



Aspects structuraux et thermodynamiques de la complexation en solution aqueuse de lanthanides trivalents par des dérivés hydrophobes de l'acide tartrique, par l'acide gluconique et des molécules apparentées. Perspectives pour l'extraction liquide-liquide de ces cations

Sébastien Giroux

► **To cite this version:**

Sébastien Giroux. Aspects structuraux et thermodynamiques de la complexation en solution aqueuse de lanthanides trivalents par des dérivés hydrophobes de l'acide tartrique, par l'acide gluconique et des molécules apparentées. Perspectives pour l'extraction liquide-liquide de ces cations. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1999. Français. NNT : 1999NAN10187 . tel-01747547

HAL Id: tel-01747547

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747547>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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>



FACULTÉ DES SCIENCES

U.F.R. : Sciences et techniques de la Matière et des Procédés (S.T.M.P.)

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 **Sébastien GIROUX**

**ASPECTS STRUCTURAUX ET THERMODYNAMIQUES
DE LA COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE
DE LANTHANIDES TRIVALENTS
PAR DES DÉRIVÉS HYDROPHOBES DE L'ACIDE TARTRIQUE,
PAR L'ACIDE GLUCONIQUE ET DES MOLÉCULES APPARENTÉES.
PERSPECTIVES POUR L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE DE CES CATIONS**

Soutenue publiquement le 12 novembre 1999

Membres du jury:

Président : J. BESSIÈRE, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I

Rapporteurs: M. BURGARD, Professeur, École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg
C. MADIC, Directeur de Recherche au CEA, Professeur à l'INSTN

Examineurs: C. SELVE, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
P. RUBINI, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
B. HENRY, Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy I

Laboratoire de Chimie Physique Organique et Colloïdale - UMR n°7565
Faculté des Sciences – BP 239 - 54506 VANDOEUVRE-lès-NANCY Cedex

À mes parents

À mon frère Valentin

À ma famille

Remerciements

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'Université Henri Poincaré, NANCY I, sous la direction du Professeur Patrice RUBINI.

Ses précieux conseils et la rigueur scientifique dont il fait preuve m'ont guidé durant ces années d'apprentissage à la recherche.

Je lui adresse ma profonde gratitude pour m'avoir aidé à mener à bien cette étude.

Les conseils éclairés et l'aide que j'ai reçus de M. Bernard HENRY, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré, NANCY I, au cours de mes travaux lui valent de sincères remerciements. Sa disponibilité et son amitié m'ont été très précieuses.

J'apprécie sincèrement que MM. Michel BURGARD, professeur à l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, et Charles MADIC, Directeur de Recherche au Commissariat à l'Énergie Atomique, aient accepté d'être les juges et rapporteurs de cette thèse, qu'ils en soient vivement remerciés.

Je suis très honoré par la présence dans mon jury de thèse de M. Jacques BESSIÈRE, Professeur au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement de l'Université Henri Poincaré, NANCY I.

Je suis reconnaissant à M. Claude SELVE, Professeur au Laboratoire de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'Université Henri Poincaré, NANCY I, d'avoir accepté de juger mes travaux. Je lui adresse un grand merci pour m'avoir fait découvrir le monde de la synthèse organique, auparavant si mystérieux pour moi.

MM. Daniel NICOLE, professeur et Christian TONDRE, directeur de recherche ont tout deux été successivement les directeurs du Laboratoire de Chimie Physique Organique et Colloïdale, je les remercie de m'y avoir accueilli. Ce laboratoire fait partie de l'Unité Mixte de Recherche - Structure et Réactivité de Systèmes Moléculaires Complexes (UMR 7565) dirigée par le Professeur Jean-Louis RIVAIL.

La très grande disponibilité de Christine GÉRARDIN, Maître de Conférences, a été un atout dans mon initiation à la pratique de la synthèse organique. Son aide a toujours été précieuse et m'a permis de mener à bien les travaux entrepris. Je la remercie chaleureusement d'avoir fait de moi un "*physico-chimiste organicien*".

Marc HÉBRANT, Chargé de Recherches, n'a jamais hésité à me donner un coup de main quand je lui ai demandé ; il m'a formé à l'utilisation des spectromètres d'UV - visible, de flammes et à la technique de l'ultrafiltration micellaire. Sans lui, "*mon double*", la vie n'aurait été ni aussi facile, ni aussi agréable, ni aussi houleuse au laboratoire. Il est un ami à qui je tiens adresser toute ma sympathie.

Je ne sais que dire pour remercier ma collègue de bureau, Delphine CHAMPMARTIN que j'ai connu thésarde et qui est maintenant Maître de Conférences. J'apprécie beaucoup son amitié, son soutien, sa gentillesse et sa disponibilité à répondre à mes questions sur la résonance magnétique nucléaire. J'espère qu'elle ne m'en veut pas de l'avoir rendue malade en l'ayant retenue une nuit au laboratoire pour faire des mesures de T_1 .

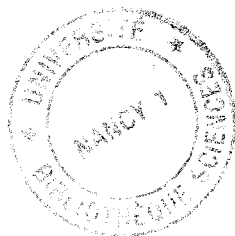
Tamas GAJDA, Professeur à l'Université József Attila de SZEGED, Hongrie, m'a perfectionné dans la technique de la potentiométrie ; je tiens à le remercier pour ses précieux conseils.

Je dois à Attila JANCSÓ, étudiant en thèse, l'accueil chaleureux dont j'ai bénéficié lors de mon séjour à l'Université József Attila de SZEGED, Hongrie. Köszönöm szépen. Il a également été avec Béla GYURCSIK mon formateur à la technique du dichroïsme circulaire.

Je ne saurais oublier M^{me} Éliane EPPIGER pour tout les spectres de résonance magnétique nucléaire qu'elle a effectué pour moi dans le cadre du service commun. Sa disponibilité n'a jamais fait défaut et je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie Stéphane PARANT pour les mesures de spectroscopie de masse qu'il a effectuées pour moi. La sympathie dont il fait preuve fait de lui un très bon ami. Par ailleurs, les compétences qu'Éric DUMORTIER et Stéphane possèdent en informatique m'ont été d'un grand secours. J'adresse un merci particulier à Éric pour m'avoir fait découvrir l'étendue de l'utilité de l'outil informatique, pour m'avoir toujours prodigué de bons conseils lorsque la machine "rechignait à m'obéir" et surtout pour la conception de logiciels pour piloter le matériel de potentiométrie.

Je suis très reconnaissant à Jean-Louis FRINGANT d'avoir toujours été présent pour m'aider à résoudre mes problèmes techniques, qui au premier abord ont l'air banal mais sont bien souvent de première importance.



La vie au laboratoire ne serait pas aussi attrayante et commode sans la présence d'étudiants. Ceux-ci participent à la fécondité des recherches et sont un soutien les uns pour les autres.

Céline, Lydie et Nizar ont commencé leurs travaux de recherche en même temps que moi et discuter avec eux a toujours été l'occasion d'apprendre et de comprendre. Je les remercie pour leur amitié et leur bonne humeur. Nous sommes dans le même bateau qui, j'espère, nous mènera au même quai, celui de la réussite.

Vanessa et Mehmet sont devenus récemment docteur, je les remercie pour m'avoir donné envie de les rejoindre en me montrant le chemin à suivre. Un petit clin d'œil à Valentin qui a passé le cap en accompagnant sa maman Vanessa.

Grégory est un très grand ami et accessoirement "*mon chauffeur*". Nos discussions sont toujours prolifiques et vont toujours dans la même direction que ce soit du point vue scientifique ou autre. Peut-être aurais-je dû suivre l'exemple de sa "*microthèse*".

Je ne peux faire autrement qu'adresser une pensée à Giao qui a présenté sa thèse exactement un an avant moi. Elle a toujours fait preuve d'une grande gentillesse à mon égard, même s'il nous arrivait parfois de nous disputer. Elle a été avec Delphine une collègue de bureau fantastique. Elle et son mari Mỹ sont de très bons amis qui me soutiennent depuis l'autre bout du monde via internet. Ils ont également été d'excellents guides lors de ma découverte de l'Amérique. Je ne peux que leur dire : cam ớn.

La nouvelle génération du laboratoire en la personne de Sabrina, Patrick, Sedat ou Stéphane recueille toute ma sympathie pour leur avenir. L'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux me comble de joie. Un merci particulier à Sabrina de me supporter comme voisin d'ordinateur et pour l'aide qu'elle m'a apportée. J'adresse également tout mes encouragements à Christophe pour son avenir.

Je regrette vivement n'avoir jamais pu adhérer à la passion de Bernard, *c'est contre ma nature* ☺; encore une fois, je le remercie pour sa gentillesse et sa sympathie.

Pour finir cette litanie de remerciement à mes collègues de laboratoire, je tiens à dire à tous ceux que j'ai cité et aux autres (Michel, Corinne, Sylvie, Laurence, Paule, Ludwig, nos collègues du Laboratoire de Physico-Chimie des Colloïdes, les étudiants qui sont passés et repartis et tous ceux que j'oublie, ils voudront bien m'en excuser) que j'ai passé quatre merveilleuses années au laboratoire. C'est avec eux tous que la chimie s'est éveillée en moi ; j'espère qu'elle ne se rendormira jamais.

Je ne peux oublier de remercier profondément mes parents et mon frère de m'avoir soutenu moralement durant toutes ces années. Je ne peux détailler ici tout ce que je leur dois, mais qu'ils soient sûrs que leur présence à mes côtés m'est indispensable.

Je suis extrêmement reconnaissant à Nathalie pour la patience et le soutien dont elle a fait preuve à mon égard pendant toutes ces années d'études.

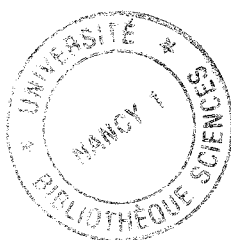
Un vif merci à tout mes amis pour m'avoir encouragé mais aussi diverti durant toutes ces années, je citerai parmi eux, Thierry, Sylvie et Philippe, Valérie, Cendrine, Ludivine, Fanny, Olivier, et tous les autres. Je les cite en dernier, mais cela n'a aucune influence sur l'intensité de mes remerciements.

Merci à tous de supporter mon rire et mes bavardages.



R. B. : La police de caractères utilisée pour rédiger les titres de chapitre est dédié à l'École de Nancy. Son utilisation ici est mon humble participation à la célébration du centenaire l'Art Nouveau à Nancy.

I INTRODUCTION	1
II GÉNÉRALITÉS	9
II.1 CHIMIE DES LANTHANIDES	11
II.1.1 Généralités	11
II.1.2 Hydrolyse des lanthanides	12
II.1.3 Solutions de lanthanide ; préparation et dosage	14
II.1.4 Niveaux d'énergie des lanthanides, rappel	15
II.2 TENSIOACTIFS : MILIEUX DISPERSÉS, MICELLES, ÉMULSIONS ET MICROÉMULSIONS	18
II.2.1 Tensioactifs	18
II.2.2 Micelles	19
II.2.3 Émulsions et microémulsions	21
II.3 APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE AU TRAITEMENT DES DÉCHETS NUCLÉAIRES	22
II.3.1 Description générale de la gestion des déchets nucléaires	22
II.3.2 Procédé PUREX	24
II.3.3 Procédés d'extraction des actinides(III)	25
II.3.3.1 Procédé DIAMEX	25
II.3.3.2 Procédé TRUEX	26
II.3.4 Séparation lanthanides(III) - actinides(III)	26
II.4 TECHNIQUES D'INVESTIGATION	28
II.4.1 Introduction	28
II.4.2 Potentiométrie	28
II.4.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN)	39
II.4.4 Spectroscopie UV - visible	42
II.4.5 Dichroïsme circulaire optique	44
III COMPLEXATION DES LANTHANIDES(III) PAR LES PSEUDOPEPTIDES	47
III.1 LES LIGANDS SEULS	49
III.1.1 Généralités	49
III.1.2 Synthèse de la glycylglycylhistamine et de la glycylhistamine	51
III.1.3 Études potentiométriques et RMN des ligands seuls	52
III.2 COMPLEXATION DES LANTHANIDES(III) PAR LES PSEUDOPEPTIDES (ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE)	57
III.2.1 Carnosine	57
III.2.2 Glycylglycylhistamine	60
III.2.3 Glycylhistamine	64
III.2.4 Glycylhistidine	66
III.2.5 Conclusion	69



IV COMPLEXATION DES LANTHANIDES(III) PAR L'ACIDE GLUCONIQUE	71
IV.1 INTRODUCTION : L'ACIDE GLUCONIQUE	73
IV.2 ÉTUDE DE L'ACIDE GLUCONIQUE SEUL	76
IV.2.1 Introduction	76
IV.2.2 Étude potentiométrique	77
IV.2.3 Étude par RMN	80
IV.2.4 Étude par spectroscopie UV - visible	84
IV.2.5 Étude par dichroïsme circulaire	84
IV.3 ÉTUDE DE LA COMPLEXATION DES LANTHANIDES(III) PAR L'ACIDE GLUCONIQUE	85
IV.3.1 Introduction	85
IV.3.2 Complexation du praséodyme(III) par l'acide gluconique	85
IV.3.2.1 Conditions de dosage et courbes de dosage	85
IV.3.2.2 Courbes de consommation d'ions hydroxo	87
IV.3.2.3 Détermination du système de complexes et calcul des constantes de formation	89
IV.3.2.4 Courbes de répartition des espèces en fonction du pH	92
IV.3.2.5 Spectroscopie UV - visible	96
IV.3.2.6 Dichroïsme circulaire	104
IV.3.2.6.1 Introduction	104
IV.3.2.6.2 Étude potentiométrique des mélanges praséodyme(III) - acide galactonique et - acide gulonique	105
IV.3.2.6.3 Étude par dichroïsme circulaire des mélanges praséodyme(III) - acide gluconique, - acide galactonique et - acide gulonique	113
IV.3.2.6.4 Conclusion	123
IV.3.2.7 Résonance magnétique nucléaire	124
IV.3.2.8 Précipitation, description et caractérisation	137
IV.3.2.9 Conclusion	138
IV.3.3 Complexation des autres lanthanides(III) par l'acide gluconique	142
IV.3.3.1 Détermination du système de complexes et calcul des constantes de formation	142
IV.3.3.2 Comparaison des constantes de formation pour chacun des lanthanides(III)	146
IV.3.3.3 Courbes de répartition	148
IV.3.3.4 Spectroscopie UV - visible avec l'erbium	152
IV.3.3.5 Résonance magnétique nucléaire, calculs théoriques	154
IV.3.3.6 Conclusion	163
IV.3.4 Conclusion	164

V COMPLEXATION DES LANTHANIDES(III) PAR DES DÉRIVÉS DE L'ACIDE GLUCONIQUE ET LA SÉRINE _____ 165

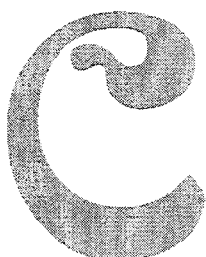
V.1 INTRODUCTION _____	167
V.2 ACIDE GLUCOSAMINIQUE _____	169
V.2.1 Introduction _____	169
V.2.2 Complexation du praséodyme(III) par l'acide glucosaminique _____	170
V.2.2.1 Étude potentiométrique _____	170
V.2.2.2 Étude spectroscopique _____	177
V.2.2.3 Conclusion _____	186
V.2.3 Complexation d'autres lanthanide(III) par l'acide glucosaminique, comparaison _____	186
V.2.4 Conclusion _____	194
V.3 L-SÉRINE _____	195
V.3.1 Introduction _____	195
V.3.2 Étude potentiométrique de la complexation du praséodyme(III) et du lutécium(III) par la L-sérine _____	198
V.3.3 Étude spectroscopique de la complexation de lanthanides(III) par la L-sérine _____	207
V.3.4 Conclusion _____	212
V.4 GLUCAMINE _____	215
V.4.1 Introduction _____	215
V.4.2 Étude potentiométrique de la complexation du praséodyme(III) par la glucamine _____	215
V.4.3 Étude par dichroïsme circulaire de la complexation du praséodyme(III) par la glucamine _____	220
V.4.4 Conclusion _____	221
V.5 CONCLUSION _____	222

VI SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS HYDROPHOBES DE L'ACIDE TARTRIQUE ET PROPRIÉTÉS DE COMPLEXATION _____ 223

VI.1 SYNTHÈSE DE MOLÉCULES AMPHIPHILES À BASE D'ACIDES CARBOXYLIQUES POLYHYDROXYLÉS _____	225
VI.1.1 Introduction _____	225
VI.1.2 Présentation de la synthèse _____	228
VI.1.3 Synthèse des tensioactifs dérivés de l'acide mucique _____	230
VI.1.4 Synthèse de tensioactifs dérivés de l'acide tartrique _____	234
VI.1.4.1 L'acide tartrique _____	234
VI.1.4.2 Obtention des tartrates d'ammonium _____	235
VI.1.4.3 Amidation des tartrates d'ammonium _____	241
VI.1.4.4 Conclusion _____	257
VI.1.5 Conclusion générale sur la synthèse de molécules amphiphiles à base d'acides carboxyliques polyhydroxylés _____	258

VI.2 ÉTUDES PHYSICOCHIMIQUES DES MOLÉCULES AMPHIPHILES SYNTHÉTISÉES	259
VI.2.1 Introduction	259
VI.2.2 Mesures de concentration micellaire critique de l'octylamide-tartrate de sodium C8T	259
VI.2.2.1 Définition de la concentration micellaire critique	259
VI.2.2.2 Mesures dans le cas de C8T	260
VI.2.2.3 Conclusion	263
VI.2.3 Étude de la complexation du praséodyme(III) par le propylamide-tartrate de sodium (C3T)	264
VI.2.3.1 Étude potentiométrique	264
VI.2.3.2 Étude spectroscopique	272
VI.2.3.3 Conclusion	286
VI.3 CONCLUSION	287
VII EXTRACTION ET SÉPARATION DES LANTHANIDES(III) : ESSAIS PROSPECTIFS AVEC LES DÉRIVÉS HYDROPHOBES DE L'ACIDE TARTRIQUE ET QUELQUES DÉRIVÉS PHOSPHORÉS	289
VII.1 INTRODUCTION	291
VII.2 GÉNÉRALITÉS SUR L'EXTRACTION	292
VII.2.1 Extraction liquide - liquide	292
VII.2.2 Ultrafiltration micellaire	293
VII.3 ESSAIS PROSPECTIFS AVEC LES DÉRIVÉS HYDROPHOBES DE L'ACIDE TARTRIQUE	295
VII.3.1 Introduction	295
VII.3.2 Mesures d'extraction	295
VII.3.3 Conclusion	298
VII.4 SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS PHOSPHORÉS ET EXTRACTION	300
VII.4.1 Introduction	300
VII.4.2 Synthèse de dérivés phosphorés gras	301
VII.4.2.1 Introduction	301
VII.4.2.2 Synthèse	301
VII.4.2.3 Conclusion	304
VII.4.3 Propriétés physico-chimiques des dérivés phosphorés hydrophobes synthétisés	305
VII.4.3.1 Introduction	305
VII.4.3.2 Étude potentiométrique de 8P (monooctyl-phosphate)	305
VII.4.3.3 Mesure de concentration micellaire critique	307
VII.4.3.4 Conclusion	311
VII.4.4 Ultrafiltration micellaire	311
VII.4.5 Conclusion	315
VIII CONCLUSION GÉNÉRALE	317
IX RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	325
X ANNEXES	

I INTRODUCTION



e travail se situe dans le cadre général de la recherche de nouveaux systèmes complexants et extractants des lanthanides(III) et des actinides(III).

En effet, la production d'électricité en France est aux trois quarts d'origine nucléaire. Lors de la phase de retraitement du combustible nucléaire usé, sont générés des déchets ; leur gestion est un problème important et sensible.

Lors du retraitement, on récupère par extraction liquide - liquide le plutonium (~ 1 % du volume total de combustible usé) et l'uranium (~ 96 %) parmi un grand nombre d'éléments, ce qui permet le recyclage du combustible nucléaire⁽¹⁾. Les éléments restants constituent les *déchets nucléaires* proprement dits (~ 3 %^(1, 2, 3)), constitués de produits de fission, des produits d'activation et de certains composés transuraniens ou *actinides mineurs*. Leur stockage futur (en surface ou souterrain) ou leur transmutation impose de réduire leur volume au minimum. L'américium(III) et le curium(III), en particulier, sont des actinides mineurs, émetteurs α à vie longue ; la loi du 30 décembre 1991 propose de séparer ces composés hautement actifs du reste des déchets pour les transmuter ensuite⁽¹⁾.

Différents procédés permettent de séparer ces actinides mineurs du reste des déchets (DIAMEX, par exemple, s'effectue par extraction liquide - liquide en milieu HNO_3 concentré, à l'aide d'un diamide). Ceux-ci entraînent généralement les lanthanides trivalents aux propriétés chimiques proches de celles des actinides trivalents. Or les lanthanides constituent

environ un tiers du volume des déchets alors que les actinides moins de 2 %. Séparer les lanthanides(III) des actinides(III) est donc d'un grand intérêt pour l'avenir du retraitement de déchets d'origine nucléaire.

La séparation des lanthanides trivalents entre eux présente également un intérêt tant du point de vue des applications industrielles que pour les études fondamentales.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre du GDR "PRACTIS" (Groupement de Recherche : Physico-chimie des Actinides et Autres Radioéléments en Solution et aux Interfaces), cogéré par le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique), EDF (Électricité de France), l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) et le CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique).

Les travaux relatés dans cette thèse sont consacrés à l'étude de la complexation de lanthanides(III) par diverses molécules et à la synthèse de molécules hydrophobes pour les utiliser en tant qu'extractants des lanthanides(III). Les cations actinide(III) ne peuvent pas être étudiés dans notre laboratoire qui n'est pas équipé pour la manipulation d'éléments radioactifs. Cependant, ces travaux ont la possibilité de s'appliquer également aux cations actinide(III). En effet, on sait que les séries des lanthanides(III) et des actinides(III) ont des propriétés très proches : elles correspondent au remplissage des couches f ($4f$ pour les lanthanides(III) et $5f$ pour les actinides(III)).

Le choix des cations lanthanide(III) étudiés s'est fait de façon à suivre une évolution le long de la série, ils sont donc régulièrement répartis. Certains d'entre eux sont paramagnétiques et d'autres sont diamagnétiques. Ce choix permet d'avoir une vue d'ensemble sur l'interaction des ions lanthanide(III) avec les ligands utilisés.

Le choix des ligands (Figure I-1) est basé sur les groupes complexants qu'ils contiennent. En effet, les lanthanides(III) sont des cations durs dans la théorie de Pearson et sont donc fortement complexés par les atomes d'oxygène (ligands durs) ; la présence d'atomes d'azote (moins durs que l'oxygène) dans les ligands peut alors moduler la complexation des lanthanides(III).

Le laboratoire a une expérience importante dans l'étude de la complexation de métaux de transition par des peptides et des pseudopeptides, c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser de tels ligands qui comportent d'une part des fonctions complexantes oxygénées

(carboxylates, carbonyles...) et d'autre part des fonctions complexantes azotées (amines, amide, noyau imidazole...) pour complexer les cations lanthanides(III).

Parallèlement, nous n'avons pas écarté les ligands totalement oxygénés. L'acide gluconique est effectivement une molécule à faible coût de revient et dont les propriétés complexantes vis-à-vis d'autres cations sont connues.

Pour connaître le rôle que peut jouer une fonction amine dans l'interaction d'un ligand avec les lanthanides(III), nous avons tenté de moduler la force de complexation de l'acide gluconique en introduisant sur le squelette de cette molécule des fonctions amine. La comparaison de la complexation des lanthanides(III) par l'acide gluconique et par la L-sérine, la glucamine et l'acide glucosaminique a ainsi été effectuée.

Pour finir, l'acide tartrique a été utilisé dans la préparation de molécules hydrophobes dans le but d'extraire les cations lanthanide(III) dans une phase organique. Cet acide est en effet un produit peu cher et en quête de valorisation. La similitude de sa partie complexante avec celle de l'acide gluconique peut faire l'objet d'une comparaison.

Il est important que les ligands soient constitués d'atomes C, H, O et N, en effet, de tels ligands sont facilement incinérables et ne produisent pas de déchets (cendres...).

Nous rappelons que le faible coût de revient des ligands a également guidé notre choix.

Les aspects structuraux (stœchiométrie des complexes, sites de complexation...) et thermodynamiques (détermination des constantes de formation des espèces) de la formation des complexes de lanthanides(III) sont décrits à l'aide de diverses techniques, parmi lesquelles la potentiométrie, le dichroïsme circulaire, la spectroscopie UV - visible et la résonance magnétique nucléaire (RMN). Ceci est effectué dans le but de mesurer et de comparer la force de complexation des différents ligands vis-à-vis des lanthanides(III).

Dans une première partie, ont été décrites les propriétés générales des lanthanides et des tensioactifs. De plus un résumé rapide de différents types d'extraction liquide - liquide appliquées ou applicables au retraitement des déchets nucléaires a été effectué. Par ailleurs, les principales techniques d'études sont rapidement présentées, du point de vue théorique et pratique.

La seconde partie est consacrée à l'étude de la complexation de lanthanides(III) par des pseudopeptides, ligands originaux mixtes, c'est-à-dire porteurs de sites complexants azotés et oxygénés. Ceux-ci sont synthétisés au laboratoire et leur comportement a par ailleurs déjà été

étudié vis-à-vis d'autres cations tels que le cuivre(II)^(4, 5, 6, 7), le nickel(II)^(4, 8, 9, 10), le cobalt(II)^(4, 9, 11) ou le zinc(II)⁽¹²⁾...

La partie suivante porte sur l'étude de la complexation de lanthanides(III) par l'acide gluconique, ligand polyhydroxylé portant une fonction carboxylique. L'acide gluconique est un composé très courant qui a fait l'objet de nombreuses études de complexation, en particulier avec les métaux de transition. Nous allons essayer de prouver dans ce chapitre la capacité de ce ligand à complexer fortement les lanthanides(III) tout en induisant une sélectivité lors de la complexation pouvant ainsi offrir des possibilités de séparation.

Le remplacement de fonctions complexantes oxygénées de l'acide gluconique par un groupe amino ($-NH_2$) fait l'objet de la quatrième partie. En effet, les molécules : acide glucosaminique et glucamine, malgré leur structure très proche de celle de l'acide gluconique, nous ont paru intéressantes à étudier pour caractériser la différence de comportement de ces ligands lors de la complexation des cations lanthanide(III). La L-sérine est un acide aminé qui porte les principales fonctions complexantes de l'acide glucosaminique, son étude vis-à-vis de certains cations lanthanide est présentée dans cette même partie. Ceci peut permettre de comprendre le rôle des différentes fonctions complexantes dans les interactions avec les cations lanthanide(III).

Pour mettre en application le pouvoir complexant des lanthanides(III) par l'acide gluconique à l'extraction des cations lanthanide(III), la préparation de composés hydrophobes conservant la partie complexante de ce ligand a été envisagée. Pour cela, le greffage par amidation d'une chaîne grasse sur une molécule d'acide tartrique nous semble nécessaire ce qui implique la mise au point d'une nouvelle synthèse. Les propriétés physico-chimiques de certaines des molécules ainsi obtenues (que nous nommons : tartramides) sont étudiées ainsi que la complexation du praséodyme(III) par un tartramide soluble dans l'eau (avec une chaîne aliphatique de trois carbones) dans le but de comprendre le comportement de telles molécules en qualité d'extractants.

La dernière partie fait l'objet d'études d'extractions liquide - liquide du praséodyme(III) par certains des tartramides synthétisés, mais aussi d'études d'extraction par ultrafiltration micellaire de l'euprasyum(III) par des dérivés phosphorés dont la synthèse est également décrite.

La conclusion générale de ces travaux est suivie des références bibliographiques et des annexes qui décrivent les parties expérimentales des synthèses décrites dans ce mémoire.

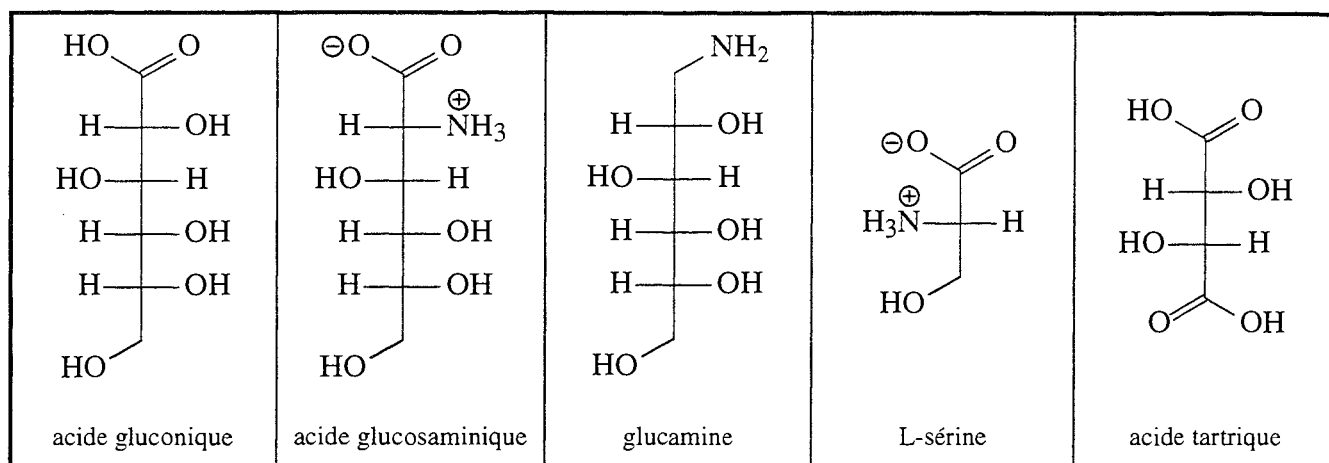


Figure I-1 : Représentation des ligands cités dans l'introduction



II GÉNÉRALITÉS

II.1 CHIMIE DES LANTHANIDES

II.1.1 Généralités^(13, 14)

Les lanthanides sont les éléments du tableau périodique qui vont du lanthane au lutécium (cf. Figure II-1). Les lanthanides utilisés dans les études qui suivent sont ceux indiqués en gras dans la figure. On peut remarquer qu'ils sont répartis régulièrement dans la série de manière à pouvoir se rendre compte de l'évolution de leur force de complexation.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
lanthane	cérium	praséodyme	néodyme	prométhéum	samarium	europium	gadolinium	terbium	dysprosium	holmium	erbium	thulium	ytterbium	lutécium

Figure II-1 : Lanthane et série de lanthanides, avec en gras les ions étudiés

Le nombre d'oxydation courant des lanthanides est +3. Certains d'entre eux peuvent également former des ions avec des degrés d'oxydation différents : +2 (pour le samarium, l'europium ou l'ytterbium) ou +4 (pour le cérium). Nous n'étudierons que des cations trivalents (de degré d'oxydation +3), stables en solution aqueuse. Ces cations ont une structure électronique (Xe) $4f^n$, n allant de 0 pour le lanthane(III) à 14 pour le lutécium(III).

Le rayon ionique des lanthanides(III) décroît le long de la série lorsque le nombre d'électrons f augmente.

Les caractéristiques des lanthanides(III) sont résumées dans cette liste :

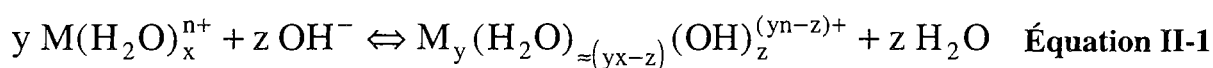
- ① les propriétés physiques des lanthanides(III) sont proches tout au long de la série,
- ② l'état d'oxydation prédominant est +3,
- ③ le nombre de coordination dans les composés est supérieur à 6 (souvent 8 ou 9),
- ④ les polyèdres de coordination sont en général déterminés par des effets stériques plutôt que par des effets de champ cristallin,
- ⑤ le nombre de coordination tend à diminuer au fur et à mesure que le rayon ionique diminue (du lanthane au lutécium),
- ⑥ les lanthanides(III) sont des cations durs dans la théorie de Pearson^(15, 16a, 16b, 17) et ont tendance à s'associer aux atomes donneurs durs tels que l'oxygène ou le fluor,

- ⑦ les effets de champ cristallins sont faibles,
- ⑧ les raies des spectres électroniques sont fines et subissent peu d'effets lors de la complexation,
- ⑨ les propriétés magnétiques sont peu dépendantes de l'environnement du cation,
- ⑩ les complexes ioniques subissent un échange rapide de ligands.

II.1.2 Hydrolyse des lanthanides

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

Si on augmente le pH d'une telle solution, à partir d'une certaine valeur, le cation concerné va s'hydrolyser d'après l'Équation II-1.



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 $Ln(OH)_2^{+}$ ^(18, 19, 20, 21), $Ln_2(OH)^{5+}$ ^(22, 23), $Ln_2(OH)_2^{4+}$ ^(19, 21, 22, 24) ou des espèces polymérisées telles que $Ln_6(OH)_{12}^{6+}$ ⁽²⁴⁾, $Ln_6(OH)_8^{10+}$ ⁽²⁴⁾ ou $Ln_3(OH)_5^{4+}$ ^(21, 22, 23). Par ailleurs, les lanthanides(III) ne sont pas connus comme étant amphotères, cependant Kragten et coll. ^(20, 25) 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 $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$; rappelons-en les constantes d'hydrolyse pour les différents lanthanides en solution aqueuse (Tableau II-1). Celles-ci ont été calculées par Frolova⁽²⁶⁾ à force ionique $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 et en dosant par de l'hydroxyde de baryum $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Ba}(\text{OH})_2$). Ces constantes sont très importantes lors des interprétations des dosages pour la détermination des complexes. Elles sont définies par les équations générales suivantes (Équation II-2 et Équation II-3).

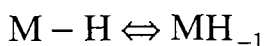
$\text{M} - \text{H} \rightleftharpoons \text{MH}_{-1} \text{ ou}$ $\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MH}_{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\beta_{10-1} = \frac{[\text{MH}_{-1}]}{[\text{M}] \cdot [\text{H}]^{-1}} = \frac{[\text{MH}_{-1}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{M}]}$	$\text{M} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})$ $K_1 = \frac{[\text{M}(\text{OH})]}{[\text{M}] \cdot [\text{OH}^-]}$
Équation II-2 : définition de β_{10-1}	Équation II-3 : définition de K_1

$$\beta_{10-1} / K_1 = K_w = 10^{-13.75} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C et } I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1})$$

Ln^{3+}	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$p\beta_{10-1}$	9,33	–	8,82	8,70	–	8,61	8,58	8,62	8,43	8,37	8,31	8,26	8,22	8,19	8,17

Tableau II-1 : Constantes d'hydrolyse des ions lanthanides trivalents en solution aqueuse ⁽²⁶⁾ mesurées à 25°C , à force ionique $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 et exprimées sous la forme de $p\beta_{10-1} = -\log \beta_{10-1}$

Le dosage du praséodyme seul + 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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 . Nous avons effectué six dosages du praséodyme seul pour des concentrations de $1,5 \cdot 10^{-3}$ à $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous avons obtenu la constante suivante :



$$\log \beta_{10-1}^{\text{Pr}} = -8,80 \pm 0,08$$

Cette valeur est tout à fait proche de celle obtenue de la même manière par Frolova, à la seule différence 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⁽²⁶⁾.

II.1.3 Solutions de lanthanide ; préparation et dosage

Nous avons préparé des solutions de nitrates de lanthanide à une concentration d'environ $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui permet d'avoir une force ionique dans ces solutions de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ environ sans à avoir ajouter de NaClO_4 . Dans le cas du lutécium, nous avons utilisé du perchlorate et les solutions ont été préparées à environ $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, leur force ionique a donc été ajustée avec NaClO_4 .

Pour nous assurer des concentrations de chacune des solutions, nous sommes tenus de les doser car les nitrates ou perchlorates de lanthanide sont hygroscopiques. La masse des poudres correspondantes peut donc évoluer en fonction du temps dès l'ouverture du récipient.

Le dosage des lanthanides se fait par volumétrie de complexation ou complexométrie, avec une solution d'EDTA (cf. Figure II-2) et en présence d'un indicateur coloré^(27,28).

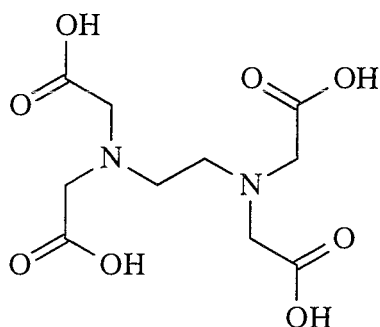


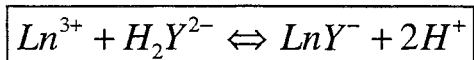
Figure II-2 : EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) notée H_4Y

Une solution d'EDTA $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $\sim 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (obtenue par la dilution de notre solution d'EDTA $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$).

Lors du dosage, la complexation se fait mole à mole et est décrite par l'Équation II-4.



Équation II-4 : Complexation d'un ion lanthanide(III) par l'EDTA

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 $\sim 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ se fait en l'utilisant pour doser une solution de zinc(II) ^(27,28). Cette solution est également préparée à partir d'une ampoule Merck Titrisol[®] diluée dans 1 L d'eau osmosée pour obtenir une solution de concentrations précise $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le dosage du zinc se fait en solution alcoolique 40 à 50%. Nous ajustons le pH de la solution à $\sim 4,5$ en utilisant un tampon acide acétique - acétate d'ammonium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. 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 donc 1 mL de solution de zinc à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $\sim 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

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.

II.1.4 Niveaux d'énergie des lanthanides, rappel

Ce rappel est principalement tiré de la référence⁽¹³⁾ et présente le calcul des termes spectraux de façon générale, puis appliqué au praséodyme et à l'erbium 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 fonctions d'onde nommés :

$$2S+1 X_J$$

S est multiplicité de spin

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, et l'ion Er^{3+} en possède onze. Les valeurs correspondant à leurs nombres quantique sont donc :

$$n = 4 ; l = 3 ; m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 \text{ et } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Ceci permet de déterminer les différents états de fonctions d'onde qui sont résumés dans la Figure II-3 pour le praséodyme(III) et dans la Figure II-4 pour l'erbium(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*. Dans le cas de l'erbium(III), c'est $^4I_{15/2}$ qui est l'état fondamental.

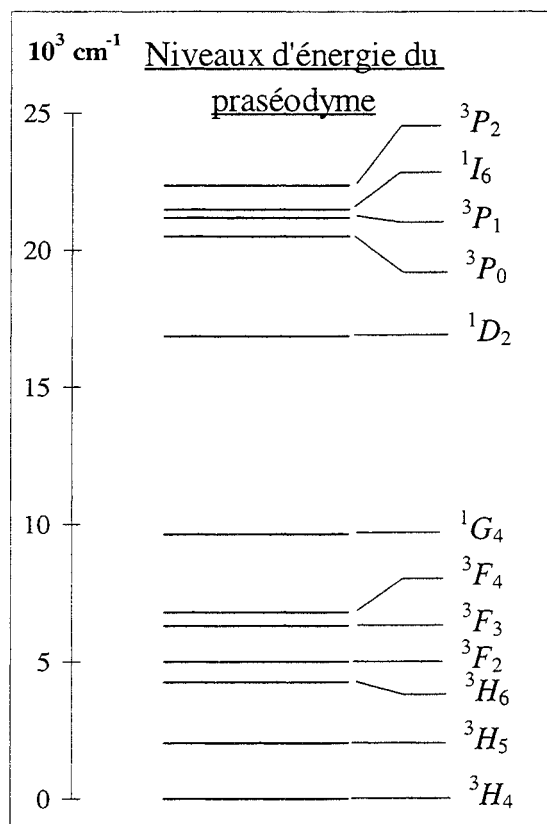


Figure II-3 : Niveaux d'énergie du praséodyme(III) et leurs termes spectraux ⁽¹³⁾

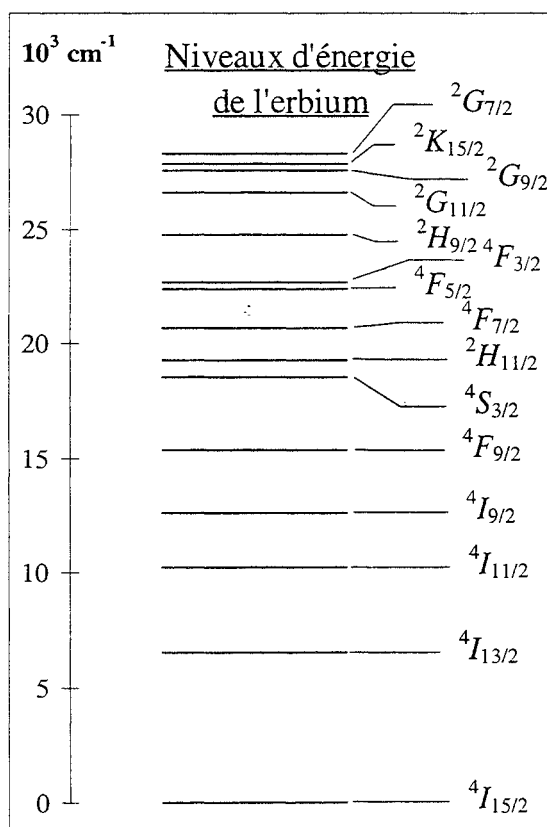


Figure II-4 : Niveaux d'énergie de l'erbium(III) et leurs termes spectraux ⁽¹³⁾

II.2 TENSIOACTIFS : MILIEUX DISPERSÉS, MICELLES, ÉMULSIONS ET MICROÉMULSIONS^(29, 30)

Les milieux dispersés (micelles, émulsions et microémulsions) sont des systèmes qui mettent en jeu des molécules particulières : les *tensioactifs*.

Les émulsions et microémulsions sont constituées du mélange de deux liquides non miscibles auquel est ajoutée une certaine quantité de molécules tensioactives. Elles forment des systèmes biphasiques organisés.

Les solutions micellaires sont obtenues par solubilisation de molécules tensioactives qui s'organisent en agrégats formant une seule phase.

II.2.1 Tensioactifs

Les *tensioactifs* sont également nommés *agents de surface*, *surfactants* ou *amphiphiles*. Ce dernier nom est exactement la définition de ce type de molécules puisqu'il provient du grec : *amphi* dans le sens "les deux côtés", et *phile* dans le sens de "qui aime". En effet une molécule amphiphile est constituée d'un enchaînement organique peu polaire *hydrophobe* (ou *lipophile*) qui est soluble dans l'huile et peu soluble dans l'eau, celui-ci étant lié à un site polaire *hydrophile* (ou *lipophobe*) et donc soluble dans l'eau.

Les tensioactifs se classent en quatre catégories :

* les tensioactifs anioniques

Ce type de tensioactif possède un ou plusieurs groupes fonctionnels qui s'ionisent en phase aqueuse et qui donnent une molécule chargée négativement. C'est le type le plus utilisé. Il se subdivise en trois groupes principaux :

⇒ *les savons*, dont la partie hydrophile est le sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique et dont la partie hydrophobe est une chaîne alkyle comportant ou non des insaturations. Ce sont les tensioactifs les plus anciennement connus. Leur formule générale est $R-COO^- M^+$.

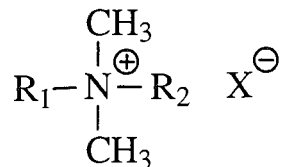
⇒ *les composés sulfonés*, de formule générale : $R-SO_3^- M^+$. Ce sont les plus utilisés en tant que détergents ménagers, lessives ou nettoyeurs industriels.

⇒ *les composés sulfatés*, de formule générale : $R-OSO_3^- M^+$. Ils ont un pouvoir moussant très important et entrent ainsi dans la composition de nombreux

shampooings et bains moussants. Le dodécyl-sulfate de sodium (SDS) est un tensioactif qui est à l'origine de nombreuses publications scientifiques.

* les tensioactifs cationiques :

Ils sont en général formés d'un sel d'ammonium quaternaire de formule générale :



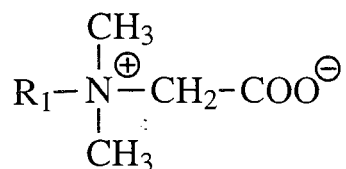
avec R_1 et R_2 : alkyl, aryl, ou H et X : Br ou Cl. Ces tensioactifs sont les moins utilisés industriellement. Ils sont utilisés par exemple comme adoucissants de textiles. Le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium (ou CTAB) : $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ est un tensioactif cationique étudié dans de nombreux travaux scientifiques.

* les tensioactifs non-ioniques :

Ces molécules ne donnent naissance à aucun ion en solution, et leur hydrophilie provient de groupements polaires de type éther ($\text{R}-\text{O}-\text{R}$), alcool ($-\text{OH}$), carbonyle ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$) ou amine ($\text{R}-\text{NH}-\text{R}$). Cette classe est la seconde en application industrielle et la première en ce qui concerne les publications scientifiques.

* les tensioactifs amphotères :

On trouve particulièrement dans cette catégorie de molécules naturelles telles que les lécithines (ou phospholipides) ou les bétaines, comme celle représentée ci-dessous :



Ces tensioactifs ont des propriétés proches de celles de tensioactifs non-ioniques et d'autres proches de celles des tensioactifs ioniques.

II.2.2 Micelles

Lorsque l'on augmente la concentration d'un tensioactif dans une solution, à partir d'une certaine concentration les molécules s'agrègent en une structure nommée *micelles*. Cette concentration est nommée *concentration micellaire critique*.

La description d'un tel phénomène et la mesure de la concentration micellaire critique sont effectuées dans la partie VI et illustrées par le cas d'une molécule que nous avons synthétisée.

Un certain nombre de facteurs peuvent influencer la valeur de la concentration micellaire critique :

↳ la longueur de la chaîne carbonée :

en effet pour une tête polaire identique, la variation de la longueur de la chaîne hydrophobe fait varier la concentration micellaire critique, qui est environ divisée par deux par l'ajout d'un groupement $-CH_2-$ dans le cas des tensioactifs ioniques.

↳ la température :

Krafft⁽³¹⁾ a montré qu'au-delà d'une certaine température, la solubilité d'un tensioactif ionique augmente fortement. 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. Le point de Krafft est sensible à la structure des tensioactifs (longueur de la chaîne grasse, contre-ion ...).

Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, il existe un *point de trouble*. 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 influe à peine sur la valeur de la concentration micellaire critique. Par contre, dans le cas de tensioactifs ioniques, la concentration micellaire critique est fortement diminuée par l'ajout d'un électrolyte dans la solution.

Les diagrammes de phase tracés pour certains tensioactifs représentent la température en fonction de la fraction molaire de tensioactif ; ils permettent de déterminer les zones d'existence des structures organisées propres au tensioactif. Ainsi, en plus de la zone d'existence des micelles (peu de tensioactif dans beaucoup d'eau), existent des zones où se forment des gels, des cristaux liquides, où les molécules de tensioactif s'organisent en phase hexagonale, cubique, lamellaire... (pour de plus faibles concentrations en eau dans le tensioactif).

II.2.3 Émulsions et microémulsions

Une émulsion est le mélange des deux liquides insolubles ou peu solubles l'un dans l'autre à l'aide de molécules de tensioactif. Le rôle de ces dernières étant de créer une interface entre les deux liquides, l'un étant dispersé dans l'autre sous forme de fines gouttelettes.

Les microémulsions sont des émulsions dans lesquelles les structures sont très petites (*micro*), la solution obtenue est ainsi transparente. Elles sont thermodynamiquement stables.

La représentation de tels systèmes se fait par un diagramme de phase à température constante ; c'est un diagramme ternaire dont chacune des entrées correspond au deux liquides considérés et au tensioactif.

L'un des liquides est en général de l'eau, l'autre étant un liquide polaire, on distingue deux types d'émulsions :

⊗ les émulsions huile dans eau notées H/E (O/W chez les anglo-saxons) sont constituées de gouttelettes d'huile dispersées dans de l'eau. Les deux phases sont séparées par des molécules de tensioactif orientées de telle manière que leur tête hydrophile soit en contact avec la phase aqueuse et que leur queue hydrophobe plonge dans la phase huile.

⊗ les émulsions eau dans huile notées E/H (W/O) sont constituées de gouttelettes d'eau en suspension dans l'huile. Les deux phases sont toujours séparées par des molécules de tensioactif.

II.3 APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE -

LIQUIDE AU TRAITEMENT DES DÉCHETS

NUCLÉAIRES^(1, 3, 32, 33, 34, 35, 36)

II.3.1 Description générale de la gestion des déchets nucléaires

Le retraitement du combustible nucléaire utilisé est un sujet d'étude vaste et passionnant. La loi du 30 décembre 1991 ("loi Bataille") demande de considérer la gestion des déchets nucléaires pour proposer des méthodes de leur retraitement avant 2006. Elle propose trois thèmes de recherches dont le premier est la recherche de solutions pour la **séparation** et la transmutation des radionucléides à vie longue. Les deux autres thèmes concernent le stockage des déchets : d'une part, pour le deuxième, le stockage réversible ou irréversible en couche géologique profonde (réalisation de laboratoires souterrains, par exemple le projet de Bure en Meuse) et d'autre part, le troisième thème, pour l'entreposage et le conditionnement de longue durée en surface.

Retraçons l'histoire du combustible nucléaire pour saisir l'étendue du sujet. Le combustible nucléaire est formé soit de dioxyde d'uranium UO_2 enrichi à 3,5 % en isotope ^{235}U (contre 0,71 % à l'état naturel) (combustible UOx), soit d'un mélange UO_2 - PuO_2 (combustible MOx). Nous ne parlerons ici que du cas du combustible UOx . À la fin de son utilisation, le combustible contient 95,5 % d'uranium, dont 0,9 % de ^{235}U . Le reste est constitué d'éléments transuraniens : plutonium 238 à ^{242}Pu (1,0 %) et d'autres actinides (dits mineurs) (moins de 0,1 %), de produits de fission (isotopes stables et instables de 23 éléments) et d'activation (en tout 3,5 %). Les produits d'activation sont des radionucléides qui proviennent de l'irradiation des matériaux de structure. Tous ces radionucléides sont très nombreux et génèrent lors de leur désintégration de nombreux autres descendants. Par ailleurs, tous ces éléments radioactifs sont divisés en deux catégories : ceux de période inférieure à 30 ans et ceux de période supérieure à 30 ans (la période correspond au temps qu'il faut à un corps radioactif pour perdre la moitié de son activité : elle peut varier de quelques secondes à plusieurs millions d'années). Il faut également tenir compte du fait que certains des radionucléides formés sont "mobiles" : ils peuvent se répandre dans la biosphère beaucoup plus vite que les autres : ce sont par exemple, l'iode, le tritium, le technétium, le

césium ou le sélénium. L'iode 129, par exemple, pose un certain nombre de problèmes car, en solution il est sous forme d'iodure (I) et n'est pas retenu par les composés courants (silicates) dans les milieux qu'il traverse. Il peut par ailleurs contaminer la biosphère à partir de nombreuses origines : au niveau des usines de retraitement, des entrepôts de déchets en surface ou souterrains, mais également en cas d'accident. Des méthodes pour empêcher sa diffusion dans les eaux de surface ou souterraines sont à l'étude actuellement : par exemple son adsorption sur le cuivre ou sur des dérivés cuivrés^(37, 38).

La grande quantité d'éléments présents dans les déchets ayant tous des propriétés différentes (radioactives : période longue ou courte ; physique : état gazeux, liquide ou solide ; chimiques...) implique de mettre en place des méthodes pour les séparer et pour ensuite les traiter séparément ou par groupes d'éléments aux propriétés proches.

Le but premier de la séparation au sein des constituants du combustible usé est de recycler les composés utilisables, tels que l'uranium et le plutonium, mais également de conditionner tous les autres déchets.

La première étape de la séparation est donc la récupération de l'uranium et du plutonium. Cette étape est réalisée à l'aide d'un procédé d'extraction liquide - liquide (le procédé PUREX) (cf. ci-dessous).

Cette étape réalisée, reste encore une grande quantité d'éléments radioactifs dans les déchets : en particulier six d'entre eux qui entrent dans la stratégie de séparation - transmutation, Np, Tc, Zr, Am, Cm et Cs. Il semble possible d'appliquer le procédé PUREX pour en séparer certains, tels que technétium (⁹⁹Tc), le zirconium (⁹³Zr) ou le neptunium (²³⁷Np). Mais, les trois autres éléments font toujours l'objet d'un intérêt soutenu.

La séparation du césium (¹³⁵Cs) fait appel à des développements récents, en particulier au niveau de molécules macrocycliques tels que les calixarènes^(39, 40, 41) avec lesquels on peut obtenir une sélectivité remarquable et pratiquer l'extraction liquide - liquide.

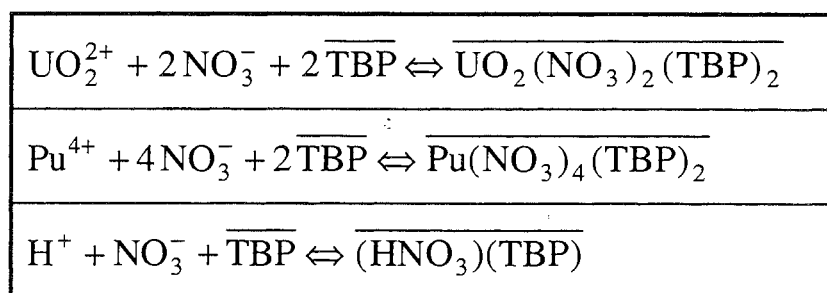
La séparation des actinides trivalents (²⁴¹et ²⁴³Am, ²⁴⁵Cm) fait l'objet de nombreux travaux. De nouveau l'extraction liquide - liquide semble être la solution, en particulier avec les procédés DIAMEX et TRUEX (cf. développement ci-dessous). Cependant les propriétés des lanthanides(III), représentant 1/3 des déchets sont très proches de celles de ces actinides(III) qui ne représentent que 2 % et le procédé sépare ainsi conjointement ces composés du reste des déchets. La séparation lanthanides(III) - actinides(III) fait l'objet d'une étape supplémentaire qui est toujours à l'étude. Le thème de ce mémoire est l'application finale à cette séparation.

II.3.2 Procédé PUREX⁽¹⁾

Le procédé PUREX (Plutonium, Uranium Refining by Extraction : raffinage du plutonium et de l'uranium par extraction) est celui qui s'impose dans toutes les usines de retraitement. Il permet de séparer efficacement le combustible usé en trois flux : l'uranium (96 %), le plutonium (1 %) et les déchets (3 %).

Son principe repose sur l'extraction des cations UO_2^{2+} et Pu^{4+} d'une phase aqueuse en milieu acide nitrique très concentré vers une phase organique constituée d'un alcane diluant l'extractant : le phosphate de tri-*n*-butyle. Le choix de l'extraction liquide - liquide pour effectuer ce traitement repose sur les nombreux avantages que possède cette méthode, entre autre la possibilité de fonctionnement en continu et la faible dépense d'énergie, mais aussi dans ce cas, l'obtention de produits purs, et les pertes faibles : c'est-à-dire une séparation fiable. Le phosphate de tri-*n*-butyle présente une affinité sélective pour les nitrates d'uranium(VI) et de plutonium(IV) par rapport aux autres produits de fission présents dans les déchets ; cette affinité est par ailleurs aisément modulable pour effectuer des cycles d'extraction - dés extraction, d'où le choix de cet extractant.

La description du processus d'extraction liquide - liquide est représentée dans le système d'équations ci-dessous (cf. Système II-1), la troisième équation étant un processus parasite ; les autres produits de fission ne sont pas extraits par le phosphate de tri-*n*-butyle (sauf exception).



Système II-1 : Équations décrivant l'extraction liquide - liquide des nitrates d'uranium(VI) et de plutonium(IV) par le phosphate de tri-*n*-butyle (noté TBP) ; les espèces surlignées sont en phase organique, les autres en phase aqueuse

La phase organique est ensuite séparée de la phase aqueuse et lavée à l'eau. Les équilibres présentés dans le Système II-1 sont déplacés vers la gauche et les cations sont dés extraits. La séparation uranium(VI) - plutonium(IV) se fait par les propriétés d'oxydo-réduction que possède le plutonium(IV). Celui est facilement réductible en plutonium(III) qui n'est pas extrait par le phosphate de tri-*n*-butyle.

Les taux de récupération de l'uranium et du plutonium sont supérieurs à 99,5 %.

II.3.3 Procédés d'extraction des actinides(III)

II.3.3.1 Procédé DIAMEX^(3, 32)

Le procédé DIAMEX (EXtraction par les DIAMides) est fondé sur l'emploi d'extractants diamide de la famille des malonamides (cf. Figure II-5)

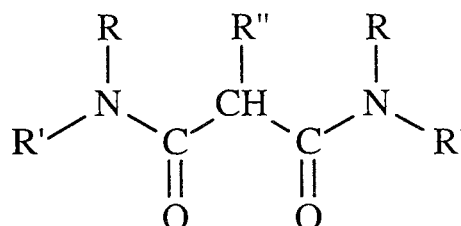
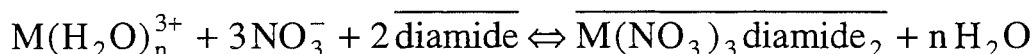


Figure II-5 : Représentation d'un diamide utilisés dans le procédé DIAMEX, R, R' et R'' étant des chaînes alkyle ou oxyalkyle

Cette structure a la propriété de chélater (c'est-à-dire de complexer comme une pince) le cation considéré avec les deux atomes d'oxygène des groupements carbonyle. Ils forment ainsi un cycle à six carbones particulièrement stable. Le complexe est extrait en phase organique comme décrit par l'Équation II-5.



Équation II-5 : Réaction d'extraction de cations trivalents par le diamide

La molécule de diamide de référence est pour le moment le DMDBTDMA (diméthyl-dibutyl-tétradécyl-malonamide pour lequel $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9$ et $\text{R}'' = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$), celle-ci montre des taux de récupération de l'américium et du curium de 99 %.

Cette extraction liquide - liquide est encore largement à l'étude⁽³⁴⁾ en particulier la formation de micelles inverses dans la phase organique ou l'apparition d'une troisième phase dans le mélange^(42, 43).

L'avantage des molécules de malonamide est qu'elles sont uniquement composées des éléments C, H, O et N : elles sont totalement incinérables.

II.3.3.2 Procédé TRUEX⁽⁴⁴⁾

Ce procédé consiste en l'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-carbamoyl-méthyl-phosphine). Ce composé est dilué avec du phosphate de tri-*n*-butyle dans une phase organique constituée d'un hydrocarbure. Dans ce cas le rôle du phosphate de tri-*n*-butyle est d'augmenter la solubilité du complexe formé entre un cation actinide(III) et l'extractant.

Tout comme le procédé DIAMEX, le procédé TRUEX extrait les lanthanides(III) en plus des cations Am(III) et Cm(III). Il extrait également le technétium (⁹⁹Tc).

II.3.4 Séparation lanthanides(III) - actinides(III)^(34, 44)

Ce thème de recherche est actuellement largement couvert. En effet, les procédés d'extraction liquide - liquide des actinides(III) entraînent généralement les lanthanides(III), du fait des propriétés très proches de ces deux types de cations. Des procédés de séparation de ces cations sont actuellement à l'étude tels que TRAMEX ou TALSPEAK.

TRAMEX utilise une amine tertiaire comme extractant : R₁R₂R₃N, avec R_{1,2,3} : chaîne grasse de 8 à 10 carbones. Celle-ci est solubilisée dans du diéthyl-benzène avec HCl 0,6 mol.L⁻¹. La phase aqueuse contient en plus des actinides(III) et des lanthanides(III), 10 mol.L⁻¹ de LiCl. Ce procédé permet d'extraire les actinides(III).

TALSPEAK permet d'extraire les lanthanides(III) du mélange. L'extractant utilisé est l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique dans le diisopropyl-benzène. La phase aqueuse contient de l'acide lactique et un dérivé de l'EDTA : le DTPA (cf. Figure II-6). À pH = 3, les cations lanthanides(III) forment des complexes avec ces ligands et sont extraits dans la phase organique par l'extractant. Chitry⁽⁴⁵⁾ indique une sélectivité dans la complexation des lanthanides(III) par le DTPA. Il a étudié la séparation du lanthane(III) et du gadolinium(III) à l'aide d'un système de nanofiltration. Il considère que ces deux lanthanides(III) reproduisent les différences de comportement qui existent entre l'américium(III) et le curium(III).

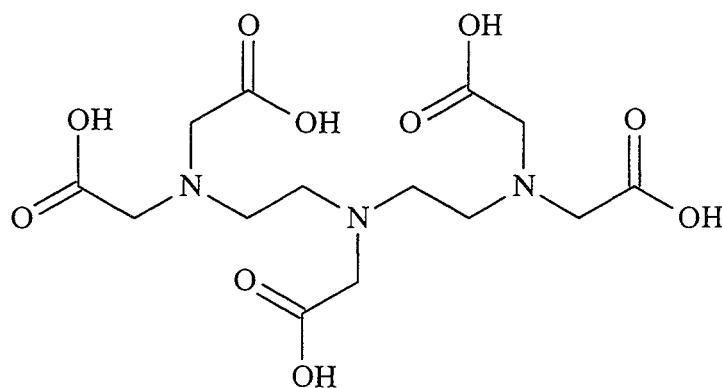


Figure II-6 : Représentation d'une molécule de DTPA

Actuellement, ce champ de recherche est toujours très large, comme il est possible de s'en rendre compte en assistant aux journées PRACTIS (ou en feuilletant le recueil qui les résume⁽³⁴⁾) dont l'objet est la "Physico-chimie des Actinides et autres Radioéléments en Solutions et aux Interfaces" et qui font le point annuel sur l'avancée des recherches concernant ces méthodes de séparation. C'est dans ce cadre que certains s'intéressent par exemple aux ligands polydentates azotés tels que les polypyridines étudiées par N. François et P.-Y. Cordier⁽³⁴⁾, ou C. Rivière, J.-C. Berthet, M. Ephritikhine, M. Nierlich, M. Lance et C. Madic⁽³⁴⁾, ou R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pécaut, P.-Y. Cordier et C. Madic⁽³⁴⁾ qui s'intéressent plus particulièrement aux ligands tripodants, etc.

Ces exemples sont présentés pour montrer la richesse des études développées dans ce domaine et ne constituent pas une étude exhaustive du sujet.



II.4 TECHNIQUES D'INVESTIGATION

II.4.1 Introduction

L'étude des complexes en solution peut se faire par un grand nombre de techniques telles que les diverses spectrophotométries, les dosages de pH-métrie ou de potentiométrie, la coulométrie, la polarographie, la polarimétrie, l'échange d'ion, les résonances para-électronique (ou RPE) ou magnétique nucléaire (ou RMN), les mesures de conductivité...

Cependant, selon les propriétés du cation ou du ligand étudiés, certaines techniques sont plus appropriées que d'autres. Nous avons choisi, pour étudier nos systèmes lanthanide - ligand, d'utiliser :

- la *potentiométrie* puisque nos ligands ont des propriétés acido - basique,
- la *RMN* (en particulier du ^{13}C et du ^1H), les lanthanides étant pour la plupart des cations paramagnétiques,
- la *spectroscopie UV - visible* puisque les lanthanides absorbent dans ce domaine de longueur d'onde,
- le *dichroïsme circulaire optique* puisque d'une part les lanthanides absorbent dans l'UV et le visible et que d'autre part nos ligands ont une activité optique.

La potentiométrie est en général une première approche qui permet de déterminer les formules brutes des complexes et leurs constantes de formation. Les autres techniques utilisées renseignent sur la structures de ces complexes et permettent de confirmer ce que nous déduisons des mesures de potentiométrie.

II.4.2 Potentiométrie

II.4.2.1 Généralités

La potentiométrie est un dosage acide - base de solutions par de la soude. Il s'agit d'une mesure du potentiel de la solution en fonction du volume de soude ajouté puis par des méthodes informatiques, le potentiel est transformé en pH. Le terme de "potentiométrie" s'applique donc aux mesures que nous faisons, mais par la suite, nous travaillons uniquement avec les pH.

Le principe de la potentiométrie repose sur le fait qu'un ligand complexant un cation en solution libère des protons acides : ceux-ci sont remplacés par un ou des ions métalliques. En portant le nombre moyen de protons libérés en fonction du pH, nous pouvons conclure sur les complexes présents en solutions.

Le but principal de la potentiométrie est donc de **déterminer les complexes présents dans les solutions** en fonction du pH, des concentrations et des rapports M/L (métal sur ligand). Et, pour en avoir une représentation concrète, nous calculons les **constantes de formation** de chacun des complexes et ensuite nous traçons les **courbes de répartition** dans les différents cas de mesures, et éventuellement dans diverses conditions de concentration, de pH ou de rapport, par extrapolation.

II.4.2.2 Conditions de mesure

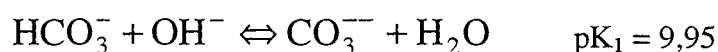
Toutes les solutions sont préparées dans de l'eau permutée puis bidistillée ou osmosée.

TOUTES LES MESURES SONT EFFECTUÉES À 25°C ET POUR UNE FORCE IONIQUE DE 0,1 mol.L⁻¹ (SEL DE FOND : NaClO₄.)

Ce sont les conditions selon lesquelles sont rendues les constantes de formation.

D'importantes précautions doivent être prises pour conserver la soude. Celle-ci ne doit pas être carbonatée par le dioxyde de carbone (CO₂) (cf. Équation II-6), elle est donc en permanence isolée de l'extérieur et sous atmosphère d'argon. Lors d'un étalonnage, on contrôle que la soude n'est pas carbonatée, et si cela se produit, on la change immédiatement.

D'autre part, lors des dosages, la solution dans la cellule de dosage est placée sous un flux permanent d'argon qui l'isole également de l'atmosphère et évite toute carbonatation.



Équation II-6 : Équations correspondant à la carbonatation d'une solution basique. Les pK sont mesurés à 25°C, pour une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ ajustée par NaClO₄⁽⁴⁶⁾ (K' est exprimé en fonction de la pression partielle de CO₂).

Nous avons utilisé deux méthodes de préparation de la solution de soude :

- méthode ① : la soude est préparée **à partir d'une ampoule titrisol** qui, diluée dans 1 L, donne une solution $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour ce faire, nous portons à ébullition $\sim 1 \text{ L}$ d'eau osmosée pour la dégazer. Puis, pendant son refroidissement à température ambiante, nous y faisons barboter de l'argon. L'ampoule titrisol est ensuite diluée dans ce litre d'eau dégazée, à l'abri de l'air. Nous obtenons ainsi une soude de concentration $\sim 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une solution d'hydrogénophthalate de potassium de titre connu est ensuite dosée pour calculer la concentration précise de la soude. Elle est préparée en dissolvant une masse exacte d'hydrogénophthalate de potassium, séché à 120°C sous vide, dans 100 mL d'eau.

- méthode ② : la soude utilisée est une solution de 1 L à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, de marque SDS que nous adaptons directement sur notre système. Plusieurs vérifications de sa concentration par dosage d'hydrogénophthalate de potassium indiquent que sa qualité est très bonne.

La comparaison d'expériences effectuées à l'aide de soutes préparées par les deux méthodes a permis de conclure que l'une comme l'autre étaient de très bonne qualité.

Pour étalonner l'appareillage et pour vérifier que la soude n'est pas carbonatée, nous utilisons une solution contenant de l'acide perchlorique (HClO_4) à $\sim 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une base faible : le TRIS (ou tris(hydroxy-méthyl)-amino-méthane) à $\sim 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

II.4.2.3 Montage potentiométrique

La Figure II-7 représente le montage que nous avons utilisé pour doser les différents systèmes cations - ligand. Il est composé d'une cellule de dosage où l'on place la solution. À l'aide d'une burette automatique, on ajoute la soude et on mesure le potentiel avec une électrode reliée à un potentiomètre.

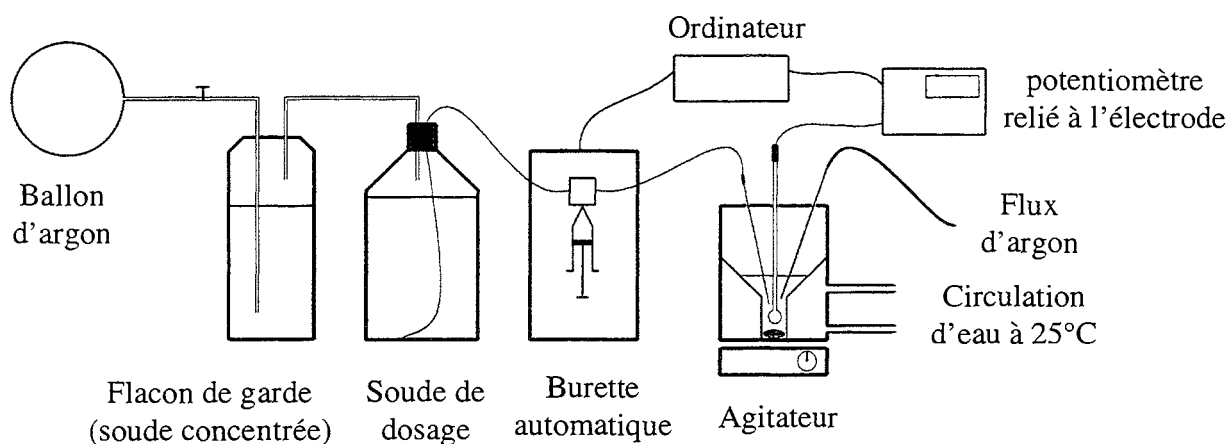
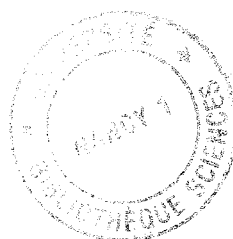


Figure II-7 : Représentation du montage utilisé en potentiométrie

La burette (665 Dosimat) a une amplitude de déplacement de 5000 pas ; elle fonctionne avec une seringue de 5 mL permettant des ajouts de 1 μ L au minimum.

La solution dans la cellule est placée sous flux permanent d'argon, agitée et maintenue à une température constante de 25°C. La soude est ajoutée par un tube capillaire. Nous avons utilisé une électrode de verre avec référence interne de type ORION Ag/AgCl Modèle 91-03 ; elle est reliée au potentiomètre, de marque ORION, modèle 525A, qui mesure la tension en mV. En général la cellule contient entre 4 et 10 mL de solution avant tout ajout de soude, afin que l'électrode et les tubes y trempent et que la régulation de température se fasse correctement. On remarquera que la soude est isolée de l'air atmosphérique par une surpression d'argon. Celle-ci est maintenue grâce à un ballon relié à la bouteille de soude via un flacon de garde rempli de soude concentrée.

L'ordinateur contrôle la burette et reçoit les informations du potentiomètre grâce à un programme écrit en VISUAL BASIC. Ce programme a été créé par nos soins pour automatiser les mesures. Il calcule le volume de soude à ajouter pour obtenir toujours la même variation de potentiel. À chaque ajout de soude, une mesure est effectuée toutes les quinze secondes jusqu'à la stabilisation du potentiel à plus ou moins 0,1 mV, afin d'atteindre l'équilibre dans le cas de complexation non instantanée (cinétique lente).



II.4.2.4 Méthode d'interprétation des mesures

II.4.2.4.1 Calibration

Le système potentiomètre - électrode est étalonné entre chaque dosage par le dosage de 5 mL de la solution de TRIS - HClO_4 . La Figure II-8 représente un étalonnage typique. Le premier saut correspond au dosage de l'acide fort de la solution et le second saut au dosage de l'acide faible (TRIS). Les deux sauts sont bien distincts, ce qui permet le calcul des volumes d'équivalence avec précision.

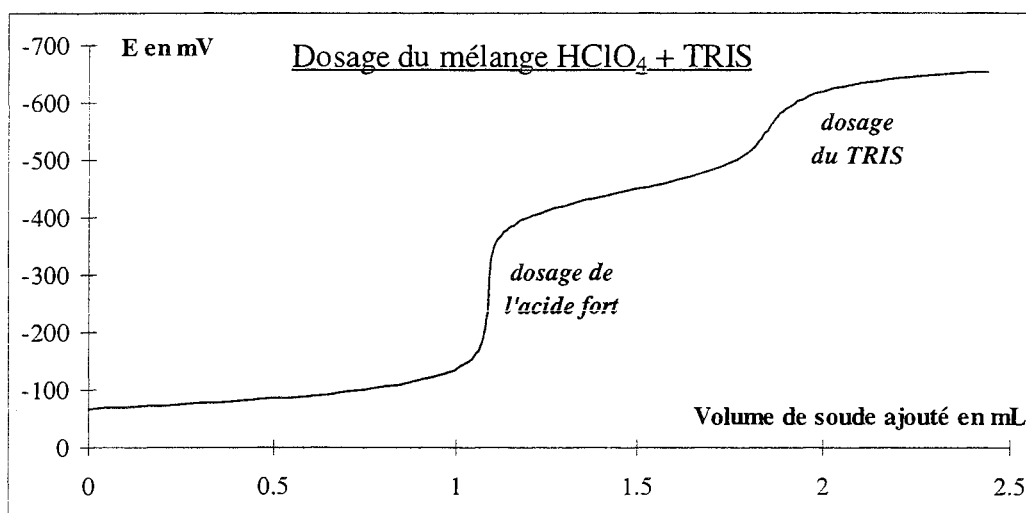


Figure II-8 : Dosage de la solution de TRIS - HClO_4

Le résultat d'un tel dosage est ensuite introduit dans un programme écrit en BASIC. Connaissant la concentration de la soude et les valeurs du potentiel en fonction du volume de soude versé, ce programme calcule par la méthode des moindres carrés les volumes d'équivalence, puis les quatre paramètres (E_0 , K , J_H , J_{OH}) de la relation de Nernst modifiée suivante (Équation II-7) qui permet de passer du potentiel à la concentration en ions hydronium.

$$E = E_0 + K \cdot \log[H^+] + J_H \cdot [H^+] + J_{OH} \cdot \frac{K_e}{[H^+]}$$

Équation II-7 : Équation de Nernst modifiée

où E est le potentiel mesuré,

$$K = \frac{R \cdot T}{F} \quad \text{avec} \quad R, \text{ constante des gaz parfaits,}$$

F , constante de Faraday,

T , température en Kelvin.

K est donc connu théoriquement, mais est recalculé pour vérification.

De l'Équation II-7 est tirée la concentration en H^+ . Néanmoins, par abus de langage, nous parlerons constamment de pH, l'écart entre pH et $-\log [H^+]$ étant faible (inférieur à 0,15).

K_e est la constante apparente d'autoprotolyse de l'eau : $K_e=10^{-13,75}$ à 25°C et pour une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ (47).

J_H et J_{OH} sont les paramètres de correction dans les zones acide et basique respectivement. Ils permettent de corriger les erreurs expérimentales dues aux potentiels de jonction. Ainsi, nous pouvons étendre les mesures en milieu basique jusqu'à pH ~ 11,5.

Le paramètre J_{OH} permet d'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. (cf. Équation II-8 et Équation II-9)⁽⁴⁸⁾

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

Équation II-8 : Concentration en ion 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 II-9 : Concentration en ion hydronium après le premier point d'équivalence

avec V_i : volume initial,

V_{NaOH} : volume de soude ajouté,

$[acide]_i$, $[TRIS]_i$: concentration totale initiale en acide et en TRIS,

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

K_{TRIS} : constante de dissociation du TRIS

$$\log K_{TRIS} = 8,060 \pm 0,004 \text{ }^{(48)}.$$

II.4.2.4.2 Passage des potentiels aux pH

À partir des quatre paramètres de l'Équation II-7, le programme calcule les valeurs de pH correspondant aux valeurs de potentiel des dosages.

II.4.2.4.3 Interprétation des données

Une fois en possession des valeurs de pH en fonction du volume de soude versé, nous pouvons, à l'aide du programme informatique PSEQUAD⁽⁴⁹⁾ (écrit en FORTRAN), calculer les constantes d'équilibre des diverses espèces (stabilité, protonation du ligand) en présence dans la solution. Ces constantes sont définies par l'Équation II-10.



$$\beta_{pqr} = \frac{|M_p L_q H_r|}{|M|^p \cdot |L|^q \cdot |H|^r}$$

Équation II-10 : Définition générale des constantes de formation

avec M correspondant au cation,

L au ligand,

H à un proton.

Par convention, r est négatif quand le nombre de protons libérés par le ligand lié au cation dépasse le nombre de ceux qu'il dissocie à l'état libre ou lorsque les molécules liées au cation sont ionisées.

|M|, |L|... sont les activités des espèces. Elles sont assimilées aux concentrations dans nos conditions. Il faut toujours avoir à l'esprit que ceci n'est valable qu'à condition de maintenir la force ionique à 0,1 mol.L⁻¹.

Le programme calcule les différentes constantes sous la forme de log β . Il calcule aussi les concentrations de chaque espèce pour chaque mesure. Ceci permet l'établissement de courbes de répartition des espèces en fonction du pH. Ces courbes peuvent d'ailleurs être simulées.

L'utilisation du logiciel PSEQUAD est décrite ci-dessous.

Tout d'abord, un fichier est créé ; il contient les différents dosages effectués pour un couple cation - ligand ainsi que les concentrations de chacune des espèces et les couples volume de soude ajouté - pH. Puis, nous indiquons les espèces (ou complexes) dont nous connaissons l'existence (avec leur constante de formation) et ceux dont nous supposons la présence en solution, avec des constantes approchées.

À partir de ces données, le programme calcule les bilans de matière à l'aide de l'Équation II-11.

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

Équation II-11 : Bilan de matière de chacun des composés t

où C_t : concentration totale du t^{ième} composé (M, L, H,...),
 n : nombre d'espèces contenant le t^{ième} composé,
 α_{jt} : stœchiométrie du t^{ième} composé 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 composés dans le système (en général 3 : M, L et H),
 c_i : concentration libre à l'équilibre du i^{ième} composé.

La première étape de la détermination des β est le calcul des concentrations "libres" par résolution de l'Équation II-12.

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

Équation II-12 : Équation permettant le calcul des concentrations "libres" à partir de la procédure de Newton - Raphson.

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

D'après les résultats rendus par le programme pour chaque système d'espèce proposé, on détermine les espèces qui décrivent correctement le mélange cation - ligand étudié. Cette étape est certainement la plus difficile puisqu'elle nécessite :

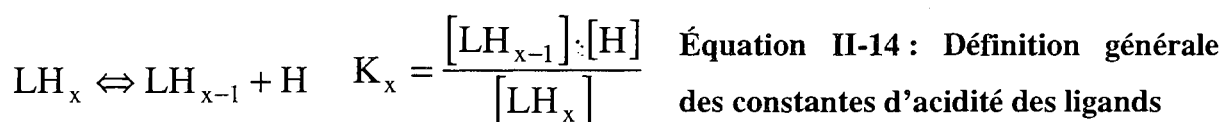
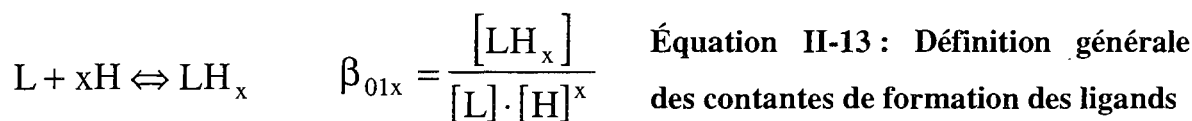
➔ d'une part une connaissance approfondie du programme PSEQUAD pour en comprendre les subtilités et savoir décider si telle ou telle espèce existe vraiment,

➔ d'autre part bonne une connaissance de la chimie des cations et ligands mis en présence pour savoir si l'existence des espèces trouvées est envisageable.

Il est important de préciser que le programme PSEQUAD ne peut pas fonctionner correctement lorsque plusieurs phases existent dans la solution étudiée : ce qui signifie que le moindre précipité gêne l'interprétation. Donc, dans tous les cas, lors de l'apparition d'un précipité, on supprime les points correspondants pour ne travailler que sur les zones où tous les complexes (ou éventuellement les hydroxydes) sont solubles.

II.4.2.4.4 Passage des constantes de formation aux constantes d'acidité et de complexation

Les constantes de formation des ligands sont exprimées selon l'Équation II-13. Et les constantes d'acidité sont exprimées selon l'Équation II-14.



Les relations entre ces constantes sont données par l'Équation II-15 et l'Équation II-16.

$$\beta_{01x} = \prod_{n=1}^x \frac{1}{K_n} = \frac{1}{K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_x} \quad \text{Équation II-15 : Relation entre constantes de formation et constantes d'acidité}$$

$$K_x = \frac{\beta_{01(x-1)}}{\beta_{01x}} \quad \text{Équation II-16 : Relation entre constantes d'acidité et constantes de formation}$$

$$\begin{aligned} \text{ainsi} \quad K_1 &= \frac{1}{\beta_{011}} \quad \text{et} \quad \boxed{pK_1 = \log \beta_{011}} \\ K_2 &= \frac{\beta_{011}}{\beta_{012}} \quad \text{et} \quad \boxed{pK_2 = \log \beta_{012} - \log \beta_{011}} \\ \text{etc.} \quad & \dots \end{aligned}$$

II.4.2.4.5 Utilisation des constantes

Une fois connus les complexes existants et leur constante de complexation, les courbes de répartition des espèces peuvent être tracées. Elles renseignent sur la stabilité des complexes (comparaison entre les différents lanthanides, entre les différents ligands ...), sur leur existence en fonction du pH... C'est à partir de ces courbes que s'opérera le choix des pH, rapports et concentrations appropriés pour les mesures de RMN, de spectroscopie UV - visible et de dichroïsme circulaire.

Toutefois, dans certains cas, les mesures sont effectuées à des concentrations plus élevées que dans le cas de la potentiométrie ; par exemple, les mesures de spectroscopie UV - visible sont effectuées à $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de lanthanide(III) au lieu de $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en potentiométrie ; certaines mesures de résonance magnétique nucléaire sont faites pour $[\text{acide gluconique}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ au lieu de $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Par ailleurs, un acide fort (HClO_4) et une base forte (NaOH) sont utilisés pour ajuster le pH des solutions. Ainsi les forces ioniques des solutions sont différentes de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La conséquence de cette différence est que les constantes de formation ne sont plus tout à fait valables et donc les formes des courbes de répartition des espèces en fonction du pH peuvent être quelque peu différentes de la réalité.



Il est possible de calculer les constantes de formation à différentes forces ioniques à l'aide de la relation de Davies (cf. Équation II-17).

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

Équation II-17 : Relation de Davies

où γ_i : coefficient d'activité de l'ion i considéré,
 z_i : charge de l'ion i,
 I : force ionique.

La constante de formation donnée dans l'Équation II-10 (p.34) contient les activités des espèces qui interviennent dans l'équation. L'activité se calcule d'après l'Équation II-18.

$$[M_p L_q H_r] = \gamma_{M_p L_q H_r} \cdot [M_p L_q H_r]$$

Équation II-18 : Relation donnant l'activité de $M_p L_q H_r$, produit de son coefficient d'activité par sa concentration

Cependant, l'Équation II-17 n'est valable que pour des forces ioniques inférieure à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Quelques calculs de variations de constantes de formations avec la force ionique ont été effectués. Dans les conditions où nous manipulons, les variations maximales sont de 0,3. Ceci ne se répercute guère sur les courbes de répartition des espèces en fonction du pH.

II.4.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

II.4.3.1 Utilisation

L'étude des spectres RMN ^1H et ^{13}C permet d'obtenir des informations sur la structure des complexes et permet de vérifier la validité du système d'espèces déterminé par potentiométrie.

À l'aide des diagrammes de répartition, on se place aux pH correspondant à la concentration maximale du composé supposé dans la solution considérée, pour obtenir le spectre qui ressemblerait le plus à celui d'une espèce unique.

II.4.3.2 Principe général

Le 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 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 $5 \cdot 10^{-5}$ 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 déplacements chimiques observés sur un spectre.

D'autre part, il peut aussi se produire des interactions 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.

II.4.3.3 Le paramagnétisme

La plupart des cations lanthanide(III) (sauf le lanthane(III) et le lutécium(III)) sont paramagnétiques : ils possèdent un ou plusieurs électrons célibataires qui peuvent interagir avec les noyaux atomiques du ligand dont ils sont proches. Ces électrons créent, par leur moment magnétique, des interactions avec les moments magnétiques des noyaux, interactions pouvant être de deux types :

- ⇒ interactions de pseudo-contact se manifestant à travers l'espace,
- ⇒ interactions de contact dues à la délocalisation électronique au noyau observé, via les liaisons.

Les temps de relaxation des noyaux sont ainsi fortement perturbés et des élargissements de raie peuvent se produire. De même, des déplacements pour les signaux des noyaux considérés peuvent apparaître (parfois considérablement)⁽⁵⁰⁾.

En comparant les spectres du ligand seul et ceux du ligand lié au cation lanthanide (III), on détermine quels sont les pics déplacés et élargis. Lorsque l'échange ligand libre - ligand complexé est assez rapide (vitesse d'échange au-delà de l'échelle de temps de la RMN), un seul pic moyen est observé. Sinon, on observe deux pics, l'un correspond au ligand libre qui ne se déplace pas et l'autre correspond au ligand lié, fortement déplacé.

II.4.3.4 Manipulation

Nous avons enregistré des spectres sur trois appareils différents :

- ⇒ sur un Bruker AC 250
- ⇒ sur un Bruker DSX 300
- ⇒ sur un Bruker DRX 400

Nous avons donc travaillé aux fréquences de 250 MHz, 300 MHz et 400 MHz respectivement pour le proton (^1H), et à 62,9 MHz, 75,4 MHz et 100,6 MHz respectivement pour le carbone-13 (^{13}C).

II.4.3.5 Conditions de préparation des solutions

Les solutions étudiées en RMN ont des concentrations supérieures à celles des solutions de potentiométrie. La concentration du ligand est au minimum de 0,1 mol.L⁻¹ et celle du cation inférieure ou égale.

Nous nous sommes placés en solution aqueuse avec 15% de D₂O (verrouillage champ - fréquence). Dans le cas de certains spectres RMN ¹H où le pic de l'eau peut être gênant, on prépare les solutions dans D₂O pure. Le pic de l'eau est ainsi beaucoup moins intense. Toutefois, on doit ajouter un facteur correctif au pH lu pour obtenir le pD réel de la solution.

$$\text{pD} = \text{pH}_{\text{lu}} + 0,40^{(51, 52)}$$

Cette correction n'est pas nécessaire lorsqu'on a 15 ou 20 % de D₂O dans H₂O.

La référence est donnée par quelques gouttes de dioxanne qui donne un signal avec un déplacement chimique de 67,4 ppm en ¹³C et de 3,7 ppm en ¹H, par rapport au TMS (tétraméthylsilane, utilisé comme calibration standard en RMN ¹H et RMN ¹³C). Lorsque le pic du dioxanne se trouve dans une zone où apparaissent des signaux du ligand, en particulier en RMN ¹H, nous avons utilisé comme référence le DSS (2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate de sodium ou 3-(triméthyl-silyl)-1-propanesulfonate de sodium). Celui-ci donne un pic à 0 ppm par rapport au TMS, mais il donne également des petits multiplets dans une zone comprise entre 0 et 2 ppm. Par ailleurs, le DSS, par sa fonction sulfonate, a des propriétés complexantes !

Le pH a été ajusté par de la soude et de l'acide perchlorique. Le matériel utilisé pour le mesurer est identique à celui des mesures potentiométriques.

II.4.4 Spectroscopie UV - visible

II.4.4.1 Utilisation

Tout comme la RMN, l'étude des spectres UV - visible permet de vérifier la validité du système d'espèces trouvé, et dans certains cas elle apporte des informations sur la structure des complexes.

II.4.4.2 Principe général

Les molécules et les atomes ont plusieurs niveaux d'énergie. Et l'apport d'une énergie extérieure peut les faire passer d'un niveau à un autre. On dit que la molécule ou l'atome absorbe cette énergie. Dans le cas de la spectroscopie UV - visible, on envoie une onde sur l'échantillon. L'énergie d'une onde est quantifiée par l'Équation II-19.

$$E = h \cdot \nu$$

Équation II-19 : Relation fréquence - énergie

E étant l'énergie de l'onde, en joules,

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

ν la fréquence de l'onde, en Hz.

La spectroscopie UV - visible repose sur les transitions électroniques qui ont lieu lors de l'absorption d'ondes dont les fréquences se situent dans le spectre visible et ultraviolet. Dans notre cas, les cations lanthanide (III) absorbent à ces fréquences ; leurs spectres se caractérisent par des raies fines qui correspondent à chacun des niveaux d'énergie (cf. Figure II-3, Figure II-4 p. 17 et Figure IV-12 p. 96). Lorsque le cation est complexé, apparaît une perturbation électronique qui fait varier les niveaux d'énergie et peut donc entraîner des modifications et des déplacements de pics dans le spectre. Ces modifications, caractéristiques d'un complexe, apparaissent et disparaissent avec la variation du pH et/ou du rapport cation - ligand ; elles permettent donc, en les associant à un complexe, de vérifier la validité du système trouvé par la potentiométrie.

Dans une grande majorité des cas, l'absorption en spectroscopie UV - visible est caractérisée par la loi de Beer - Lambert (cf. Équation II-20)

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c} \quad \text{Équation II-20 : Loi de Beer - Lambert}$$

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

I_0 : intensité lumineuse initiale,

ε : coefficient d'extinction molaire décimal (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

l : longueur du chemin optique (en cm),

c : concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Le coefficient d'extinction molaire ε dépend de la longueur d'onde.

Le spectre UV - visible est caractérisé par l'absorbance (A) ou densité optique (D.O.), définies par l'Équation II-21.

$$A = \text{D.O.} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Équation II-21 : Définition de l'absorbance ou densité optique}$$

II.4.4.3 Appareillage et manipulation

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures est un VARIAN CARY 3E. Cet appareil possède deux faisceaux lumineux, l'un de référence, l'autre de mesure. Les solutions ont été placées dans des cellules de quartz avec un chemin optique de 1 cm. Le faisceau de référence traverse une cellule remplie du solvant utilisé et le faisceau de mesure traverse une cellule remplie de la solution à analyser.

Les solutions contiennent de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de praséodyme et d'une à trois fois plus de ligand. Leur pH est ajusté par de la soude ou de l'acide perchlorique, et est mesuré par un matériel similaire à celui des mesures potentiométriques.

II.4.5 Dichroïsme circulaire optique

II.4.5.1 Utilisation

Le dichroïsme circulaire est une technique qui nous permet de confirmer l'existence en solution des espèces déterminées par la potentiométrie. Par ailleurs, elle peut apporter des informations sur ces complexes. Nous l'avons utilisé parallèlement à la spectroscopie UV - visible.

II.4.5.2 Principe général

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 (cf. *Spectroscopie UV - visible*, p. 42). 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 (E) peut alors se décomposer en deux composantes : *gauche* (E_g) et *droite* (E_d), comme le montre la Figure II-9.

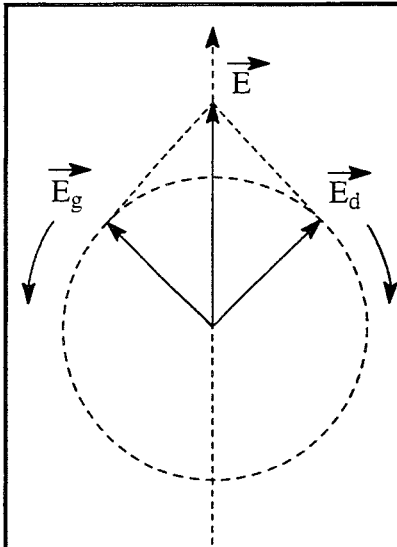


Figure II-9 : Décomposition de la lumière linéairement polarisée

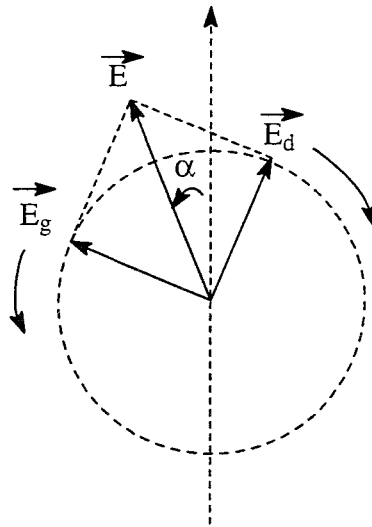


Figure II-10 : Rotation optique d'une lumière linéairement polarisée

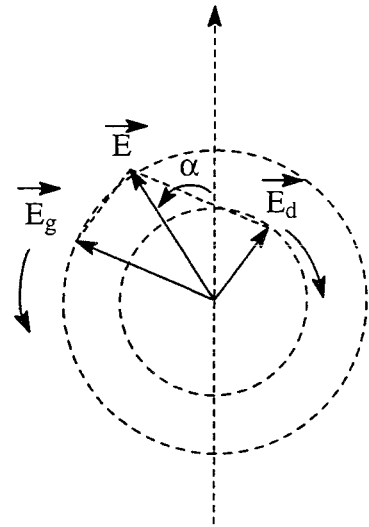


Figure II-11 : Dichroïsme circulaire d'une lumière linéairement polarisée

Remarque : sur ces figures, la lumière se propage perpendiculairement au plan de la feuille.

