9,64	9,98	10,11	10,26

Conclusion :

Les deux références, dans lesquelles des sels de fond différents ont été utilisé, ne conduisent pas aux mêmes conclusions. En effet, dans la première référence, la présence de deux complexes ML et ML_2, où la complexation est assurée par la fonction carboxylate a été mise en évidence alors que dans la seconde, un complexe où la complexation est assurée par les fonctions carboxylate et hydroxylate déprotonées a été mis en évidence.

Annexe 18 : Etude bibliographique relative à la détermination des pK des acides dihydroxybenzoïques

Les conditions expérimentales sont similaires aux nôtres.

* Dérivés de l'acide salicylique :

2,4-DHBA	2,5-DHBA	2,6-DHBA	2,3-DHBA
(168)	(168)	(171)	(173)
pK COOH = 3,3 pK OH = 9,1 pK OH = 14,2	pK COOH = 3,0 pK OH = 10,2 pK OH = 13,9	pK COOH = 1,08	pK COOH = 3,1 pK OH = 9,84 pK OH = 11,68

* Dérivés du catéchol

3,4-DHBA	Référence
$pK_{COOH} = 4,40$ $pK_{OH} = 8,93$ $pK_{OH} = 11,70$	(174)
$pK_{COOH} = 4,65$ $pK_{OH} = 9,15$	(157)

Annexe 19 : Etude bibliographique relative à la complexation des acides 2,3-dihydroxybenzoïque et 2,6-dihydroxybenzoïque en présence d'aluminium(III)

Aucune étude n'a été réalisée avec l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque et l'acide 2,6-dihydroxybenzoïque en présence de lanthanides. Seul le cation trivalent aluminium (III) a été étudié en présence de l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque et de l'acide 2,6-dihydroxybenzoïque[175].

Pour l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque, Kiss[175] a déterminé les pK suivants en fixant la température à 25°C et la force ionique à 0,1 $mol.L^{-1}$ à l'aide de KCl:

pK_{COOH} = 3,32 ; pK_{OH} = 9,87 ; pK_{OH} = 14,00. Ayant déterminé trois acidités, le ligand est ainsi nommé LH_3.

Les complexes suivants ont été mis en évidence avec l'aluminium(III) :

ML ($log\beta_{110}$= 10,32) ; **ML_2** ($log\beta_{120}$= 18,26) ; **ML_2H_{-1}** ($log\beta_{12-1}$= 11,56) ; **ML_2H_{-2}** ($log\beta_{12-2}$= 1,74) ; **$M_2L_2H_{-2}$** ($log\beta_{22-2}$= 13,62) ; **$M_2L_2H_{-3}$** ($log\beta_{22-3}$= 8,87).

Il faut noter qu'il se forme un complexe ML neutre.

Pour l'acide 2,6-dihydroxybenzoïque, Kiss [175] a déterminé les pK suivants :

pK_{COOH} = 1,00 ; pK_{OH} = 13,1 ; pK_{OH} = 14,00. Ayant déterminé trois acidités, le ligand est ainsi nommé LH_3.

Les complexes suivants avec l'aluminium(III) ont été mis en évidence :

ML ($log\beta_{110}$= 12,79) ; **ML_2** ($log\beta_{120}$= 23,67) ; **$M_2L_2H_{-2}$** ($log\beta_{22-2}$ = 17,20) ; **M_2LH_{-1}** ($log\beta_{21-1}$= 16,46).

Il faut noter qu'il se forme également un complexe ML neutre.

Conclusion : Les acides 2,3-dihydroxybenzoïque et 2,6-dihydroxybenzoïque sont capables de former un complexe neutre ML en présence d'aluminium (III).

Annexe 20 : Etude bibliographique relative à la complexation des acides dérivés de l'acide salicylique en présence de lanthanides (III)

Les acides dérivés de l'acide salicylique considérés dans l'étude suivante sont les acides 2,4-dihydroxybenzoïque, 2,5-dihydroxybenzoïque et 3,5-dihydroxybenzoïque.

* Acide 2,4-dihydroxybenzoïque, acide 2,5-dihydroxybenzoïque, acide 3,5-dihydroxybenzoïque [176]

Les études ont été réalisées par potentiométrie dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres. Antilla a uniquement déterminé le pK de la fonction carboxylique ; la molécule est donc appelée LH. Un complexe de type ML où seule la fonction carboxylate intervient a été mis en évidence. Dans le tableau ci-dessous figurent les pK, et les constantes de formation du complexe ML (logβ) pour différents lanthanides.

	Acide 2,4-dihydroxybenzoïque	Acide 2,5-dihydroxybenzoïque	Acide 3,5-dihydroxybenzoïque
pK_{COOH}	3,16	2,79	3,88
La^{3+}	1,80	1,80	1,77
Pr^{3+}	1,93	1,92	2,00
Nd^{3+}	1,99	1,93	2,04
Sm^{3+}	2,04	2,07	2,14
Eu^{3+}	2,03	2,08	2,06
Gd^{3+}	1,92	1,93	2,02
Tb^{3+}	1,88	1,83	1,93
Dy^{3+}	1,82	1,74	1,87
Ho^{3+}	1,81	1,83	1,85
Er^{3+}	1,74	1,75	1,82
Tm^{3+}	1,83	1,78	1,84
Yb^{3+}	1,77	1,75	1,84
Lu^{3+}	1,81	1,74	1,85

Tableau 83 : Constantes de formation du complexe ML (logβ) de l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque, de l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque et de l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque.

Selon cette référence, la complexation serait assurée par la fonction carboxylate sans que les fonctions OH ne soient déprotonées.

Il ne serait donc pas possible de former de complexes neutres, donc extractibles.

D'après Limaye[164], la complexation avec l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque serait possible avec les trois fonctions déprotonnées. La formation du complexe neutre ML a été mise en évidence (en considérant que le ligand est sous forme LH_3). Les constantes de formation du complex ML sont répertoriées dans le tableau ci-dessous. Dans cette référence, la force ionique a été fixée à 0,02 $mol.L^{-1}$ à l'aide de perchlorate de sodium.

La^{3+}	6,09
Ce^{3+}	6,21
Pr^{3+}	6,34
Nd^{3+}	6,48
Sm^{3+}	6,58

Tableau 84 : Constantes de formation du complexe ML (logβ) de l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque en présence de lanthanides

Conclusion :

Les deux références ne conduisent pas aux mêmes conclusions alors que seules les conditions de force ionique diffèrent. En effet, d'après Antilla, l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque complexerait par une fonction carboxylate et il ne se formerait pas de complexes neutres. Selon Limaye, l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque formerait un complexe neutre monomérique ML avec les trois fonctions ionisables déprotonées.

Nous ne pouvons pas comparer les constantes de formation du complexe ML de l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque en présence de lanthanides obtenues par Antilla [176] et par Limaye [164] étant donné que ces deux auteurs ne considèrent pas le ligand sous la même forme. En effet, Antilla suppose que le ligand ne possède une seule fonction acide (LH) alors que Limaye considère que le ligand possède trois fonctions acides.

Annexe 21 : Etude bibliographique de la complexation des lanthanides trivalents par l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque.

Quelques études ont été réalisées avec les lanthanides avec une force ionique fixée à 0,2 $mol.L^{-1}$ à l'aide de perchlorate de sodium. La température est maintenue à 25°C. D'après les différentes références, seul ML se forme. Dans le tableau ci-dessous sont répertoriés les pK et les valeurs des constantes de formation des complexes (logβ) pour différents lanthanides.

pK	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Gd^{3+}	Référence
LH_3 pK COOH = 4,43 pK OH = 8,97 pK OH = 12,25	9,28	10,08	10,18	11,41	10,48	10,68	(163)
LH_3	7,95	8,15	8,23	8,45	8,63		(164)
LH_3 pK COOH = 4,32 pK OH = 8,62			5,74				(161)

Tableau 85 : Constantes de formation du complexe ML (logβ) de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque en présence de lanthanides.

Le ligand étant nommé LH_3, ML désigne un complexe neutre où toutes les fonctions ionisables sont déprotonées.

Dans la troisième et dernière référence, Maske a déterminé uniquement deux acidités mais il a nommé le ligand LH_3. ML représente également un complexe où les trois fonctions sont déprotonées.

Quelle que soit la référence considérée, on retrouve bien l'ordre croissant de force complexante suivant:

$La^{3+} < Ce^{3+} < Pr^{3+} < Nd^{3+} < Sm^{3+} < Gd^{3+}$

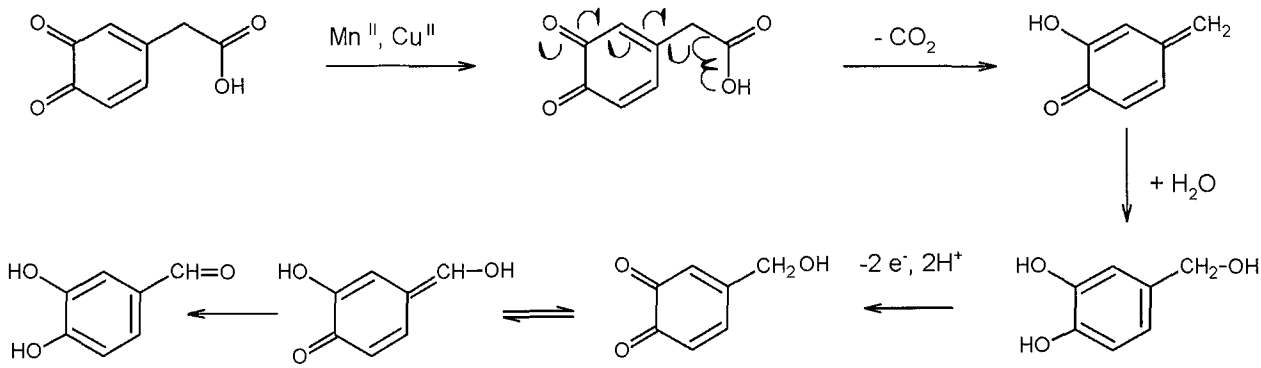
Cette séquence suit l'ordre classique le long de la série des lanthanides dû à la diminution du rayon ionique pour une interaction de type électrostatique.

Annexe 22 : Description de la décarboxylation oxydative de l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique [104]

L'acide 3,4-dihydroxybenzoïque est préalablement oxydé en quinone en présence d'oxygène.

La décarboxylation oxydative de la quinone a été mis en évidence en présence de cuivre (II) et de manganèse (II) et donne naissance au 4-(hydroxyméthyl)benzène-1,2-diol (solide de couleur moutarde) et à un aldéhyde.

La réaction de décarboxylation oxydative est la suivante :



Cette décarboxylation n'a pas été observée en présence de fer(III), plomb(II), zinc(II), aluminium(III). Mefford a observé que la vitesse de réaction de décarboxylation augmente lorsque le pH augmente.

Annexe 23 : Etude bibliographique relative à la complexation de l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique, comparaison avec l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque.

A) Acide 3,4-dihydroxyphénylacétique :

** Constantes d'acidité*[174]

L'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique a déjà été étudié dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres. Les pK suivants ont été déterminés :

$pK_{COOH} = 4,22$; $pK_{OH} = 9,58$; $pK_{OH} = 12,15$.

** Complexation en présence de fer(III)* [105]

Le seul cation trivalent qui ait été étudié est le fer (III) qui possède également des propriétés oxydantes. La complexation a été suivie par potentiométrie à 27°C. Avdeef a déterminé les pK et les complexes suivants :

$pK_{COOH} = 4,17$; $pK_{OH} = 9,49$ et $pK_{OH} = 13,7$

ML ($log\beta_{110} = 20,1$) ; ML_2 ($log\beta_{120} = 34,9$) ; ML_3 ($log\beta_{130} = 43,9$).

Il est important de remarquer qu'un complexe ML neutre se forme.

** Complexation en présence de cation divalents*

Deux publications font référence à l'étude de la complexation des cations divalents par l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique.

Dans la première référence [106], la complexation a été suivie par potentiométrie en fixant la force ionique à 0,1 $mol.L^{-1}$ (perchlorate de sodium) et la température à 30°C. Dans ces conditions, Athavale a déterminé les constantes d'acidité suivantes : $pK_{COOH} = 4,25$, $pK_{OH} = 9,44$, $pK_{OH} = 12,0$

Dans la seconde référence [108], la complexation a été également suivie par potentiométrie , la température a été fixée à 25°C et la force ionique à 0,2 $mol.L^{-1}$ à l'aide de chlorure de potassium. Kiss a ainsi déterminé les pK suivants : $pK_{COOH} = 4,12$, $pK_{OH} = 9,23$, $pK_{OH} = 13,0$

Les deux auteurs ayant déterminé trois constantes d'acidité, le ligand est nommé LH_3.

Dans le tableau ci-dessous figurent les constantes de formation des complexes (logβ) de l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique en présence de cations divalents :

	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Mg^{2+}
(106) Athavale	ML = 12,82 ML_2 = 22,32	ML = 8,04 ML_2 = 12,39	ML = 8,80 ML_2 = 15,17	ML = 7,35 ML_2 = 11,63	ML = 4,94
(108) Kiss	MLH_2 = 24,4 ML = 13,5 MLH_{-1} = 5,9 ML_2 = 22,1 M_2L = 17,2 M_2L_3 = 40,5 M_3L_2 = 34,5				

Tableau 86 : Constantes de formation des complexes (logβ) de l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique en présence de cations divalents.

Les complexes ML et ML_2 représentent des espèces où les trois fonctions ionisables de l'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique sont déprotonées.

B) Comparaison entre l'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique et l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque :

Kiss et Athavale ont également étudié l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque.

Dans le tableau ci-dessous figurent les constantes de formation des complexes (logβ) de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque en présence de cations divalents :

		Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Mg^{2+}
(106) Athavale	pK_{COOH} 4,40, pK_{OH} 8,83; pK_{OH} 12,6.	ML = 14,53 ML_2 = 25,29	ML = 8,96 ML_2 = 14,34	ML = 9,84 ML_2 = 17,39	ML = 7,97 ML_2 = 12,72	ML = 6,30
(108) Kiss	pK_{COOH} 4,25, pK_{OH} = 8,67; pK_{OH} = 13,1.	MLH = 19,22 ML = 13,95 MLH_{-1} = 6,32 ML_2 = 25,02 M_2L = 16,5 M_2L_3 = 30,00 M_3L_2 = 41,30				

Tableau 87 : Constantes de formation des complexes (logβ) de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque en présence de cations divalents.

Avec l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque le complexe MLH_{-1} est également présent.

Le tableau ci-dessous représente les pK et les constantes de formation des complexes (logβ) du catéchol en présence de cations divalents.

		Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Mg^{2+}
(106)	$pK_{OH} = 9,34$; $pK_{OH} = 12,6$.	$ML = 13,58$ $ML_2 = 24,07$	$ML = 8,36$ $ML_2 = 13,51$	$ML = 9,08$ $ML_2 = 16,32$	$ML = 7,70$	$ML = 5,24$
(107)	$pK_{OH} = 9,28$ $pK_{OH} = 13,0$ (175)	$ML = 13,82$ $ML_2 = 24,69$				

Tableau 88 : Constantes de formation des complexes (logβ) du catéchol en présence de cations divalents.

La seconde référence n'est pas issue de la même publication, mais les auteurs et les conditions expérimentales sont identiques à la référence [108].

Les constantes de formation des complexes entre l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque et le catéchol étant très proches, il est fort probable que le mode de complexation soit identique, c'est à dire de type catécholate.

Remarques sur les pK

Il faut noter que le pK d'une des deux fonctions hydroxyle de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque est faible ; ceci est dû à la présence de la fonction carboxylique. Si on regarde les formes de résonance en considérant un phénolate en position 4, une des formes résonante fait intervenir une charge négative au pied du carboxylate qui permet une forme de résonance supplémentaire, ce qui n'est pas possible si on considère les formes mésomères du phénolate en position 3.

Pour le cas de l'acide 3,4-dihydroxyphenylacétique, les pK sont plus élevés car la fonction carboxylique est éloignée du cycle benzénique par un groupement CH_2.

Conclusions

La force complexante suit bien l'ordre $Cu^{2+} > Zn^{2+} \approx Ni^{2+} > Cd^{2+} > Mg^{2+}$ ce qui est en accord avec la série d'Irving William [178] [179].

Les acides 3,4-dihydroxyphenylacétique et dihydroxybenzoïque avec les trois fonctions ionisables déprotonées sont capables de complexer le cuivre (II) sous la forme d'un complexe de type ML. Si le même motif de complexation est possible en présence de lanthanides(III), il est possible de former un complexe neutre.