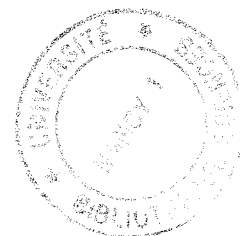
Si une lumière polarisée traverse une substance qui interagit différemment sur les lumières circulaires droite et gauche, il y a *rotation optique* (cf. Figure II-10) : le plan de polarisation a tourné d'un angle α . Ceci est dû au fait que les deux lumières ne se propagent pas à la même vitesse dans la substance : apparaît 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 II-11 : 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 $\Delta\epsilon$ (dépendant de la longueur d'onde) est défini par la différence des coefficients d'absorption gauche et droit (cf. Équation II-22).

$$\Delta\epsilon = \epsilon_g - \epsilon_d$$

Équation II-22 : Définition du dichroïsme circulaire



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 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 centre chiral : 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.

II.4.5.3 Appareillage et manipulation

Les mesures de dichroïsme circulaire ont été effectuées sur des mélanges praséodyme(III) - ligand chirale en rapport cation sur ligand variant de 1/1 à 1/10. La concentration en praséodyme(III) est de 5 ou $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Les échantillons sont placés dans des cuves de quartz ou de polymère de chemin optique de 1 cm.

Le pH des échantillons a été ajusté par de la soude ou de l'acide perchlorique et est mesuré par un matériel similaire à celui des mesures potentiométriques.

Les mesures ont été effectuées avec deux appareils Jobin-Yvon CD6, l'un situé au *Laboratoire de Maturation des ARN et Enzymologie Moléculaire à la Faculté des Sciences de l'Université Henri Poincaré - Nancy I*, et l'autre situé au *Département de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université József Attila de Szeged, Hongrie*, dans le cadre du *Programme d'Actions Intégrées Franco-Hongrois BALATON 1998*.

III COMPLEXATION DES
LANTHARIDES(III) PAR LES
PSEUDOPEPTIDES

III.1 LES LIGANDS SEULS

III.1.1 Généralités

Les peptides et pseudo-peptides sont des ligands qui ont été beaucoup étudiés au laboratoire, en particulier pour complexer des métaux de transition tels que le cuivre (II), le zinc (II), le nickel (II), le cobalt (II), ...⁽⁴⁸⁾. Leur intérêt biologique et leur biodégradabilité sont très intéressants pour envisager de les utiliser pour la complexation des cations lanthanides (III). Par ailleurs, les deux pseudo-peptides glycylhistamine (Figure III-1) et glycylglycylhistamine (Figure III-2) sont synthétisés suivant une méthode originale mise en place au laboratoire⁽⁵³⁾. Les deux autres peptides utilisés sont la glycylhistidine (Figure III-3) et la carnosine (Figure III-4).

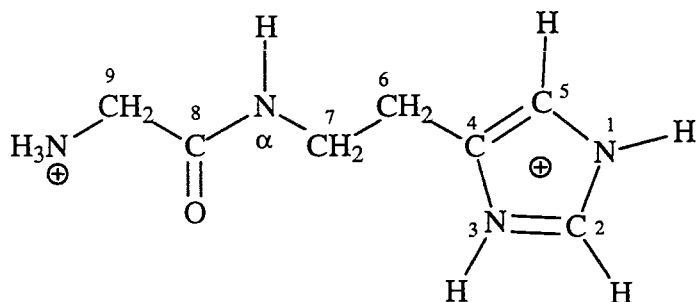


Figure III-1 :
glycylhistamine

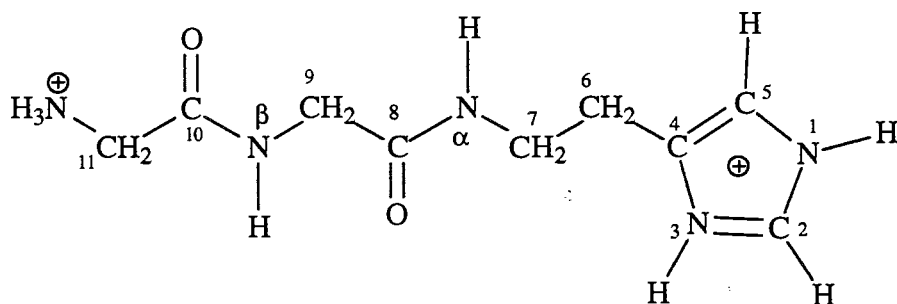
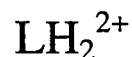


Figure III-2 :
glycylglycylhistamine

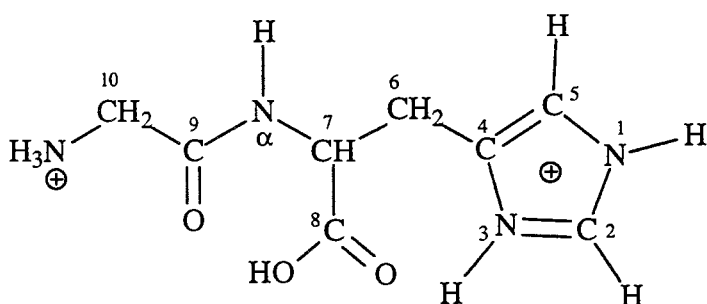
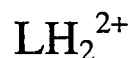
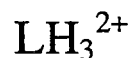
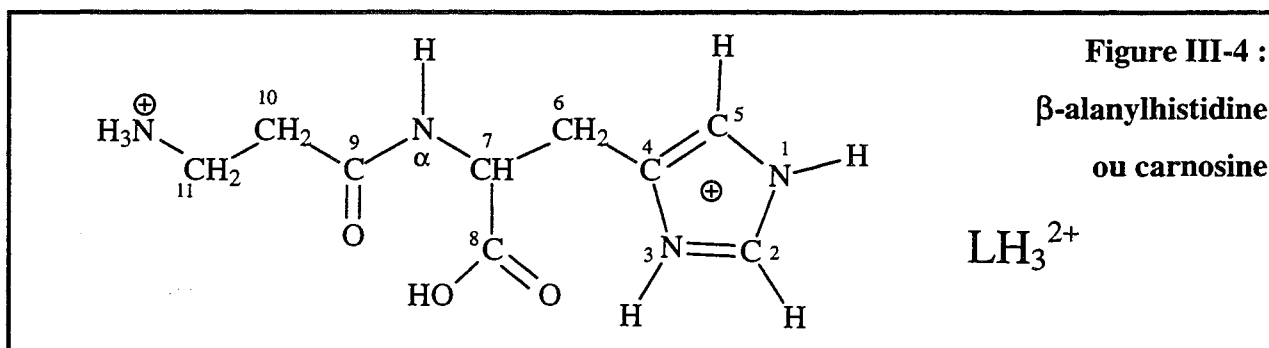


Figure III-3 :
glycylhistidine





Lors des études qui suivent, ces quatre pseudopeptides sont toujours mis en solution dans l'acide perchlorique pour obtenir une protonation totale des sites basiques.

III.1.2 Synthèse de la glycylglycylhistamine et de la glycylhistamine ⁽⁵³⁾

Ces deux ligands ne sont pas commerciaux et il est nécessaire de les synthétiser. La synthèse générale est décrite dans le Schéma III-1. Le mode opératoire est donné en annexe.

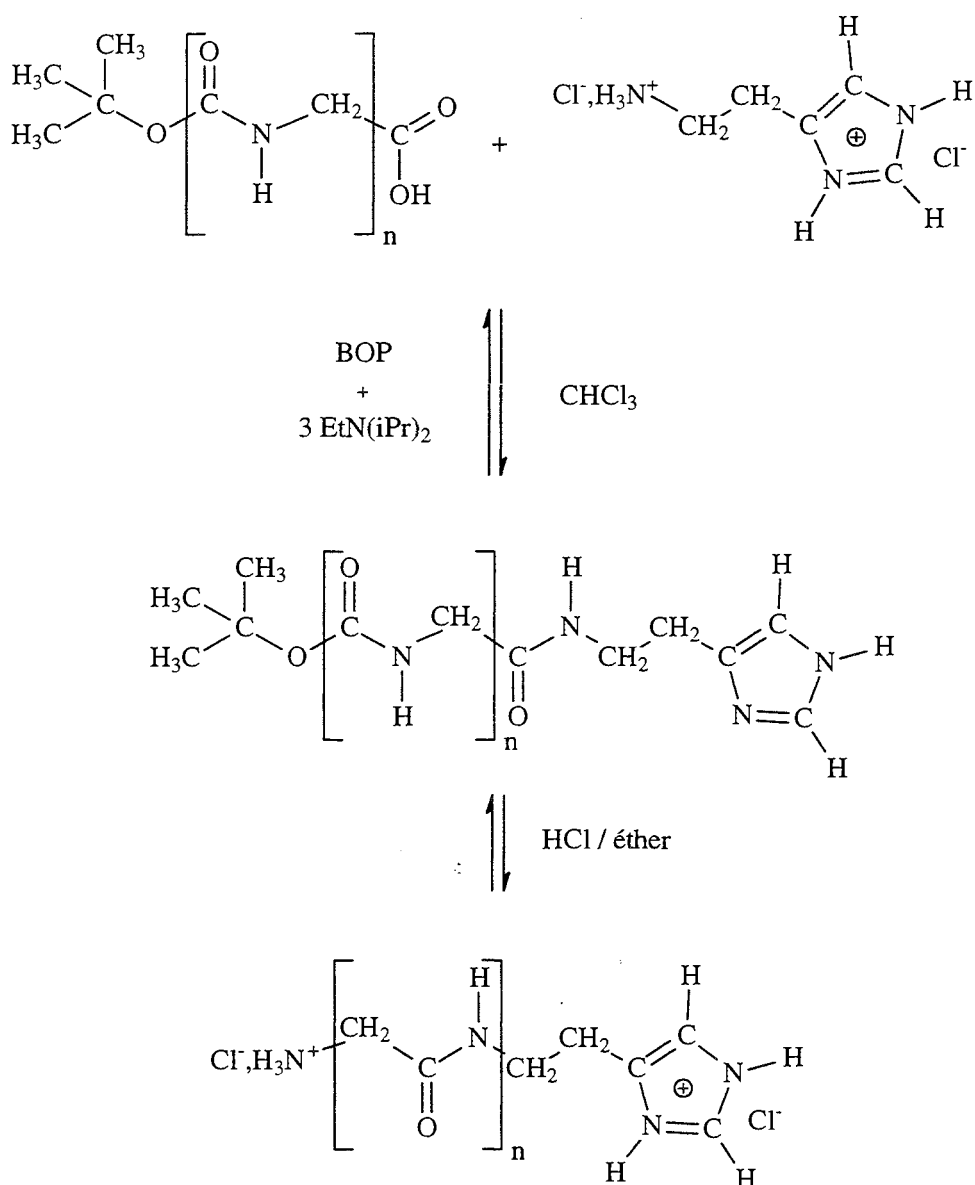
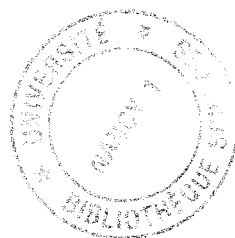


Schéma III-1 : Synthèse de la glycylhistamine (n = 1) et

de la glycylglycylhistamine (n = 2)



III.1.3 Études potentiométriques et RMN des ligands seuls

III.1.3.1 La carnosine et la glycylglycylhistamine

Dans le cadre de nos travaux, nous n'avons fait que des essais de complexation avec ces deux ligands. Nous ne les avons pas étudiés séparément pour en déterminer les constantes d'acidité, mais celles-ci ont été relevées dans la littérature, d'après Gajda⁽⁴⁸⁾. Elles sont reportées dans le Tableau III-1.

	Carnosine	Glycylglycylhistamine
pK_{COOH}	$2,66 \pm 0,01$	-
$pK_{N \text{ imidazole}}$	$6,77 \pm 0,01$	$6,81 \pm 0,01$
pK_{amine}	$9,38 \pm 0,01$	$7,85 \pm 0,01$

Tableau III-1 : Constantes d'acidité de la carnosine et de la glycylglycylhistamine, mesurées à 25°C et à une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ (NaClO₄)⁽⁴⁸⁾

Le pK_{COOH} décrit la déprotonation de la fonction acide carboxylique, le $pK_{N \text{ imidazole}}$ celle de l'azote du cycle imidazole et le pK_{amine} celle de l'ammonium terminal.

Les constantes de formation correspondant à ces constantes d'acidité sont indiquées dans le Tableau III-2.

	Carnosine	Glycylglycylhistamine
$\log \beta_{011}$	9,38	7,85
$\log \beta_{012}$	16,15	14,66
$\log \beta_{013}$	18,81	-

Tableau III-2 : Constantes de formation du ligand pour la glycylglycylhistamine et la carnosine d'après le Tableau III-1

À partir de ces constantes de formation, nous avons pu tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH correspondant à ces deux ligands (cf. Figure III-5 pour la carnosine et Figure III-6 pour la glycylglycylhistamine).

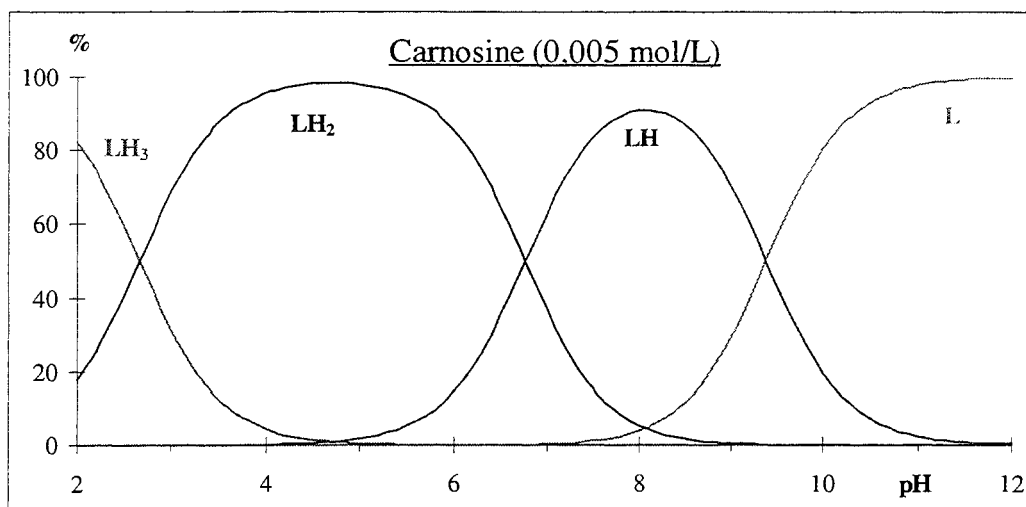


Figure III-5 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la carnosine à une concentration de $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

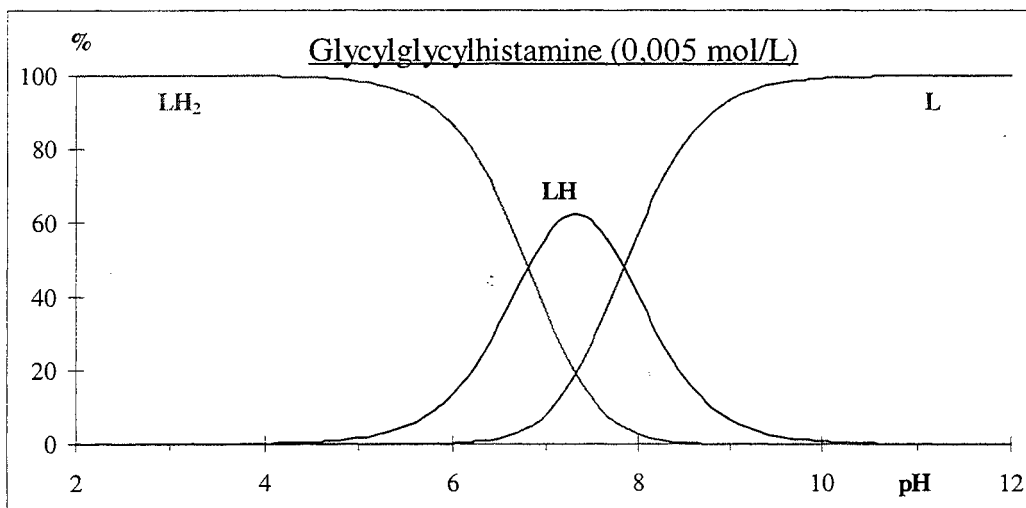
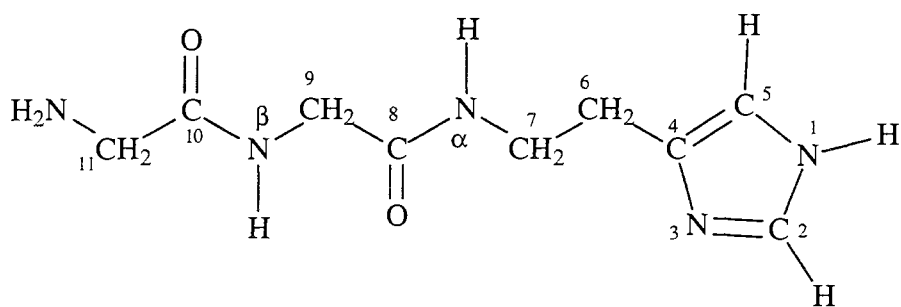


Figure III-6 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la glycylglycylhistamine à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Nous avons également fait des mesures RMN du ^1H avec la glycylglycylhistamine, les déplacements des pics du ligand seul figurent dans le Tableau III-3.



	Déplacements en ppm	Structure
$\text{C}^2\text{-H}$	8,47	singulet
$\text{N}^\beta\text{-H}$	8,44	pic large
$\text{N}^\alpha\text{-H}$	8,08	pic large (triplet)
$\text{C}^5\text{-H}$	7,14	singulet
$\text{C}^9\text{-H}_2$	3,82	doublet
$\text{C}^{11}\text{-H}_2$	3,77	singulet
$\text{C}^7\text{-H}_2$	3,40	quadruplet
$\text{C}^6\text{-H}_2$	2,83	triplet

Tableau III-3 : Déplacements chimiques par rapport au TMS et structures des pics de la glycylglycylhistamine en RMN ^1H , à 25°C et mesurés à 400 MHz

III.1.3.2 Glycylhistamine et glycylhistidine

Ces deux ligands ont été étudiés plus précisément que les précédents. Nous avons déterminé leurs constantes d'acidité par potentiométrie. Les deux ligands à une concentration de $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ont été dosés par la soude, à 25°C et à une force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaClO_4) (Tableau III-4).

	Glycylhistamine	Glycylhistidine
$\log \beta_{011}$	$8,101 \pm 0,004$	$8,144 \pm 0,006$
$\log \beta_{012}$	$14,902 \pm 0,005$	$14,888 \pm 0,008$
$\log \beta_{013}$	-	$17,45 \pm 0,01$

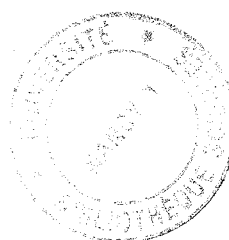
Tableau III-4 : Log β de la glycylhistamine et de la glycylhistidine, mesurés à 25°C et à force ionique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaClO_4)

Ces valeurs de constantes globales d'acidité correspondent aux constantes d'acidité données dans le Tableau III-5. Elles sont à comparer avec celles de la littérature mesurées dans les mêmes conditions.

	Glycylhistamine	Glycylhistidine
pK_{COOH}	-	2,56 (2,51)
$\text{pK}_{\text{N imidazole}}$	6,80 (6,78)	6,74 (6,77)
pK_{amine}	8,10 (8,04)	8,14 (8,22)

Tableau III-5 : Constantes d'acidité de la glycylhistamine et de la glycylhistidine avec, entre parenthèses, des valeurs de la littérature^(48, 54)

Les constantes de formation des espèces ont permis de tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour ces deux ligands (cf. Figure III-7 pour la glycylhistamine et Figure III-8 pour la glycylhistidine).



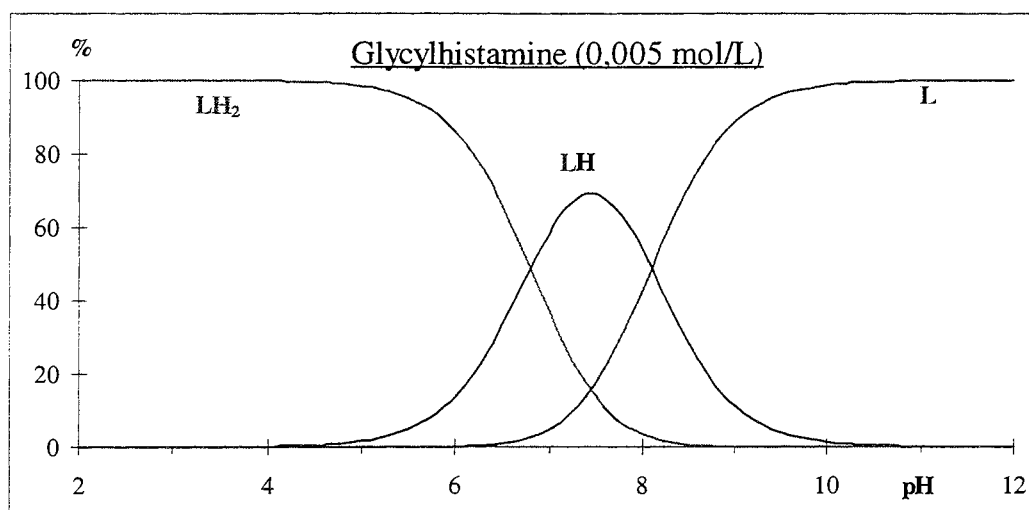


Figure III-7 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la glycylhistamine à une concentration de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

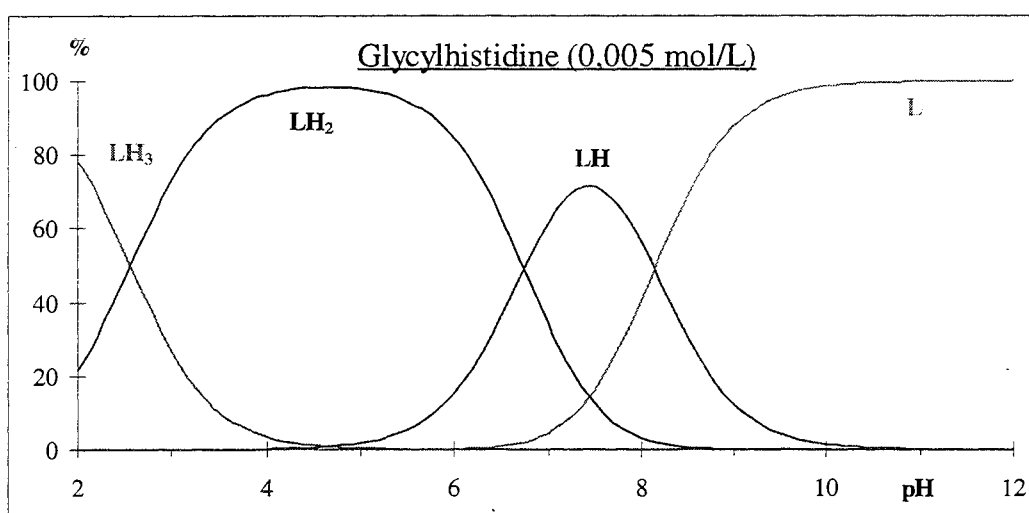


Figure III-8 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la glycylhistidine à une concentration de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

III.2 COMPLEXATION DES LANTHANIDES(III) PAR LES PSEUDOPEPTIDES (ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE)

III.2.1 Carnosine

Des travaux portant sur la complexation des cations lanthanides par la carnosine ont déjà été effectués^(55,56,57) ; la complexation du praséodyme a été étudiée par potentiométrie et par RMN.

Nous avons fait des mesures potentiométriques sur une solution de praséodyme et de carnosine en rapport 1:1 et à la concentration de $9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et sur une solution de carnosine à la même concentration. Les courbes potentiométriques dans le cas du ligand seul et dans le cas du ligand en présence de cation sont présentées sur la Figure III-9.

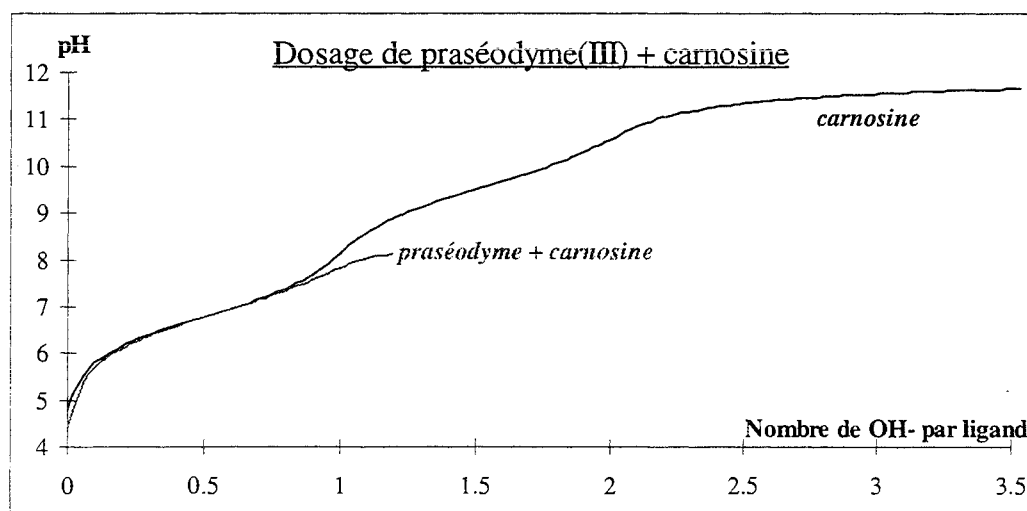


Figure III-9 : Dosage de la carnosine à la concentration de $9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sans et avec le praséodyme à la même concentration (en rapport cation sur ligand 1/1)

Sur la courbe de dosage du ligand seul, nous voyons de gauche à droite, le saut de pH correspondant au dosage de la fonction carboxylique (ce saut est tronqué sur la courbe ci-dessus). Le second saut (à pH ~ 8) correspond au dosage du proton du cycle imidazole et le troisième saut (à pH ~ 10,5) correspond au dosage de l'ammonium terminal.

Nous remarquons que la courbe du mélange cation - ligand s'écarte de la courbe du ligand seul au cours du second saut. Ceci correspond à une consommation supplémentaire de soude qui semble indiquer une complexation : la compétition entre le cation lanthanide(III) complexant et le proton entraîne la déprotonation des sites intervenant dans la complexation. La courbe a été tronquée à la suite de l'apparition d'un précipité dans la cellule ; sur la courbe,

ce précipité est caractérisé par un décrochement (diminution de pH), suivi d'une consommation de soude sans variation de pH (formation d'hydroxyde de praséodyme).

Nous avons déterminé à l'aide du programme PSEQUAD les complexes en solution et leur constante de formation (cf. Système III-1).



Système III-1 : Système de complexes pour le mélange praséodyme - carnosine

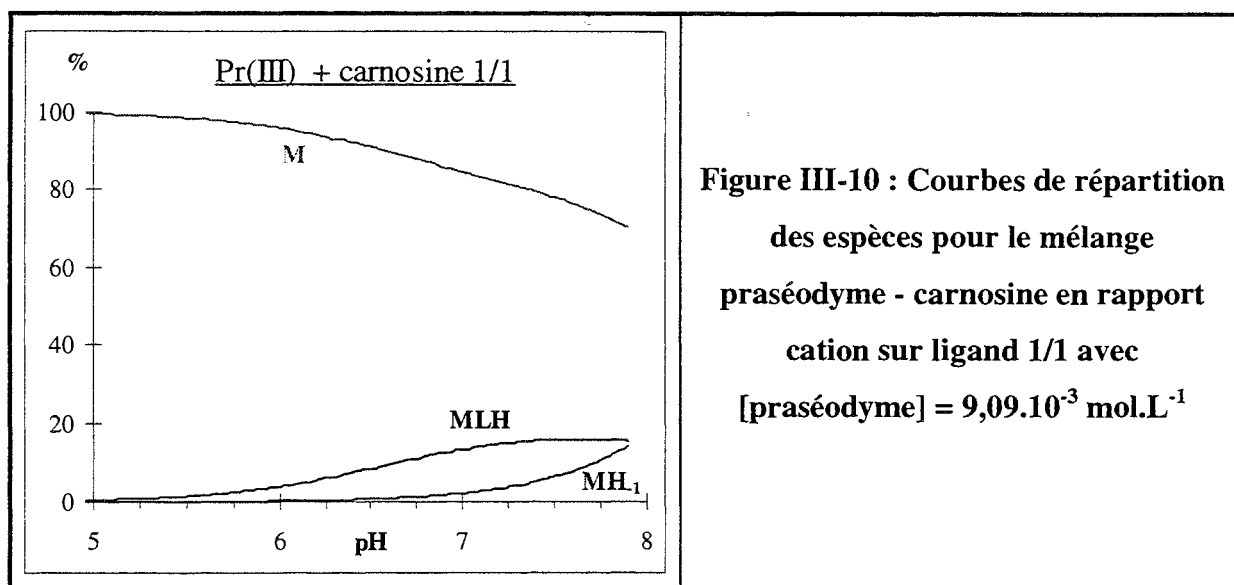
La constante de complexation correspondant à β_{111} est K_{MLH} défini par l'Équation III-1.

$$M + LH \rightleftharpoons MLH \quad K_{MLH} = \frac{[MLH]}{[M] \cdot [LH]} = \frac{\beta_{111}}{\beta_{011}} \quad \text{Équation III-1 :}$$

Définition et valeur de

$$\log K_{MLH} = 10,91 - 9,38 = 1,53 \quad K_{MLH}$$

À partir des constantes du Système III-1, nous pouvons tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH (cf. Figure III-10). On remarque sur ces courbes que la complexation n'est pas très forte, puisqu'on atteint à peine les 20% de praséodyme complexé par le ligand au maximum de la complexation (vers pH = 8,0). Par ailleurs, une partie du praséodyme s'hydrolyse également ce qui semble par la suite entraîner la précipitation de l'hydroxyde de praséodyme : $Pr(OH)_3$.



On remarque en comparant ces courbes de répartition des espèces en fonction du pH avec celles correspondant à la carnosine seule (cf. Figure III-5) que la carnosine ne commence à complexer le praséodyme que lorsqu'elle est sous forme de LH, c'est-à-dire qu'elle ne porte plus qu'un seul proton acide, celui du groupe ammonium. À de plus bas pH, le cycle imidazole est protoné, et donc chargé positivement, de même que l' amino terminal, ce qui peut exercer un effet de répulsion de charge vis-à-vis du praséodyme, chargés trois fois positivement. Cet effet de répulsion existe toujours par la suite (lors de l'apparition de MLH) puisque ce complexe est peu stable et n'apparaît que pour à peine 20% du métal total.

Les valeurs qui suivent dans le Système III-2 sont tirées des travaux de Mossoyan⁽⁵⁷⁾, qui a trouvé deux espèces pour le mélange praséodyme - carnosine : MLH et MLH₂. Nous n'avons pas constaté la formation de MLH₂. Nous pouvons tenter d'expliquer l'absence de formation de ce complexe par les conditions des expériences : Mossoyan a exécuté ses mesures en milieu chlorure (à force ionique constante de 2 mol.L⁻¹), or il est connu que les ions chlorure complexent les cations lanthanide(III)⁽⁵⁸⁾. La formation de tels complexes peut supprimer l'effet de répulsion entre les charges positives portées généralement par les sites azotés des ligands en milieu acide et celle du cation, puisque la charge globale sur le cation diminue. De notre côté, nous avons utilisé le perchlorate de sodium comme sel de fond et les sels de lanthanide(III) étaient des nitrates. Ces anions ne complexent pas les cations et ne peuvent agir ainsi sur la charge globale.

Malgré tout, la constante concernant le complexe MLH déterminée dans le Système III-2 est pratiquement identique à celle de nos travaux exprimée dans l'Équation III-1.



Système III-2 : Système de complexe pour le mélange praséodyme - carnosine déterminé par Mossoyan



III.2.2 Glycylglycylhistamine

III.2.2.1 Potentiométrie

Nous avons effectué des mesures potentiométriques avec des solutions de dysprosium et de glycylglycylhistamine en trois rapports ; elles sont indiquées dans le Tableau III-6.

	[dysprosium] en mol.L ⁻¹	[glycylglycylhistamine] en mol.L ⁻¹	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	8,33.10 ⁻³	2,22.10 ⁻²	1/2,66	7,07
2	1,11.10 ⁻²	1,19.10 ⁻²	1/1,07	7,06
3	1,66.10 ⁻²	2,22.10 ⁻²	1/1,33	6,96

Tableau III-6 : Description des mesures effectuées avec la glycylglycylhistamine et le dysprosium

La courbe correspondant au dosage 2 est superposée à la courbe correspondant au ligand seul dans la Figure III-11.

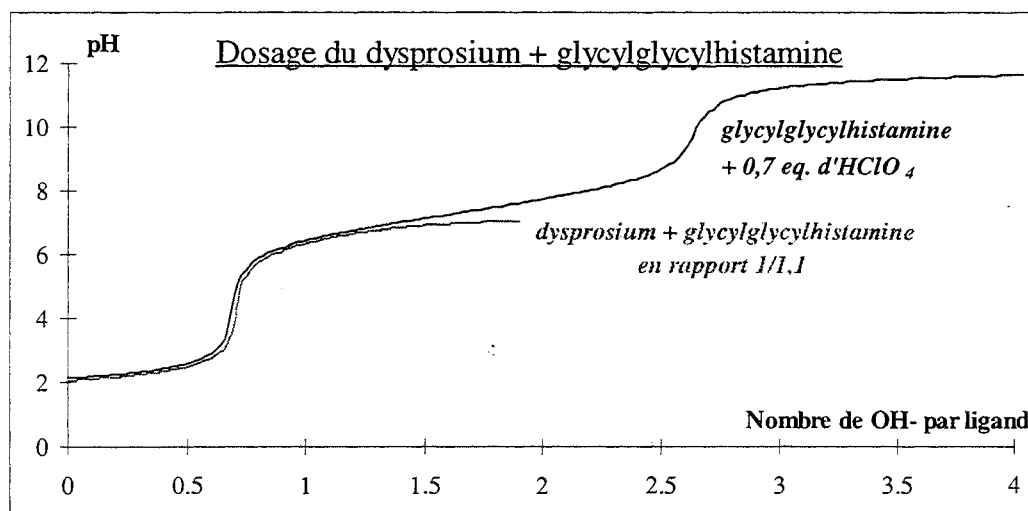


Figure III-11 : Dosage de la glycylglycylhistamine sans et avec dysprosium en rapport cation sur ligand 1/1

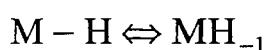
Sur la courbe de dosage du ligand seul, on remarque deux sauts ; le premier à gauche correspond au dosage de l'acide fort en excès dans la solution. Le second à droite correspond au dosage des deux fonctions acide de la glycylglycylhistamine (imidazole et ammonium terminal).

Si on compare les courbes ligand seul et cation - ligand, on voit qu'elles se séparent vers $\text{pH} = 6,5$. La différence de consommation de OH^- implique donc l'existence d'une complexation. Cependant, la courbe est tronquée dès $\text{pH} = 7,06$ pour cause de précipitation. De la même manière que pour le dosage du mélange praséodyme - carnosine, l'apparition du précipité se caractérise par une diminution du pH lorsque l'on ajoute de la soude, puis par un palier qui correspond à la consommation de OH^- pour former l'hydroxyde de dysprosium $\text{Dy}(\text{OH})_3$.

Le programme PSEQUAD a permis de déterminer le Système III-3.



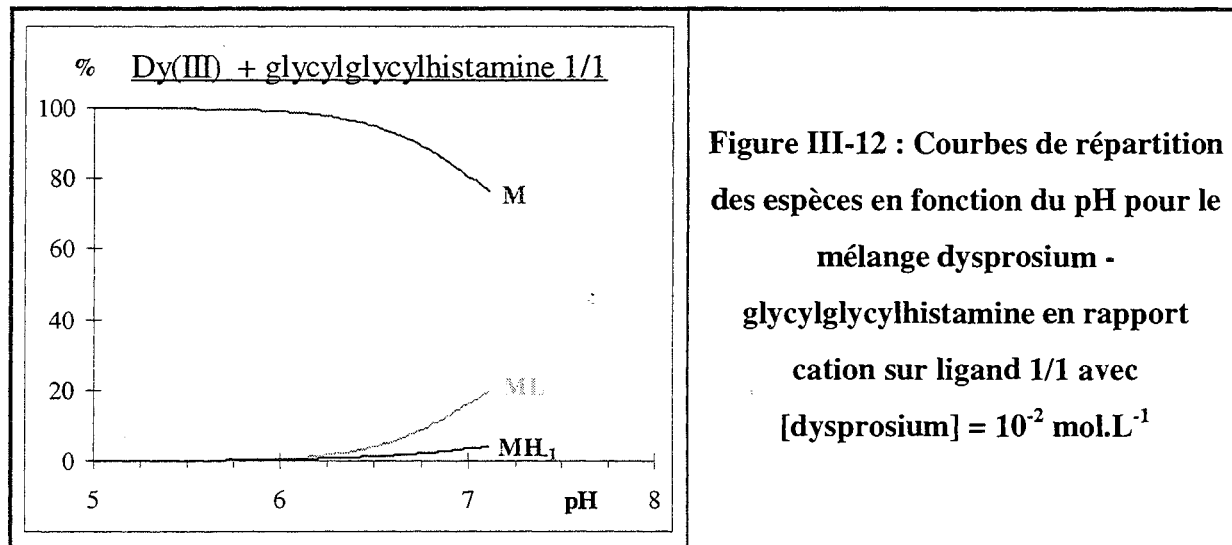
$$\log \beta_{110} = 2,179 \pm 0,009$$



$$\log \beta_{10-1} = -8,37 \quad \text{fixé}$$

Système III-3 : Système de complexes pour le mélange dysprosium - glycylglycylhistamine

Partant de ce système, nous pouvons tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH (cf. Figure III-12).



De la même manière que pour le mélange praséodyme - carnosine, on peut dire que la complexation du dysprosium par la glycylglycylhistamine n'est pas très importante (environ 20% de dysprosium complexé au maximum de la complexation, à $\text{pH} = 7,05$) vu qu'elle est interrompue par une précipitation, sans doute celle de l'hydroxyde de dysprosium : $\text{Dy}(\text{OH})_3$. Cet hydroxyde insoluble est d'ailleurs annoncé par l'apparition de $\text{Dy}(\text{OH})^{2+}$, hydroxyde soluble.

Si on compare les courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la glycylglycylhistamine seule (cf. Figure III-6) à celles du mélange glycylglycylhistamine - dysprosium, on remarque que le complexe ML apparaît lorsque le ligand libre se trouve sous la forme LH ; c'est-à-dire qu'il a perdu un de ses protons acides, il se trouve donc être une fois chargé positivement. L'excès de charges positives lorsque le ligand est sous la forme LH₂ semble donc empêcher la complexation et la retarde jusqu'à ce que le ligand ne soit plus qu'une fois chargé positivement. De plus cette complexation ne semble même pas être assez forte pour entrer en compétition avec l'hydrolyse du cation.

III.2.2.2 Mesures de RMN

Nous avons effectué des mesures RMN ¹H sur un mélange praséodyme - glycylglycylhistamine en rapport cation sur ligand proche de 1/1. Nous avons placé dans le Tableau III-7 l'évolution des déplacements chimiques en fonction des pH de mesures de différents spectres.

	Ligand seul	pH = 3,2	pH = 6,2	pH = 6,7	pH = 7,04
C ² -H	8,47	8,47	8,32	8,17	8,06
N ^β -H	8,44	8,43	-	-	-
N ^α -H	8,08	8,08	8,06	8,03	-
C ⁵ -H	7,14	7,15	7,09	7,04	6,99
C ⁹ -H ₂	3,82	3,83	} 3,80	3,95	4,18
C ¹¹ -H ₂	3,77	3,78		3,85	3,93
C ⁷ -H ₂	3,40	3,41	3,39	3,40	3,39
C ⁶ -H ₂	2,83	2,82	2,77	2,77	2,78

Tableau III-7 : Déplacements chimiques en ppm des pics RMN ¹H du mélange dysprosium - glycylglycylhistamine, [glycylglycylhistamine] = 4,4.10⁻² mol.L⁻¹ et [dysprosium] = 5,0.10⁻² mol.L⁻¹, rapport cation sur ligand 1/1,14

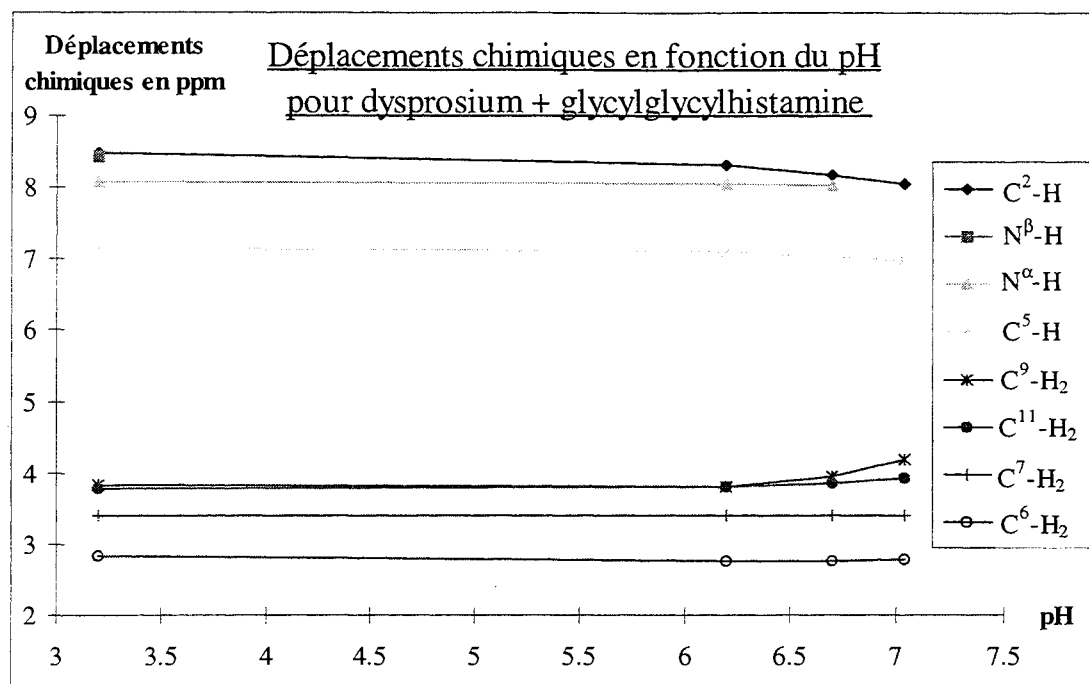


Figure III-13 : Déplacements chimiques du mélange dysprosium - glycylglycylhistamine en fonction du pH, exprimés en ppm

Tout d'abord, on peut dire que les déplacements chimiques des pics du spectre à pH = 3,2 sont identiques à ceux du ligand seul. Ceci signifie qu'aucune complexation n'intervient à ce pH (le cation paramagnétique n'a aucune influence sur le ligand), ce qui se vérifie sur les courbes de répartition des espèces en fonction du pH (Figure III-12) où on constate que la complexation débute à pH ~ 6,1.

Puis à partir de pH = 6,2, on constate le déplacement de certains pics en fonction de l'augmentation du pH dans la solution, ainsi que la disparition des pics des protons des azotes des fonctions amide. Ces derniers deviennent labiles avec l'augmentation du pH, et disparaissent donc du spectre RMN ¹H.

Les pics les plus touchés sont ceux qui correspondent à C⁹-H₂ et de C²-H, ce qui indique certainement la proximité de sites de complexation, de même pour C¹¹-H₂ et C⁵-H, qui sont légèrement moins touchés. Par contre, les protons portés par les deux carbones voisins : C⁷-H₂ et C⁶-H₂ sont très peu touchés et semblent donc être éloignés des sites de complexation.

En conclusion, on peut dire que la complexation intervient certainement au niveau du cycle imidazole (les deux protons sont très touchés) et sur des fonctions proches des protons des deux glycines : certainement par les carbonyles. La complexation apparaît sans doute suite à l'ancrage du cation lanthanide(III) par l'azote N³ du cycle imidazole puis ensuite se poursuit

par les carbonyles. Toutefois, l'affinité du cation lanthanide(III) pour l'ion OH^- étant supérieure, le complexe $\text{Dy}(\text{OH})_3$ précipite et empêche toute complexation par le ligand.

III.2.3 Glycylhistamine

Nous avons effectué de nombreux dosages de mélange praséodyme - glycylhistamine parmi lesquels ceux qui sont cités dans le Tableau III-8.

	[praséodyme] en mol.L^{-1}	[glycylhistamine] en mol.L^{-1}	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-3}$	1/0,98	7,9
2	$4,80 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	1/2,45	8,0
3	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	1/4,08	8,1

Tableau III-8 : Description des mesures effectuées avec la glycylhistamine et le praséodyme

Les courbes correspondant au dosage de la glycylhistamine seule et du mélange praséodyme - glycylhistamine sont dans la Figure III-14.

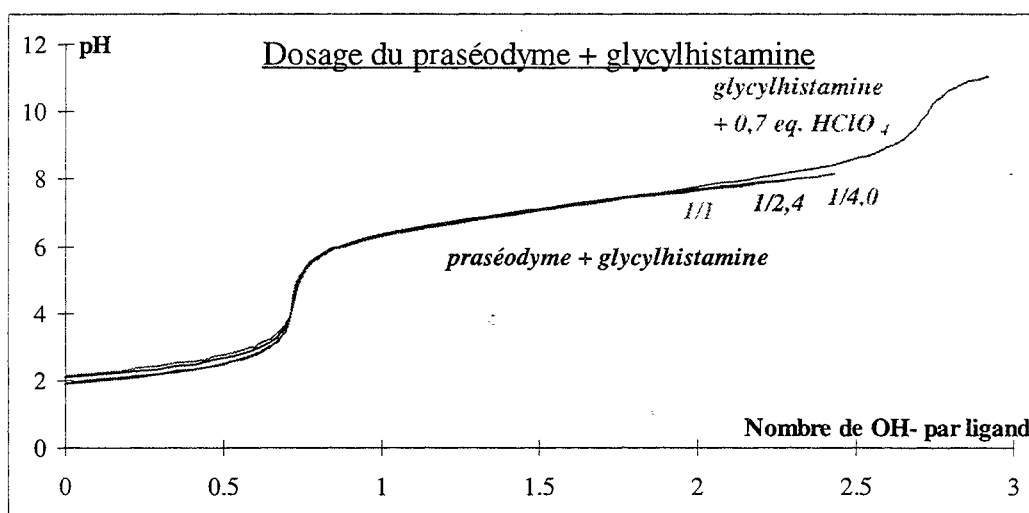
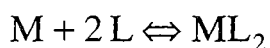


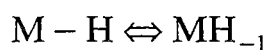
Figure III-14 : Courbes de dosage de la glycylhistamine seule et du mélange praséodyme - glycylhistamine en rapport cation sur ligand 1/1, 1/2,4 et 1/4

La courbe de dosage de la glycylhistamine ressemble fortement à celle de la glycylglycylhistamine car ces deux ligands se comportent de la même manière dans l'eau : ils ont deux acidités avec des constantes très proches. Ainsi, le premier saut de pH à gauche correspond au dosage de l'acide fort en excès et le second saut à droite correspond au dosage des deux fonctions acide de la glycylhistamine (imidazole et ammonium terminal).

Les courbes du mélange praséodyme - glycylhistamine se séparent de la courbe de ligand seul vers pH = 7,5, puis vers pH = 8, apparaît un précipité. Les courbes ont été tronquées sur le graphe ci-dessus. Le Système III-4 a été déterminé à l'aide de PSEQUAD.



$$\log \beta_{120} = 4,60 \pm 0,02$$



$$\log \beta_{10-1} = -8,82 \quad \text{fixé}$$

Système III-4 : Système de complexe pour le mélange praséodyme - glycylhistamine

Partant de ces valeurs, nous pouvons tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH du système praséodyme - glycylhistamine pour différents rapports (cf. Figure III-15 pour le rapport 1/1 et Figure III-16 pour le rapport 1/10)

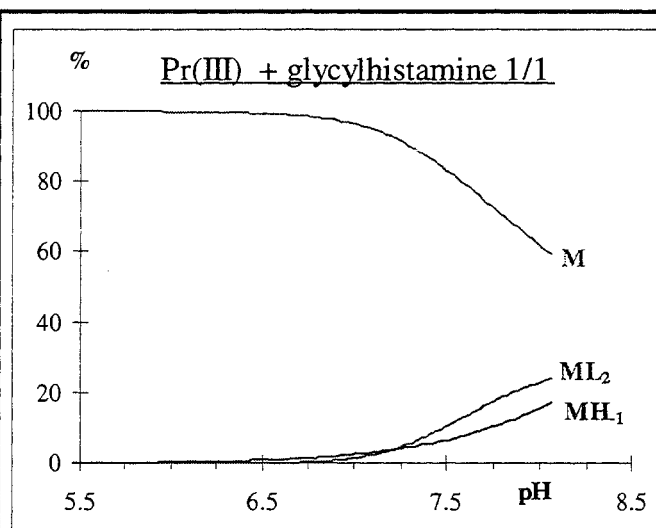


Figure III-15 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme - glycylhistamine en rapport cation sur ligand 1/1 pour $[\text{praséodyme}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

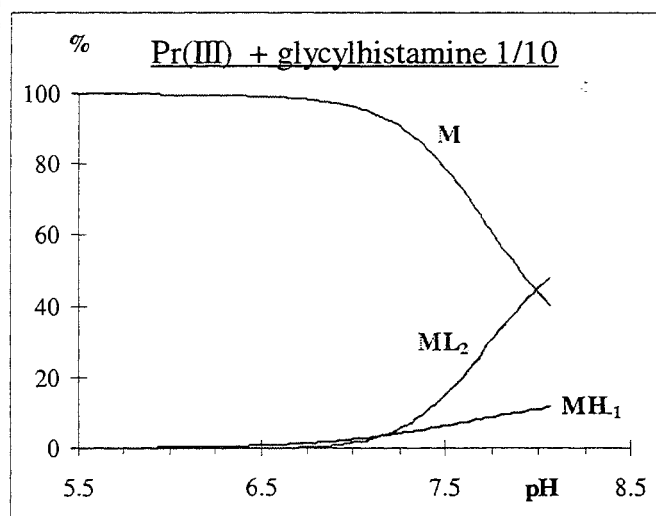


Figure III-16 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme - glycylhistamine en rapport cation sur ligand 1/10 pour $[\text{praséodyme}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Nous constatons immédiatement que, pour le rapport 1/10, la glycylhistamine complexe assez bien le praséodyme, puisque nous atteignons ~40% de complexation (et ~15% en rapport 1/1). Malgré tout, le complexe formé (ML_2) et l'hydroxyde de praséodyme apparaissent simultanément, ce qui semble jouer en faveur de la précipitation de $Pr(OH)_3$: le complexe formé entre le praséodyme et la glycylhistamine ne semble pas assez fort pour contrer la précipitation.

La comparaison des courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le ligand seul avec celles du mélange ci-dessus amène à remarquer que la complexation a lieu lorsque le ligand se trouve sous la forme LH, c'est-à-dire une fois déprotoné, et dès que L commence à faire son apparition. Dans ce cas, comme avec la glycylglycylhistamine ou la carnosine, les répulsions entre les charges positives empêchent certainement la formation d'un complexe à des pH plus faibles.

III.2.4 Glycylhistidine

Certains des dosages effectués avec le mélange praséodyme - glycylhistidine sont décrits dans le Tableau III-9.

	[praséodyme] en mol.L ⁻¹	[glycylhistidine] en mol.L ⁻¹	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$3,79 \cdot 10^{-3}$	1/0,45	8,0
2	$4,80 \cdot 10^{-3}$	$5,41 \cdot 10^{-3}$	1/1,12	8,1
3	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$6,32 \cdot 10^{-3}$	1/2,25	8,25
4	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$6,89 \cdot 10^{-3}$	1/4,51	8,4

Tableau III-9 : Description des mesures effectuées avec la glycylhistidine et le praséodyme

La Figure III-17 représente le dosage de mélanges du praséodyme avec la glycylhistidine.

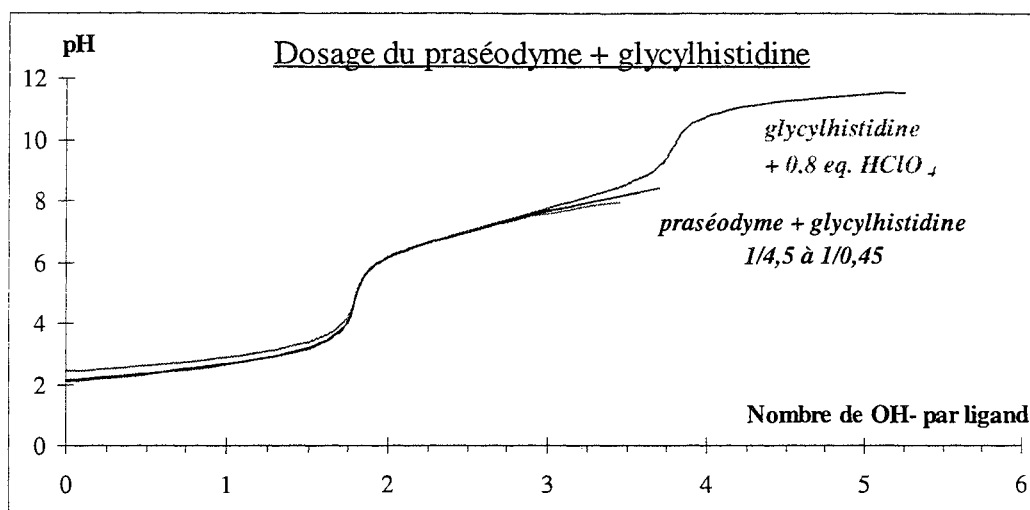


Figure III-17 : Courbes de dosage de la glycylhistidine et de mélanges praséodyme - glycylhistidine en différents rapports.

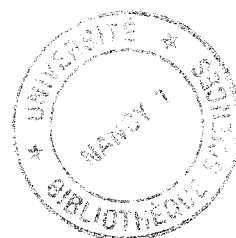
La glycylhistidine contient trois fonctions acide, celles-ci sont dosées séparément. La plus forte (la fonction carboxylique) est dosée dans le premier saut à gauche en même temps que l'acide fort en excès, et les deux autres fonctions acide (imidazole et amine terminale) sont dosées dans le second saut.

Les courbes de dosage du mélange praséodyme - glycylhistidine se séparent de la courbe du ligand seul un peu après $\text{pH} = 7$; c'est le début de la complexation. Un précipité apparaît ensuite à partir de $\text{pH} = 8$ à $8,40$ (valeur augmentant avec le rapport cation sur ligand). Nous avons déterminé le Système III-5 à l'aide de PSEQUAD.



Système III-5 : Système de complexes pour le mélange praséodyme - glycylhistidine

Nous avons tracé les courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour ce système de complexes (cf. Figure III-18 pour le rapport 1/1 et Figure III-19 pour le rapport 1/10).



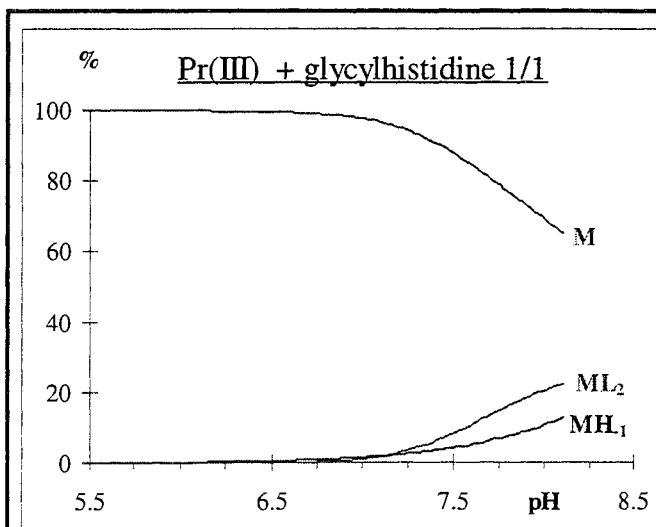


Figure III-18 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme - glycylhistidine en rapport cation sur ligand 1/1 pour [praséodyme] = 10^{-2} mol.L⁻¹

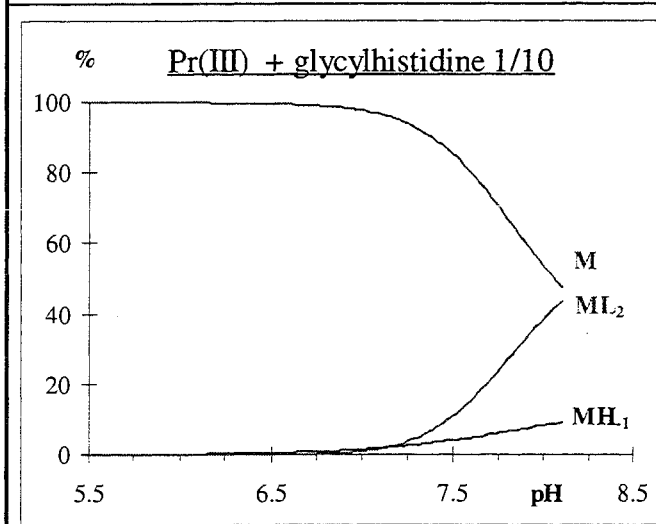


Figure III-19 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme - glycylhistidine en rapport cation sur ligand 1/10 pour [praséodyme] = 10^{-3} mol.L⁻¹

Tout comme avec la glycylhistamine, nous constatons que la glycylhistidine complexe assez bien le praséodyme en rapport 1/10 puisque nous avons près de 45 % de cation qui intervient dans le complexe ML₂, contre un peu plus de 20 % dans le rapport 1/1. Malgré tout, la complexation ne débute qu'à partir de pH ~ 7,0 et l'apparition d'un précipité vers pH 8 - 8,40 met fin à toute complexation. Le complexe formé n'est pas assez stable pour empêcher la formation de l'hydroxyde de praséodyme.

À pH = 7,0, quand le complexe commence à apparaître, le ligand se trouve sous la forme LH, et L commence à se former. Comme pour les autres pseudo-peptides, les répulsions entre les charges positives du ligand et du praséodyme sont opposées à la formation de complexes avant ce pH et en plus, elles ne facilitent pas la complexation puisque celle-ci est détruite par l'apparition des hydroxydes.

III.2.5 Conclusion

De façon générale, les complexes obtenus lors de l'étude de ses systèmes lanthanides(III) - pseudopeptides sont peu stables puisqu'en compétition avec l'hydrolyse des cations. La plupart du temps, les complexes apparaissent à des pH élevés et le pourcentage de cation complexé ne dépasse pas les 20% en rapport 1/1 et atteint à peine les 50% pour certains ligand en rapport 1/10. L'apparition tardive des complexes s'explique par les répulsions de charges entre le cation lanthanide(III) et le ligand (ammonium terminal et cycle imidazole) : les complexes n'apparaissent qu'après la déprotonation du cycle imidazole.

Les études avec ces ligands azotés n'ont pas répondu à notre attente, tant au point de vue de la complexation, que pour la sélectivité. Nous avons donc envisagé l'étude de composés oxygénés, sites plus durs dans la théorie HSAB.

IV COMPLEXATION DES
LANTHANIDES(III) PAR L'ACIDE
GLUCONIQUE

IV.1 INTRODUCTION : L'ACIDE GLUCONIQUE

La découverte de l'acide gluconique (Figure IV-1) date de 1880 : Boutroux est le premier à l'avoir isolé au cours d'une étude de la fermentation du glucose ^(59, 60, 61, 62). Par la suite, Nef ⁽⁶³⁾ a étudié la préparation de l'acide gluconique et de ses lactones ; il fut le premier à rapporter certaines propriétés physiques de ce sucre. L'existence de deux lactones différentes (Figure IV-2 et Figure IV-3) s'est confirmée, c'est pourquoi les propriétés physiques de l'acide gluconique en solution sont difficiles à mesurer puisque l'acide est en permanence en équilibre avec ces deux lactones. Rappelons ici la structure de ces composés :

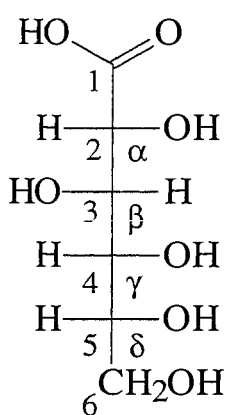


Figure IV-1 : Acide gluconique

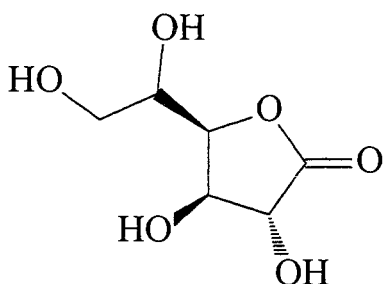


Figure IV-2 : γ -lactone

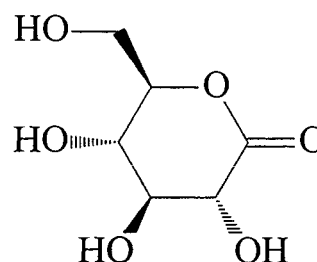
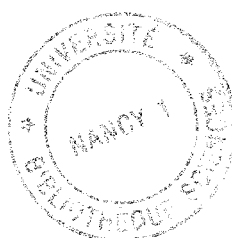


Figure IV-3 : δ -lactone

L'acide gluconique est représentée dans la Figure IV-1 dans la projection de Fischer, qui permet de connaître la configuration de chacun des carbones asymétriques. Par convention, les atomes placés latéralement au squelette carboné se situent en avant du plan de la feuille. L'acide gluconique utilisé pour ces travaux est pur énantiomériquement : il correspond à la configuration dessinée dans la Figure IV-1, dont le nom complet est acide D(+)-gluconique. Il dérive d'ailleurs du D(+)-glucose par oxydation de la fonction aldéhyde de ce dernier en acide carboxylique. Dorénavant, nous parlerons d'acide gluconique, de gluconate... pour parler de cet acide et de ses sels.

Les deux lactones se forment par une réaction d'estérification intramoléculaire ou lactonisation (Schéma IV-1).



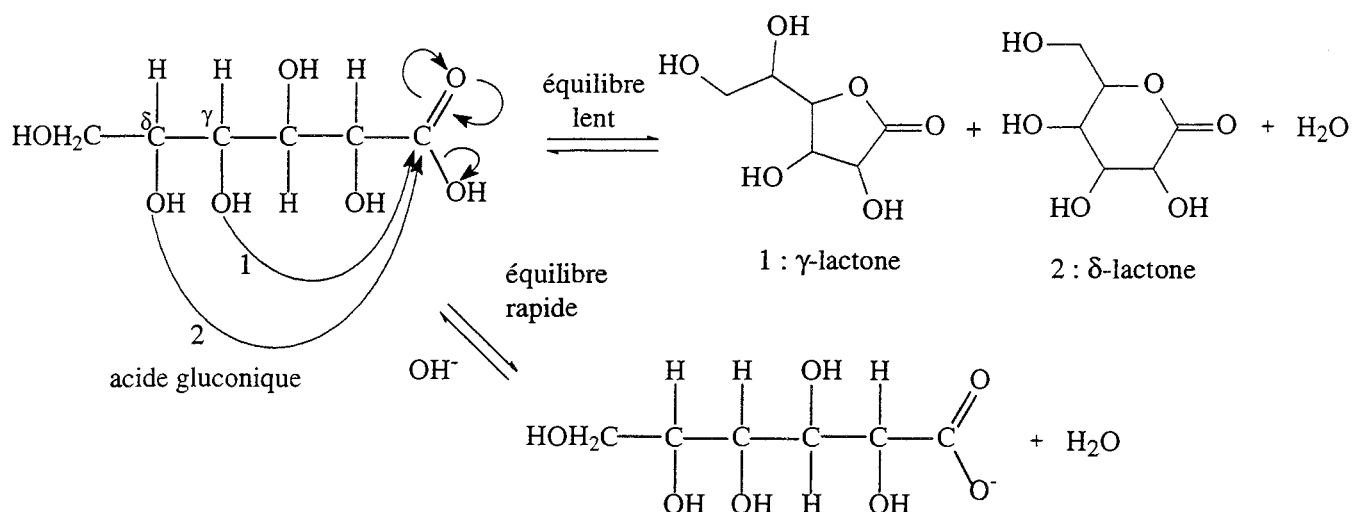


Schéma IV-1 : Équilibres acide gluconique - lactone et acide gluconique - gluconate

La lactonisation se produit en milieu acide uniquement. Pour des pH supérieurs au pK_a de l'acide gluconique, l'équilibre est totalement déplacé vers le gluconate.

Sawyer⁽⁶¹⁾ rapporte une grande partie des études qui ont été effectuées sur l'acide gluconique jusqu'en 1964, en particulier les points de fusion des composés (cf. Tableau IV-2) et leur pouvoir rotatoire spécifique à 20°C (cf. Tableau IV-1), puisque, de part ses carbones asymétriques, l'acide gluconique a la propriété de dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée.

$[\alpha]^{20}_D \text{ en } ^\circ$	Nef ⁽⁶³⁾	Hedenburg ⁽⁶⁴⁾	Isbell et coll. ⁽⁶⁵⁾	Sawyer et coll. ^{(66) (a)}	Rehorst ^{(67) (b)}	Fluka ⁽⁶⁸⁾
Acide gluconique	-1,7	+2,19	-6,9	+5,40	-6,7	+10 ± 1
Gluconate de sodium				+12,0		+12,0 ± 0,5
γ -lactone	+67,8	+67,52	+68,0			
δ -lactone	+61,7	+63,40	+66,2	+66,0		+65 ± 1

Tableau IV-1 : Pouvoir rotatoire spécifique de l'acide gluconique, de ses sels et lactones à 20°C^(a) mesures effectuées à 25°C ; ^(b) mesure effectuée sur des cristaux d'acide gluconique

	Acide gluconique	γ -lactone	δ -lactone
Points de fusion	Existe uniquement en solution (sirop épais)	134-136°C	152°C

Tableau IV-2 : Points de fusion de l'acide gluconique et de ses lactones

Matheson⁽⁶⁹⁾ a établi par polarographie que la δ -lactone s'hydrolyse plus rapidement que la γ -lactone. Sawyer⁽⁶⁶⁾ a calculé k , la constante de vitesse de l'hydrolyse de la δ -lactone ; celle-ci est indépendante du pH de pH = 3 à pH = 5 et suit une loi décrite par l'Équation IV-1.

$$\frac{-d[L]}{dt} = k[L] \quad \text{Équation IV-1}$$

La constante k a été déterminée par polarimétrie : $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et par coulométrie : $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Pocker et Green⁽⁷⁰⁾ ont étudié l'hydrolyse de la δ -lactone en présence de catalyseurs acide ou basique. À 25°C et pour une force ionique de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, ils ont obtenu les constantes de vitesse indiquées dans le Tableau IV-3 par des mesures de polarimétrie et de spectrophotométrie.

Catalyseur	k_c en $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
H_3O^+	$2,9 \cdot 10^{-2}$
H_2O	$4,3 \cdot 10^{-5} / 55,5$
OH^-	$1,9 \cdot 10^3$

Tableau IV-3 : Constantes de vitesse d'hydrolyse de la δ -lactone suivant le catalyseur

On constate qu'en milieu basique, l'hydrolyse s'opère 10^5 fois plus vite qu'en milieu acide dans des conditions expérimentales identiques.

L'acide gluconique est actuellement préparé par oxydation enzymatique puis microbienne de l'amidon du maïs ou du blé. Le pouvoir complexant de l'acide gluconique et plus particulièrement du gluconate est réputé très élevé : d'une part par la fonction carboxylique et d'autre part, par le fait que les fonctions alcool peuvent se déprotoner en milieu basique pour donner des alcoolates au fort pouvoir complexant. Il est actuellement utilisé dans des applications aussi diverses que le transport d'ions métalliques, en particulier le zinc(II), et en tant que complexant ou acidulant⁽⁶²⁾. En plus d'être obtenu aisément par oxydation, l'acide gluconique n'est pas toxique et est parfaitement biodégradable⁽⁶²⁾.

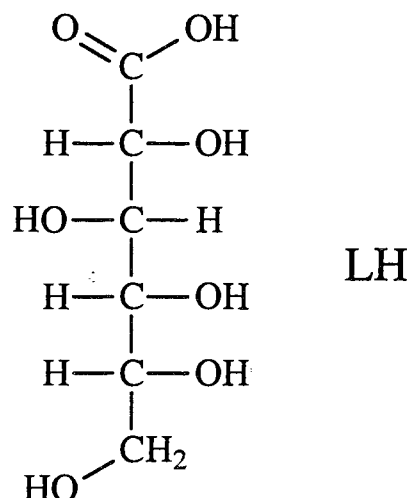
IV.2 ÉTUDE DE L'ACIDE GLUCONIQUE SEUL

IV.2.1 Introduction

L'acide gluconique possède une seule fonction acide "*naturellement*" déprotonable dans l'eau et la gamme de pH où nous travaillons ; il sera donc dénommé LH. Le mot *naturellement* signifie que sans l'ajout d'un cation ou de toute autre espèce susceptible d'être complexée par l'acide gluconique, seule la fonction acide carboxylique sera déprotonée.

Cependant, une étude sur le comportement de l'acide gluconique en milieu très basique a été effectuée par Coccioli et coll.⁽⁷¹⁾ ; ils ont déterminé les constantes d'acidité de deux fonctions hydroxyle de l'acide gluconique : $pK_{a1} = 13,66 \pm 0,08$ et $pK_{a2} = 14,02 \pm 0,10$. Ces deux pK_a ont été mesurés par potentiométrie à l'aide d'une électrode à hydrogène, à 25°C et à force ionique constante de 1 mol.L⁻¹ (NaClO₄). Mais, dans nos conditions de manipulation, les pK_a de ces hydroxyles sont bien trop élevés pour qu'on observe une déprotonation sans l'intervention d'un complexe.

L'acide gluconique se présente sous la forme suivante :



Il est dessiné ici dans la représentation de Fischer qui indique la configuration des carbones porteurs des fonctions alcool.

La première étude que nous avons faite sur l'acide gluconique a été une étude potentiométrique.

IV.2.2 Étude potentiométrique

La difficulté de cette étude est l'équilibre qui existe entre l'acide gluconique et les deux lactones : γ -lactone et δ -lactone. Pour remédier à ce problème, tout d'abord, **nous conservons l'acide gluconique sous la forme de gluconate de potassium ou de sodium**, sachant que la lactonisation ne se produit qu'en milieu acide. Puis pour les titrages, la solution de gluconate n'est acidifiée par HClO_4 qu'au dernier moment, dans la cellule de dosage, juste avant de mettre l'expérience en marche. Cependant, les différents points de mesure se faisant avec un temps de stabilisation de 30 s à 1 min., le temps de la neutralisation totale de l'acide peut durer d'une demi-heure à trois-quarts d'heure. Pendant ce temps, l'équilibre acide gluconique - lactone s'effectue et le dosage s'en trouve affecté. Ce problème se remarque de façon évidente lorsque l'on observe la courbe de titrage : deux sauts de pH se produisent au lieu d'un seul (Figure IV-4). D'autre part, l'interprétation rend des résultats peu satisfaisants (paramètre d'ajustement trop élevé ...). La solution a donc été de déterminer la **vitesse de dosage la plus appropriée** pour doser l'acide gluconique en évitant au maximum la formation des lactones, mais aussi en laissant un temps suffisamment long pour atteindre un équilibre satisfaisant entre les différents réactifs dans la solution.

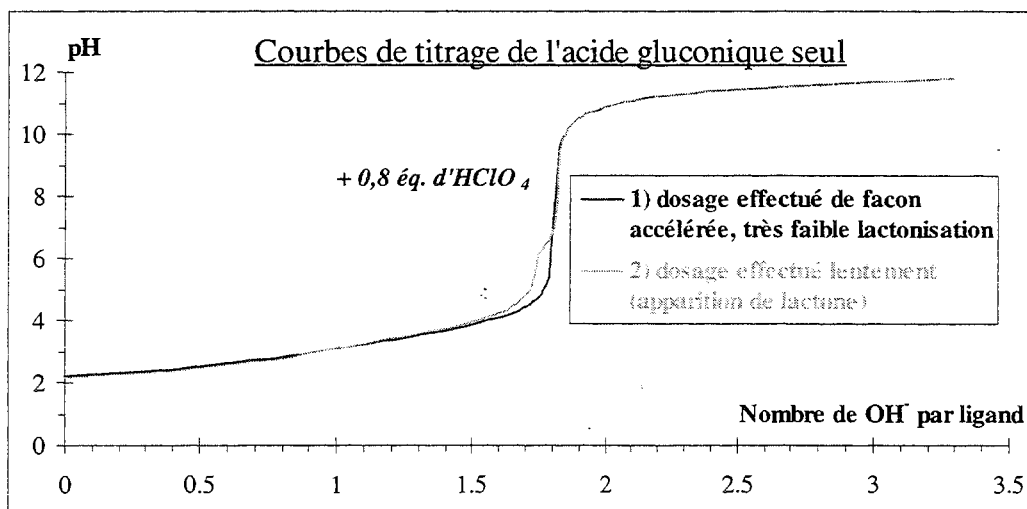
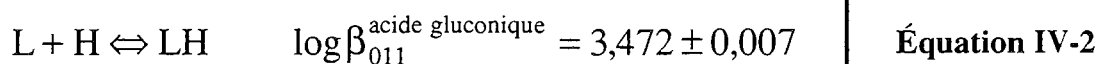


Figure IV-4 : Courbes de titrage de l'acide gluconique seul ($C = 8,407 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), avec et sans apparition de lactone

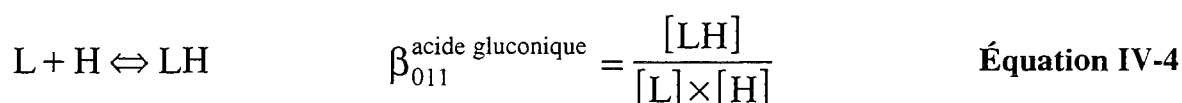
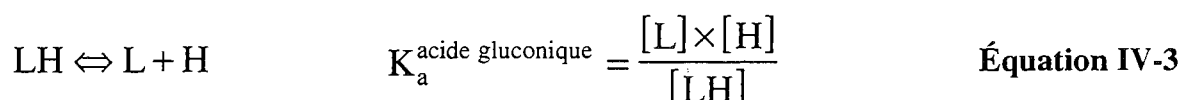
La courbe de dosage de l'acide gluconique seul (courbe 1, Figure IV-4) ne contient qu'un saut "principal" qui correspond au dosage simultané de l'acide gluconique et de l'acide fort (HClO_4) en excès introduit dans la solution pour démarrer vers $\text{pH} = 2$.

Le second saut (courbe 2, Figure IV-4) est dû aux lactones (γ -lactone ou δ -lactone, qui sont en équilibre), et pourtant aucune des lactones ne contient de fonction acide dosable. Comme il est dit dans l'introduction, Sawyer et coll.⁽⁶⁶⁾ ont montré d'une part que l'hydrolyse de la δ -lactone est indépendante du pH entre pH = 3 et pH = 5, et d'autre part, Pocker et coll.⁽⁷⁰⁾ ont montré que l'hydrolyse se passait 10^5 fois plus vite en milieu basique qu'en milieu acide. D'après la Figure IV-4, on peut dire que la lactone existe en solution jusqu'à environ pH = 6, et qu'elle n'est pas dosée puisque la fonction acide de l'acide gluconique est impliquée dans le cycle de la lactone. Puis, à partir d'un certain pH, l'hydrolyse se produit très rapidement : se forme alors l'acide carboxylique qui est immédiatement dosé d'où le second saut. On peut remarquer qu'ensuite, les deux courbes de titrage sont superposées, ce qui prouve bien qu'à pH basique, le dosage se passe de la même manière quelles que soient les conditions initiales.

Nous avons donc effectué plusieurs titrages de l'acide gluconique seul dans les conditions optimales pour éviter la formations des lactones. Ensuite, nous avons déterminé sa constante de formation comme le montre l'Équation IV-2.



Cette constante de formation correspond à la constante d'acidité de l'acide gluconique comme décrit ci-dessous :



$$\beta_{011}^{\text{acide gluconique}} = \frac{1}{K_a^{\text{acide gluconique}}} \quad \log \beta_{011}^{\text{acide gluconique}} = pK_a^{\text{acide gluconique}}$$

Ainsi, d'après l'Équation IV-3 et l'Équation IV-4, on peut dire que :

$$pK_a^{\text{acide gluconique}} = 3,472$$

D'autres déterminations de la constante d'acidité de l'acide gluconique ont été faites, elles sont répertoriées dans le Tableau IV-4. La première valeur a été obtenue en 1929 par May⁽⁷²⁾. Ces différentes valeurs trouvées dans la littérature sont pour certaines très proches de celle que nous avons obtenue, mais d'autres sont plus éloignées : la raison peut provenir des différentes techniques utilisées et peut-être des conditions de manipulation (température, force ionique, lactones,...)

Auteur	pK _a	Température (en °C)	Force ionique	Conditions
May et coll. ⁽⁷²⁾	3,78			
Cannan et coll. ⁽⁷³⁾	3,56		0,2 mol.L ⁻¹ (KCl)	mesures de pH
Sawyer et coll. ⁽⁶⁶⁾	3,70	25°C		tient compte des lactones
Liteanu ⁽⁷⁴⁾	3,76	17°C		avec effets de l'activité
Pocker et coll. ⁽⁷⁰⁾	3,77 ± 0,02	25°C	0,5 mol.L ⁻¹ (NaCl)	
Charlot ⁽⁷⁵⁾	3,70			
Motekaitis et coll. ⁽⁷⁶⁾	3,439	25°C	0,100 mol.L ⁻¹ (KNO ₃)	potentiométrie
Martell et coll. ⁽⁷⁷⁾	3,48			
Coccioli et coll. ⁽⁷⁸⁾	3,48 ± 0,06	25°C	1,0 mol.L ⁻¹ (NaClO ₄)	potentiométrie
Escandar et coll. ⁽⁷⁹⁾	3,44	25°C	0,100 mol.L ⁻¹	
Ce travail	3,472 ± 0,007	25°C	0,1 mol.L ⁻¹ (NaClO ₄)	potentiométrie

Tableau IV-4 : Valeurs de pK_a de l'acide gluconique de la littérature, et conditions de mesure

À partir de la constante d'acidité de l'acide gluconique nous pouvons tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH (cf. Figure IV-5).

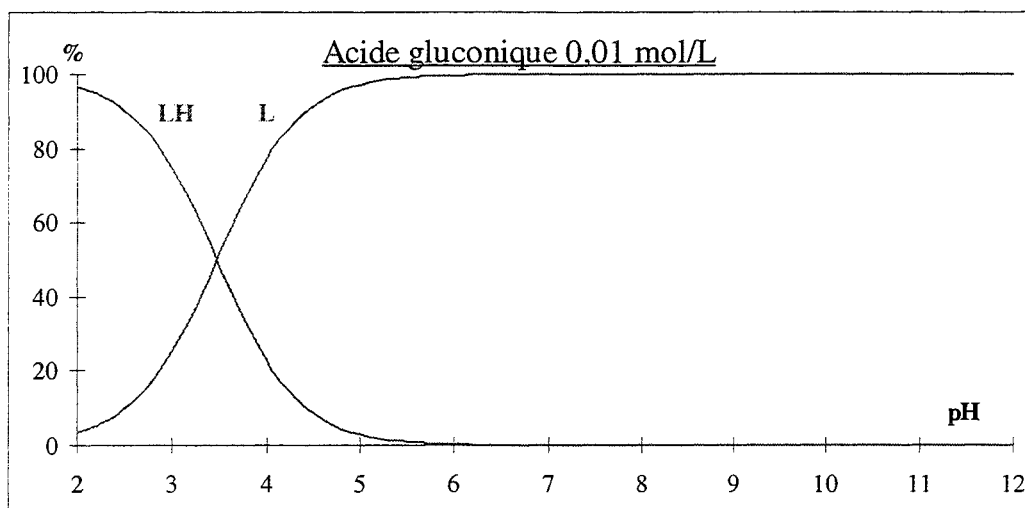
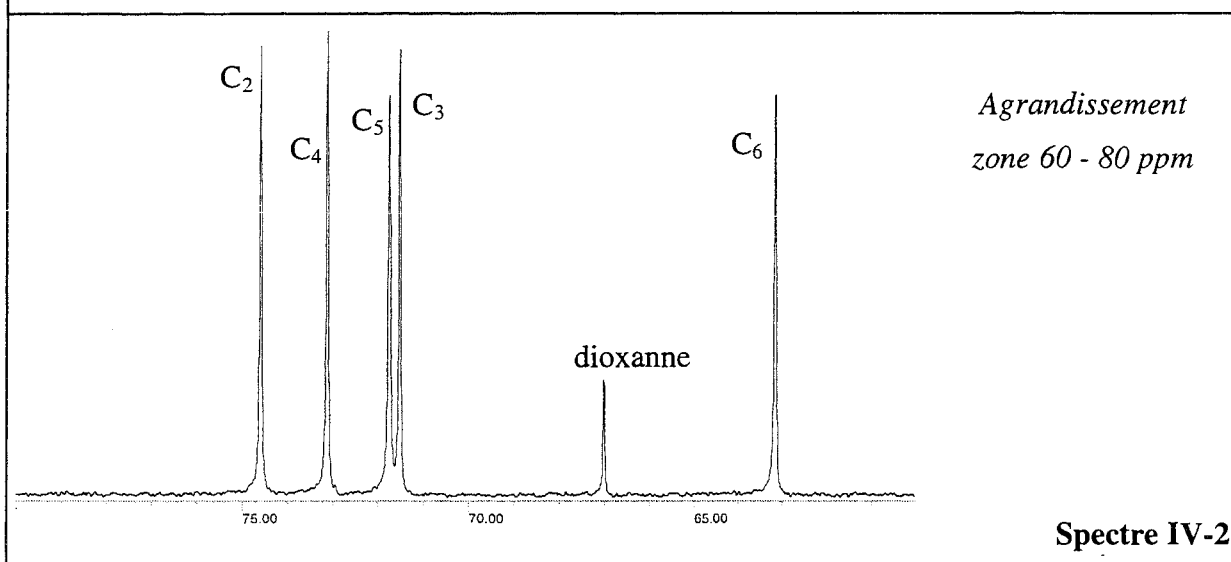
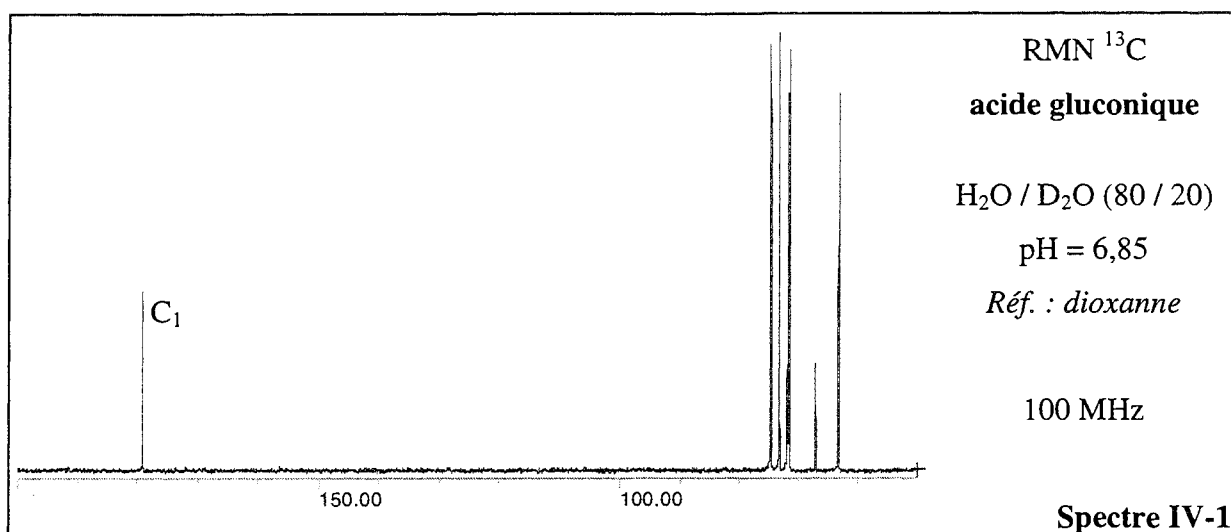


Figure IV-5 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour l'acide gluconique à une concentration de 0,01 mol.L⁻¹

IV.2.3 Étude par RMN

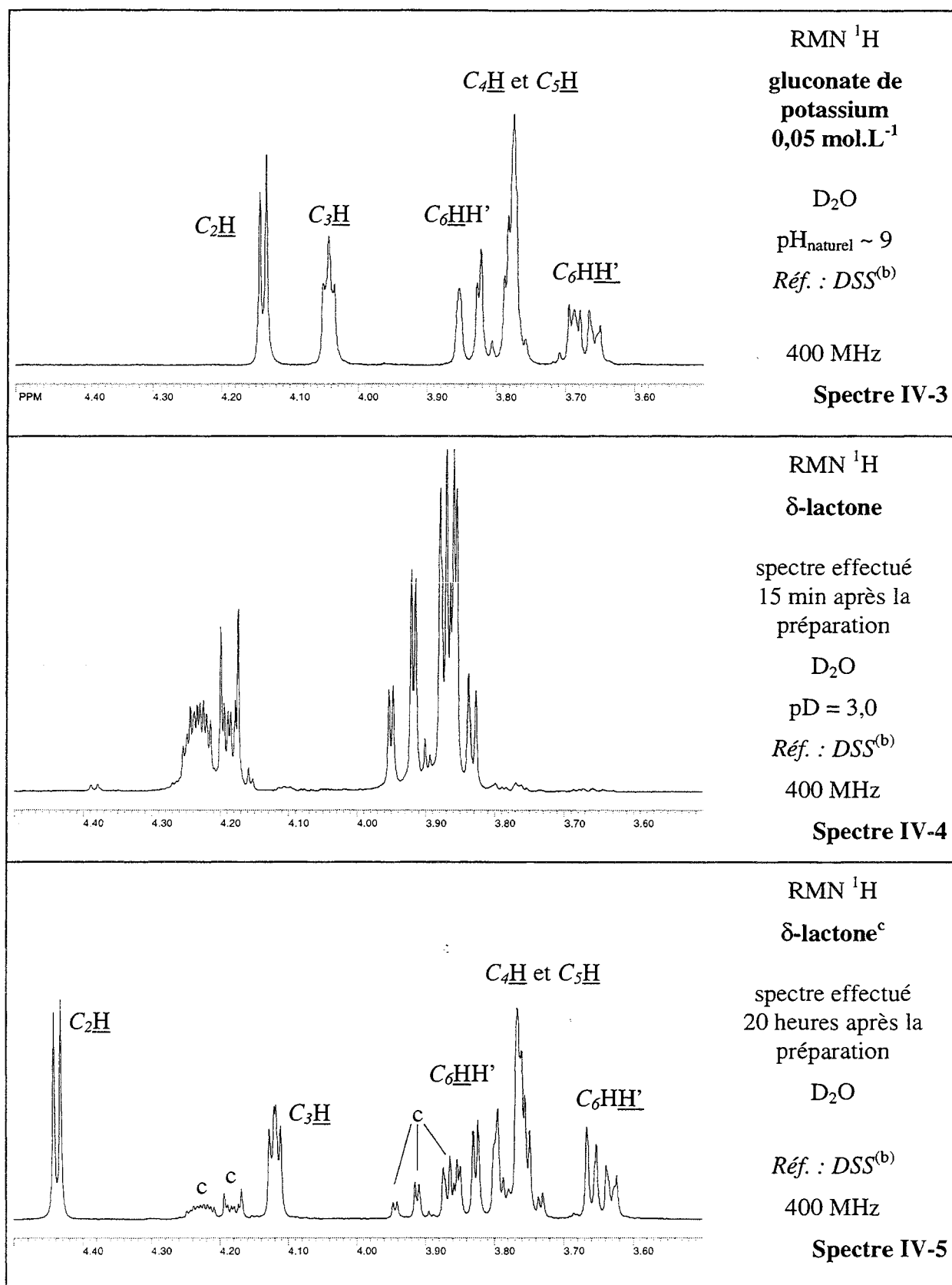
Nous avons utilisé la spectroscopie RMN du ¹³C et du ¹H pour étudier le ligand sous sa forme acide gluconique et δ -lactone. Le Spectre IV-1 et le Spectre IV-2 sont des spectres ¹³C de l'acide gluconique ; les déplacements chimiques des pics sont répertoriés dans le Tableau IV-5. Le Spectre IV-3 est un spectre ¹H de l'acide gluconique (gluconate de potassium), son analyse (déplacements chimiques et structure des pics) est faite dans le Tableau IV-6. Le Spectre IV-4 et le Spectre IV-5 correspondent aux spectres de la δ -lactone ; le premier a été effectué peu de temps après la mise en solution de la δ -lactone et le second après un temps d'équilibre de 20 heures.



	C ¹	C ²	C ⁴	C ⁵	C ³	Dioxanne	C ⁶
Déplacement chimique en ppm	179,46	74,99	73,52	72,15	71,91	67,40	63,55

Tableau IV-5 : Déplacements chimiques en ppm ^{13}C de l'acide gluconique à pH = 6,85 exprimés en ppm (référence : dioxanne à 67,40 ppm par rapport au TMS^(a))

^a TMS : tétraméthylsilane : référence de base en RMN ^1H et RMN ^{13}C qui donne un pic à un déplacement chimique de 0 ppm.



^b DSS : 2,2-diméthyl-2-sila-pentane-5-sulfonate de sodium ; $\delta = 0$ ppm par rapport au TMS

^c pics correspondant à la δ -lactone

	Déplacements chimiques		Structure
C_2H	4,144 4,135		douplet (J = 3,6 Hz)
C_3H	4,051 4,043 4,035		triplet (J = 3,2 Hz)
C_4H et C_5H	3,774		massif
C_6HH'	3,853	3,827 3,821	douplet de doublets
C_6HH'	3,694 3,687 3,679 ...	3,666 3,653 3,650 ...	douplet de multiplets

Tableau IV-6 : Déplacements chimiques 1H du gluconate de potassium à pH naturel exprimés en ppm (référence :DSS à 0 ppm)

Les attributions des 1H de l'acide gluconique ont été faites à partir de cartes 2D et par découplages sélectifs.

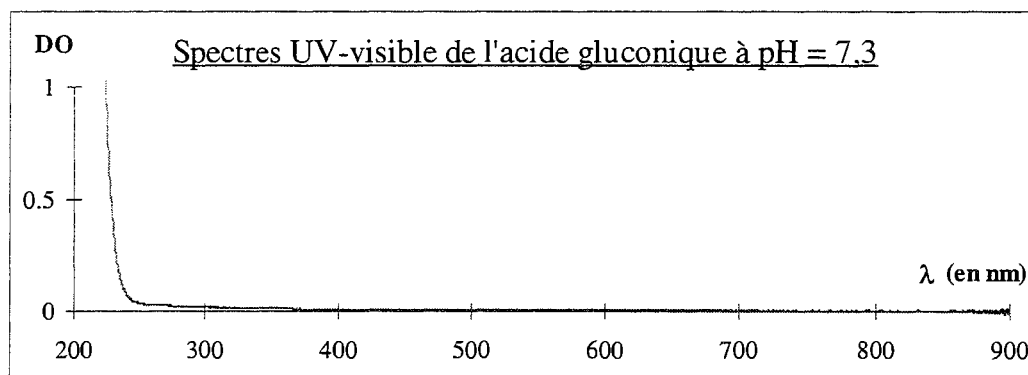
Les attributions des carbones-13 ont été faites par Gajda⁽⁸⁰⁾ par carte 2D de corrélation $^{13}C - ^{13}C$ (séquence INADEQUATE - 2D). Elles correspondent à ce qu'a également observé Escandar⁽⁸¹⁾.