Afin de déterminer le plus fort complexant, nous allons comparer les constantes de formation des complexes.
Le tableau ci-dessous représente les constantes de formation (logK) des complexes en considérant le ligand totalement protoné pour les acides 3,4-dihydroxyphenylacétique et dihydroxybenzoïque en présence de cuivre(II).

		$M+LH_3 \Leftrightarrow ML + 3H$	$M + 2\ LH_3 \Leftrightarrow ML_2 + 6H$
[106] Athavale	dihydroxyphenylacétique	-12,87	-29,06
	dihydroxybenzoïque	-11,30	-28,07
[108] Kiss	dihydroxyphenylacétique	-12,85	-30,60
	dihydroxybenzoïque	-12,07	-27,02

Tableau 89 : Constantes de formation (logK) des complexes pour les acides 3,4-dihydroxyphenylacétique et dihydroxybenzoïque en présence de cuivre(II).

Que l'on considère les constantes de formation des complexes à partir du ligand déprotoné ou totalement protoné, on observe que l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque complexe plus fortement que l'acide 3,4-dihydroxphénylacétique.

Kiss a mis en évidence un complexe de type MLH_1 pour les acides 3,4-dihydroxybenzoïque et 3,4-dihydroxyphenylacétique [108]. Ce complexe renferme des ligands où la fonction acide déprotonée, et où une molécule d'eau de la couche d'hydratation du cation se trouve également déprotonée. Si la fonction carboxylate était amidifiée afin de rendre la molécule tensioactive, il serait possible qu'il se forme un complexe neutre avec un cation trivalent si on garde le même motif de complexation (ligand totalement déprotoné et une molécule d'eau de la couche d'hydratation hydrolysée).

Annexe 24 : Etude bibliographique relative à la détermination des pK et à la complexation de l'acide D-glycérique

* Détermination du pK

Les résultats suivants ont été obtenu par potentiométrie :

pK	Force ionique en $mol.L^{-1}$	Sel de fond	Température en ° C	référence
3,32	0,1	KNO_3	25	(79)
3,54	2	$NaClO_4$	25	(111)

Tableau 90 : pK de l'acide D-glycérique

Les conditions expérimentales diffèrent par le choix de la force ionique et du sel de fond correspondant.

* Constantes de complexation

Aucune étude n'a été réalisée avec des cations trivalents. Seule la complexation entre l'acide glycérique et quelques cations divalents a été considérée.

a) Les alcalino-terreux (109)

Avec les alcalino- terreux (Mg^{2+},Ca^{2+}, Ba^{2+}), par potentiométrie-pH, la formation d'un complexe de type ML a été déterminée, avec une constante d'environ 1 .

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- force ionique fixée à 0,1 $mol.L^{-1}$ par ajout de KCl.
- température maintenue à 20°C à l'aide d'une cellule thermostatée.

Dans le tableau ci-dessous figure les constantes de formation du complexe ML (logβ) de l'acide glycérique en présence de différents ions alcalino-terreux.

Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
0,86	1,18	0,80

Tableau 91 : Constantes de formation du complexe ML (logβ) de l'acide glycérique en présence de différents ions alcalino-terreux

b) Ions de métaux de transition

Dans le tableau ci-dessous figure les constantes de formation des complexes (logβ) déterminées en présence de métaux de transition (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}).

cation	Constantes	Référence
Cu^{2+}	ML = 2,27 ML_2 = 3,51 ML_3 = 4,80 ML_4 = 5,99	(110)
Ni^{2+}	ML = 1,32 ML_2 = 2,38 ML_3 = 3,00	
Co^{2+}	ML = 1,18 ML_2 = 1,52 ML_3 = 2,54	
Zn^{2+}	ML = 1,46 ML_2 = 2,36 ML_3 = 2,69	(111)

Tableau 92 : Constantes de formation des complexes (logβ) déterminées en présence de métaux de transition (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}).

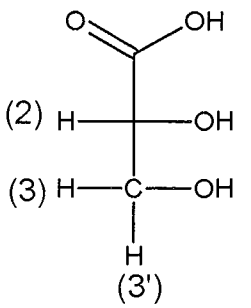
Les conditions expérimentales de température et de force ionique pour l'étude de ces quatres cations sont identiques. En effet, la température a été fixée à 25°C et la force ionique a été imposée à 2 $mol.L^{-1}$ par ajout de perchlorate de sodium. La technique d'investigation utilisée diffère pour le zinc. Les complexes de cuivre, nickel et cobalt ont été identifiés par spectrophotométrie alors que ceux du zinc ont été mis en évidence par potentiométrie. On n'observe pas de formation de complexes impliquant la déprotonation de fonctions hydroxyles.

La comparaison des constantes de complexation des complexes montre que l'ion cuivre (II) est mieux complexé que le cation nickel (II) suivi du cobalt (II).
Cette observation est en accord avec l'ordre de la série de Irving William [178] [179] :

$Cu > Zn \approx Ni > Co$.

Annexe 25 : Etude bibliographique RMN ^{1}H et ^{13}C de l'acide glycérique

* RMN ^{1}H



Conditions expérimentales		H_2	H_3	$H_{3'}$	Référence
Solvant : DMSO		4,03	3,62	3,59	(177)
Solvant : D_2O référence interne ter-butanol (1,20 ppm)	pD = 11	4,09	3,72	3,82	(112)

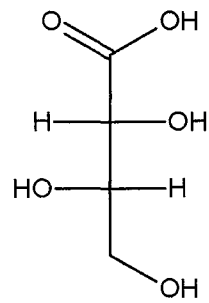
Tableau 93 : Déplacement chimiques en RMN ^{1}H de l'acide glycérique en ppm.

* RMN ^{13}C

Conditions expérimentales		C_1	C_2	C_3	Référence
Solvant : D_2O référence interne dioxane (66,6 ppm)		176,42	72,21	64,11	(177)
	pD = 11	178,8	73,4	64,2	(112)

Tableau 94 : Déplacement chimiques en RMN ^{13}C de l'acide glycérique en ppm.

Annexe 26 : Etude bibliographique relative à la complexation de l'acide thréonique par quelques cations divalents. [113]



Des études potentiométriques ont déjà été réalisées avec les cations suivants : Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}.

Xiang a travaillé à 25 °C, la force ionique étant fixée à 0,1 $mol.L^{-1}$ par ajout de KNO_3. La même valeur de pK que pour l'acide gluconique a été trouvée, à savoir 3,56.

Dans le tableau ci-dessous sont répertoriées les complexes et leurs constantes de formation (logβ) respectives pour différents cations divalents.

Ca^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}
ML = 1,74	ML_2 = 4,63	ML = 3,65 MLH_{-1} = -2,42 ML_2H_{-2} = -5,41	ML = 2,29	ML = 2,00

Au niveau des métaux de transition, on note que le cation cuivre (II) est mieux complexé que le cation cobalt (II) qui est lui - même mieux complexé que le cation zinc (II) ce qui est en accord avec l'ordre suivi dans la série d'Irving William[178] [179]. Avec le cation cuivre (II) qui est le meilleur complexant, on observe des espèces de type MLH_{-1} et ML_2H_{-2} qui implique vraisemblablement la déprotonation d'une fonction hydroxyle.

A partir des constantes de formation des complexes déterminées pour le cuivre pour ML et MLH_{-1}, on peut déterminer la constante d'hydrolyse du complexe ML exprimée de la manière suivante :

$ML \rightleftharpoons MLH_{-1} + H$ $\log K = - 6,07.$

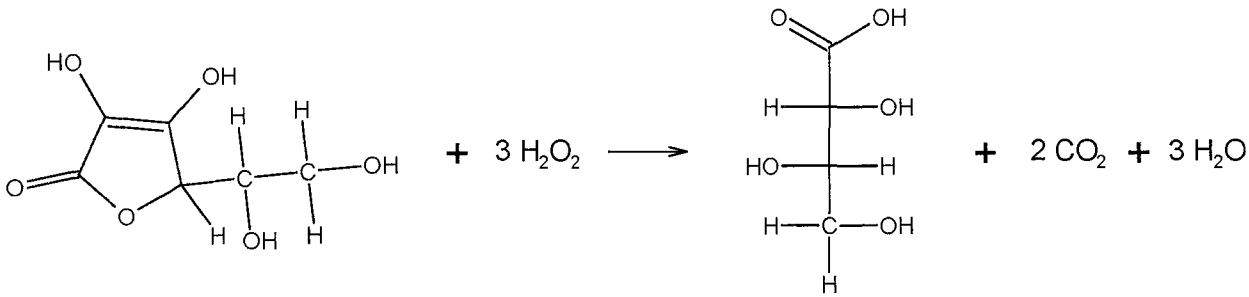
La constante d'hydrolyse du cuivre(II) est définie de la manière suivante :

$M \rightleftharpoons MH_{-1} + H$ $\log\beta_{10-1} = -7,72.$

La constante d'hydrolyse du cuivre(II) complexé est affaiblie car la charge effective diminue, or la constante d'hydrolyse de ML est supérieure à cette valeur ce qui impliquerait que la perte de proton provienne probablement de la déprotonation d'une fonction hydroxyle.

Annexe 27 : Etude bibliographique relative au suivi de la lactonisation de l'acide L-thréonique par RMN ^{1}H et ^{13}C.(180)

L'acide L - thréonique et sa lactone sont les produits de l'oxydation de l'acide L-ascorbique en présence de peroxyde d'hydrogène. La réaction d'oxydation est la suivante :



L'acide L-thréonique ((2R,3S) - 2,3,4-trihydroxybutanoïque) est en équilibre avec sa γ lactone((2R,3S)-2,3dihydroxybutyro-1,4-lactone) (Schéma 18). A 25°C, la constante d'équilibre lactone / acide thréonique est de 0,22.

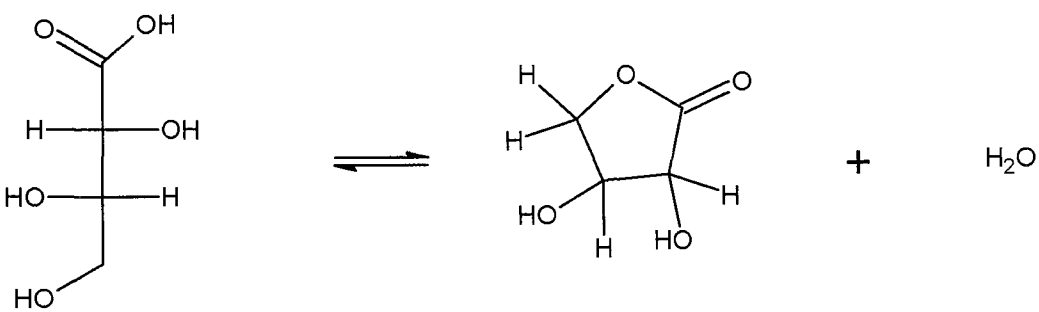


Schéma 18 : Equilibre entre l'acide L-thréonique et sa lactone

Pour connaître les déplacements chimiques des quatre protons, une étude RMN 2D HETCOR sur la lactone dissoute dans le DMSO a été réalisée.

Les déplacements chimiques de l'acide thréonique et de sa lactone en milieu aqueux sont les suivants :

	H_2	H_3	H_4	$H_{4'}$
Acide thréonique	4,427	4,129	3,755	3,708
γ – lactone	4,541	4,539	4,576	4,089

Tableau 95 : Déplacements chimiques en RMN ^1H de l'acide L-thréonique et de sa lactone en ppm .

	C_1	C_2	C_3	C_4
Acide thréonique	176,38	72,52	70,96	62,45
γ – lactone	177,68	73,34	72,48	69,54

Tableau 96 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C de l'acide L-thréonique et de sa lactone en ppm.

Le pH des solutions n'a pas été mesuré.

Remarques sur les spectres ^1H :

La différence des déplacements chimiques entre H_2 et H_4 est beaucoup plus proche pour la lactone (0,03 ppm) que pour l'acide thréonique (0,67 ppm).

La différence des déplacements chimiques entre H_4 et $H_{4'}$ est relativement faible pour l'acide thréonique (0,02 ppm) par rapport à sa γ lactone (0,48 ppm).

On peut reconnaître la lactone par le fait que le déplacement chimique de trois des quatres protons sont très proches (0,03 ppm) alors que pour l'acide thréonique le déplacement chimique des trois protons sont relativement éloignés les uns des autres.

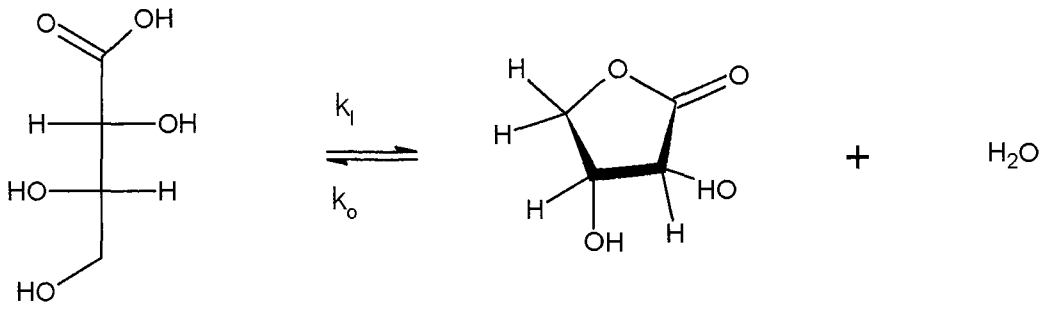
Remarques sur les spectres RMN ^{13}C :

La différence de déplacement chimique entre C_3 et C_4 est supérieure pour l'acide thréonique (8,51 ppm) que pour sa lactone (2,94 ppm).

La différence de déplacements chimiques entre les différents carbones portant des fonctions hydroxyles est plus proche pour la lactone que pour l'acide thréonique.

Dans cette étude, les auteurs de l'étude ont également mesuré les constantes de vitesse de lactonisation et d'ouverture de la lactone en fonction de la température (le pH n'a pas été

mesuré mais il s'agit probablement d'un milieu acide). La constante de vitesse de lactonisation est définie par k_l, la constante de vitesse d'ouverture de la lactone est définie par k_o.

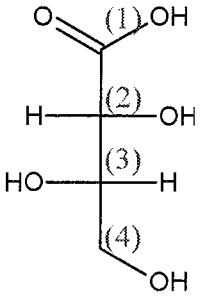


Dans le tableau ci-dessous sont répertoriées les constantes de vitesse d'ouverture de la lactone (k_o) et de lactonisation (k_l) à différentes températures.

	12°C	26°C	36°C
k_o (10^3h^{-1})	372,7	565	745
k_l (10^3h^{-1})	50,52	65,5	69,0

Tableau 97 : Constantes de vitesse d'ouverture de la lactone (k_o) et de lactonisation (k_l) à différentes températures.

Annexe 28 : Déplacements chimiques en RMN ^1H pour différents mélanges acide L-thréonique-praséodyme(III) à pH variable.



a) Etude à pH 5

	H_2	H_3	H_4	$H_{4'}$
M/L = 0 (ligand seul)	3,99	3,93	3,64	3,57
M/L = 1/100	4,15	3,98	3,62	3,49
M/L = 1/50	4,3	4,04	3,56	3,46
M/L = 1/35		4,08	3,53	3,42
M/L = 1/18		4,2	3,41	3,24

Tableau 98 : Déplacements chimiques en RMN ^1H (ppm) de l'acide L-thréonique (0,02 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 5.

	H_2	H_3	H_4	$H_{4'}$
M/L = 1/100	0,16	0,05	- 0,02	- 0,08
M/L = 1/50	0,31	0,10	- 0,08	- 0,11
M/L = 1/35		0,15	- 0,11	- 0,15
M/L = 1/18		0,3	- 0,23	- 0,33

Tableau 99 : Différence des déplacements chimiques en RMN ^1H (ppm) entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié et celui du ligand seul de l'acide thréonique (0,02 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 5.

b) Etude à pH 7

	H_2	H_3	H_4	$H_{4'}$
M/L = 0 Seul	3,99	3,91	3,64	3,57
M/L = 1/100	4,08	3,95	3,61	3,54
M/L = 1/50	4,6	4,0	3,6	3,5
M/L = 1/35			3,56	3,48
M/L = 1/18			3,4	3,3

Tableau 100 : Déplacements chimiques en RMN ^1H (ppm) de l'acide L-thréonique (0,02 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 7.

	H_2	H_3	H_4	$H_{4'}$
M/L = 1/100	0,09	0,04	-0,03	-0,03
M/L = 1/50	0,61	0,09	-0,04	-0,07
M/L = 1/35			-0,08	-0,09
M/L = 1/18			-0,24	-0,27

Tableau 101 : Différence des déplacements chimiques en RMN ^1H en ppm entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié et celui du ligand seul de l'acide thréonique (0,02 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 7.

c) Etude à pH 8

	H_2	H_3	H_4	$H_{4'}$
M/L = 0 Seul	4,02	3,94	3,66	3,57
M/L = 1/100		3,97	3,63	3,56
M/L = 1/50			3,59	3,55
M/L = 1/35			3,62	3,55
M/L = 1/18			3,4	3,3

Tableau 102 : Déplacements chimiques en RMN ^1H (ppm) de l'acide L-thréonique (0,02 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 8.