En comparant le Spectre IV-4 et le Spectre IV-5, on se rend compte immédiatement de l'équilibre qui existe entre la δ -lactone et l'acide gluconique : après 20 heures d'attente, la δ -lactone mise en solution aqueuse s'hydrolyse pour donner de l'acide gluconique comme expliqué dans l'introduction. En intégrant le Spectre IV-5, on constate que la δ -lactone s'est hydrolysée à 80%.



IV.2.4 Étude par spectroscopie UV - visible

L'acide gluconique donne le Spectre IV-6 en spectroscopie UV - visible. On constate que son absorption est nulle dans le visible, plage à laquelle nous nous limitons pour nos études, puisque les nitrates présents dans les sels de lanthanide(III) absorbent dans l'UV pour des valeurs de longueur d'onde inférieures à 350 nm.



Spectre IV-6 : Spectre UV - visible de l'acide gluconique à pH = 7,3 ;

$$[\text{acide gluconique}] = 6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

IV.2.5 Étude par dichroïsme circulaire

De la même manière qu'en spectroscopie UV - visible, l'acide gluconique ne donne aucun spectre de dichroïsme circulaire dans la gamme de longueur d'onde : 430 – 620 nm.

IV.3 ÉTUDE DE LA COMPLEXATION DES

LANTHANIDES(III) PAR L'ACIDE GLUCONIQUE

IV.3.1 Introduction

Nous allons tout d'abord étudier la complexation du praséodyme par l'acide gluconique. Nous déterminerons tout d'abord le système de complexes qui décrit le mélange praséodyme - acide gluconique en fonction du pH. Puis par la suite, à l'aide d'autres méthodes de mesures telles que la RMN ^{13}C ou ^1H , la spectroscopie UV - visible ou le dichroïsme circulaire, nous confirmerons ce système et pourrons déterminer la structure des complexes. Pour finir, nous comparerons les résultats obtenus pour le praséodyme avec ceux obtenus pour les autres lanthanides(III).

IV.3.2 Complexation du praséodyme(III) par l'acide gluconique

IV.3.2.1 Conditions de dosage et courbes de dosage

Nous avons dosé par la soude des mélanges de praséodyme(III) avec l'acide gluconique dans plusieurs rapports de concentration. Les différentes conditions de mélange du praséodyme(III) avec l'acide gluconique et les courbes de dosage correspondantes sont indiquées ci-dessous (cf. Tableau IV-7 et Figure IV-6).

	[praséodyme] en mol.L ⁻¹	[acide gluconique] en mol.L ⁻¹	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$5,67 \cdot 10^{-3}$	1/1,00	8,5
2	$4,24 \cdot 10^{-3}$	$6,39 \cdot 10^{-3}$	1/1,51	8,1
3	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$7,30 \cdot 10^{-3}$	1/2,99	8,9
4	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$7,84 \cdot 10^{-3}$	1/5,72	—

Tableau IV-7 : Description des mesures effectuées avec le praséodyme et l'acide gluconique

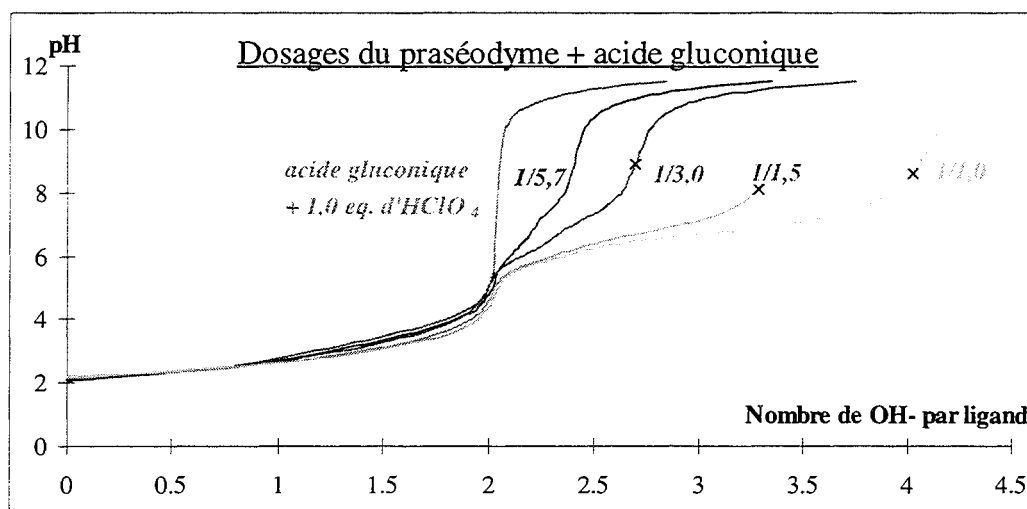


Figure IV-6 : Courbes de dosage du mélange praséodyme - acide gluconique (le rapport cation sur ligand est indiqué à côté de chaque courbe et le début de la précipitation est indiqué par une croix)

La courbe de dosage d'une solution d'acide gluconique ne contient qu'un seul saut, dans lequel est dosé l'acide fort en excès (ajouté pour commencer le dosage à pH ~ 2) et l'acide gluconique.

Si du nitrate de praséodyme(III) est ajouté à cette solution d'acide gluconique, la courbe de dosage subit une modification. Dès le début (avant le saut), elle s'écarte de la courbe du ligand seul : une complexation a déjà lieu à de faibles pH (contrairement aux pseudopeptides). Puis une fois passé le saut correspondant à la déprotonation de la fonction acide carboxylique, on observe une consommation supplémentaire de soude donnant lieu à un ou plusieurs sauts de pH. Cette consommation supplémentaire n'est pas accompagnée d'un décrochement dans la courbe (diminution de pH), ce qui semble indiquer qu'elle n'est pas due à la formation d'un hydroxyde. Elle correspond certainement à la déprotonation d'espèces dans l'entourage d'un cation lanthanide(III). Cette espèce sera éventuellement une molécule de ligand (par ses fonctions hydroxyle), une seconde molécule de ligand ou une molécule d'eau de la sphère d'hydratation pour donner un hydroxyde.

On peut également préciser qu'un précipité intervient dans les dosages pour les rapports cation sur ligand les plus élevés. Cette précipitation n'est sûrement pas due à un hydroxyde (nous le verrons plus tard), mais à un des complexes formés. Ce que l'on peut dire au sujet de ce précipité c'est que son apparition n'est pas instantanée. En effet, en rapport 1/1 ou légèrement inférieur, le précipité apparaît au-delà d'un certain pH, quelles que soient les conditions de manipulation. Par contre, pour des rapports inférieurs (jusqu'à ~ 1/3, variable

selon les concentrations) lorsqu'on augmente le pH au-delà d'une certaine valeur, la précipitation peut ne pas avoir lieu si la variation de pH se fait rapidement, car à partir de $\text{pH} = 10,5 - 11$ un complexe nouveau soluble se forme. Toutefois, si on ajuste le pH à 9 par exemple, exactement dans la zone de précipitation, il est parfois nécessaire d'attendre plusieurs minutes avant que la précipitation ne débute.

Il est bon de rappeler que les zones de précipitation ne sont pas utilisées pour interpréter les résultats, comme précisé dans la partie concernant les techniques.

IV.3.2.2 Courbes de consommation d'ions hydroxo

Les courbes de consommation d'ions hydroxo par cation praséodyme(III) représentent le nombre d'ions hydroxo consommés par cation **en plus de la consommation due au ligand**.

Pour bien comprendre la signification de ces courbes qui restent la base de calcul du programme PSEQUAD, imaginons un mélange cation - ligand où aucune complexation n'a lieu et où le cation n'a aucune propriété acide (il ne s'hydrolyse pas) : aucun ion hydroxo ne sera donc consommé en plus lors du dosage, et l'ordonnée de la courbe restera égale à 0 quel que soit le pH. Si par contre une hydrolyse a lieu, la courbe sera croissante aux pH où elle se produit et atteindra un palier quand l'hydrolyse sera totale : l'ordonnée de ce palier correspond au nombre d'ions hydroxo consommés pour former le complexe, par exemple, $\text{M}(\text{OH})_3$ correspond à une consommation de trois ions hydroxo (cf. Figure IV-7).

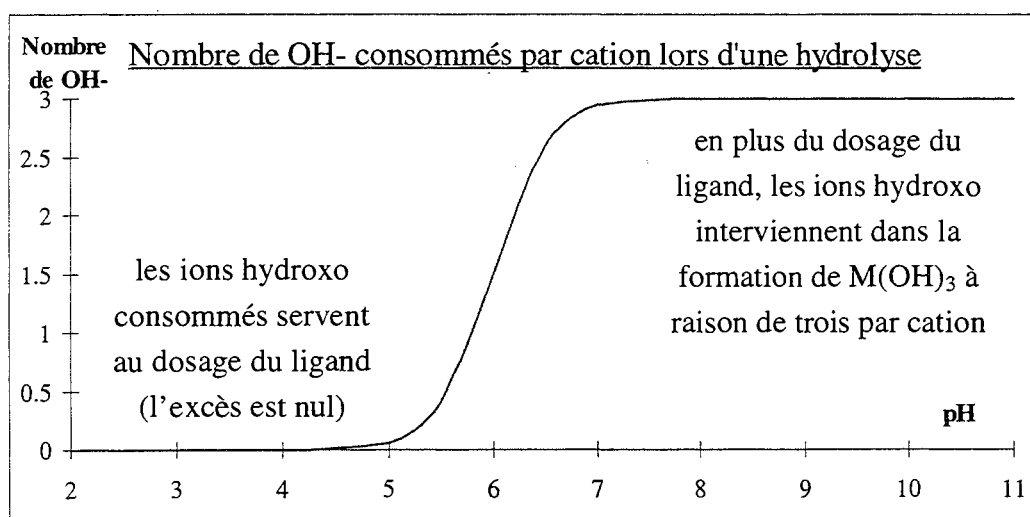


Figure IV-7 : Exemple de courbe de consommation d'ions hydroxo : cas de l'hydrolyse d'un cation trivalent

Finalement, si le ligand complexe le cation, les déprotonations anticipées par rapport à la déprotonation naturelle en l'absence de cation ou supplémentaires apparaîtront sur la courbe et seront caractérisées par des ordonnées positives. Toutefois, il faut être méfiant sur l'attribution du nombre de OH^- consommés par cation soit à une hydrolyse soit à une complexation. Il est en effet possible de connaître le nombre de OH^- consommés en excès, mais il est impossible de connaître leur rôle : hydrolyse ou déprotonation de fonctions acide sur le ligand.

La Figure IV-8 présente les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH pour les mesures du Tableau IV-7 et de la Figure IV-6.

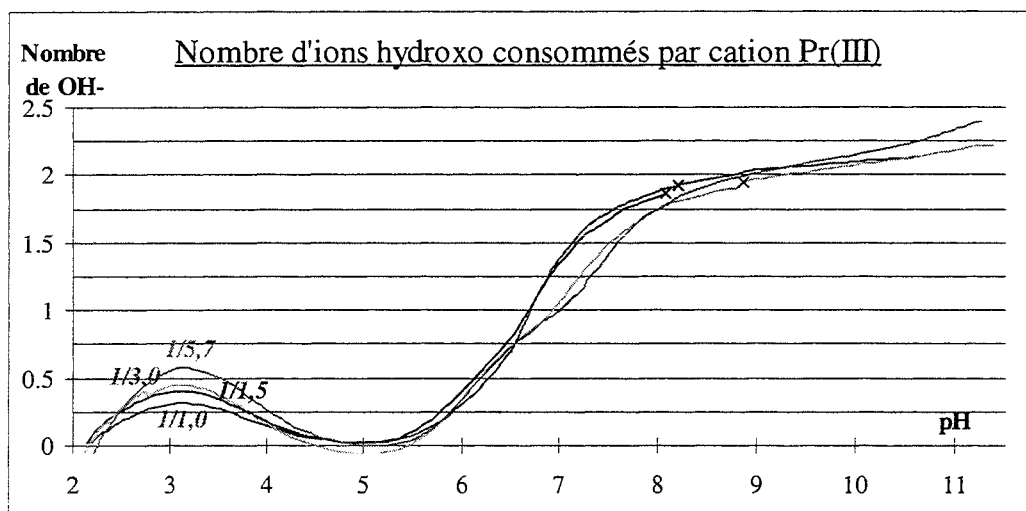


Figure IV-8 : Courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH pour le mélange praséodyme - acide gluconique (le rapport correspond à chaque courbe et la précipitation est indiquée par une croix)

Pour décrire simplement ces courbes de consommation, on peut dire qu'elles comportent d'abord une petite bosse à pH acide, puis en allant vers les pH plus basiques, le nombre de OH^- consommé par cation croît jusqu'à un palier plus ou moins régulier.

La petite bosse représente une augmentation du nombre de OH^- consommé par cation puis une diminution jusqu'à une valeur presque nulle. Il est bon de rappeler ici que le pK_a de l'acide gluconique est de 3,472 et donc qu'à $\text{pH} = 2,5$, cet acide ne sera que faiblement ionisé ($\sim 10\%$). Ainsi, si une complexation a lieu à ce pH, le ligand subit une déprotonation au niveau de l'acide carboxylique et cette déprotonation anticipée entraîne une consommation supplémentaire d'ions hydroxo : la petite bosse apparaît. Cependant, elle commence à se résorber dès $\text{pH} \sim 3,4$. Effectivement, à ce pH, l'acide gluconique commence à être en grande partie naturellement déprotoné et donc l'excès d'ions hydroxo consommés auparavant pour le

déprotoner n'est plus nécessaire ; la petite bosse se résorbe et l'excès d'ions hydroxo consommés est comblé.

Ensuite, à partir d'un certain pH ($\sim 5,5$), la courbe se met à croître fortement jusqu'aux environs de deux (et plus) OH^- consommés en plus par rapport au ligand seul. Cette consommation ne peut être due à la fonction carboxylique qui, dès $\text{pH} = 5$, est totalement sous forme carboxylate. Cette consommation peut avoir deux causes : la formation d'hydroxydes de praséodyme(III) ou la déprotonation de certaines fonctions du ligand aux pK habituellement proches ou supérieurs à 14 : les fonctions hydroxyle.

À l'aide de ces courbes, nous pouvons donc conclure que nous avons affaire à des complexes de type $\text{ML}_x\text{H}_{.2}$ et sans doute $\text{ML}_x\text{H}_{.3}$ dans nos solutions puisque le nombre maximal de OH^- consommés par cation est environ 2,5 (x peut être nul dans le cas de la formation d'hydroxydes).

IV.3.2.3 Détermination du système de complexes et calcul des constantes de formation

Nous avons introduit les courbes de dosages du praséodyme(III) dans le programme PSEQUAD pour ensuite déterminer le système de complexes qui convient le mieux pour les décrire. Nous nous sommes appuyés sur les conclusions tirées ci-dessus au sujet des courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH.

La détermination du système de complexes est rendue difficile par le fait que nous obtenons plusieurs possibilités de description des mélanges cation praséodyme(III) - acide gluconique avec des paramètres d'ajustement proches. Nous proposons ici deux des systèmes les plus probables, et nous discuterons par la suite de la validité de l'un ou de l'autre.

Nous rappelons que ces résultats sont obtenus pour une force ionique égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (sel de fond : NaClO_4) et une température de 25°C . Les sels de lanthanides(III) sont des nitrates.

⊗ le premier système est le plus simple, il contient quatre espèces : ML , $\text{MLH}_{.1}$, $\text{MLH}_{.2}$ et $\text{ML}_2\text{H}_{.3}$. Le Système IV-1 présente les équations correspondant à chacun des complexes.

$M + L \rightleftharpoons \boxed{ML}$	$\beta_{110} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$
$M + L - H \rightleftharpoons \boxed{MLH_{-1}}$	$\beta_{11-1} = \frac{[MLH_{-1}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-1}}$
$M + L - 2H \rightleftharpoons \boxed{MLH_{-2}}$	$\beta_{11-2} = \frac{[MLH_{-2}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-2}}$
$M + 2L - 3H \rightleftharpoons \boxed{ML_2H_{-3}}$	$\beta_{12-3} = \frac{[ML_2H_{-3}]}{[M] \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-3}}$
$M - H \rightleftharpoons \boxed{MH_{-1}}$	$\beta_{10-1} = \frac{[MH_{-1}]}{[M] \cdot [H]^{-1}}$

Système IV-1 : Système de quatre complexes (plus l'hydroxyde de lanthanide : $Pr(OH)^{2+}$) correspondant aux couples cations praséodyme(III) - acide gluconique

Le complexe ML correspond à un cation praséodyme(III) (M) complexé par un ligand acide gluconique (L) ; MLH_{-1} et MLH_{-2} à un complexe similaire dans lequel un ou deux ions hydroxo interviennent (H_{-1} ou H_{-2}) par la déprotonation d'un groupe hydroxyle ou d'une molécule d'eau de la sphère d'hydratation. Dans ML_2H_{-3} , un autre ligand et un autre ion hydroxo prennent place, l'ion hydroxo pouvant déprotoner une fonction alcool d'un ligand ou une molécule d'eau d'hydratation. MH_{-1} est le complexe $Pr(OH)^{2+}$.

Les valeurs des constantes de formation de ces complexes sont indiquées dans le Tableau IV-8.

ML	MLH_{-1}	MLH_{-2}	ML_2H_{-3}	MH_{-1}
$3,10 \pm 0,01$	$-3,18 \pm 0,01$	$-10,09 \pm 0,01$	$-19,13 \pm 0,10$	$-8,82$

Tableau IV-8 : Constantes de formation des différents complexes pour le praséodyme(III) étudiés avec l'acide gluconique d'après le Système IV-1

⊛ le second Système de complexes pour le praséodyme(III) - acide gluconique contient six espèces : ML , MLH_{-1} , MLH_{-2} , ML_2 , ML_2H_{-1} et ML_2H_{-3} . Les équations correspondant à chacun des complexes sont présentées dans le Système IV-2.

$M + L \rightleftharpoons ML$	$\beta_{110} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$
$M + L - H \rightleftharpoons MLH_{-1}$	$\beta_{11-1} = \frac{[MLH_{-1}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-1}}$
$M + L - 2H \rightleftharpoons MLH_{-2}$	$\beta_{11-2} = \frac{[MLH_{-2}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-2}}$
$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$	$\beta_{120} = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2}$
$M + 2L - H \rightleftharpoons ML_2H_{-1}$	$\beta_{12-1} = \frac{[ML_2H_{-1}]}{[M] \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-1}}$
$M + 2L - 3H \rightleftharpoons ML_2H_{-3}$	$\beta_{12-3} = \frac{[ML_2H_{-3}]}{[M] \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-3}}$
$M - H \rightleftharpoons MH_{-1}$	$\beta_{10-1} = \frac{[MH_{-1}]}{[M] \cdot [H]^{-1}}$

Système IV-2 : Système de six complexes (plus l'hydroxyde de lanthanide) correspondant aux couples cations praséodyme(III) - acide gluconique

Cinq des complexes du Système IV-2 sont identiques à ceux du Système IV-1. ML_2 est un cation entouré de deux ligands et ML_2H_{-1} est un cation entouré de deux ligands également et dans lequel un ion hydroxo (H_{-1}) déprotone un groupe hydroxyle ou une molécule d'eau.

Les valeurs des constantes de formation de ces complexes sont indiquées dans le Tableau IV-9.

ML	MLH ₁	MLH ₂	ML ₂	ML ₂ H ₁	ML ₂ H ₃	MH ₁
2,78 ± 0,03	-3,34 ± 0,02	-10,09 ± 0,01	5,57 ± 0,03	-0,67 ± 0,05	-19,13 ± 0,08	-8,82

Tableau IV-9 : Constantes de formation des différents complexes pour les mélanges praséodyme(III) - acide gluconique d'après le Système IV-2

IV.3.2.4 Courbes de répartition des espèces en fonction du pH

À l'aide des constantes de formation, nous pouvons tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH du mélange praséodyme(III) - acide gluconique. Nous nous sommes placés dans des conditions proches des mesures de potentiométrie, c'est-à-dire pour une concentration de ligand constante de 0,005 mol.L⁻¹ et pour des concentrations de cation praséodyme(III) variables. En faisant ainsi varier le rapport cation sur ligand, nous pourrions voir l'évolution de la complexation avec la quantité de ligand par cation ; ceci sera fait dans le cas du Système IV-1 et du Système IV-2, dans la Figure IV-9 et la Figure IV-10, respectivement. La Figure IV-11 présente les courbes de répartition des espèces en fonction du pH en rapport 1/2 pour des concentrations d'acide gluconique variables.

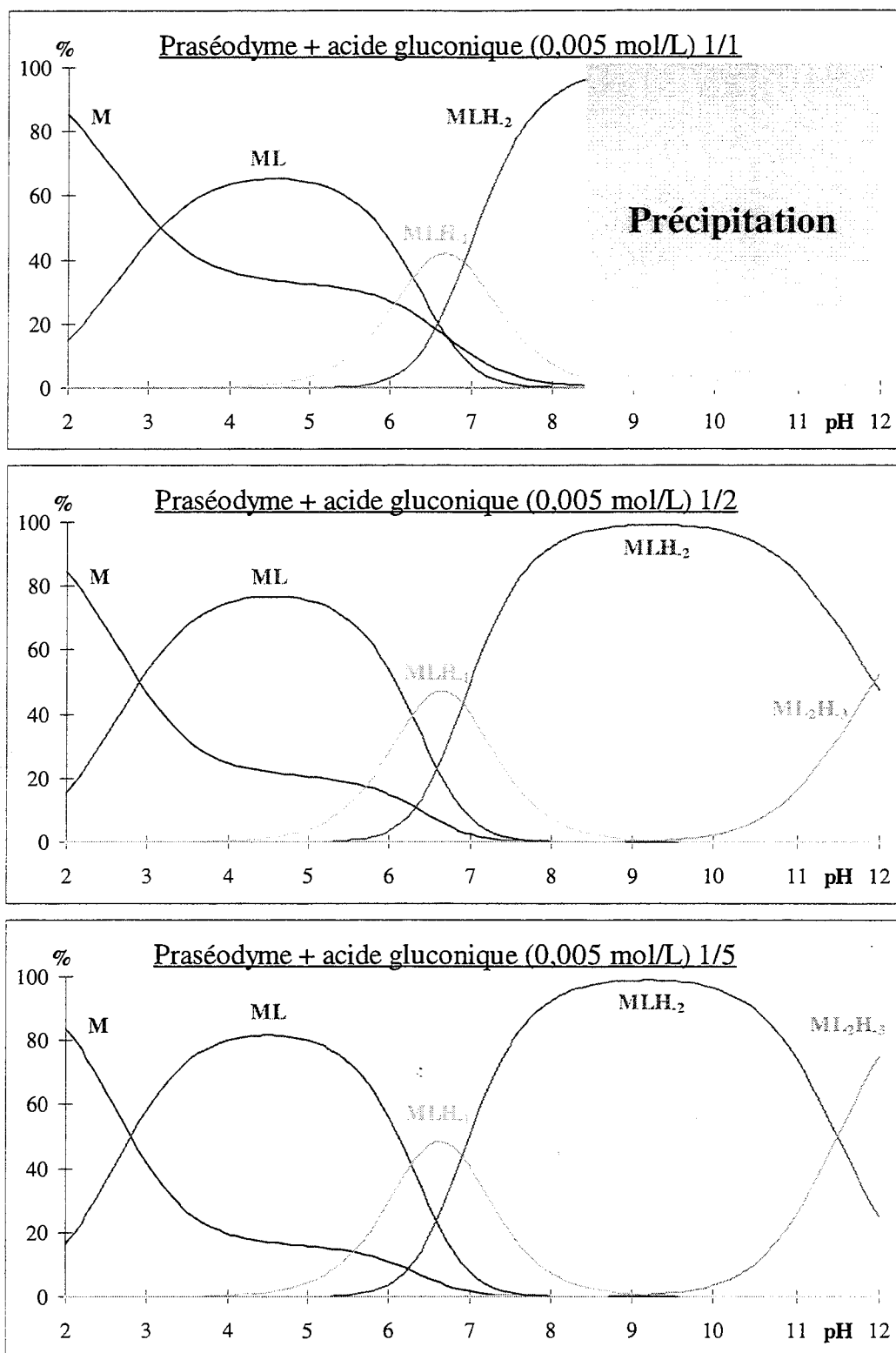


Figure IV-9 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - acide gluconique ; [acide gluconique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et rapports cation sur ligand de 1/1, 1/2 et 1/5 avec le SYSTÈME IV-1

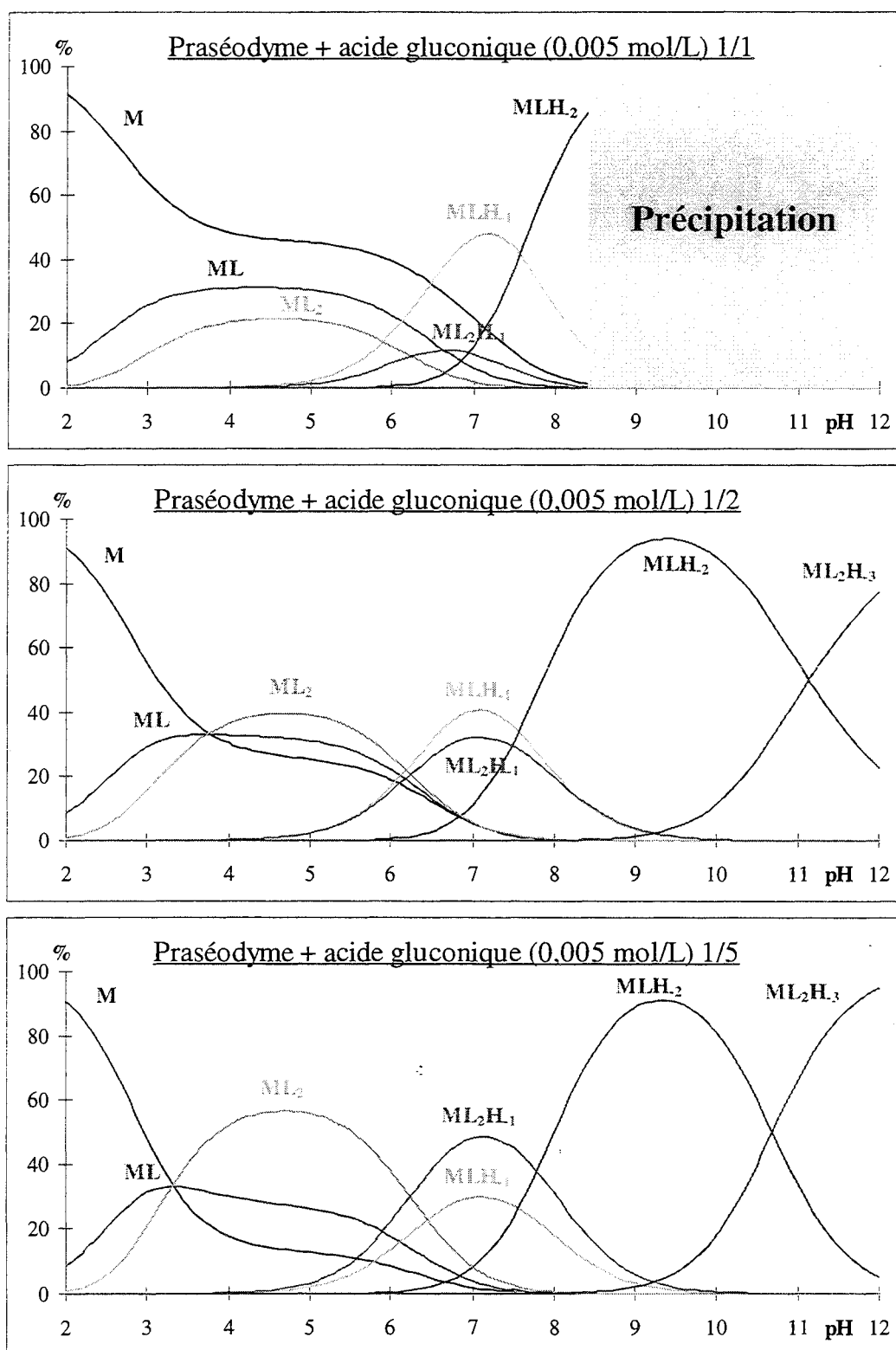


Figure IV-10 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - acide gluconique ; [acide gluconique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et rapports cation sur ligand de 1/1, 1/2 et 1/5 pour le SYSTÈME IV-2

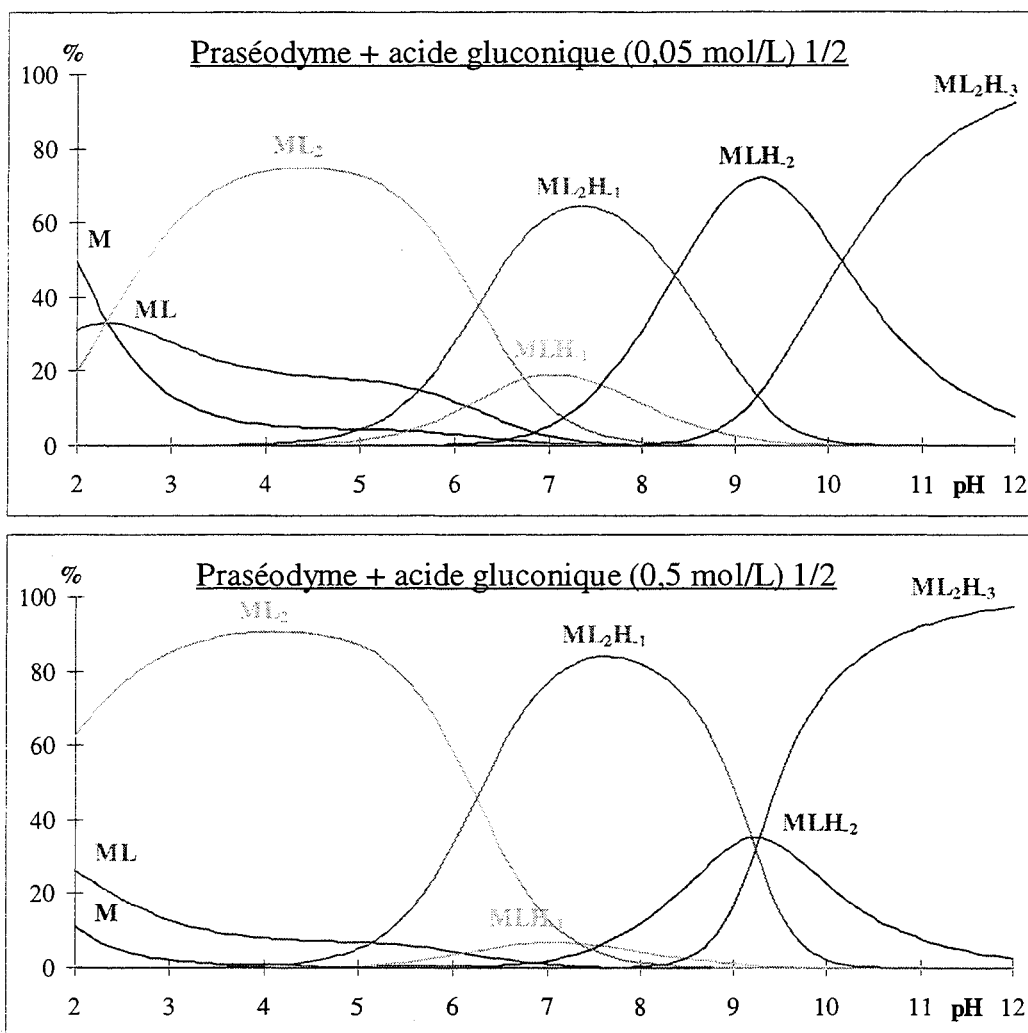


Figure IV-11 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - acide gluconique ; [acide gluconique] = $5 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ et [praséodyme] = $2,5 \cdot 10^{-2}$ et $2,5 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ respectivement (soit un rapport cation sur ligand de 1/2) pour le SYSTÈME IV-2

Tout d'abord, sur les courbes de répartition pour le Système IV-1 (Figure IV-9), le pourcentage des espèces en fonction du pH varie très peu avec le rapport cation sur ligand. Les zones d'apparition des espèces sont identiques, excepté pour ML₂H₃ qui, par effet de masse, apparaît de plus en plus quand le rapport cation sur ligand diminue (de 1/1 à 1/5).

Dans le cas du Système IV-2 (Figure IV-10 et Figure IV-11), les courbes de répartition sont très différentes selon le rapport et selon les concentrations. À concentration d'acide gluconique constante, si le rapport cation sur ligand diminue de 1/1 à 1/5, les espèces de type ML₂H_x voient leur pourcentage augmenter aux dépens des espèces de type MLH_x. De même, pour un rapport cation sur ligand de 1/2, si la concentration d'acide gluconique est augmentée, les espèces de type ML₂H_x prennent le pas sur les espèces de type MLH_x. Dans le cas du

Système IV-2, on observe donc un effet de masse très prononcé qui apparaît avec les variations de rapport et de concentrations, effet qui n'est pas observé avec le Système IV-1.

Remarque : il faut préciser que MH_1 , le complexe monohydroxo de praséodyme(III), intervient dans tous les calculs de systèmes, mais ne figure pas dans les courbes de répartitions : les complexes formés avec l'acide gluconique sont assez stables pour empêcher son apparition.

IV.3.2.5 Spectroscopie UV - visible

La Figure IV-12 correspond au spectre UV - visible du nitrate de praséodyme mis en solution, à pH naturel ~ 5 et à concentration de $3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Une solution de praséodyme(III) est de couleur verte.

Sur cette figure apparaissent les termes spectraux des niveaux d'énergie concernés par les transitions électroniques depuis l'état fondamental $^3H_4^{(13,82)}$.

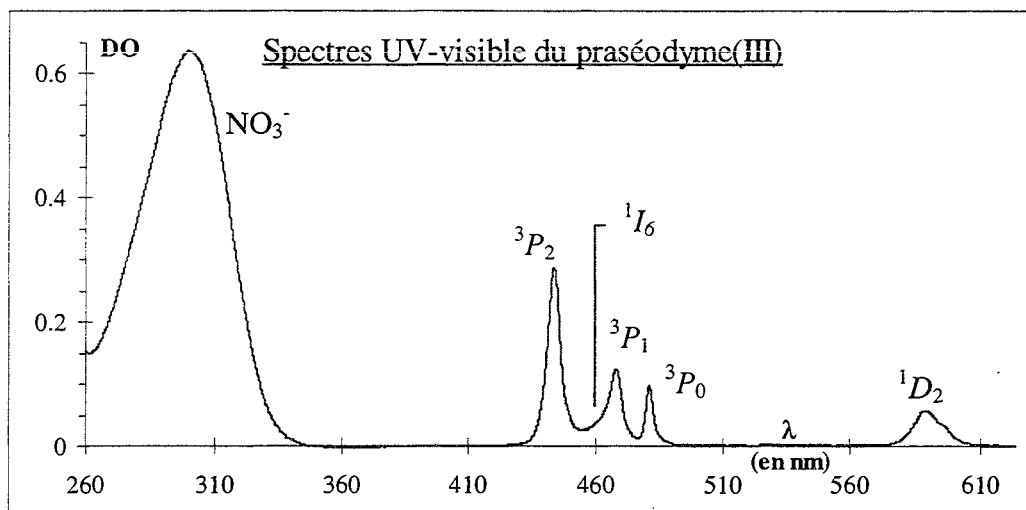


Figure IV-12 : Spectre UV - visible du praséodyme(III) à pH = 5, [praséodyme] = $3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Pour avoir des renseignements sur la structure des différents complexes déterminés par potentiométrie, la spectroscopie UV - visible est très utile. La potentiométrie n'a pas permis de déterminer le système de complexes exact correspondant aux mélanges praséodyme - acide gluconique. Comme expliqué ci-dessus, parmi les deux systèmes les plus probables, l'un d'entre eux produit des effets de masse lorsque les rapports cation sur ligand varient, et l'autre pratiquement pas. Les mesures de spectres UV - visible de mélanges praséodyme - acide gluconique ont été entreprises pour deux rapports cation sur ligand différents : 1/1,1 et 1/2,1, avec une concentration de praséodyme constante de $3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH varie au cours des

mesures de 2 à ~ 8,1 (pH de précipitation dans ces conditions) pour le rapport cation sur ligand de 1/1,1 et de pH 2 à 12,6 (avec une interruption dans la zone de précipitation entre pH ~ 8,1 et 10,5 - 11) pour le rapport cation sur ligand 1/2,1. La Figure IV-13 et la Figure IV-14 représentent l'ensemble des spectres de 430 à 620 nm et l'ensemble des mesures pour les rapports cation sur ligand 1/1,1 et 1/2,1 respectivement ; les parties a, b et c sont représentées dans les deux figures suivantes : la Figure IV-15 qui représente des agrandissements des massifs a, b et c pour le rapport cation sur ligand 1/1,1 et la Figure IV-16 pour le rapport cation sur ligand 1/2,1.

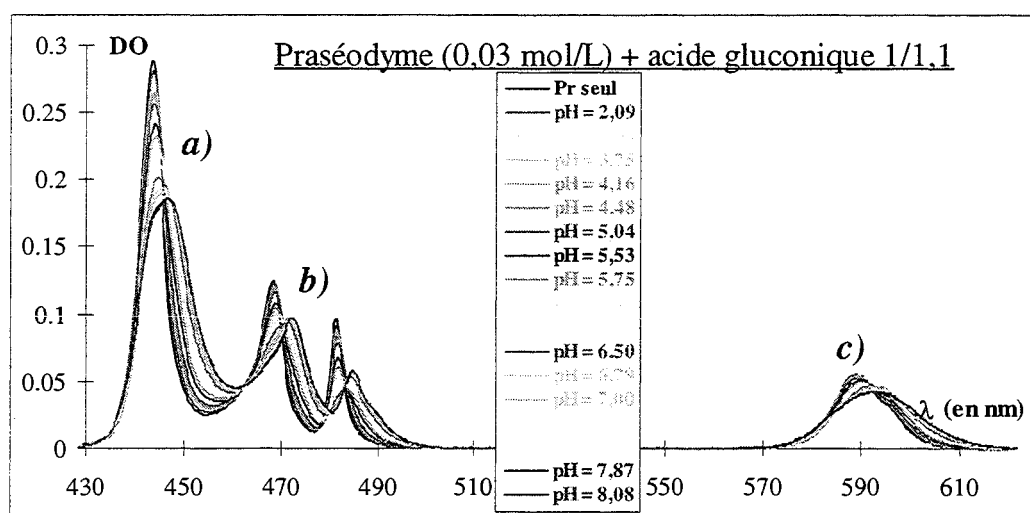


Figure IV-13 : Spectres UV - visible de mélanges praséodyme - acide gluconique en rapport 1/1,1, à différents pH, [praséodyme] = $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹

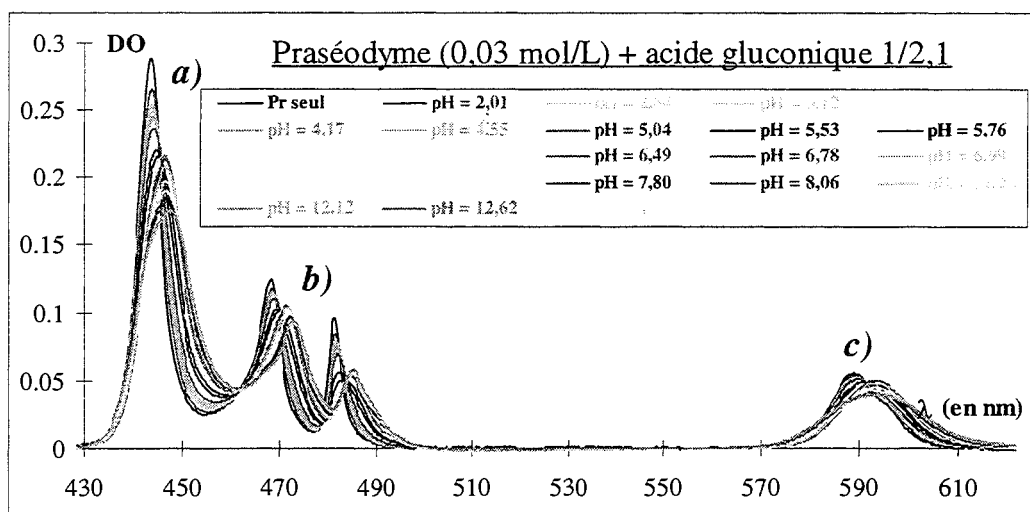


Figure IV-14 : Spectres UV - visible de mélanges praséodyme - acide gluconique en rapport 1/2,1, à différents pH, [praséodyme] = $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹

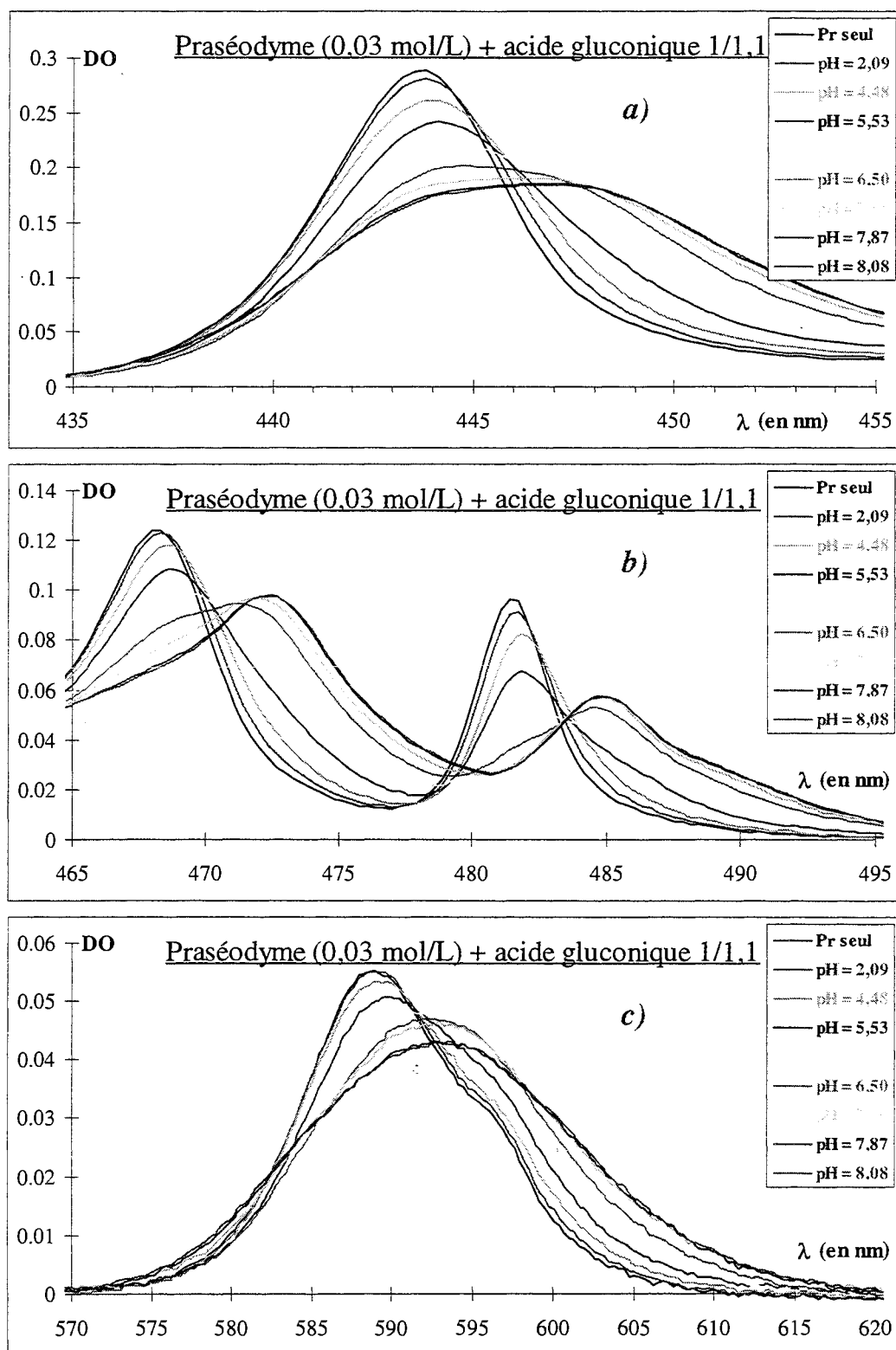


Figure IV-15 : Spectres UV - visible de mélanges praséodyme - acide gluconique en rapport 1/1,1, à différents pH, [praséodyme] = 3.10^{-2} mol.L⁻¹, agrandissement de chacun des pics

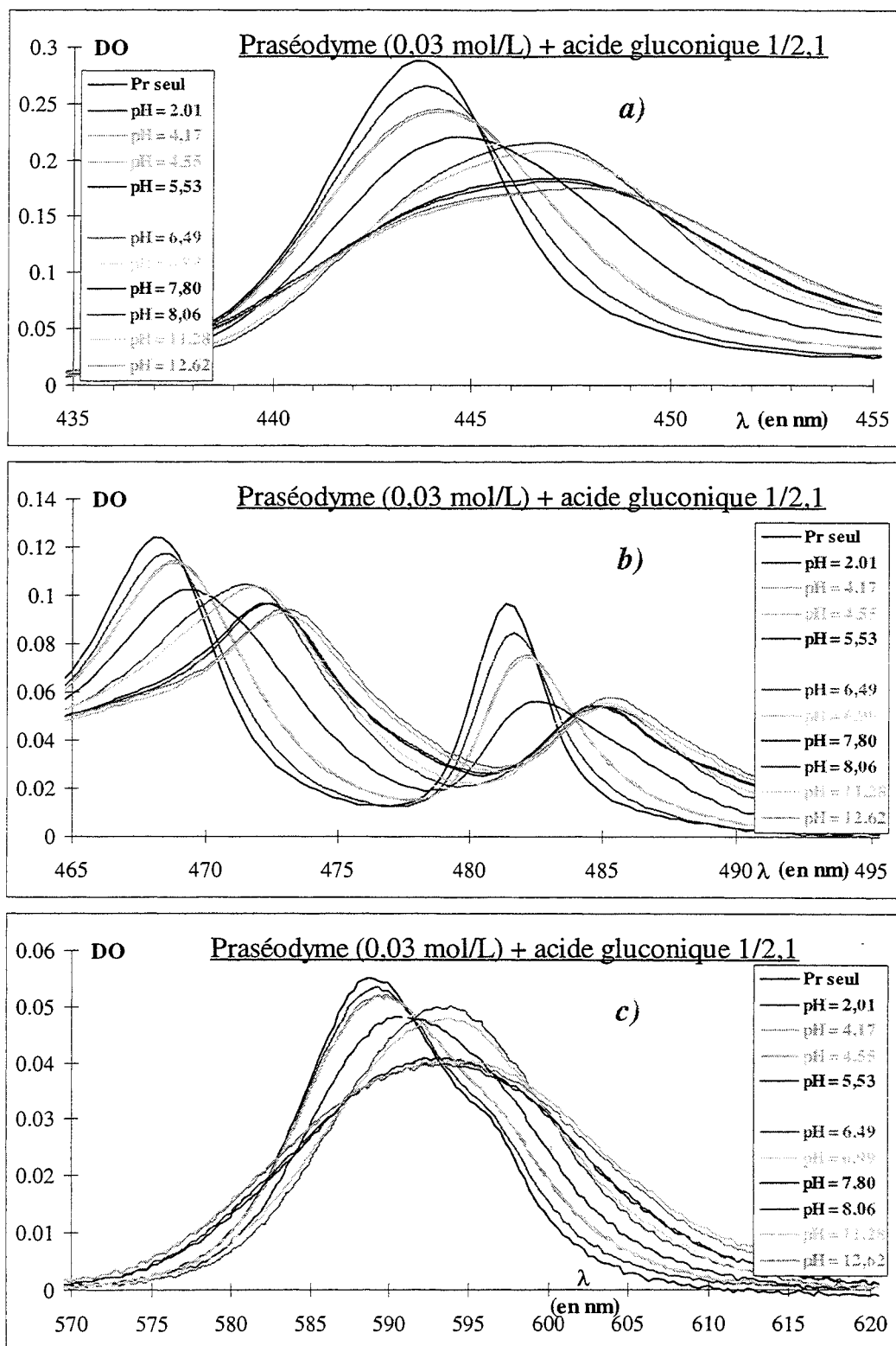


Figure IV-16 : Spectres UV - visible de mélanges praséodyme - acide gluconique en rapport 1/2,1, à différents pH, [praséodyme] = $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, agrandissement de chacun des pics

Lorsqu'on regarde la Figure IV-13 et la Figure IV-14, les différences entre les spectres mesurés à différents pH sont peu flagrantes. En effet, les quatre pics se déplacent à peine avec le pH, comme c'est souvent le cas pour les complexes de lanthanides(III)⁽¹³⁾. Les spectres des ions lanthanide(III) sont généralement formés de bandes étroites et relativement peu affectées par la nature des espèces liées. En effet, les électrons responsables de l'absorption appartiennent à la couche *4f* et sont donc protégés des interactions extérieures par les électrons des orbitales de nombre quantique principal plus élevé. Ceci a pour conséquence de rendre difficile l'observation des effets de ligands sur les spectres d'absorption.

Toutefois, en effectuant un agrandissement sur les pics concernés, on remarque qu'ils subissent une modification avec l'évolution du pH.

Considérons le Système IV-2 et suivons cette évolution avec les spectres de la Figure IV-15. Tout d'abord, on remarque sur les trois spectres que, de pH = 2,1 à 6,0, l'intensité des pics diminue, ce qui correspond à la disparition de l'espèce M, cation lanthanide(III) libre, aux dépens des espèces ML et ML₂. Puis à pH = 6,5, on observe un spectre intermédiaire entre deux groupes d'espèces ; cela est flagrant sur le pic de gauche de la partie b). Ce spectre correspond à l'apparition des espèces MLH₁ et ML₂H₁ et à la disparition de ML et de ML₂. Le spectre mesuré à pH = 7,0 correspond au maximum de concentration des deux espèces MLH₁ et ML₂H₁. Enfin, la mesure des deux derniers spectres à pH = 7,9 et 8,1 donne une assez bonne représentation de ce que peut être le spectre de MLH₂. La partie c) montre une forme différente, de même que la partie a) et le pic de gauche de la partie b) dans une moindre mesure.

Voyons maintenant l'évolution de la structure des spectres mesurés pour un rapport cation sur ligand 1/2,1 dans la Figure IV-16. On remarque que le spectre mesuré à pH = 2,0 est intermédiaire entre le spectre du cation lanthanide(III) libre et le spectre de l'espèce ML₂ qui apparaît à pH = 4,2 et 4,6, pH où la concentration en ML₂ est maximale (cf. partie a, b, c). L'intensité des pics décroît toujours (pH = 5,5) jusqu'à un spectre intermédiaire entre deux espèces mesuré à pH = 6,0 (cf. partie a, c et b, pic de gauche). Ce spectre correspond à un mélange des espèces ML₂ et ML₂H₁. Les mêmes parties indiquent que les spectres suivants, mesurés à pH = 6,5 et 7,0 sont sensiblement identiques et correspondent au maximum de l'espèce ML₂H₁. Sur la partie a) et le pic de gauche de la partie b), on observe des spectres proches mais différents des précédents pour les pH = 7,8 et 8,1, ils correspondent à l'apparition de MLH₂. Pour finir, les spectres mesurés au-delà de la zone de précipitation sont superposés : ils correspondent à l'espèce ML₂H₃ (cf. partie a et pic de gauche de la partie b).

Ainsi, il existe une différence assez importante entre les deux rapports de mesure, en particulier au niveau des pH = 6,0, 6,5 et 7,0. Il semble donc qu'un effet de masse existe. Or, si on considère le Système IV-1 comme celui décrivant le mélange praséodyme - acide gluconique, aucun effet de masse n'apparaît sur les courbes de répartition, par contre, le Système IV-2 semble mieux rendre compte de cet effet.

Comparons donc les spectres obtenus pour les deux rapports à des pH identiques. Pour faciliter cette comparaison, nous avons tracé les courbes de répartition des espèces en fonction du pH dans les conditions de mesures et avec le Système IV-2 (cf. Figure IV-17). Les spectres UV - visible pour ces deux rapports ont été superposés (cf. Figure IV-18).

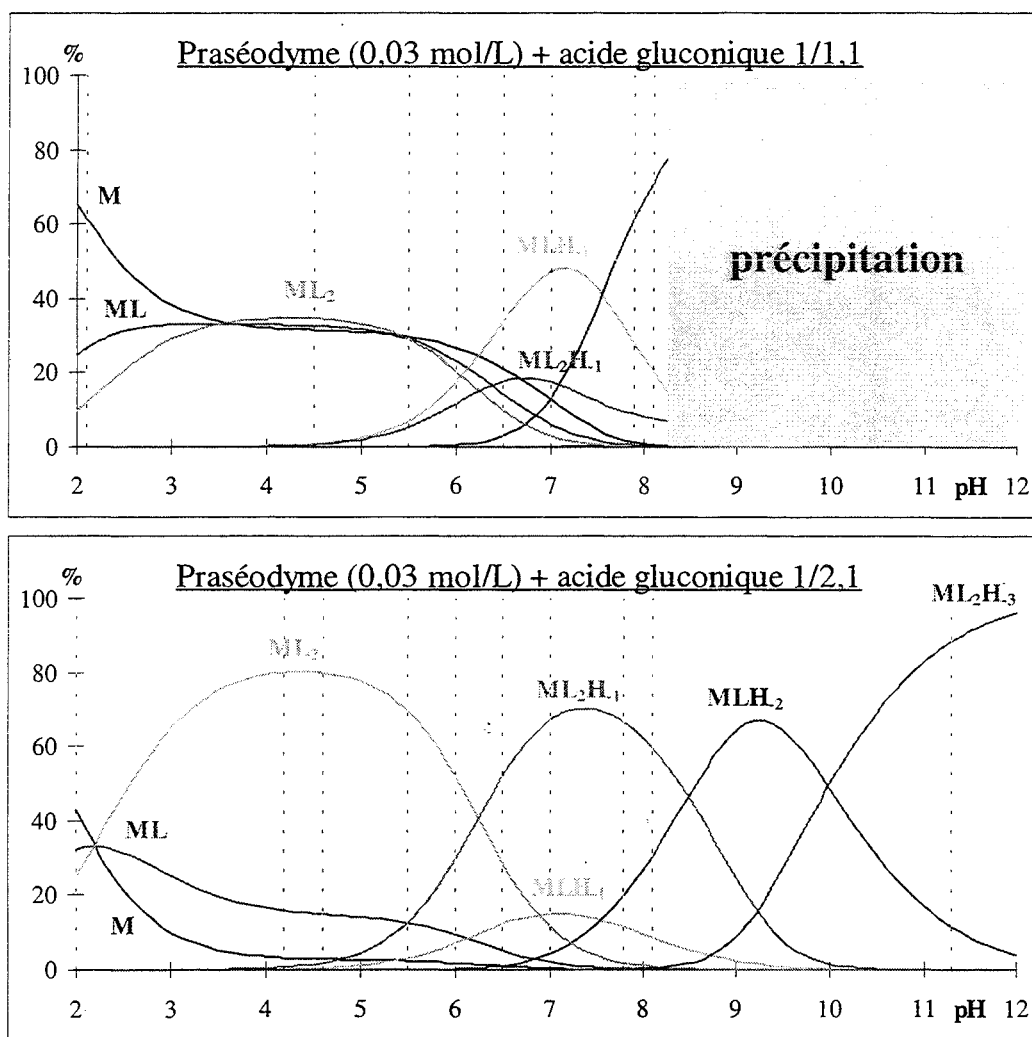


Figure IV-17 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH des mélanges praséodyme - acide gluconique en rapport cation sur ligand 1/1,1 et 1/2,1 pour le Système IV-2 ; [praséodyme] = 0,03 mol.L⁻¹ ; les pointillés marquent les pH de mesure. Ces courbes sont extrapolées à partir des valeurs de log β obtenues par potentiométrie.

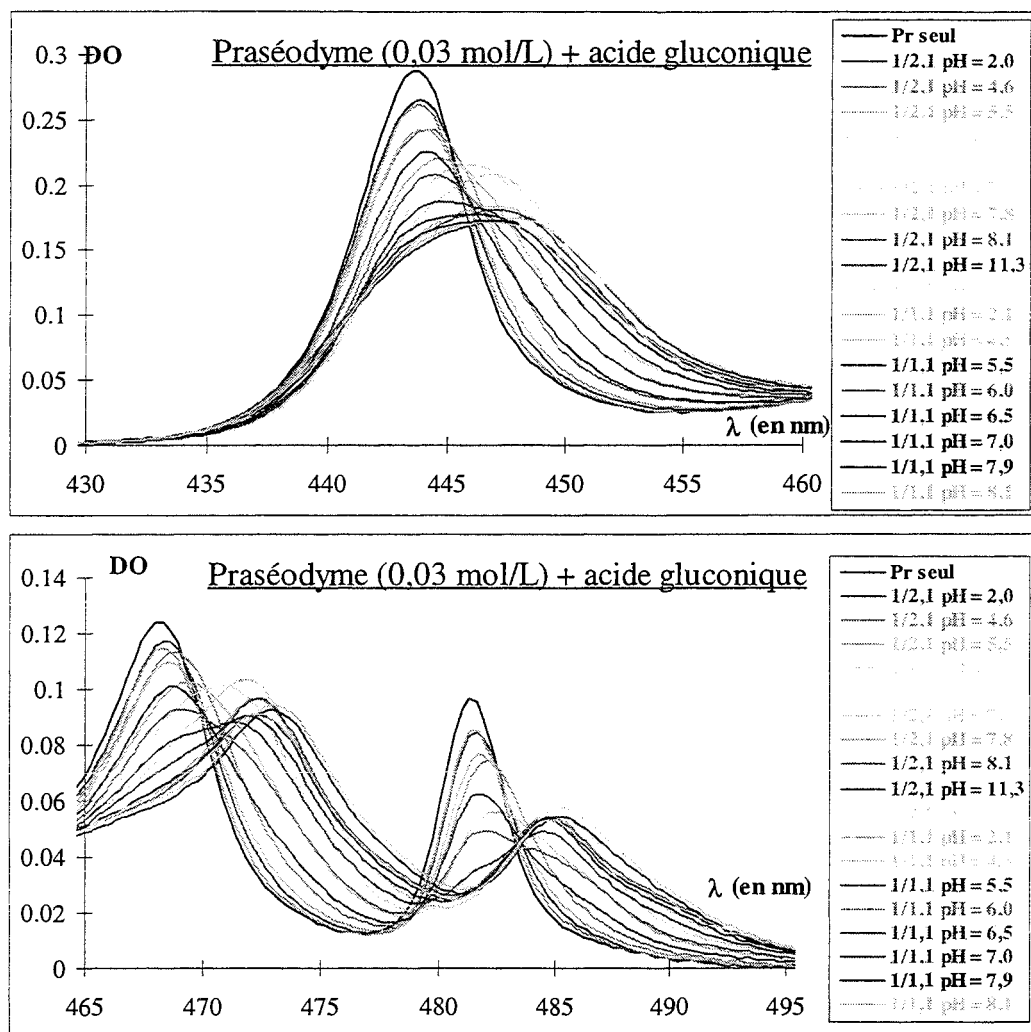


Figure IV-18 : Spectres UV - visible de mélanges praséodyme - acide gluconique en rapport cation sur ligand 1/1,1 et 1/2,1 superposés et à différents pH ; [praséodyme] = 0,03 mol.L⁻¹

La Figure IV-18 permet de bien mettre en évidence la présence d'au moins une espèce qui émerge pour le rapport 1/2,1 (couleurs chaudes), par comparaison avec le rapport cation sur ligand 1/1,1 (couleurs froides), vers pH = 6, 6,5 et 7. Les courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la Figure IV-17 indiquent que cette espèce est ML_2H_{-1} . Cette observation ne pourrait pas être expliquée, si on ne prenait en compte que les espèces du Système IV-1. De plus, dès les pH les plus acides, un effet apparaît : les longueurs d'onde des pics du rapport 1/2,1 sont supérieures à celles du rapport 1/1,1. Ceci qui semble confirmer l'existence de ML_2 puisque celui-ci est majoritaire en rapport 1/2,1 et existe en même quantité que ML dans le rapport 1/1,1. À pH = 8,1, immédiatement avant la précipitation, les spectres dans les deux rapports sont très similaires et presque superposables, ce pH est très proche de la zone où MLH_2 est l'espèce prépondérante. Pour finir, les spectres mesurés au-delà de la

zone de précipitation (au-delà de pH = 10,5 - 11) se superposent et correspondent à une seule espèce, sans doute ML_2H_3 .

Ces constatations permettent d'éliminer sans doute possible le Système IV-1 pour décrire le mélange praséodyme - acide gluconique puisque les effets de masses qui apparaissent sur les spectres, en particulier le déplacement des longueurs d'onde des pics aux pH autour de 6,5, ne peuvent pas être expliqués avec le Système IV-1. Le Système IV-2 semble donc le mieux adapté pour la description de la complexation du praséodyme par l'acide gluconique.

Suivent dans la Figure IV-19 les cinq spectres qui correspondent aux maxima de concentration pour chacune des espèces M, ML_2 , ML_2H_1 , MLH_2 et ML_2H_3 , pris dans les spectres mesurés pour un rapport cation sur ligand de 1/2,1.

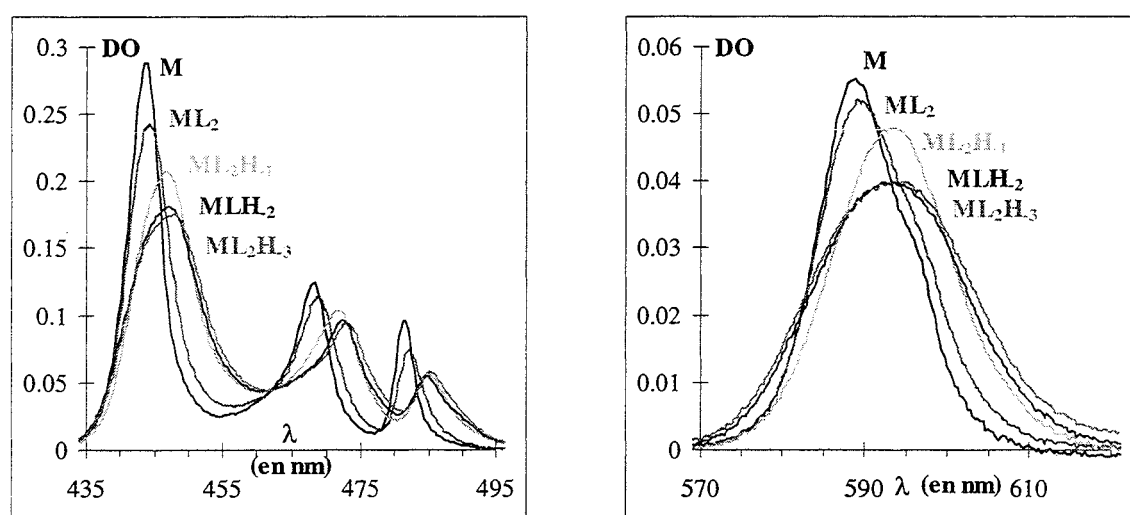


Figure IV-19 : Spectres de chaque espèce majoritaire en solution dans le cas de mélanges praséodyme(III) - acide gluconique 1/2,1, pour $[praséodyme(III)] = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$; les cinq espèces sont : M (spectre : 100 % M), ML_2 (spectre : 80 % ML_2 , 15 % ML, 5 % M), ML_2H_1 (spectre : 70 % ML_2H_1 , 15 % MLH_1 , 10 % ML_2 , 5 % ML), MLH_2 (spectre : 40 % MLH_2 , 50 % ML_2H_1 , 10 % MLH_1) et ML_2H_3 (spectre : 100 % ML_2H_3)

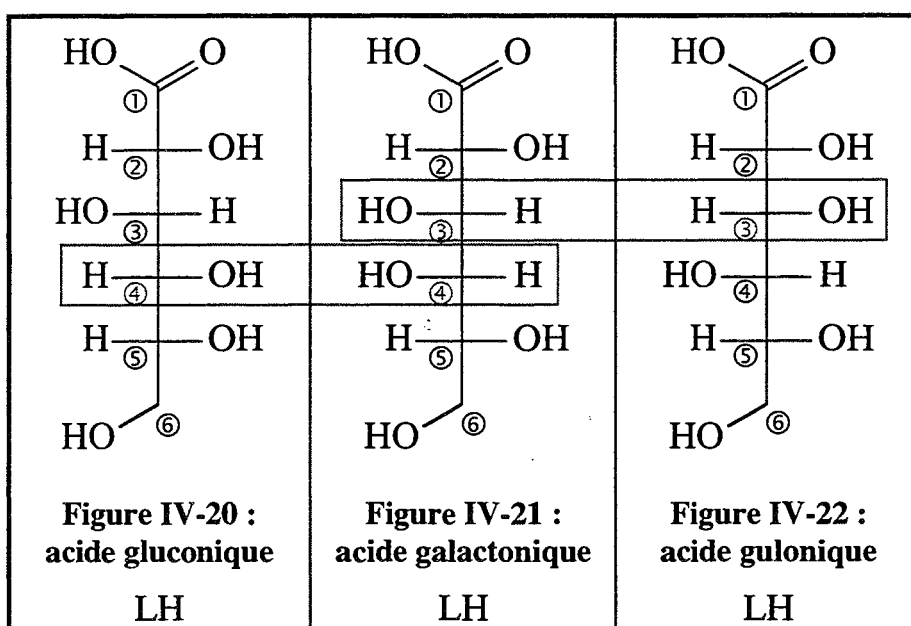
Pour conforter ces conclusions, nous avons effectué des mesures de dichroïsme circulaire sur des mélange acide gluconique mais également sur d'autre carbohydrates.

IV.3.2.6 Dichroïsme circulaire

IV.3.2.6.1 Introduction

La spectroscopie UV - visible se basait sur les propriétés d'absorption du cation lanthanide(III) et a permis de conforter notre système de complexes. L'acide gluconique est un ligand qui a des propriétés de déviation du plan de polarisation de lumière polarisée, ce qui laisse à penser qu'il est observable par dichroïsme circulaire. Malheureusement, comme nous l'avons vu, il n'absorbe pas dans la zone UV - visible mesurable par les spectromètres classiques. Mais, lors de l'interaction du cation praséodyme(III) avec l'acide gluconique, la complexation par des sites proches d'un carbone asymétrique peut induire des effets sur le spectre du cation, on peut ainsi espérer obtenir des renseignements sur la structure des complexes.

Pour avoir des éléments de comparaison, nous avons décidé d'étudier la complexation du praséodyme(III) par deux molécules très proches de l'acide gluconique (cf. Figure IV-20) : l'acide D(+)-galactonique, que nous nommerons acide galactonique (cf. Figure IV-21) et l'acide D(-)-gulonique, nommé acide gulonique (cf. Figure IV-22).



L'acide galactonique et l'acide gulonique ont donc la même structure que l'acide gluconique, excepté que l'acide galactonique est l'épimère en C⁴ de l'acide gluconique et l'acide gulonique est l'épimère en C³ de l'acide galactonique. Ces molécules ne diffèrent donc que par la configuration d'un carbone asymétrique. Si les sites de complexation sont proches de ceux-ci, les spectres de dichroïsme circulaire devraient dépendre de la nature de la

configuration de ces carbones. On devrait donc obtenir des renseignements sur les sites de complexation. En effet, pour ML_2H_{-1} et MLH_{-2} entre autres, la question se pose de savoir quels groupes hydroxyle se déprotonent dans la complexation.

Une étude similaire a été effectuée par Katzin⁽⁸²⁾ ; il a étudié en particulier les variations dans les spectres de dichroïsme circulaire de mélanges praséodyme(III) - acide tartrique, puis il les a comparées avec celles obtenues à trois pH différents avec d'autres hydroxy-acides, parmi lesquels l'acide gluconique, l'acide galactonique et l'acide gulonique. Dans notre cas, nous avons effectué des mesures uniquement avec deux épimères de l'acide gluconique, les autres étant indisponibles commercialement. L'étude menée par Katzin a été faite sans une connaissance approfondie du système de complexes formés en solution et les trois pH étudiés correspondent à une solution de "acide", "neutre" ou "basique". Dans notre travail, la connaissance de la répartition des espèces en fonction du pH renforce considérablement l'intérêt de l'étude par dichroïsme circulaire.

La détermination des systèmes de complexes correspondant aux mélanges praséodyme(III) - acide galactonique et praséodyme(III) - acide gulonique est la première étape de cette étude. Ensuite seulement, l'étude en dichroïsme circulaire sera mise en place.

IV.3.2.6.2 Étude potentiométrique des mélanges praséodyme(III) - acide galactonique et - acide gulonique

IV.3.2.6.2.1 Ligands seuls

Les constantes d'acidité des deux ligands ont été déterminées dans les mêmes conditions qu'avec l'acide gluconique, pour une force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et à une température de 25°C . De même, la lactonisation pose un problème, donc les conditions de conservation et de vitesse de dosage déterminées pour l'acide gluconique ont été utilisées pour ces deux carbohydrates.

Les constantes de formation et d'acidité sont indiquées dans le Tableau IV-10.

Remarque : d'après l'Équation IV-3 et l'Équation IV-4, $\log \beta = pK_a$

Acide galactonique	Acide gulonique
$L + H \rightleftharpoons LH$	
$\log \beta_{011}^{\text{acide galactonique}} = 3,515 \pm 0,005$	$\log \beta_{011}^{\text{acide gulonique}} = 3,454 \pm 0,006$
$pK_a^{\text{acide galactonique}} = 3,515$	$pK_a^{\text{acide gulonique}} = 3,454$

Tableau IV-10 : Constantes de formations et d'acidité de l'acide galactonique et de l'acide gulonique

Les pK_a de ces deux ligands sont très proches de celui de l'acide gluconique ($pK_a = 3,472$) ; en effet les changements de configuration influent peu sur le pK_a du carboxylate considéré et par ailleurs, ils concernent des carbones qui sont assez éloignés du centre acide considéré. Étudions maintenant les effets de ces changements de configuration sur la complexation du praséodyme(III).

IV.3.2.6.2.2 Mélanges praséodyme(III) - acides galactonique et gulonique

Les dosages des mélanges praséodyme(III) - acides galactonique et gulonique ont été effectués pour plusieurs rapports de concentration ; ils sont indiqués dans le Tableau IV-11 et le Tableau IV-12, respectivement. Les courbes de dosages correspondantes sont représentées dans la Figure IV-23 et la Figure IV-24.

	[praséodyme] en mol.L ⁻¹	[acide galactonique] en mol.L ⁻¹	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$5,19 \cdot 10^{-3}$	1/0,97	9,1
2	$3,99 \cdot 10^{-3}$	$5,79 \cdot 10^{-3}$	1/1,45	9,9
3	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$6,56 \cdot 10^{-3}$	1/2,88	8,9
4	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$7,01 \cdot 10^{-3}$	1/5,52	9,8

Tableau IV-11 : Description des mesures effectuées avec le praséodyme et l'acide galactonique

	[praséodyme] en mol.L ⁻¹	[acide gulonique] en mol.L ⁻¹	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	5,33.10 ⁻³	5,30.10 ⁻³	1/0,99	8,6
2	3,99.10 ⁻³	5,92.10 ⁻³	1/1,48	8,3
3	2,28.10 ⁻³	6,71.10 ⁻³	1/2,94	8,4
4	1,27.10 ⁻³	7,17.10 ⁻³	1/5,65	aucun

Tableau IV-12 : Description des mélanges praséodyme - acide gulonique mesurés

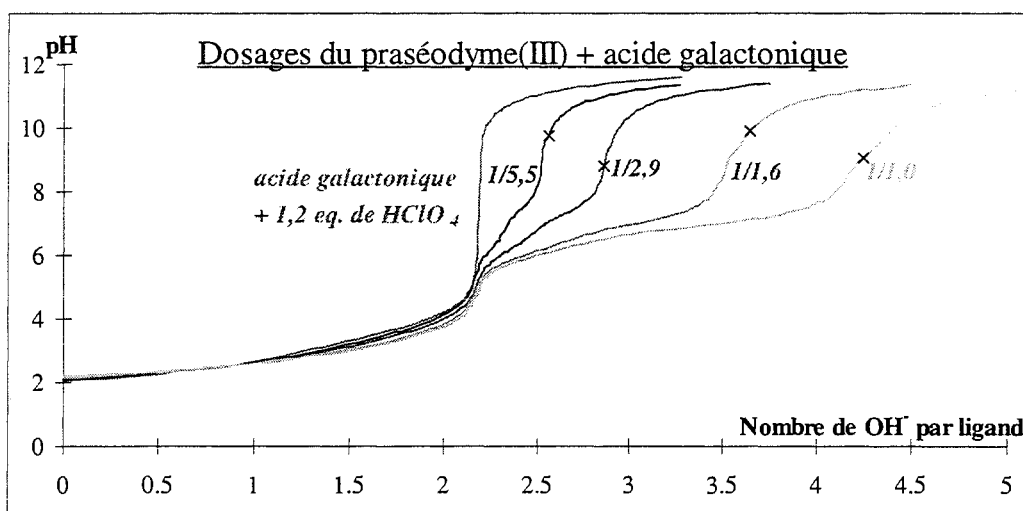


Figure IV-23 : courbes de dosage du mélange praséodyme - acide galactonique (le rapport cation sur ligand est indiqué près des courbes et le pH de précipitation par une croix)

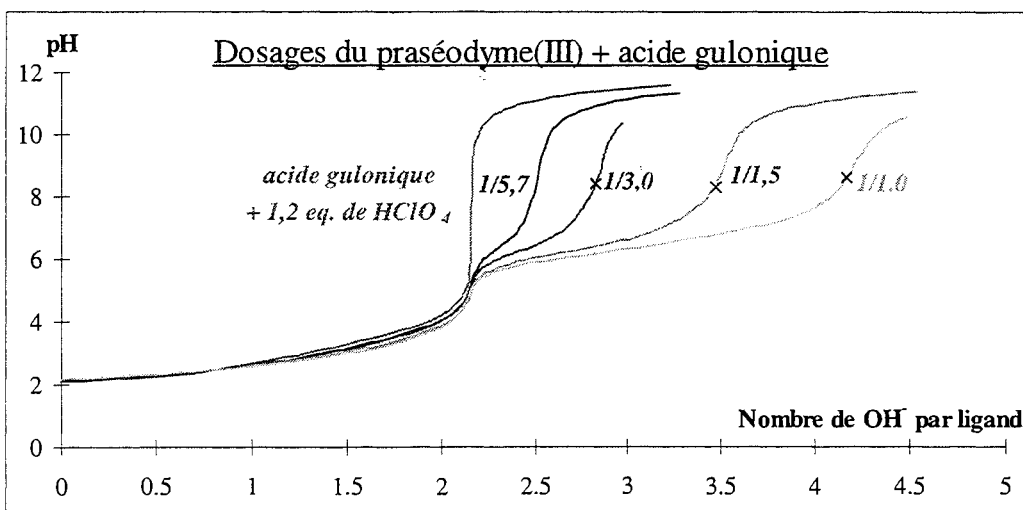


Figure IV-24 : Courbes de dosage du mélange praséodyme - acide gulonique (le rapport cation sur ligand est indiqué auprès de chaque courbe et une croix montre le pH de précipitation)

Les courbes de dosage de la Figure IV-23 et de la Figure IV-24 sont très semblables à celles concernant le praséodyme(III) avec l'acide gluconique (Figure IV-6, p.86) ; il est donc possible de les décrire de la même façon : la différence de consommation d'ions hydroxo par rapport au ligand seul implique une complexation du cation praséodyme(III) par le ligand et, aux alentours de $\text{pH} = 9$, un précipité apparaît. Cependant, il existe quelques différences au niveau des courbes, ce qui semble indiquer différents systèmes ou différentes constantes de formation entre les ligands. Par ailleurs, la complexation du praséodyme(III) par l'acide galactonique entraîne l'apparition d'un précipité quel que soit le rapport cation sur ligand, ceci contrairement aux mesures effectuées avec l'acide gluconique ou l'acide gulonique. Ceci indique également que la complexation s'effectue différemment d'un ligand à l'autre.

Comparons maintenant les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH pour l'acide galactonique (cf. Figure IV-25) et l'acide gulonique (cf. Figure IV-26).

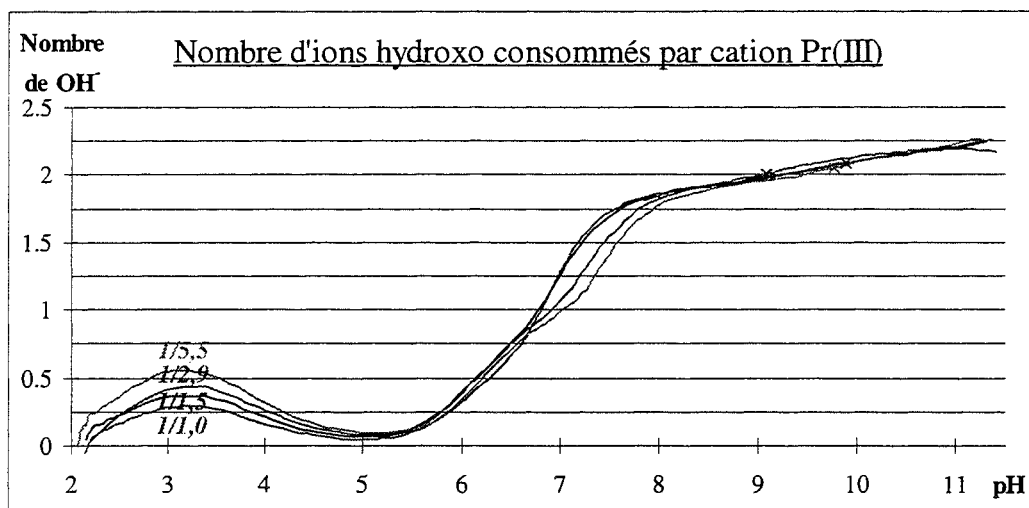


Figure IV-25 : Courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH pour le mélange praséodyme - acide galactonique (le rapport correspond à chaque courbe et la précipitation est indiquée par une croix)

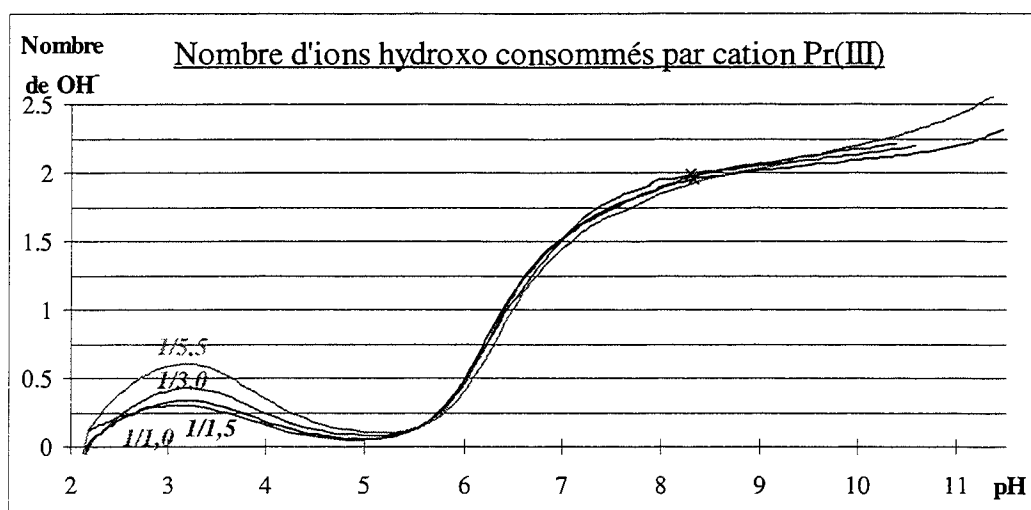


Figure IV-26 : Courbes de consommation de OH⁻ par cation en fonction du pH pour le mélange praséodyme - acide gulonique (le rapport correspond à chaque courbe et la précipitation est indiquée par une croix)

Ces courbes de consommation sont semblables à celles tracées pour l'acide gluconique (Figure IV-8, p.88). Toutefois, quel que soit le rapport, toutes les courbes de la Figure IV-26 (cas de l'acide gulonique) sont superposables entre pH = 5 et 9, alors que dans le cas de l'acide gluconique et de l'acide galactonique, les courbes pour des rapports cation sur ligand de 1/3 et de 1/5,5 se distinguent des deux autres. Cette zone de pH correspond à l'apparition de ML_2H_1 dans le cas de l'acide gluconique. Il semblerait donc que cette espèce existe avec l'acide galactonique et pas avec l'acide gulonique. Mis à part cette constatation, les courbes ont des formes très similaires et on peut s'attendre à ce que les mélanges soient décrits par des systèmes de complexes très proches de celui qui décrit l'acide gluconique.

Après avoir introduit les différents dosages dans le programme PSEQUAD, nous avons obtenu les systèmes suivants (Tableau IV-13).

	PRASÉODYME(III) + acide <i>GALACTONIQUE</i>	PRASÉODYME(III) + acide <i>GULONIQUE</i>	PRASÉODYME(III) + acide <i>GLUCONIQUE</i>
ML	$2,60 \pm 0,03$	$2,67 \pm 0,02$	$2,78 \pm 0,03$
MLH ₁	$-3,47 \pm 0,02$	$-3,21 \pm 0,01$	$-3,34 \pm 0,02$
MLH ₂	$-10,19 \pm 0,01$	$-9,80 \pm 0,01$	$-10,09 \pm 0,01$
ML ₂	$5,53 \pm 0,02$	$5,32 \pm 0,02$	$5,57 \pm 0,03$
ML ₂ H ₁	$-0,56 \pm 0,03$	—	$-0,67 \pm 0,03$
ML ₂ H ₃	—	—	$-19,13 \pm 0,08$
M ₂ L ₂ H ₃	—	$-10,50 \pm 0,03$	—
M ₂ L ₂ H ₅	—	$-26,76 \pm 0,05$	—
MH ₁	-8,82	-8,82	-8,82
<i>LH</i>	<i>3,52</i>	<i>3,45</i>	<i>3,48</i>

Tableau IV-13 : Systèmes de complexes et constantes de formation décrivant les mélanges praséodyme(III) - acide galactonique et acide gulonique ; rappel du Système IV-2 décrivant le mélange praséodyme(III) - acide gluconique

Comme il avait été remarqué lors de la description des courbes de consommation de OH⁻ par cation en fonction du pH, les systèmes obtenus pour les mélanges praséodyme(III) - acide galactonique et acide gulonique sont proches du Système IV-2 obtenu avec l'acide gluconique. Dans tous les cas, on observe la présence des quatre complexes : ML, MLH₁, MLH₂ et ML₂. L'espèce ML₂H₁ n'existe pas pour le mélange praséodyme - acide gulonique mais existe pour le mélange praséodyme - acide galactonique, comme les courbes de consommation avaient permis de le déduire. Les différences les plus importantes apparaissent pour les espèces existant en milieu basique : le mélange praséodyme - acide galactonique n'en contient pas puisque celui-ci précipite dès pH 9,5 - 10, le mélange praséodyme - acide gulonique donne des dimères, et le mélange praséodyme - acide gluconique donne un bis-complexe. Il faut également préciser que dans les systèmes obtenus pour l'acide galactonique et l'acide gulonique, on peut remplacer le complexe MLH₂ par le complexe M₂L₂H₄ (et éventuellement (MLH₂)_n) sans changements importants au niveau du paramètre d'ajustement.

Les courbes de répartition des espèces en fonction du pH qui suivent sont tracées dans les conditions des mesures de potentiométrie.

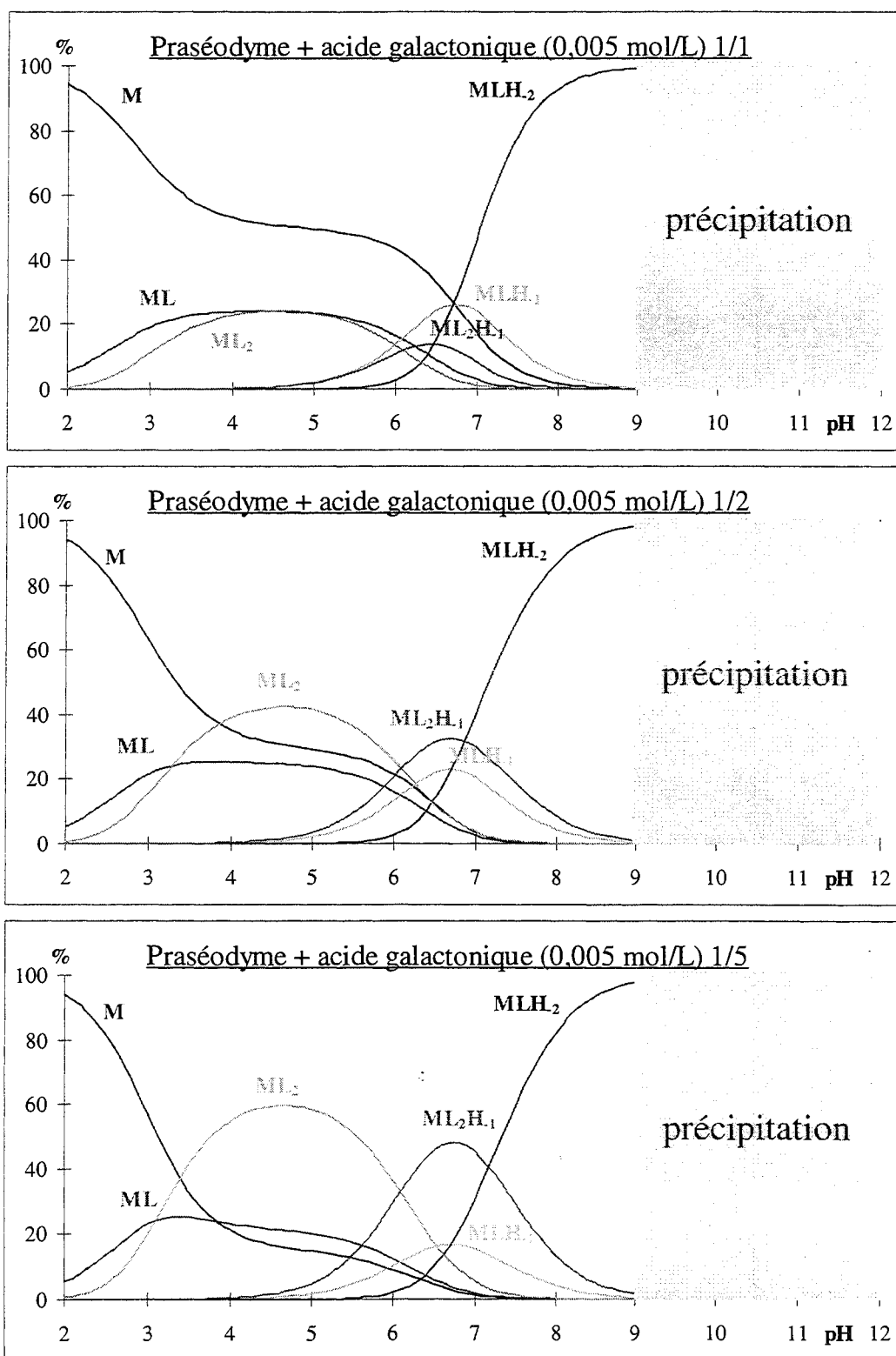


Figure IV-27 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - acide galactonique ; [acide galactonique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et rapports cation sur ligand de 1/1, 1/2 et 1/5

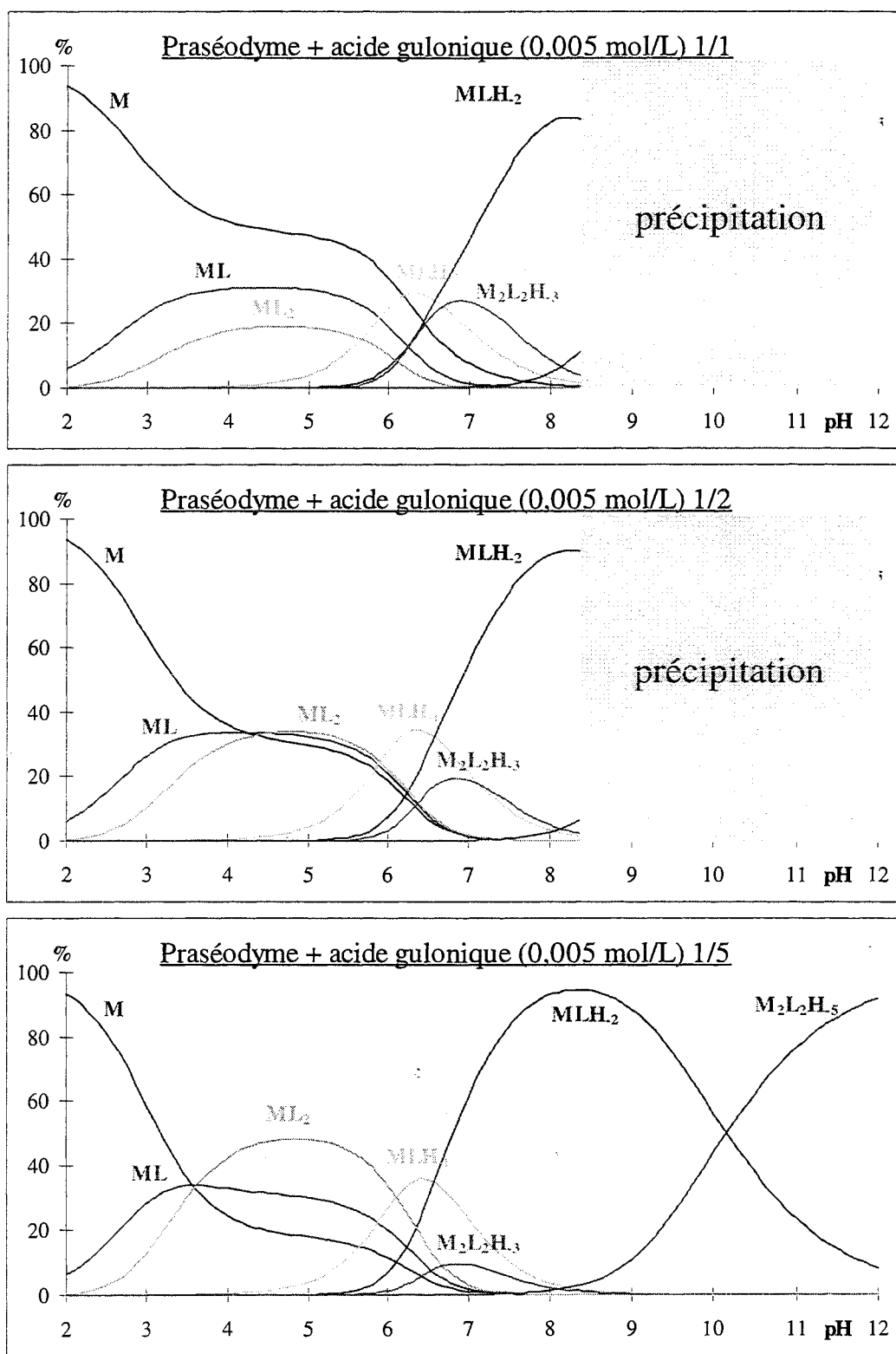


Figure IV-28 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - acide gulonique ; [acide gulonique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et rapports cation sur ligand de 1/1, 1/2 et 1/5

La Figure IV-27 représente les courbes pour des mélanges praséodyme(III) - acide galactonique en rapport cation sur ligand 1/1, 1/2 et 1/5 ; la Figure IV-28 pour des mélanges praséodyme(III) - acide gulonique en rapport cation sur ligand 1/1, 1/2 et 1/5.

Les mesures de potentiométrie ont permis de déterminer les systèmes décrivant les mélanges praséodyme(III) - acide galactonique et praséodyme(III) - acide gulonique, ainsi que de tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH. La suite présente les mesures de dichroïsme circulaire effectuées avec les trois ligands : acide gluconique, acide galactonique et acide gulonique mis en présence de praséodyme(III).

IV.3.2.6.3 Étude par dichroïsme circulaire des mélanges
praséodyme(III) - acide gluconique, - acide galactonique
et - acide gulonique

Les mesures de dichroïsme circulaire ont été effectuées pour des concentrations en cation constantes de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, quel que soit le rapport et le ligand utilisé. Ne sont présentés ici que certains résultats, en particulier, ceux effectués en rapport cation sur ligand 1/1 et 1/5 : ce sont les plus parlants. Tout d'abord nous étudierons l'action de chacun des ligands sur le praséodyme(III) puis ensuite nous comparerons les résultats obtenus pour chacun de ces ligands.

IV.3.2.6.3.1 Mélange praséodyme(III) - acide
gluconique

La Figure IV-29 représente un spectre de dichroïsme circulaire sur une large plage du spectre visible.



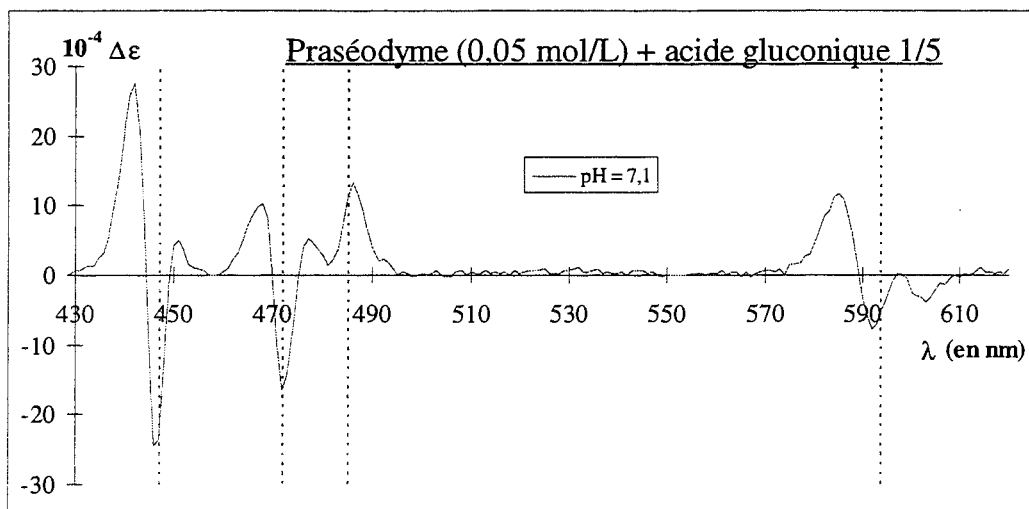


Figure IV-29 : Spectre de dichroïsme circulaire du mélange praséodyme(III) - acide gluconique en rapport cation sur ligand 1/5 à pH = 7,1 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹ (les pointillés indiquent les maxima d'absorbance observés en spectroscopie UV - visible pour un spectre mesuré dans les mêmes conditions)

Les signaux observés en dichroïsme circulaire correspondent bien aux longueurs d'onde d'absorption du praséodyme(III). Dans les études qui suivent, nous n'observerons que la zone 430 - 500 nm, celle-ci étant caractéristique de la complexation du praséodyme(III) par les différents ligands.

La Figure IV-30 et la Figure IV-31 représentent les spectres de dichroïsme circulaire de mélanges praséodyme(III) - acide gluconique pour un rapport cation sur ligand 1/1 et 1/5 respectivement.

La Figure IV-32 est une superposition de spectres de dichroïsme circulaire à pH identique et pour des rapports cation sur ligand différents.

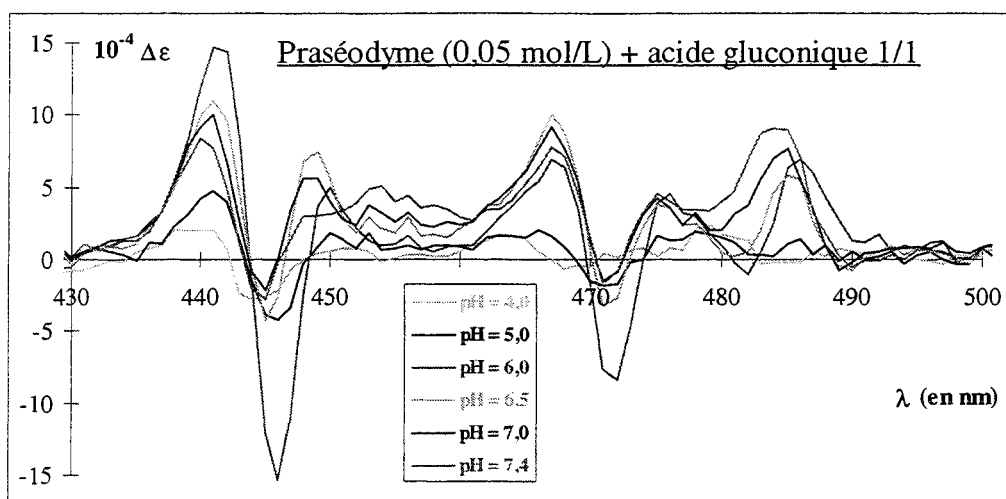


Figure IV-30 : Spectres de dichroïsme circulaire du mélange praséodyme(III) - acide gluconique en rapport cation sur ligand 1/1 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹

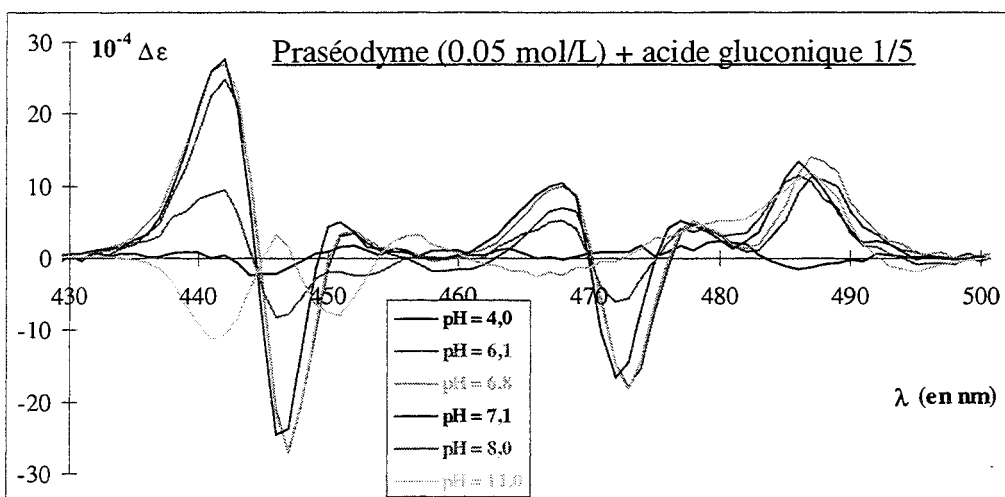


Figure IV-31 : Spectres de dichroïsme circulaire du mélange praséodyme(III) - acide gluconique en rapport cation sur ligand 1/5 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹

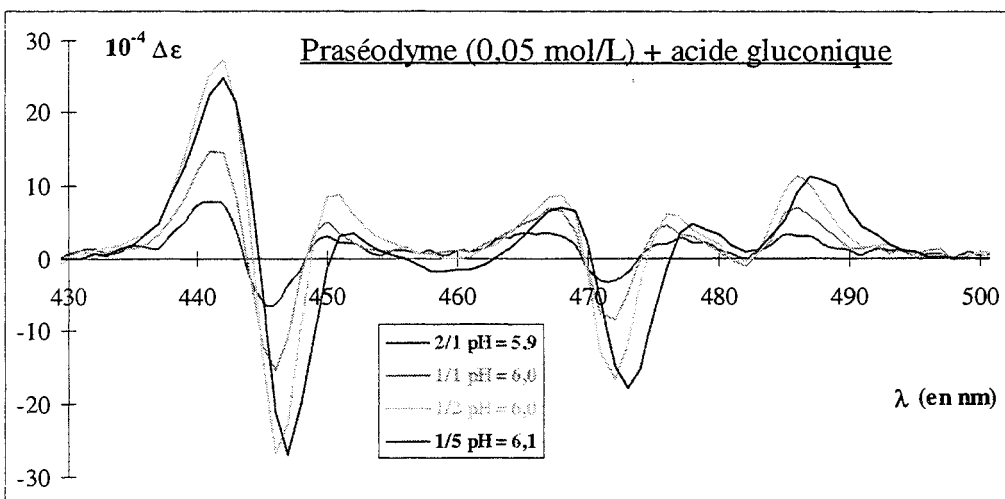


Figure IV-32 : Superposition de spectres de mélanges Pr(III) - acide gluconique pour différents rapports cation sur ligand et à pH = 6 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹

Il est tout d'abord aisé de remarquer que les deux spectres effectués à $\text{pH} = 4,0$ sont de très faible intensité par rapport aux autres. Selon les courbes de répartition des espèces en fonction du pH , les espèces existant à ce pH sont ML et ML_2 . Or on sait que plus le chromophore (cation praséodyme) est éloigné du site optiquement actif, plus faible sera le dichroïsme observé. Si on suppose que la complexation de ML et de ML_2 s'effectue par le carboxylate de l'acide gluconique, cette distance est assez grande, ainsi le dichroïsme n'est pas très important.

Dans les deux cas, les raies les plus intenses sont celles mesurées à $\text{pH} = 6$, celles-ci correspondent sans doute à MLH_1 ou/et à ML_2H_1 . Dans le rapport 1/1, l'intensité du spectre à $\text{pH} = 5,0$ est intermédiaire entre ceux mesurés à $\text{pH} = 4,0$ et $\text{pH} = 6,0$. Il correspond à l'apparition de MLH_1 ou/et de ML_2H_1 . Le fait qu'il existe un spectre intense pour décrire ces espèces indique que le H_1 correspond bien à un hydroxyle du ligand qui se déprotone et non pas à un ion hydroxo qui apparaît parallèlement à la complexation par le carboxylate d'un ou deux ligands, sinon, dans ce cas, les spectres seraient aussi intenses qu'à $\text{pH} = 4,0$ où seuls des carboxylates complexent.

La Figure IV-32 montre que les espèces qui existent à $\text{pH} = 6,0$ voient leurs concentrations respectives varier avec le rapport cation sur ligand qui diminue de 2/1 à 1/2, puis se stabiliser à partir de ce rapport de 1/2 et pour les rapports inférieurs (1/5) : ceci est en parfait accord avec l'existence de l'espèce ML_2H_1 dont la concentration augmente aux dépens de la concentration de MLH_1 , lorsque le rapport cation sur ligand diminue, et qui nécessite la présence de deux ligands par cation pour exister à 100 % (cf. courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la Figure IV-33).

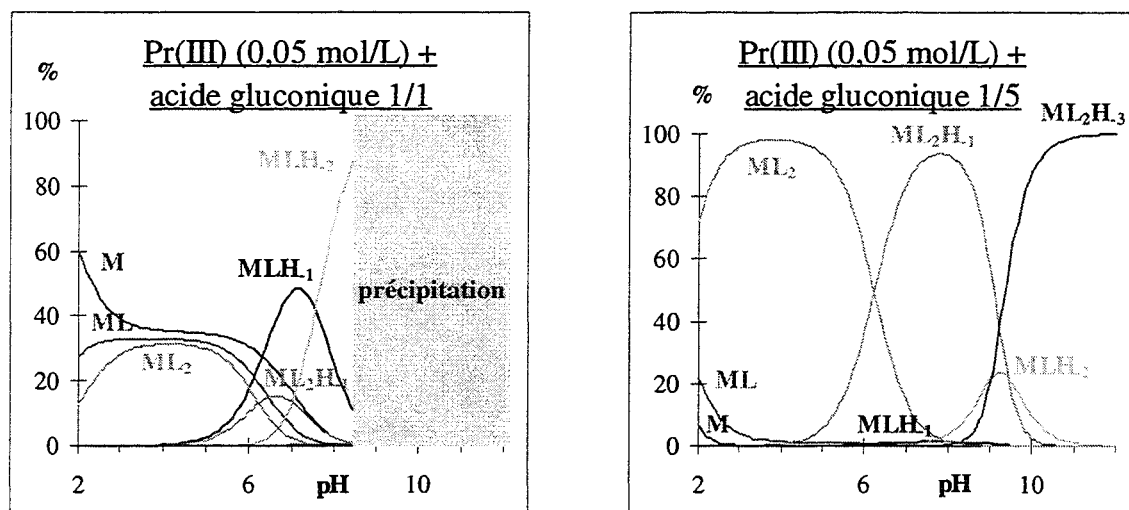


Figure IV-33 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de mélanges praséodyme(III) - acide gluconique pour des rapport cation sur ligand de 1/1 et 1/5 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹

À partir de pH = 6,5, l'évolution entre les spectres mesurés pour les deux rapports est différente : pour un rapport cation sur ligand 1/1, les intensités décroissent pour le pic de gauche et croissent légèrement pour les autres pics, et en rapport cation sur ligand 1/5, les pics restent de taille identique jusqu'à pH = 7, pour décroître en intensité à pH = 8,0. Comme expliqué ci-dessus, les intensités maximales correspondent à $ML_{(2)}H_1$, qui, en rapport 1/1, disparaît rapidement avec l'augmentation du pH pour laisser place à MLH_2 : les pics décroissent dès pH = 6,0. Par contre, pour un rapport 1/5, ML_2H_1 est l'espèce majoritaire sur une zone de pH plus large, avant l'apparition de MLH_2 ; ceci explique le fait que les intensités des spectres restent semblables, de pH = 6,0 à pH = 7,4. La différence de comportement au niveau des pics de droite du rapport 1/1 (qui croissent lorsque les pics de gauche décroissent) peut s'expliquer par le fait que l'espèce MLH_1 apparaît comme intermédiaire entre ML_2H_1 et MLH_2 , uniquement en rapport cation sur ligand 1/1, puisque dès le rapport 1/2, seul ML_2H_1 existe à ce pH.

En rapport cation sur ligand 1/5, deux mesures supplémentaires ont pu être effectuées : juste avant la zone de précipitation à pH = 8,0 et juste après à pH = 11,0. Le pH = 8,0 correspond à la zone où MLH_2 et ML_2H_3 apparaissent et où ML_2H_1 disparaît et le pH = 11,0 correspond à l'espèce ML_2H_3 ; cependant l'influence de MLH_2 sur le dichroïsme mesuré à pH = 8,0 ne doit pas être forte car celui-ci n'apparaît pas de façon importante. Ce spectre est donc obtenu pour le mélange de deux espèces : ML_2H_1 et ML_2H_3 .

La description de ces spectres de dichroïsme circulaire correspond donc aux espèces contenues dans le Système IV-2 décrivant le mélange praséodyme(III) - acide gluconique, ceci avérant le choix effectué pour ce système lors de l'étude des spectres UV - visible.

Regardons maintenant les spectres de dichroïsme circulaire des deux ligands épimères de l'acide gluconique que nous avons choisis pour ensuite les comparer à l'acide gluconique.

IV.3.2.6.3.2 Mélange praséodyme(III) - acide galactonique

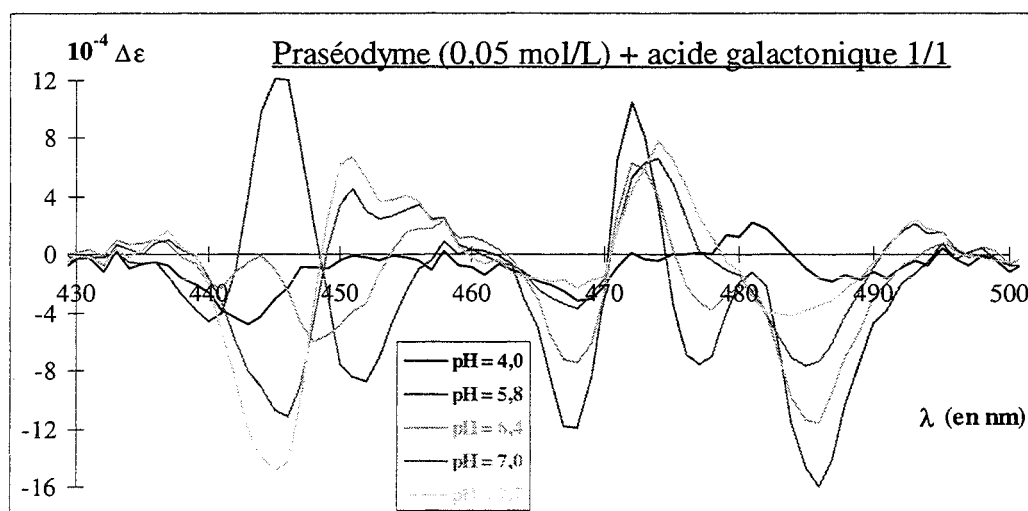


Figure IV-34 : Spectres de dichroïsme circulaire du mélange praséodyme(III) - acide galactonique en rapport cation sur ligand 1/1 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹

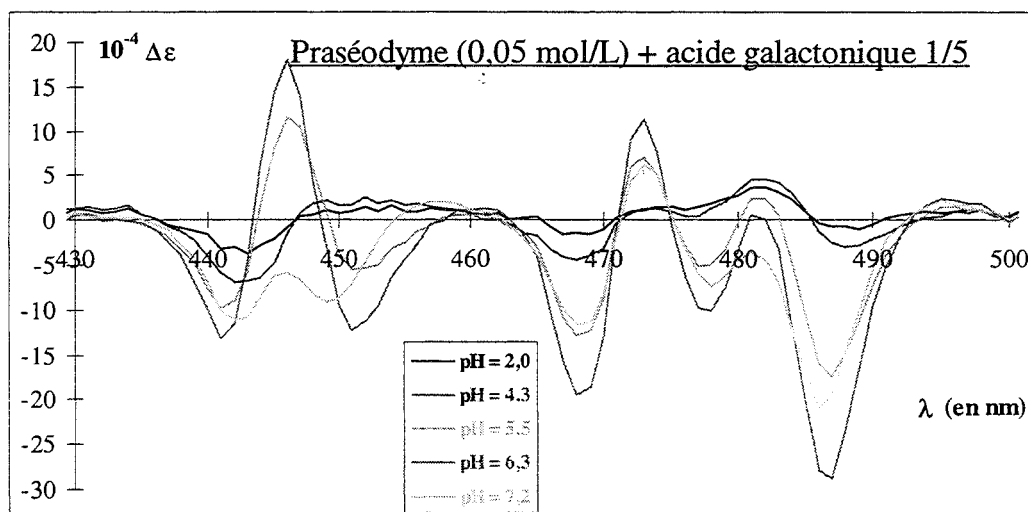


Figure IV-35 : Spectres de dichroïsme circulaire du mélange praséodyme(III) - acide galactonique en rapport cation sur ligand 1/5 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹

La Figure IV-34 et la Figure IV-35 sont les spectres de dichroïsme circulaire de mélanges praséodyme(III) - acide galactonique en rapport cation sur ligand 1/1 et 1/5 respectivement.

De même que pour les mélanges praséodyme(III) - acide gluconique, les mélanges praséodyme(III) - acide galactonique à pH = 4,0 donnent des spectres peu intenses par rapport aux autres spectres. Ceci s'explique toujours par l'éloignement des sites optiquement actifs et du chromophore dans les complexes existant dans cette zone de pH (ML et ML_2). Le spectre à pH = 2,0 est encore moins intense puisque le métal libre y est majoritaire.

De nouveau, les pics des spectres effectués pour des pH proches de 6,0 sont les plus intenses. Ceci correspond à la zone d'existence de $ML_{(2)}H_{.1}$; ces deux espèces existent pour un rapport cation sur ligand 1/1 et seul $ML_2H_{.1}$ existe pour un rapport cation sur ligand 1/5 et en concentration supérieure ce qui explique l'intensité plus grande en rapport 1/5 qu'en rapport 1/1 (18.10^{-4} contre 12.10^{-4}).

De plus, l'espèce MLH_2 apparaît plus tôt et plus intensément dans l'échelle de pH en rapport 1/1 qu'en rapport 1/5 : ainsi, en rapport, 1/1, de pH = 6,4 à 7,7, les spectres évoluent vers une autre forme qui correspond à l'espèce MLH_2 . Cette évolution se fait sentir également en rapport 1/5, mais débute à peine à pH = 7,2 : MLH_2 commence seulement à apparaître.

L'évolution des spectres avec le pH correspond parfaitement avec les répartitions des espèces en fonction du pH. Pour le moment, on constate qu'en rapport 1/5, que ce soit pour l'acide gluconique ou l'acide galactonique, il existe deux espèces avant la zone de précipitation : ML_2 et $ML_2H_{.1}$. La comparaison entre ces deux espèces pourra donc s'effectuer. Le rapport 1/1 contient un plus grand nombre d'espèces mais celles-ci dépassent rarement les 50% dans les répartitions, leurs spectres sont donc difficilement isolables et comparables.

Voyons maintenant les spectres de dichroïsme circulaire des mélanges praséodyme(III) - acide gulonique.

IV.3.2.6.3.3 Mélange praséodyme(III) - acide gulonique

La Figure IV-36 et la Figure IV-37 représentent les spectres de dichroïsme circulaire des mélanges praséodyme(III) - acide gulonique en rapport cation sur ligand 1/1 et 1/5 respectivement.

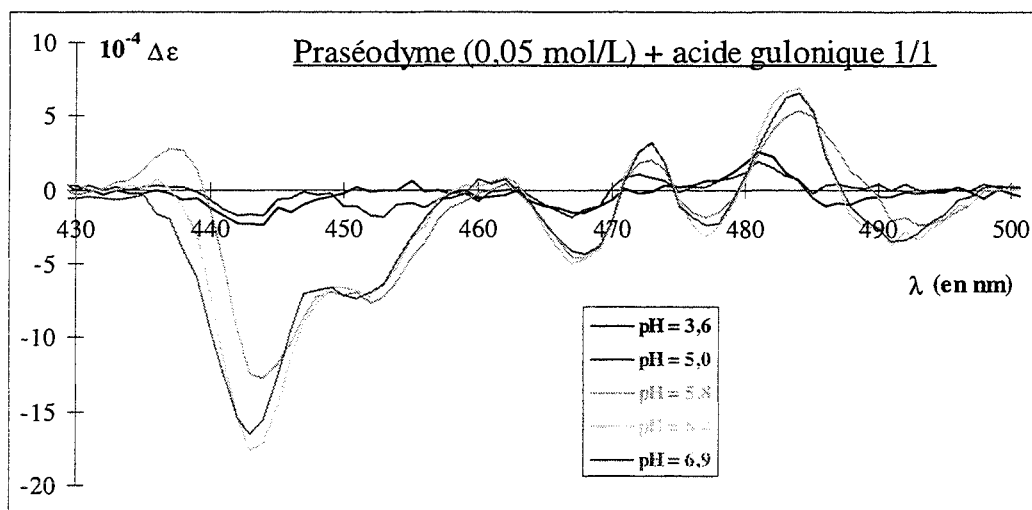


Figure IV-36 : Spectres de dichroïsme circulaire du mélange praséodyme(III) - acide gulonique en rapport cation sur ligand 1/1 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹

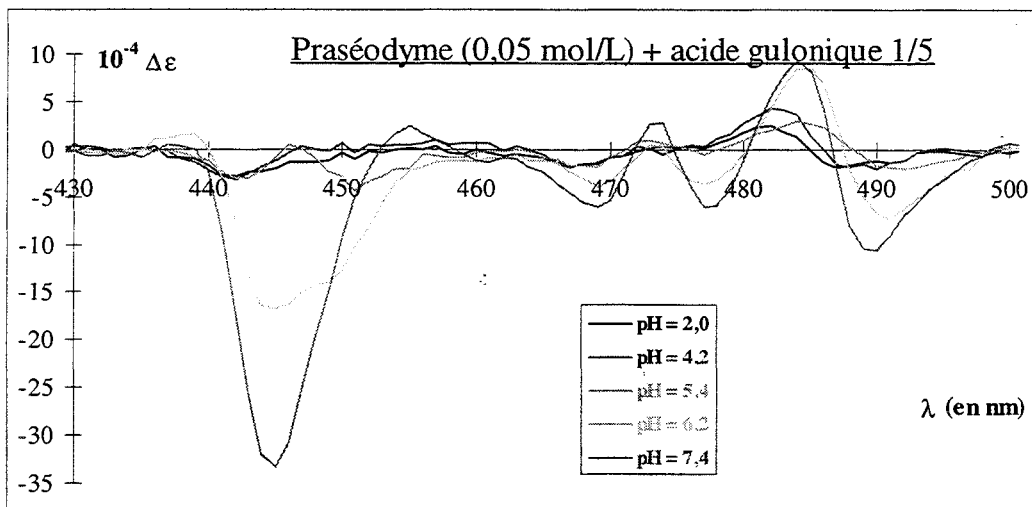


Figure IV-37 : Spectres de dichroïsme circulaire du mélange praséodyme(III) - acide gulonique en rapport cation sur ligand 1/5 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹

Les mélanges praséodyme(III) - acide gulonique donnent également des spectres peu intenses pour des pH inférieurs à 5,5, ce qui correspond également aux espèces ML et ML₂.

En rapport 1/1, les spectres effectués à pH = 6,9 et 6,4 sont identiques, ils correspondent à l'espèce M₂L₂H₃, majoritaire dans cette zone de pH. À pH = 5,8, en plus de

$M_2L_2H_3$, une petite quantité de MLH_1 est présente, ce qui explique que le spectre mesuré à ce pH soit semblable à ceux mesurés à pH = 6,9 et 6,4, moyennant quelques variations dans les intensités des pics et l'existence de différences de structure (à $\lambda = 438$ ou 489 nm par exemple).

En rapport 1/5, les spectres mesurés à pH = 6,2 et pH = 7,3 sont dans la zone d'existence de $M_2L_2H_3$ et de MLH_2 , le premier contenant plus de $M_2L_2H_3$ et le second plus de MLH_2 . On peut constater que le spectre à pH = 6,2 est bien intermédiaire entre celui à pH = 7,3 (MLH_2) et le spectre mesuré en rapport cation sur ligand 1/1 à pH = 6,9 ($M_2L_2H_3$).

Il a malheureusement été impossible de mesurer le spectre du mélange praséodyme(III) - acide gulonique en rapport cation sur ligand 1/5 à pH = 11,0 ou plus : le précipité ne s'est pas redissous comme le laissait prévoir les expériences dans les conditions de la potentiométrie.

Cependant, la description des répartitions pour des pH inférieurs à la zone de précipitation se fait très bien à l'aide des mesures de dichroïsme circulaire.

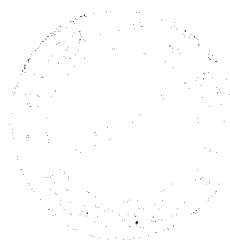
Malgré ceci, il risque d'être difficile de comparer les spectres de dichroïsme circulaire obtenus pour l'acide gulonique avec ceux obtenus pour l'acide gluconique et l'acide galactonique car, même en rapport cation sur ligand 1/5, il n'existe pas d'espèces majoritaires (>70 - 80 %) communes aux trois systèmes excepté ML_2 (et ML).

IV.3.2.6.3.4 Comparaison entre les ligands

À l'aide des résultats obtenus avec les trois ligands épimères, nous allons pouvoir comparer les spectres d'espèces de même structure, ce sont ML/ML_2 pour les trois ligands et ML_2H_1 , au moins pour l'acide gluconique et l'acide galactonique.

La Figure IV-38 représente les spectres de nombreux mélanges praséodyme(III) - ligands en différents rapports à pH proche de 4,0.

La Figure IV-39 est une superposition des spectres de dichroïsme circulaire de mélanges praséodyme(III) - acide gluconique, acide galactonique et acide gulonique à pH = 6,0, pH où prédomine l'espèce ML_2H_1 en rapport 1/5.



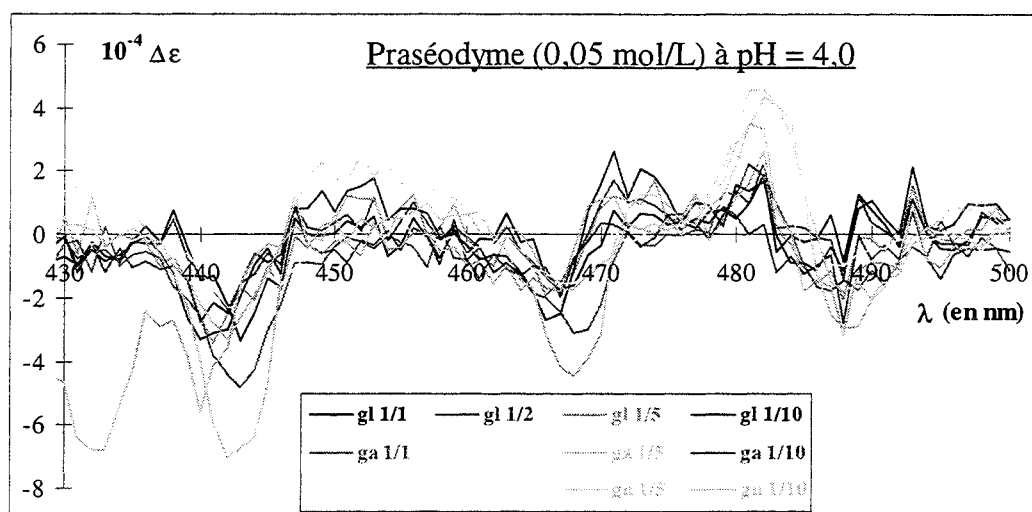


Figure IV-38 : Spectres de dichroïsme circulaire de mélanges praséodyme(III) - acide gluconique, acide galactonique et acide gulonique en rapport cation sur ligand 1/1, 1/2, 1/5 et 1/10 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹ (gl = acide gluconique ; ga = acide galactonique ; gu = acide gulonique)

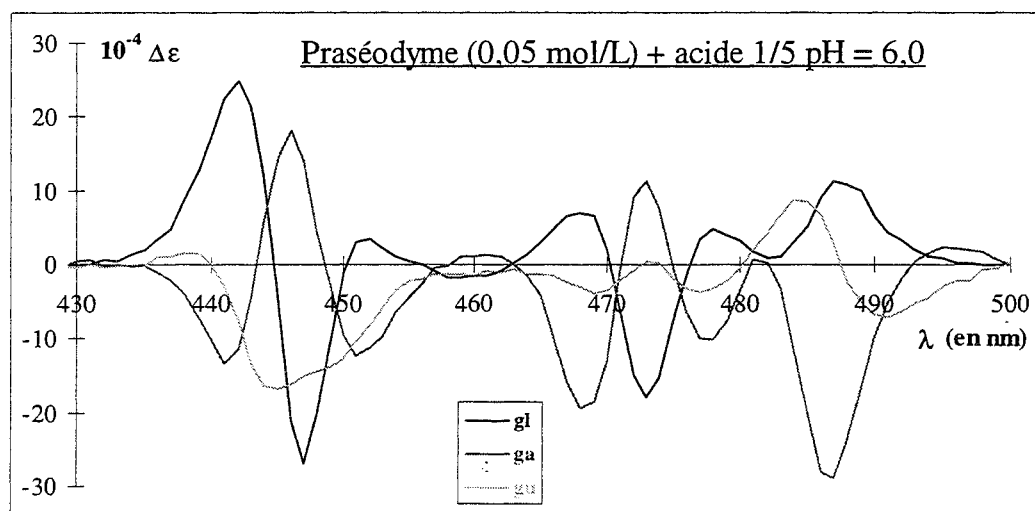


Figure IV-39 : Superposition de spectres de dichroïsme circulaire de mélanges praséodyme(III) - acide gluconique, acide galactonique et acide gulonique en rapport cation sur ligand 1/5 ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹ (gl = acide gluconique ; ga = acide galactonique ; gu = acide gulonique)

La superposition des spectres effectués à pH = 4,0 dans de nombreuses conditions de rapport de concentration et pour les trois ligands montre qu'ils sont pratiquement tous identiques. Pourtant l'existence des complexes ML et ML₂, et ainsi les effets de masses que cela peut entraîner devraient induire des variations dans les intensités des pics. De la même manière, en rapport 1/1 où il existe encore du praséodyme(III) libre en solution ; on devrait constater un influence sur les intensités des pics de chacun des spectres. Toutefois, les

intensités des pics observés sont très faibles et les variations peuvent être dissimulées par le bruit.

Dans la Figure IV-39, le spectre de l'acide gulonique qui correspond à une espèce différente des deux autres a une structure sans trop de rapport avec les deux autres spectres. Par contre, chose remarquable, les spectres obtenus avec l'acide gluconique et avec l'acide galactonique sont parfaitement opposés l'un à l'autre. Or, comme expliqué dans l'introduction, l'acide galactonique est l'épimère en C⁴ de l'acide gluconique, ce qui signifie que la seule différence existant entre ces deux ligands est la configuration de ce carbone. Ceci laisse à penser que le groupe hydroxyle porté par le C⁴ intervient dans la complexation pour former ML₂H₁ et qu'éventuellement cet hydroxyle pourrait être celui qui se déprotone.

IV.3.2.6.4 Conclusion

Tout comme les mesures en spectroscopie UV - visible, les mesures de dichroïsme circulaire ont permis de confirmer que le Système IV-2 est bien celui qui décrit le mieux les mélanges praséodyme(III) - acide gluconique. Les spectres effectués à pH acide montrent que les espèces ML et ML₂ sont formés par la complexation par le carboxylate de l'acide gluconique. Par ailleurs les mesures effectuées dans les mêmes conditions avec des molécules épimères de ce ligand ont permis de constater que l'espèce ML₂H₁ faisait intervenir le carbone C⁴ dans la complexation.

Katzin⁽⁸²⁾ dans son étude avait travaillé "en aveugle", ne connaissant pas les systèmes de complexes décrivant les mélanges praséodyme(III) - hydroxy-acide étudiés, et donc ne connaissait pas leur répartition. Il avait cependant remarqué l'existence de complexe "acides", formés en milieu acide, "neutres", et "basiques" et comparé les spectres obtenus pour le mélange praséodyme(III) - acide gluconique et - acide galactonique : il avait conclu de leur forme symétrique que le groupe hydroxyle porté par le C⁴ était celui qui se déprotonait.

La formation d'un cycle à 7 chaînons que cette déprotonation entraînerait ne semble toutefois pas approprié, et l'intervention du C⁴ dans la complexation demande à être confirmée, et des mesures de RMN ¹H et de RMN ¹³C sont indispensables pour l'avérer et pour déduire d'autres structures.



IV.3.2.7 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une technique qui permet de préciser les structures des complexes présents dans les solutions mesurées. En effet, chaque atome étudié est caractérisé par un pic simple ou complexe à un déplacement précis. Les influences créées par des cations (dans notre situation) sur les atomes considérés impliquent des déplacements ou des changements de structure au niveau des pics correspondants. En général, les changements ou déplacements sont d'autant plus importants que les cations et les atomes considérés sont proches.

Pour nous aider dans la détermination des structures des complexes formés entre le praséodyme(III) et l'acide gluconique, des mélanges de ces composés en divers rapports cation sur ligand de 1/5 à 1/150 ont été effectués pour trois pH, l'un caractéristique de ML_2 (pH ~ 4,0), l'un caractéristique de $ML_2H_{.1}$ (pH ~ 7,0) et le dernier caractéristique de $ML_2H_{.3}$ (pH > 11,0). Chacune des mesures a été effectuée en RMN 1H et en RMN ^{13}C .

Dans un premier temps, nous discuterons de chacune des séries de pH, puis dans un second temps nous approfondirons l'étude du complexe $ML_2H_{.3}$ par d'autres types de mesures.

IV.3.2.7.1 Mesures concernant ML_2

La Figure IV-40 et la Figure IV-41 contiennent des spectres RMN ^{13}C et RMN 1H effectués à pH = 4,0 (ML_2 à ~ 100 %) pour différents rapport cation sur ligand. Le Tableau IV-14 et le Tableau IV-15 rapportent les déplacements observés correspondant à ces deux séries de spectres.

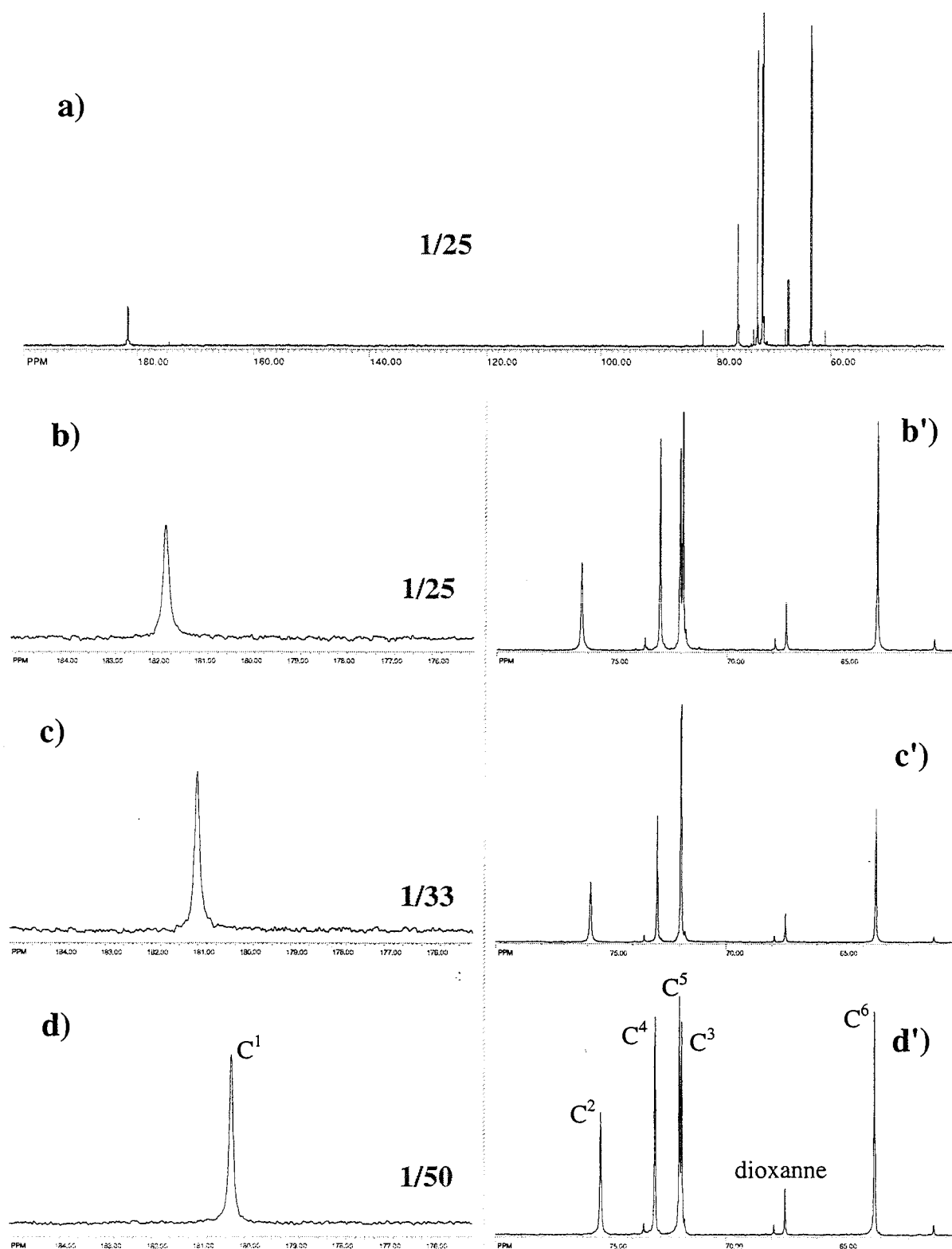


Figure IV-40 : Spectres RMN ^{13}C mesurés à 100 MHz pour des mélanges praséodyme(III) - acide gluconique ; [acide gluconique] = $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 4,0$ dans $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$ (80 / 20) ; référence : dioxanne ; a) spectre total ; b, c, d) parties carbonyles ; b', c', d') parties aliphatiques hydroxylées ; les rapports cation sur ligand sont indiqués sur les figures

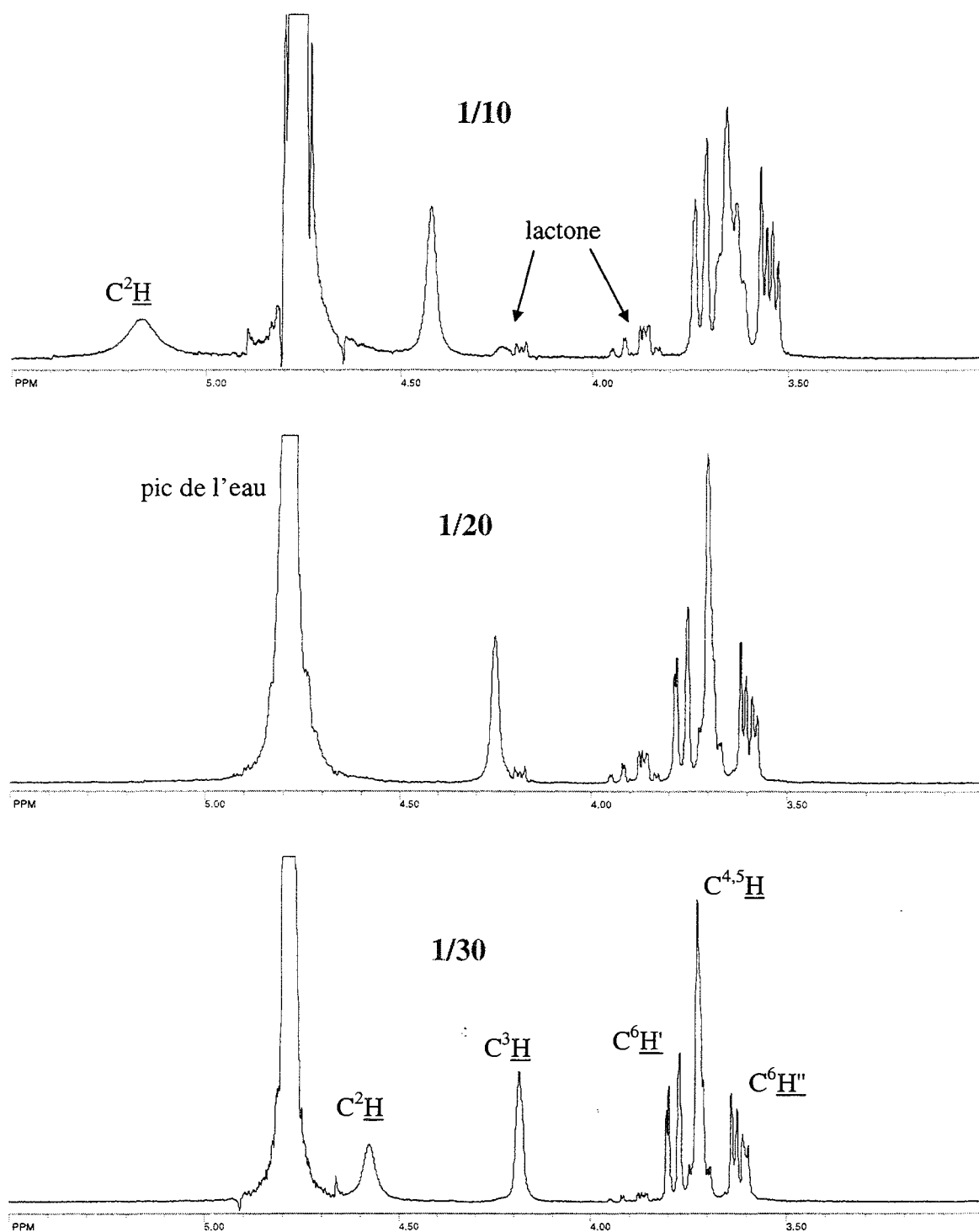


Figure IV-41 : Spectres RMN ^1H mesurés à 400 MHz pour des mélanges praséodyme(III) - acide gluconique ; [acide gluconique] = 0,1 mol.L $^{-1}$; pH = 4,0 dans D $_2$ O ; référence : DSS ; les rapports cation sur ligand sont indiqués sur les figures

δ en ppm	C ¹	C ²	C ⁴	C ⁵	C ³	Dioxanne	C ⁶
<i>1/1</i>	<i>~ 212,2</i>	<i>~ 93,3</i>	<i>70,46</i>	<i>70,46</i>	<i>76,83</i>	<i>67,40</i>	<i>62,06</i>
<i>1/2,5</i>	<i>201,93</i>	<i>89,26</i>	<i>71,19</i>	<i>70,80</i>	<i>74,58</i>	<i>67,40</i>	<i>62,44</i>
<i>1/5</i>	<i>191,91</i>	<i>82,84</i>	<i>71,84</i>	<i>71,29</i>	<i>73,04</i>	<i>67,40</i>	<i>62,89</i>
<i>1/25</i>	<i>181,62</i>	<i>76,30</i>	<i>72,89</i>	<i>71,90</i>	<i>72,02</i>	<i>67,40</i>	<i>63,41</i>
<i>1/33</i>	<i>180,92</i>	<i>75,86</i>	<i>72,97</i>	<i>71,94</i>	<i>71,94</i>	<i>67,40</i>	<i>63,44</i>
<i>1/50</i>	<i>180,18</i>	<i>75,39</i>	<i>73,04</i>	<i>71,99</i>	<i>71,90</i>	<i>67,40</i>	<i>63,48</i>
$\delta_{1/2,5} - \delta_{1/50}$	21,75	13,87	-1,85	-1,19	2,68	–	-1,04

Tableau IV-14 : Déplacements chimiques en ppm correspondant aux spectres de la Figure IV-40 : pH = 4,0 (espèce ML₂), en italique figurent les déplacements correspondant à d'autres spectres non reproduits ici. (remarque : les déplacements chimiques en rapport 1/1 n'interviennent pas dans le calcul de la différence $\delta_{1/2,5} - \delta_{1/50}$ car pour ce rapport à pH = 4,0, ML et ML₂ coexistent.)

δ en ppm	C ² <u>H</u>	C ³ <u>H</u>	C ^{4,5} <u>H</u>	C ⁶ <u>H'</u>	C ⁶ <u>H''</u>
<i>1/5</i>	8,32	5,62	(3,20)	3,30	<i>~ 3,10</i>
<i>1/10</i>	5,17	4,42	3,65	3,72	3,55
<i>1/20</i>	sous le pic de l'eau	4,25	3,70	3,77	3,59
<i>1/30</i>	4,57	4,18	3,72	3,78	3,62
<i>0/1</i>	4,14	4,04	3,77	3,84	3,67
$\delta_{1/5} - \delta_{0/1}$	4,18	1,58	-0,57	-0,54	-0,57

Tableau IV-15 : Déplacements chimiques en ppm correspondant aux spectres de la Figure IV-41 : pH = 4,0 (espèce ML₂), en italique figurent les déplacements correspondant à d'autres spectres non reproduits ici

La Figure IV-40 et le Tableau IV-14 (RMN ¹³C) montrent bien que, pour ML₂, le pic le plus touché lors de la complexation du praséodyme(III) par l'acide gluconique est celui qui correspond au carboxylate. Il se déplace de 22 ppm lorsque l'on multiplie la concentration de

praséodyme(III) par vingt. Il s'élargit également de façon assez importante quand la concentration de praséodyme(III) augmente (perceptible sur les figures). Les autres pics se déplacent également, en particulier le pic du carbone en alpha du carboxylate (C^2). Ceci est sûrement dû à la proximité du cation praséodyme(III). Un début de complexation par l'hydroxyle porté par ce carbone est possible, mais sans déprotonation. Les autres pics sont très faiblement déplacés (à peine 1 ppm), vu qu'ils sont éloignés du site de complexation (on remarque d'ailleurs une décroissance dans l'intensité du déplacement quand les carbones se font plus lointains dans la chaîne).

La RMN 1H (Figure IV-41 et Tableau IV-15) montre un élargissement et un fort déplacement du pic du proton porté par le C^2 en alpha du carboxylate (variation de 4,2 ppm par rapport au ligand libre pour un rapport cation sur ligand de 1/5). Le pic du proton porté par le C^3 est également élargi et déplacé de 1,6 ppm. Les autres pics se déplacent aussi, de façon identique, mais beaucoup plus faiblement.

Les pics correspondant aux protons les plus proches de la fonction carboxylique sont ceux qui sont le plus fortement touchés par la présence du cation paramagnétique : ils se déplacent et s'élargissent. On peut remarquer que le massif correspondant aux protons portés par C^4 et C^5 change de structure, il semblerait qu'un des deux pics subissent une influence : peut-être le proton porté par C^4 qui se trouve plus proche.

La structure du complexe ML_2 est donc une complexation par la fonction carboxylate de l'acide gluconique, les effets du paramagnétisme du cation étant ressentis jusqu'au carbone C^4 et au proton qu'il porte. Des études plus approfondies sont poursuivies dans le paragraphe **Résonance magnétique nucléaire, calculs théoriques** p. 154 par comparaison avec d'autres cations lanthanides(III). On peut rappeler qu'à ce pH, les spectres de dichroïsme circulaire ont une intensité très faible, ce qui confirme également la complexation par le carboxylate.

IV.3.2.7.2 Mesures concernant ML_2H_{-1}

La Figure IV-42 et la Figure IV-43 contiennent les spectres RMN ^{13}C et RMN 1H effectués avec le complexe ML_2H_{-1} (pH = 7,5 - 7,6) pour plusieurs rapports. Le Tableau IV-16 rapporte les déplacements observés pour la RMN ^{13}C . Les déplacements chimiques des pics des mesures de RMN 1H ne sont pas indiqués car ils varient peu et que les pics sont très larges.

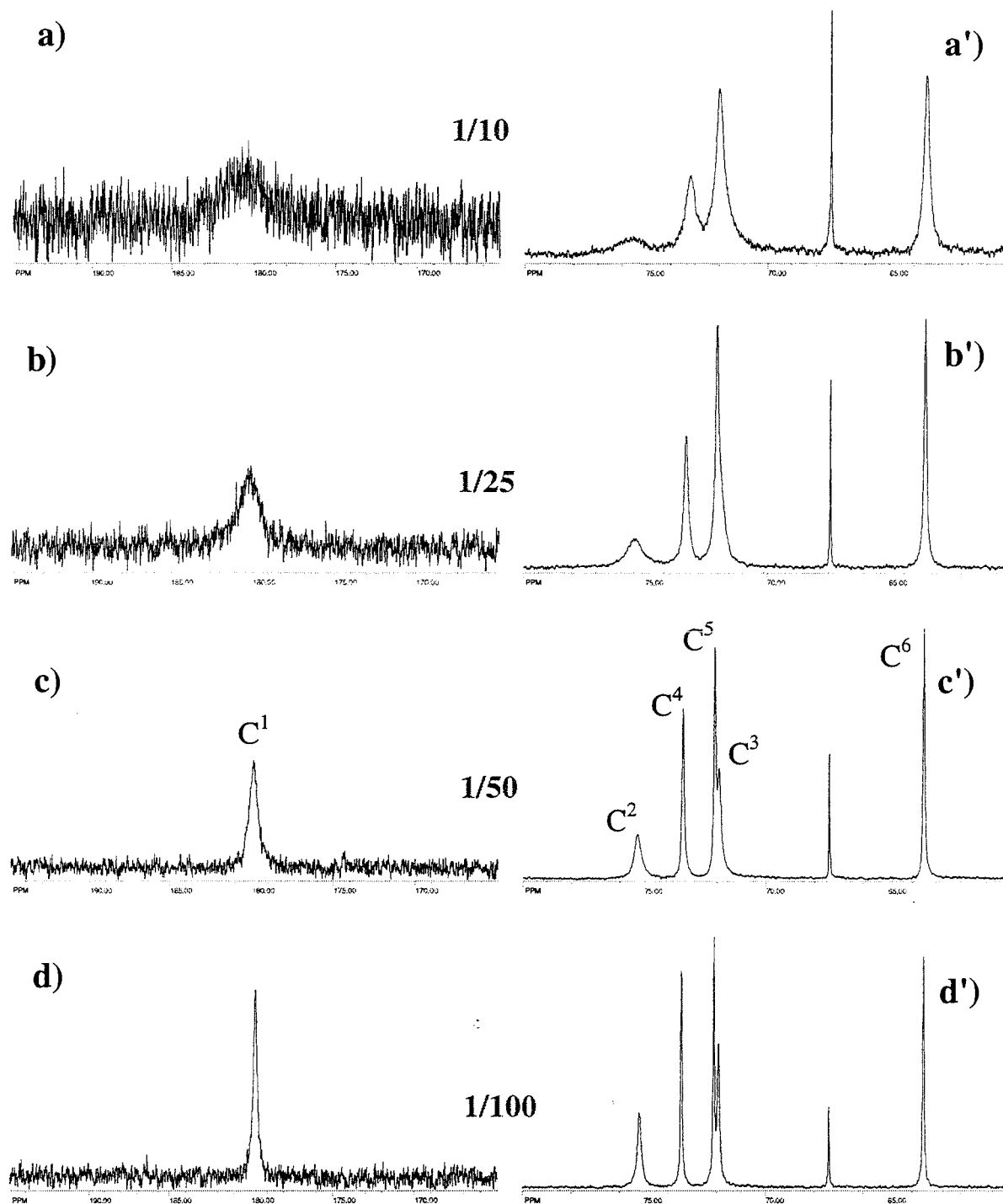


Figure IV-42 : Spectres RMN ^{13}C mesurés à 100 MHz pour des mélanges praséodyme(III) - acide gluconique ; [acide gluconique] = $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 7,5$ dans $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$ (80 / 20) ; référence : dioxanne ; a, b, c, d) parties carbonyles ; a', b', c', d') parties aliphatiques hydroxylées ; les rapports cation sur ligand sont indiqués sur les figures

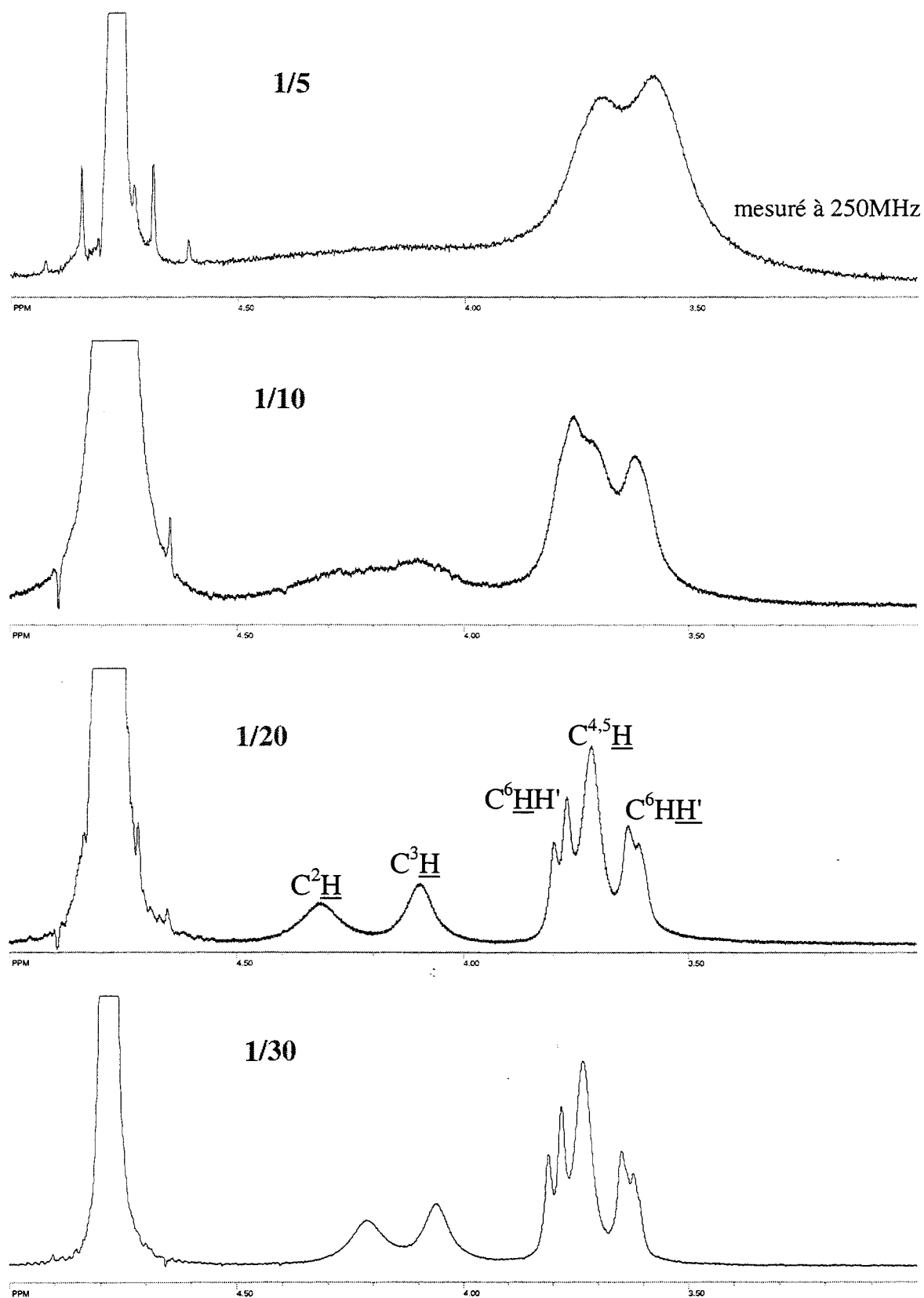


Figure IV-43 : Spectres RMN ^1H mesurés à 400 MHz pour des mélanges praséodyme(III) - acide gluconique ; [acide gluconique] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 7,6$ dans D_2O ; référence : DSS ; les rapports cation sur ligand sont indiqués sur les figures

δ en ppm	C ¹	C ²	C ⁴	C ⁵	C ³	Dioxanne	C ⁶
<i>1/5</i>	–	–	<i>~ 73,0</i>	<i>71,86</i>	–	<i>67,40</i>	<i>63,39</i>
1/10	~ 180,7	~ 75,5	~ 73,2	~ 72,0	–	67,40	63,47
<i>1/15</i>	<i>~ 180,3</i>	<i>~ 75,4</i>	<i>73,31</i>	<i>72,00</i>	–	<i>67,40</i>	<i>63,48</i>
1/25	~ 180,2	~ 75,4	73,32	72,05	–	67,40	63,50
1/50	~ 179,9	75,26	73,41	72,10	71,92	67,40	63,53
1/100	179,75	75,17	73,45	72,11	71,93	67,40	63,53
$\delta_{1/10} - \delta_{1/100}$	~ 1,0	~ 0,3	~ -0,2	~ -0,1	–	–	-0,06

Tableau IV-16 : Déplacements chimiques en ppm correspondant aux spectres de la Figure IV-42 : pH = 7,5 (espèce ML_2H_1), en italique figurent les déplacements correspondant à d'autres spectres non reproduits ici

La Figure IV-42, la Figure IV-43 et le Tableau IV-16 sont en relation avec le complexe ML_2H_1 . Quel que soit le noyau observé par résonance magnétique nucléaire, on n'observe que de faibles variations de déplacement chimiques lorsque le rapport cation sur ligand augmente. Par contre, les élargissements sont très importants, au point que dans les spectres mesurés pour les rapports supérieurs à 1/5, certains pics se confondent pratiquement dans le bruit. Les pics les plus touchés sont dans l'ordre : le pic du C¹ (RMN ¹³C), celui du C² et celui du C³. En RMN ¹³C, le pic du C³ est souvent pris dans le pic du C⁵ puisque ceux-ci sont très proches, mais, il est évident en RMN ¹H qu'il subit de fortes influences puisqu'il s'élargit presque autant que le C²H.

Le dichroïsme circulaire laissait présager l'intervention du groupe hydroxyle porté par le carbone C⁴ dans la complexation. Malheureusement le pic du proton correspondant est pris dans un massif de pics, et en RMN ¹³C, le pic de ce carbone subit un élargissement plus faible que celui observé pour le C³. La résonance magnétique nucléaire effectuée dans ces conditions ne peut permettre de confirmer cette hypothèse.

IV.3.2.7.3 Mesures concernant ML_2H_3

La Figure IV-44 et la Figure IV-45 contiennent un spectre RMN ¹³C et un spectre RMN ¹H mesurés à pH = 11,4 et correspondant à l'espèce ML_2H_3 . Les déplacements chimiques correspondants à la RMN ¹³C sont regroupés dans le Tableau IV-17.

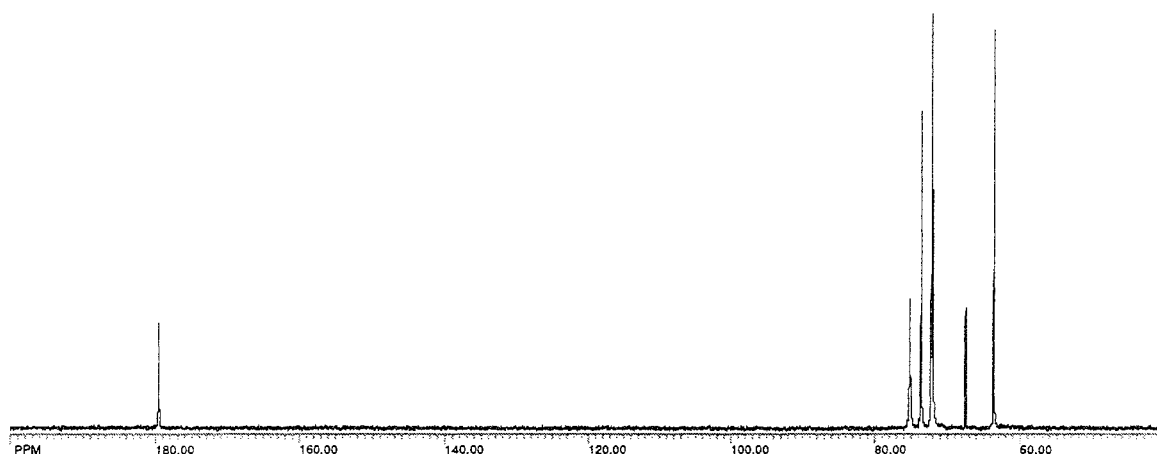


Figure IV-44 : Spectre RMN ^{13}C mesurés à 100 MHz pour un mélange praséodyme(III) - acide gluconique ; $[\text{acide gluconique}] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 11,4$ dans $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$ (80 / 20) ; rapport cation sur ligand = 1/25 ; référence : dioxanne

δ en ppm	C^1	C^2	C^4	C^5	C^3	Dioxanne	C^6
1/25	179,50	75,10	73,56	72,16	71,97	67,40	63,57

Tableau IV-17 : Déplacements chimiques en ppm correspondant au spectre de la Figure IV-44 : $\text{pH} = 11,4$ (espèce ML_2H_3)

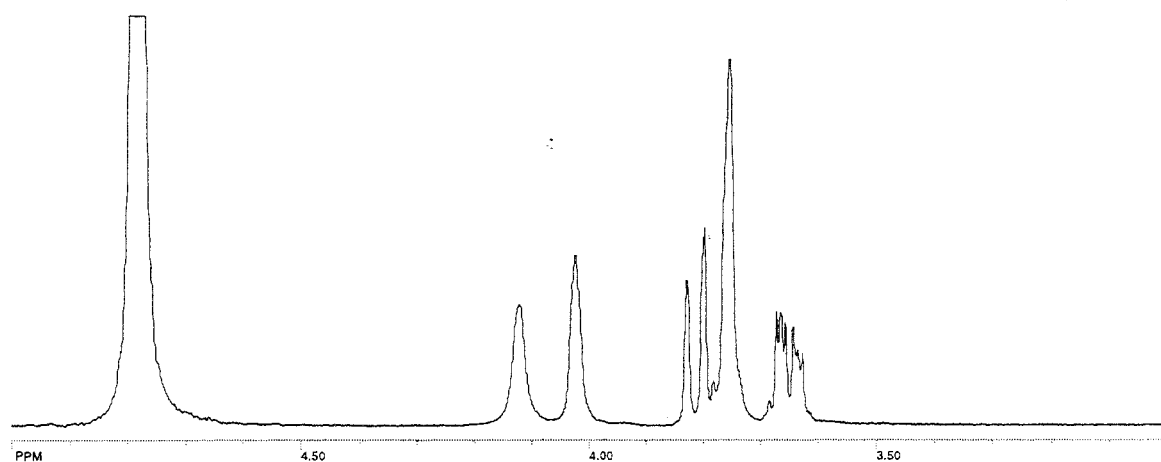


Figure IV-45 : Spectre RMN ^1H mesurés à 400 MHz pour un mélange praséodyme(III) - acide gluconique ; $[\text{acide gluconique}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 11,4$ dans D_2O ; rapport cation sur ligand = 1/30 ; référence : DSS

La Figure IV-44, la Figure IV-45 et le Tableau IV-17 décrivent le complexe ML_2H_3 à $pH = 11,4$. Un seul spectre a été représenté ici pour chaque noyau mesuré puisque tous les autres leur sont identiques dans les autres rapports de mesure : aucun déplacement ne se produit et on n'observe de très faibles élargissements que pour les rapports cation sur ligand les plus élevés. Il n'existe qu'une très petite différence entre les déplacements chimiques du ligand seul et les déplacements chimiques mesurés dans ces conditions. La structure de ces spectres peut laisser à penser que le praséodyme(III) n'est pas complexé par l'acide gluconique à $pH = 11,4$ puisque, étant paramagnétique, il devrait influencer les noyaux situés à sa proximité. Mais, d'une part, un cation lanthanide(III) placé dans une solution à $pH > 7 - 8$ sans être complexé précipite – ce qui ne se produit pas – d'autre part, les mesures de dichroïsme circulaire présentent un spectre à ce pH , ce qui traduit une proximité praséodyme(III) - ligand avec des propriétés de déviation de la lumière polarisée. Les mesures d'UV - visible indiquent par ailleurs un spectre différent de celui du praséodyme(III) seul. Le cation est donc complexé mais, en résonance magnétique nucléaire, son effet sur le ligand n'est pas celui attendu.

Cette absence de déplacement de pic nous a semblé intéressante et nous avons décidé d'approfondir l'étude de ce complexe ML_2H_3 . Plusieurs hypothèses se sont présentées à nous :

- ❶ le complexe est-il toujours paramagnétique ?
- ❷ les pics observés correspondent-ils bien au ligand complexant ?

❶ Il est possible d'envisager la formation de dimères dans lesquels peut exister un couplage magnétique entre les deux cations ce qui peut conduire à un complexe diamagnétique. Ceci est par exemple observé pour le couple cuivre(II) - glycylhistamine en milieu basique comme l'a décrit Gajda^(5, 48).

Pour vérifier le paramagnétisme, nous avons utilisé une balance magnétique de Johnson Matthey qui utilise la méthode de Gouy pour la mesure de susceptibilité magnétique. Le principe est simple puisqu'il repose sur la mesure de la force agissant sur un échantillon placé dans un l'entrefer d'un aimant au champ magnétique intense et homogène.

Les mesures ont été effectuées avec des solutions concentrées à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en praséodyme(III).

La première mesure était celle de l'eau (diamagnétique, donc de susceptibilité négative), pour ensuite corriger les valeurs obtenues en mesurant les solutions aqueuses de

praséodyme(III). La mesure d'une solution aqueuse d'acide gluconique de 1,1 mol.L⁻¹ rend la même susceptibilité que l'eau seule.

Les mesures suivantes concernent des solutions de praséodyme(III) préparées dans différentes conditions : d'abord une solution de praséodyme(III) seul à pH = 3,4, ensuite une solution de praséodyme(III) - acide gluconique en rapport cation sur ligand de 1/2,2 à pH = 4,2 (complexe ML₂) et enfin la même solution à pH = 13,0 (complexe ML₂H₃). D'après l'Équation IV-5, il est possible de calculer la susceptibilité molaire de la solution et l'Équation IV-6⁽⁸³⁾ permet d'en calculer le moment magnétique. Les résultats sont dans le Tableau IV-18.

$$\chi_M = \chi_{\text{mass}} \times M_{\text{Pr}}$$

Équation IV-5 : La susceptibilité molaire χ_M (en uem.mol⁻¹) est obtenue en multipliant la susceptibilité massique χ_{mass} (en uem.g⁻¹) par la masse molaire du praséodyme M_{Pr} (en g.mol⁻¹)

$$\mu_M = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_M \cdot T}$$

Équation IV-6 : Le moment magnétique μ_M (en magnéton de Bohr) est calculé d'après la susceptibilité molaire χ_M (en uem.mol⁻¹) et la température T en K (T = 298 K)

	χ_{mass} (en uem.g ⁻¹)	χ_M (en uem.mol ⁻¹)	μ_M (en magnéton de Bohr)
Praséodyme(III) seul pH = 3,4	3,1.10 ⁻⁵	4,4.10 ⁻³	3,3
Praséodyme(III) - acide gluconique 1/2,2 pH = 4,2	3,8.10 ⁻⁵	5,3.10 ⁻³	3,6
Praséodyme(III) - acide gluconique 1/2,2 pH = 13,0	2,7.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻³	3,0

Tableau IV-18 : Susceptibilité magnétique massique χ_{mass} , molaire χ_M et moment magnétique μ_M de plusieurs solutions de praséodyme(III) à 0,5 mol.L⁻¹

Bien que les susceptibilités magnétiques de chacun des mélanges soient quelques peu différentes, elles sont du même ordre de grandeur. En particulier, le mélange à pH = 13,0 n'a pas une susceptibilité égale à celle de l'eau comme cela aurait été le cas si notre complexe n'était plus paramagnétique. Par ailleurs, le moment magnétique calculé d'après la formule de Hund^(13, 83), qui dans le cas des lanthanides(III) tient compte des trois types de couplage :

spin - spin, orbitale - orbitale et spin - orbitale (cf. Équation IV-7), est de 3,58 pour le praséodyme, ce qui est en accord avec nos valeurs, sachant que les valeurs expérimentales sont toujours légèrement inférieures à cette valeur théorique. Donc notre première hypothèse n'est pas la bonne : le complexe formé reste paramagnétique. Ainsi ne se forment pas de complexes diamagnétiques comme il en existe avec le cuivre.

$$g_J = \frac{S(S+1) + 3J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \boxed{\mu_M = g_J \cdot \sqrt{J(J+1)}}$$

Équation IV-7 : Définition du moment magnétique selon la formule de Hund

② nous nous sommes proposés de vérifier si les pics fins observés correspondaient bien au ligand complexant un cation praséodyme(III). En effet, les lanthanides(III) sont connus pour former des complexes dont les ligands s'échangent rapidement (par rapport au temps de mesure de RMN), ce qui se traduit sur les spectres par l'observation de pics moyens entre le pic du ligand libre et le pic du ligand complexant un cation. Mais dans le cas où les échanges seraient ralentis, deux pics par carbone seraient visibles : l'un fin pour le ligand libre et l'autre large et probablement fortement déplacé pour le ligand complexé. Dans notre cas de figure, les pics observés peuvent correspondre au ligand libre puisqu'ils ne se déplacent pas. Dans ce cas les pics des ligands complexants, qui doivent être fortement déplacés, sont très larges puisqu'ils ne figurent pas sur les spectres, même pour une fenêtre spectrale large de 200 ppm.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures de RMN ^1H quantitatives en comparant l'intensité des pics à celle d'une solution de DMSO dans D_2O contenue dans un capillaire. La concentration de la solution de DMSO a été calibrée par la mesure du spectre d'une solution d'acide gluconique de concentration précise. Puis nous avons effectué des mesures de solutions de praséodyme(III) - acide gluconique en différents rapports cation sur ligand : 1/2, 1/3 et 1/5 et pour des concentrations en acide gluconique de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans D_2O , $\text{pD} = 12,0$. Dans tous les cas, les pics ne subissent aucun déplacement et ne sont que légèrement élargis. L'intégration des pics et la comparaison avec la valeur de l'intégrale du pic correspondant au DMSO permet de connaître la concentration en acide gluconique qui disparaît. Dans tous les cas de figure, quel que soit le rapport cation sur ligand, les intégrales indiquent une concentration en ligand inférieure à celle introduite dans la solution et

correspondant à la quantité de ligand libre : le spectre d'une partie du ligand semble ne pas "sortir" au même endroit que le reste. Il semble donc que nous observons uniquement le spectre du ligand libre et que le ligand lié soit déplacé et très large, puisqu'il n'apparaît pas dans la fenêtre spectrale mesurée (de -100 à 120 ppm).

Pour vérification, une telle mesure quantitative a été effectuée sur un spectre en rapport cation sur ligand 1/5, à pD = 4,0 (100 % de ML_2) : l'intégration des pics rend la concentration initiale de ligand introduite dans la solution. Ainsi, nous observons bien des pics moyens à pD = 4,0 et l'échange est rapide.

Nous avons également appliqué ces mesures quantitatives à des solutions de lutécium(III) - acide gluconique, le lutécium(III) n'étant pas paramagnétique. Ces mesures ont été effectuées pour des concentrations en acide gluconique de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le D_2O à pD = 12,0 et pour des rapports cation sur ligand de 1/2 et 1/5. De la même manière une partie du spectre de l'acide gluconique ne figure pas dans les pics fins, mais figure sous les pics, sous la forme d'une bande très large et très plate.

Il semble en effet que les pics observés à pH = 12,0 correspondent au ligand libre, ceux-ci ne sont pas déplacés et peu élargis. D'autre part les pics correspondant au ligand intervenant dans un complexe semblent être fortement élargis et, selon que le cation soit paramagnétique ou non, ceux-ci peuvent être déplacés.

Cette séparation du pic moyen en deux pics correspondant chacun à un type de ligand permet de dire que l'échange des ligands se fait plus lentement qu'à plus bas pH. L'observation de gels dans certaines solutions (cf. **Détermination du système de complexes et calcul des constantes de formation**, p.142) laisse à penser que des structures macromoléculaires de type polymères de coordination peuvent apparaître dans les solutions. Ces structures stables peuvent expliquer le ralentissement des vitesses d'échange, mais aussi le fort élargissement des pics du ligand complexant un cation, car la mobilité des ligands impliqués dans de longues chaînes serait considérablement réduite et induirait un élargissement de raie important.

Dans ce cas de figure, l'espèce observée ne serait pas du type ML_2H_3 , mais plutôt $(ML_2H_3)_n$. Cette espèce pourrait se composer de complexe simple reliés entre eux par des ponts hydroxo ou par des ligands complexant plusieurs cations, pour ainsi former de grosses structures.

IV.3.2.8 Précipitation, description et caractérisation

Dans la plupart des conditions de mesures que nous avons expérimentées pour les mélanges praséodyme(III) - acide gluconique, il existe une zone dans laquelle une potentialité de précipitation est possible. Cette zone est comprise entre environ $\text{pH} = 8$ et $10,5 - 11$. Les limites en sont variables suivant les concentrations et le rapport cation sur ligand. D'ailleurs, en rapport cation sur ligand $1/1$, il n'y a aucune limite supérieure. Cette précipitation est contrôlée par des facteurs cinétiques. En effet, excepté pour des rapports cation sur ligand supérieurs à $1/2$ où elle apparaît sans restriction au-delà de $\text{pH} = 8$, il est possible de traverser la zone de pH , par ajout d'acide ou de soude, sans voir aucun précipité, mais le fait d'ajuster le pH de la solution à une valeur comprise dans la zone et d'attendre quelques minutes entraîne l'apparition d'un précipité verdâtre.

Nous avons tenté de caractériser ce précipité par diverses techniques. La recristallisation a été impossible car le précipité n'est soluble dans aucun solvant classique. Les mesures de cristallographie pour en connaître la structure ont donc été impossibles à réaliser. Cependant, des mesures de RMN ^1H ont permis de confirmer la stœchiométrie du complexe.

Nous avons provoqué la précipitation d'une solution praséodyme(III) - acide gluconique en rapport cation sur ligand $1/2$, avec une concentration en acide gluconique de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le précipité a été récupéré par centrifugation et séparé de la solution aqueuse surnageante sans difficulté. Il a ensuite été rincé à l'eau puis redissous en milieu acide à $\text{pH} = 4,5$. Le spectre de cette solution est identique (intensité et structure des pics) à celui d'une solution préparée en rapport cation sur ligand $1/1$, mesurée dans les mêmes conditions. Par ailleurs, le spectre de la solution surnageante fournit des signaux correspondant au ligand seul. Le praséodyme(III) est donc totalement complexé.

Par la suite, nous avons précipité une solution de praséodyme(III) - acide gluconique en rapport cation sur ligand $1/1$ et concentrée à $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide gluconique. Le spectre de la solution surnageante ne donne que du bruit. L'acide gluconique intervient donc totalement dans la complexation.

Ces expériences permettent de confirmer que la stœchiométrie du complexe qui précipite est bien $1/1 : \text{MLH}_2$ est sans aucun doute le complexe en question.

Pour finir, nous avons soumis le précipité à une microanalyse qui a permis de conclure qu'il contient six atomes de carbones pour un atome de praséodyme (cf. Tableau IV-19), soit une stœchiométrie d'un cation pour un ligand ce qui confirme bien les mesures de RMN ^1H expliquées ci-dessus.

Expérimental	Théorique		
	MLH_2	ML_2H_2	M_2LH_2
0,56	0,51	1,02	0,25

Tableau IV-19 : Rapport des pourcentages en masse de carbone sur praséodyme, expérimental d'une part et théorique pour trois complexes différents d'autre part

Le précipité est donc sans aucun doute le complexe MLH_2 qui, de par sa neutralité électrique, se solubilise très mal et précipite.

IV.3.2.9 Conclusion

À l'aide de diverses techniques, telles que la potentiométrie, la spectroscopie UV - visible, le dichroïsme circulaire ou la résonance magnétique nucléaire, nous avons pu décrire de façon complète la complexation du cation praséodyme(III) par l'acide gluconique.

Tout d'abord, à l'aide de la potentiométrie, deux systèmes décrivant les mélanges praséodyme(III) - acide gluconique ont été déterminés. Les courbes de répartition des espèces en fonction du pH dans différentes conditions et pour chacun des systèmes ont été tracées.

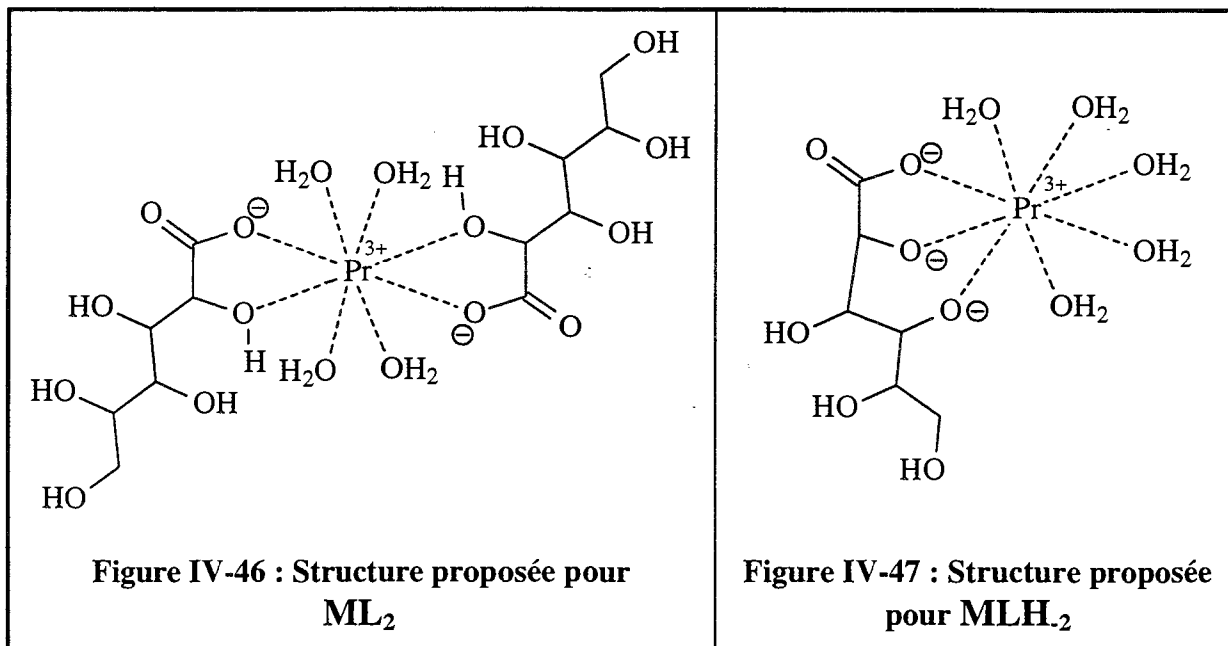
Puis la spectroscopie UV - visible permet de préciser le système qui décrit le mieux le mélange. Ce système est constitué de ML , MLH_1 , MLH_2 , ML_2 , ML_2H_1 et ML_2H_3 . Les spectres UV - visible s'adaptent à la description du mélange par ce système puisqu'un effet de masse apparaît entre les spectres mesurés pour des rapport cation sur ligand de 1/1,1 et 1/2,1. L'autre système ne permet de rendre compte de cet effet de masse.

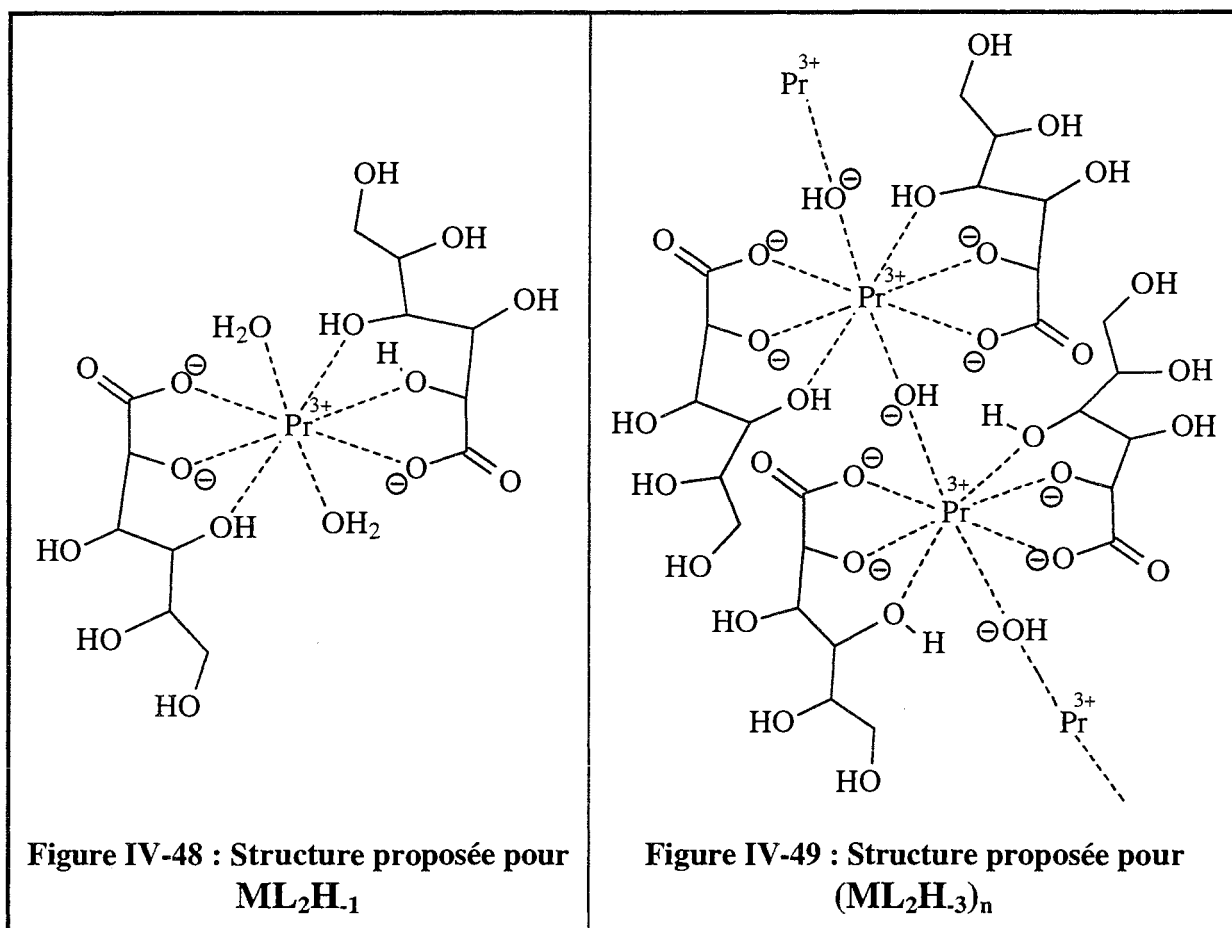
Le dichroïsme circulaire confirme les résultats de la spectroscopie UV - visible : le système ML , MLH_1 , MLH_2 , ML_2 , ML_2H_1 et ML_2H_3 est celui qui s'adapte le mieux à la description des spectres. Par ailleurs, pour obtenir des renseignements sur la structure des complexes, l'étude potentiométrique puis par dichroïsme circulaire de la complexation du praséodyme(III) par deux ligands épimères de l'acide gluconique : l'acide galactonique et l'acide gulonique a été entreprise. Les spectres effectués à pH acide montrent que les espèces ML et ML_2 sont formées par la complexation du carboxylate de l'acide gluconique. D'autre part, la comparaison des spectres de dichroïsme circulaire à pH = 6,0 pour les ligands acide

gluconique et acide galactonique montre que le groupe hydroxyle porté par le carbone en C⁴ intervient dans la complexation.

Pour finir, la résonance magnétique nucléaire permet de confirmer que l'espèce ML₂ se forme en liant le praséodyme(III) par le carboxylate de l'acide gluconique et sans doute par le groupe hydroxyle porté par le carbone en C². L'espèce ML₂H₁ résulte probablement de la liaison du praséodyme(III) par les carboxylates de deux ligands, l'un d'entre eux voyant un de ses groupes hydroxyle portés par le C² se déprotoner pour lier le cation. L'intervention des groupes hydroxyle portés par le C⁴ est également probable. Enfin, l'espèce ML₂H₃ est une espèce macroscopique de type polymère de coordination. Ceci a été confirmé par des mesures de susceptibilité magnétique et par des mesures de RMN ¹H quantitatives. Il est donc plus judicieux de la nommer (ML₂H₃)_n.

Ainsi nous avons proposé des structures pour certains des complexes formés, tels que ML₂, ML₂H₁ ou (ML₂H₃)_n, leurs représentations sont dessinées dans la Figure IV-46 pour ML₂, dans la Figure IV-47 pour MLH₂, dans la Figure IV-48 pour ML₂H₁ et dans la Figure IV-49 pour (ML₂H₃)_n (la sphère de coordination des lanthanides(III)) est complétée par des molécules d'eau qui ne sont pas forcément représentées par souci de clarté ; le nombre de coordination est en général compris entre 8 et 10^(13, 84, 85, 86)





Le système par ailleurs contient une espèce neutre, MLH_2 (qui, sous certaines conditions, peut précipiter en phase aqueuse), dont la structure a été caractérisée par RMN (Une espèce MLH_2 , neutre, est également observée pour le couple bismuth(III) - acide gluconique⁽⁸⁷⁾). **L'existence d'une telle espèce neutre laisse bon espoir pour les possibles applications de la complexation des lanthanides(III) par l'acide gluconique et ses dérivés, à l'extraction liquide - liquide.**

La force de complexation des espèces obtenues dans les mélanges praséodyme(III) - acide gluconique est élevée puisqu'on atteint 100 % de complexation très rapidement dans l'échelle de pH (dès $pH = 4,0$ en rapport cation sur ligand 1/10, pour $[praséodyme(III)] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$). Ceci se voit sur la Figure IV-50 qui représente le pourcentage de cation complexé en fonction du pH, pour plusieurs rapports cation sur ligand.

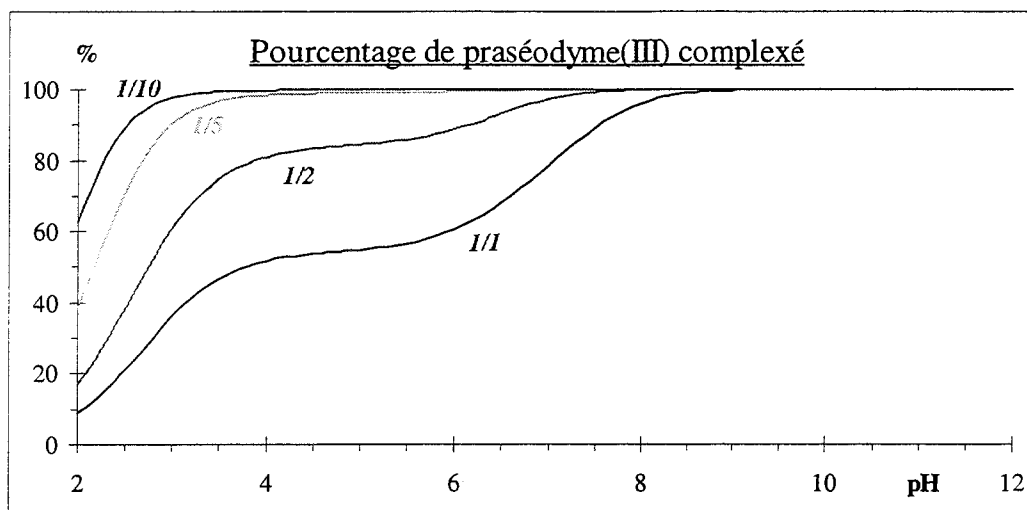
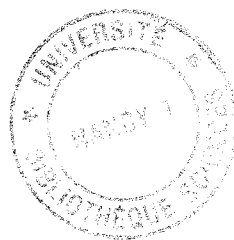


Figure IV-50 : Pourcentage de praséodyme(III) lié en fonction du pH pour des rapports cation sur ligand différents ; $[\text{praséodyme(III)}] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$

Pour vérifier la sélectivité de la complexation des lanthanides(III) par l'acide gluconique, nous allons décrire dans le paragraphe suivant la complexation de cinq autres cations : le lanthane(III), l'euprimum(III), le dysprosium(III), l'erbium(III) et le lutécium(III).



IV.3.3 Complexation des autres lanthanides(III) par l'acide gluconique

IV.3.3.1 Détermination du système de complexes et calcul des constantes de formation

IV.3.3.1.1 Description des titrages

Les mélanges lanthanide(III) - acide gluconique ont été dosés pour plusieurs rapports de concentration, tout comme avec le praséodyme(III). Les conditions de mesures étant semblables, seuls sont regroupés dans le Tableau IV-20 les pH de précipitation. La Figure IV-51 contient les dosages des six cations lanthanide(III) rapport par rapport.

Rapports	La(III)	Pr(III)	Eu(III)	Dy(III)	Er(III)	Lu(III)
1/1	9,0	8,5	7,4	8,2	7,4	7,4
1/1,5	9,9	8,1	8,2	8,3	7,5	X
1/3	10,1	8,9	9,5	–	–	7,8
1/5	–	–	–	–	–	–

Tableau IV-20 : pH de précipitation des mélanges lanthanide(III) - acide gluconique : les concentrations sont proches de celles utilisées pour le praséodyme(III) (cf. Tableau IV-7)

Dans les deux figures ci-dessous, les dosages effectués pour des rapports cation sur ligand identiques sont superposés. Pour les mesures en rapport de 1/1 exactement, on remarque une évolution, puisque le pH où apparaît le palier (qui correspond aux déprotonations des fonctions hydroxyle) diminue avec le numéro atomique du cation lanthanide(III). Cette constatation est également valable pour le rapport cation sur ligand 1/3 où le palier (qui n'est plus aussi régulier) s'abaisse avec le numéro atomique du lanthanide qui augmente. (Si la dernière équivalence varie entre les cations, c'est parce les conditions de dosage ne sont pas exactement identiques : certains dosages correspondent au rapport cation sur ligand 1/2,5 alors que d'autres correspondent à un rapport cation sur ligand de 1/3).