	H_2	H_3	H_4	$H_{4'}$
M/L = 1/100		0,03	-0,03	-0,01
M/L = 1/50			-0,07	-0,02
M/L = 1/35			-0,04	-0,02
M/L = 1/18			-0,26	-0,27

Tableau 103 : Différence des déplacements chimiques en RMN ^1H (ppm) entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié et celui du ligand seul de l'acide thréonique (0,02 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 8.

Annexe 29 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C pour différents mélanges acide L-thréonique-praséodyme(III) à pH variables

a) Etude à pH 5

	C_1	C_2	C_3	C_4
Seul (M/L = 0)	180,12	74,06	73,77	64,16
M/L = 1/288	180,30	74,07	73,87	64,13
M/L = 1/111	180,61	74,09		64,10
M/L = 1/59	181,16	74,41	74,13	64,09
M/L = 1/35	182,82	75,43	74,25	63,82
M/L = 1/20	182,82	75,43	74,25	63,82

Tableau 104 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (ppm) de l'acide L-thréonique (0,08 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 5.

	C_1	C_2	C_3	C_4
M/L = 1/288	0,19	0,01	0,10	-0,03
M/L = 1/111	0,49	0,03		-0,06
M/L = 1/59	1,04	0,35	0,37	-0,13
M/L = 1/35	1,56	0,66	0,41	-0,19
M/L = 1/20	2,70	1,37	0,48	-0,35

Tableau 105 : Différence des déplacements chimiques ^{13}C en ppm entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié et celui du ligand seul de l'acide thréonique (0,08 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 5.

b) Etude à pH 7

	C_1	C_2	C_3	C_4
Seul (M/L = 0)	180,16	74,07	73,79	64,19
M/L = 1/288	180,32	74,08	73,69	64,16
M/L = 1/111	180,53	74,09	74,05	64,13
M/L = 1/59	180,72	74,19	74,10	64,08
M/L = 1/35	180,93	74,11	74,09	64,02
M/L = 1/20		74,05	73,99	63,93

Tableau 106 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (ppm) de l'acide L-thréonique (0,08 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 7.

	C_1	C_2	C_3	C_4
M/L = 1/288	0,16	0,01	0,09	-0,03
M/L = 1/111	0,36	0,02	0,26	-0,05
M/L = 1/59	0,56	0,13	0,31	-0,10
M/L = 1/35	0,77	0,04	0,30	-0,17
M/L = 1/20	1,03	0,58	0,32	-0,26

Tableau 107 : Différence des déplacements chimiques en RMN ^{13}C (ppm) entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié et celui du ligand seul de l'acide thréonique (0,08 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 7.

c) Etude à pH 8

	C_1	C_2	C_3	C_4
Seul (M/L = 0)	180,16	74,07	73,79	64,18
M/L = 1/111	180,19	74,07	73,84	64,17
M/L = 1/59	180,26	74,07	73,87	64,16
M/L = 1/20		74,05	73,99	64,11

Tableau 108 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (ppm) de l'acide L-thréonique (0,08 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 8.

	C_1	C_2	C_3	C_4
M/L = 1/111	0,03	0	0,05	-0,01
M/L = 1/59	0,1	0	0,08	-0,02
M/L = 1/20		0,02	0,02	-0,07

Tableau 109 : Différence des déplacements chimiques en RMN ^{13}C (ppm) entre le signal moyen observé résultant de l'échange rapide entre ligand libre et ligand lié et celui du ligand seul de l'acide thréonique (0,08 mol.L^{-1}) pour différents rapports métal sur ligand (M/L) à pH 8.

Annexe 30 : Etude bibliographique relative à l'acide (2R)-hydroxybutanoïque

a) Détermination du pK :

La littérature fournit les résultats suivants :

pK	T (en ° C)	I (en $mol.L^{-1}$)	Sel	Référence
3,8	25	0,1	NaCl	(114)
3,65	30	0,1	KCl	(109)
3,80	25	2	$NaClO_4$	(115)
3,81	31	0,1	$NaClO_4$	(116)

Tableau 110 : pK de l'acide (2R)-hydroxybutanoïque.

b) Complexation

* En présence de lanthanides (potentiométrie) (117)

Les mesures ont été réalisées à 25°C et à force ionique fixée à 0,1 $mol.L^{-1}$.

Dans le tableau suivant figurent les constantes de formation des complexes (logβ) de l'acide 2-hydroxybutanoïque en présence de différents lanthanides.

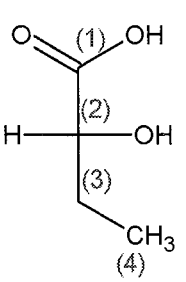
	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	HO^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
ML	2,31	2,44	2,58	2,63	2,74	2,76	2,77	2,85	2,90	2,93	2,99	3,03	3,10	3,13
ML_2	4,06	4,27	4,46	4,54	4,82	4,85	4,91	5,08	5,19	5,31	5,41	5,49	5,47	5,68
ML_3	5,06	5,38	5,80	6,02	6,38	6,42	6,57	6,82	6,98	7,07	7,30	7,44	7,47	7,76

Tableau 111 : Constantes de formation des complexes (logβ) de l'acide 2-hydroxybutanoïque en présence de différents lanthanides

* En présence de tungstate (étude RMN) (114)

L'étude a été réalisée par RMN ^{13}C à pH 4,18 dans D_2O.

Dans le tableau ci-dessous figure les déplacements chimiques en ppm de l'acide 2-hydroxybutanoïque seul en RMN ^{13}C.



C_1	C_2	C_3	C_4
183,5	75,4	29,1	10,7

Tableau 112 : Déplacements chimiques en ppm de l'acide 2-hydroxybutanoïque seul en RMN ^{13}C.

Les études RMN en présence de tungstate ont montré que le carbone C_2 est plus déblindé en présence du cation que le carbone C_1. Les carbones C_3 et C_4 ne sont que très peu affectés, ce qui tend à prouver que la fonction hydroxyle en α est en interaction avec le tungstate.

Annexe 31 : Etude bibliographique de l'acide (3R)-hydroxybutanoïque

* Détermination des pK

pK	T (en ° C)	I (en mol.L^{-1})	Sel	Référence
4,31	25	0,5	$NaClO_4$	(118)
4,49	37	0,15	$NaClO_4$	(119)
4,40	31	0,1	$NaClO_4$	(116)
4,39	25	0,2	KCl	(109)
4,28	25	0,2	$NaClO_4$	(120)

Tableau 113 : pK de l'acide (3R)-hydroxybutanoïque.

* Complexation

a) Cations divalents :

Avec les alcalino terreux (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}), Cannon [109] a déterminé un complexe de type ML. Avec les métaux de transition nickel (II), Cobalt (II), Cadnium (II), Mayer [121] a mis en évidence les complexes de type ML, ML_2, ML_3.

b) Les lanthanides

Nayak [120] a étudié la complexation des lanthanides par l'acide 3-hydroxybutanoïque par potentiométrie à 25°C avec pour force ionique 0,2 mol.L^{-1} fixée par $NaClO_4$.

Il a mis en évidence un complexe de type ML.

Dans le tableau suivant figurent les constantes de formation du complexe ML (logβ) en présence de différents lanthanides.

La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Er^{3+}	Yb^{3+}
2,54	2,71	2,75	2,80	2,74	2,64	2,62	2,76	2,76	2,86	2,90

Tableau 114 : Constantes de formation du complexe ML (logβ) en présence de différents lanthanides.

Annexe 32 : Déplacements chimiques en ppm par RMN ^1H dans le diméthylsulfoxyde D6 des différentes espèces rencontrées lors de la tentative de synthèse de monoamide à partir d'acide mucique.