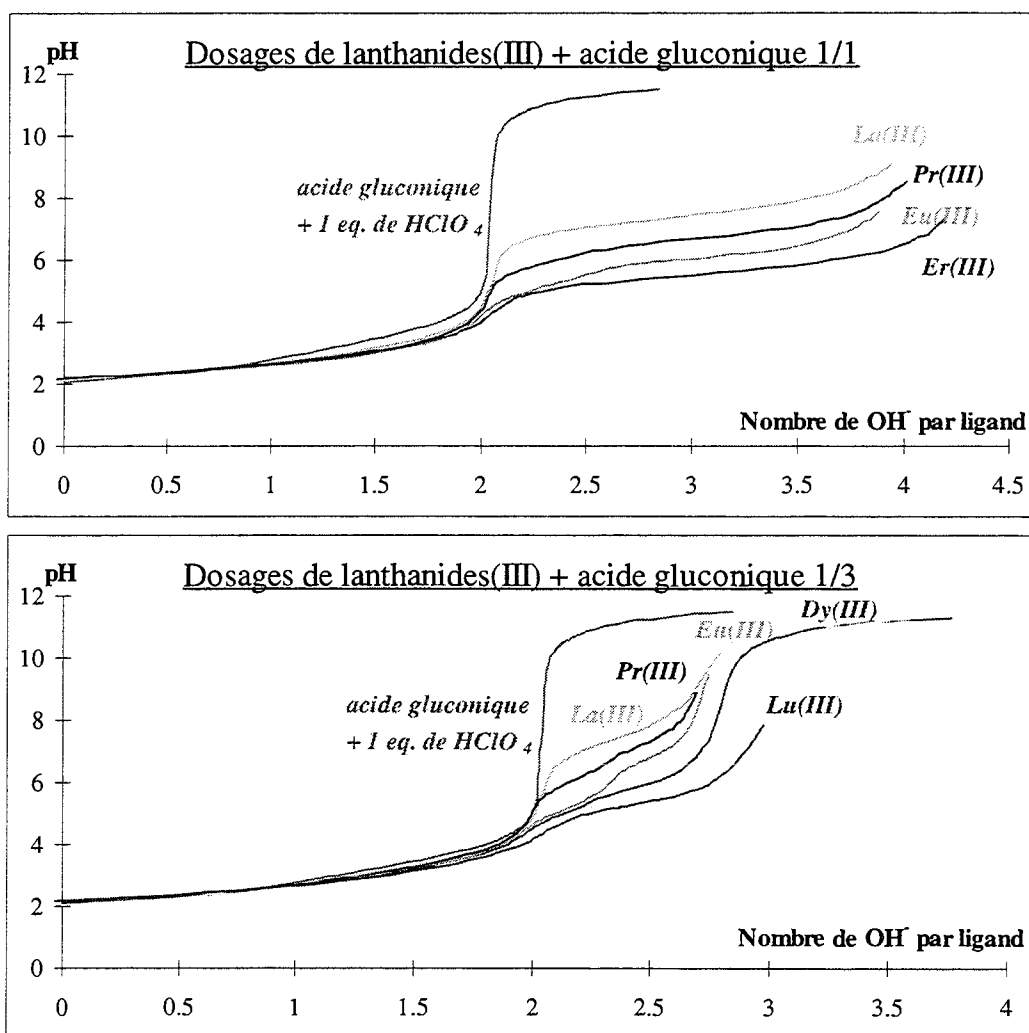


Figure IV-51 : Courbes de dosage de mélanges lanthanide(III) - acide gluconique pour un rapport cation sur ligand 1/1 et 1/3 ; les courbes sont tronquées à la précipitation

IV.3.3.1.2 Gélification

Si on prend des mélanges dysprosium(III) ou erbium(III) - acide gluconique en rapport cation sur ligand 1/2,2 et pour une concentration de 0,55 mol.L⁻¹ en acide gluconique et qu'on les place à un pH supérieur à 9, alors, en quelques minutes ou dizaines de minutes la solution voit sa viscosité augmenter jusqu'à la formation d'un gel : la solution prend en masse. Ceci va dans le sens des observations faites lors des mesures de résonance magnétique nucléaire à pH basique : les complexes polymérisent pour former des structures macromoléculaires. Des mélanges praséodyme(III) ou europium(III) - acide gluconique préparés dans les mêmes conditions ne produisent pas de gel, même après plusieurs jours. Cette formation de gel est également observée dans le cas du couple zinc(II) - gluconate par Roller et coll.⁽⁸⁸⁾ qui ont prouvé qu'elle est due à la formation de polymères tridimensionnels.

IV.3.3.1.3 Constantes de formation des espèces

De même que pour le système praséodyme(III) - acide gluconique, nous avons introduit les courbes de dosages dans le programme PSEQUAD pour ensuite déterminer le système de complexes. Les courbes de consommation de OH⁻ par cation en fonction du pH correspondant aux différents cations lanthanides(III) sont très semblables à celles observées avec le praséodyme(III), excepté des décalages tels ceux décrits pour les courbes de dosage. Le Système IV-3 est celui qui décrit le mieux les mélanges lanthanide(III) - acide gluconique.

$M + L \rightleftharpoons [ML]$	$\beta_{110} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$
$M + L - H \rightleftharpoons [MLH_{-1}]$	$\beta_{11-1} = \frac{[MLH_{-1}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-1}}$
$M + L - 2H \rightleftharpoons [MLH_{-2}]$	$\beta_{11-2} = \frac{[MLH_{-2}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-2}}$
$M + 2L \rightleftharpoons [ML_2]$	$\beta_{120} = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2}$
$M + 2L - H \rightleftharpoons [ML_2H_{-1}]$	$\beta_{12-1} = \frac{[ML_2H_{-1}]}{[M] \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-1}}$
$M + 2L - 3H \rightleftharpoons [ML_2H_{-3}]$	$\beta_{12-3} = \frac{[ML_2H_{-3}]}{[M] \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-3}}$
$2M + 2L - 5H \rightleftharpoons [M_2L_2H_{-5}]$	$\beta_{22-5} = \frac{[M_2L_2H_{-5}]}{[M]^2 \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-5}}$
$M - H \rightleftharpoons [MH_{-1}]$	$\beta_{10-1} = \frac{[MH_{-1}]}{[M] \cdot [H]^{-1}}$

Système IV-3 : Système de sept complexes (plus le complexe monohydroxo de lanthanide) correspondant aux couples cations lanthanide(III) - acide gluconique

La détermination du système de complexes rend de nouveau plusieurs possibilités de description des mélanges cation lanthanide(III) - acide gluconique, en particulier le Système IV-1 à quatre espèces trouvé pour le praséodyme et le Système IV-3, qui contient une espèce supplémentaire par rapport au Système IV-2. Nous ne tiendrons pas compte du système à quatre espèces, et nous montrerons plus tard que le Système IV-3 est celui qui convient le mieux.

Ce système de complexes est très semblable pour chacun des couples cation lanthanide(III) - acide gluconique. Il contient au maximum sept espèces : ML, MLH₁, MLH₂, ML₂, ML₂H₁, ML₂H₃ et M₂L₂H₅. Excepté la dernière espèce, ce système s'applique au praséodyme(III). Pour deux autres cations, un des complexes n'existe pas : ML₂H₃ pour l'euporium et MLH₁ pour le lutécium.

Les valeurs des constantes de formation de ces complexes sont indiquées dans le Tableau IV-21.

	Lanthane	Praséodyme	Euporium	Dysprosium	Erbium	Lutécium
ML	2,91 ± 0,02	2,78 ± 0,03	2,82 ± 0,05	3,21 ± 0,03	3,20 ± 0,02	3,58 ± 0,03
MLH ₁	-4,25 ± 0,03	-3,34 ± 0,02	-2,53 ± 0,03	-2,46 ± 0,10	-2,42 ± 0,04	X
MLH ₂	-11,65 ± 0,01	-10,09 ± 0,01	-8,65 ± 0,01	-7,58 ± 0,01	-7,45 ± 0,01	-6,69 ± 0,02
ML ₂	4,85 ± 0,08	5,57 ± 0,03	5,74 ± 0,04	5,82 ± 0,04	5,97 ± 0,02	6,41 ± 0,03
ML ₂ H ₁	-2,29 ± 0,15	-0,67 ± 0,05	0,33 ± 0,05	0,87 ± 0,05	0,67 ± 0,04	1,28 ± 0,04
ML ₂ H ₃	-19,84 ± 0,05	-19,13 ± 0,08	X	-14,94 ± 0,09	-13,13 ± 0,07	-13,30 ± 0,06
M ₂ L ₂ H ₅	-31,44 ± 0,11	X	-26,21 ± 0,25	-20,59 ± 0,04	-20,21 ± 0,03	-18,16 ± 0,07
MH ₁	-9,33	-8,82	-8,58	-8,37	-8,26	-8,17

Tableau IV-21 : Constantes de formation des différents complexes pour chacun des cations lanthanides(III) étudiés avec l'acide gluconique d'après le Système IV-3

IV.3.3.2 Comparaison des constantes de formation pour chacun des lanthanides(III)

Pour comparer ces constantes et leur variation le long de la série des cations lanthanide(III), nous avons tracé les courbes représentant leurs valeurs en fonction du nombre d'électrons f du lanthanide(III). La Figure IV-52 représente les évolutions dans le cas du Système IV-3 et la Figure IV-53 la comparaison de l'évolution du complexe MLH_2 du Système IV-3 avec celle du complexe ML formé avec l'EDTA, acide éthylène-diamine-tétraacétique^(77, 89). Par ailleurs, nous avons regroupé les différences entre les $\log \beta$ du lutécium et du lanthane dans le Tableau IV-22, pour notre système et pour le complexe ML avec l'EDTA.

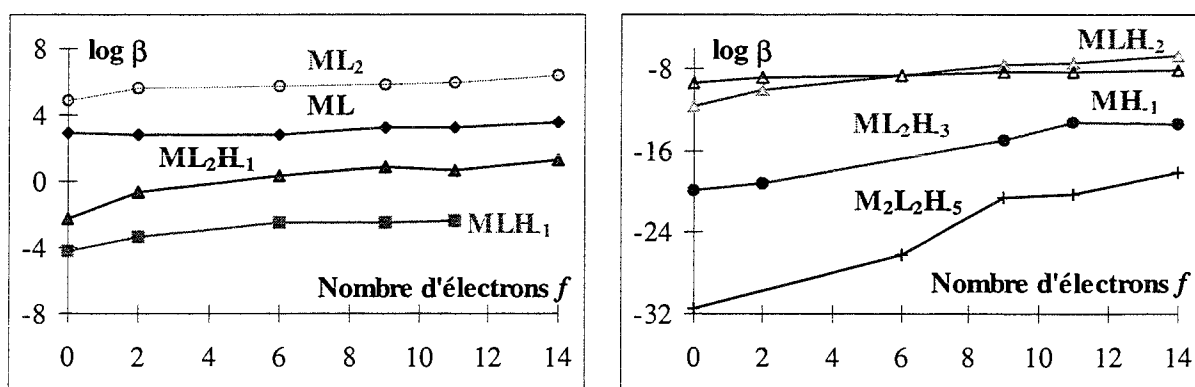


Figure IV-52 : Variation de $\log \beta$, le logarithme des constantes de formation des complexes en fonction du nombre d'électrons f dans le lanthanide(III) pour le Système IV-3

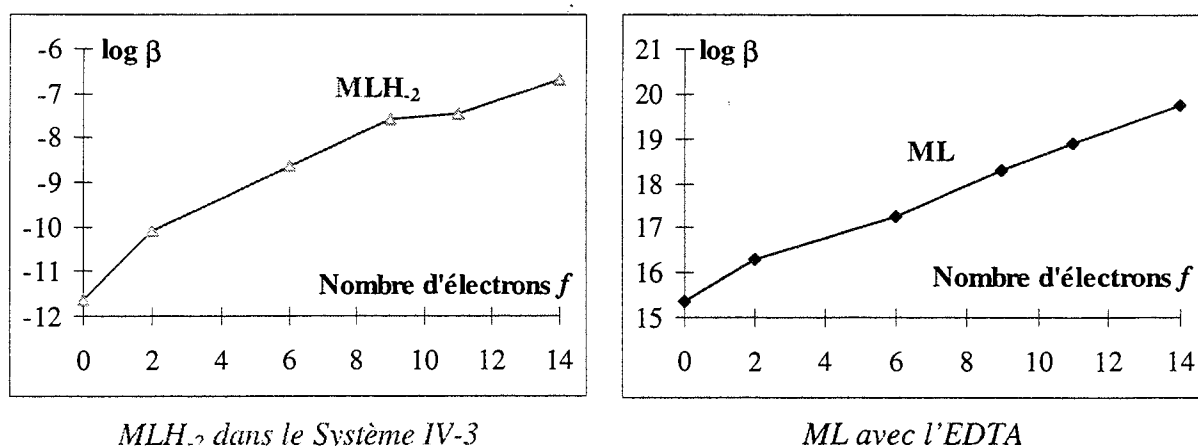


Figure IV-53 : Variation comparative de $\log \beta$ pour MLH_2 dans le Système IV-3 et de $\log \beta$ pour ML formé avec l'EDTA en fonction du nombre d'électrons f dans le lanthanide(III)

	ML	MLH ₁	MLH ₂	ML ₂	ML ₂ H ₁	ML ₂ H ₃	M ₂ L ₂ H ₅	MH ₁
Système IV-3	0,67	1,83*	4,96	1,56	3,57	6,54	13,28	1,16
ML avec EDTA	4,38							

Tableau IV-22 : Différences entre le log β du lanthane et du lutécium pour le Système IV-3 et pour le complexe ML formé avec l'EDTA ; * pour le complexe MLH₁, la différence est faite entre le lanthane et l'erbium

Si on regarde les courbes de la Figure IV-52, on remarque que les constantes de formation augmentent avec le nombre d'électrons f du lanthanide(III) avec parfois un petit défaut au niveau de l'erbium(III) (qui contient onze électrons $4f$). Cette variation est parfaitement explicable par le fait que les cations lanthanide(III) voient leur rayon ionique diminuer le long de la série des lanthanides, du lanthane au lutécium. Ainsi, plus ils sont petits, plus leur complexation est forte et donc plus la constante de formation sera élevée, l'interaction cation - ligand étant essentiellement de nature électrostatique.

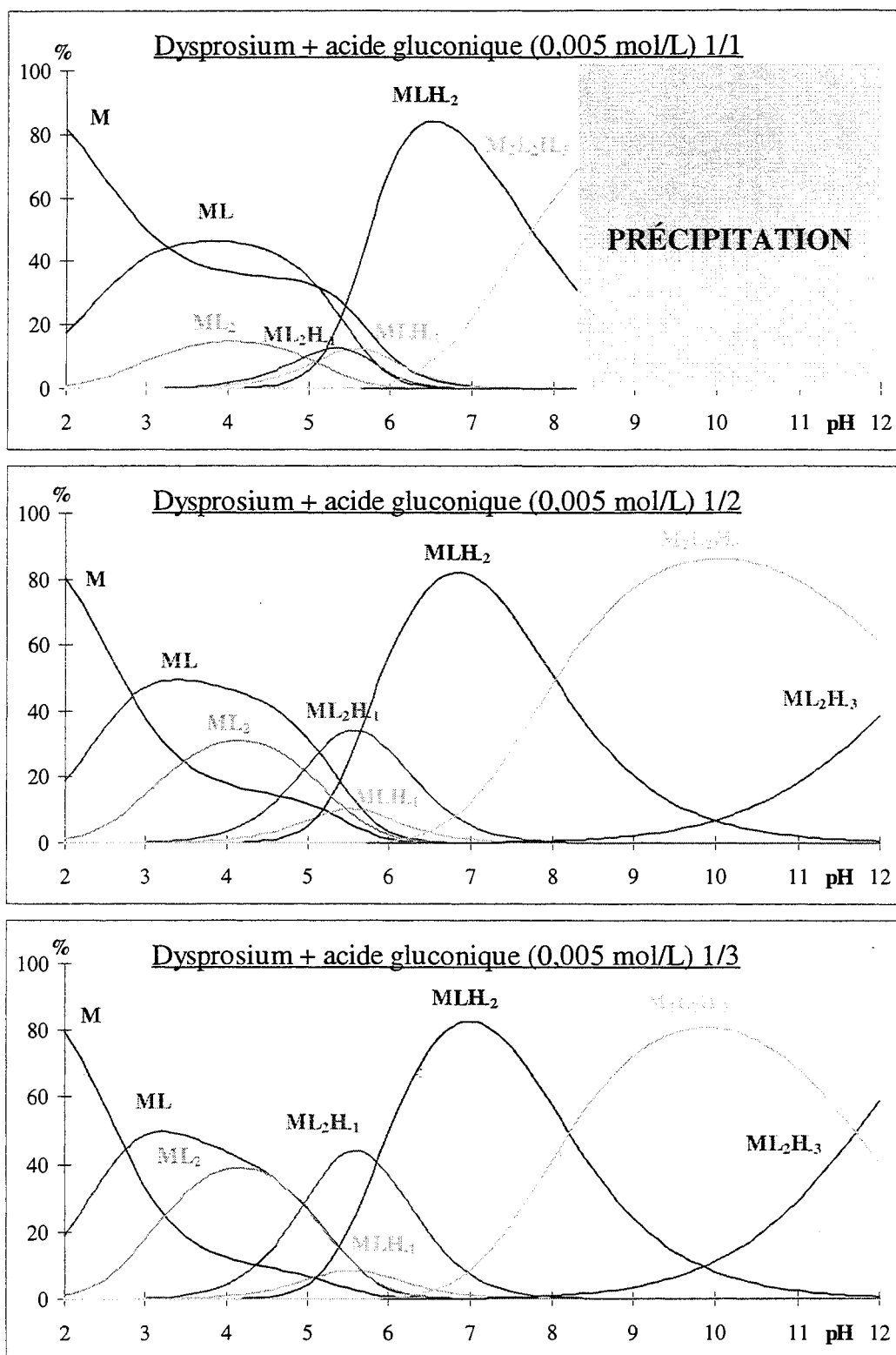
Parmi les différents complexes formés, l'un d'entre eux est neutre électriquement : c'est MLH₂. Celui-ci a attiré notre attention, puisqu'il est potentiellement extractible en milieu organique du fait de sa neutralité. Si on regarde la Figure IV-53 où sont comparées les variations des constantes de formation, on remarque que les constantes de formation de ce complexe MLH₂ varient de façon assez semblable que celles de l'EDTA sous la forme ML. Nous obtenons une sélectivité ainsi très proche de celle obtenue avec l'EDTA, un des ligands utilisés pour séparer les lanthanides(III) les uns des autres⁽¹³⁾.

Le Tableau IV-22 indique une différence de 4,38 entre le log β de ML formé avec l'EDTA. Cette différence est proche de 4,96 unités pour le complexe MLH₂ formé avec l'acide gluconique. Cette différence indique donc une sélectivité dans la complexation des lanthanides(III) par l'acide gluconique meilleure que celle obtenue par l'EDTA.

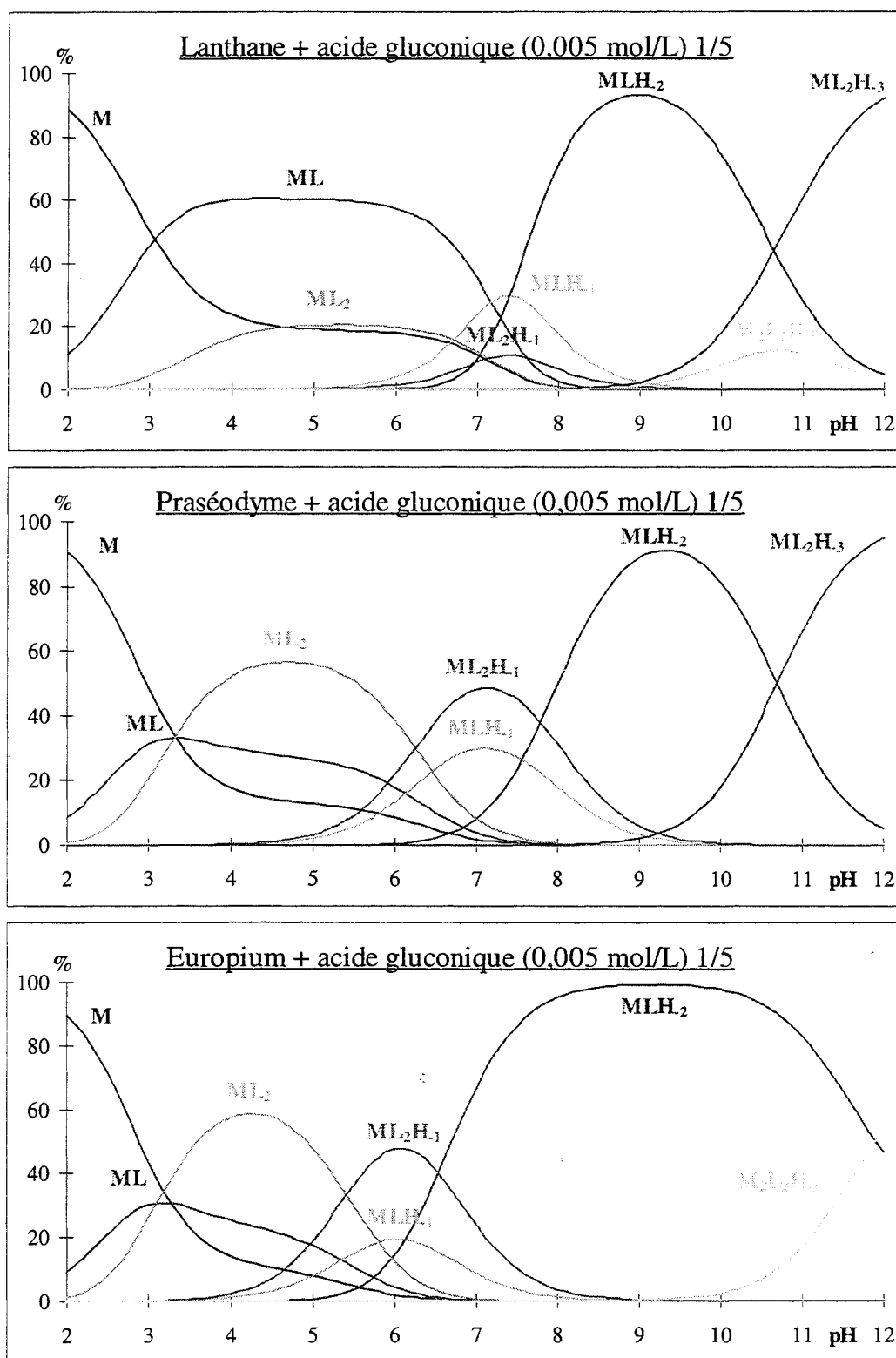
On peut remarquer dans le même tableau que, pour l'espèce ML₂H₃ ((ML₂H₃)_n), ainsi que M₂L₂H₅, les différences sont supérieures à celles obtenues par le complexes MLH₂. Cependant ces espèces apparaissent en milieu basique et nous avons vu que leur structure semble être plus complexe qu'il n'y paraît. De toute façon, ces deux complexes ne sont pas neutres électriquement, et la zone de pH où ils existent est bien souvent le lieu d'apparition de précipités. Ainsi, la différence la plus importante entre les constante de formation du lutécium et du lanthane est obtenue pour le complexe MLH₂, neutre par ailleurs.

IV.3.3.3 Courbes de répartition

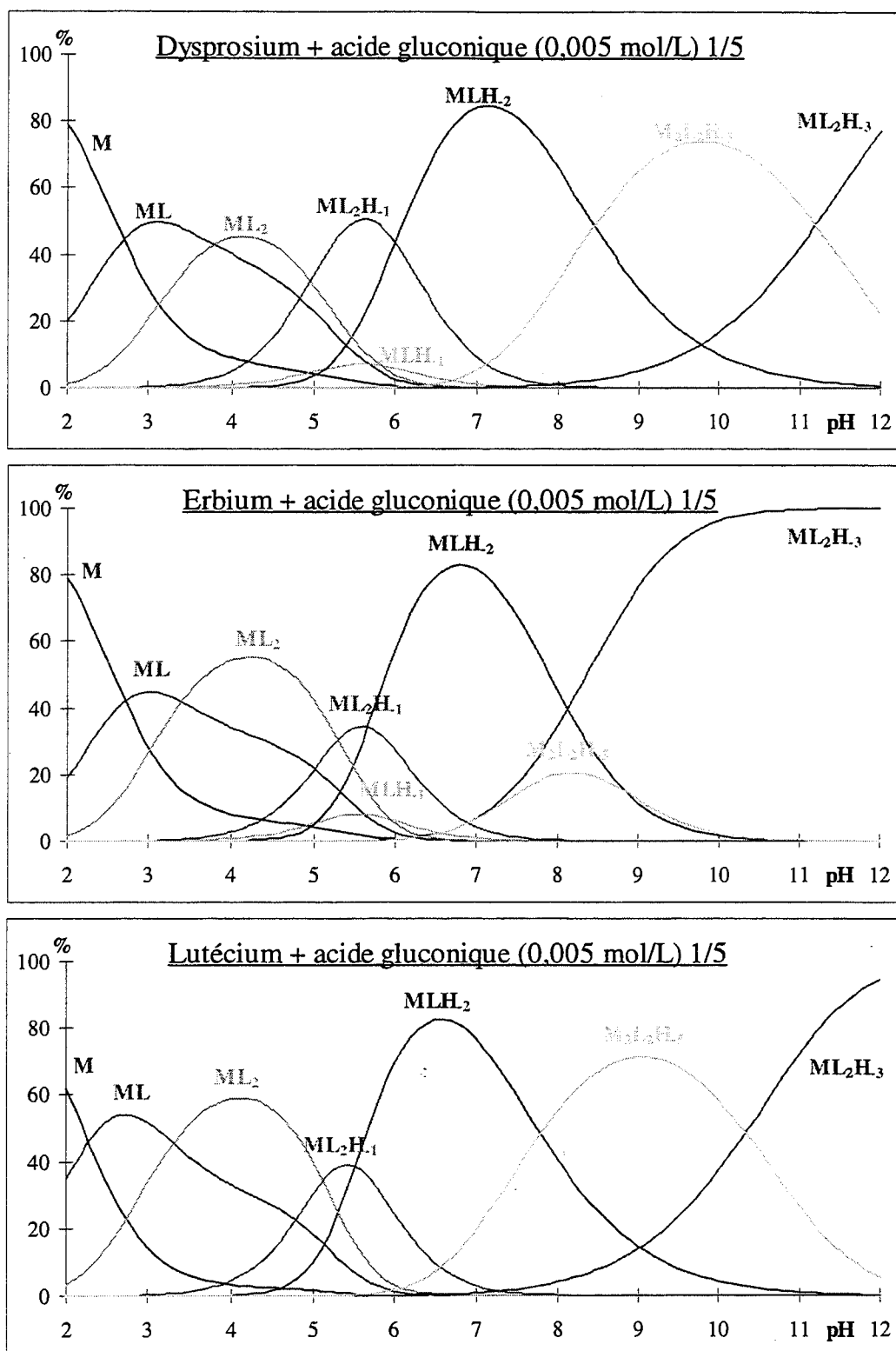
À l'aide des constantes de formation obtenues, nous pouvons tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH de certains couples cation lanthanide(III) - acide gluconique. Dans tous les cas, nous nous plaçons dans des conditions proches des mesures de potentiométrie, c'est-à-dire pour une concentration de ligand constante de $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ et pour des concentrations de cations lanthanide(III) variables. En faisant ainsi varier le rapport cation sur ligand pour un cation : le dysprosium (cf. Figures IV-54), nous pouvons voir les variations de la complexation avec la quantité de ligand par cation. Nous comparons la complexation de différents cations lanthanide(III) dans les mêmes conditions de concentration et de rapport dans la Figures IV-55 et la Figures IV-56.



Figures IV-54 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de mélanges dysprosium - acide gluconique ; [acide gluconique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et [dysprosium] = $5 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $1,67 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (soit des rapports cation sur ligand de 1/1, 1/2 et 1/3)



Figures IV-55 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de mélanges lanthane, praséodyme et europium - acide gluconique ; [acide gluconique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et [lanthanide] = 10^{-3} mol.L⁻¹ (soit un rapport cation sur ligand de 1/5)



Figures IV-56 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de mélanges dysprosium, erbium et lutécium - acide gluconique ; [acide gluconique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et [lanthanide] = 10^{-3} mol.L⁻¹ (soit un rapport cation sur ligand de 1/5)

IV.3.3.4 Spectroscopie UV - visible avec l'erbium

La Figure IV-57 contient les spectres de spectroscopie UV - visible obtenu avec des mélanges erbium(III) - acide gluconique.

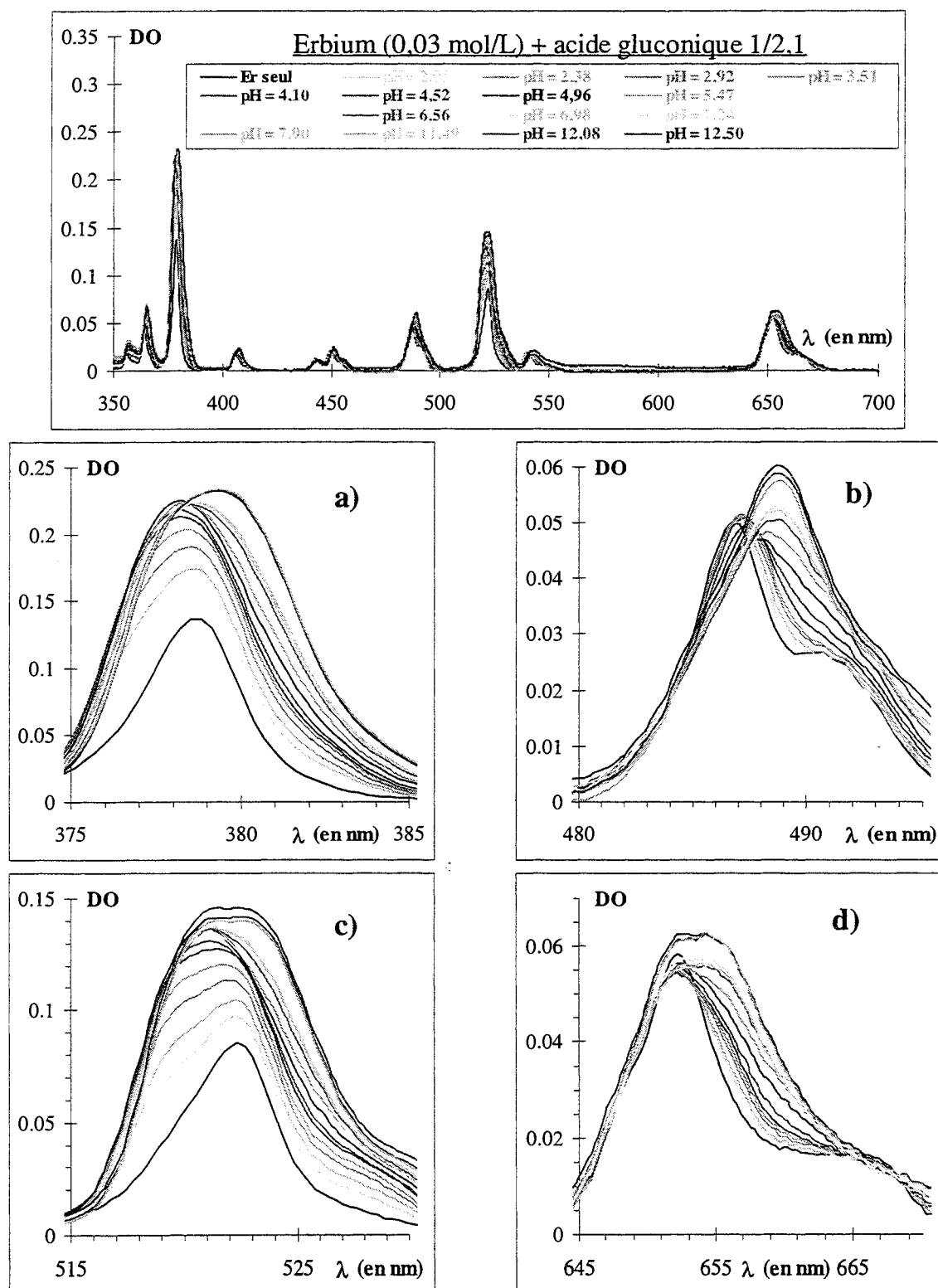
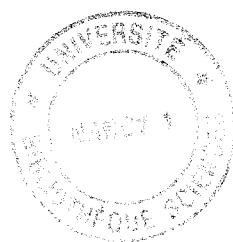


Figure IV-57 : Spectres UV - visible de mélanges erbium(III) - acide gluconique en rapport 1/2,1, à différents pH ; [erbium(III)] = $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹

Les pics apparaissant dans les spectres de l'erbium(III) sont plus nombreux que pour le praséodyme(III), cependant, nous nous sommes seulement intéressés aux plus intenses pour tenter d'avérer le Système IV-3 décrivant les mélanges erbium(III) - acide gluconique.

Les parties a et c de la Figure IV-57 montrent bien l'évolution croissante à partir du spectre de l'erbium(III) seul (le moins intense) vers le complexe ML_2 au maximum à $pH = 4,5$ (ML est peu discernable dans ce rapport, de même que MLH_1 qui ne dépasse pas les 10 %). Le spectre pris à $pH = 5$ est un intermédiaire entre l'espèce ML_2 et l'espèce ML_2H_1 , qui est caractérisé par un groupe de spectres superposés pris à $pH = 6,5, 6,0$ et $6,25$ (cf. b et d). Ensuite vient le spectre pris à $pH = 6,6$ qui est intermédiaire entre ML_2H_1 et MLH_2 . Puis de nouveau un groupe de quatre spectres se superpose entre $pH = 7,0$ et $7,9$: ces spectres sont ceux de MLH_2 avant sa précipitation (b et d). L'espèce $M_2L_2H_5$ apparaît dans la zone de précipitation et ne figure donc pas sur les spectres. Pour finir, le spectre correspondant à ML_2H_3 se distingue aisément sur a, b, c et d au trois $pH = 12,5, 12,1$ et $11,5$ qui se superposent très bien.

La spectroscopie UV - visible de l'erbium(III) confirme donc bien le Système IV-3, trouvé pour décrire les mélanges lanthanide(III) - acide gluconique. Reste maintenant à analyser les structures des complexes. Pour ce faire, nous allons utiliser la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.



IV.3.3.5 Résonance magnétique nucléaire, calculs théoriques

La résonance magnétique nucléaire est comme nous l'avons déjà vu pour le praséodyme(III) très intéressante pour la détermination des structures en solution (cf. Résonance magnétique nucléaire, p.124). De la même manière que pour le praséodyme(III), nous avons enregistré des spectres pour différents rapports de concentration et à différents pH pour chacun des lanthanides(III) paramagnétiques étudiés en potentiométrie (praséodyme(III), europium(III), dysprosium(III) et erbium(III)) et pour le lutécium(III). De façon générale, les évolutions sont similaires entre les différents cations paramagnétiques, excepté l'intensité des déplacements et des élargissements : par exemple, le dysprosium(III) nécessite la mesure de mélanges en très faibles rapports (jusqu'à 1/500), sinon les importants élargissements rendent les pics indiscernables entre eux ou du bruit.

Pour analyser les déplacements des différents pics et en tirer des conclusions sur les structures, nous allons utiliser une méthode qui permet de séparer les déplacements de contact et de pseudocontact induits par le paramagnétique des lanthanides(III). Après avoir décrit rapidement la théorie, nous l'appliquerons à nos mesures de RMN ^{13}C .

IV.3.3.5.1 Théorie de la séparation des déplacements de contact et de pseudo-contact^(90,91,92)

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 l'Équation IV-8.

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

Équation IV-8 : Définition du déplacement moyen ; 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
$$p_{\text{libre}} = 1 - p_{\text{lié}}$$

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

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

$$\Delta\delta_{C^i}^j = (\delta_{\text{lié}} - \delta_{\text{libre}})$$

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 pseudocontact est définie par l'Équation IV-9.

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

Équation IV-9 : Séparation de la variation de déplacement chimique en termes de contact et de pseudocontact

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 pseudocontact 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 :

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

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

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

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

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.

Pour la suite des calculs, la détermination des coefficients f et g pour chacun des carbones se fera en traçant :

$$\frac{\Delta\delta_{C^i}^j}{\langle S_z \rangle_j} \text{ en fonction de } \frac{D_j}{\langle S_z \rangle_j}$$

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 pseudocontact.

IV.3.3.5.2 Application au complexe ML_2

Cette méthode de séparation des termes de contact et de pseudo-contact a été appliquée aux cations paramagnétiques praséodyme(III), europium(III) et dysprosium(III). Tout d'abord, ont été enregistrés des spectres de mélanges cation lanthanide(III) paramagnétique - acide gluconique. La concentration en acide gluconique est de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et les rapports cation sur ligand varient de 1/250 à 1/10 ; tous les spectres ont été effectués à $\text{pH} = 4,0$. Dans tous les cas, ML_2 existe à 100 %.

La première étape a été de tracer les courbes :

$$\delta_{\text{obs}} = f(p_{\text{lié}})$$

Ceci a été fait pour chaque carbone de l'acide gluconique mélangé avec chacun des cations lanthanide(III). La Figure IV-58 représente cette série de courbes.

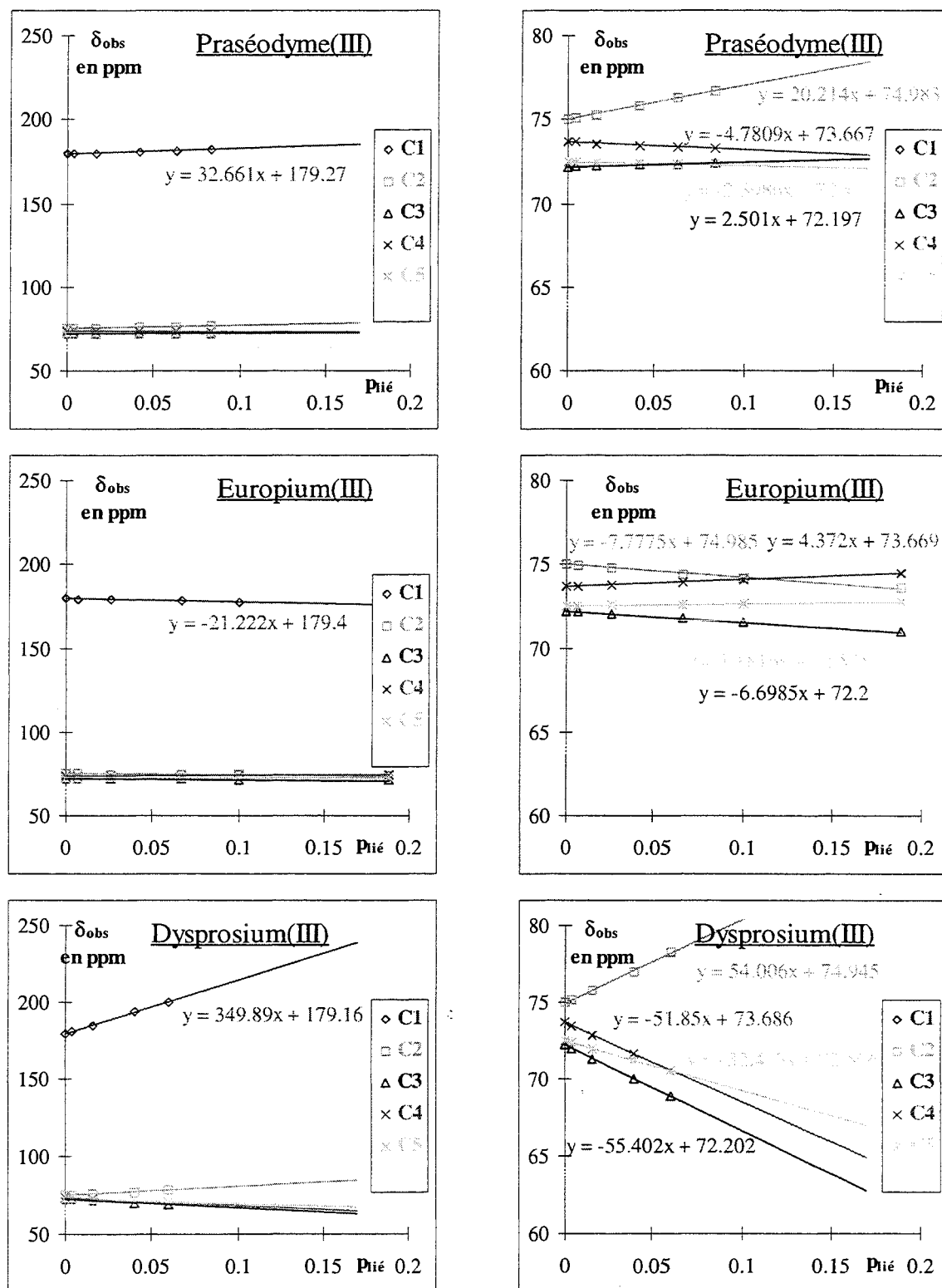


Figure IV-58 : Représentation des courbes $\delta_{obs} = f(p_{lié})$ pour chacun des carbones de l'acide gluconique dans chaque mélange lanthanide(III) - acide gluconique ; pH = 4,0 ; [acide gluconique] = 0,5 mol.L⁻¹ ; pour chaque courbe est indiquée l'équation de la droite issu d'un calcul de régression linéaire

La Figure IV-58 présente les différentes équations des courbes $\delta_{\text{obs}} = f(\text{plié})$. Nous obtenons des droites comme prévu dont la pente donne le $\Delta\delta$ et l'ordonnée à l'origine correspond au déplacement chimique du ligand seul.

Remarque : il n'est pas nécessaire d'effectuer de correction de déplacement chimique en tenant compte du déplacement diamagnétique, en effet les pics de spectres de solutions de lutécium(III) effectuées dans les mêmes conditions ne subissent aucun déplacement.

À chacun des lanthanides correspond deux coefficients D et $\langle S_z \rangle^{(90)}$, ceux-ci sont indiqués dans le Tableau IV-23, ainsi que les valeurs des $\Delta\delta$ de chacun des carbones de l'acide gluconique dans les conditions de mélange avec chaque lanthanide(III).

		Praséodyme(III)	Europium(III)	Dysprosium(III)
$\langle S_z \rangle$	D	2,972	-10,682	-28,545
	D	10,99	-4,05	100
$\Delta\delta$	C ¹	32,66	-21,22	349,89
	C ²	20,24	-7,78	54,01
	C ³	2,50	-6,70	-55,40
	C ⁴	-4,78	4,37	-51,85
	C ⁵	-2,40	1,18	-32,41
	C ⁶	-1,87	0,97	-22,00

Tableau IV-23 : Coefficients $\langle S_z \rangle$ et D, et $\Delta\delta$ (pente des courbes de la Figure IV-58) de chaque carbone pour chacun des cations lanthanide(III)

En traçant ensuite $\Delta\delta / \langle S_z \rangle$ en fonction de $D / \langle S_z \rangle$, on obtient des droites pour chacun des carbones avec en ordonnée à l'origine les valeurs de f et comme pente les valeurs de g . Les courbes sont présentées pour les six carbones dans la Figure IV-59 et les valeurs obtenues pour f et g sont indiquées dans le Tableau IV-24, de même que les valeurs de contact et de pseudo-contact, calculées respectivement par $f \times \langle S_z \rangle$ et par $g \times D$.

On remarque que dans la plupart des cas, les points des courbes de la Figure IV-59 sont bien alignés. Les équations des droites, calculées par régression linéaire, sont indiquées. La seule courbe où les trois points ne sont pas bien alignés est celle en rapport avec le carbone C³, toutefois, il est raisonnable de prendre en considération l'équation fournie par la régression linéaire pour la suite des calculs.

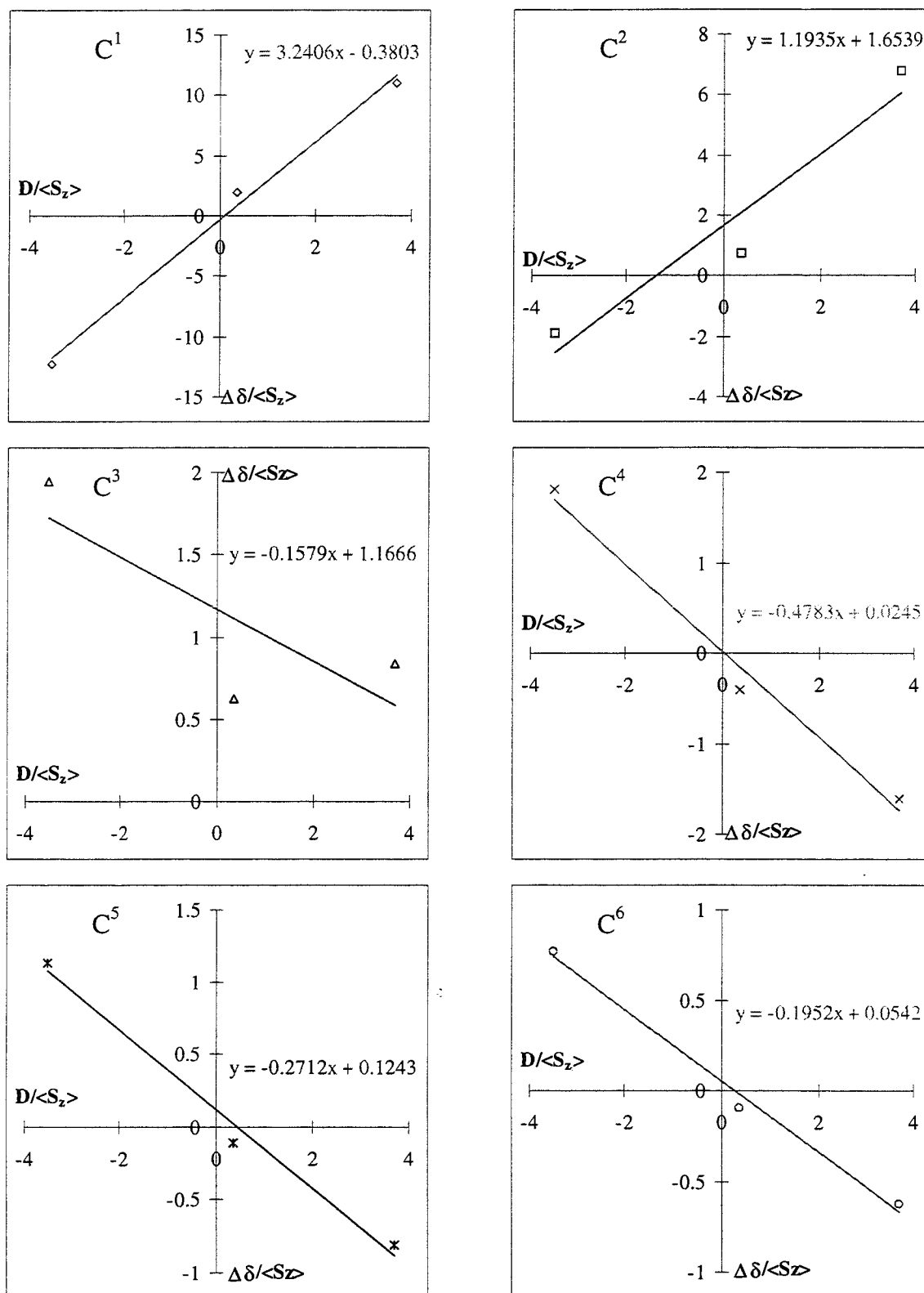


Figure IV-59 : Courbes représentant $\Delta\delta / \langle S_z \rangle$ en fonction de $D / \langle S_z \rangle$ pour chaque carbone de l'acide gluconique ; les équations des droites issues d'un calcul de régression linéaire correspondantes sont indiquées : la pente donne la valeur de g et l'ordonnée à l'origine donne f

	<i>f</i>	<i>g</i>	Praséodyme(III)		Europium(III)		Dysprosium(III)	
			contact	pseudoc.	contact	pseudoc.	contact	pseudoc.
C ¹	-0,3803	3,2406	-1,130	35,61	4,062	-13,12	10,86	324,1
C ²	1,6539	1,1935	4,915	13,11	-17,67	-4,834	-47,21	119,4
C ³	1,1666	-0,1579	3,467	-1,735	-12,46	0,639	-33,30	-15,79
C ⁴	0,0245	-0,4783	0,073	-5,257	-0,262	1,937	-0,700	-47,83
C ⁵	0,1243	-0,2712	0,369	-2,980	-1,328	1,098	-3,548	-27,12
C ⁶	0,0542	-0,1952	0,161	-2,145	-0,579	0,791	-1,547	-19,52

Tableau IV-24 : 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 gluconique

Le terme de pseudo-contact est prépondérant pour tous les carbones (sauf le C³) de l'acide gluconique dans les mélanges avec le praséodyme(III) et le dysprosium(III). Pour l'euprécium(III), seul le pseudo-contact des carbones C¹, C⁴ et C⁶ est prépondérant par rapport au contact. Les déplacements paramagnétiques des pics de RMN ¹³C sont donc principalement dus à la proximité spatiale du cation lanthanide(III).

Intéressons-nous plus particulièrement au terme de pseudo-contact qui, de par la définition de *g* (cf. définition de l'Équation IV-9), est proportionnel au cube de l'inverse de la distance *r* qui sépare le noyau considéré (carbone C¹...) du cation paramagnétique. On peut dire que dans tous les cas le pic qui subit le plus fort déplacement de pseudo-contact est le C¹. Celui-ci est donc le plus proche du cation paramagnétique, ce qui va dans le sens de la coordination par le carboxylate pour ML₂. D'autre part, le carbone C² semble être le second plus proche et le C⁴ semble également ne pas être très éloigné, par rapport aux autres carbones pour lesquels le terme de pseudo-contact est beaucoup plus faible. Ces constatations vont dans le sens du rapprochement supposé du groupe hydroxyle porté par le C² dans le complexe ML₂. En fait, ce raisonnement n'est vrai qu'en première approximation car il faut également tenir compte de l'orientation de l'axe cation - noyau considéré par rapport à l'axe de symétrie principal du complexe (voir ci-dessous).

Si on considère que le complexe ML₂ existe sous la forme présentée dans la Figure IV-46 (p.139), il est difficilement concevable de placer le cation lanthanide(III) à égale distance de l'oxygène du carboxylate et de celui de l'hydroxyle porté par le C², en effet dans

ce cas le rapport r_2 / r_1 serait proche de 1. Ce qui revient à dire que g_{C1} / g_{C2} serait également proche de 1 si on suppose que les angles θ sont proches et ainsi que les termes $(3\cos^2\theta - 1)$ se simplifient. Or le calcul du rapport des g_C donne une valeur de 2,7, ce qui correspond à un rapport $r_2 / r_1 = 1,4$. Le cation lanthanide(III) est donc plus éloigné du carbone C^2 que du carbone C^1 , ce qui signifie que la complexation de ce cation par l'hydroxyle en α non déprotoné se fait de façon plus lâche.

Il est possible par un calcul d'obtenir la position du cation praséodyme(III) par rapport aux deux carbones C^1 et C^2 . En effet, le rapport théorique R de l'Équation IV-10 vaut 2,72 d'après les mesures de résonance magnétique nucléaire et les calculs de séparation de contact et de pseudocontact qui donnent les valeurs de g .

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

Équation IV-10 : Définition du rapport R

La première étape de ce calcul est de choisir l'axe principal du complexe. La Figure IV-60 représente la structure supposée du complexe ML_2 , la distance entre le praséodyme(III) et l'oxygène du carboxylate étant plus courte que celle entre le praséodyme(III) et le groupe hydroxyle porté par le C^2 . Il semble judicieux de choisir comme axe principal l'axe z représenté sur la figure, il correspond à la direction des deux liaisons $Pr - O$.

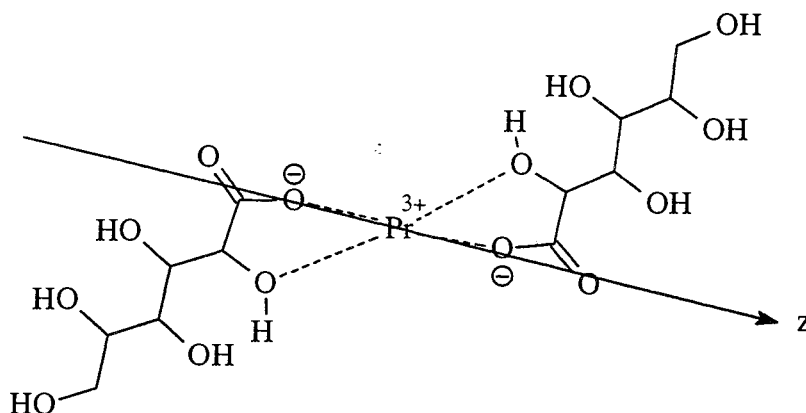


Figure IV-60 : Structure supposée du complexe ML_2 et représentation de z , l'axe principal

La Figure IV-61 est une représentation du lanthanide(III) et d'un seul ligand. Les distances entre les atomes sont indiquées en Å, elles sont tirées de mesures cristallographiques effectuées avec un complexe plomb(II) - acide gluconique (type ML_2) par Lis⁽⁹³⁾. Nous en

avons conservé les distances carbone - carbone et carbone - oxygène ainsi que les angles. La distance oxygène O^1 - lanthanide(III) est déduite de la distance oxygène O^1 - plomb(II) : nous avons retranché le rayon ionique du plomb à cette distance et avons ajouté le rayon ionique moyen des trois cations lanthanide(III). Ceux-ci sont indiqués dans le Tableau IV-25 et ont été calculés par Shannon⁽⁹⁴⁾. Les calculs des angles θ_1 , θ_2 et des distances r_1 , r_2 et r_3 sont effectués en utilisant θ comme paramètre. Dans chaque cas, le rapport R est calculé et comparé à la valeur de 2,72.

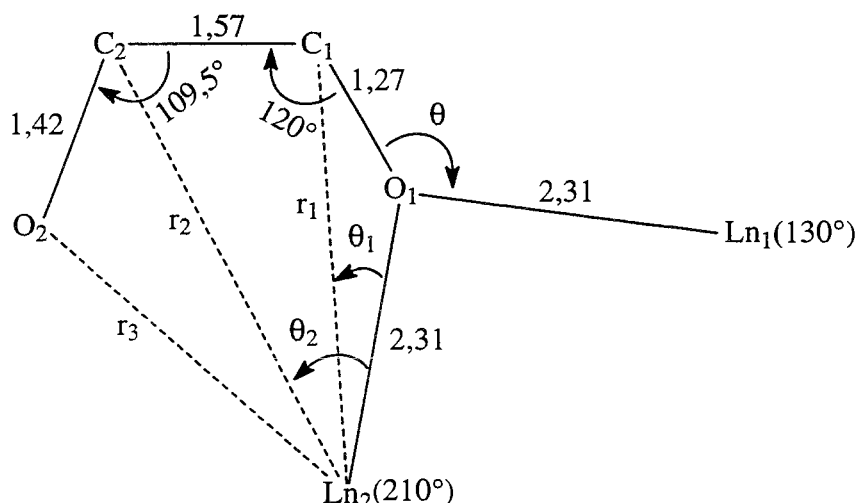


Figure IV-61 : Représentation de la tête complexante de l'acide gluconique (carbones C^1 et C^2 et oxygènes O^1 et O^2) et d'un cation lanthanide(III) en deux positions différentes ; distances en Å ; r_1 et r_2 sont les distances de la définition de g et θ_1 et θ_2 sont les angles de la même définition (cf. Équation IV-9 et Équation IV-10) ; r_3 est indicatif ; θ est le paramètre de calcul

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 IV-25 : Rayons ioniques du plomb(II) et des trois cations lanthanide(III) étudiés dans les calculs de séparation contact - pseudo-contact ainsi que la moyenne de leur trois rayons ; pour le plomb(II), le rayon ionique correspond à une coordinence de 6 et pour les lanthanides(III), de 8

À la suite de tous les calculs, en faisant varier le paramètre θ , nous avons déterminé deux valeurs pour lesquelles les rapports R sont identiques pour les deux méthodes ($R = 2,72$). Dans un cas, l'angle θ vaut $130 \pm 4^\circ$ et dans l'autre cas, il vaut $210 \pm 4^\circ$, ce sont les deux

angles pour lesquels la Figure IV-61 a été dessinée. Le Tableau IV-26 regroupe les angles et distances obtenus en fonction des deux valeurs du paramètre.

θ	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2
130°	3,27 Å	4,72 Å	4,96 Å	17,3°	8,5°
210°	3,46 Å	4,06 Å	3,39 Å	10,5°	32,9°

Tableau IV-26 : Valeurs d'angle et de distance pour les deux valeurs du paramètre θ

Les deux positions différentes possibles pour le cation peuvent se distinguer par le dichroïsme circulaire, en effet, l'existence d'un léger spectre pour ce complexe ML_2 semble **aller en faveur de** la position dans laquelle le cations lanthanide(III) est plus proche du carbone asymétrique C^2 et lié lâchement à l'hydroxyle O^2 , c'est-à-dire **la position 2 sur la Figure IV-61**. Cette configuration est également celle que prend le plomb(II) dans le complexe ML_2 avec l'acide gluconique⁽⁹³⁾, de même que le manganèse(II) dans le même type de complexe⁽⁹⁵⁾. De plus, dans le cas de l'aluminium(III)⁽⁷⁶⁾, l'espèce MLH_{-1} correspond à la déprotonation de ce même groupe hydroxyle.

IV.3.3.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons déterminé un système de complexes qui est valable pour tous les lanthanides(III) étudiés, moyennant quelques exceptions. Ce système contient les sept espèces : ML , MLH_{-1} , MLH_{-2} , ML_2 , ML_2H_{-1} , ML_2H_{-3} et $M_2L_2H_{-5}$, sachant que pour trois cations, une des espèces n'existe pas : $M_2L_2H_{-5}$ pour le praséodyme(III), ML_2H_{-3} pour l'euprimum(III) et ML_2H_{-1} pour le lutécium(III). Les constantes de formation des espèces ont été calculées pour chacun des complexes et ont ensuite été comparées.

Le complexe MLH_{-2} avait déjà retenu notre attention, car, étant neutre, il a la potentialité d'être extrait dans une phase organique. Ce complexe a un second intérêt ; la variation de sa constante de formation le long de la série des lanthanides(III) est proche, même meilleure que celle obtenue avec l'EDTA, ligand utilisé pour séparer les lanthanides(III) entre eux.

Une rapide étude des complexes obtenus dans un mélange erbium(III) - acide gluconique a été entreprise et a permis de valider le système déterminé par potentiométrie.

Pour finir, des mesures de résonance magnétique nucléaire du carbone-13 ont été effectuées pour des mélanges praséodyme(III), euprimum(III) et dysprosium(III) - acide gluconique. Elles ont été utilisées pour calculer les termes de contact et de pseudo-contact de

chacun des carbones de l'acide gluconique placé en présence de chaque cation. Ces calculs ont permis de préciser la structure du complexe ML_2 .

IV.3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, après une brève revue bibliographique des propriétés connues de l'acide gluconique, nous avons étudié ce ligands par la potentiométrie et la résonance magnétique nucléaire. Nous avons mesuré sa constante d'acidité et effectué l'attribution des raies de RMN 1H et de RMN ^{13}C .

Après cette rapide étude, le comportement de l'acide gluconique en présence de plusieurs cations lanthanide(III) a été précisé à l'aide de diverses techniques. Le système de complexes qui décrit les mélanges lanthanide(III) - acide gluconique a été déterminé par potentiométrie puis confirmé par spectroscopie UV - visible et dichroïsme circulaire. Cette dernière technique, ainsi que la résonance magnétique nucléaire ont permis de déduire les structures de certains des complexes et de montrer que le complexe qui se forme en milieu basique est en fait un polymère de coordination.

Notre attention a été attirée par le complexe de type MLH_2 qui est neutre et qui précipite sous certaines conditions. Ce complexe a également l'avantage d'induire une sélectivité au moins aussi bonne que celle obtenue avec l'EDTA. Ces deux constatations laissent un très bon espoir pour d'ultérieures extractions : dans ce sens, nous avons synthétisé des molécules hydrophobes à tête polaire proche de l'acide gluconique dans le but d'en faire des extractants. La synthèse et les essais d'extraction seront évoqués plus loin dans la discussion.

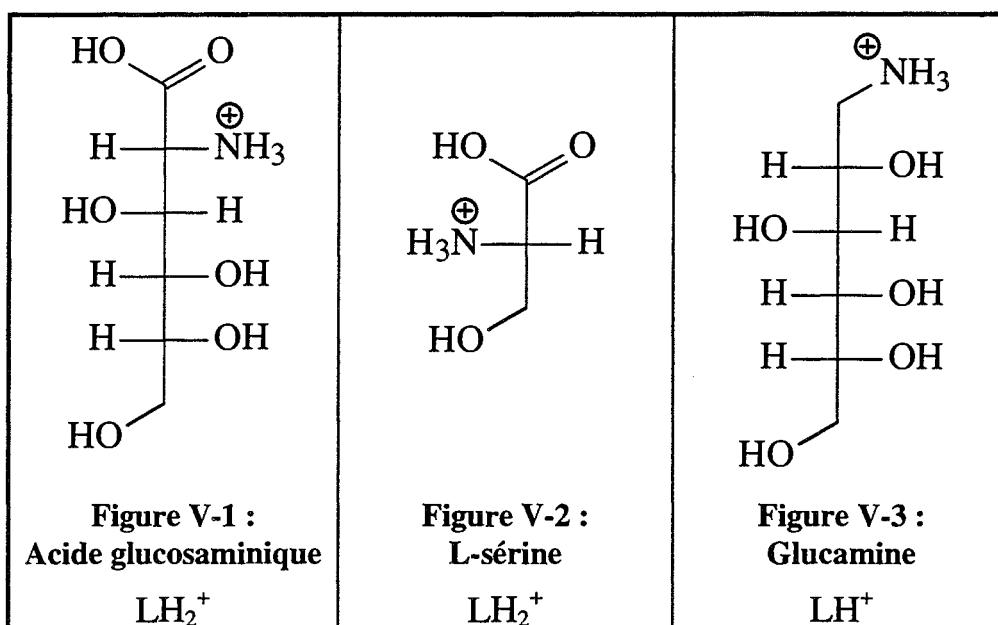
D'autre part, l'introduction d'un atome d'azote, réputé moins dur que l'oxygène dans la théorie HSAB peut apporter une modulation dans la sélectivité de complexation des lanthanides(III) qui sont des cations durs. Nous avons donc étudié des dérivés de l'acide gluconique contenant un atome d'azote pour voir l'influence sur les constantes de formations et leur variation le long de la série des lanthanides(III). Ceci a été effectué dans le chapitre suivant avec l'acide glucosaminique, la glucamine, ainsi qu'avec la L-sérine qui peut servir de modèle à la série des molécules dérivées de l'acide glucosaminique.

V COMPLEXATION DES
LANTHANOIDES(III) PAR DES DÉRIVÉS
DE L'ACIDE GLUCORIQUE ET LA
SÉRINE

V.1 INTRODUCTION

La recherche de sélectivité dans la complexation des lanthanides(III) amenait à penser que des ligands azotés tels les pseudopeptides que nous avons étudiés précédemment seraient intéressants. En effet, la théorie HSAB indique que les cations lanthanide(III) qui sont durs ont tendance à s'associer à des ligands durs également pour former les complexes. Les atomes d'oxygène font partie de ces ligands durs et les complexes qu'ils induisent sont assez forts. Si l'on remplace certains de ces atomes d'oxygène par des atomes d'azote, moins durs dans la théorie HSAB, on peut espérer une complexation moins forte, ainsi qu'une meilleure sélectivité. Cependant la formation de complexes trop faibles avec les pseudopeptides entraîne une instabilité vis-à-vis de l'hydroxyde qui les déplace pour entraîner une précipitation rapide. Un ligand ne comportant que des sites de complexation oxygénés durs, tel l'acide gluconique étudié en détail dans le chapitre précédent, apporte une sélectivité proche et même meilleure que celle obtenue avec l'EDTA qui est utilisé pour séparer les lanthanides(III). La substitution de sites oxygénés par des sites azotés dans l'acide gluconique pourrait entraîner une complexation plus sélective encore. Ainsi, nous avons étudié l'acide glucosaminique et la glucamine représentés dans la Figure V-1 et la Figure V-3, respectivement. La première molécule porte une fonction amine à la place du groupe hydroxyle en α de l'acide carboxylique ; la fonction carboxylique de l'acide gluconique est remplacée par une méthylamine dans la seconde. Par ailleurs, l'acide aminé : la L-sérine, représentée dans la Figure V-2, peut être considérée comme étant la "tête" complexante de l'acide glucosaminique et nous l'avons étudiée également. Les trois ligands sont représentés sous leur forme basique, symbolisée L par la suite.





Ces trois ligands sont dessinés dans la représentation de Fischer. Ils sont nommés, acide D-glucosaminique, L-sérine et D-glucamine, mais nous utiliserons les noms d'acide glucosaminique, de L-sérine et de glucamine dans la suite de l'exposé pour désigner ces molécules.

La potentiométrie, la spectroscopie UV - visible, le dichroïsme circulaire et la résonance magnétique nucléaire ont permis de mener une étude sur les complexes formés en solution par ces ligands avec un ou plusieurs lanthanides(III) de la série déjà étudiée avec l'acide gluconique.

V.2 ACIDE GLUCOSAMINIQUE

V.2.1 Introduction

L'acide glucosaminique est une molécule très proche de l'acide gluconique : l'hydroxyle en α est remplacé par une fonction amine, d'où le nom acide 2-amino-2-déoxy-gluconique qu'il porte également. Il porte deux fonctions acide déprotonables "*naturellement*" dans la gamme de pH où nous travaillons : acide carboxylique et ammonium. Totalement protonée (sous forme COOH , NH_3^+), cette molécule sera donc symbolisée par LH_2 . Il est cependant certain qu'en présence de cations tels que les lanthanides(III), l'acide glucosaminique pourra se comporter comme l'acide gluconique en voyant certains de ses groupes hydroxyle se déprotoner.

Peu d'études de complexation ont été menées avec ce ligand. Toutefois, van Haveren et coll.⁽⁹⁶⁾ ont étudié ses interactions avec cuivre(II) par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13 et par RPE. Ils ont observé la formation de complexes de type ML_2 et ML_2H_2 . Dans les deux complexes interviennent les groupes carboxylates pour chaque ligand ainsi que la fonction amine. Dans le second complexe, les groupes hydroxyle portés par les carbones C^3 de chacun des ligands interviennent et se déprotonent.

De même Miyazaki et coll.⁽⁹⁷⁾ ont effectué des mesures de complexation avec des métaux. Ils ont observé la formation de complexes de type ML pour la plupart des cations étudiés et pour certains, la formation de ML_2 . Par ailleurs, ils ont conclu que la force de complexation évolue comme suit : $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Ca}$, Mg , pour des cations M(II) .

Gergely⁽⁹⁸⁾ a également observé la formation de ML et de ML_2 pour les cations cobalt(II), nickel(II), Cu(II) et Zn(II) .

Pour effectuer cette étude, nous procédons de la même manière que pour l'acide gluconique : détermination par potentiométrie des constantes d'acidité du ligand puis des constantes de formation des espèces pour le mélange praséodyme(III) - acide glucosaminique. Ensuite pour confirmer le système obtenu et affecter une structure aux complexes seront présentés quelques mesures de spectroscopie UV - visible, de dichroïsme circulaire et de résonance magnétique nucléaire. Pour finir, les résultats obtenus pour d'autres cations lanthanide(III) seront comparés aux résultats obtenus avec le praséodyme(III).

V.2.2 Complexation du praséodyme(III) par l'acide glucosaminique

V.2.2.1 Étude potentiométrique

V.2.2.1.1 Étude de l'acide glucosaminique seul

Contrairement à l'acide gluconique et bien que ces deux molécules soient de structures proches, l'acide glucosaminique ne forme pas de lactone en milieu acide. Il n'a donc pas été nécessaire d'appliquer les conditions de mesures déterminées dans le cas de l'acide gluconique. Les solutions de dosage contiennent l'acide glucosaminique seul, totalement protoné par ajout de HClO_4 . Dans tous les cas, la force ionique est de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaClO_4) et la température est fixée à 25°C .

Nous avons donc effectué plusieurs dosages de l'acide glucosaminique seul (cf. Figure V-4) pour déterminer à l'aide du programme PSEQUAD les constantes de formations indiquées dans le Tableau V-1, les constantes d'acidité correspondantes l'étant dans le Tableau V-2.

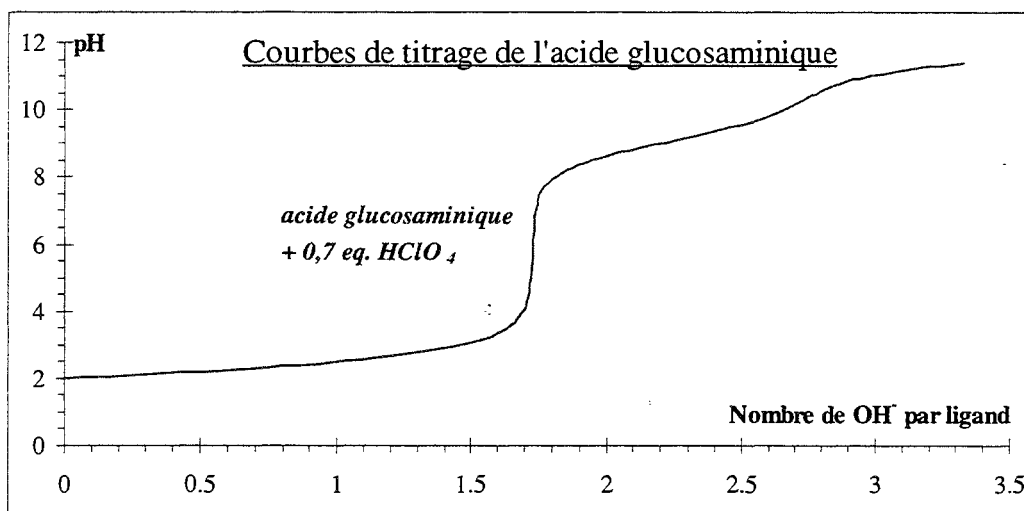


Figure V-4 : Courbe de titrage de l'acide glucosaminique ($C = 8,747 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) par la soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

La courbe de dosage de l'acide glucosaminique comporte deux sauts, le premier correspond au dosage simultané de l'acide en excès et de la fonction carboxylique du ligand et le deuxième correspond au dosage de la fonction amine.

$L + H \rightleftharpoons LH$	$\log \beta_{011} = 9,055 \pm 0,002$
$L + 2H \rightleftharpoons LH_2$	$\log \beta_{012} = 11,245 \pm 0,003$

Tableau V-1 : Constantes de formation correspondant à l'acide glucosaminique mesurés à 25°C et 0,1 mol.L⁻¹ (NaClO₄)

	Ce travail	Miyazaki ⁽⁹⁷⁾	Gergely ⁽⁹⁸⁾	Gajda ⁽⁸⁰⁾
pK _{COOH}	2,190 ± 0,001	2,01	2,20	2,24 ± 0,01
pK _{NH₃⁺}	9,055 ± 0,002	9,06	9,08	9,02 ± 0,01

Tableau V-2 : Constantes d'acidité de l'acide glucosaminique

Les constantes d'acidité que nous avons obtenues sont en très bon accord avec celles de Miyazaki et coll.⁽⁹⁷⁾ qui ont effectué leurs mesures à 30 °C et pour une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ (ajustée avec KNO₃), celles obtenues par Gergely⁽⁹⁸⁾ qui a effectué ses mesures à 25°C et pour une force ionique de 0,05 mol.L⁻¹ (ajustée avec KCl) et celle obtenues par Gajda⁽⁸⁰⁾ dans les mêmes conditions que les nôtres.

À partir de ces constantes, il a été possible de tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH correspondant au ligand seul (cf. Figure V-5).

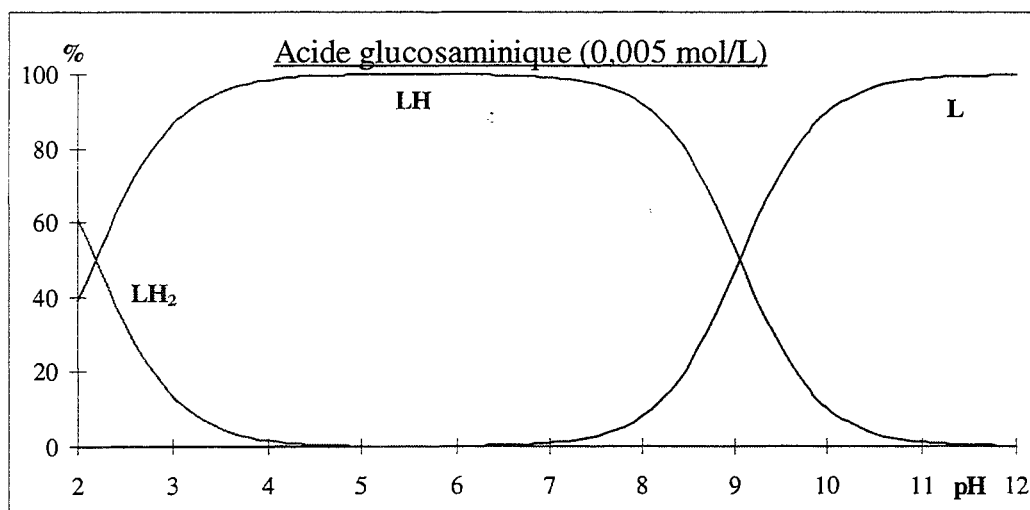


Figure V-5 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour l'acide glucosaminique dans les conditions de mesure

V.2.2.1.2 Étude de mélanges praséodyme(III) - acide glucosaminique

Les mesures qui suivent ont été effectuées en ajoutant aux solutions d'acide glucosaminique du nitrate de praséodyme(III) en concentration variable. Les conditions de mesure sont indiquées dans le Tableau V-3, et les courbes de dosage dans la Figure V-6.

	[praséodyme] en mol.L ⁻¹	[acide glucosaminique] en mol.L ⁻¹	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	5,61.10 ⁻³	5,62.10 ⁻³	1/1,0	10,5
2	4,23.10 ⁻³	6,89.10 ⁻³	1/1,6	—
3	2,43.10 ⁻³	7,88.10 ⁻³	1/3,2	—
4	1,37.10 ⁻³	8,46.10 ⁻³	1/6,2	—

Tableau V-3 : Description des mesures effectuées avec le praséodyme(III) et l'acide glucosaminique

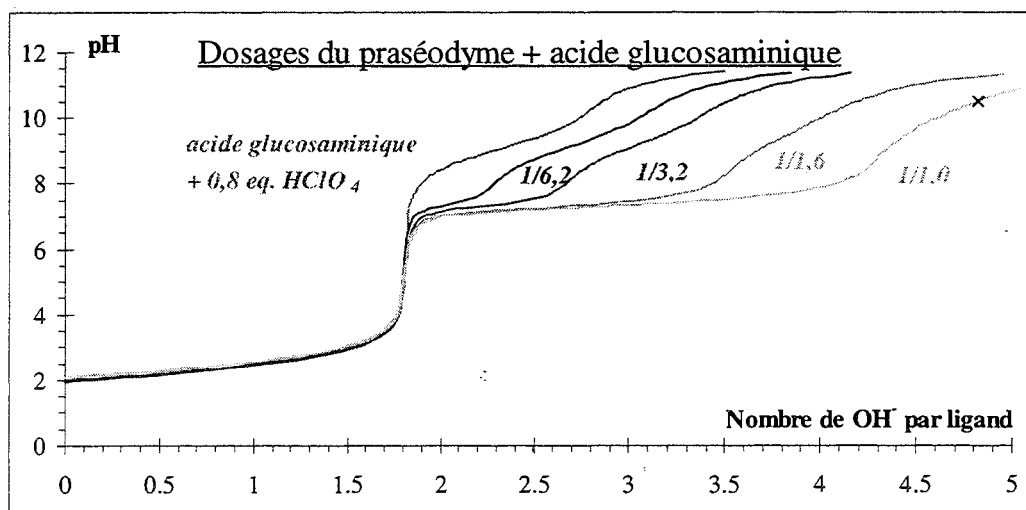


Figure V-6 : Courbes de dosage du mélange praséodyme(III) - acide glucosaminique (le rapport cation sur ligand est indiqué en dessous des courbes et le début de la précipitation par une croix)

L'ajout de praséodyme(III) à une solution d'acide glucosaminique génère des modifications dans les courbes de titrage à partir de pH = 6,5 - 7 : le mélange se met à consommer des ions hydroxo, ce qui traduit une complexation, vu qu'aucun précipité n'apparaît à ce moment – en effet, ceci suggérerait une formation d'hydroxyde de

praséodyme(III). À la fin du palier, le mélange, en rapport cation sur ligand 1/1, a consommé 2,5 ions hydroxo par ligand, dont un correspond au titrage de la fonction amine et le reste (1,5) est la consommation supplémentaire qui laissent supposer la présence du complexe $(M_2L_2H_3)_n$. Les courbes de dosages semblent être superposées du pH de départ jusqu'à cette consommation supplémentaire : il semble qu'aucun complexe ne se forme à bas pH. Pour vérifier ceci, les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH ont été tracées et présentées dans la Figure V-7.

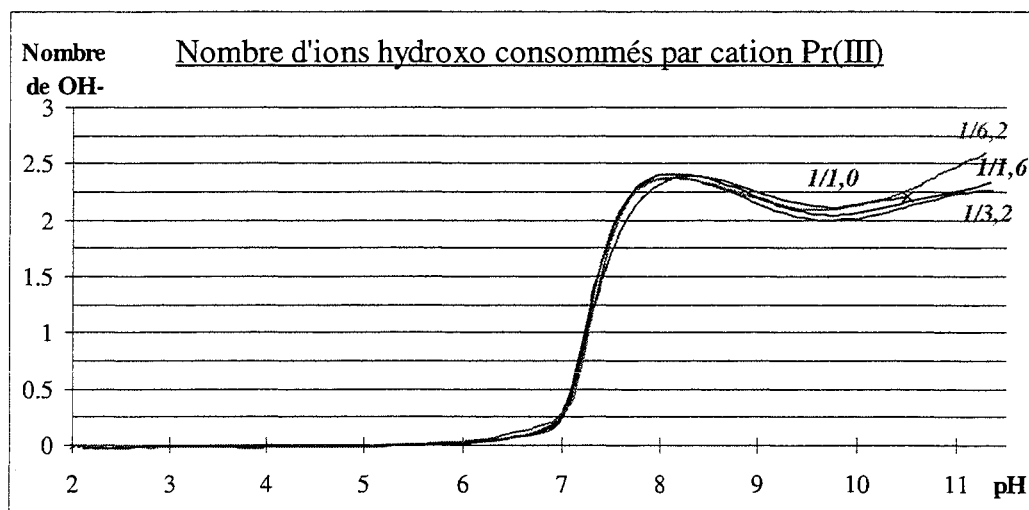


Figure V-7 : Courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - acide glucosaminique (le rapport cation sur ligand est indiqué auprès de chaque courbe et le début de la précipitation est symbolisé par une croix)

Au regard de la Figure V-7, l'absence de complexation avant $pH = 6$ se confirme : la consommation d'ions hydroxo supplémentaires, par rapport à la situation où le ligand est seul en solution, est nulle. Cette constatation est confirmée par les mesures de spectroscopie UV - visible et de dichroïsme circulaire, où les spectres enregistrés pour des $pH < 6$ sont identiques à ceux obtenus pour le praséodyme(III) seul (cf. Étude de mélanges praséodyme(III) - acide glucosaminique, p.180).

Toutefois dès $pH = 6,5 - 7$, les courbes croissent rapidement jusqu'à un nombre de OH^- consommé par cation d'environ 2,4, dont 0,9 déprotonation correspond au dosage anticipé de la fonction amine. En effet à $pH = 8$, au maximum de cette "bosse", 10 % de l'ammonium ($pK = 9,05$) de l'acide glucosaminique est "naturellement" déprotoné. Les 90 % restants se voient déprotonés par anticipation dans la complexation et correspondent donc à 0,9 déprotonation par cation. Les 1,5 autres ions hydroxo en excès interviennent dans la

formation d'un complexe de $(M_2L_mH_3)_n$. Par comparaison avec la Figure V-5, on remarque que la complexation n'intervient donc qu'avec l'apparition du ligand L totalement déprotoné. En effet, il semble que le cation praséodyme(III), trois fois chargé positivement, ne puisse être complexé par le ligand porteur d'une fonction ammonium. La complexation par le carboxylate comme constaté dans le cas de l'acide gluconique pourrait effectivement avoir lieu mais la présence d'une charge positive portée par le groupe ammonium dans son voisinage l'empêche probablement à cause des répulsions électrostatiques avec le cation. Ceci a déjà été observé avec les pseudopeptides, mais contrairement à ces ligands, la complexation par l'acide glucosaminique une fois démarrée est assez forte pour empêcher l'hydrolyse du lanthanide. Les répulsions de charges défavorisent donc la formation de complexes de type MLH.

Le nombre de OH^- consommé par cation décroît ensuite légèrement jusqu'à 2 avec l'augmentation du pH. Cette diminution est la réponse à la déprotonation anticipée de l'amine des ligands intervenant dans un complexe. À ce niveau, on doit être en présence d'espèces de type $(ML_mH_2)_n$. Pour finir le nombre de OH^- consommé par cation augmente pour atteindre la valeur de 2,5 ce qui indique l'apparition d'au moins une autre espèce.

Ces informations, tirées des courbes de dosage et des courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH, ont permis à l'aide de PSEQUAD de déterminer le système de complexes suivant (noté Système V-1).

$M + L - 2H \rightleftharpoons [MLH_{-2}]$	$\beta_{11-2} = \frac{[MLH_{-2}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-2}}$
$2M + 2L - 3H \rightleftharpoons [M_2L_2H_{-3}]$	$\beta_{22-3} = \frac{[M_2L_2H_{-3}]}{[M]^2 \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-3}}$
$2M + 2L - 5H \rightleftharpoons [M_2L_2H_{-5}]$	$\beta_{22-5} = \frac{[M_2L_2H_{-5}]}{[M]^2 \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-5}}$
$M - H \rightleftharpoons [MH_{-1}]$	$\beta_{10-1} = \frac{[MH_{-1}]}{[M] \cdot [H]^{-1}}$

Système V-1 : Système de trois complexes (plus le complexe monohydroxo de lanthanide) correspondant aux mélanges praséodyme(III) - acide glucosaminique

Les valeurs des constantes de formation des complexes figurent dans le Tableau V-4.

MLH ₂	M ₂ L ₂ H ₃	M ₂ L ₂ H ₅	MH ₁
-11,09 ± 0,01	-11,009 ± 0,009	-30,73 ± 0,03	-8,82

Tableau V-4 : Constantes de formation des différents complexes formés lors du mélange praséodyme(III) - acide glucosaminique, d'après le Système V-1

Le complexe MLH₂ correspond à la complexation d'un cation praséodyme(III) par un ligand L totalement déprotoné (sous forme COO⁻ et NH₂) ; ce complexe subit en outre deux déprotonations (H₂) supplémentaires qui peuvent être soit dues à l'ionisation d'une fonction alcool en alcoolate qui complexe le cation ou à l'hydrolyse d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination pour donner un ion hydroxo OH⁻.

Les espèces M₂L₂H₃ et M₂L₂H₅ sont des espèces bi-nucléaires contenant deux cations et deux ligands et qui subissent trois ou cinq déprotonations en plus des déprotonations "naturelles" qui peuvent être des formations d'alcoolates dans les ligands ou d'ions hydroxo.

Ces constantes permettent de tracer les courbes de répartition des espèces en fonction du pH qui donnent un aperçu plus concret de la complexation. La Figure V-8, a) et la Figure V-8, b) sont tracées pour des concentrations en acide glucosaminique de 0,005 mol.L⁻¹ et pour des rapports cation sur ligand de 1/1 et de 1/5, respectivement. La Figure V-8, c) est tracée également pour un rapport cation sur ligand de 1/5 mais pour une concentration d'acide glucosaminique de 0,05 mol.L⁻¹.



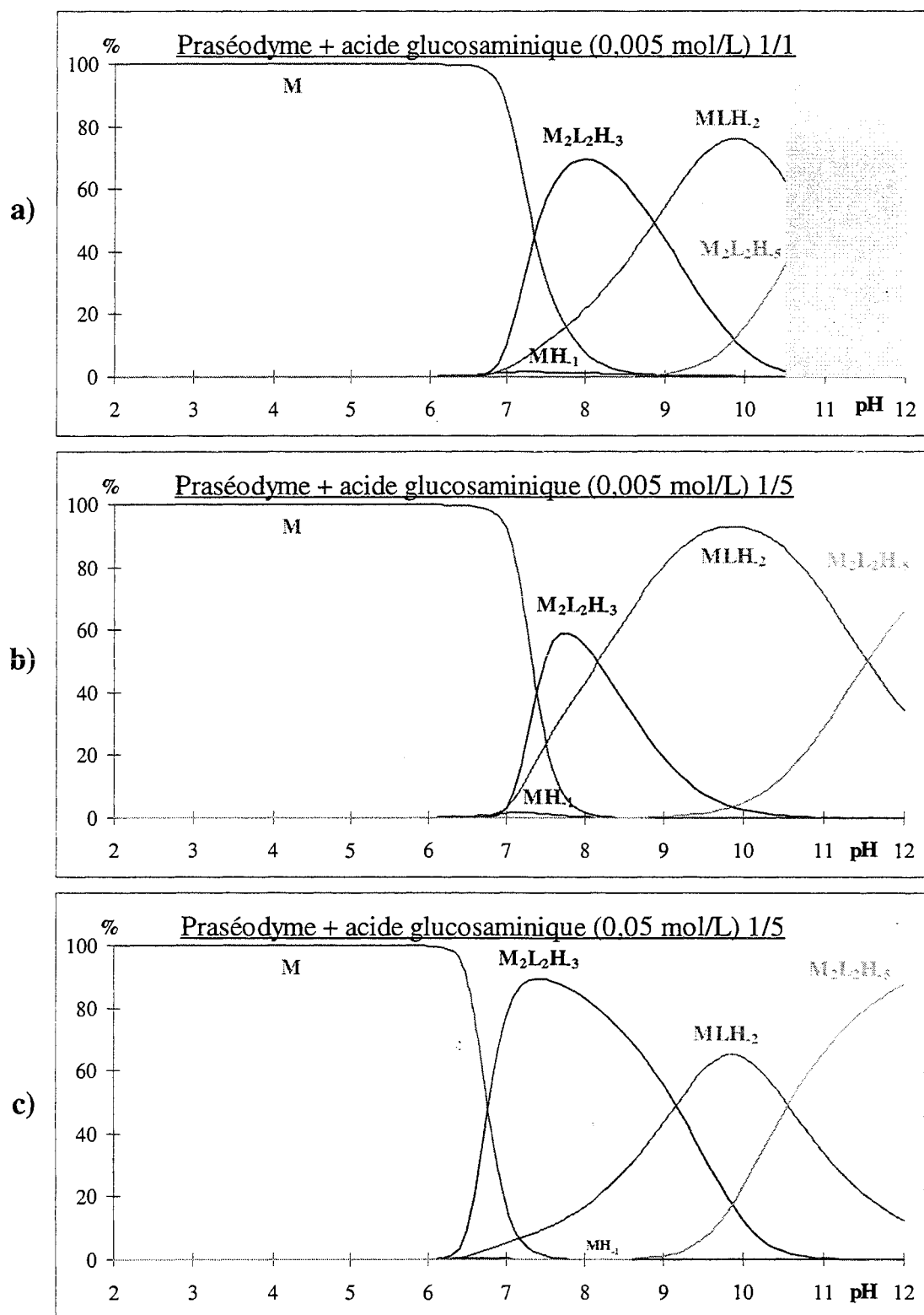


Figure V-8 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - acide glucosaminique ; [acide glucosaminique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ en rapport cation sur ligand 1/1 (a) et 1/5 (b) et [acide glucosaminique] = $5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en rapport cation sur ligand 1/5 (c)

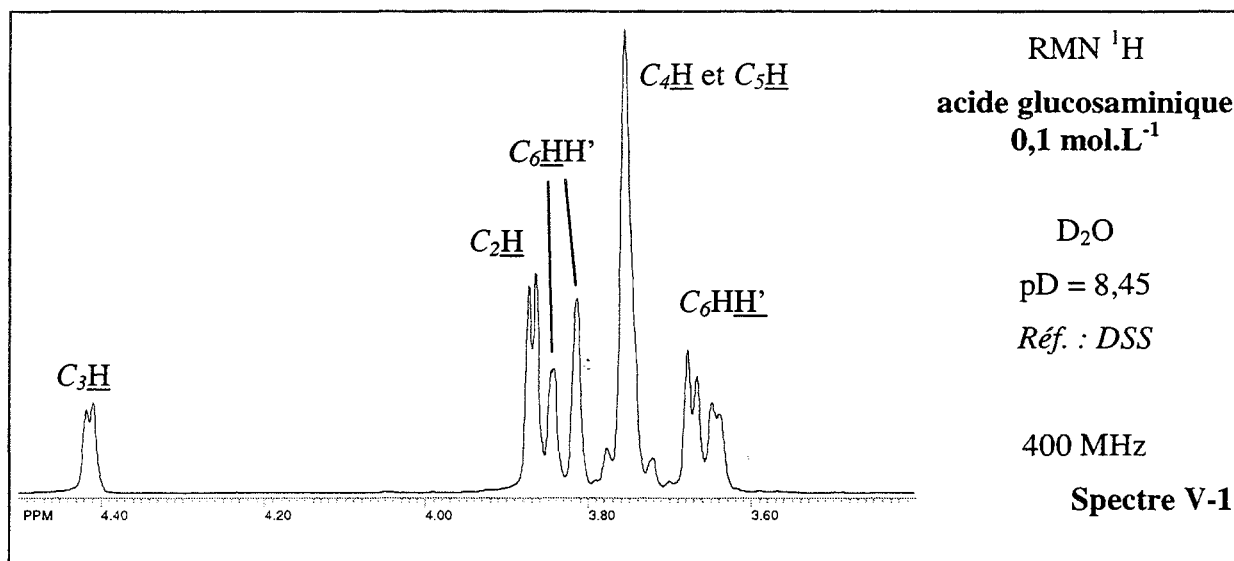
Ces courbes vont maintenant être utilisées pour les mesures spectroscopiques qui, par ailleurs vont servir à confirmer le Système V-1 décrivant les mélanges praséodyme(III) - acide glucosaminique.

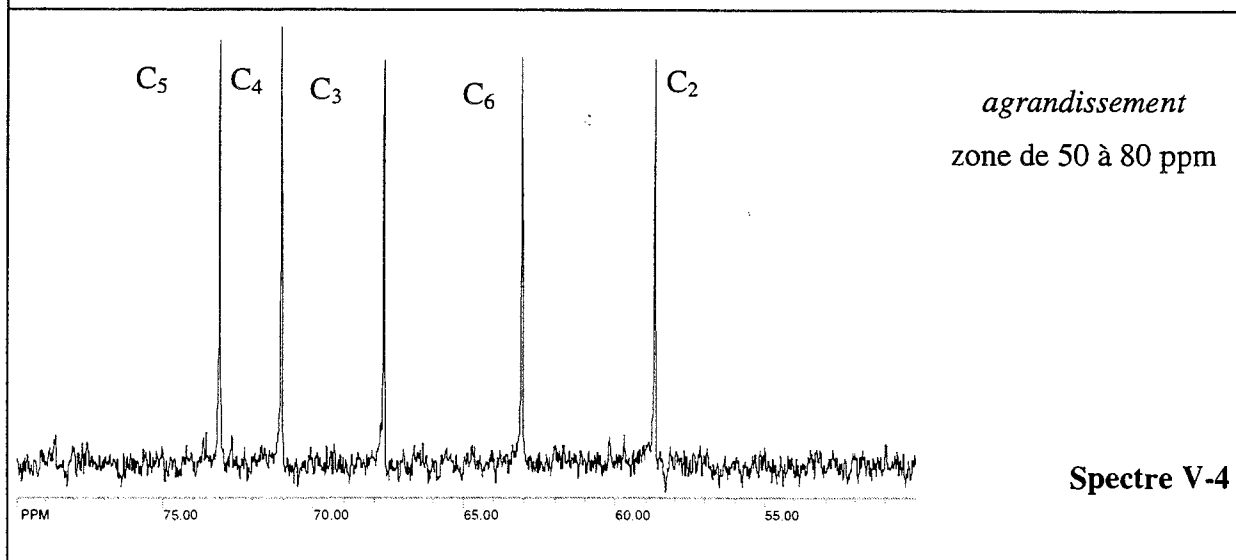
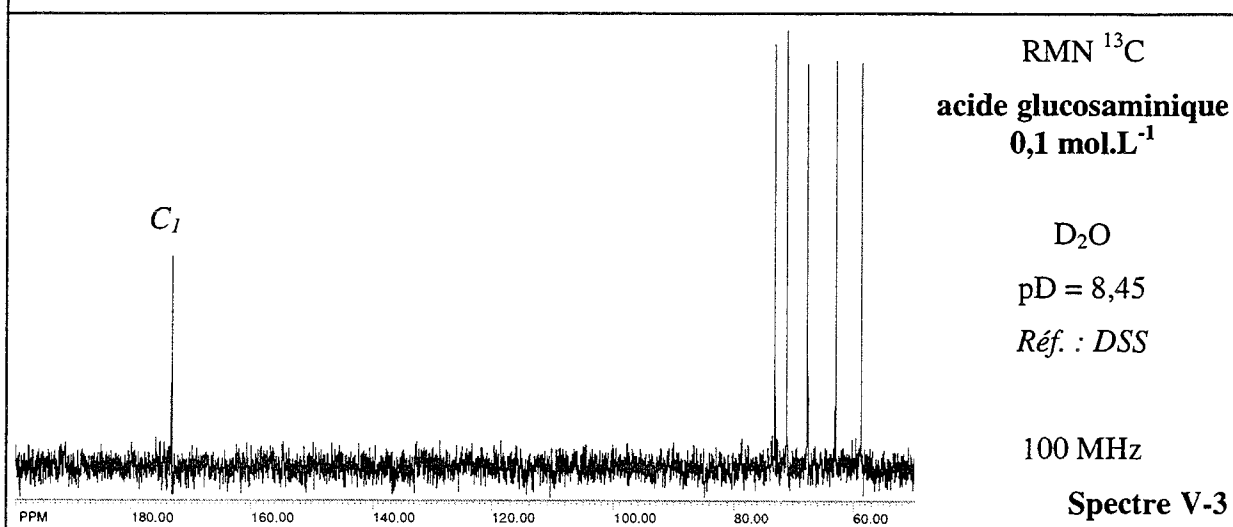
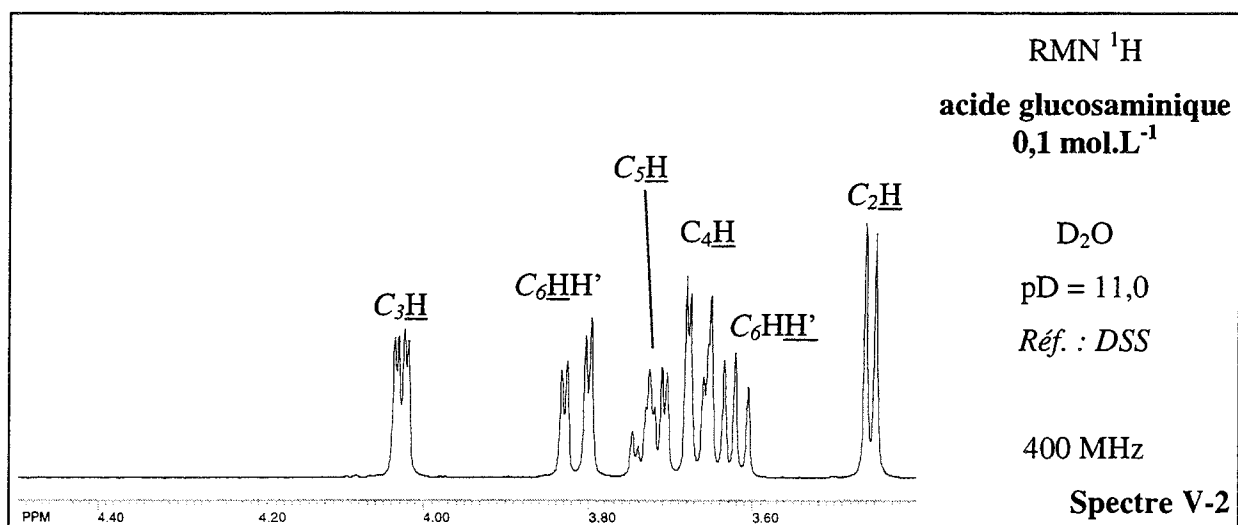
V.2.2.2 Étude spectroscopique

V.2.2.2.1 Étude de l'acide glucosaminique seul

Tout comme l'acide gluconique, l'acide glucosaminique ne donne aucun spectre de dichroïsme circulaire ou d'UV - visible dans les zones de longueurs d'onde étudiées.

La résonance magnétique nucléaire du ^1H fournit des spectres dont la structure a été élucidée par carte 2D. Le Spectre V-1 et le Spectre V-2 ont été mesurés en RMN ^1H pour des solutions d'acide glucosaminique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans D_2O , de pD = 8,45 et 11,0 respectivement. Le Spectre V-3 et le Spectre V-4 (agrandissement) ont été mesurés en RMN ^{13}C pour une solution d'acide glucosaminique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le D_2O et à pD = 8,45.





À des pH inférieurs à 11,0, les spectres de l'acide glucosaminique seuls sont assez similaires au Spectre V-1 : les pics de C^4H et de C^5H sont groupés en un massif, entouré des pics C^6HH' et C^6HH' . Par contre, les pics de C^3H et C^2H se déplacent avec le pH, en particulier le pic C^2H puisque le carbone C^2 porte la fonction ammonium. Toutefois, le Spectre V-2 a été effectué dans les mêmes conditions à pH = 11,0 et la structure fine des pics apparaît nettement : les pics C^4H et C^5H sont clairement séparés.

Le spectre RMN ^{13}C correspond au Spectre V-1 en RMN 1H . Il présente un pic pour l'acide carboxylique à champ faible, et un massif correspondant aux autres carbones à champ fort. Ceux-ci ont été attribués en faisant le spectre de résonance magnétique nucléaire à deux dimensions (corrélation $^1H - ^{13}C$) représentée dans la Figure V-9.

L'attribution des pics va permettre de mettre en place une étude de la complexation du praséodyme(III) par l'acide glucosaminique avec la résonance magnétique nucléaire mais aussi le dichroïsme circulaire et la spectroscopie UV - visible.

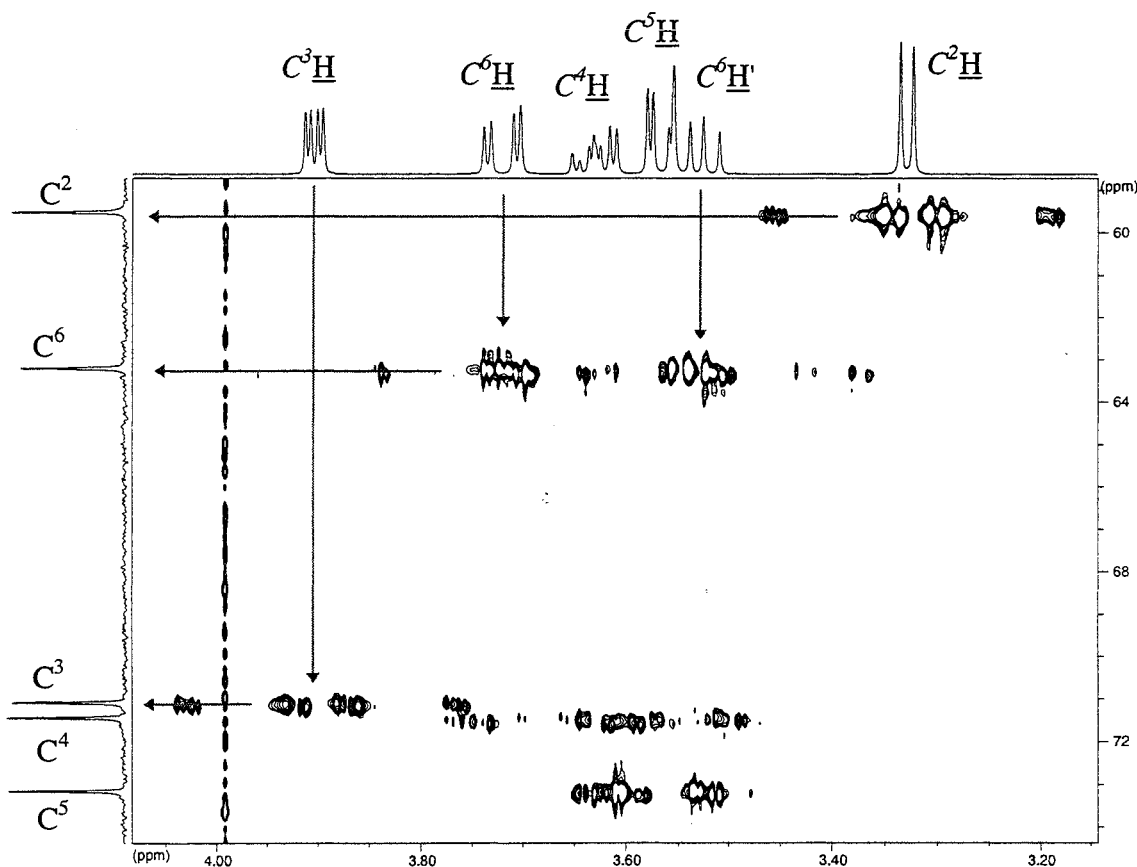


Figure V-9 : Spectre à deux dimensions de résonance magnétique nucléaire de corrélation $^1H - ^{13}C$ (les flèches indiquent la correspondance de certains pics proton - carbone-13)

V.2.2.2.2 Étude de mélanges praséodyme(III) - acide glucosaminique

V.2.2.2.2.1 Spectroscopie UV - visible

Pour vérifier que le Système V-1 s'adapte bien au mélange praséodyme(III) - acide glucosaminique, des mesures de spectroscopie UV - visible ont été effectuées. Les spectres ont été mesurés à différents pH pour une solution praséodyme(III) - acide glucosaminique en rapport cation sur ligand 1/2,1 avec $[\text{praséodyme(III)}] = 3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. De tels spectres sont présentés dans la Figure V-10.

Sur tous les pics, il est aisé de remarquer que l'évolution des spectres est extrêmement faible voire inexistante de pH = 2 à pH = 6,5. Ceci prouve qu'aucune complexation n'a lieu. Puis dès pH = 6,7, l'intensité des pics diminue, l'espèce M disparaît alors qu'une autre espèce apparaît. Lorsque le pH augmente encore, les spectres évoluent vers un autre type de spectre et dès pH = 8,0, ils se superposent tous. Une nouvelle espèce est caractérisée par ce signal, certainement $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$. Le spectre enregistré à pH = 7,0 est une situation intermédiaire entre le spectre de M et celui de $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$.

Puis, dès pH = 8,0, les spectres se superposent assez bien jusqu'à pH = 9,6 pour ensuite évoluer vers un autre type de spectre (cf. b et d). Ceci semble correspondre à MLH_2 qui prend de l'importance dès pH = 9,5. Cependant ces spectres sont très semblables (cf. c et a où les différences sont très faibles) et on peut supposer que les structures des complexes le sont aussi. En effet, on peut considérer $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$ comme étant deux entités de type MLH_1 (formé d'un cation M complexé par un ligand L et dont un groupe hydroxyle est déprotoné pour donner un alcoolate) reliés entre eux par un pont hydroxo et l'espèce MLH_2 comme la même espèce MLH_1 plus un ion hydroxo qui complexe le praséodyme(III) et qui n'est plus partagé pour relier deux cations comme dans $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$. Dans ce cas, les spectres des deux espèces auraient un spectre peu différent, semble-t-il.

L'espèce $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_5$ n'est pas visible car l'évolution est interrompue par l'apparition d'un précipité dans la solution.

La spectroscopie UV - visible met donc en évidence deux spectres typiques correspondant aux espèces $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$ et MLH_2 . Elle permet également de constater l'absence de complexation avant pH = 6,5.

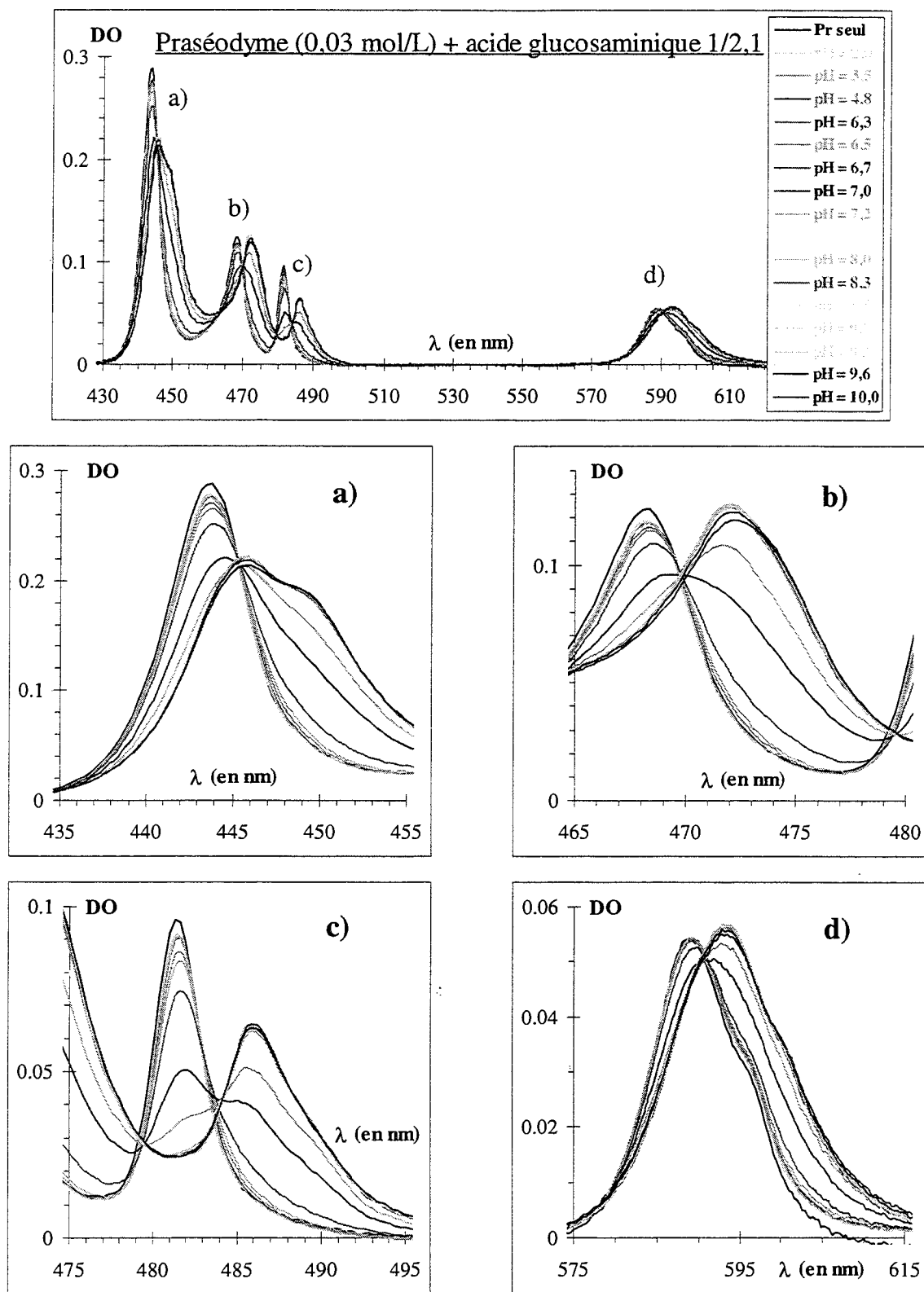


Figure V-10 : Spectres UV - visible de mélanges praséodyme(III) - acide glucosaminique en rapport cation sur ligand 1/2,1, à différents pH ; [praséodyme(III)] = $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ; a, b, c, d : grossissement sur chaque pic

V.2.2.2.2 Dichroïsme circulaire

Les mesures de dichroïsme circulaire ont été effectuées à l'aide d'une solution praséodyme(III) - acide glucosaminique en rapport cation sur ligand 1/1 et avec $[\text{praséodyme(III)}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pour différents pH. La Figure V-11 contient le spectre de cette solution mesuré à $\text{pH} = 3,3$ comparé au spectre d'une solution de praséodyme(III) de même concentration à $\text{pH} = 4,6$ (quel que soit le pH de cette solution, le spectre n'évolue pas). La Figure V-12 contient des spectres de ce mélange pour plusieurs pH.

La Figure V-11 montre bien que le spectre d'une solution de praséodyme(III) seul et le spectre d'une solution de praséodyme(III) - acide glucosaminique à bas pH sont proches. Aucune complexation n'a lieu à ce pH, car si le carboxylate de l'acide glucosaminique intervenait dans la complexation, la proximité d'un centre chiral aurait un léger effet comme celui observé avec l'acide gluconique pour le complexe ML.

Les spectres mesurés à $\text{pH} = 3,3$ et à $\text{pH} = 5,2$ de la Figure V-12 sont identiques : il n'existe toujours pas de complexe à $\text{pH} = 5,2$. Par contre le spectre mesuré à $\text{pH} = 6,6$ s'intensifie légèrement : c'est le tout début de la complexation. Si le pH est augmenté jusqu'à $\text{pH} = 7,1$, où $\sim 80 \%$ du cation est sous forme de $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$, un spectre intense apparaît. Ce spectre est caractéristique de l'espèce $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$ puisque nous avons bien pris soin de le mesurer juste avant l'apparition de l'espèce MLH_2 , d'après les courbes de répartition des espèces en fonction du pH.

Le dernier spectre mesuré à $\text{pH} = 9,3$ a été obtenu pour un mélange $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3 / \text{MLH}_2$ ($\sim 80 / 20$), et ce, juste avant l'apparition de l'espèce $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_5$. Il est légèrement différent de celui obtenu pour 80% de $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$. Il est possible de faire la différence entre ces deux spectres pour voir à quoi ressemble le spectre de MLH_2 , c'est ce qui correspond au dernier spectre de la Figure V-12 : "*différence*". Le spectre ainsi obtenu ressemble fortement au spectre de $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$ seul, excepté au niveau des pics à faible longueur d'onde (440 - 460 nm). Ceci va dans le sens d'une similarité de structure entre les deux espèces MLH_2 et $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$.

Ainsi, les mesures de dichroïsme circulaire confortent la constatation de l'absence de complexation à $\text{pH} < 6,5 - 7$, et l'existence de deux espèces très proches au niveau de leur structure : MLH_2 et $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$. La dernière espèce est toujours occultée par la précipitation de la solution.

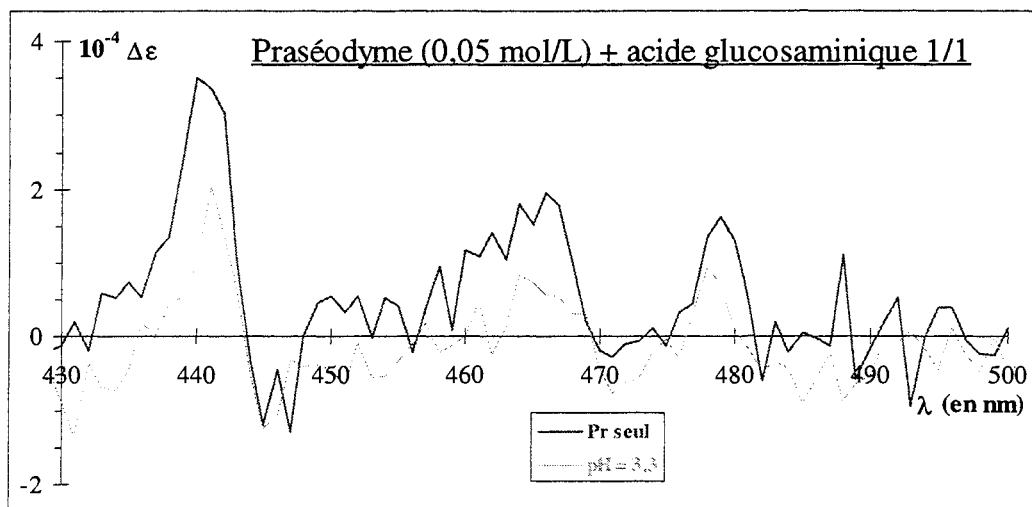


Figure V-11 : Spectre de dichroïsme circulaire d'un mélange praséodyme(III) - acide glucosaminique en rapport cation sur ligand de 1/1 et mesuré à pH = 3,3 comparé à un spectre de praséodyme(III) seul dans les mêmes conditions ; [praséodyme(III)] = 5.10^{-2} mol.L⁻¹

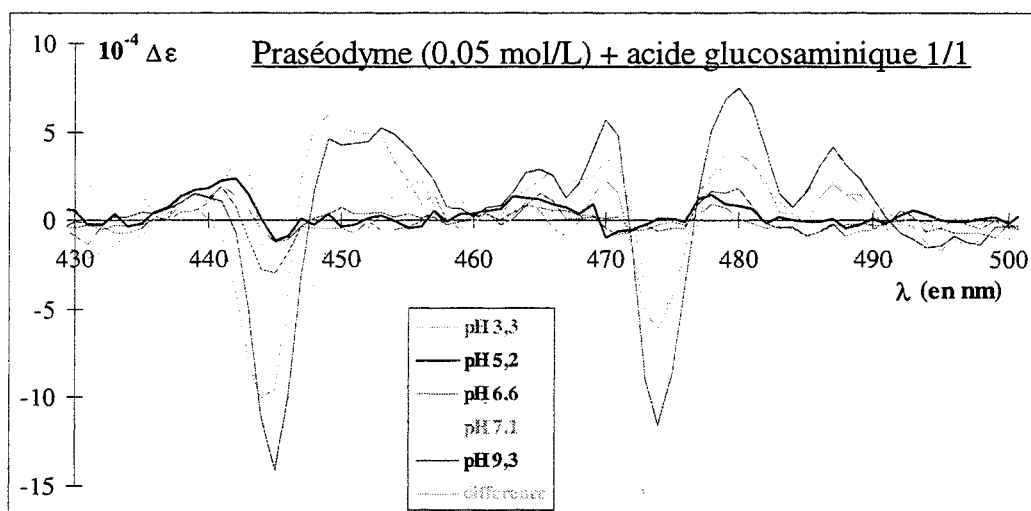


Figure V-12 : Spectres de dichroïsme circulaire d'un mélange praséodyme(III) - acide glucosaminique en rapport cation sur ligand de 1/1 et mesuré à différents pH ; [praséodyme(III)] = 5.10^{-2} mol.L⁻¹ ; différence entre les spectres mesurés à pH = 9,3 et 7,2

Voyons maintenant les informations que peut nous fournir la résonance magnétique nucléaire.

V.2.2.2.2.3 Résonance magnétique nucléaire

La Figure V-13 présente les spectres RMN ^1H de mélanges praséodyme(III) - acide glucosaminique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) mesuré à 400 MHz dans D_2O , en différents rapports et à $\text{pD} = 8,4$.

La Figure V-13 représente des spectres correspondant en majorité à l'espèce $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$. Ces spectres indiquent que les pics ne subissent aucun déplacement avec l'ajout croissant de praséodyme(III) dans la solution d'acide glucosaminique. Seuls des élargissements apparaissent, en particulier au niveau du pic du proton C^2H qui s'élargit bien avant les autres, pour des rapport cation sur ligand faibles. Ce proton semble plus proche des sites de coordination que les autres.

La RMN ^{13}C n'apporte que peu d'information car les pics ne se déplacent pas du tout avec l'augmentation de la concentration en praséodyme(III) dans la solution, seul le pic du carboxylate s'élargit quelque peu.

L'absence de déplacement laisse à penser que les pics observés sont ceux du ligand libre. On peut supposer comme dans le cas de l'acide gluconique que le complexe est placé dans une situation d'échange lent : l'échange se produit plus lentement que la mesure de résonance magnétique nucléaire et deux pics pour chaque carbone doivent apparaître sur le spectre, l'un pour le ligand libre et l'autre pour le ligand lié, intervenant dans un complexe. Toutefois le ligand lié subit les effets du paramagnétisme du cation lanthanide(III) et se déplace et s'élargit fortement, il n'apparaît donc pas sur le spectre. L'hypothèse de l'existence de structures macromoléculaires, tels des polymères de coordination, peut également être émise. La confirmation de ceci par des mesures quantitative en résonance magnétique nucléaire comme celle faites avec l'acide gluconique n'est pas possible, les pics étant trop élargis.

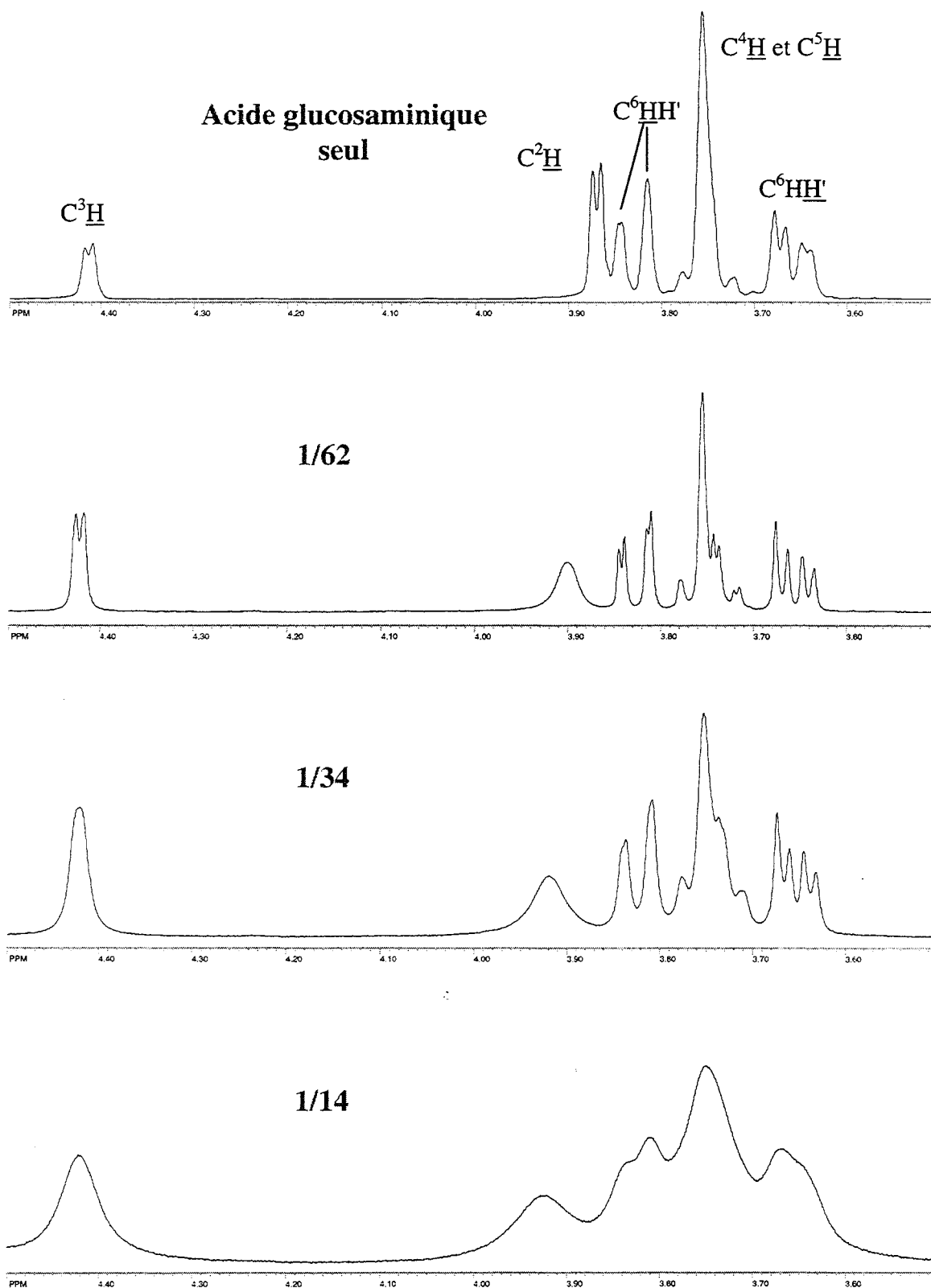


Figure V-13 : Spectres RMN ^1H de l'acide glucosaminique seul et en mélange avec le praséodyme(III) dans le D_2O , mesurés à $\text{pD} = 8,4$; $[\text{acide glucosaminique}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; référence : DSS ; les rapports cation sur ligand sont indiqués sur les spectres

V.2.2.3 Conclusion

La détermination du système décrivant la complexation du praséodyme(III) par l'acide glucosaminique a été possible grâce à des mesures de potentiométrie. Il est apparu qu'il n'existe pas de complexation avant $\text{pH} = 6,5 - 7$ pour des causes de répulsion de charge entre les espèces, effet déjà observé lors des mesures mettant en jeu des pseudopeptides. Cependant une complexation a lieu au-delà de $\text{pH} = 7$, ce qui permet d'empêcher la précipitation d'hydroxyde de praséodyme(III). Les espèces observées sont $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}$, MLH_{-2} et $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}$. Ces observations ont été confirmées par des mesures spectroscopiques qui ont en outre permis d'envisager des structures pour les complexes $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}$ et MLH_{-2} .

La comparaison entre la complexation des plusieurs lanthanides(III) semble intéressante et est effectuée dans le paragraphe suivant à l'aide de la potentiométrie.

V.2.3 Complexation d'autres lanthanide(III) par l'acide glucosaminique, comparaison

V.2.3.1 Conditions de dosage

Les conditions de dosages sont identiques d'un lanthanide(III) à l'autre ; ainsi, ne figurent dans le Tableau V-5 que les pH de précipitation observés lors des mesures. La Figure V-14 et la Figure V-15 représentent les dosages de chaque couple lanthanide(III) - acide glucosaminique en rapport $\sim 1/1$ et $\sim 1/3$ respectivement. De plus, la Figure V-16 contient les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH pour chacun des cations lanthanide(III) en rapport cation: sur ligand $\sim 1/3$ (conditions de mesures de potentiométrie).

Rapports	La(III)	Pr(III)	Eu(III)	Dy(III)	Er(III)	Lu(III)
$\sim 1/1,0$	10,2	10,5	10,6	9,7	9,3	X
$\sim 1/1,5$	10,2	—	—	—	9,5	9,3
$\sim 1/3,0$	—	—	—	—	—	—
$\sim 1/6,0$	—	—	—	—	—	—
$\sim 1/10$	X	X	X	X	X	—

Tableau V-5 : pH de précipitation des mélanges lanthanide(III) - acide glucosaminique ; les concentrations sont proches de celles fournies dans le Tableau V-3

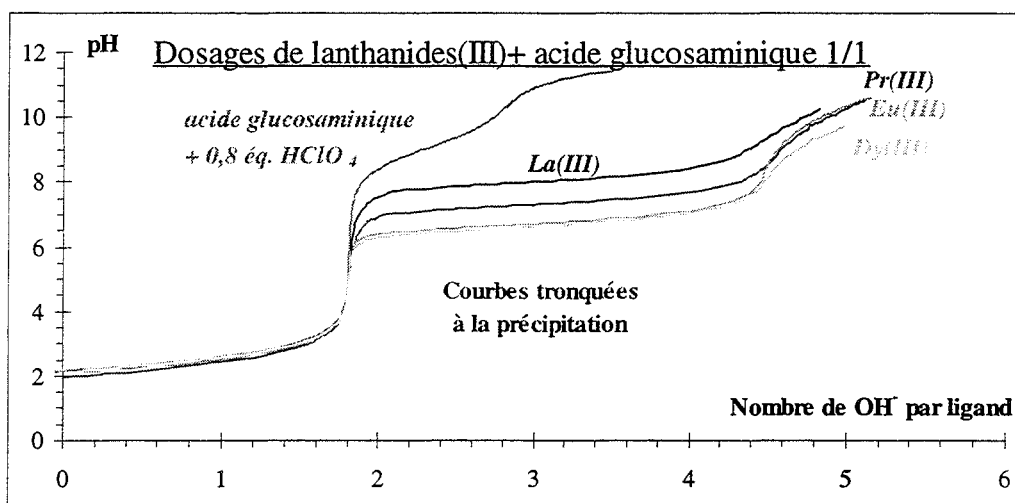


Figure V-14 : Courbes de dosage de mélanges lanthanide(III) - acide glucosaminique en rapport cation sur ligand proche de 1/1 ; [praséodyme(III)] $\sim 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

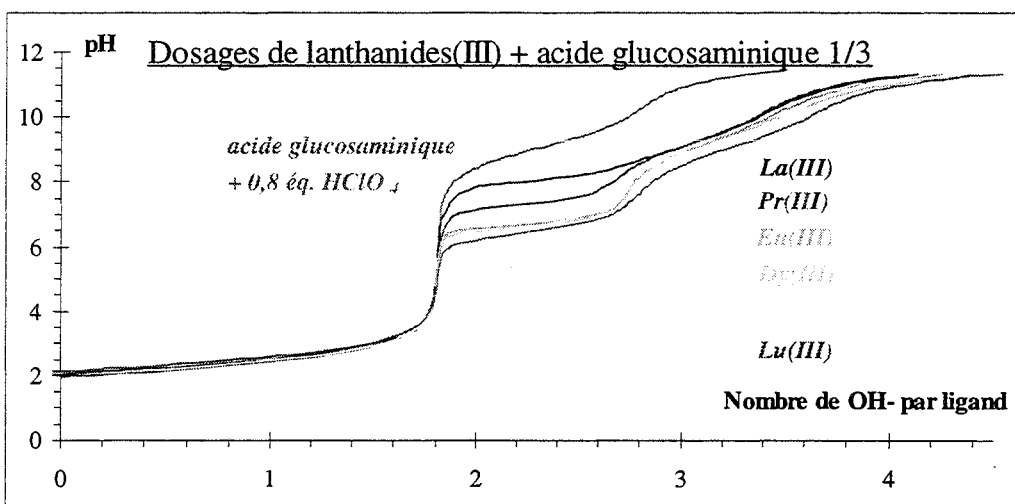


Figure V-15 : Courbes de dosage de mélanges lanthanide(III) - acide glucosaminique en rapport cation sur ligand proche de 1/3 ; [praséodyme(III)] $\sim 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

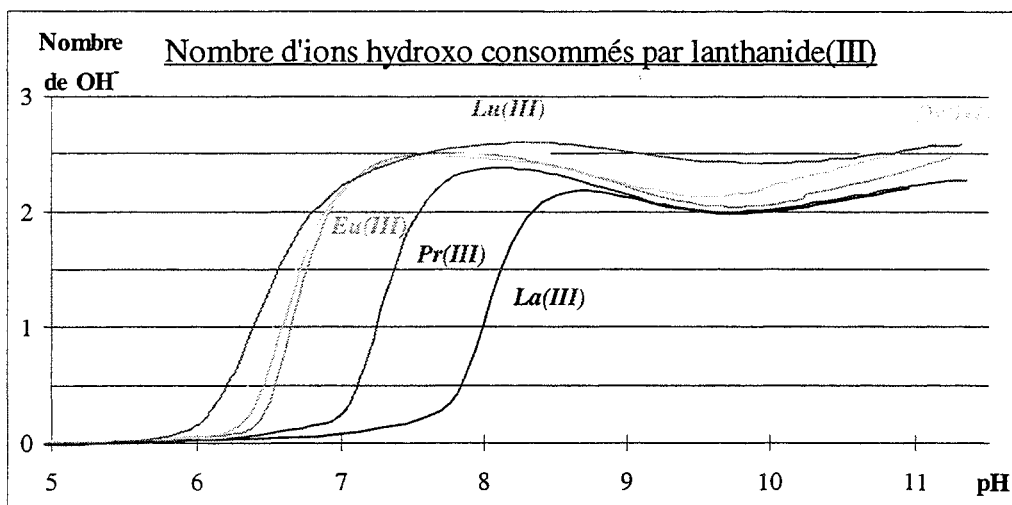


Figure V-16 : Courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH pour des mélanges lanthanide(III) - acide glucosaminique en rapport cation sur ligand 1/3

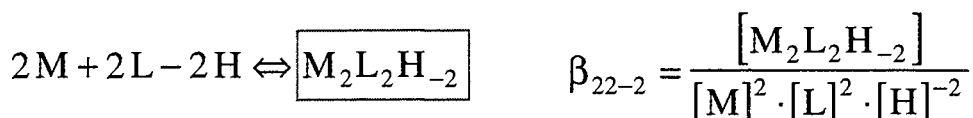
Les courbes de dosage de la Figure V-14 et de la Figure V-15 suivent une évolution en fonction du lanthanide(III). Plus celui-ci est petit (de rayon ionique inférieur), plus il est acide et donc plus les déprotonations supplémentaires apparaissent tôt : le palier qui correspond aux consommations supplémentaires d'ions hydroxo se trouvent ainsi à plus bas pH.

Ceci se voit parfaitement bien sur les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH de la Figure V-16. D'une part, on constate une diminution de presque une unité pH entre le début de la complexation (et donc des déprotonations supplémentaires) du lanthane(III) au praséodyme(III), de même entre le praséodyme(III) et l'euprasiu(III). Ensuite, cette variation est moindre, mais apparaissent des variations au-delà de $\text{pH} = 8$ sur le nombre maximum de OH^- consommés par cation. Les formes similaires des courbes traduisent certainement une similitude dans les systèmes de complexes qui décrivent chacun des couples lanthanide(III) - acide glucosaminique.

L'effet important de variation du pH de début de complexation qui se traduit par une pente très importante dans les courbes de consommation de OH^- par cation peut être une preuve que la fonction amine intervient dans la complexation des cations lanthanide(III). Effectivement, la complexation débute quand l'ammonium se déprotone et cette déprotonation intervient une unité pH plus tôt avec le lanthane(III) et trois unités plus tôt avec le lutécium(III). L'influence du pK est donc très forte et ne peut être obtenue que pour complexer le cation lanthanide(III).

V.2.3.2 Détermination des systèmes

Les calculs effectués avec le programme PSEQUAD montrent que chaque couple lanthanide(III) - acide glucosaminique est décrit par le Système V-1 déjà obtenu avec le praséodyme(III) ; toutefois, le lutécium(III) requiert une espèce supplémentaire pour décrire pleinement sa complexation. Cette espèce, $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_2$, n'existe pour aucun autre des cations lanthanide(III) étudiés. La définition de ce complexe est indiquée ci-dessous. Nous conserverons par la suite le terme de Système V-1 pour dénommer le système décrivant les couples en question.



Complexe supplémentaire au Système V-1 pour décrire le mélange lutécium(III) - acide glucosaminique

Les valeurs des constantes de formation de complexes sont indiquées dans le Tableau V-6.

	La(III)	Pr(III)	Eu(III)	Dy(III)	Er(III)	Lu(III)
MLH ₂	-12,90 ± 0,01	-11,09 ± 0,01	-9,66 ± 0,01	-9,11 ± 0,01	-9,01 ± 0,01	-8,64 ± 0,01
M ₂ L ₂ H ₂	—	—	—	—	—	-0,10 ± 0,02
M ₂ L ₂ H ₃	-14,54 ± 0,01	-11,01 ± 0,01	-8,10 ± 0,01	-7,40 ± 0,01	-7,40 ± 0,01	-6,82 ± 0,02
M ₂ L ₂ H ₅	-34,25 ± 0,04	-30,73 ± 0,03	-27,82 ± 0,03	-25,91 ± 0,02	-25,41 ± 0,03	-24,06 ± 0,03
MH ₁	-9,33	-8,82	-8,58	-8,37	-8,26	-8,17

Tableau V-6 : Constantes de formation des différents complexes pour chacun des cations lanthanides(III) étudiés avec l'acide glucosaminique

remarque : ce système met en évidence, comme dans le cas de l'acide gluconique, un complexe neutre (MLH₂) qui semble intéressant pour les extractions potentielles en milieu organique. Ce complexe semble soluble puisque la précipitation n'apparaît qu'à pH > 9,5, au-delà de sa zone d'existence.

V.2.3.3 Courbes de répartition des espèces

Les courbes de répartition des espèces en fonction du pH ont été tracées pour chaque lanthanide(III), avec [acide glucosaminique] = 0,005 mol.L⁻¹ et en rapport cation sur ligand de 1/5. La Figure V-17 présente les courbes pour le lanthane, le praséodyme et l'euprium, la Figure V-18 pour le dysprosium, l'erbium et le lutécium.

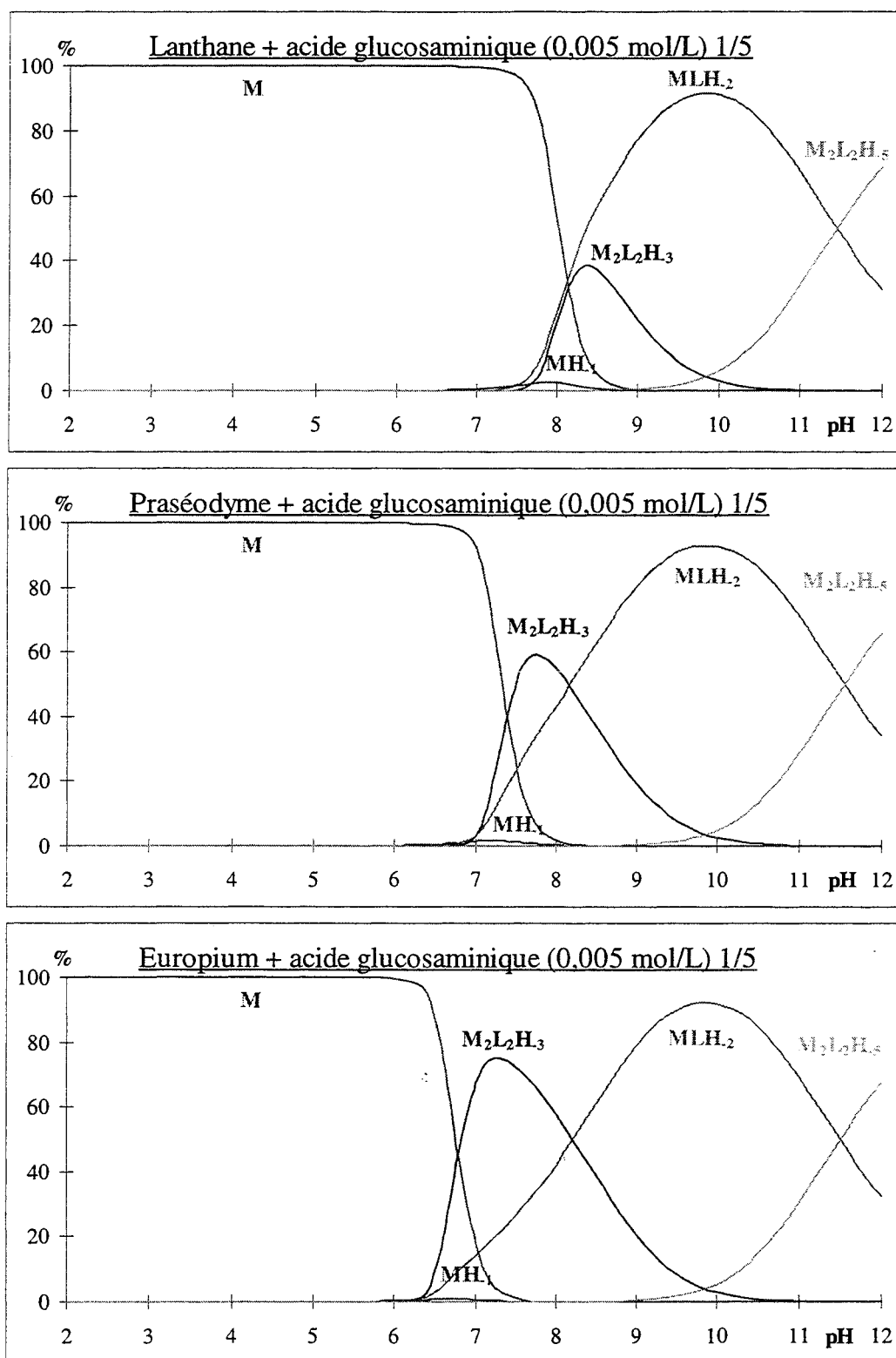


Figure V-17 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de mélanges lanthane(III), praséodyme(III) et europium(III) - acide glucosaminique ; [acide glucosaminique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, rapport cation sur ligand 1/5

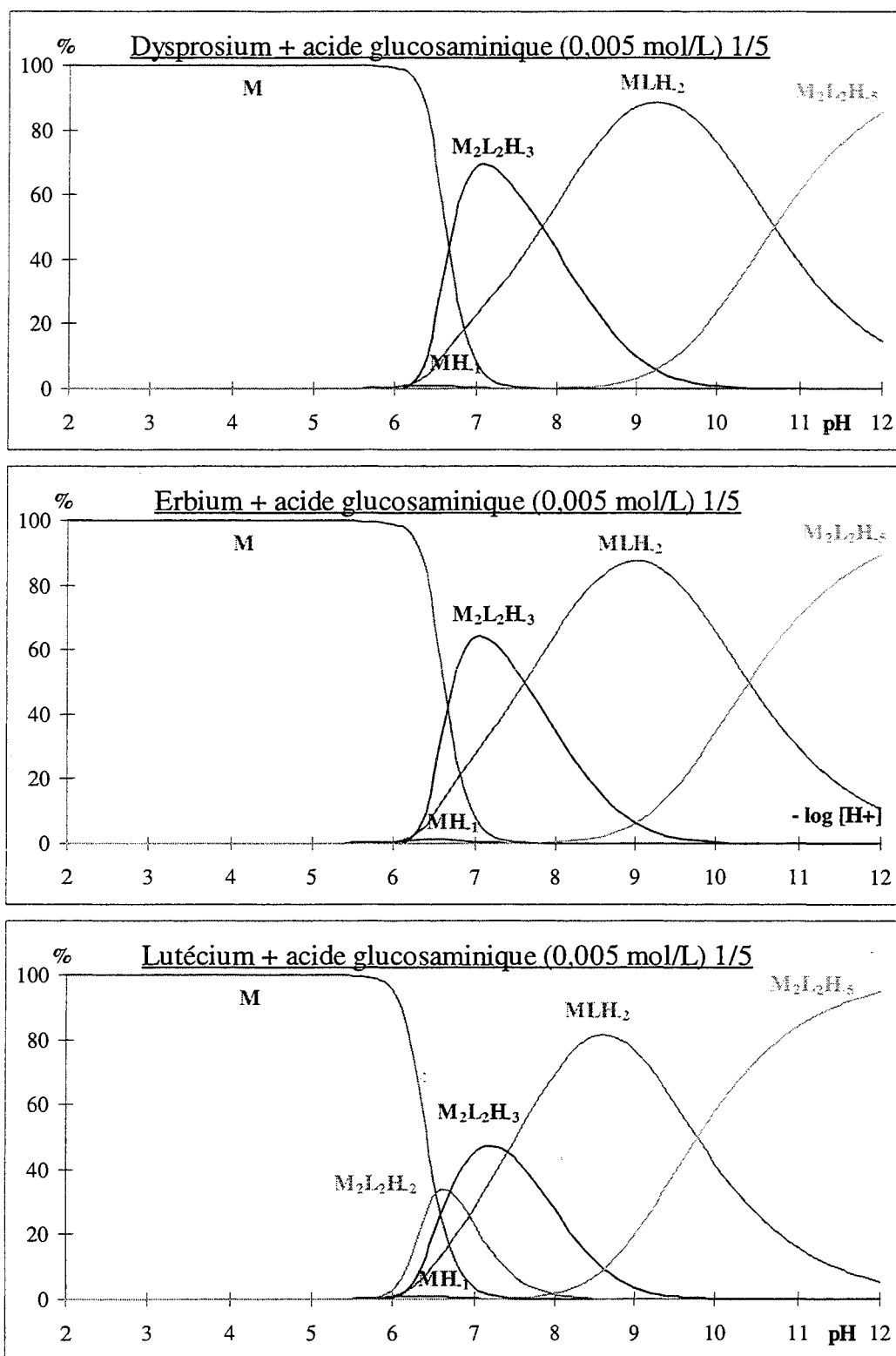


Figure V-18 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH de mélanges dysprosium(III), erbium(III) et lutécium(III) - acide glucosaminique ; [acide glucosaminique] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, rapport cation sur ligand 1/5

En regardant de plus près les courbes de répartition pour chacun des lanthanides(III), il est possible de remarquer que l'espèce $MH_{.1}$ apparaît toujours au début de la complexation. Ceci peut laisser supposer que cette espèce joue un rôle dans la complexation. En effet, nous avons remarqué précédemment que les cations lanthanide étaient trop chargés pour interagir avec l'acide glucosaminique avant que celui-ci ne voit sa fonction amine se déprotoner. L'apparition du complexe monohydroxo de lanthanide ($MH_{.1}$) chargé deux fois positivement au lieu de trois fois pour le cation libre peut favoriser la complexation et entraîner l'apparition de l'espèce $M_2L_2H_3$. L'ion OH^- déjà porté par le lanthanide pourrait créer le pont hydroxo supposé existant dans cette espèce.

La comparaison des constantes dans la série des lanthanides peut être intéressante.

V.2.3.4 Comparaisons entre les constantes de formation

Pour comparer les constantes entre elles, nous avons tracé les courbes représentant les valeurs des constantes de formation en fonction du nombre d'électrons f dans le lanthanide(III).

La Figure V-19 présente les variations des constantes de formation des complexes en fonction du nombre d'électron f dans le cation et la Figure V-20 présente une comparaison de la constante de MLH_2 obtenue dans les mélanges lanthanide(III) - acide glucosaminique avec celle obtenue dans les mélanges lanthanide(III) - acide gluconique et celle obtenue avec l'EDTA.

On remarque sur ces courbes que les constantes de formation des espèces croissent avec le nombre d'électrons f du cation lanthanide(III), c'est-à-dire quand le rayon ionique diminue et donc lorsque l'acidité du cation s'accroît. L'acide glucosaminique induit bien une sélectivité lorsqu'il complexe les cations lanthanide(III). La comparaison des constantes de formation de l'espèce neutre MLH_2 pour les deux ligands : acide gluconique et acide glucosaminique, montre que la sélectivité n'est pas améliorée par l'ajout d'une fonction amine en alpha de la fonction carboxylique, en effet la variation de constante est de 4,26 entre la constante de formation de MLH_2 du lanthane(III) et du lutécium(III) avec l'acide glucosaminique. Cette différence est de 4,96 pour l'acide gluconique et de 4,38 pour l'espèce ML obtenue avec l'EDTA. La sélectivité est donc légèrement moindre pour l'acide glucosaminique que pour l'acide gluconique. Elle est tout de même du même ordre de grandeur que celle obtenue avec l'EDTA.

Par ailleurs, les constantes obtenues pour les complexes formés avec chaque lanthanide(III) respectivement et l'acide glucosaminique sont inférieures à celle obtenues avec l'acide gluconique, les complexes de l'acide glucosaminique sont donc moins forts que ceux de l'acide gluconique.

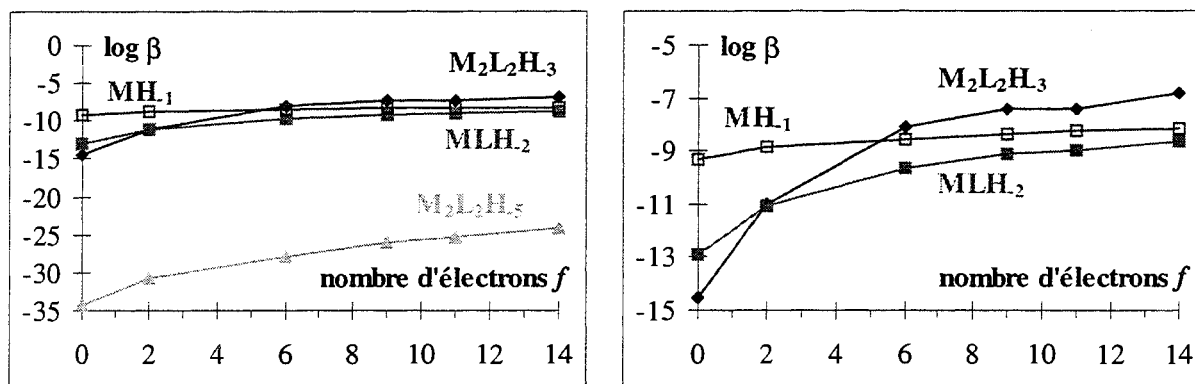


Figure V-19 : Variation de $\log \beta$, le logarithme des constantes de formation des complexes en fonction du nombre d'électrons f dans le lanthanide(III) pour le Système V-1 de l'acide glucosaminique (agrandissement à droite)

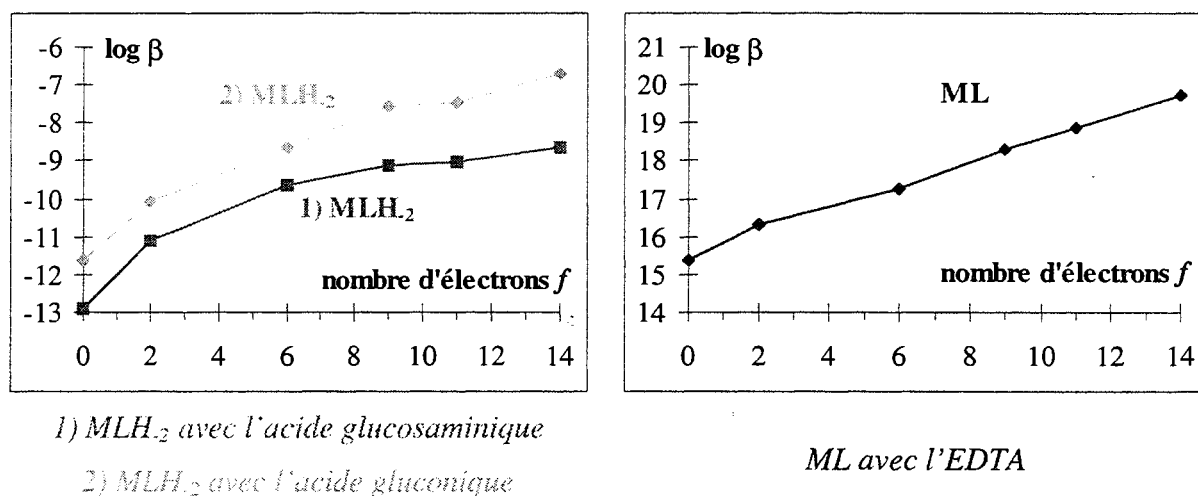


Figure V-20 : Variation comparative du $\log \beta$ de MLH_2 dans le Système V-1 de l'acide glucosaminique et avec l'acide gluconique et du $\log \beta$ de ML formé avec le l'EDTA en fonction du nombre d'électrons f dans le lanthanide(III)

V.2.4 Conclusion

Dans les mêmes conditions de mesures que pour l'acide gluconique, nous avons étudié la complexation des cations lanthanide(III) par l'acide glucosaminique. La potentiométrie a permis de déterminer le système de complexes qui décrit les mélanges cation - ligand. ce système contient les espèces suivantes : $M_2L_2H_3$, MLH_2 , $M_2L_2H_5$ et $MH_{.1}$ pour tous les cations lanthanide(III), il faut également ajouter l'espèce $M_2L_2H_2$ pour décrire complètement la complexation du lutécium(III).

Pour le praséodyme(III), ce système a été en partie confirmé par des mesures de spectroscopie UV - visible et de dichroïsme circulaire, puisqu'un précipité empêche de confirmer la présence de $M_2L_2H_5$. Ces spectres ont permis de conclure à une similitude dans la structure des complexes $M_2L_2H_3$ et MLH_2 .

La potentiométrie, la spectroscopie UV - visible et le dichroïsme circulaire indiquent qu'il n'existe aucun complexe lanthanide(III) - acide glucosaminique en milieu acide.

La résonance magnétique nucléaire du complexe $M_2L_2H_3$ ne présente que des élargissements, ce qui laisse supposer que ce complexe a une structure macromoléculaire sous la forme d'un polymère de coordination.

L'intervention de la fonction amine dans les complexe ne fait pas de doute du fait de l'action des cations lanthanide(III) sur sa déprotonation qui se produit trois unités pH plus tôt.

Pour finir, la formation d'une espèce neutre (MLH_2) est toujours positive pour les projets d'extraction des complexes en phase organique. La comparaison des constantes de formation de ce complexe avec celles obtenues avec l'acide gluconique montre que la sélectivité est légèrement moindre avec l'acide glucosaminique. Cependant, les constantes sont un peu inférieures en intensité pour l'acide glucosaminique, ainsi les complexes formés ne sont pas tout à fait aussi stables. Par ailleurs, le complexe MLH_2 obtenu avec l'acide glucosaminique semble plus hydrophile puisque soluble dans l'eau, contrairement au même complexe obtenu avec l'acide gluconique.

La complexation de certains lanthanides(III) par la L-sérine qui est semblable à une partie de l'acide glucosaminique pourrait apporter des renseignements sur la complexation des lanthanides(III) par l'acide glucosaminique. Nous avons étudié le comportement du praséodyme(III) et du lutécium(III) avec la L-sérine.

V.3 L-SÉRINE

V.3.1 Introduction

La L-sérine est un des vingt acides aminés principaux, constituant des protéines ; c'est un composé assez répandu et totalement biodégradable. Sa structure est comparable à celle de l'acide glucosaminique puisqu'elle reproduit la séquence des trois premiers carbones de cette molécule. Une étude des complexes formés avec ce ligand peut donc permettre de préciser la structure de certains complexes formés avec l'acide glucosaminique.

Comme l'acide glucosaminique, la L-sérine porte deux fonctions acides déprotonables : l'acide carboxylique et l'ammonium. Totalement protonée, cette molécule sera donc symbolisée par LH_2 .

Un certain nombre d'études a déjà été effectué sur des mélanges cation(III) - L-sérine, en particulier avec Cr(III), V(III), Fe(III) ou Al(III), ainsi qu'avec certains lanthanides(III) : La(III), Nd(III) ou Ho(III).

Masłowska et coll.⁽⁹⁹⁾ ont déterminé par potentiométrie que le chrome(III) forme avec la L-sérine des complexes de type MLH, ML et ML_2 , dont les constantes de formation, mesurées à 25°C pour une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ (NaClO_4), sont :

$$\log \beta_{111} = 11,27 \pm 0,04$$

$$\log \beta_{110} = 8,31 \pm 0,06$$

$$\log \beta_{120} = 15,44 \pm 0,09$$

Kovala-Demertzi et coll.⁽¹⁰⁰⁾ ont étudié la complexation du vanadium(III) par la L-sérine à l'aide de techniques telles que la microanalyse, la mesure de susceptibilité magnétique, la thermogravimétrie, les spectroscopies infrarouge et UV - visible ou le dichroïsme circulaire. Ils ont démontré l'existence de deux complexes de type ML et ML_2 en solution, dont les constantes, mesurées à 25°C pour une force ionique de 0,2 mol.L⁻¹ (KCl), sont :

$$\log \beta_{110} = 8,75 \pm 0,05$$

$$\log \beta_{120} = 15,35 \pm 0,05$$

Les auteurs ont proposé pour le complexe ML_2 une structure macromoléculaire en chaîne où chaque vanadium(III) est lié à quatre ligands, sur la base d'une bipyramide carrée dont les sommets sont occupés par une molécule d'eau et un chlorure, chaque ligand étant lié deux par deux à un autre cation vanadium(III).

Djurdjević et coll.⁽¹⁰¹⁾ ont étudié la complexation du fer(III) par la L-sérine. Ils ont observé la formation de complexes du type MLH , ML , $MLH_{1.1}$, $MLH_{2.2}$, $ML_2H_{1.1}$ et $M_2L_2H_{2.2}$. Ils ont travaillé à force ionique constante de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ($NaNO_3$) et à $25^\circ C$ en potentiométrie et en spectroscopie UV - visible. Dans les conditions de concentration où nous travaillons, ils n'ont observé que la formation de $MLH_{1.1}$, $MLH_{2.2}$ et $M_2L_2H_{2.2}$, pour des pH compris entre 1 et 5. Les autres espèces apparaissent pour des rapports cation sur ligand bien plus faibles (jusqu'à 1/500).

Djurdjević et coll.⁽¹⁰²⁾ ont également étudié la complexation de l'aluminium(III) par la L-sérine. Ils ont effectué des mesures de potentiométrie à $25^\circ C$ pour une force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $LiCl$. Ils ont observé l'existence de complexes du type : MLH , ML , $M_2LH_{1.1}$, $MLH_{2.2}$ et $MLH_{3.3}$ (ML et $M_2LH_{1.1}$ étant minoritaires dans la répartition des espèces). Les études ont été effectuée entre pH 2 et 6.

Elzawawy⁽¹⁰³⁾ a pour sa part travaillé sur la complexation de l'yttrium(III) et du lanthane(III) par la L-sérine. Elle a utilisé la potentiométrie à différentes températures et forces ioniques. Elle a constaté la formation d'une espèce $MLH_{1.1}$: $\log \beta = 3,18$ à $20^\circ C$ et pour une force ionique nulle (valeur obtenue par extrapolation après mesures à différente force ionique).

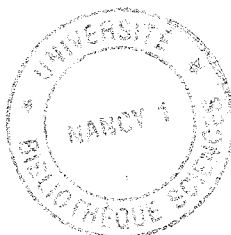
Głowiak et coll.⁽¹⁰⁴⁾ ont étudié la structure cristallographique d'un complexe de l'holmium(III) par la L-sérine : $Ho(L\text{-sérine})Cl_3(H_2O)_5$. On observe dans ce cas un nombre de coordination de 8. Chaque atome d'holmium(III) est coordonné par deux carboxylates, l'oxygène d'un hydroxyle et l'oxygène de cinq molécules d'eau.

Sherry et coll.⁽¹⁰⁵⁾ ont utilisé des complexes de néodyme(III) avec des aminoacides et des acides di-carboxyliques en tant que réactifs de déplacement en résonance magnétique nucléaire (utilisation des propriétés paramagnétiques, en particulier du pseudo-contact, pour produire des déplacements sur les pics des produits en solution et ainsi les différencier). Les auteurs ont proposé l'existence d'un complexe ML dont ils ont calculé la constante de complexation par résonance magnétique nucléaire et par potentiométrie ; force ionique de 0,2 mol.L⁻¹ (KCl) et 25°C :

résonance magnétique nucléaire : $\log \beta_{110} = 1,10$

potentiométrie : $\log \beta_{110} = 0,97$

Nous allons tout d'abord étudier la complexation du praséodyme(III) et du lutécium(III) par potentiométrie pour la détermination du système de complexes, puis nous avérerons ce système et chercherons à caractériser la structure des espèces par des mesures de dichroïsme circulaire, en spectroscopie UV - visible et de résonance magnétique nucléaire.



V.3.2 Étude potentiométrique de la complexation du praséodyme(III) et du lutécium(III) par la L-sérine

V.3.2.1 Étude de la L-sérine seule

La L-sérine est conservée en solution sous forme LH_2 . Pour que les dosages débutent à un pH suffisamment bas (proche de 2), avant chaque dosage est ajouté environ un équivalent d' $HClO_4$. Plusieurs dosages de la L-sérine seule ont été effectués (cf. Figure V-21) et le programme PSEQUAD a permis de définir ses constantes de formation (cf. Tableau V-7).

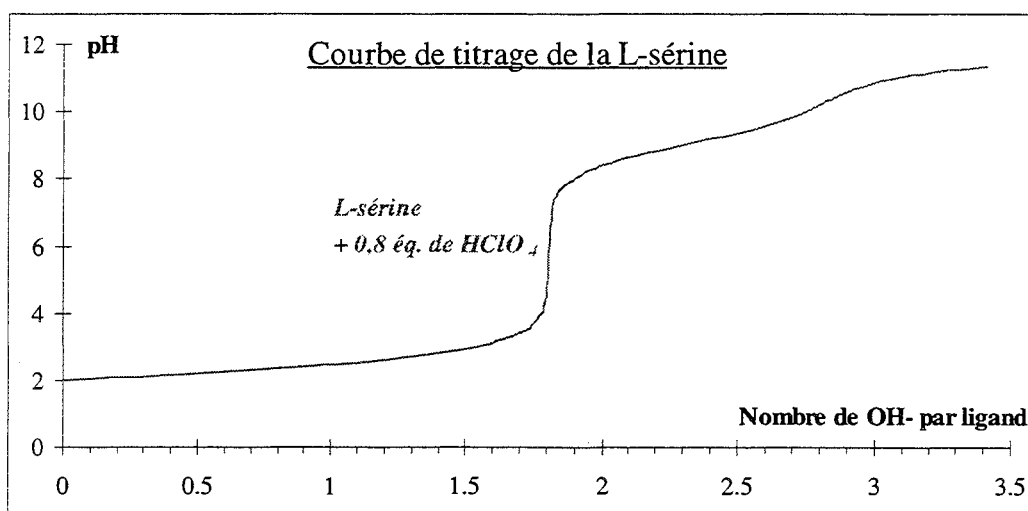


Figure V-21 : Courbe de titrage de la L-sérine par la soude ; $[L\text{-sérine}] = 8,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La courbe de titrage de la L-sérine comporte deux sauts de pH ; le premier est le dosage simultané de l'acide fort en excès et de l'acide carboxylique, et le second est le dosage de la fonction ammonium.

$L + H \rightleftharpoons LH$	$\log \beta_{011} = 9,037 \pm 0,003$
$L + 2H \rightleftharpoons LH_2$	$\log \beta_{012} = 11,296 \pm 0,004$

Tableau V-7 : Constantes de formation de la L-sérine ; mesures à 25°C et à force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ (NaClO₄)

Elzawawy⁽¹⁰³⁾ a calculé dans ces études une constante $\log \beta_{013} = 23,97$ (soit un pK = 11,93) à 20°C. Nous n'avons pas observé de déprotonation de ce type pour la fonction hydroxyle dans nos conditions de mesure.

Le Tableau V-8 présente les constantes d'acidité de la L-sérine comparées à celles de la littérature, et comparées à celles obtenue pour l'acide glucosaminique.

	L-sérine				Acide glucosaminique
	Kovala ⁽¹⁰⁰⁾	Masłowska ⁽⁹⁹⁾	I ⁽¹⁰⁶⁾	Ce travail	
pK _{COOH}	2,44	2,211 ± 0,002	2,55 ± 0,02	2,259 ± 0,001	2,190 ± 0,001
pK _{NH₃⁺}	9,38	9,171 ± 0,006	9,15 ± 0,01	9,037 ± 0,003	9,055 ± 0,002
force ionique	0,2 mol.L ⁻¹ (KCl)	0,1 mol.L ⁻¹ (NaClO ₄)	0,1 mol.L ⁻¹ (KNO ₃)	0,1 mol.L ⁻¹ (NaClO ₄)	0,1 mol.L ⁻¹ (NaClO ₄)
méthode	calcul	potentiométrie			

Tableau V-8 : Constantes d'acidité de la L-sérine mesurées dans ce travail et par d'autres auteurs, constantes d'acidité de l'acide glucosaminique ; mesures à 25°C

Les constantes d'acidité que nous avons trouvées sont proches de celles de la littérature, en particulier celles mesurées dans les mêmes conditions que les nôtres.

Les valeurs obtenues pour l'acide glucosaminique et pour la L-sérine sont très proches les unes des autres, on peut donc s'attendre à un comportement avec les lanthanides(III) assez semblable entre ces deux ligands, en particulier en milieu acide où l'acide glucosaminique ne complexe pas à cause de l'amine qui est protonée.

Les courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la Figure V-22 ont été tracées à l'aide des constantes d'acidité que nous avons déterminées.

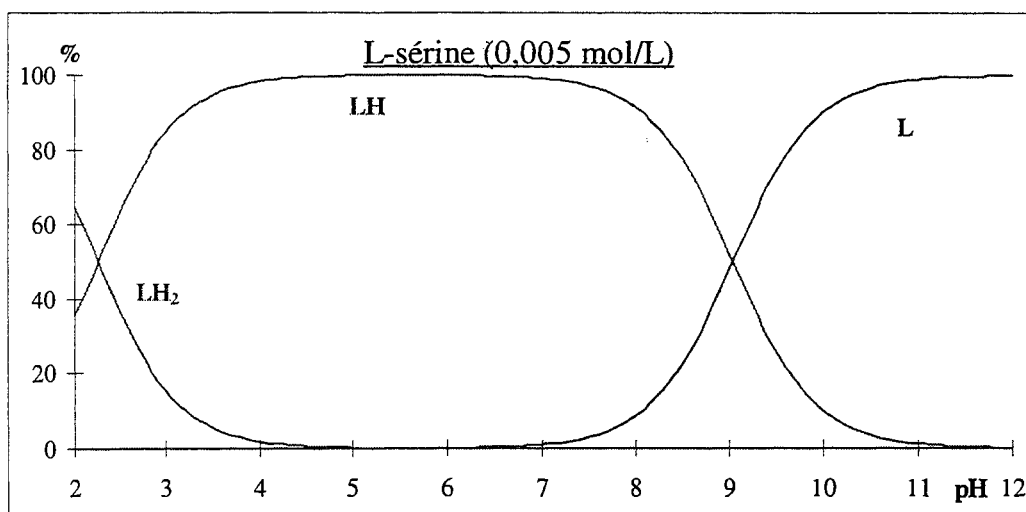


Figure V-22 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour la L-sérine

V.3.2.2 Étude des mélanges lanthanide(III) - L-sérine

Les études de complexation avec la L-sérine ont porté sur des mélanges praséodyme(III) - L-sérine et lutécium(III) - L-sérine. Les conditions de mesure sont indiquées dans le Tableau V-9 pour le praséodyme(III) et dans le Tableau V-10 pour le lutécium(III). Les courbes de titrage correspondantes sont dessinées dans la Figure V-23.

	[praséodyme] en mol.L ⁻¹	[L-sérine] en mol.L ⁻¹	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	5,61.10 ⁻³	5,74.10 ⁻³	1/1,0	8,3
2	4,23.10 ⁻³	6,45.10 ⁻³	1/1,5	10,0
3	2,43.10 ⁻³	7,37.10 ⁻³	1/3,0	10,3
4	1,37.10 ⁻³	7,92.10 ⁻³	1/5,8	–

Tableau V-9 : Description des mesures effectuées avec le praséodyme(III) et la L-sérine

	[lutécium] en mol.L ⁻¹	[L-sérine] en mol.L ⁻¹	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	3,76.10 ⁻³	4,59.10 ⁻³	1/1,2	9,9
2	2,76.10 ⁻³	5,61.10 ⁻³	1/2,0	10,0
3	2,09.10 ⁻³	6,30.10 ⁻³	1/3,0	10,4
4	1,20.10 ⁻³	7,20.10 ⁻³	1/6,0	–

Tableau V-10 : Description des mesures effectuées avec le lutécium(III) et la L-sérine

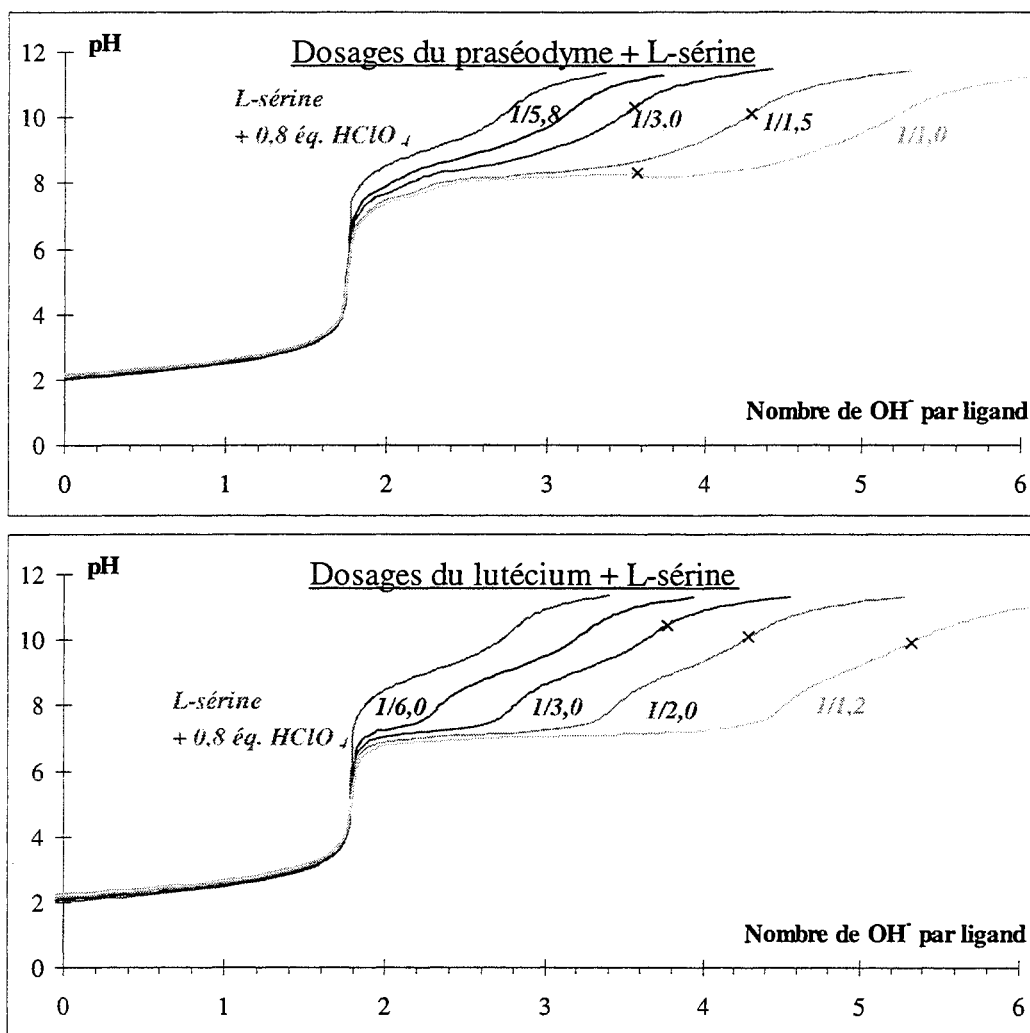


Figure V-23 : Courbes de dosage de mélanges praséodyme(III) et lutécium(III) - L-sérine (le rapport cation sur ligand est indiqué auprès des courbes et le début de la précipitation par une croix)

L'ajout d'un cation lanthanide(III) dans des solutions de L-sérine crée des modifications dans les courbes de dosages à partir de $\text{pH} = 6 - 7$, suivant le cation. Des ions hydroxo sont consommés : une complexation a lieu. En rapport cation sur ligand de 1/1 avec le praséodyme(III), un précipité apparaît au milieu de la zone de consommation – palier où le pH reste constant – (vers $\text{pH} \sim 8$) et est accompagné d'un décrochement ; ceci est certainement à mettre en rapport avec l'apparition d'un précipité d'hydroxyde de lanthanide(III). De même, pour les rapports cation sur ligand supérieurs à 1/3,0, un précipité apparaît dans les solutions, mais bien au-delà de la zone de consommation (vers $\text{pH} \sim 10$). Celui-ci correspond certainement à la formation d'un complexe insoluble et non à la formation d'un hydroxyde.

De la même manière qu'avec l'acide glucosaminique, les courbes de dosage avant $\text{pH} = 6 - 7$ ne subissent aucun changement en présence du cation, ce qui indique qu'aucun complexe ne se forme avant ce pH . Les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH de la Figure V-24 permettent d'arriver à la même conclusion : avant $\text{pH} \sim 6$, elles ne quittent pas l'axe de abscisses, ce qui indique un nombre de OH^- consommés par cation supplémentaire nul. Ce phénomène est également observé par Elzawawy⁽¹⁰³⁾ avec le lanthane(III) : sa complexation par la L-sérine est très faible voire nulle avant $\text{pH} = 6$.

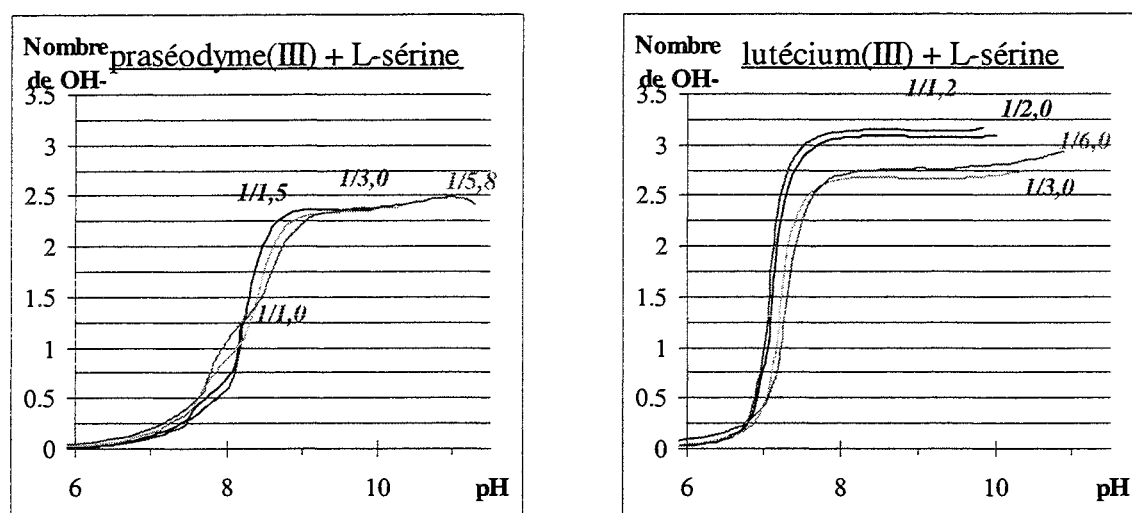


Figure V-24 : Courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH pour les mélanges praséodyme(III) - L-sérine (le rapport cation sur ligand est indiqué sur les courbes, et celles-ci sont tronquées au-delà de la précipitation)

Les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH , tracées pour les deux cations lanthanide(III), sont différentes ; ceci laisse à penser que les systèmes de complexes qui décrivent les mélanges des ces deux cations lanthanide(III) avec la L-sérine sont différents. Dans le cas du praséodyme(III), les courbes croissent régulièrement jusqu'à un maximum de 2,5 alors que pour le lutécium(III), les courbes croissent assez brusquement jusqu'à 3.

Cependant, tout comme avec l'acide glucosaminique, les courbes du praséodyme(III) commencent à croître à des pH plus élevés que celles du lutécium(III). On peut attribuer la même cause à l'apparition tardive des complexes dans l'échelle de pH : les répulsions créées par la fonction ammonium sur les cations lanthanide(III), qui, sinon, seraient complexés au niveau du carboxylate. Malgré cette complexation tardive, les complexes formés sont assez

forts pour contrer la formation d'hydroxydes, contrairement à ce qui se passe avec les pseudopeptides.

Le début de la complexation et donc la déprotonation de la fonction ammonium de la L-sérine ont lieu de 2 à 2,5 unités pH plus tôt que la déprotonation "*naturelle*", ce qui indique que la fonction amine intervient sans doute dans la complexation.

À l'aide de ces quelques informations, nous avons tiré du programme PSEQUAD les systèmes de complexe suivants : le Système V-2 correspond au praséodyme et le Système V-3 au lutécium. Les constantes de formation respectives sont indiquées dans le Tableau V-11 et le Tableau V-12.

$M + L \rightleftharpoons \boxed{ML}$	$\beta_{110} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$
$M + L - 2H \rightleftharpoons \boxed{MLH_{-2}}$	$\beta_{11-2} = \frac{[MLH_{-2}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-2}}$
$2M + 2L - 3H \rightleftharpoons \boxed{M_2L_2H_{-3}}$	$\beta_{22-3} = \frac{[M_2L_2H_{-3}]}{[M]^2 \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-3}}$
$2M + 2L - 5H \rightleftharpoons \boxed{M_2L_2H_{-5}}$	$\beta_{22-5} = \frac{[M_2L_2H_{-5}]}{[M]^2 \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-5}}$
$M - H \rightleftharpoons \boxed{MH_{-1}}$	$\beta_{10-1} = \frac{[MH_{-1}]}{[M] \cdot [H]^{-1}}$

Système V-2 : Système de quatre complexes (plus le complexe monohydroxo MH_{-1}) correspondant au mélange praséodyme(III) - L-sérine

$M + L - 2H \rightleftharpoons \boxed{MLH_{-2}}$	$\beta_{11-2} = \frac{[MLH_{-2}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-2}}$
$M + L - 3H \rightleftharpoons \boxed{MLH_{-3}}$	$\beta_{11-3} = \frac{[MLH_{-3}]}{[M] \cdot [L] \cdot [H]^{-3}}$
$2M + 2L - 5H \rightleftharpoons \boxed{M_2L_2H_{-5}}$	$\beta_{22-5} = \frac{[M_2L_2H_{-5}]}{[M]^2 \cdot [L]^2 \cdot [H]^{-5}}$
$M - H \rightleftharpoons \boxed{MH_{-1}}$	$\beta_{10-1} = \frac{[MH_{-1}]}{[M] \cdot [H]^{-1}}$

Système V-3 : Système de trois complexes (plus l'hydroxyde MH_{-1}) correspondant au mélange lutécium(III) - L-sérine

ML	MLH₂	M ₂ L ₂ H ₃	M₂L₂H₅	MH ₋₁
3,50 ± 0,02	-13,09 ± 0,02	-15,28 ± 0,04	-33,47 ± 0,05	-8,82

Tableau V-11 : Constantes de formation des différents complexes formés lors du mélange praséodyme(III) - L-sérine (en gras les espèces communes aux deux systèmes)

MLH₂	MLH ₃	M₂L₂H₅	MH ₋₁
-9,79 ± 0,02	-18,38 ± 0,04	-24,64 ± 0,06	-8,17

Tableau V-12 : Constantes de formation des différents complexes formés lors du mélange lutécium(III) - L-sérine (en gras les espèces communes aux deux systèmes)

Les deux systèmes sont assez différents l'un de l'autre. Deux espèces sont communes en plus de l'hydroxyde de lanthanide(III) : les espèces MLH_2 et $M_2L_2H_5$; ceci permet de constater que les constantes semblent diminuer dans la série du fait de l'augmentation d'acidité du lanthane au lutécium. L'espèce MLH_2 , neutre, existe également dans la description des mélanges cations lanthanide(III) - L-sérine. Dans ce cas, la variation de $\log \beta$ est de 3,30 unités entre le praséodyme(III) et le lutécium(III), ceci est à comparer avec 3,40 pour l'acide gluconique et avec 2,45 pour l'acide glucosaminique. La L-sérine semblerait donc être meilleure du point de vue de la sélectivité que l'acide glucosaminique et pratiquement au même niveau que l'acide gluconique, mais forme des complexes moins stables, sa constante de formation étant inférieure de 3 unités à celle de l'acide gluconique (cf. Tableau V-13). Néanmoins, la complexation ne porte que sur deux cations lanthanide(III) décrits par des systèmes de complexes différents, cette comparaison a donc ses limites.

Praséodyme(III) -	Acide gluconique	Acide glucosaminique	L-sérine
$\log \beta_{11-2}$	-10,09	-11,09	-13,09

Tableau V-13 : Comparaison des constantes $\log \beta$ de formation de MLH_2 pour les mélanges praséodyme(III) - acide gluconique, acide glucosaminique et L-sérine

Nous avons tracés les courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour les deux systèmes (cf. Figure V-25). Pour les deux cations étudiés, nous avons tracé les courbes pour le rapport cation sur ligand 1/1 et 1/5.

Sherry et coll.⁽¹⁰⁵⁾ dans leur étude de la complexation du néodyme(III) par la L-sérine ont trouvé qu'un complexe ML existe en solution à pH = 4,0, cependant ils utilisent pour leurs mesures du chlorure de néodyme, et comme sel de fond : KCl, or les chlorures sont connus pour complexer les lanthanides(III), ils jouent alors certainement le rôle de l'ion hydroxo qui porte la charge globale du cation +2 et initie ainsi la complexation avec pH = 6 - 7.

Connaissant le système décrivant la complexation du praséodyme(III) et du lutécium(III) par la L-sérine, nous allons poursuivre des études spectroscopiques avec ce cation pour caractériser les structures des complexes. La spectroscopie UV - visible, le dichroïsme circulaire et la résonance magnétique nucléaire sont les techniques utilisées.

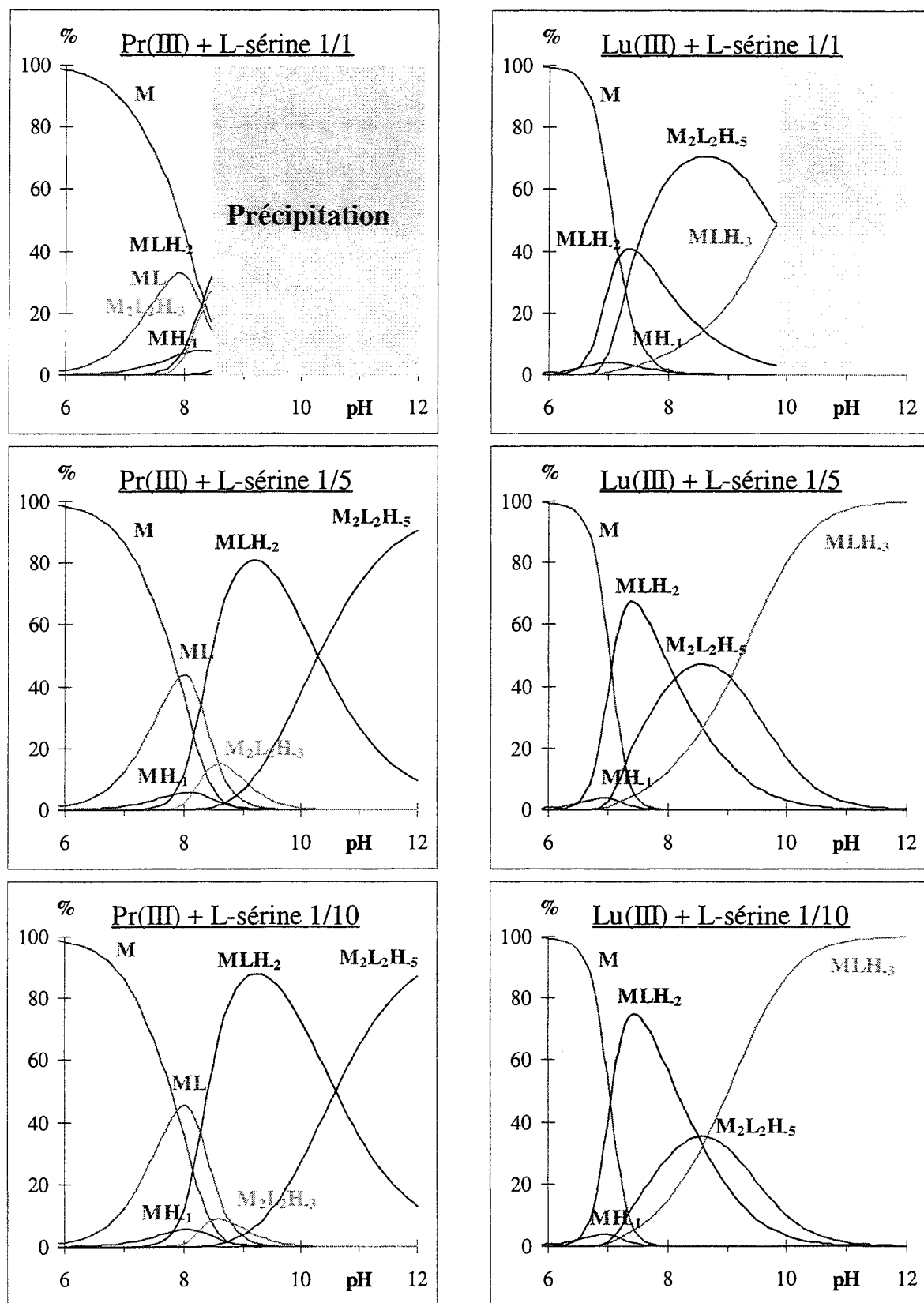


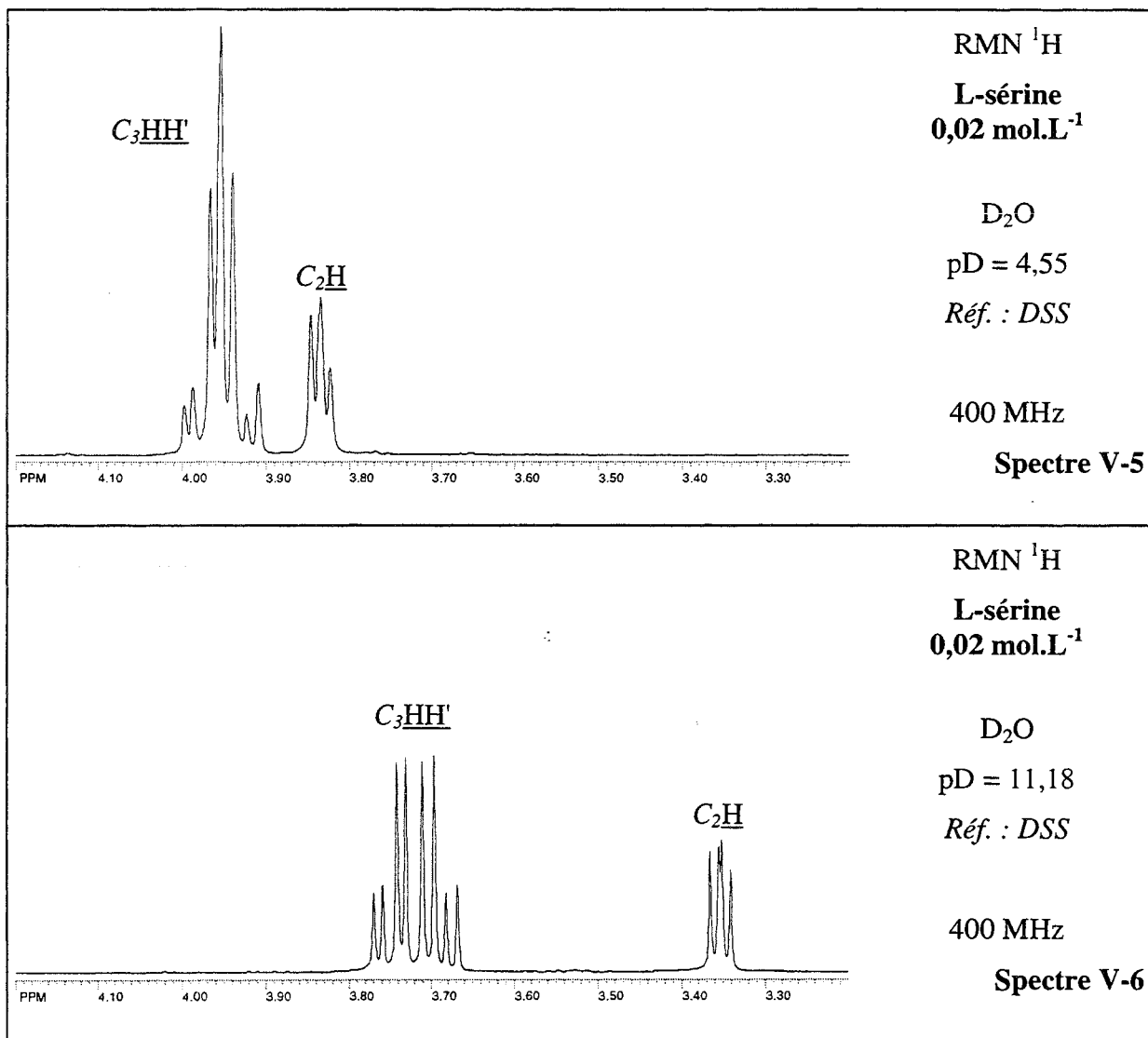
Figure V-25 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour les mélanges praséodyme(III) et lutécium(III) - L-sérine en rapport cation sur ligand 1/1 et 1/5 ; $[L\text{-sérine}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

V.3.3 Étude spectroscopique de la complexation de lanthanides(III) par la L-sérine

V.3.3.1 Étude de la L-sérine

Dans la zone de longueurs d'onde étudiées, la L-sérine ne donne aucun spectre UV - visible ou de dichroïsme circulaire.

La résonance magnétique nucléaire du ^1H donne le Spectre V-5 à pD = 4,55 et le Spectre V-6 à pD = 11,18, effectués pour $[\text{L-sérine}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le D_2O . Les intégrales permettent d'attribuer les pics.



Le massif correspondant à C^3H_2 correspond à un cas ABX, les deux protons étant couplés entre eux d'une part et avec le proton C^2H d'autre part. La structure évolue légèrement avec le pD, de même que les massifs se déplacent, en particulier le proton C^2H . Ceci est dû à la déprotonation de la fonction NH_3^+ vers pD = 9.

V.3.3.2 Étude des mélanges lanthanide(III) - L-sérine

V.3.3.2.1 Résonance magnétique nucléaire du 1H

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés avec le lutécium(III) qui n'est pas paramagnétique, celui-ci est en rapport cation sur ligand de 1/3 avec la L-sérine dont la concentration est de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le D_2O .

Les pics ne subissent aucun déplacement par rapport au spectre du ligand seul mesuré dans les mêmes conditions. À pD = 4,5, les pics ne subissent aucun changement, ceci confirme l'absence de complexe à ce pD. Puis ensuite, les seuls changements à apparaître sont un fort élargissement des massifs pour ne former qu'un pic très large. Cet élargissement est très intense à pD = 8,0 (espèce majoritaire : $M_2L_2H_{.5}$) et décroît à pD = 9,5, pour être assez faible à pD = 12,0 (espèce majoritaire : $MLH_{.3}$).