	NH	Partie hydroxylée				α	β	γ
				H_2, H_5	***H_3, H_4***			
Acide mucique				4,20	3,77			
Propylamine						2,52	1,37	0,87
Mucate de propylammonium				4,23	3,78	2,77	1,56	0,93
Diester		*OH_2,OH_5*	*OH_3,OH_4*	*H_2, H_5*	*H_3, H_4*			
		4,96	4,85	4,33	3,81	3,67		
Diamide		*OH_2,OH_5*	*OH_3,OH_4*	*H_2, H_5*	*H_3, H_4*			
	7,58	5,19	4,37	4,14	3,81	3,10	1,45	0,86

Tableau 115 : Déplacements chimiques en ppm par RMN ^1H dans le diméthylsulfoxyde D6 des différentes espèces rencontrées lors de la tentative de synthèse de monoamide à partir d'acide mucique.

8. Références bibliographiques

[1] *Le Futur du Retraitement : une Synergie de Procédés améliorés et d'Approches nouvelles*, clefs CEA, **33**, 39, (1996)

[2] C. Madic, *L'Actualité Chimique*, **8-9**, 22, (1997)

[3] L. Nigond, N. Condamines, P. Y. Cordier, J. Livet, C. Madic, C. Cuilerdier, C. Musikas, M. J. Hudson, *Separation Science and Technology*, **30**, 2075, (1995)

[4] R. Guillaumont, L'A*ctualité Chimique*, **8-9**, 4, (1997)

[5] *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, éditeur : René Turlay, les Editions de Physique (1997), chapitre 4, B. Boullis

[6] Groupe COGEMA, le cycle du combustible nucléaire, Direction de la communication, mai 1998

[7] G. Lefèvre, M. Alnot, J. J. Ehrhardt, J. Bessière, *Environmental Science and Technology*, **33**(10), 1732, (1999)

[8] G. Lefèvre, A Walcarius, J. Bessière, *Electrochimica Acta*, **44**, 1817, (1999)

[9] C. Madic, *L'Actualité Chimique*, **5**, 16, (1999)

[10] R. Guillaumont, C. Madic, Minutes des "Journées PRACTIS 1997", Physico-chimie des Actinides et des autres Radioéléments en Solution et aux Interfaces, Villeneuve-lès-Avignon, 14-15 janvier 1998.

[11] M.C. Charbonnel, M. Dalton, C. Berthon, M. T. Presson, C. Madic, C. Moulin, Solvent Extraction for the 21st Century, Proceedings of ISEC'99, Barcelone, Espagne, 11-16 juillet 1999 (2001), éditeur : M. Cox, M. Hidalgo, M Valiente, Society of Chemical Industry, London, UK.

[12] L. Lefrançois, F. Belnet, D. Noël, C. Tondre, *Separation Science and Technology*, **34** (5), 755, (1999)

[13] C. Erlinger, D. Gazeau, T. Zemb, C. Madic, L. Lefrançois, M. Hébrant, C. Tondre, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **16** (3), 707, (1998)

[14] L. Martinet, L. Berthon, N. Peineau, C. Madic, T. Zemb, International Solvent Extraction Conference, Cape Town, Afrique du sud, 17-21 mars, 2002 (2002), 1161-1167, Editeur : South African Institute of Mining and Metallurgy, Marshalltown, S. Afr.

[15] M. C. Charbonnel, J. L. Flandin, S. Giroux, M. T. Presson, C. Madic, J. P. Morel, International Solvent Extraction Conference, Cape Town, Afrique du Sud, 17-21 mars, 2002 (2002), éditeur : South African Institute of Mining and Metallurgy, Marshalltown, S. Afr.

[16] P. Baron, L. Berthon, M. C. Charbonnel, C. Nicol, "State of Progress of the DIAMEX Process", GLOBAL'97, 5-10 octobre, YOKOHAMA, Japon

[17] J. Rydberg, C. Musikas, G. R. Choppin, Principles and Practises of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc, New York (1992)

[18] P. Y. Cordier, C. Rabbe, N. Francois, C. Madic, Z. Kolarik, Proceedings of the 2nd NUCEF International Symposium, 278-284, (1998)

[19] P. Y. Cordier, N. Francois, N. Boubals, C. Madic, M. Hudson, J. O. Liljenzin, Solvent Extraction for the 21st Century, Proceedings of ISEC'99, 1, 317 -322,(2001), Editeur : Society of Chemical Industry, UK

[20] G. Ionova, C. Rabbe, R. Guillaumont, S. Ionov, C. Madic, J. C. Krupa, D. Guillaneux, *New Journal of Chemistry*, **26** (2), 234-242, (2002)

[21] G. Ionova, S. Ionov, C. Rabbe, C. Hill, C. Madic, R. Guillaumont, J. C. Krupa, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **19** (3), 391-414, (2001)

[22] C. Madic, C. Hill, *Une "clé en or" dans le trousseau des séparations chimiques, clés CEA N°46*, 24-27, printemps 2002.

[23] www.cea.fr (Espace Presse - Flash Info : actualités scientifiques)

[24] Commission nationale d'évaluation relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs (Instituée par la loi 91-1381 du 30 novembre 1991), rapport d'évaluation N°6, Juin 2000.

[25] C. Madic, J. Bourges, J. F. Dozol, AIP Conference Proceedings (1995), 346 (International Conference on Accelerator-Driven Transmutation Technologies and Applications,1994), 628-38

[26] D. Chartier, L. Donnet, J. M. Adnet, *Radiochimica Acta*, **83**(3), 129-134 (1998)

[27] S. H. Lee, S. W. Ko, E. J. Cho, J. C. Chun, K. C. Nam, Bulletin of the Korean Chemical Society, **22**(1), 100-102, (2001)

[28] A. Casnati, F. Sansone, J. F. Dozol, H. Rouquette, F. Arnaud-Neu, D. Byrne, S. Fuangswasdi, M. J. Schwing-Weill, R. Ungaro, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **41** (1-4), 193-200, (2001)

[29] J. F. Dozol, M. Dozol, R. M. Macias, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **38** (1-4), 1-22, (2000)

[30] P. Thuery, M. Nierlich, Z. Asfari, J. Vicens, J. F. Dozol, *Polyhedron*, **19** (14), 1749-1756, (2000)

[31] S. Cotton, *Lanthanides and Actinides*, Mac Millan Education Ltd (1991)

[32] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity,* Harper Collins College (1993)

[33] G. T. Seaborg, D. E. Hobart, Frontiers In Nuclear Chemistry, R. Sood, Pujari, Ed., 69-94, (1996)

[34] F. David, V. Vokhmin, G. Ionova, *Journal of Molecular Liquids*, **90**, 45-62 (2001)

[35] R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Edition Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. (1973)

[36] R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education*, **45-9**, 581, (1963)

[37] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45-10**, 643, (1963)

[38] G.Levy, *L'Actualité Chimique*, **7**, 5, (1976)

[39] Hydroxydes de samarium : J. Kragten, L.G. Decnop-Weever, *Talanta*, **26**, 1105, (1979)

[40] Hydroxydes de néodyme : J. Kragten, L.G. Decnop-Weever, *Talanta*, **31**, 731, (1984)

[41] Hydroxyde d'erbium : J. Kragten, L.G. Decnop-Weever, *Talanta*, **30**, 131, (1983)

[42] Hydroxyde de cérium : J. Kragten, L.G. Decnop-Weever, *Talanta*, **25**, 147, (1978)

[43] Hydroxyde de praséodyme : L. Ciavatta, R. Porto, E. Vasca, *Polyhedron*, **8**,983, (1989)

[44] Hydroxyde de cérium : L. Ciavatta, R. Porto, E. Vasca, *Polyhedron*, **7**, 1355, (1988)

[45] Hydroxyde de néodyme : L. Ciavatta, R. Porto, E. Vasca, *Polyhedron*, **8**, 2701, (1989)

[46] J. Kragten, L.G. Decnop-Weever, *Talanta*, **30**, 134, (1983)

[47] U. K. Frolova, V. N. Kumok, V. V. Serebrennikov, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenïï, " Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, **9**, 176, (1966) ; *Chemical Abstract*, **65**, 9816c, (1966)

[48] L. Moisa, V. Spivakovskii, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii,* **15**, 2907 (E:1513) (1970)

[49] N. Akselrud, V. Spevakvski, *Zhurnal Neorganicheskoi,* **4**, 56, (1959)

[50] L. Buchenko, P. Kovalenko et al, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii,* **15**, 358 (E:187) (1970)

[51] N. Akselrud, V. Ermolenko, *Khimiya ra.*, Izd. ANUSSR, Kiev, vol.3, 3; 148 (1962)

[52] N. Akselrud, V. Ermolenko, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **6**, 777, (1961)

[53] N. Akselrud, *Uzbekskii Khimicheskii Zhurnal*, **32**, 800, (1963)

[54] N. Akselrud, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **5**, 1910, (1960)

[55] T. Moeller, H. Kremers, *Journal of Physical Chemistry,* **48**, 395, (1944)

[56] E. Merck, *Méthodes d'Analyses Complexométriques par les Titriplex* ®, Merck, Darmstadt

[57] G. Charlot, *les Méthodes de la Chimie Analytique*, Analyse Quantitative Minérale, 5^{e} édition, Masson et C^{ie} (1966) ; deuxième partie, chapitre XLIX et LVI

[58] L. Maya, *Inorg. Chem.*, 21, 1895, (1982)

[59] E. Högfeld, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Part A, Inorganic Ligands, Pergamon, New York, 1982, p 32.