Le lutécium(III) n'est pas paramagnétique, donc les élargissements constatés au niveau des pics de la L-sérine ne s'expliquent pas par les propriétés magnétiques de ce cation. Le fait qu'il existe dans le système qui décrit les mélanges lanthanide(III) - L-sérine des espèces de type $M_2L_2H_{.x}$ laisse à penser que des polymères se forment dans les solutions, exactement comme cela a été constaté avec l'acide gluconique. Les structures atomiques dans ces types de polymères de coordination sont fixes, ce qui produit sur les spectres de résonance magnétique nucléaire des élargissements des pics, comme ceux observés. On peut alors penser que les complexes de type $M_2L_2H_{.x}$ sont en fait de type $(M_2L_2H_{.x})_n$.

V.3.3.2.2 Spectroscopie UV - visible

La Figure V-26 représente les spectres UV - visible de mélanges praséodyme(III) - sérine ainsi que les courbes de répartition des espèces en fonction du pH correspondant aux conditions de mesures c'est-à-dire $[\text{praséodyme(III)}] = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ et rapport cation sur ligand de 1/2,1. La précipitation au-delà de pH = 8,5 a empêché toute poursuite mesures d'UV - visible.

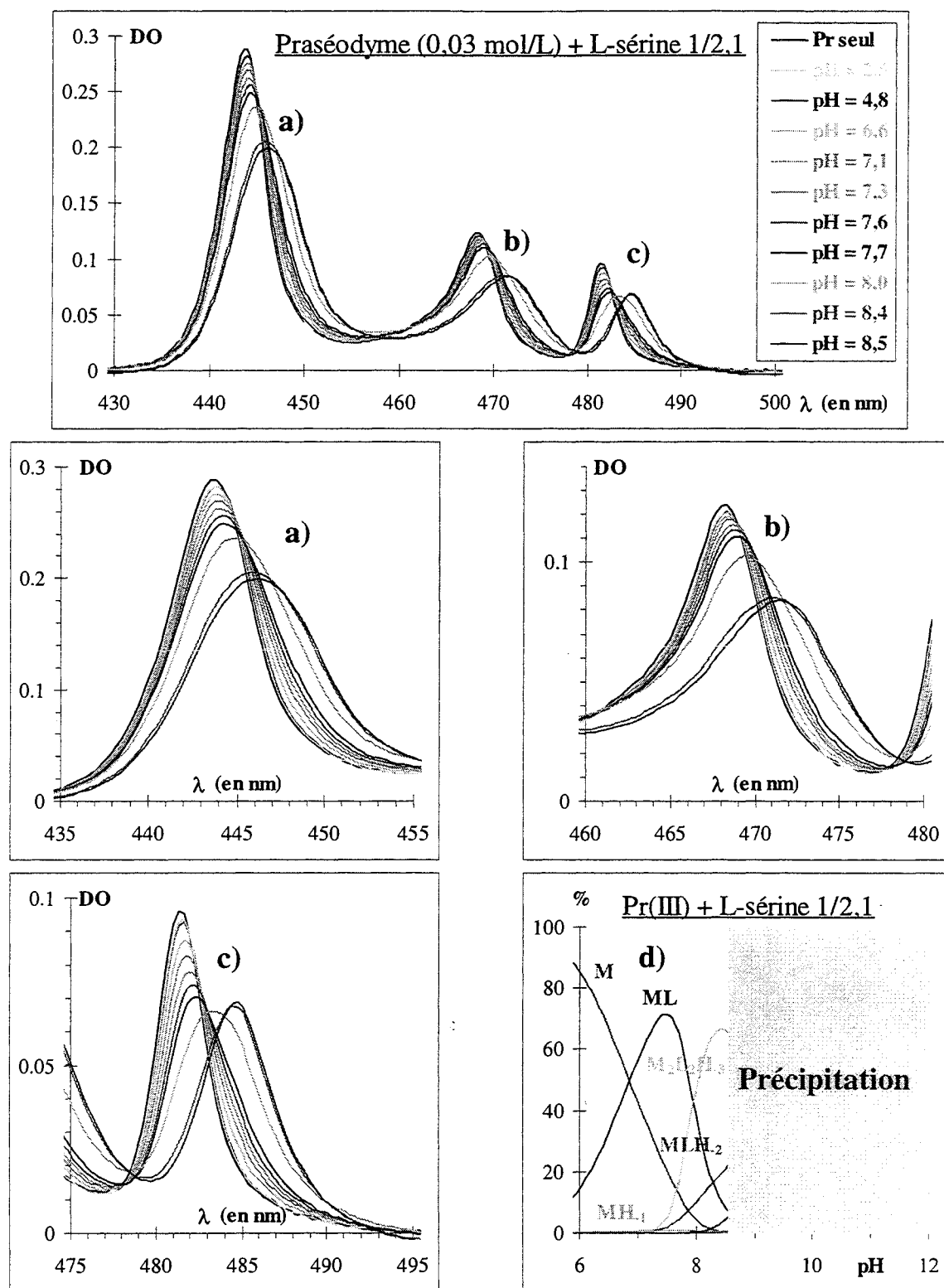


Figure V-26 : Spectres UV - visible de mélanges praséodyme(III) - L-sérine en rapport cation sur ligand 1/2,1, à différents pH ; [praséodyme(III)] = $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ; a, b, c : agrandissement de chacun des pics ; d : courbes de répartition des espèces en fonction du pH dans les conditions de mesures

La précipitation intervient un peu tôt pour pouvoir tirer beaucoup d'informations des spectres d'UV - visible. Toutefois, on remarque que les spectres à pH = 2,5 et 4,8 sont superposés et proches du spectre du praséodyme(III) seul, ce qui confirme qu'à ce pH, aucun complexe n'existe. Puis, lorsqu'on augmente le pH, les spectres subissent des modifications et leur intensité maximale décroît légèrement. Ceci correspond à la disparition de M et à l'apparition de ML et se produit de pH = 6,6 à 7,7. À pH = 8,0, la longueur d'onde d'intensité maximale varie (cf. c), le spectre semble être un intermédiaire entre deux espèces. Les deux spectres suivants, à pH = 8,4 et 8,5, sont différents des précédents et correspondent à une autre espèce qui est sans doute $M_2L_2H_3$ (ou $(M_2L_2H_3)_n$). L'évolution des spectres suit donc bien les répartitions des espèces en fonction du pH, mais la précipitation empêche d'accéder à des informations sur les deux autres complexes MLH_2 et $M_2L_2H_5$.

V.3.3.2.3 Dichroïsme circulaire

Les spectres de la Figure V-27 ont été mesurés pour une concentration en praséodyme(III) de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et pour deux rapports cation sur ligand : 1/1 et 1/2. La très faible intensité nécessite la présence d'un spectre du praséodyme(III) seul mesuré dans les mêmes conditions pour comparer les intensités des spectres.

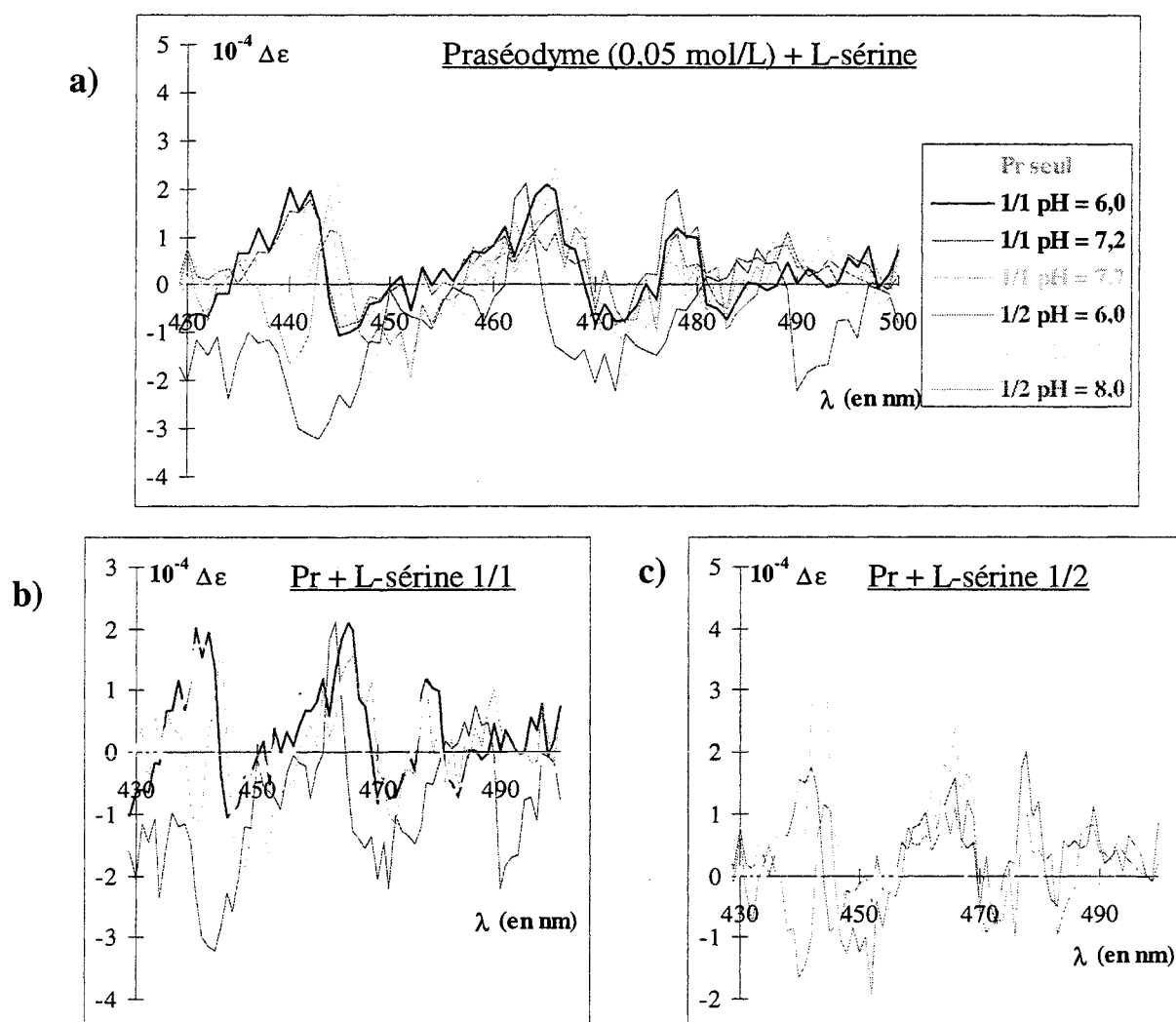


Figure V-27 : Spectres de dichroïsme circulaire de mélanges praséodyme(III) - L-sérine en rapport cation sur ligand 1/0, 1/1 et 1/2 et mesurés à différents pH ; a : superposition de tous les spectres ; b, c : spectres en rapport cation sur ligand 1/1 et 1/2 respectivement ; [praséodyme(III)] = 0,05 mol.L⁻¹

Les spectres à pH = 6,0 ont été enregistrés avant la complexation pour les deux rapports. Dans les deux cas, ces spectres sont superposés au spectre du praséodyme(III) seul : il n'y a pas de complexation à pH = 6,0. D'ailleurs, tous les spectres sont très semblables, excepté au niveau du massif de pic de la zone 430 - 450 nm où de légères variations interviennent. Cependant la L-sérine ne contient qu'un carbone chiral et son effet en dichroïsme circulaire semble réduit.

Pour chaque rapport cation sur ligand ont été mesurés des spectres à pH = 7,2, au maximum d'existence de ML (environ 75 % en rapport cation sur ligand 1/2 et 50 % en

rapport cation sur ligand 1/1). Le premier massif à gauche est différent de celui du praséodyme(III) seul : l'espèce ML produit un spectre peu intense.

Les deux autres spectres mesurés juste avant la précipitation à pH = 7,7 et 8,0, respectivement, pour les rapports cation sur ligand 1/1 et 1/2, sont identiques ; ils correspondent donc à la même espèce qui est certainement $M_2L_2H_3$.

Les spectres de dichroïsme circulaire mesurés avec les mélanges praséodyme(III) - L-sérine sont très peu intenses, pourtant, la potentiométrie, la résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie UV - visible indiquent que le cation lanthanide(III) est complexé par la L-sérine et que cette complexation atteint 100 %. La potentiométrie indique également, par la déprotonation avancée de la fonction ammonium, que l'amine intervient dans la complexation. Or cette amine est portée par le carbone asymétrique qui se retrouve alors proche du praséodyme(III). Une explication probable est que la force de la liaison $-NH_2$ - lanthanide(III) est plus faible que pour $-CO^-$ - lanthanide(III), ainsi l'effet sur le dichroïsme circulaire est faible, comme observé. Par ailleurs, l'hydroxyle porté par le C^3 peut intervenir dans la complexation, il n'aura aucun effet sur le dichroïsme circulaire puisqu'il n'est pas porté par un carbone asymétrique.

V.3.4 Conclusion

L'étude de la complexation du praséodyme(III) et du lutécium(III) par la L-sérine a été effectuée par potentiométrie, spectroscopie UV - visible, dichroïsme circulaire et résonance magnétique nucléaire. Une étude rapide du ligand seul par potentiométrie et par résonance magnétique nucléaire a permis de calculer les constantes d'acidité de la L-sérine et de caractériser son spectre RMN 1H .

Par la suite nous avons déterminé les systèmes qui décrivent les deux mélanges lanthanide(III) - L-sérine par potentiométrie. D'une part, la complexation du praséodyme(III) est décrite par ML, MLH_2 , $M_2L_2H_3$ et $M_2L_2H_5$ en plus de le complexe monohydroxo $MH_{1.1}$; celle du lutécium(III) par MLH_2 , MLH_3 et $M_2L_2H_5$ (plus $MH_{1.1}$). Le premier système est en partie confirmé par la spectroscopie UV - visible.

La forme des courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH montre que la fonction ammonium se déprotone 2 à 3 unités pH avant sa déprotonation "naturelle" et ainsi, on peut dire que l'amine intervient dans la complexation du lanthanide(III).

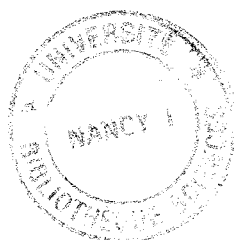
Le complexe MLH_2 , neutre, existe dans l'ensemble des systèmes décrivant la complexation des lanthanides(III) par l'acide gluconique, l'acide glucosaminique et la

L-sérine : sa constante de formation dans le cas du praséodyme(III) décroît si l'on remplace une fonction hydroxyle par une fonction amine (de l'acide gluconique à l'acide glucosaminique) et si on ôte plusieurs fonctions hydroxyle susceptibles d'intervenir dans la complexation (de l'acide glucosaminique à la L-sérine). D'autre part, la différence entre la constante du lutécium(III) et celle du praséodyme(III) est assez proche pour la L-sérine et l'acide gluconique et un peu plus faible pour l'acide glucosaminique, mais reste assez importante pour obtenir une sélectivité intéressante. Ainsi, l'introduction de fonction amine dans les ligands module la force de complexation des cations.

La résonance magnétique nucléaire du proton employée avec le lutécium(III) montre de forts élargissements des pics sans déplacements qu'il serait possible d'attribuer à la formation de structures macromoléculaires de type polymères de coordination. Le dichroïsme circulaire n'apporte aucune information structurale, l'effet de la L-sérine sur le praséodyme étant trop faible.

Nous avons voulu simplifier la description de la complexation des lanthanides(III) par l'acide glucosaminique en remplaçant ce ligand par une petite molécule plus simple : la L-sérine, mais la résolution de certaines difficultés telles les forts élargissements des pics en résonance magnétique nucléaire ou l'absence de spectre intenses en dichroïsme circulaire n'ont pas permis cette simplification.

Un dernier dérivé de l'acide gluconique où la fonction carboxylique est remplacée par une méthylamine a été étudié pour vérifier l'action d'une fonction amine sur la complexation des lanthanides(III) par l'acide gluconique, cette molécule est la glucamine.



V.4 GLUCAMINE

V.4.1 Introduction

La glucamine est une molécule qui, à notre connaissance, a été très peu étudiée comme ligand complexant. Elle porte une seule fonction acide : l'ammonium porté par le carbone C¹. Ainsi, totalement protonée, cette molécule sera nommée LH. Sa représentation apparaît dans la Figure V-28.

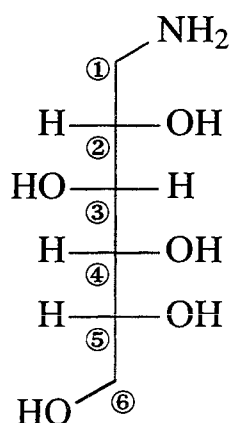


Figure V-28 : Glucamine dans la représentation de Fischer

L'étude de complexation de ce ligand a été effectuée par potentiométrie et par dichroïsme circulaire. La potentiométrie a permis de déterminer les complexes décrivant la complexation du praséodyme(III) puis ceci a été confirmé par le dichroïsme circulaire qui a également permis de faire une approche sur la description des structures de certains complexes.

V.4.2 Étude potentiométrique de la complexation du praséodyme(III) par la glucamine

V.4.2.1 Étude de la glucamine seule

La glucamine est conservée sous sa forme basique. Les solutions de dosages sont concentrées à 0,01133 mol.L⁻¹ et sont acidifiées par HClO₄. La force ionique est ajustée par NaClO₄ à 0,1 mol.L⁻¹ et la température est 25°C. Plusieurs dosages ont été effectués (cf. Figure V-29) et le programme PSEQUAD a permis de déterminer la constante d'acidité indiquée dans l'Équation V-1.

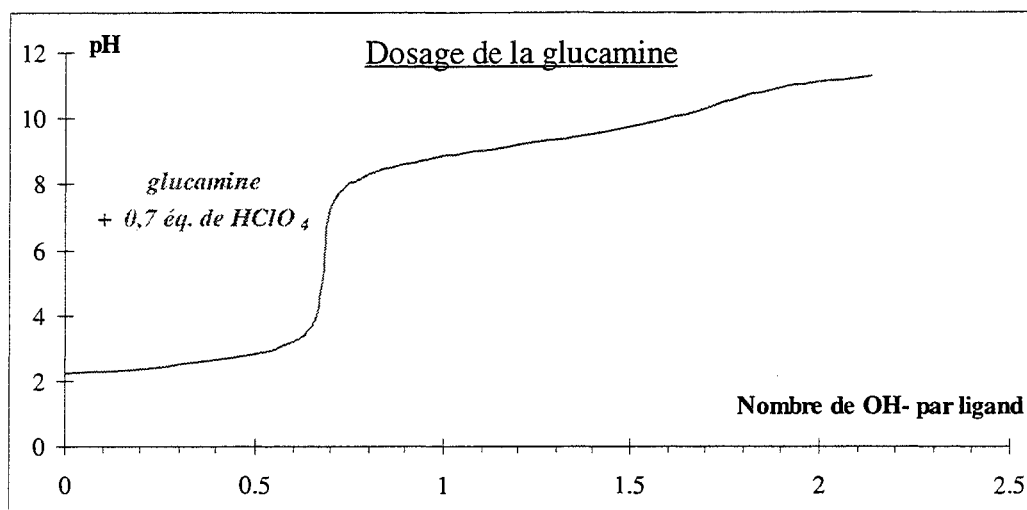
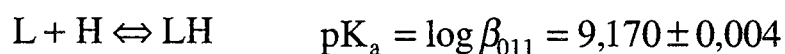


Figure V-29 : Courbe de dosage de la glucamine par la soude $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{glucamine}] = 0,01133 \text{ mol.L}^{-1}$

Sur cette courbe, le premier saut correspond au dosage de l'acide fort en excès et le second saut au dosage de l'ammonium de la glucamine.



Équation V-1 : Définition et valeur de la constante d'acidité de la glucamine (25°C , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4)

La valeur du pK_a de la glucamine correspond à la valeur typique du pK_a d'un ammonium. À partir de cette constante d'acidité, nous avons tracé les courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la Figure V-30.

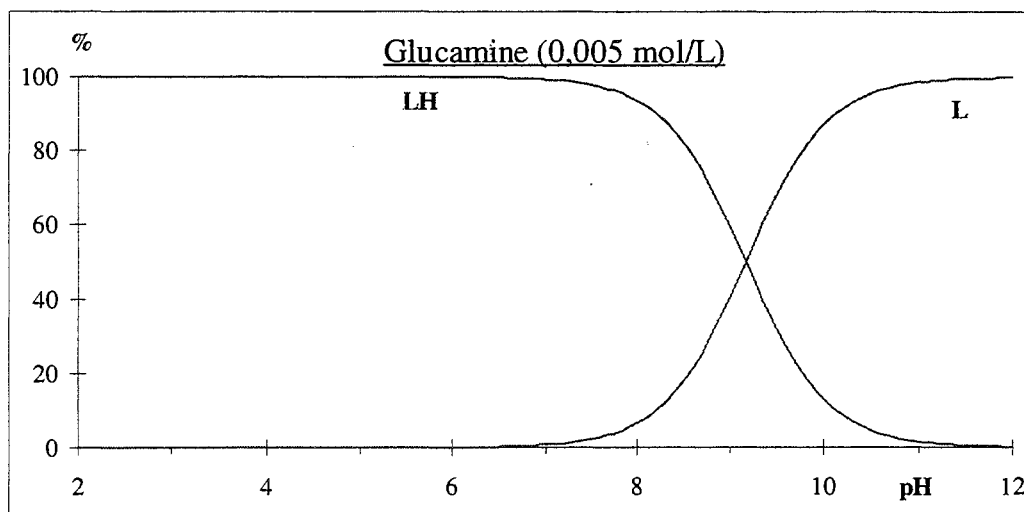


Figure V-30 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour la glucamine ($0,005 \text{ mol.L}^{-1}$)

V.4.2.2 Étude des mélanges praséodyme(III) - glucamine

Les mesures de complexation de la glucamine ont été effectuées en ajoutant 2 et 3 mL de nitrate de praséodyme(III) $0,0168 \text{ mol.L}^{-1}$ à une solution de glucamine $0,01133 \text{ mol.L}^{-1}$. Les mesures ont donc été faites pour deux rapports (1/1,7 et 1/3,4) dont les courbes apparaissent sur la Figure V-31. Aucun précipité n'est apparu au cours de ces dosages.

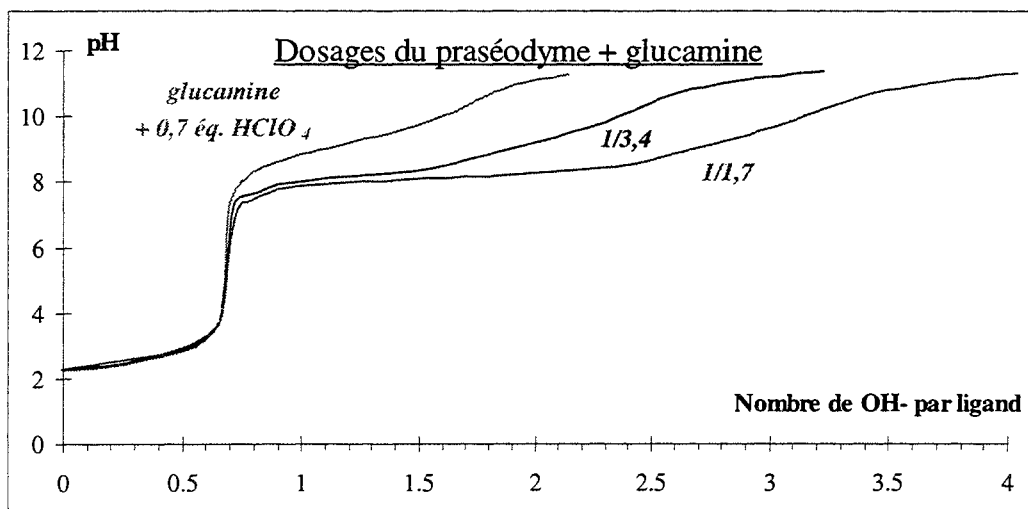


Figure V-31 : Courbes de dosage de mélanges glucamine - praséodyme(III) (le rapport cation sur ligand est indiqué sur les courbes)

Les courbes de dosage montrent qu'une complexation a lieu puisque dans le cas des mélanges, les courbes s'écartent de la courbe du ligand seul : une consommation d'ions hydroxo a lieu. Celle-ci n'est pas accompagnée de précipité, ainsi, elle n'est pas due à l'apparition d'hydroxyde de lanthanide(III). Les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH apparaissent dans la Figure V-32.

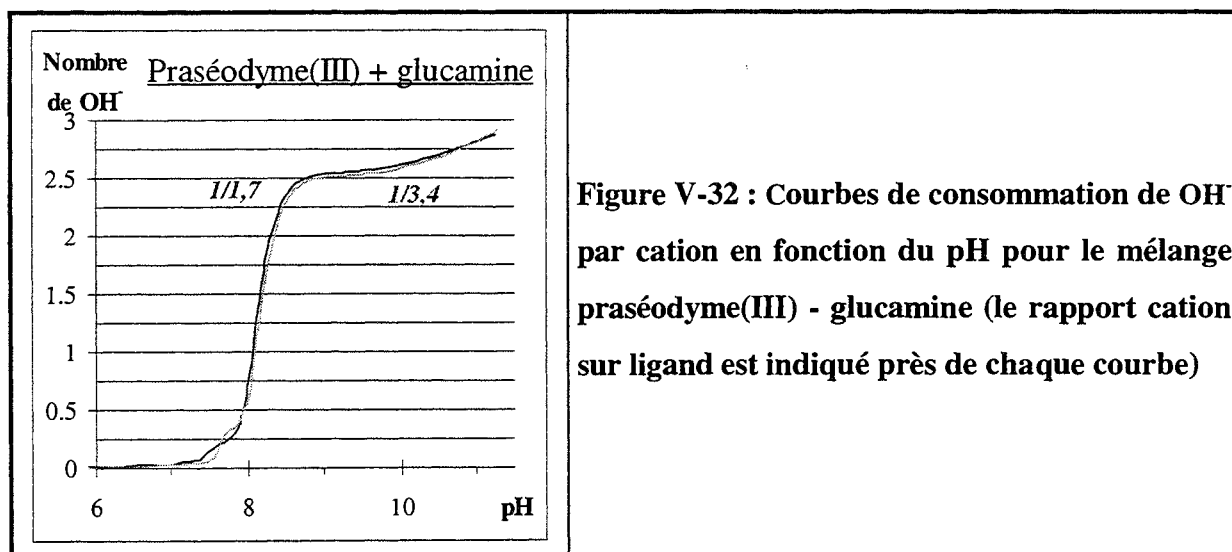


Figure V-32 : Courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - glucamine (le rapport cation sur ligand est indiqué près de chaque courbe)

Les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH ne s'écartent de l'axe des abscisses qu'à partir de $\text{pH} = 7 - 7,5$, ce qui indique le début de la complexation. Tout comme pour les deux autres ligands porteur d'une fonction ammonium étudiés dans ce chapitre (L-sérine et acide glucosaminique), le cation lanthanide(III) n'est pas complexé tant que l'ammonium est protoné. Cependant, dès le début de la complexation, le nombre de OH^- consommé par cation atteint rapidement 2,5, ce qui correspond à $\text{pH} = 8,5$ à la déprotonation d'une ou plusieurs fonctions hydroxyle de la glucamine et à la déprotonation anticipée de l'ammonium pour complexer le praséodyme(III). Ceci correspond sans doute à la formation d'un complexe de type $(\text{ML}_m\text{H}_{-2})_n$ m et n supérieurs ou égaux à 1 (m pouvant être nul). Suit un palier lorsque le pH augmente, ceci correspond à la compensation de la déprotonation anticipée de la fonction ammonium. Pour finir, le nombre de OH^- consommé par cation croît encore jusqu'à une valeur proche de 3. Ainsi, on peut s'attendre à la formation d'une espèce de type $(\text{ML}_m\text{H}_{-3})_n$, $n \geq 1$ et $m \geq 0$.

À l'aide de ces informations et de programme PSEQUAD, nous avons déterminé le Système V-4 qui décrit les mélanges praséodyme(III) - glucamine.

$\text{M} + \text{L} - 2\text{H} \rightleftharpoons \boxed{\text{MLH}_{-2}}$	$\beta_{11-2} = \frac{[\text{MLH}_{-2}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}] \cdot [\text{H}]^{-2}}$
$\text{M} + \text{L} - 3\text{H} \rightleftharpoons \boxed{\text{MLH}_{-3}}$	$\beta_{11-3} = \frac{[\text{MLH}_{-3}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}] \cdot [\text{H}]^{-3}}$
$\text{M} - \text{H} \rightleftharpoons \boxed{\text{MH}_{-1}}$	$\beta_{10-1} = \frac{[\text{MH}_{-1}]}{[\text{M}] \cdot [\text{H}]^{-1}}$

Système V-4 : Système de deux complexes (plus le complexe monohydroxo MH_{-1}) correspondant au mélange praséodyme(III) - glucamine

Le Tableau V-14 présente les constantes de formation des espèces.

MLH_{-2}	MLH_{-3}	MH_{-1}
$-12,67 \pm 0,01$	$-22,79 \pm 0,02$	$-8,82$

Tableau V-14 : Constantes de formation des différents complexes formés lors du mélange praséodyme(III) - glucamine

On constate de nouveau la formation d'une espèce MLH_2 qui est commune aux autres mélanges cation - ligand étudiés. Sa constante de stabilité est du même ordre de grandeur que celle observée avec les deux autres ligands azotés. L'acide glucosaminique donne -11,09 et la L-sérine donne -13,09 pour le même complexe avec le praséodyme(III). Ainsi la glucamine donne des complexes un peu moins stables que ceux observés avec l'acide glucosaminique (absence de carboxylate), mais aussi stables que ceux observés avec la L-sérine.

La Figure V-33 présente les courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour un rapport cation sur ligand 1/2 avec $[glucamine] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$.

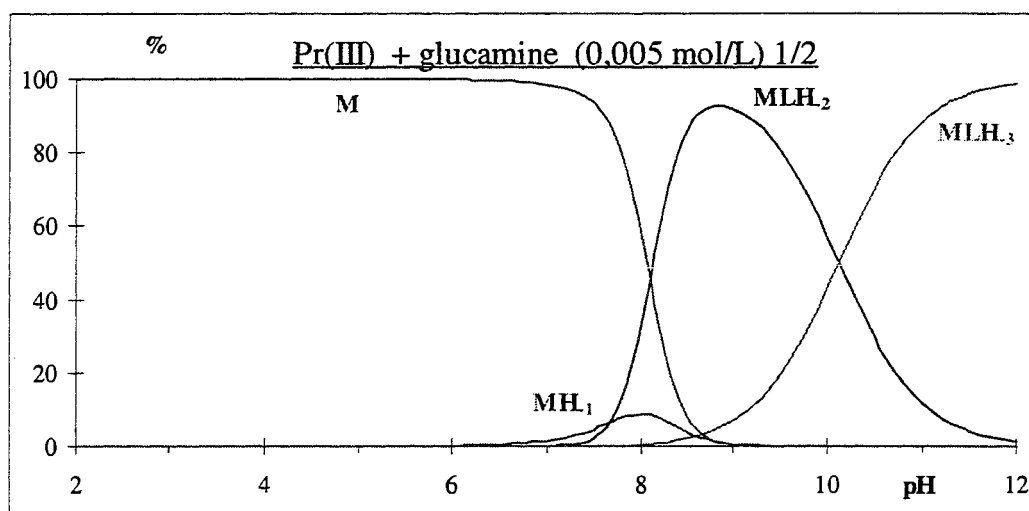


Figure V-33 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - glucamine ; $[glucamine] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; rapport cation sur ligand de 1/2

V.4.3 Étude par dichroïsme circulaire de la complexation du praséodyme(III) par la glucamine

Des mesures de dichroïsme circulaire ont été effectuées avec un mélange praséodyme(III) - glucamine en rapport cation sur ligand 1/2. La concentration en praséodyme(III) est de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. La Figure V-34 contient cette série de spectres.

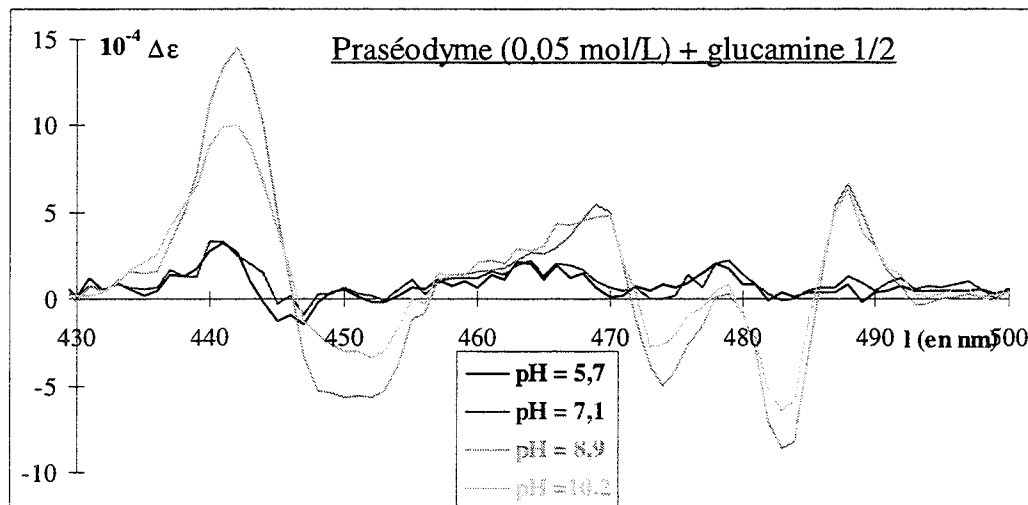


Figure V-34 : Spectres de dichroïsme circulaire d'un mélange praséodyme(III) - glucamine en rapport cation sur ligand 1/2, mesuré à différents pH pour $[\text{praséodyme(III)}] = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Ces spectres de dichroïsme circulaire confirment que la complexation n'a pas lieu avant $\text{pH} = 7,5$ puisque les deux spectres mesurés à $\text{pH} = 5,7$ et $7,1$ sont de très faible intensité et de toute façon semblables à celui du praséodyme(III) seul.

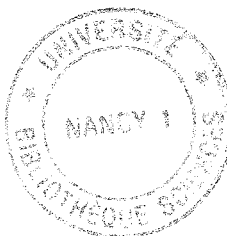
À $\text{pH} = 8,9$, le praséodyme(III) est complexé à près de 100 % sous la forme MLH_2 . Le spectre présente des pics intenses, ainsi, H_2 correspond à la déprotonation des groupes hydroxyle de la molécule de glucamine qui intervient dans le complexe.

Le dernier spectre a été mesuré à $\text{pH} = 10,2$. Le praséodyme(III) intervient pour moitié dans le complexe MLH_2 et pour moitié dans le complexe MLH_3 . Le spectre correspondant subit très peu de modification par rapport à celui enregistré à $\text{pH} = 8,9$. Seuls quelques pics sont moins intenses, sinon la forme est très semblable. L'influence de la dernière déprotonation ne se fait pas fortement ressentir comme s'il s'agissait d'un groupe hydroxyle ; ceci laisse deux possibilités : soit cette déprotonation provient d'une molécule d'eau de la sphère d'hydratation, soit elle provient de l'hydroxyle C^6OH , porté par un carbone non chiral, ce qui, dans les deux cas limiterait l'influence sur le dichroïsme circulaire.

V.4.4 Conclusion

La glucamine a été rapidement étudiée par potentiométrie et par dichroïsme circulaire. La potentiométrie a permis de connaître le système qui décrit la complexation du praséodyme(III) par la glucamine. Les espèces sont MLH_2 et MLH_3 . L'absence de fonction carboxylique ne semble pas être un obstacle à la complexation du lanthanide(III) par ce ligand, mais la présence d'une fonction ammonium, tout comme avec l'acide glucosaminique ou la sérine, la retarde jusqu'à pH 7 - 7,5. La constante de formation de l'espèce MLH_2 est d'ailleurs assez proche pour ces trois ligands.

Le dichroïsme circulaire confirme que le début de la complexation a lieu au-delà de pH = 7,5 et laisse supposer que le complexe MLH_3 a une structure proche de celle de MLH_2 et que la déprotonation supplémentaire correspond soit à un ion hydroxo, soit au groupe hydroxyle C^6OH .



V.5 CONCLUSION

Pour les trois ligands étudiés dans ce chapitre, on a constaté que la complexation des cations lanthanide(III) n'a pas lieu en milieu acide. En effet, la fonction ammonium est protonée et agit contre la complexation par répulsion de charge.

Dans tous les cas, l'intervention de la fonction amine dans la complexation ne fait pas de doute puisque sa déprotonation est anticipée (jusqu'à trois unités plus tôt) par la présence de cation lanthanide(III).

Dans chacun des cas étudié avec ces ligands portant une fonction amine, on observe la formation de complexes de type MLH_2 . Ceux-ci sont neutres et induisent une sélectivité le long de la série des lanthanides(III) (ceci a été en particulier observé pour l'acide glucosaminique, mais également pour la L-sérine). Dans tous les cas, ce complexe est totalement soluble, contrairement à l'acide gluconique qui peut former sous certaines conditions de précipités. Ces ligands montrent une modulation dans la force de complexation des cations lanthanide(III).

La complexation observée avec la glucamine montre que la fonction carboxylique n'est pas indispensable à l'interaction entre les cations lanthanide(III) et les ligand que nous avons étudiés. Cela montre l'importance des fonctions hydroxyle dans la complexation.

VI SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS
HYDROPHOBES DE L'ACIDE
TARTRIQUE ET PROPRIÉTÉS DE
COMPLEXATION

VI.1 SYNTHÈSE DE MOLÉCULES AMPHIPHILES À BASE D'ACIDES CARBOXYLIQUES POLYHYDROXYLÉS

VI.1.1 Introduction

Les résultats obtenus lors de l'étude de la complexation des lanthanides(III) par l'acide gluconique sont concluants :

- ✱ nous observons une complexation importante et une sélectivité le long de la série,
- ✱ l'un des complexes est neutre et peut donc être extrait,
- ✱ aucun hydroxyde de lanthanide(III) ne précipite ni n'apparaît.

La synthèse d'une molécule hydrophobe possédant les propriétés complexantes de l'acide gluconique serait donc d'un grand intérêt pour l'extraction de lanthanides(III), de manière sélective. Elle permettrait la solubilisation du complexe neutre hydrophobe en phase organique et donc autoriserait l'extraction des cations en phase organique.

Le produit que nous avons choisi de synthétiser est composé d'une tête polaire analogue à l'acide gluconique et comportant les fonctions nécessaires à la complexation des cations lanthanides(III), celle-ci étant liée à une chaîne grasse. Cette structure moléculaire confèrera au dérivé des propriétés de tensioactif.

Le greffage d'une partie hydrophobe à la tête polaire peut être réalisée selon plusieurs voies :

① l'estérification de l'alcool terminal de l'acide gluconique par un acide gras peut être envisagée. Mais, la réaction risque de se produire sur les autres fonctions alcool, la différence de réactivité entre un alcool primaire et un alcool secondaire étant relativement faible.

② une deuxième possibilité est de partir d'un acide polyol di-carboxylique ; sur une des deux fonctions acide sera greffée une amine grasse pour former un amide, tandis que l'autre fonction acide restera libre pour assurer la complexation. Le risque de ce type de synthèse est l'amidation des deux fonctions carboxylique.

Ainsi la méthode ① permet d'obtenir un monoester gras et la ② un monoamide gras, chacun d'entre eux portant une tête polaire. Toutefois, un ester en solution aqueuse n'est pas très stable, en particulier en milieu basique, ce qui nous a amené à nous limiter à la **méthode de synthèse ②**.

La représentation schématique des molécules que nous allons synthétiser est présentée dans la Figure VI-1.

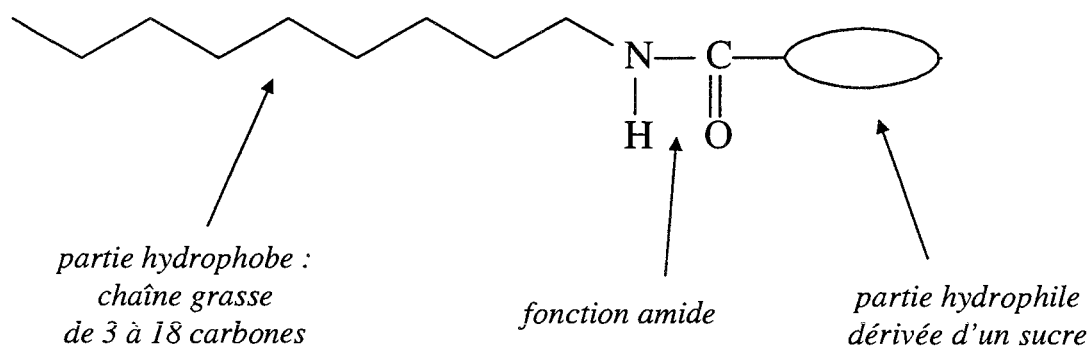


Figure VI-1 : Formule générale des tensioactifs synthétisés

Notre but est de greffer une chaîne grasse sur une tête hydrophile mime de l'acide gluconique (Figure VI-2). La méthode de synthèse que nous avons choisie impose que la molécule de départ qui figure la tête polaire soit un diacide, notre choix s'est porté sur deux molécules : l'**acide mucique** (cf. Figure VI-4) et l'**acide tartrique** (cf. Figure VI-6). L'avantage de ces deux molécules est qu'elles sont symétriques, ainsi, l'amidation peut se produire sur l'une ou l'autre fonction carboxylique, conduisant à des molécules identiques.

Le désir de symétrie dans la molécule de départ et le choix de l'acide mucique est la raison pour laquelle nous n'avons pas opté pour la conservation de la structure de l'acide gluconique (cf. Figure VI-2) dans le produit final. Dans ce cas, la molécule correspondante aurait été l'acide glucarique (Figure VI-3). Mais, la réaction de formation de l'amide n'est pas sélective et ne peut avoir lieu uniquement sur le C⁶ de ce diacide, le C¹ étant tout aussi réactif. L'**acide mucique** (Figure VI-4) est donc la molécule choisie pour y greffer une chaîne grasse. L'acide mucique est l'épimère en C⁴ de l'acide glucarique, ce qui signifie que ce carbone ④ a une configuration énantiomère dans les deux molécules alors que tous les autres carbones ont

la même géométrie. On remarque donc que les carbones ①, ② et ③ de cette molécule sont identiques à ceux de l'acide gluconique, les propriétés de complexation à ce niveau seront ainsi très semblables (cf. Mélanges praséodyme(III) - acides galactonique et gulonique, p. 106). La symétrie de la molécule fait que l'on obtiendra en fait les deux énantiomères de la molécule finale après amidation et ce, de façon racémique. La structure particulière des amides qui sont plans et au sein desquels la libre rotation (liaison C-N) se fait difficilement fait que l'on pourra également observer des isomères cis - trans.

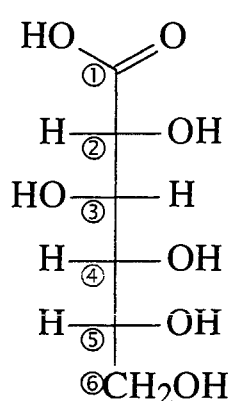


Figure VI-2 :
Acide gluconique

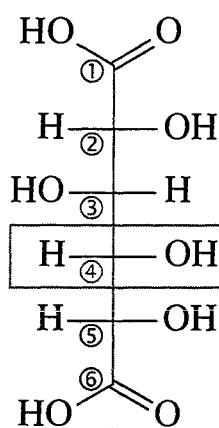


Figure VI-3 :
Acide glucarique

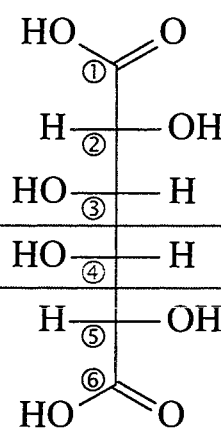


Figure VI-4 :
Acide mucique ou galactarique

La seconde tête polaire choisie est l'**acide tartrique**. Les raisons sont identiques à celles du choix de l'acide mucique :

- ❖ l'acide tartrique porte deux fonctions carboxyliques, ce qui permet de greffer sur l'une d'entre elles la chaîne grasse et ainsi de conserver l'autre libre pour la complexation (Figure VI-6),

- ❖ l'acide tartrique est symétrique et quel que soit le côté où se greffe l'amine grasse, on obtiendra exactement la même molécule,

- ❖ l'amide final, que nous appellerons tartramide en C_n , sera un mime de l'acide gluconique sur ses trois premiers carbones (Figure VI-5 et Figure VI-6)

Par ailleurs, l'acide tartrique est une molécule bon marché et figure parmi certains produits issus de la biomasse dont la mise en valeur est intéressante (matière renouvelable).

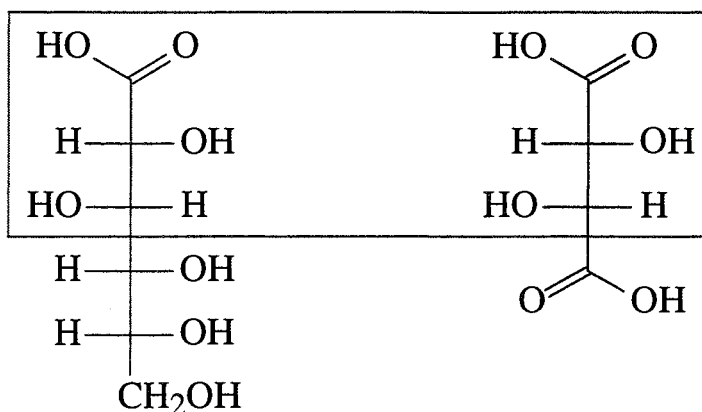


Figure VI-5 : acide gluconique Figure VI-6 : acide tartrique

VI.1.2 Présentation de la synthèse

En général, la monoestérification d'un acide di-carboxylique nécessite la formation préliminaire d'un anhydride intramoléculaire⁽¹⁰⁷⁾. Cependant, cette méthode n'est pas aisée à mettre en place avec les acides que nous avons utilisés, en effet les anhydrides correspondants sont difficiles voire impossibles à préparer^(108, 109, 110, 111). Des dérivés stables de ces anhydrides sont connus, mais il est impératif d'estérifier les groupes hydroxyle en propanoate, acétate, trifluoro ou trichloroacétate^(112, 113, 114, 115, 116, 117) ...

Kim⁽¹¹⁸⁾ a proposé une méthode pour synthétiser des α -hydroxyl-amides : il a remarqué que les acides α -hydroxycarboxyliques réagissent avec les N-sulfinylamines pour donner l'amide correspondant, mais cette méthode nécessite malheureusement la préparation de sulfinylamines de départ, limitées aux arylamines.

Nous proposons une synthèse simple et efficace des monoamides gras d'acides di-carboxyliques par réaction d'une amine avec un acide, sans agent couplant. La méthode décrite a également la capacité d'être mise en place à grande échelle.

La réaction se passe en deux étapes : la première étape est la formation d'un sel de carboxylate d'ammonium, représentée dans le Schéma VI-1, et la seconde étape est la formation de la liaison amide (Schéma VI-2).

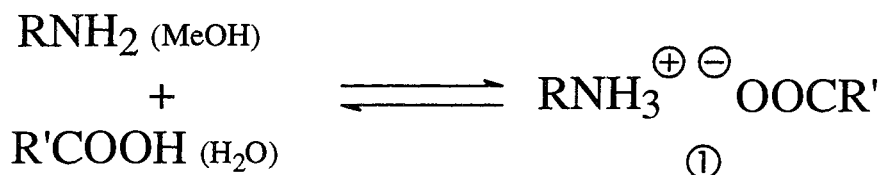


Schéma VI-1 : réaction de formation du carboxylate d'ammonium

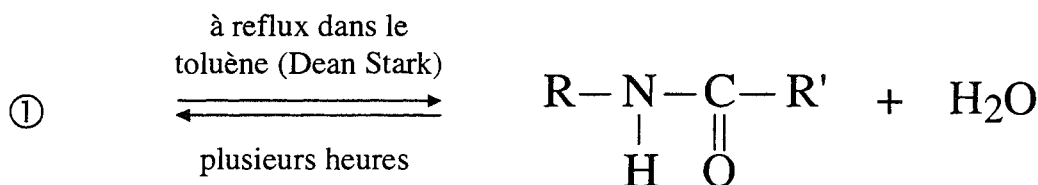


Schéma VI-2 : Réaction d'amidation

❶ Dans la première étape, on place l'acide (noté R'COOH) dans un ballon, puis, sous agitation, on le solubilise dans le minimum d'eau. D'autre part l'amine grasse (notée RNH₂) est solubilisée ou diluée dans un peu de méthanol (lorsqu'elle y est soluble ou miscible), puis ajoutée goutte à goutte dans la solution aqueuse sous agitation. La réaction a lieu rapidement (quelques minutes lorsque les produits sont solubles ou miscibles) et un léger dégagement de chaleur se produit. Selon la longueur de la chaîne grasse, soit le sel de carboxylate d'ammonium précipite lors de la réaction, dans ce cas, on filtre le milieu réactionnel ; sinon, les solvants sont évaporés.

❷ Pour la seconde étape, on place le sel ❶ en suspension dans le toluène. Puis on porte le milieu à reflux azéotropique. En général, le sel se solubilise à chaud dans le toluène. Les vapeurs produites sont condensées dans un système de Dean Stark qui piège l'eau produite par la réaction. L'équilibre du Schéma VI-2 est donc déplacé vers la droite. L'amidation se déroule en plusieurs heures de reflux. À l'arrêt de la réaction, à chaud, tout est généralement soluble, puis lors du refroidissement à la température ambiante, les produits et les réactifs n'ayant pas réagi précipitent dans le solvant. Ils sont récupérés par filtration. La séparation et la purification des produits seront décrites plus tard ainsi que les conditions particulières de manipulation propres à chaque type de réactifs.

❸ Nous avons effectué des synthèses à partir de deux types de têtes hydrophiles : l'une dérivée de l'acide mucique et l'autre de l'acide tartrique. Dans les deux cas, plusieurs chaînes grasses ont été greffées. Nous allons décrire séparément les synthèses pour le deux types de têtes hydrophiles, en commençant par l'acide mucique.

VI.1.3 Synthèse des tensioactifs dérivés de l'acide mucique

VI.1.3.1 L'acide mucique

Le principal problème que pose l'acide mucique est que celui-ci n'est pas très soluble dans l'eau sous sa forme acide. Il atteint une solubilité certaine, lorsqu'il est sous forme di-carboxylate : à pH très basique, il se solubilise très lentement sous agitation et à température ambiante. Cependant lorsqu'on abaisse le pH (à partir de 3,2), l'acide mucique précipite très lentement. Par ailleurs, les solvants d'utilisation courante en synthèse organique ne solubilisent pas l'acide mucique, excepté le DMSO^(d).

Les Équation VI-1 indiquent les pK_a de cet acide.



Équation VI-1 : pK_a de l'acide mucique mesurés à 25°C et à force ionique constante de 0,1 mol.L⁻¹ (119)

Toutefois, la faible quantité de cet acide soluble en milieu acide peut réagir avec l'amine et ainsi amorcer la réaction de formation du sel.

VI.1.3.2 Résultats et commentaires

Nous avons utilisé quatre amines linéaires différentes avec des chaînes grasses de longueurs variables : l'hexylamine (ou amine en C₆), la décylamine (ou amine en C₁₀) dodécylamine (ou amine en C₁₂) et l'octadécylamine (ou amine en C₁₈).

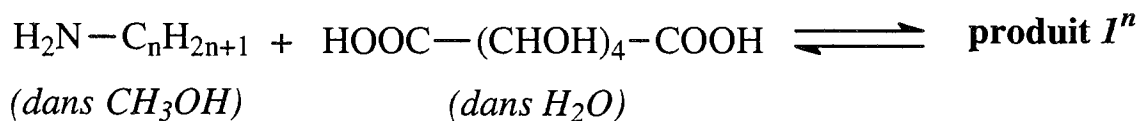


Schéma VI-3 : Réaction de l'acide mucique sur une amine grasse

^d DMSO : diméthylsulfoxyde

Dans un premier temps, nous avons tenté d'obtenir les carboxylates d'ammonium d'après le Schéma VI-3. Dans le cas de l'amine en C₆, nous avons pu séparer un produit soluble (*I*⁶) dans le milieu réactionnel de l'acide mucique n'ayant pas réagi et qui est insoluble. Nous avons évaporé sous pression réduite les solvants du milieu réactionnel (filtrat) puis nous avons fait un spectre RMN ¹H de la poudre : les rapports d'intégrale indiquent que *I*⁶ est en fait un di-carboxylate d'ammonium : l'amine grasse a réagi sur les deux fonctions carboxyliques de l'acide mucique. Ceci se comprend fort bien puisque l'acide étant peu soluble, l'amine, qui est donc en excès, a tendance à réagir sur les deux fonctions acide disponibles dans chaque molécule solubilisée.

*I*¹⁰ et *I*¹² sont solubles dans DMSO + TFA^(e) mais les spectres RMN ¹H ne permettent pas de dire si ces sels sont des di-carboxylates ou non puisqu'ils sont mélangés à l'acide mucique qui n'a pas réagi. Néanmoins, on peut supposer que la réaction se passe comme dans le cas de *I*⁶ et que nous avons obtenu des di-sels.

*I*¹⁸ étant insoluble dans tous les solvants d'analyse, nous n'avons pas pu vérifier s'il contenait du carboxylate d'ammonium ou pas.

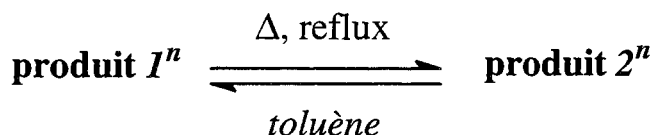


Schéma VI-4 : amidation de *I*ⁿ

Dans tous les cas, nous avons placé les produits *I* isolés ou non des produits de départ dans du toluène à reflux pendant plusieurs heures (12 heures minimum) (cf. Schéma VI-4). Nous avons obtenu des produits très difficilement solubles voire pas du tout. Le spectre RMN ¹³C de *2*¹² solubilisé dans le HMPT^(f) ne donne aucune certitude sur sa structure. Par contre, nous avons effectué, un spectre de RMN ¹³C du solide de ce composé, il est apparu que nous avons bien un produit avec une fonction amide : sur le spectre figure le pic d'un carbone de fonction carboxylique et un autre correspondant au carbone d'une fonction amide. Toutefois, les produits *2* sont pratiquement insolubles et donc difficilement purifiables.

^e TFA : acide trifluoro-acétique

^f HMPT : acide hexaméthyl-phospho-triamide

Nous avons en parallèle essayé deux autres méthodes d'amidation. D'une part, un couplage classique au BOP^(g), méthode mise au point par l'équipe du professeur Castro⁽¹²⁰⁾. Nous avons mis en présence une amine grasse, l'acide mucique et un agent de couplage peptidique, le BOP (cf. Schéma VI-5). Les produits **3** ne sont pas caractérisables (insolubilité, difficulté de séparer les produits,...). D'autres part, nous avons chauffé du produit **1**¹⁰ sans solvant (cf. Schéma VI-6), ce qui n'a contribué qu'à le dégrader et à obtenir un produit **4**¹⁰ insoluble.

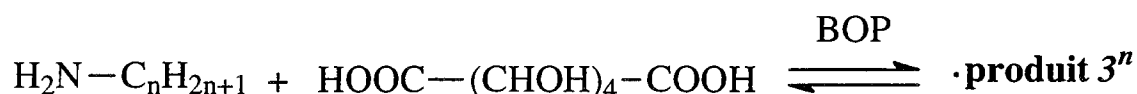


Schéma VI-5 : Couplage peptidique au BOP



Schéma VI-6 : Chauffage sans solvant de 1¹⁰

Les différents résultats sont récapitulés dans le Tableau VI-1.

	C ₆	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₈
Formation du carboxylate d'ammonium	obtention du di-sel (éventuellement du mono-sel), rendements moyens			
Solubilité	H ₂ O + MeOH	DMSO + TFA		insoluble
Formation de la liaison amide	produits insolubles dans la plupart des solvants classiques C ₁₂ solubilisé dans HMPT ⇒ RMN négative RMN solide ¹³ C sur le C ₁₂ : 2 C=O différents (amide et acide carboxylique)			

Tableau VI-1 : Tableau récapitulatif des différentes synthèses effectuées avec l'acide mucique

^g BOP : hexafluoro-phosphate de benzo-triazol-yloxy-tris(diméthyl-amino)-phosphonium

VI.1.3.3 Conclusion

La plupart des produits et réactifs utilisés précédemment sont insolubles dans les solvants de réaction et même dans de nombreux solvants classiquement utilisés en synthèse. Ceci a empêché dans un premier temps l'obtention de rendements élevés lors des deux étapes de la synthèse, mais a surtout empêché la caractérisation des produits intermédiaires et finals.

Par ailleurs, les produits obtenus sont inutilisables puisque insolubles dans l'eau en milieu acide et ne semblent pas non plus se solubiliser (en micellisant par exemple) à des pH plus élevés.

La partie suivante porte sur le greffage d'un autre dérivé de sucre, l'acide tartrique, sur une amine grasse.



VI.1.4 Synthèse de tensioactifs dérivés de l'acide tartrique

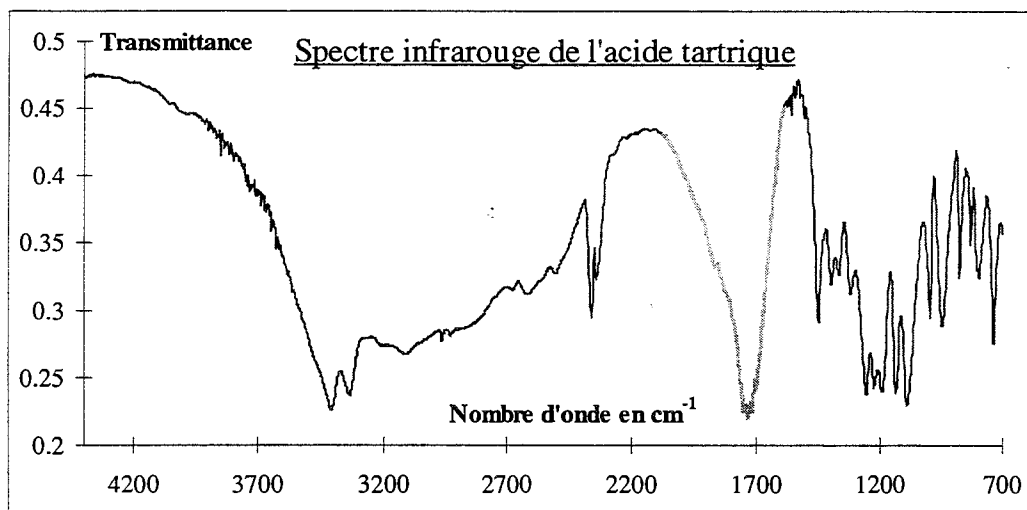
VI.1.4.1 L'acide tartrique

L'acide tartrique, contrairement à l'acide mucique, est très soluble dans l'eau quel que soit le pH ; ses pK_a sont indiqués dans les Équation VI-2.

$LH \Leftrightarrow L + H$	$pK_{a2} = 4,02$	$pK_{a2} = 3,930$
$LH_2 \Leftrightarrow LH + H$	$pK_{a1} = 2,88$	$pK_{a1} = 2,794$
<i>Sel de fond, références</i>	$NaClO_4^{(121)}$	$KNO_3^{(76)}$

Équation VI-2 : pK_a de l'acide tartrique mesurés à 25°C et à force ionique constante de 0,1 mol.L⁻¹

Le Spectre VI-1 est le spectre infrarouge de l'acide tartrique. Ce spectre et ceux qui suivent ont été obtenues à l'aide d'une pastille réalisée en compressant un mélange intime du produit à analyser avec un sel anhydre, transparent aux infrarouges : le chlorure de potassium (KCl).



Spectre VI-1 : Spectre infrarouge de l'acide tartrique

Nous nous intéressons uniquement au pic correspondant aux vibrations des groupes carbonyle de la molécule. Dans le cas de l'acide tartrique, il se situe à un nombre d'onde de 1731 cm⁻¹ (en plus clair sur le spectre ci-dessus).

VI.1.4.2 Obtention des tartrates d'ammonium

VI.1.4.2.1 Conditions de manipulation

Nous avons utilisé sept amines linéaires de différentes longueurs : la propylamine (ou amine en C₃), l'hexylamine (ou amine en C₆), l'octylamine (ou amine en C₈), la décylamine (ou amine en C₁₀), la dodécylamine (ou amine en C₁₂), la tétradécylamine (ou amine en C₁₄) et l'octadécylamine (ou amine en C₁₈).

Dans tous les cas, les proportions de solvant sont un facteur important. Nous avons placé l'acide tartrique dans un ballon avec le minimum d'eau pour qu'il soit solubilisé (environ 0,004 mol d'acide tartrique par mL d'eau). Puis un équivalent d'amine est alors introduit sous agitation. Celle-ci est incorporée sous forme solide pour les amines en C₁₄ et C₁₈, et sinon, elle est diluée ou solubilisée dans du méthanol (environ 0,001 mol d'amine par mL de méthanol) puis ajoutée goutte à goutte (cf. Schéma VI-7).

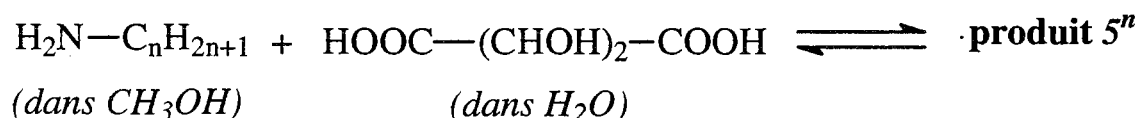


Schéma VI-7 : Réaction de l'acide tartrique sur une amine grasse

Lors de l'ajout, comme un léger dégagement de chaleur se produit entraînant l'évaporation partielle du méthanol, nous avons ajouté dans le milieu réactionnel autant de méthanol que d'eau utilisée pour solubiliser l'acide tartrique au départ. Pour les amines solubles dans le milieu réactionnel, la réaction se passe en quelques minutes, mais pour les amines insolubles (C₁₄ et C₁₈), nous avons dû chauffer le tout pour que la réaction se produise (la solubilisation entraîne la réaction). Les amines se sont solubilisées à chaud et les réactions se sont produites correctement. Dans le cas de l'amine en C₁₈, le mélange a été porté à reflux et après solubilisation, la réaction s'est produite.

La récupération du sel se fait par filtration lorsque celui-ci précipite à température ambiante (produits 5¹⁰, 5¹², 5¹⁴ et 5¹⁸), sinon, on évapore le milieu réactionnel.

Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau VI-2.

	C ₃	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₈
Introduction des réactifs	Acide tartrique dans le minimum d'eau (~ 0,004 mol.mL ⁻¹)						
	Amine dans peu de méthanol (~ 0,006 mol.mL ⁻¹) ajoutée goutte à goutte					Amine ajoutée solide	
	Ajout méthanol (volume = volume d'eau de départ) puis chauffage pour C ₁₄ et reflux pour C ₁₈						
État de l'amine à 25°C	Liquide				Solide		
Récupération	Sel soluble dans le milieu : évaporation des solvants			Sel insoluble à froid : <i>filtration du milieu</i>			

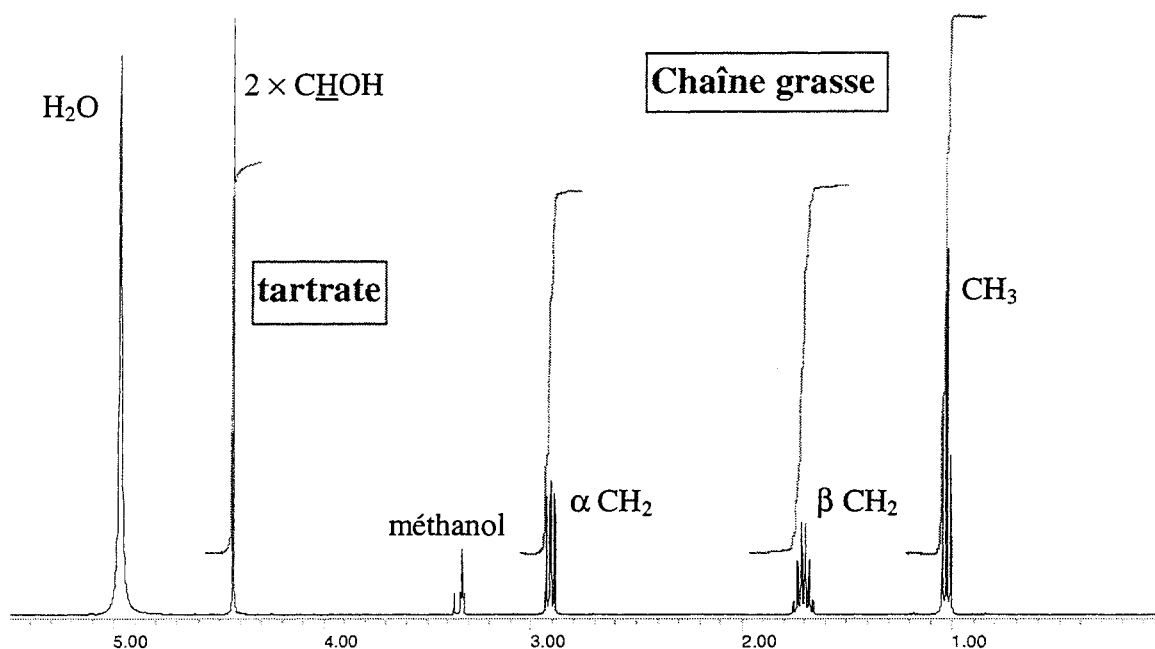
Tableau VI-2 : Tableau récapitulatif des conditions d'obtention des tartrates d'ammonium

VI.1.4.2.2 Caractérisation et propriétés du produit 5

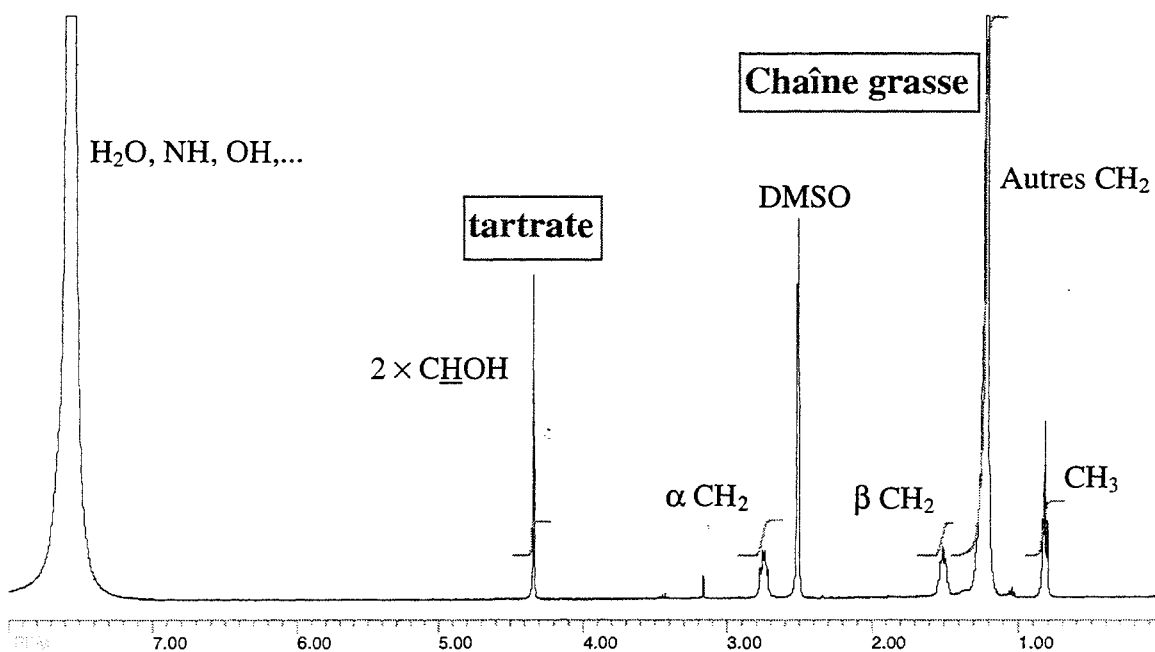
Tous les produit **5** ont été caractérisés par RMN ¹H et par infrarouge et certains d'entre eux l'ont été par RMN ¹³C. Le solvant utilisé pour la RMN est le méthanol deutérié pour les produits **5** avec une chaîne grasse de taille inférieure ou égale à C₁₂ et pour ceux en C₁₄ et C₁₈, nous avons utilisé le DMSO deutérié + TFA. Les pics des solvants (impuretés protonées) servent de référence.

Le Spectre VI-2 correspond au spectre RMN ¹H de **5**³ tandis que le Spectre VI-3 correspond à celui de **5**¹⁸. Ces spectres sont caractérisés par la présence d'un seul pic correspondant au deux CHOH de l'acide tartrique et par les pics de la chaîne grasse. La description des spectres suit ; de champ fort à champ faible, on observe :

- ⊙ un massif correspondant au CH₃ terminal de la chaîne grasse,
- ⊙ un massif correspondant à tous les CH₂ autres que ceux en α et en β de l'amine (ce massif est inexistant pour le tartrate d'ammonium en C₃),
- ⊙ un massif correspondant au β-CH₂,
- ⊙ un massif correspondant à l'α-CH₂.



Spectre VI-2 : Spectre RMN ^1H de 5^3 dans le méthanol, d_4

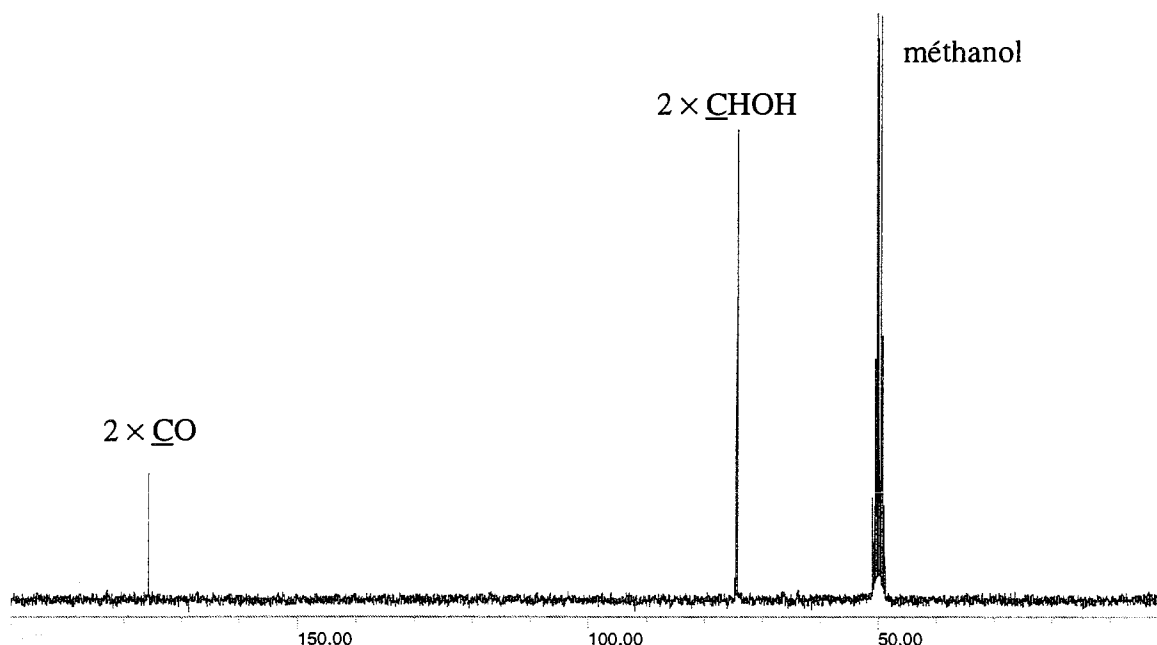


Spectre VI-3 : Spectre RMN ^1H de 5^{18} dans le $\text{DMSO}-d_6 + \text{TFA}$

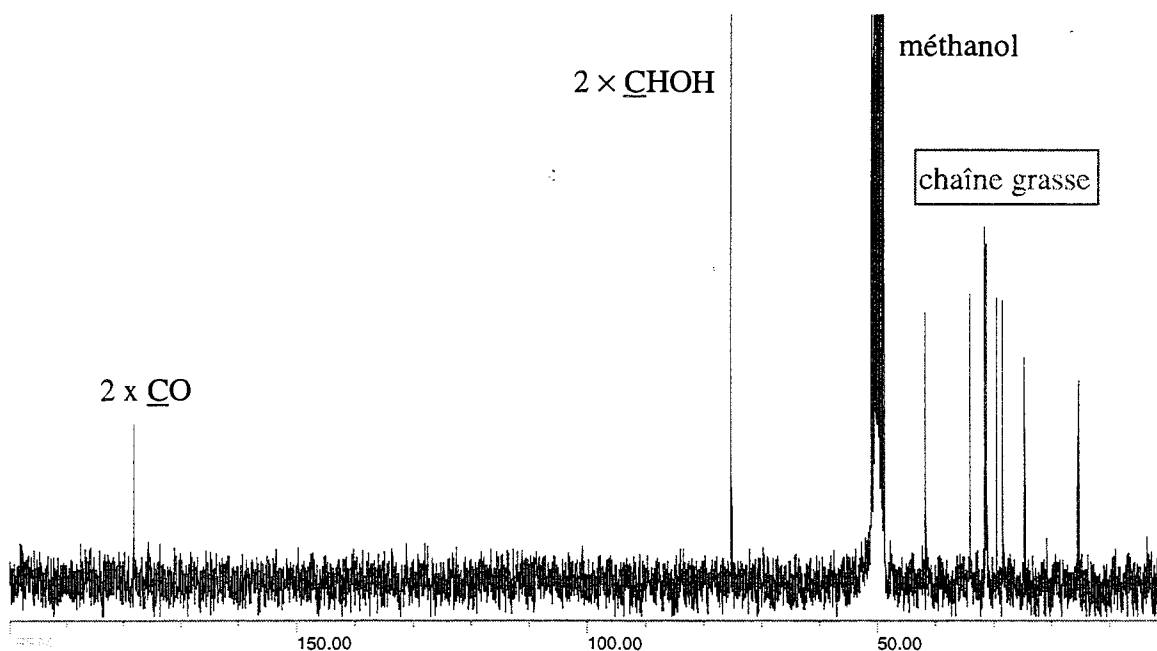
Les deux massifs $\beta\text{-CH}_2$ et $\alpha\text{-CH}_2$ sont caractéristiques d'un tartrate d'ammonium car ils sont déplacés à champ plus faible que pour ceux correspondant à l'amine seule dans le même solvant. Les intégrales des pics indique que pour une molécule d'acide tartrique, nous

avons bien une seule chaîne grasse : le sel obtenu est un mono-sel.. **Ainsi les produits 5 sont bien des tartrates d'ammonium, purs de surcroît.**

Le Spectre VI-4 correspond à la RMN ^{13}C de l'acide tartrique seul dans le méthanol deutérié et le Spectre VI-5 est celui de 5^{10} . Les déplacements chimiques de certains pics sont indiqués dans le Tableau VI-3.



Spectre VI-4 : Spectre RMN ^{13}C de l'acide tartrique dans le méthanol, d_4



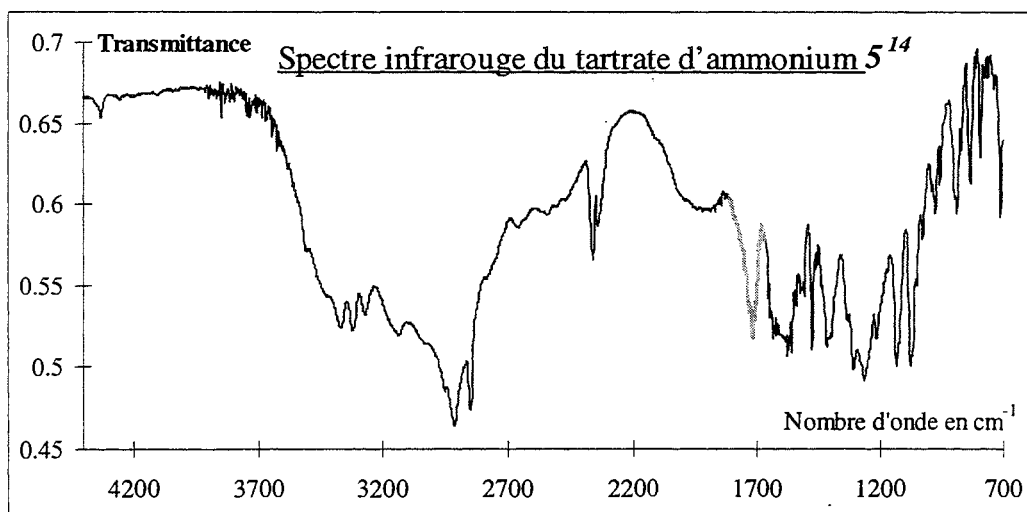
Spectre VI-5 : Spectre RMN ^{13}C de 5^{10} dans le méthanol, d_4

	Acide tartrique	Tartrate d'ammonium en C ₁₀	Différence
Partie carboxylique	175,57 ppm	177,96 ppm	2,39 ppm
CHOH	74,23 ppm	75,04 ppm	0,81 ppm
Méthanol deutérié moyen (référence)	49,80 ppm		

Tableau VI-3 : Déplacements chimiques en ppm des carbones-13 de l'acide tartrique et de 5¹⁰ par rapport au méthanol

On remarque dans le Tableau VI-3 que les pics correspondant à l'acide tartrique se distinguent de ceux du produit 5. Cependant, on n'observe dans le spectre du tartrate d'ammonium 5¹⁰ qu'un seul pic pour les deux motifs carboxyliques d'une part et un seul pour les deux carbones portant les fonctions alcool d'autre part. Ces pics sont déplacés vers les champs faibles respectivement de 2,39 ppm et 0,81 ppm par rapport à l'acide tartrique seul. Ces déplacements sont dus à la présence de l'amine à proximité des carbones considérés : l'un des acides carboxyliques a perdu son proton au profit de l'amine, ainsi on a un carboxylate associé à un ammonium qui s'échange d'un acide carboxylique à l'autre. Ceci explique l'observation d'un seul pic moyen pour chacune des deux paires de carbone, le pic de l'acide carboxylique, de part sa plus grande proximité, étant plus touché que celui des carbones portant une fonction alcool.

Ces observations sont confirmées par l'étude des spectres infrarouge (cf. Spectre VI-6 pour le tartrate d'ammonium 5¹⁴).



Spectre VI-6 : Spectre infrarouge du tartrate d'ammonium 5¹⁴

Sur ce spectre, les deux groupes carbonyle de la partie acide tartrique correspondent à un pic à 1715 cm^{-1} , celui-ci s'est déplacé vers les plus faibles nombres d'onde par rapport à l'acide tartrique seul, comme cela se produit pour un carboxylate avec un contre-ion de type alcalin. Bien que le tartrate d'ammonium **5** possède deux groupes carbonyle, le pic semble unique, tout comme en RMN.

Nous avons regroupé les points de fusion de certains des tartrates d'ammonium **5** dans le Tableau VI-4.

Tartrate d'ammonium 5	C ₃	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₄	C ₁₈
Point de fusion en °C	~150	90	100	122	117	113

Tableau VI-4 : Points de fusion des différents tartrates d'ammonium **5**

De par la petite taille de sa chaîne carbonée, le tartrate d'ammonium **5**³ forme vraisemblablement des cristaux, ce qui explique que son point de fusion soit le plus élevé. Par opposition, les molécules à longue chaîne carbonée ont plus de difficulté à cristalliser et sont plutôt amorphes, ce qui explique que leur point de fusion soit plus faible et assez constant quelle que soit la longueur de la chaîne.

Ces analyses montrent que le produit **5** est le tartrate d'ammonium recherché (cf. Figure VI-7), en particulier par le fait que le massif correspondant au carbone en α de l'amine est caractéristique. Des microanalyses (cf. annexes) confirment également la structure du produit **5**.

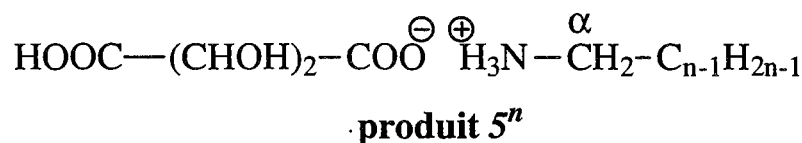


Figure VI-7 : Représentation du produit 5ⁿ

En conclusion, la résonance magnétique nucléaire montre que la réaction du Schéma VI-7 est totale, et que les produits **5** sont purs et correspondent au tartrate d'ammonium recherché, nous allons pouvoir passer à la deuxième étape de la synthèse : l'AMIDATION

VI.1.4.3 Amidation des tartrates d'ammonium 5

VI.1.4.3.1 Conditions de réaction

Après avoir caractérisé les différents tartrates d'ammonium **5**, obtenus purs, nous avons réalisé la deuxième étape de la synthèse : l'amidation (cf. Schéma VI-8).

Nous avons placé les tartrates d'ammonium **5** dans du toluène. Le mélange a été porté à reflux azéotropique. Ceci permet de déplacer la réaction d'amidation dans le sens de la formation de l'amide par élimination de l'eau au fur et à mesure de son apparition. Le temps de réaction est compris entre 6 et 60 heures selon la longueur de la chaîne grasse (cf. Tableau VI-5, page 243).

Dans chacune des réactions, le tartrate d'ammonium **5** et le produit final **6** ne sont pas solubles à froid dans le toluène, mais le sont à chaud.

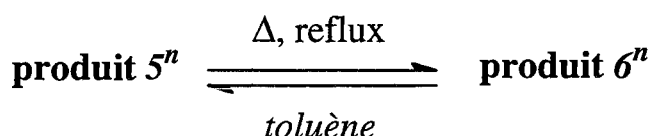


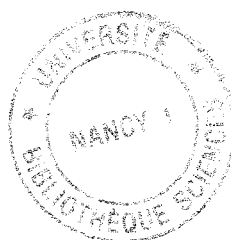
Schéma VI-8 : Réaction d'amidation du tartrate d'ammonium 5

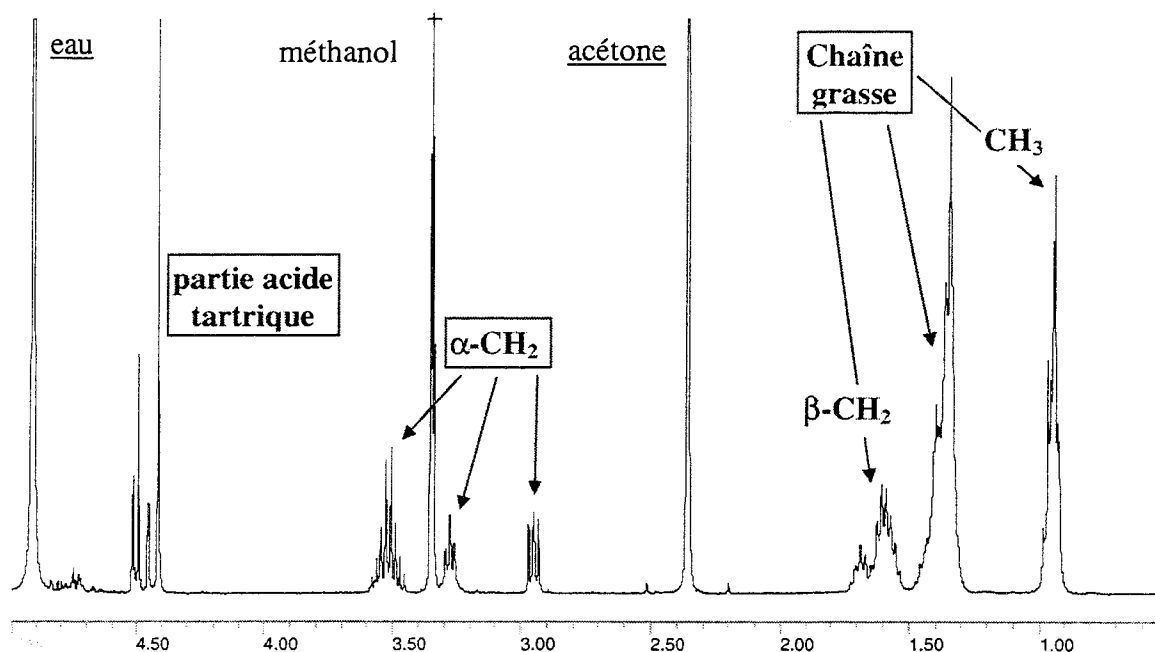
VI.1.4.3.2 Caractérisation et purification des produits 6

VI.1.4.3.2.1 Mélange de produits

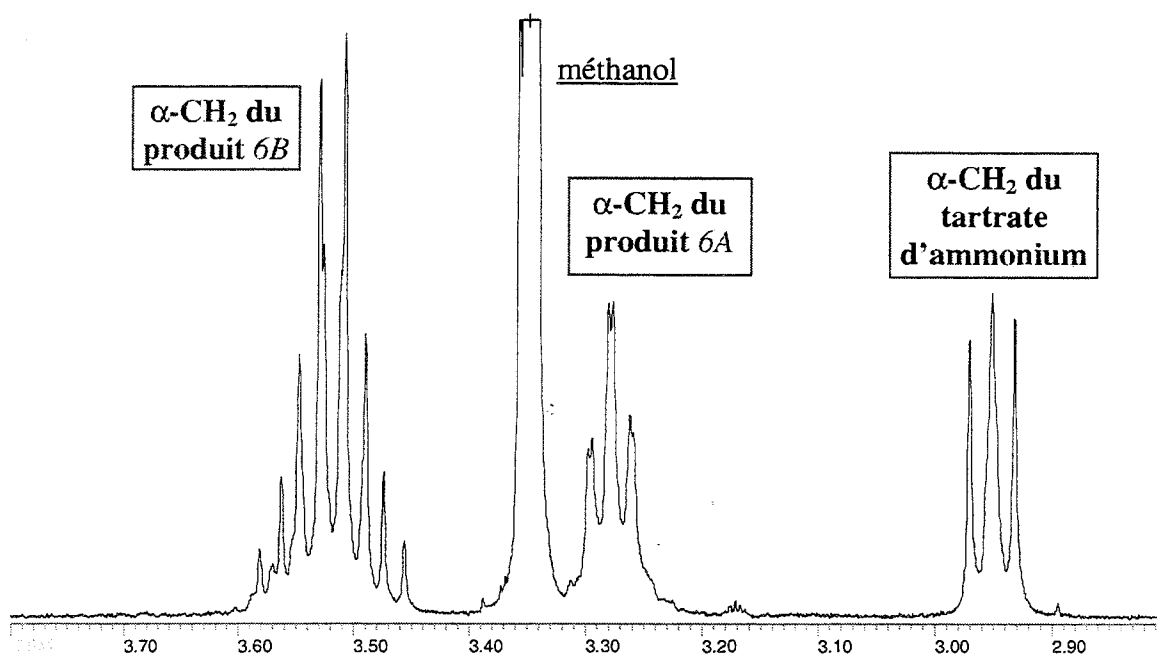
Les différents produits **6** obtenus ont été caractérisés par RMN ^1H , RMN ^{13}C et infrarouge. Les solvants utilisés pour les spectres de RMN sont l'eau lourde (D_2O) pour les produits obtenus à partir du tartrate d'ammonium **5**³, le chloroforme deutérié (CDCl_3) pour **5**¹⁸ et pour les autres, nous avons indistinctement utilisé le méthanol deutérié, le chloroforme deutérié ou l'acétone deutériée. Dans chaque cas, le ou les pics correspondant au solvant donnent la référence.

Le Spectre VI-7, le Spectre VI-8 et le Spectre VI-9 sont les spectres RMN ^1H du produit **6**⁶ ; le reflux dans le toluène a duré 10 heures.

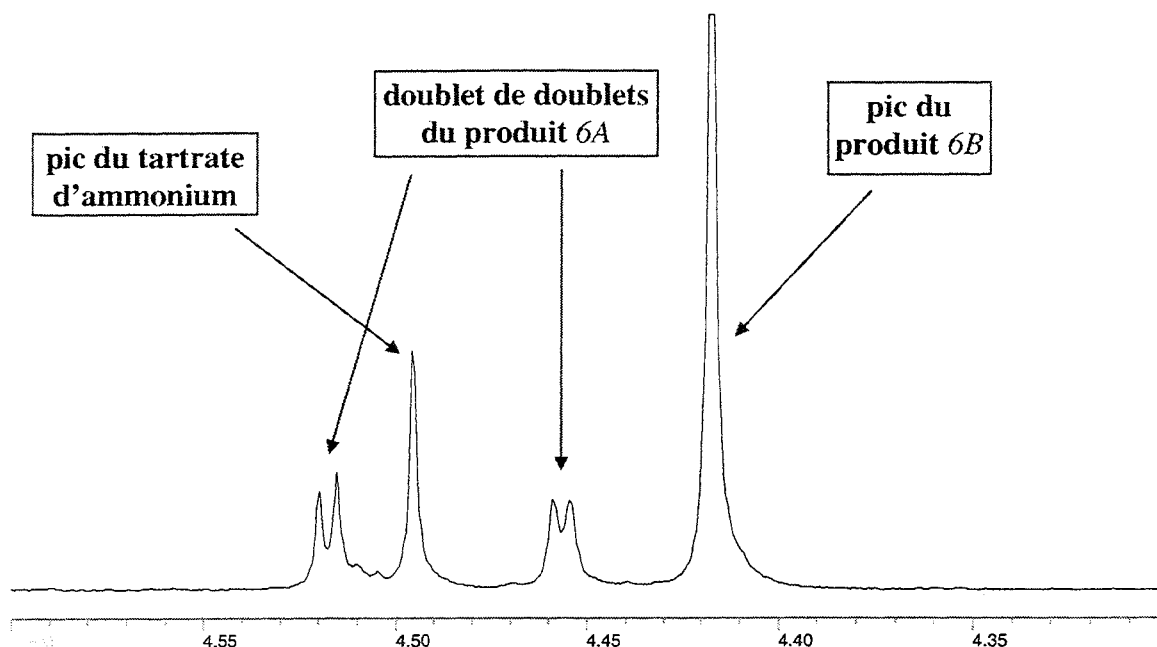




Spectre VI-7 : Spectre RMN ¹H du produit 6 en solution dans le méthanol, d₄



Spectre VI-8 : Agrandissement de la partie α-CH₂ du Spectre VI-7



Spectre VI-9 : Agrandissement de la partie acide tartrique du Spectre VI-7

Quelle que soit la longueur de la chaîne grasse utilisée, nous avons obtenu des spectres assez semblables au Spectre VI-7 : **6** est composé de plusieurs produits : du tartrate d'ammonium **5** qui n'a pas totalement réagi, et deux produits que nous appelons produit **6A** et produit **6B**. Nous avons tenté de séparer ces trois produits et ensuite de les caractériser. Les attributions sont expliquées plus loin dans ce rapport.

Dans un second temps, nous avons tenté de faire réagir totalement le tartrate d'ammonium **5** en allongeant les temps de réaction. Le Tableau VI-5 indique les pourcentages de chacun des produits en fonction du temps de réaction pour le tartrate d'ammonium **5**³.

Durée de réaction (dans le toluène)	Pourcentages des produits mesurés par les intégrales en RMN ¹ H		
	5 ³	6A ³	6B ³
6 heures	50 %	23 %	27 %
14 heures	10 %	13 %	77 %
24 heures	< 1 %	< 1 %	99 %
48 heures et plus	0 %	0 %	100 %

Tableau VI-5 : Pourcentages de formation des produits **6A³ et **6B**³, et de disparition du tartrate d'ammonium **5**³ en fonction du temps de réaction (reflux dans le toluène) ; pourcentages mesurés sur la partie α -CH₂ du spectre RMN ¹H**

L'évolution des pourcentages de chacun des produits dans le Tableau VI-5 laisse présager qu'il existe une relation entre les deux produits **6A** et **6B**. En effet, pour un temps de réaction de 6 heures, on obtient le même pourcentage de chacun de ces produits. Par contre, pour des temps de réaction plus longs, le produit **6A** disparaît au profit du produit **6B** : ce second produit dérive donc du premier, par réaction interne ou par réaction avec une tierce molécule.

En général, pour l'amidation du tartrate d'ammonium **5**³, celui-ci a réagi pendant au moins 48 heures pour n'obtenir que du produit **6B**³.

On peut comparer aussi la formation des deux produits **6A** et **6B** en fonction de la longueur de la chaîne grasse pour un même temps de réaction de 14 heures (cf. Tableau VI-6).