[60] T. Gadja, Thèse présentée à l'Université Henri Poincaré, Nancy I (1993)

[61] L. Zékany, I. Napygal, *Computational Methods for the Determination of Stability Constants*, Edition D Legget, Plenum Press, New-York, 1985, chapitre 8.

[62] P. K. Glasoe, F. A. Long, *Journal of Physical Chemistry*, **64**, 188, (1960)

[63] D. T. Sawyer, J. R. Brannan, *Inorganic Chemistry*, **5**, 65, (1966)

[64] F. Krafft, H. Wiglow, *Chemische Berichte*, **28**, 2566, (1895)

[65] B. R. Premi, V. Sethi, D. B. Saxena, *Food Chemistry*, **61**,1/2, 9 –11, (1998)

[66] George A. Jeffrey, Richard A. Wood, *Carbohydrate Research*, **108**, 205-211,(1982)

[67] Roy L. Whistler, M. L. Wolfrom, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, volume II, Reactions of Carbohydrates, Academic Press Inc, New York and London, 1963

[68] M. Saladini, L. Menabue, E. Ferrari, Carb*ohydrate Research*, **336**, 55-61, (2001)

[69] M. Saladini, M. Candini, D. Iacopino, L. Menabue, *Inorganica Chimica Acta*, **292**, 2, 189 – 197, (1999)

[70] E. Bottari, *Monatshefte für Chemie*, **99**, 176 (1968)

[71] P. Spacu, S. Plostinaru, *Revue Roumaine de Chimie*, **12**, 671 – 675, (1967)

[72] P. Spacu, E. Antonescu, *Revue Roumaine de Chimie*, **11**, 697 – 700, (1966)

[73] W. Tian, L. Yang, Y. Xu, S. Weng, J. Wu, *Carbohydrate Research*, **324**, 45 –52 , (2000)

[74] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, H. V. Bekkum, J. A Peters, *Polyhedron*, **13**, 12, 1825-1833, (1994)

[75] D. Horton, Z. Walaszek, *Carbohydrate Research*, **105**, 95 - 109, (1982)

[76] S. Patnaik, C. Panda, *Journal of the Indian Chemical Society*, **74**, 216 –217, (1997)

[77] S. Patnaik, C. Panda, *Journal of the Indian Chemical Society*, **74**, 494 – 495, (1997)

[78] P. Spacu, E. Antonescu, S. Plostinaru, *Revue Roumaine de Chimie*, **11**, 327 – 334, (1966)

[79] R. Motekaitis, A. Martell, *Inorganic Chemistry*, **23**, 18, (1984)

[80] S. Giroux, Thèse soutenue à l'Université Henri Poincaré Nancy I, 1999

[81] S. Giroux, P. Rubini, B. Henry, S. Aury, *Polyhedron*, **19**, 1567-1574, (2000)

[82] G. D. Bailey, W. R. Carper, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **52**, 99, (1993)

[83] L. I. Katzin, *Inorganic Chemistry*, 7, 1183, (1968)

[84] (a) U. K. Frolova, V. N. Kumok, V.V. Serebrennikov, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, **9**, 176, (1966). (b) Ibid, *Chemical Abstract*, 65, 9816c, (1966)

[85] M. E. Escandar, L. F. Scala, M. G. Sierra, *Polyhedron*, **13**, 143, (1994)

[86] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Carbohydrate Research,* **304**, 97, (1997)

[87] T. Gadja, B. Gyurcsik, T. Jakusch, K. Burger, B. Henry, J. J. Delpuech, *Inorganica Chimica Acta*, **275-276**, 130-140, (1998)

[88] G. M. Escandar, L. F. Sala, *Canadian Journal of Chemistry*, **70**, 2053, (1992)

[89] S. Signorella, M. Santoro, A. Frutos, G. Escandar, J. M. Salas-Peregrin, V. Moreno, M. Gonzalez-Sierra, L. F. Sala, *Journal of Inorganic Chemistry*, **73**, 93-100, (1999)

[90] C. E. Baes Jr, R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, Krieger, Malabar, FL, p 220, (1986)

[91] P. Job, *Annali di Chimica*, **9**, 113-203, (1928)

[92] F. Brénon-Audat, F. Rafflegeau, D. Prevoteau, *Chimie Inorganique et Générale: travaux pratiques commentés*, Paris, 2ème édition, chapitre III, 81-83, (1995)

[93] P.Rubini, C. Ben Nasr, L. Rodehüser, J. J. Delpuech, *Magnetic Resonance in Chemistry,* **27**, 609, (1987)

[94] R. M. Goldning, M. P. Halton, *Australian Journal of Chemistry*, **27**, 2577, (1972)

[95] B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. Williams, A. V. Xavier, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 791, (1972)

[96] S. Ganapathy, V. P. Chacko, R. G. Bryant, M. C. Etter, *Journal of the American Chemical Society,* **108**, 3159, (1986)

[97] T. Lis, *Acta Crystallographica, section B,* **35**, 1699, (1979)

[98] T. Lis, *Acta Crystallographica, section C,* **40**, 374, (1984)

[99] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica,* A 32, 751, (1976)

[100] S. Giroux, S. Aury, B. Henry, P. Rubini, *European Journal of Inorganic Chemistry,* 1162-1168, (2002)

[101] S. Aury, DEA obtenu à l'Université Henri Poincaré Nancy I, (1999)

[102] H. Harada, *Nippon Kagaku Kaishi*, **90**, 267, (1969)

[103] H. Harada, Y. Oka, *Nippon Kagaku Kaishi*, **90**, 989, (1969)

[104] I. N Mefford, L. Kincl, K. H. Dykstra, J. T. Simpson, S. P. Markey, S. Dietz, R M. Wightman, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1290**, 224-230, (1996)

[105] A. Avdeef, S. Sofen, T. Bregante, *Journal of the American Chemical Society,* **100**, 5362, (1978)

[106] V. Athavale, L. Prabhu, D. Vartak, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,* **28**, 1237 (1966)

[107] A. Gergely, T. Kiss, *Inorganica Chimica Acta*,16,51, (1976)

[108] T. Kiss, G. Nagy, M. Pecsi, H. Kozlowski, G. Micera, L. S. Erre, *Polyhedron*, **8**, 19, 2345 – 2349, (1989)

[109] R. Cannon, A. Kibrick, *Journal of the American Chemical Society* , 60, 2314, (1938)

[110] I. Piljac, B. Grabaric, M. Tkalcec, *Croatica Chemica Acta*, 47,105, (1975)

[111] I. Kruhak, I. Filipovic, *Croatica Chemica Acta*, **52**(3), 207 -211, (1979)

[112] M. Van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 488-493, (1986)

[113] X. Sun, X. Yin, S. Zhu, H. Lin, X. Yan, H. Sun, Y. Chen, *Wuji Huaxue Xuebao*, **14** (1), 109 –113, (1998)

[114] M. Hlaibi, S. Chapelle, M. Benaissa, *Inorganic Chemistry*, **34**, 4434, (1995)

[115] I. Filipovic, I. Piljac, B. Dragutinovic, *Croatica Chemica Acta*, **45**, 447, (1973)

[116] C. Crutchfield, W. McNabb, J. Hazel, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **24**, 291, (1962)

[117] D. Fleisher, J.E. Powell, IS1121, (1965)

[118] G. Duc, G. Thomas – David, *Bulletion de la Société Chimique de F*,**1**,163, (1979)

[119] G. Makar, M. Touche, D. Williams, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 1016, (1976)

[120] S. Nayak, C. Panda, *Journal of the Institution of Chemists (India)*, **62**, 5, 216 – 218, (1990)

[121] B. Mayer, R. Medancic, B. Grabaric, I. Filipovic, *Croatica Chemica Acta*, **51**,151, (1978)

[122] Y. Inove, O. Tochiyama, T. Takahashi, *Radiochimica Acta*, **193**, 197, (1982)

[123] M. Zingg, K. Meyer, *Pharmaceutica Acta Helvetia*, **32**, 393, (1957)

[124] W. S. Denham, H. Woodhouse, *Journal of the Chemical Society*, **103**, 1861, (1913)

[125] J. M. Matsoukas, D. J. Burnell, D Theodoropoulos, *Spectroscopy Letters*, **16**, 933, (1983)

[126] P. Cordopatis, J. Matsoukas, A. Michel, J. Janen, D. Theodoropoulos, *Experientia*, **39**, 953, (1983)

[127] T. Higuchi, H. Uno, I Shimida, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **54**, 302, (1965)

[128] S. Giroux, P. Rubini, C. Gérardin, C. Selve, B. Henry, *New Journal of Chemistry*, **24**, 173-178, (2000)

[129] F. Benetollo, G. Bombieri, H. Liang, H. Liao, N. Shi and J. Wu, *Journal of Crystallographic and Spectroscopy Research*, **23**, 3, (1993)

[130] D. E. Kiely, L. Chen, T-H. Lin, *Journal of Polymer Science , Part A : Polymer*, **38**, 3, 594-613, (2000)

[131] A. Capparos, *Valorisation des acides ω aminés : macrocyclisation dans les systèmes organisés et synthèse de bolaformes mixtes anioniques et dérivés de sucre*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 220 pages (1996).

[132] V. Alliot, *Des molécules de la biomasse vers les tensioactifs trimodulaires originaux*, Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I, (1999)

[133] D. Matulis, V. A. Bloomfield, *Biophysical Chemistry*, 93, 37-51, (2001)

[134] D. Attwood, A. T. Florence, *Surfactant Systems*, Chapman and Hall : New-York (1983)

[135] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, fifth Edition, (1990)

[136] J. W. Gibbs, Collected Works, Longman, New-York, 64, p 1643, (1960)

[137] Handbook of Chemistry, 77 th Edition, CRC Press Inc. (1996)

[138] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths (1980)
a) p. 77 et suivantes ; b) p. 81 et références citées.

[139] K. Tsubone, M. J. Rosen, *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**, 394-398, (2001)

[140] W. DeW. Horrocks, D. R. Sudnick, *Journal of the American Chemical Society*, **101**, 334, (1978)

[141] W. DeW. Horrocks, D. R. Sudnick, *Accounts of Chemical Research*, **14**, 384, (1981)

[142] T. Konunova, L. Kachkar, L. Arnaut, *Koord. Khim.*, 4, 1027, (1978)

[143] TS.. B. Konunova, L. S. Kachkar, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **15**, 11, 1543–1545, (1970)

[144] A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motekaïtis, Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, National Institute of Standards and Technology (**NIST)** version 5.0, 16 juillet, (1998)

[145] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Journal of Coordination Chemistry*, **33**, 319 – 329, (1994)

[146] D. E. Kiely, L. Chen, T. Lin, *Journal of the American Chemical Society*, **116**, 571-578, (1994)

[147] M. L. Ramos, M. M . Caldeira, V. M. S. Gil, *Inorganica Chimica Acta*, **180**, 219 – 224, (1991)

[148] M. Van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II*, 473- 478, (1987)

[149] F. R. Venema, J. A. Peters, H. Van Bekkum, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, **112**, 7-8, 445-450 (1993)

[150]M. Van Duin, J.A. Peters, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **24** (9), 832 – 833, (1986)

[151] G. M. Escandar, M. G. Sierra, J. M. S. Peregrin, *Polyhedron*, **13**, 6/7, 909 –914, (1994)

[152] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Carbohydrate Research*, **329**, 387 - 397, (2000)

[153] Z. Walaszek, D. Horton, *Carbohydrate Research*, **105**, 131-143, (1982)

[154] Y. Oka, H Harada, *Nippon Kagadu Kaishi*, **88**, 441, (1967)

[155] R. Griesser, H. Sigel, *Inorganic Chemistry*, **9**, 1238, (1970)

[156] R. Griesser, H. Sigel, *Inorganic Chemistry*, **10**, 2229, (1971)

[157] D. Marathe, K. Munshi, *Indian Journal of Chemistry*, **20A**, 1142, (1981)

[158] G. Narayana, S. Swamy, P. Lingaiah, *Indian Journal of Chemistry*, **25A**, 491 – 493, (1986)

[159] D-H. Zhu, M. Kappel, K. Raymond, *Inorganica Chimica Acta*, **147**, 115, (1988)

[160] D. Pakhomova, V. Kumov, V. Serebrennikov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **14**, 5, 1434, (1969)

[161] T. Mhaske, K. Munshi, *Indian Journal of Chemistry*, **14A**, 421 (1976)

[162] S. Makhijani, S. Sangal, *Annali di Chimica (Rome)*, **68**, 461, (1978)

[163] A. K. Patel, J.D. Joshi, *Journal of the Indian Chemical Society*, **73**, 71 – 73, (1996)

[164] S. N. Limaye, M. C. Saxena, *Canadian Journal of Chemistry*, **64**, 865 – 870, (1986)

[165] G. Venkatnarayana, S. Swamy, *Indian Journal of Chem*istry, **23A**, 501, (1984)

[166] Y. Hasegawa,Y. Morita, M. Hase, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **62**, 1486 - 1491, (1989)

[167] M. Gonvalces, A. Mota, *Talanta*, **34**, 839, (1987)

[168] C. Dhat, D. Jahagirdar; *Indian Journal of Chemistry*, **21A**, 792, (1982)

[169] E. Mentasti, F. Secco, M. Venturini; *Inorganic Chemistry*, **19**, 3528, (1980)

[170] S. Abbasi, B. Bhat, R. Sigh, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **12**, 391, (1976)

[171] M. Park, *Journal of the Chemical Society (A)*, **816**, (1966)

[172] B. Hok-Bernstrom, *Acta Chemica Scandinavica*, **10**, 163, 174, (1956)

[173] H. Harada, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **44**, 3459, (1971)

[174] T. Ishimitsu, S. Hirose, H. Sakurai, *Talanta*, **24**, 555 (1977)

[175] T. Kiss, K. Atkari, M. Jezowska-Bojczuk, *Journal of Coordination Chemistry*, **29**, 81, (1993)

[176] R. Antilla, A-M Kiviniemi, L. H. Lajunen, R. S. Laitinen, J. Jokisaari, *Radiochimica Acta*, **61**, 201-206,(1993)

[177] www.aist.go.jp/ RIODB/ SDBS : National Institute of **A**dvanced **I**ndustrial **S**cience and **T**echnology, (Tsukuba, Ibaraki, Japan), Research Information Database, Integrated Spectra Data Base System for Organic Compounds

[178] H. Irving, R. J. P. Williams, *Nature*, **162**, 746, (1948)

[179] H. Irving, R. J. P. Williams, *Journal of the Chemical Society*, 3192, (1953)

[180] P. O. Kvernberg, B. Pedersen, *Acta Chemica Scandinavica*, **48**, 646-651, (1994)

Mademoiselle **AURY Sabrina**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1

en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

n° 766

Nancy, le 26 décembre 2002

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY I
LE PRÉSIDENT

Cl. BURLET

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

RESUME :

Au cours de ce travail nous avons poursuivi les buts suivants :

- améliorer la connaissance du mode d'interaction des acides carboxyliques polyhydroxylés avec les lanthanides trivalents en les comparant à l'acide gluconique, précédemment abordé, et en étudiant des molécules de configuration différente et avec un nombre de groupes hydroxyles variable (acide thréonique, acide glycérique, acide 2-hydroxybutanoïque, acide 3-hydroxybutanoïque).

- déterminer parmi toutes les molécules étudiées (acides aldoniques, acides aldariques, acides dihydroxybenzoïques) les ligands les plus performants (mise en évidence des complexes et détermination de leur constante de formation, par potentiométrie, RMN et spectroscopie UV-Visible)

- synthétiser des monoamides hydrophobes à partir d'une des formes lactones de l'acide saccharique, étudier leur pouvoir complexant et leur capacité à extraire les lanthanides trivalents.

MOTS CLEFS :

lanthanides, complexation, potentiométrie, résonance magnétique nucléaire (RMN), acide aldonique, acide aldarique, acide gluconique, acide gulonique, acide galactarique, acide mucique, acide saccharique, saccharamide, extraction liquide-liquide.