Longueur de la chaîne grasse	Pourcentages des produits mesurés par les intégrales en RMN ¹ H		
	5	6A	6B
C ₃	10 %	13 %	77 %
C ₆	23 %	25 %	52 %
C ₁₂	64 %	30 %	6 %

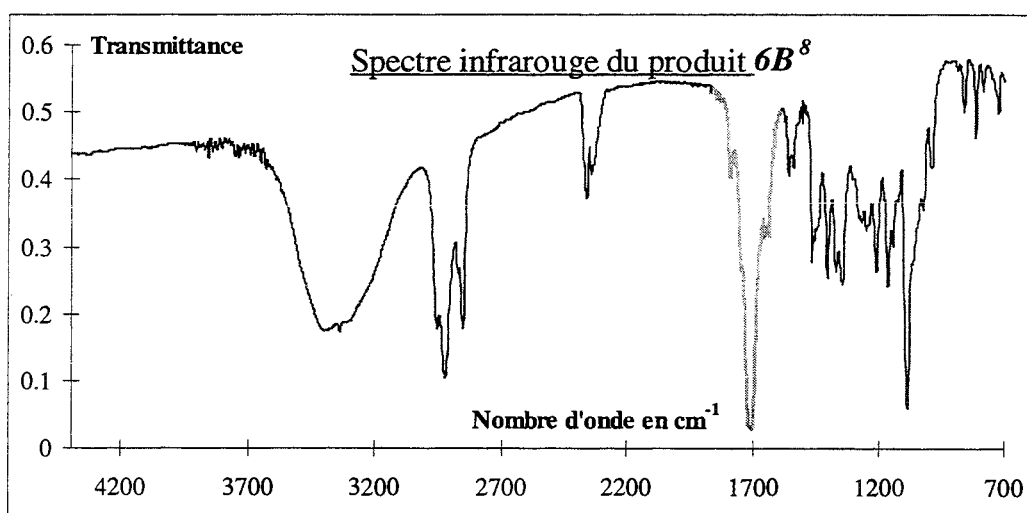
Tableau VI-6 : Pourcentages de formation des produits **6A et **6B**, et de disparition du tartrate d'ammonium **5** en fonction de la longueur de la chaîne grasse pour un temps de réaction de 14 heures (reflux dans le toluène) ; pourcentages mesurés sur la partie α -CH₂ du spectre RMN ¹H**

On constate donc que pour des conditions de manipulations identiques, la disparition du tartrate d'ammonium **5** se fait d'autant plus facilement que la chaîne grasse est courte, et l'apparition de **6B** se fait plus facilement avec la réduction de la longueur de la chaîne grasse.

VI.1.4.3.2.2 Caractérisation du produit 6B

Comme indiqué dans le Tableau VI-5, si on laisse le tartrate d'ammonium **5**³ réagir suffisamment longtemps, on peut obtenir le produit **6B**³ seul. De plus, si on laisse le toluène refroidir lentement après l'arrêt du chauffage de la réaction, le produit **6B** cristallise : il est donc pur et peut être caractérisé aisément.

Les spectres infrarouge des produits **6B** purs pour différentes longueurs de chaînes montrent un pic à une fréquence de 1700 cm⁻¹, soit avec un nombre d'onde plus faible que l'acide carboxylique. Le produit **6B** semble donc être un amide (cf. Spectre VI-10, pour le produit **6B**⁸). Toutefois, aucun pic correspondant à un acide carboxylique n'apparaît à 1730 cm⁻¹.



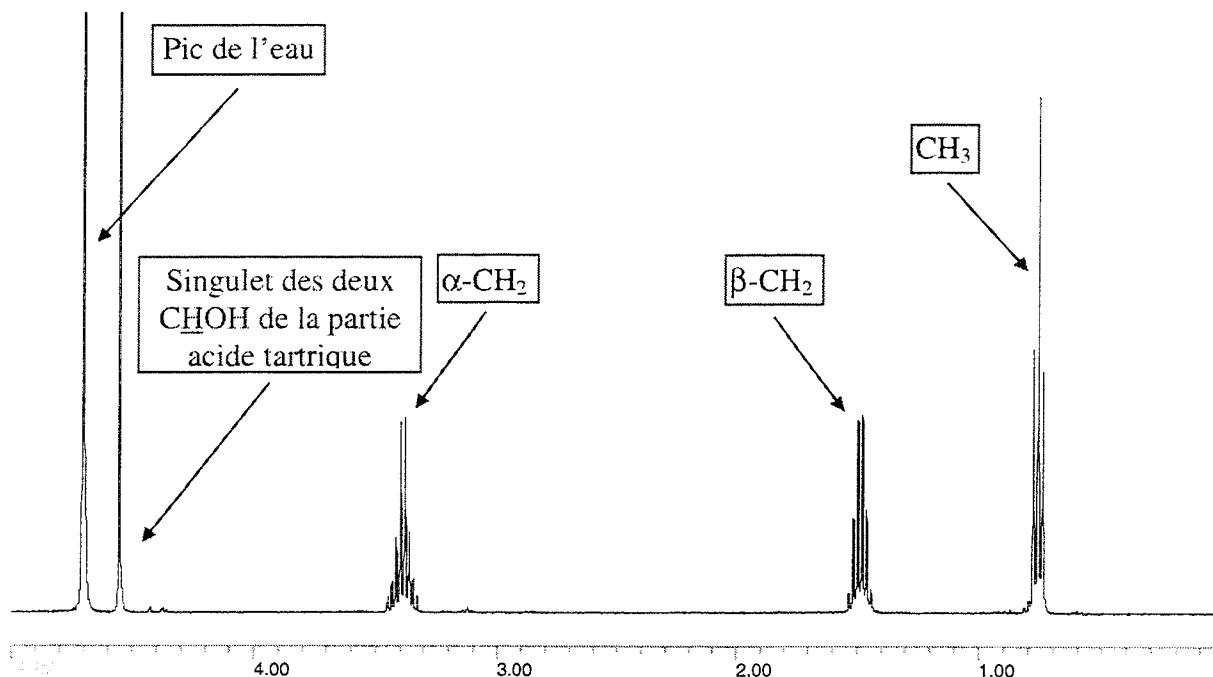
Spectre VI-10 : Spectre infrarouge de 6B⁸

Les points de fusion de plusieurs produits **6B** sont indiqués dans le Tableau VI-7.

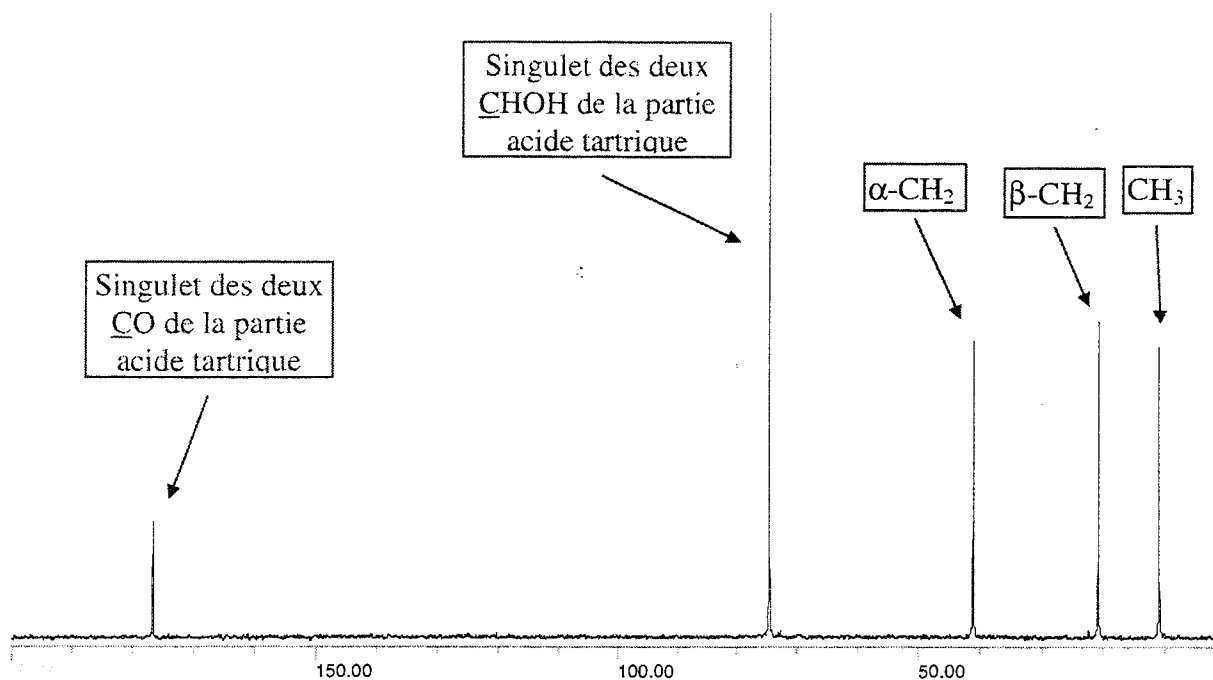
Longueur de la chaîne grasse	C ₃	C ₆	C ₈
Point de fusion en °C	125	121	115

Tableau VI-7 : Points de fusion de produits 2 obtenus à partir de tartrate d'ammonium à différentes longueurs de chaîne grasse

Le Spectre VI-11 et le Spectre VI-12 sont des spectres RMN ^{13}C et RMN ^1H du produit $6B^3$.



Spectre VI-11 : Spectre RMN ^1H du produit $6B^3$ en solution dans D_2O



Spectre VI-12 : Spectre RMN ^{13}C du produit $6B^3$ en solution dans D_2O

Bien que la spectroscopie infrarouge semble montrer l'apparition d'un groupement amide, le spectre RMN ^{13}C (Spectre VI-12) ne montre qu'un seul singulet pour les des deux acides carboxyliques d'une part et un autre pour les deux carbones portant les fonctions alcool d'autre part : les deux acides carboxyliques (ou éventuellement carboxylates ou carbonyles d'une fonction amide) sont équivalents, de même que les deux carbones portant les fonctions alcool. Dans le cas de la formation d'un monoamide, nous nous attendions à observer deux pics au niveau de chacun des groupes de carbones CO et CHOH, puisqu'une telle molécule est dissymétrique !

En conclusion, nous savons avoir obtenu un amide, celui-ci étant symétrique par rapport à l'acide tartrique. Deux possibilités s'offrent à nous :

❶ **6B** est un diamide, c'est-à-dire que chaque acide tartrique porte deux amides à chaque extrémité. Les bilans "matière" sont difficiles à mettre en place du fait de divers facteurs (produits difficile à sécher, pertes dans les solvants de réaction...) et ne peuvent permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Confrontons-la avec le spectre RMN ^1H (Spectre VI-11).

Le pic CHOH est également un singulet dans le spectre RMN ^1H , ce qui confirme que ces deux protons sont bien équivalents. Traçons les intégrales correspondant à chaque pics : le Tableau VI-8 présente les valeurs des intégrales de chacun des pics du Spectre VI-11, le pic du CH_3 étant normé à 3 (unité arbitraire).

Proton concerné	CHOH	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	CH_3
Intégrale	1,8	2,0	2,0	3,0

Tableau VI-8 : Valeurs des intégrales en RMN ^1H ; le pic de CH_3 est normé à 3,0 (unité arbitraire)

On constate immédiatement que le rapport nombre d'acide tartrique / nombre d'amine grasse dans la molécule est proche de 1. L'intégrale de la partie CHOH est un peu inférieure à 2, la valeur attendue pour un monoamide, car, ce pic étant situé près du pic de l'eau, son intégrale est plus difficile à mesurer.

Les intégrales contredisent donc l'hypothèse de la formation d'un diamide.

② le pic correspondant à l' α -CH₂ (Spectre VI-8 et Spectre VI-11) a une structure assez inattendue pour deux protons géminés voisins d'un autre CH₂. L'explication de cette structure est que les deux protons de l' α -CH₂ sont inéquivalents, et par la simulation d'un cas ABX₂, on peut obtenir toutes les raies qui figurent sur le Spectre VI-8 (l'inéquivalence est due à la présence de carbones asymétriques dans la molécule).

À partir de ces constatations, nous avons conclu que le produit **6B** était constitué d'un cycle de type succinimide représenté dans la Figure VI-8.

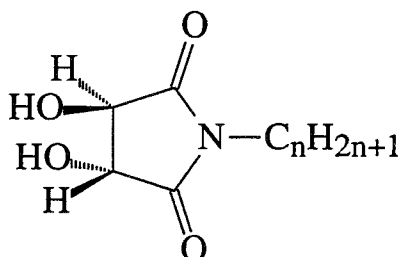


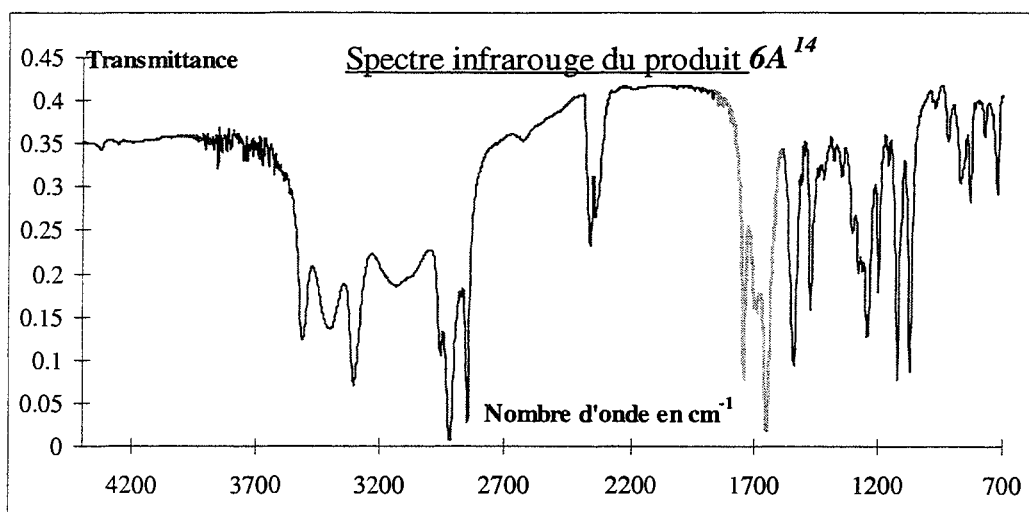
Figure VI-8 : Structure du produit **6Bⁿ**

La structure du produit **6B**, que nous nommerons tartrimide est compatible avec les spectres RMN observés. De plus le pic observé en infrarouge à 1700 cm⁻¹ correspond donc à un imide et non à un amide. La structure du tartrimide explique aussi que l'on n'ait qu'un seul pic infrarouge pour les carbonyles.

VI.1.4.3.2.3 Caractérisation du produit 6A

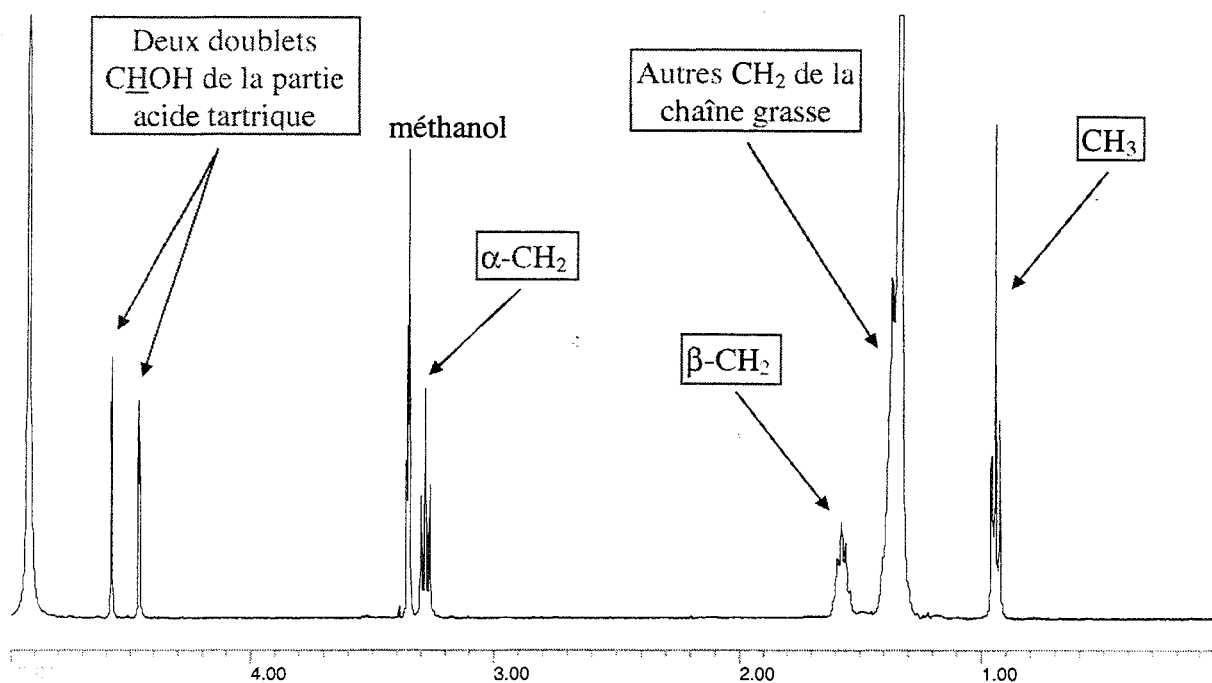
À la suite d'essais de solubilisation, nous avons constaté que les tartrimides **6Bⁿ** avec $n \geq 10$ sont solubles dans l'éther alors que le produit **6A** correspondant n'y est pas. La séparation des deux produits **6A** et **6B** est alors très simple : nous avons lavé le produit **6** à l'éther pour en extraire le tartrimide **6B**. Le produit **6A** ainsi traité est pur, l'éther extrayant toutes sortes d'impuretés en plus du tartrimide **6B**.

Le spectre infrarouge des produits **6A** présente deux bandes d'absorption au niveau de la partie carbonyle, l'un à 1739 cm⁻¹ et l'autre à 1650 cm⁻¹ (cf. Spectre VI-13). La bande d'absorption à 1739 cm⁻¹ correspond à un acide carboxylique et l'autre bande correspond certainement à un amide.

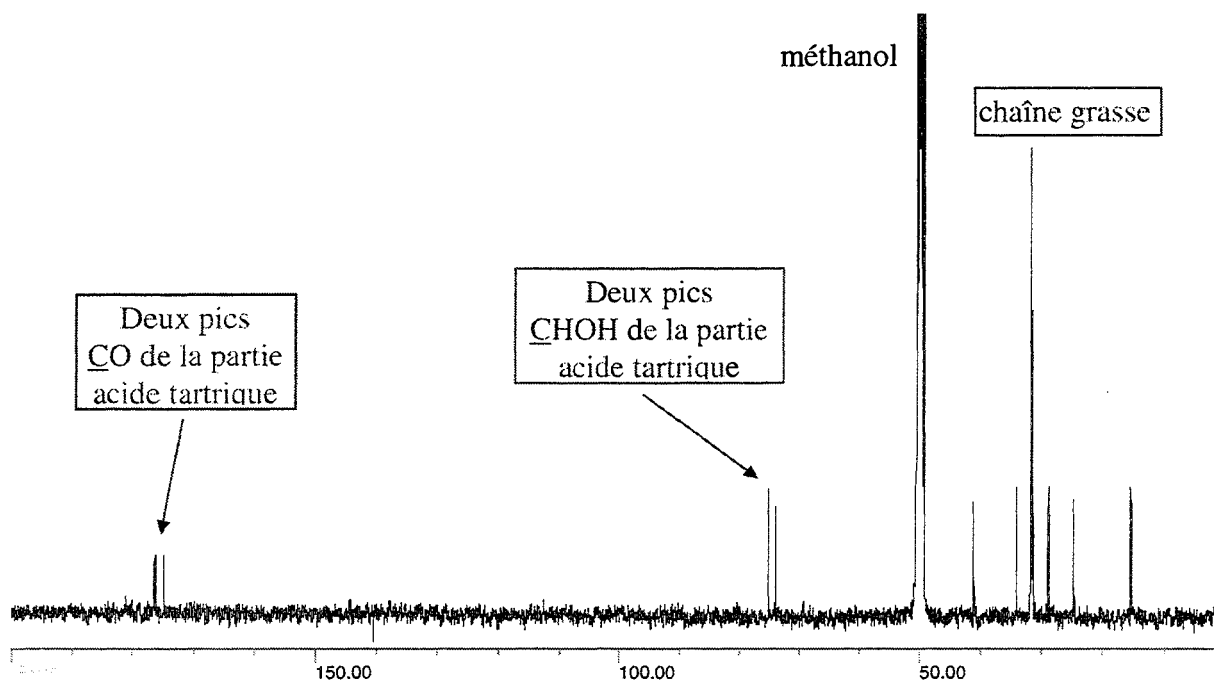


Spectre VI-13 : Spectre infrarouge du produit $6A^{14}$

Le Spectre VI-14 et le Spectre VI-15 sont respectivement les spectres RMN 1H et RMN ^{13}C du produit $6A^{14}$. Ces spectres confirment les conclusions obtenues à partir des spectres de résonance magnétique nucléaire.



Spectre VI-14 : Spectre RMN 1H du produit $6A^{14}$ en solution dans le méthanol, d_4



Spectre VI-15 : Spectre RMN ^{13}C du produit $6A^{14}$ en solution dans le méthanol, d_4

Le Spectre VI-15 de RMN ^{13}C montre que la partie CO est constituée de deux pics, de même que la partie CHOH . Les deux CO et les deux carbones portant une fonction alcool sont donc inéquivalents. De même le spectre RMN ^1H présente les deux carbones hydroxylés sous la forme de deux doublets.

De plus, dans le spectre RMN ^1H , le pic $\alpha\text{-CH}_2$ a une structure de triplet. Les deux protons géminés sont ici équivalents et sont couplés avec les protons du $\beta\text{-CH}_2$ pour donner un triplet. Par ailleurs, si le spectre est enregistré rapidement dans un solvant protique deutérié (tel que le méthanol), ce triplet est légèrement dédoublé : si une fonction amide s'est formée près de l' $\alpha\text{-CH}_2$, les protons de ce groupe seront couplés au proton amidique, d'où un petit dédoublement (cf. Spectre VI-8). Par ailleurs, si le spectre est enregistré un certain temps après la préparation du tube RMN, le proton amidique s'échange (lentement) avec le deutérium du solvant, et le couplage disparaît ; on n'observe plus de léger dédoublement (cf. Spectre VI-14). Ce qui permet de dire que nous avons bien la formation de la liaison amide attendue.

En conclusion, le produit **6A** est bien l'amide que nous cherchions à obtenir. Les spectres RMN et infrarouge sont en accord avec la structure de ce produit. Le produit **6A**⁶ sera aussi appelé acide hexylamide-tartrique ou tartramide **6A**⁶ (cf. Figure VI-9).

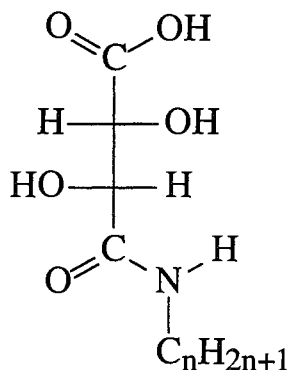


Figure VI-9 : Tartramide **6A**ⁿ ou acide alkylamide-tartrique

VI.1.4.3.2.4 Séparation des produits et purification des tartramides **6A**^{n ≥ 10}

Pour les produits obtenus à partir de tartrate d'ammonium **5** avec des chaînes grasses de 10 carbones et plus, nous avons éliminé le tartramide **6B** en lavant le mélange **6** à l'état solide avec de l'éther, ce qui a permis d'ôter également les impuretés organiques produites lors du chauffage. Cependant, cette méthode de séparation et de purification nécessite d'une part que le tartrate d'ammonium **5** ait totalement réagi puisqu'il n'est pas extrait par l'éther et d'autre part que le tartramide **6B** n'apparaissent en trop grande quantité aux dépens du tartramide **6A**. Il est donc très important de contrôler la durée de la réaction d'amidation pour avoir le maximum de tartramide **6A** (le produit final recherché).

Les premières amidations ont été réalisées dans le toluène, et pour essayer d'augmenter le pourcentage de tartramide **6A** formé, nous avons par la suite tenté d'utiliser l'heptane. Dans ce cas, les résultats sont identiques, sauf que le temps de réaction est supérieur puisque la température d'ébullition de l'heptane est de 101°C.

D'autre part nous avons essayé de chauffer sous vide le tartrate d'ammonium. Le produit obtenu contenait 100% de tartramide **6B** plus de nombreux produits de dégradations.

Notre choix s'est donc porté sur le toluène comme solvant d'amidation et la majorité des produits ont été formés ainsi : il permet un temps de réaction plus court et l'obtention de tartramide **6A** en proportions raisonnables.

VI.1.4.3.2.5 Obtention et purification des tartramides



Les différents tartrimides $6B^{n \leq 8}$ ne sont pas suffisamment solubles dans l'éther pour être séparés facilement du tartramide $6A$. Nous avons donc utilisé une méthode différente pour les séparer.

Le tartramide $6B^3$ est soluble dans l'eau, quel que soit le pH. Et il est possible d'obtenir le tartramide $6AA^3$ en traitant le tartramide $6B^3$ par de la soude aqueuse stœchiométrique : le cycle formant le tartramide $6B^3$ s'hydrolyse comme le montre la Figure VI-10. Ce fait confirme absolument que le tartramide $6B$ n'est en fait que le résultat de la suite de la réaction d'amidation sur le tartramide $6A$. L'amidation interne à la molécule est facilitée par la proximité de sites réagissant ensemble. La possibilité d'ouverture de cycle que nous offre la molécule a été utilisée pour obtenir l'amide que nous recherchons.

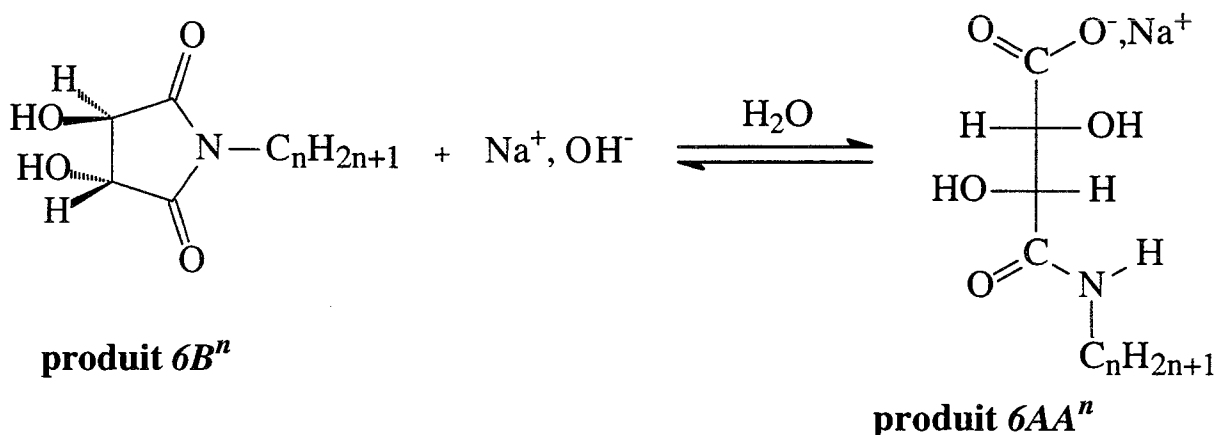
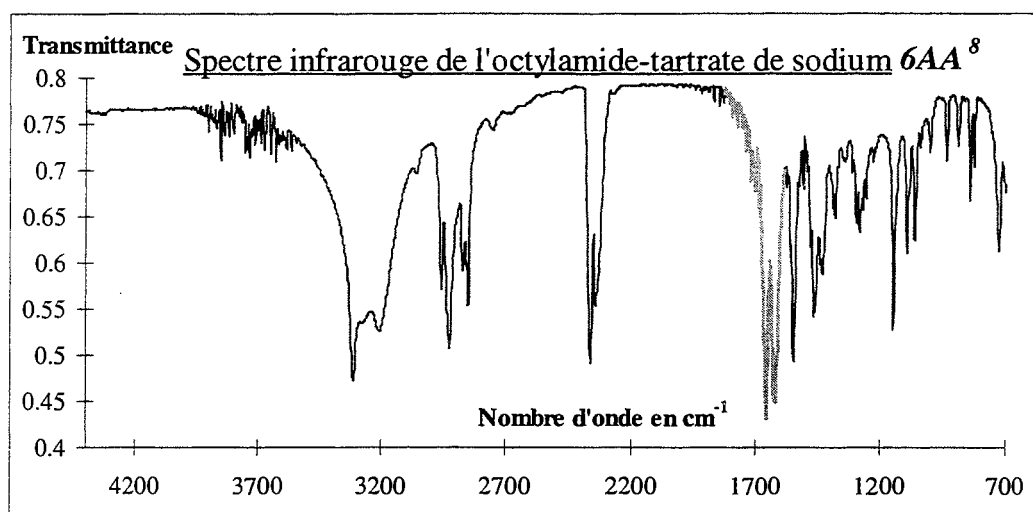


Figure VI-10 : Hydrolyse par la soude stœchiométrique du cycle tartramide $6B$ en alkylamide-tartrate de sodium, c'est-à-dire le sel de tartramide, noté $6AA$ pour le différencier de $6A$, la forme acide du tartramide

Ceci se confirme au regard des spectres infrarouge. On observe deux pics dans la partie carbonyle, tout comme avec un acide alkylamide-tartrique. L'une des bandes est à 1652 cm^{-1} , elle correspond à l'amide et l'autre est à 1616 cm^{-1} , elle correspond sans doute au carboxylate de sodium (cf. Spectre VI-16).



Spectre VI-16 : Spectre infrarouge de l'octylamide-tartrate de sodium $6AA^8$

La méthode d'obtention du tartramide consiste en la solubilisation du tartrimide $6B^3$ dans de l'eau puis en l'ajout de soude stœchiométrique pour former le "tartramide - carboxylate de sodium $6AA^3$ " que nous appellerons plutôt propylamide-tartrate de sodium (cf. Figure VI-11).

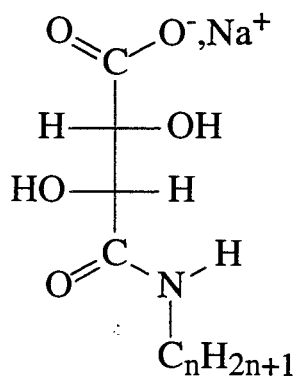


Figure VI-11 : Alkylamide-tartrate de sodium $6AA^n$

Cette méthode s'applique également à la formation de l'hexylamide-tartrate de sodium $6AA^6$ et de l'octylamide-tartrate de sodium $6AA^8$, mais dans ce cas, le tartrimide $6B$ correspondant n'est pas très soluble dans l'eau, quel que soit le pH. Si les réactifs sont mis en présence pendant suffisamment longtemps et sous agitation, la réaction se produit sans problème puisque les produits et réactifs sont en partie solubles. Lorsque tout le tartrimide $6B$ a réagi, le pH de la solution est proche de 7, tout est neutralisé.

Il faut tout de même s'assurer que le pH de la solution est bien aux environs de 7 avant d'évaporer l'eau sous pression réduite, car dans certaines conditions de chauffage ($\sim 60^\circ\text{C}$) et

de pH (≥ 10), le tartramide **6AA** se dégrade et on récupère l'acide tartrique et l'amine de départ. En général, donc, l'alkylamide-tartrate de sodium **6AA** final contient un faible pourcentage de NaCl, puisque nous neutralisons l'excès de soude par de l'acide chlorhydrique.

Pour la formation de ces tartramides à chaîne courte (de moins de dix carbones), le contrôle de la durée de la réaction est moins important puisque le tartrimide **6B** est décyclisé pour obtenir l'alkylamide-tartrate de sodium **6AA**. Le point important est que la réaction doit être arrêtée uniquement après que tout le tartrate d'ammonium **5** a été consommé puisqu'on ne sait pas facilement le séparer des autres produits. En général, nous avons laissé la réaction évoluer jusqu'à la formation totale du tartrimide **6B**, que nous avons ensuite directement transformé en alkylamide-tartrate de sodium **6AA**.

VI.1.4.3.2.6 Obtention des produits, rendements

Le Tableau VI-9 récapitule les différents modes d'amidation et de purification des alkylamide-tartrates de sodium **6AA** et acides alkylamide-tartriques **6A** synthétisés, ainsi que les rendements de formation.

	C ₃	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₈
Rendement de formation du tartrate d'ammonium 5	~ 100 %						
Méthode d'amidation	reflux dans le toluène						
Obtention des tartramides	addition de soude stœchiométrique au tartrimide 6B pour l'hydrolyser			lavage du mélange tartramide 6A -tartrimide 6B par l'éther pour extraire le tartrimide 6B			
Forme du tartramide	alkylamide-tartrate de sodium 6AA			acide alkylamide-tartrique 6A			
Rendement total	90 %	85 %	75 %	30 %	35 %	50 %	45 %

Tableau VI-9 : Tableau récapitulatif de la synthèse des tartramides

Pour chacune des amines utilisées pour former le tartrate d'ammonium **5** correspondant, nous avons obtenu des rendements proches de 100 %. Puis, à partir de l'étape de reflux dans le toluène, les rendements ont varié en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Plus la chaîne grasse est longue plus le rendement est faible : nous sommes obligé d'augmenter le temps de réaction pour que le tartrate d'ammonium **5** disparaisse totalement, ainsi de nombreux produits de dégradation apparaissent. Ceux-ci sont pour la plupart solubles dans le toluène et sont entraînés lorsque l'on filtre le milieu réactionnel.

Pour ce qui est de la purification, le rendement varie d'une méthode à l'autre. D'une part, l'hydrolyse du cycle du tartramide **6B** se fait très bien et nous obtenons un très bon rendement lorsque nous partons du tartramide seul. D'autre part, avec le nettoyage par l'éther, le rendement chute, puisque tout le tartramide **6B** formé est soustrait et n'est pas utilisé. D'ailleurs, dans le cas des produits **6¹⁰** et **6¹²**, la solubilité du tartramide **6B** dans l'éther n'est pas aussi importante qu'avec **6¹⁴** et nous avons donc dû laver les produits plusieurs fois, ce qui explique une faiblesse du rendement de purification.

Les synthèses ne sont pas optimisées du point de vue des rendements et peuvent être améliorées, en effet notre but était d'obtenir facilement des tensioactifs avec une tête polaire complexante proche de celles de l'acide gluconique pour des études potentiométriques et d'extraction.

Pour nous assurer de la pureté de ces produits, nous les avons soumis à l'analyse élémentaire. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau VI-10, Tableau VI-11, Tableau VI-12 et Tableau VI-13. Les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques de chacun des éléments dans la molécule. Ils ont été mesurés dans le laboratoire d'analyse du CNRS^(h).

^h Service Central d'Analyse, Département Analyse Élémentaire, échangeur de Solaize, B.P. 22, 69390 VERNAISON, FRANCE

Tartrate d'ammonium 5	Valeur en %	C	H	N
5⁶	calculé	47,80	8,42	5,57
	expérimental	46,27	8,52	5,35
5⁸	calculé	51,60	9,02	5,01
	expérimental	51,66	9,07	5,07
5¹⁰	calculé	54,70	9,51	4,56
	expérimental	55,29	9,68	4,12

Tableau VI-10 : Pourcentages de chacun des éléments C, H et N dans plusieurs tartrates d'ammonium 5

Tartrimide 6B	Valeur en %	C	H	N
6B¹⁰	calculé	61,97	9,29	5,16
	expérimental	62,40	9,44	5,09

Tableau VI-11 : Pourcentages de chacun des éléments C, H et N dans le tartrimide 6B¹⁰

Acide alkylamide- tartrique 6A	Valeur en %	C	H	N
6A¹⁰	calculé	58,11	9,40	4,84
	expérimental	60,16	9,30	5,28
6A¹⁴	calculé	62,58	10,21	4,05
	expérimental	61,90	10,09	4,03

Tableau VI-12 : Pourcentages de chacun des éléments C, H et N, dans plusieurs acides alkylamide-tartriques 6A

Alkylamide-tartrate de sodium 6AA	Valeur en %	C	H	N	Na	Cl
6AA ³	calculé sans NaCl	39,44	5,67	6,57	10,78	0,00
	calculé avec 3,3 % en mole de NaCl	39,09	5,62	6,51	11,04	0,54
	expérimental	38,95	5,60	6,58	11,10	0,55

Tableau VI-13 : Pourcentages de chacun des éléments C, H, N, Na et Cl dans le propylamide-tartrate de sodium calculés théoriquement sans NaCl et pour un pourcentage de 3,3 % en nombre de moles de NaCl et mesurés par un laboratoire d'analyse

Dans le Tableau VI-13 figurent deux méthodes de calcul théorique des pourcentages massiques des éléments présents. Le premier calcul théorique ne prend en considération que la molécule en elle-même sans tenir compte de la présence éventuelle de NaCl qui apparaît lors de l'ajustement du pH avant l'évaporation de l'eau dans l'étape de purification des tartramides à chaîne grasse courte. La deuxième méthode de calcul tient compte de NaCl. Nous connaissons une valeur approximative de la quantité de HCl ajouté et nous avons déterminé par une méthode de valeur approchée par rapport aux mesures expérimentales que le produit contient environ 3,3 % en moles de NaCl, soit 0,5 % en masse. Nous avons vérifié cette valeur à l'aide du dosage des chlorures par le nitrate d'argent.

VI.1.4.4 Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser les tensioactifs (tartramides) que nous cherchions à obtenir. Nous les avons obtenus avec des rendements assez élevés pour la méthode d'obtention des tartramides à chaîne courte et leur pureté est d'un bon niveau. Pour ce qui est de tartramides à chaîne plus longue, les rendements sont plus faibles, mais la pureté est toujours très bonne.

Il pourrait être intéressant de tester l'application de la méthode de l'ouverture du cycle de tartramide aux molécules à longue chaîne grasse, nous pourrions peut-être atteindre des rendements plus élevés que ceux obtenus jusqu'ici. Le fait que ces molécules sont assez peu solubles dans l'eau diminuerait sûrement la vitesse de la réaction d'hydrolyse, mais l'ajout d'un co-solvant (méthanol par exemple) pourrait faciliter le processus.

VI.1.5 Conclusion générale sur la synthèse de **molécules amphiphiles à base d'acides** **carboxyliques polyhydroxylés**

Notre but était de synthétiser une molécule contenant une chaîne grasse reliée à une tête polaire dont les propriétés de complexation des lanthanides(III) sont proches de l'acide gluconique. Nous nous étions proposés d'utiliser l'acide mucique et l'acide tartrique comme tête polaire et de les relier à une amine grasse par une fonction amide.

La réaction de l'acide mucique sur les amines grasses s'est révélée difficile voire impossible dans les conditions de manipulations utilisées.

Cependant, nous avons synthétisé les tensioactifs à tête polaire "acide tartrique" (tartramides) par une méthode de synthèse originale.

Nous avons obtenu du propylamide-tartrate de sodium, **soluble dans l'eau** que nous avons utilisé pour déterminer les propriétés de complexation de ce type de ligands. En effet une chaîne aliphatique de trois carbones est assez longue pour mimer les longues chaînes grasses (contrairement à un méthyle ou à un éthyle) et suffisamment courte pour que le composé soit soluble dans l'eau quel que soit le pH. Nous avons par ailleurs obtenu de l'hexylamide-tartrate de sodium, de l'octylamide-tartrate de sodium, de l'acide décylamide-tartrique, de l'acide dodécylamide-tartrique, de l'acide tétradécylamide-tartrique et de l'acide octadécylamide-tartrique parmi lesquels certains dont nous avons étudié les propriétés tensioactives et les potentialités d'extraction de cations lanthanides(III).

VI.2 ÉTUDES PHYSICOCHIMIQUES DES MOLÉCULES

AMPHIPHILES SYNTHÉTISÉES

VI.2.1 Introduction

L'extraction de cations en phase organique par des complexants hydrophobes nécessite de connaître certaines propriétés de ces molécules. L'obtention de ces derniers par une méthode de synthèse simple a été décrite ci-dessus. Nous allons dorénavant nous attacher à décrire le caractère tensioactif éventuel de ces molécules dans l'eau en mesurant d'une part la concentration micellaire critique de l'un d'entre eux ; d'autre part nous chercherons à comprendre leur comportement lors de la complexation de cations lanthanide(III). C'est dans ce but que nous avons synthétisé un dérivé à chaîne grasse courte, soluble dans l'eau pour l'étudier par les méthodes classiques telles la potentiométrie, le dichroïsme circulaire, la spectroscopie UV - visible et la résonance magnétique nucléaire. Les propriétés complexantes de ce dernier composé seront caractéristiques de celles de la série des molécules à chaîne plus longue et pourront être comparées à celle de l'acide gluconique.

Les mesures de concentration micellaire critique seront appliquées à l'octylamide-tartrate de sodium que nous appellerons C8T, les molécules à chaîne grasse plus longue étant peu solubles dans l'eau. Le propylamide-tartrate de sodium (C3T) sera mis en présence de praséodyme(III) pour étudier ses propriétés de complexation.

VI.2.2 Mesures de concentration micellaire critique de l'octylamide-tartrate de sodium C8T

VI.2.2.1 Définition de la concentration micellaire critique⁽¹²²⁾

La concentration micellaire critique est une concentration limite caractéristique des molécules tensioactives ; elle correspond à la concentration au-delà de laquelle ces molécules s'organisent en micelles ; nous la mesurerons dans l'eau. Si la concentration micellaire critique n'est pas atteinte les tensioactifs sont dans la solution sous forme de monomères.

La mesure de concentration micellaire critique est faite indirectement en mesurant la tension superficielle de solutions du tensioactif considéré en diverses concentrations. En effet

lorsque les molécules de tensioactif sont sous forme de monomères, la tension superficielle varie proportionnellement à la concentration du tensioactif : les molécules de tensioactif ayant 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 critique 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.

Ainsi, en exprimant la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif, la courbe subit une cassure au niveau de la concentration micellaire critique.

La tension superficielle est notée γ et est exprimée en N.m^{-1} . Elle peut être définie comme une force de surface qui tend à réduire l'aire de cette surface. Elle se mesure par la méthode de la plaque de Wilhelmy (à l'aide d'un tensiomètre Krüss K10T) : une plaque de platine est mise en contact avec la surface de la solution considérée et l'appareil équilibre la force exercée sur la plaque à l'aide d'une balance. Le poids subit par le contrepois est proportionnel à la tension superficielle γ qui est donnée directement par l'appareil.

La tension superficielle de l'eau est $72,0 \text{ mN.m}^{-1}$ à 25°C , selon le Handbook of Chemistry⁽¹²³⁾.

VI.2.2.2 Mesures dans le cas de C8T

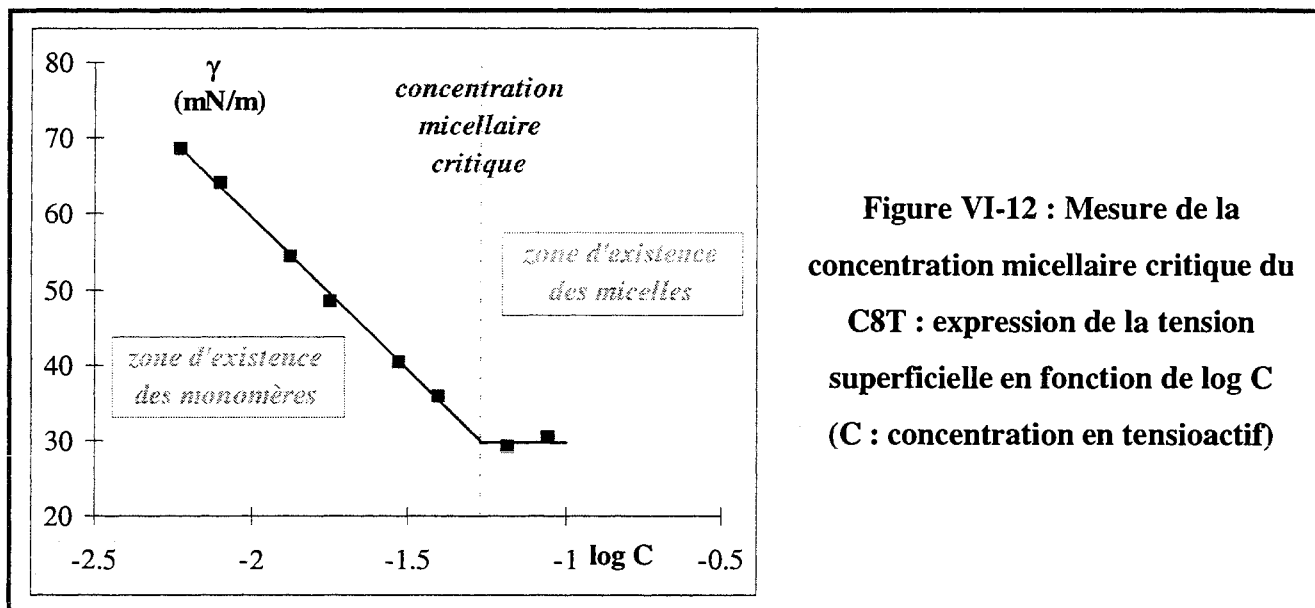
Les tartramides avec une chaîne grasse plus longue que 10 carbones ne sont pas très solubles dans l'eau mais la tension superficielle de leur solution saturée est plus basse que la tension superficielle de l'eau pure : ces molécules ont des propriétés tensioactives mais la concentration micellaire critique n'est pas mesurable, car la limite de solubilité est atteinte avant celle-ci.

Les mesures de tension superficielle ont été effectuées pour l'octylamide-tartrate de sodium (C8T) dans l'eau à 25°C . Le tensioactif est mis en solution à sa concentration maximale ($0,11 \text{ mol.L}^{-1}$) et le pH est fixé à 10 : le composé est totalement ionisé. À partir de cette solution mère, nous avons préparé des solutions à des concentrations diverses et le pH a été réajusté à 10 si nécessaire.

La tension superficielle a été mesurée pour chacune des solutions. Elle est reportée dans la Figure VI-12 en fonction du logarithme de la concentration.

La lecture sur la courbe donne une concentration micellaire critique pour le C8T de $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Cette valeur est comprise entre celles mesurées pour le décanoate de sodium et pour le dodécanoate de sodium⁽¹²⁴⁾, ce qui permet de dire que les deux fonctions hydroxyle et la fonction amide contribuent peu à l'hydrophilie.



On observe donc deux parties dans la courbe, l'une pour les faibles log C qui forme une droite de pente négative et qui correspond à la zone d'existence des monomères de tensioactif ; et l'autre, pour les fortes concentrations forme une droite de pente nulle, elle correspond à la zone d'existence des micelles. L'intersection des deux droites donnent la concentration micellaire critique.

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^(122, 125) (cf. Équation VI-3) permet de calculer la concentration d'excès de surface Γ_2 ; un coefficient 2 est introduit car C8T est un tensioactif ionique qui porte une seule charge^(125a). L'Équation VI-4 permet de connaître la surface par tête polaire.

$$\frac{d\gamma}{d \log C} = -2 \times 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \Gamma_2$$

Équation VI-3 : Formule de Gibbs pour les tensioactifs ioniques à une seule charge ;
 R : constante des gaz parfaits (exprimée en S.I.) ; T : température en K

$$a \text{ (en m}^2\text{)} = \frac{1}{\Gamma_2 \cdot N_A}$$

Équation VI-4 : Calcul de a , la surface par tête polaire ; N_A : nombre d'Avogadro

Ainsi, le calcul donne :

$$\begin{aligned}\Gamma_2 &= 3,48 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2} \\ a &= 4,78 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ soit } 47,8 \text{ \AA}^2\end{aligned}$$

La surface par tête polaire permet de connaître la structure des micelles formées. En effet Degiorgio et coll.⁽¹²⁶⁾ indiquent la définition du paramètre d'empilement p ("packing parameter") décrite par l'Équation VI-5.

$$p = \frac{v}{a \cdot l_c}$$

Équation VI-5 : Définition du paramètre d'empilement p

où v est le volume de la chaîne aliphatique (considérée fluide et incompressible)
dans la micelle $v \approx (27,4 + 26,9n)$ exprimé en $\text{\AA}^3$,

l_c est un paramètre semi-empirique qui définit la longueur critique de la chaîne aliphatique, c'est-à-dire la limite en deçà de laquelle la chaîne n'est plus considérée comme fluide
 $l_c \approx l_{max} \approx (1,5 + 1,265n)$ exprimé en $\text{\AA}$,

l_{max} est la longueur maximale de la chaîne,

a est la surface par tête polaire calculée ci-dessus,

n est le nombre de carbone dans la chaîne carbonée.

- | | | |
|-----------------|-------------------|---|
| $p < 1/3$ | $\Leftrightarrow$ | les molécules forment des micelles sphériques |
| $1/3 < p < 1/2$ | $\Leftrightarrow$ | les molécules forment des micelles non sphériques |
| $1/2 < p < 1$ | $\Leftrightarrow$ | les molécules s'organisent en bicouches |

Dans notre cas, $n = 8$, donc :

$$v = 242,6 \text{ \AA}^3$$

$$l_{\max} = 11,6 \text{ \AA}$$

$$p = 0,44$$

Cette valeur signifie que le C8T forme des micelles non sphériques en solution ; celles-ci peuvent être des sphères déformées ou cylindriques...

VI.2.2.3 Conclusion

Les molécules d'octylamide-tartrate (C8T) ont des propriétés tensioactives : la variation des mesures de tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration a permis de mesurer la concentration micellaire critique de ses solutions aqueuses. Celle-ci est de $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le C8T, alors que la limite de solubilité est de $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$. La zone d'existence des micelles est donc comprise entre ces deux valeurs car au-delà, C8T précipite et en deçà, il est sous forme de monomères dans la solution.

La pente de la courbe dans la zone d'existence des monomères permet de calculer la surface par tête polaire qui est de $47,8 \text{ \AA}^2$. À partir de cette valeur, on peut également calculer la forme des micelles : dans notre cas les micelles seraient de forme non sphérique.

Avant d'entamer une étude d'extraction des lanthanides(III) à l'aide des tartramides, nous avons effectué une étude potentiométrique pour déterminer leur propriétés de complexation. Pour ce faire, nous avons synthétisé le propylamide-tartrate de sodium qui, étant soluble dans l'eau et possédant une chaîne aliphatique assez longue pour être proche des mêmes molécules ayant des propriétés tensioactives, peut être un bon modèle de la complexation des tartramides.



VI.2.3 Étude de la complexation du praséodyme(III) par le propylamide-tartrate de sodium (C3T)

VI.2.3.1 Étude potentiométrique

VI.2.3.1.1 Étude du C3T seul

Le C3T (cf. Figure VI-13) possède une seule fonction acide, il est donc symbolisé par LH. Lors de la préparation des solutions, il faut tenir compte de 0,5 % en masse de NaCl dans la poudre de C3T, en effet la synthèse nécessite une neutralisation par HCl. Le pourcentage en masse a été calculé d'une part par microanalyse (cf. Obtention des produits, rendements, p.254 et suivantes) et d'autre part par un dosage conductimétrique à l'argent.

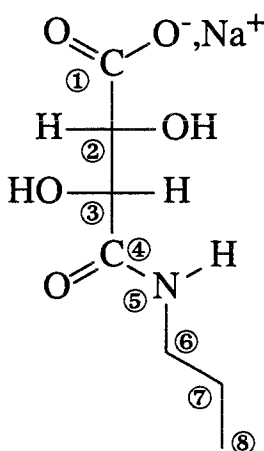


Figure VI-13 : C3T dessiné dans la représentation de Fischer (noté L')

Dans les solutions, le C3T est conservé en milieu basique, et lors des dosages, la solution est acidifiée par HClO₄. Dans tous les cas, les dosages sont effectués à une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ (NaClO₄) et à 25°C.

Plusieurs dosages de C3T ont été effectués (cf. Figure VI-14) et le programme PSEQUAD a permis de déterminer la constante d'acidité indiquée dans l'Équation VI-6.

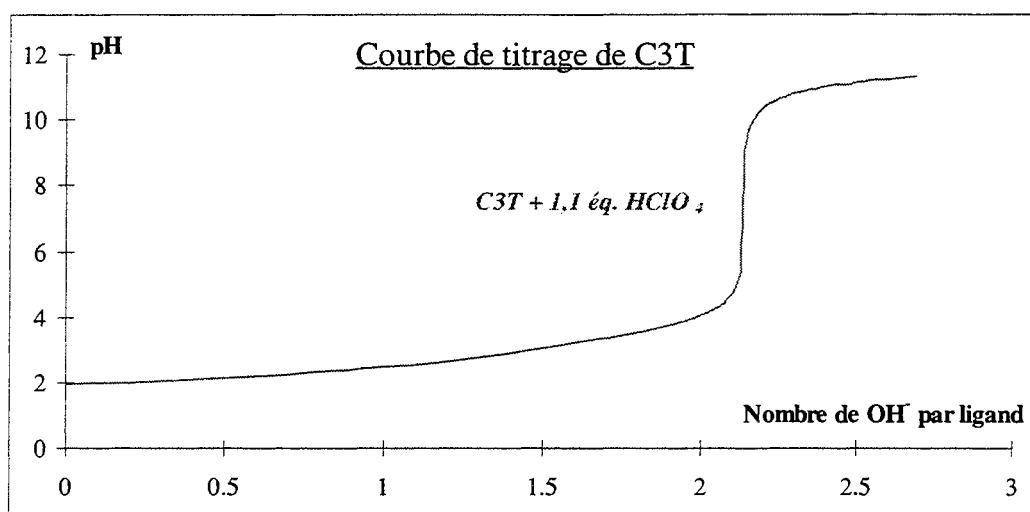
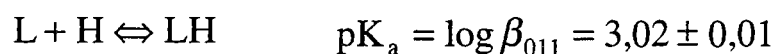


Figure VI-14 : Titrage de C3T par la soude 0,1 mol.L⁻¹ ; [C3T] = 8,444.10⁻³ mol.L⁻¹



Équation VI-6 : Définition et valeur de la constante d'acidité de C3T (25°C, 0,1 mol.L⁻¹ NaClO₄)

Powell et coll.^(127, 128) ont déterminé les constantes d'acidité d'hydroxyacides :

- acide 2,3-dihydroxy-2-hydroxyméthylpropanoïque : pK_a = 3,38
- acide 2,3-dihydroxy-2-méthylpropanoïque : pK_a = 3,58
- acide 2,3-dihydroxy-2-méthylbutanoïque : pK_a = 3,53

Ces valeurs sont assez proches de la nôtre, les différences pouvant être dues à l'effet inductif donneur des CH₃ en α dans les molécules étudiées par Powell et coll.

À partir de la constante d'acidité du C3T, nous avons tracé les courbes de répartition des espèces en fonction du pH de la Figure VI-15.

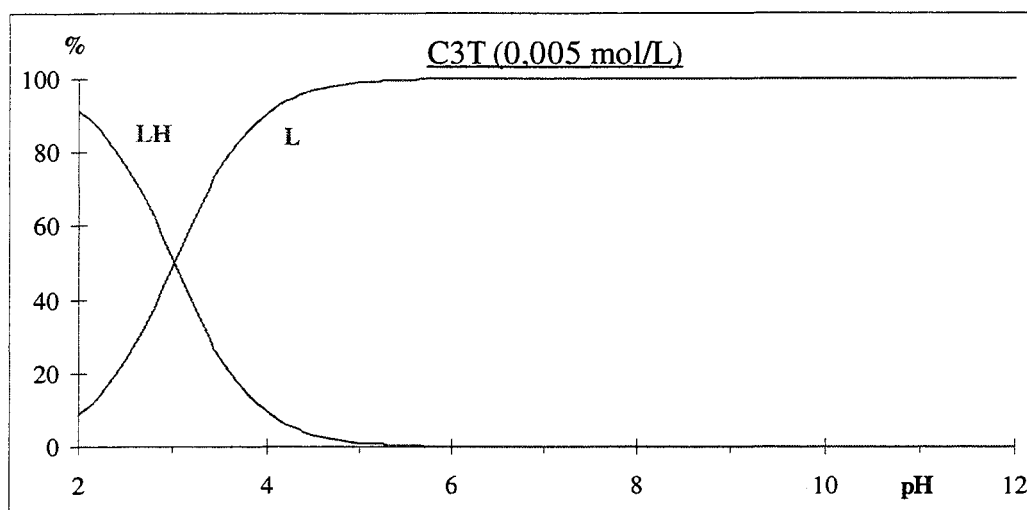


Figure VI-15 : Répartition des espèces en fonction du pH pour C3T (0,005 mol.L⁻¹)

VI.2.3.1.2 Étude des mélanges praséodyme(III) - C3T

Les mesures de complexation ont été effectuées en ajoutant du nitrate de praséodyme(III) à des solutions de C3T en diverses concentrations. Les conditions de mesures sont indiquées dans le Tableau VI-14 et les courbes de dosages apparaissent sur la Figure VI-16.

	[praséodyme] en mol.L ⁻¹	[C3T] en mol.L ⁻¹	Rapport cation sur ligand	pH de précipitation
1	5,63.10 ⁻³	5,63.10 ⁻³	1/1,0	10,0
2	4,24.10 ⁻³	6,31.10 ⁻³	1/1,5	—
3	2,44.10 ⁻³	7,22.10 ⁻³	1/3,0	—
4	1,37.10 ⁻³	7,76.10 ⁻³	1/5,7	—

Tableau VI-14 : Description des mesures effectuées avec le praséodyme(III) et C3T

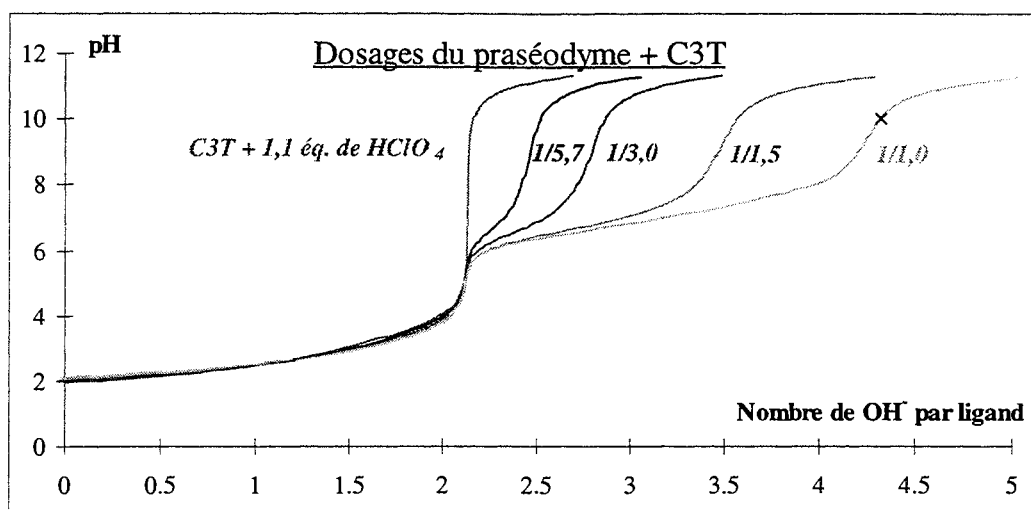


Figure VI-16 : Courbes de dosage du mélange praséodyme(III) - C3T (le rapport cation sur ligand est indiqué près des courbes et le début de la précipitation par une croix)

Tout comme avec l'acide gluconique, des modifications dues à la présence de praséodyme(III) se produisent sur la courbe dès les pH acides. La complexation semble donc avoir lieu assez tôt contrairement aux mesures effectuées avec les molécules dérivées de l'acide gluconique portant des fonctions amine. Aucun précipité d'hydroxyde n'apparaît, la complexation du praséodyme(III) par le C3T semble l'empêcher.

Les courbes de consommation de OH⁻ par cation en fonction du pH de la Figure VI-17 permettent d'obtenir des informations supplémentaires.

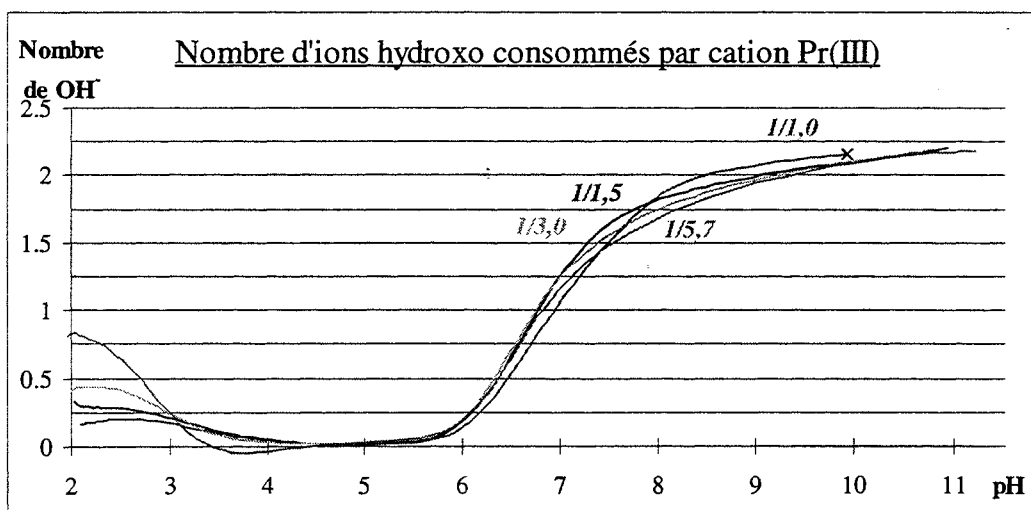


Figure VI-17 : Courbes de consommation de OH⁻ par cation en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - C3T (le rapport cation sur ligand est indiqué près de chaque courbe et le début de la précipitation est symbolisé par une croix)

Les courbes de consommation de OH^- par cation en fonction du pH confirment la complexation du praséodyme(III) par le C3T dès $\text{pH} = 2$ (et même pour les valeurs inférieures) puisque leur ordonnée est positive. Cette consommation correspond à la déprotonation anticipée de la fonction carboxylique du C3T ; elle se résorbe ensuite avec l'augmentation du pH, du fait de la déprotonation "naturelle" qui la compense. On est certainement en présence d'un ou plusieurs complexes de type ML_n . Puis, à partir de $\text{pH} = 6$, les courbes croissent lentement jusqu'à une consommation proche de 2,25 : ceci correspond à l'apparition d'espèces déprotonées dans la solution (de type $(\text{ML}_m\text{H}_{-x})_n$, $3 > x > 1$, $n \geq 1$ et $m \geq 0$).

Ces informations ont permis à l'aide du programme PSEQUAD de déterminer deux systèmes pour décrire les mélanges praséodyme(III) - C3T. Ce sont le Système VI-1 et le Système VI-2 qui figurent ci-dessus, ils ont un certain nombre d'espèce en commun et l'une d'entre elle, celle qui existe en milieu basique, est différente.

$\text{M} + \text{L} \rightleftharpoons \boxed{\text{ML}}$		$\beta_{110} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]}$
$\text{M} + \text{L} - \text{H} \rightleftharpoons \boxed{\text{MLH}_{-1}}$		$\beta_{11-1} = \frac{[\text{MLH}_{-1}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}] \cdot [\text{H}]^{-1}}$
$\text{M} + \text{L} - 2\text{H} \rightleftharpoons \boxed{\text{MLH}_{-2}}$		$\beta_{11-2} = \frac{[\text{MLH}_{-2}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}] \cdot [\text{H}]^{-2}}$
$\text{M} - \text{H} \rightleftharpoons \boxed{\text{MH}_{-1}}$		$\beta_{10-1} = \frac{[\text{MH}_{-1}]}{[\text{M}] \cdot [\text{H}]^{-1}}$
$\text{M} + \text{L} - 3\text{H} \rightleftharpoons \boxed{\text{MLH}_{-3}}$	$2\text{M} + 2\text{L} - 5\text{H} \rightleftharpoons \boxed{\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}}$	
$\beta_{11-3} = \frac{[\text{MLH}_{-3}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}] \cdot [\text{H}]^{-3}}$	$\beta_{22-5} = \frac{[\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}]}{[\text{M}]^2 \cdot [\text{L}]^2 \cdot [\text{H}]^{-5}}$	
Système VI-1		Système VI-2

Il faut mentionner qu'une espèce ($M_2L_2H_3$) intermédiaire entre la formation de MLH_1 et MLH_2 est susceptible d'apparaître dans les systèmes décrivant la complexation du praséodyme(III) par le C3T. Mais sa concentration est toujours très faible et en tenir compte n'améliore qu'à peine le paramètre d'ajustement des calculs effectués avec PSEQUAD.

La structure du complexe ML résulte sans doute de la coordination du lanthanide(III) (M) avec le carboxylate du ligand (L) et probablement avec le groupe hydroxyle en α qui n'est pas déprotoné, comme cela est observé avec le complexe ML_2 des mélanges praséodyme(III) - acide gluconique.

Dans le complexe MLH_1 , le groupe hydroxyle en α se déprotone (H_1) et dans le complexe MLH_2 , le groupe hydroxyle en β se déprotonerait également.

La formation du complexe MLH_3 du Système VI-1 se ferait à partir d'un complexe MLH_2 dans la sphère de coordination duquel une molécule d'eau serait déprotonée et l'espèce correspondante du Système VI-2, $M_2L_2H_5$, pourrait correspondre à deux motifs MLH_2 reliés par un pont hydroxo.

Les constantes de formation de chacune des espèces sont indiquées dans le Tableau VI-15.

	ML	MLH_1	MLH_2	MLH_3	$M_2L_2H_5$	MH_1
Système VI-1	$2,76 \pm 0,02$	$-3,66 \pm 0,02$	$-10,71 \pm 0,01$	$-22,34 \pm 0,03$	–	-8,82
Système VI-2	$2,72 \pm 0,02$	$-3,69 \pm 0,02$	$-10,75 \pm 0,01$	–	$-29,98 \pm 0,03$	-8,82

Tableau VI-15 : Constantes de formation des différents complexes formés lors du mélange praséodyme(III) - C3T, d'après les 2 systèmes

Les différences au niveau des constantes de formation de ML, MLH_1 et MLH_2 sont très faibles, ce qui n'occasionne pas de changements dans les courbes de répartition des deux systèmes ; cependant l'espèce trouvée pour les deux systèmes en milieu basique est différente.

Les espèces ML, MLH₁ et MLH₂ sont également communes au système décrivant la complexation des lanthanides(III) par l'acide gluconique. Par ailleurs, les constantes sont proches (cf. Tableau VI-16), ce qui signifie que le motifs de complexation semble identique pour les deux ligands. Ceci exclut aussi l'intervention du C=O et du N-H de la fonction amide, ceux-ci n'existant pas dans l'acide gluconique. La constante correspondant à MLH₂ est légèrement différente, mais d'une part le groupe hydroxyle en β de la fonction carboxylique dans le tartramide en proche d'une fonction amide ce qui peut modifier son pK_a et par ailleurs, la structure supposée du complexe MLH₂ formé avec l'acide gluconique fait intervenir le groupe hydroxyle porté par le C⁴ qui n'existe pas dans le tartramide où le C³OH semble complexer.

	ML	MLH ₁	MLH ₂
Avec l'acide gluconique	2,78	-3,34	-10,09
Système VI-2 pour C3T	2,72	-3,69	-10,75

Tableau VI-16 : Constantes de formation des espèces communes entre les mélanges praséodyme(III) - acide gluconique et praséodyme(III) - C3T

Powell et coll.^(127, 128) ont observé avec des ligands hydroxyacides (cf. p. 265 pour leur dénomination) la formation de complexes de ML, ML₂ et ML₃ avec les lanthanides(III). La constante de formation log β pour ML est proche de 2,95 pour les trois ligands, valeur proche de celles que nous observons. Cependant, il est sûr qu'avec C3T un tel système n'est pas suffisant pour décrire la complexation du praséodyme(III) puisque les courbes de consommation de OH⁻ par cation en fonction du pH indiquent une consommation d'ions hydroxo.

Dans la Figure VI-18, on a tracé les courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le Système VI-2 en rapport cation sur ligand 1/1 et 1/5 et pour le Système VI-1 en rapport cation sur ligand 1/5. Ces courbes sont tracées dans les conditions des mesures de potentiométrie.

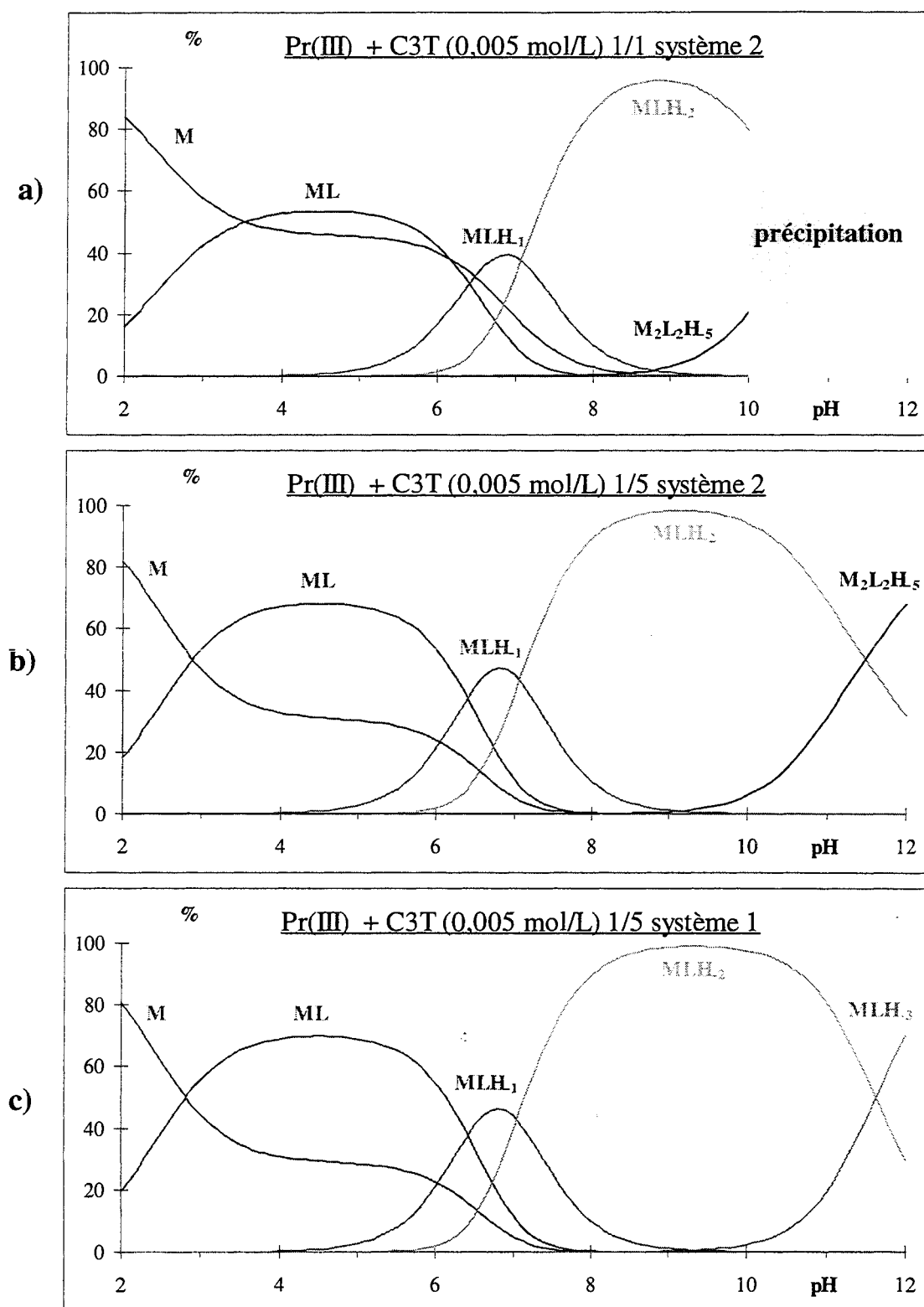
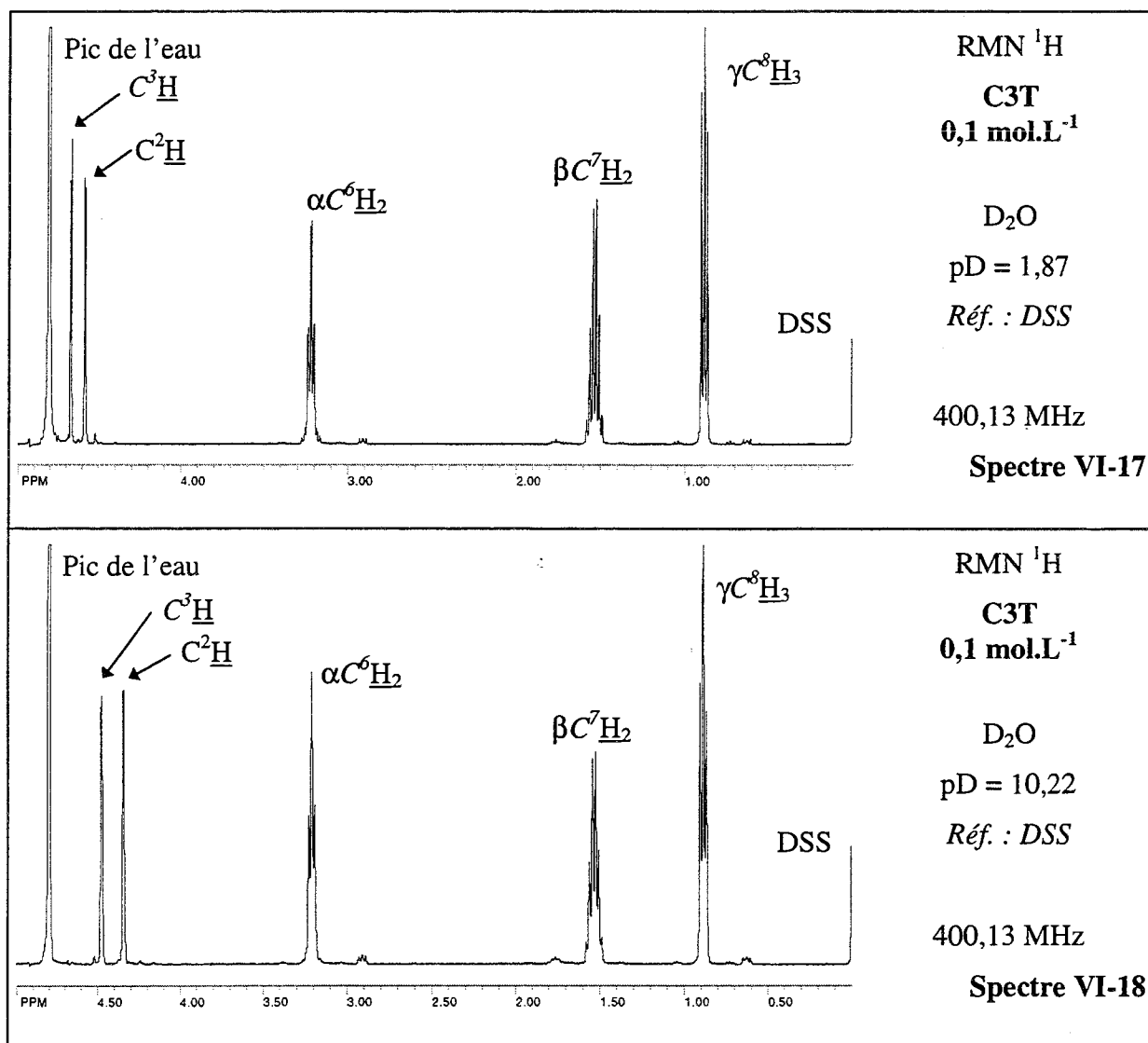


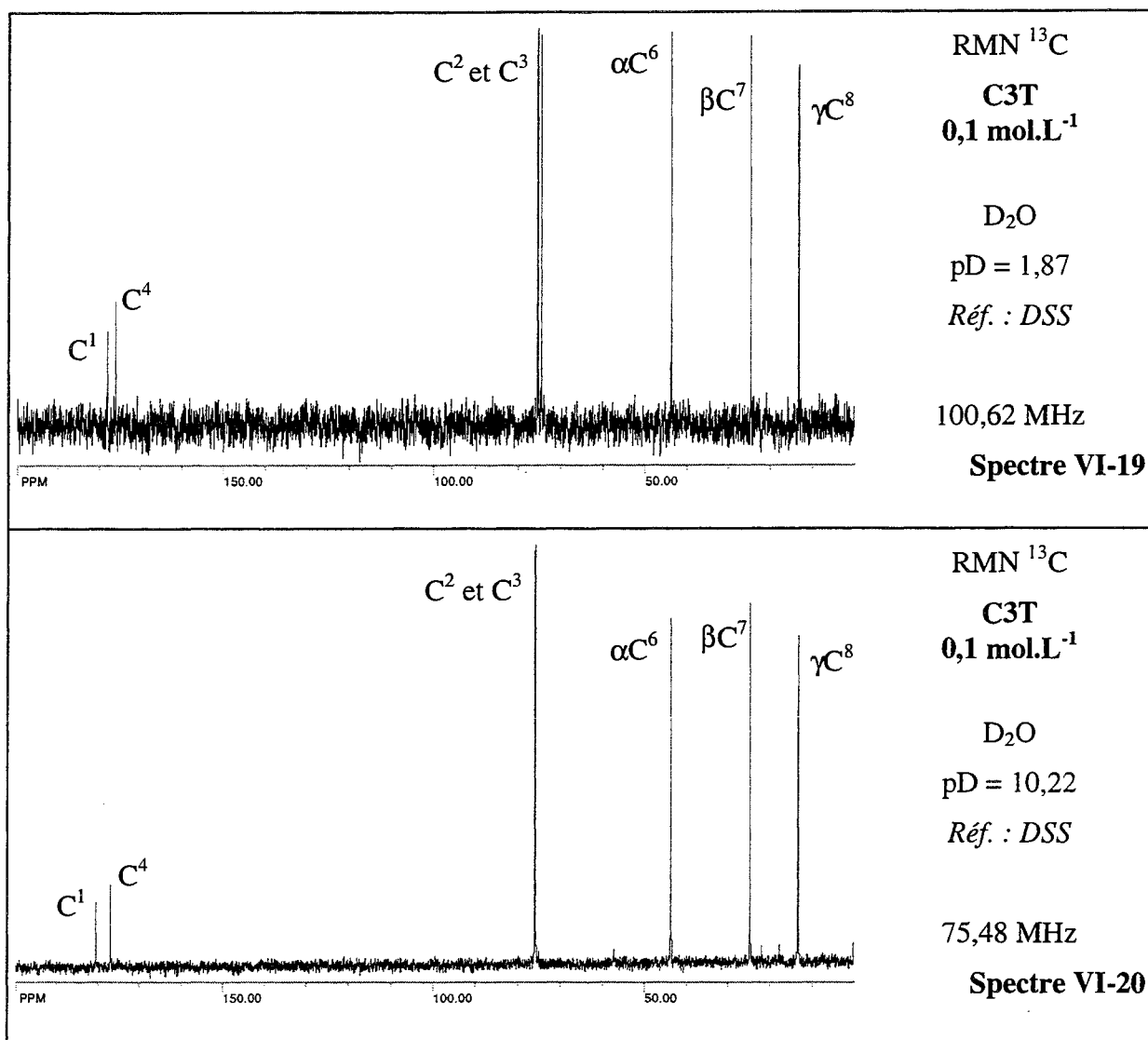
Figure VI-18 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour le mélange praséodyme(III) - C3T ; $[\text{C3T}] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; rapport cation sur ligand 1/1 et 1/5 pour le Système VI-2 (a et b) ; rapport cation sur ligand 1/5 pour le Système VI-1 (c)

VI.2.3.2 Étude spectroscopique

VI.2.3.2.1 Étude du C3T seul

Le C3T ne donne aucun spectre UV - visible ni de dichroïsme circulaire dans le domaine observé. Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont décrits dans la partie synthèse (cf. Caractérisation du produit **6A**, p. 248). Le Spectre VI-17 et le Spectre VI-18 présentent les spectres de RMN ^1H de C3T $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ mesurés dans le D_2O , à pD = 1,87 et 10,22 (pD "naturel"). Le Spectre VI-19 et le Spectre VI-20 représentent les spectres RMN ^{13}C enregistrés dans les mêmes conditions. Le choix du pD = 1,87 correspond au spectre de C3T sous forme protonée à 95 %.





		C^2H	C^3H	$\alpha\text{C}^6\text{H}_2$	$\beta\text{C}^7\text{H}_2$	$\gamma\text{C}^8\text{H}_3$
pD = 1,87	δ en ppm	4,58	4,67	3,22	1,53	0,88
	3J en Hz	2,0	2,2	$\text{CH}_2 : 6,8$ $\text{NH} : 1,8$	-	7,4
pD = 10,22	δ en ppm	4,35	4,47	3,21	1,53	0,89
	3J en Hz	1,6	1,5	6,9	-	7,4
Structure		doublet	doublet	triplet (dédoublé à pD acide)	multiplet	triplet

Tableau VI-17 : Déplacements chimiques (en ppm) observés en proton avec le C3T, constantes de couplage en Hz et structure des massifs du Spectre VI-17 et du Spectre VI-18

	C ¹	C ^{2/3}	C ⁴	αC ⁶	βC ⁷	γC ⁸
pD = 1,87	177,91	75,25 74,42	175,80	43,70	24,68	13,25
pD = 10,22	180,40	75,79 75,73	176,90	43,46	24,64	13,25

Tableau VI-18 : Déplacements chimiques (en ppm) observés en carbone-13 avec le C3T, pour le Spectre VI-19 et le Spectre VI-20

Le Tableau VI-17 et le Tableau VI-18 donnent les déplacements chimiques des raies en résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13 respectivement.

Les attributions en proton et en carbone-13 ont été faites dans la partie synthèse et par les déplacements observés par variation de pH et lors de l'ajout du cation lanthanide(III) dans une solution de C3T (cf. ci-dessous) : le proton C²H est plus déplacé que le proton C³H par sa proximité avec la fonction carboxylate qui se déprotone et complexe le cation ; de même pour le carbone C¹ par rapport carbone C⁴ et pour le carbone C² par rapport au C³.

Les différences observées entre les spectres à pD = 1,87 (le carboxylate du C3T est protoné sous forme LH à 95 %) et à pD = 10,22 (le carboxylate est déprotoné sous forme L) sont situées principalement au niveau des pics des atomes proches de ce carboxylate (C¹, C², C²H et moins intensément C³H) et d'une moindre manière les atomes proches de la fonction N⁵H dont le proton subit également les variations du pH (C⁴, C⁶, C⁶H₂).

VI.2.3.2.2 Étude des mélanges praséodyme(III) - C3T

VI.2.3.2.2.1 Spectroscopie UV - visible

La Figure VI-19 représente les spectres d'UV - visible correspondant à une solution de praséodyme(III) - C3T en rapport cation sur ligand de 1/2,4, pour différents pH et avec [praséodyme(III)] = 3.10⁻² mol.L⁻¹.

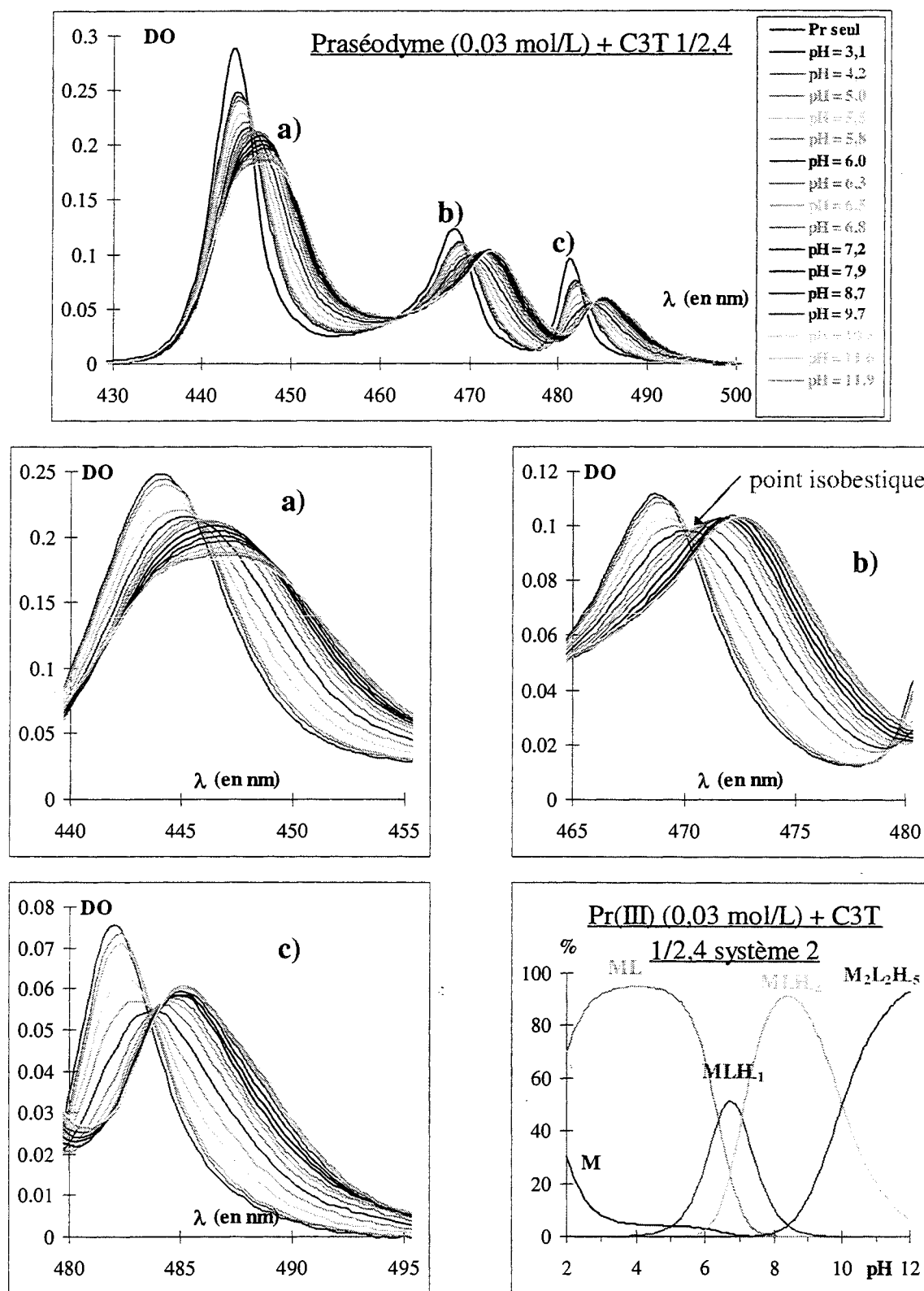


Figure VI-19 : Spectres UV - visible de mélanges praséodyme(III) - C3T en rapport cation sur ligand 1/2,4 à différents pH ; [praséodyme(III)] = $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ; a, b, c : agrandissements de chaque pic ; courbes de répartition des espèces en fonction du pH dans les conditions de mesure des spectres UV - visible et pour le Système VI-2

Nous avons choisi dans la Figure VI-19 de ne représenter les courbes de répartition des espèces en fonction du pH que d'un seul système ; en effet, les seules différences apparaissent en milieu basique et elles sont minimales.

La lecture de l'ensemble des pics permet de voir que les spectres enregistrés à pH = 3,1, 4,2 et 5,0 sont presque identiques, ils correspondent à l'espèce ML.

L'intensité des pics **a**, **b** et **c** diminue de pH = 5,5 à 6,8 et leur longueur d'onde augmente : ceci correspond à l'apparition de MLH₁, le spectre à pH = 6,8 correspondant à la proportion maximale de MLH₁. Ensuite, sur le pic **a**, de pH = 7,2 à pH = 12,3, l'intensité continue à diminuer mais sa position reste la même ; le pic **a** cependant tendance à s'aplatir. Il est difficile sur ce pic de distinguer les espèces qui apparaissent pour des pH supérieurs à ceux de la zone où apparaît MLH₁.

Le pic **b** présente un **point isobestique**, c'est-à-dire un point où se croisent tous les spectres, entre pH = 5,5 et 6,8. Ce point correspond à l'apparition de MLH₁ et à la disparition de ML (ce point existe aussi pour les autres bandes, mais de façon moins visible) : l'intensité décroît puis croît alors que la longueur d'onde du maximum augmente. Au-delà de pH = 6,8, les spectres ne passent plus par le point isobestique, ce qui correspond à l'apparition d'une autre espèce, sans doute MLH₂. Puis le pic continue à se déplacer vers les λ croissants ; l'intensité croît jusqu'à pH = 9,7 et ensuite décroît très légèrement. Cette décroissance semble correspondre à l'apparition de l'espèce existant en milieu basique. Cette espèce, comme dit dans le paragraphe *Étude des mélanges praséodyme(III) - C3T* p.266, semble avoir une structure proche de celle de MLH₂, les spectres sont donc peu différents.

Le pic **c** montre la même évolution que le pic **b** ; le point isobestique est aussi présent, mais il est plus difficile à voir. Ce pic nous apporte la confirmation qu'une autre espèce apparaît au-delà de la zone de formation de MLH₂ : à partir de pH = 9,7 apparaît un épaulement sur la droite du pic, ceci semble confirmer l'apparition de l'espèce mise en évidence par potentiométrie en milieu basique.

Les spectres UV - visible correspondent donc aux deux systèmes que nous avons déterminés pour décrire la complexation de l'acide gluconique ; la Figure VI-20 représente les spectres des cinq espèces en solution, d'après les interprétations ci-dessus. Ils ne permettent pas de choisir l'espèce qui existe en milieu basique ; les deux espèces possibles semblant de structures proches entre elles et proches de celle de MLH₂, elles donnent des spectres peu différents. Le dichroïsme circulaire peut peut-être apporter des informations supplémentaires.

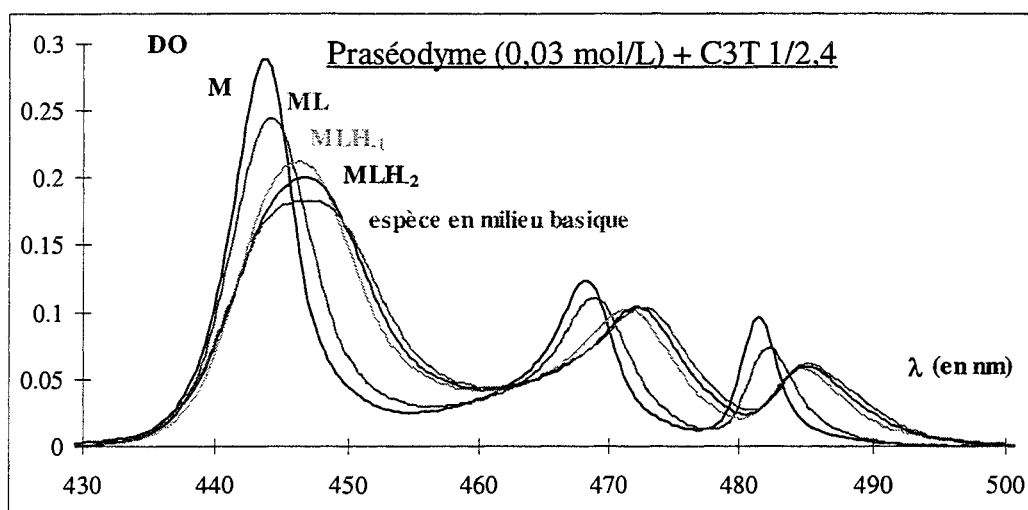


Figure VI-20 : Spectres de chaque espèce majoritaire en solution dans le cas de mélanges praséodyme(III) - C3T 1/2,4, pour $[\text{praséodyme(III)}] = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$; les cinq espèces sont (calculs de pourcentages avec le Système VI-2) : M (spectre : 100 % M), ML (spectre : 95 % ML, 5 % M), MLH_1 (spectre : 55 % MLH_1 , 25 % MLH_2 , 20 % ML), MLH_2 (spectre : 90 % MLH_2 , 5 % MLH_1 , 5 % $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_5$) et MLH_3 ou $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_5$ (spectre : 100 % $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_5$)

VI.2.3.2.2.2 Dichroïsme circulaire

Les mesures de dichroïsme circulaire ont été effectuées avec des solutions de praséodyme(III) - C3T pour deux rapports cation sur ligand de 1/1 et de 1/2 ; dans les deux cas, la concentration du praséodyme(III) était de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et les mesures ont été faites pour différents pH. Pour un rapport cation sur ligand 1/1, nous avons été limité à $\text{pH} = 7,9$ car au-delà un précipité est apparu.

La Figure VI-21 présente les spectres enregistrés pour les rapports cation sur ligand 1/1 et 1/2 ainsi que les courbes de répartition des espèces en fonction du pH correspondant aux séries de mesures.

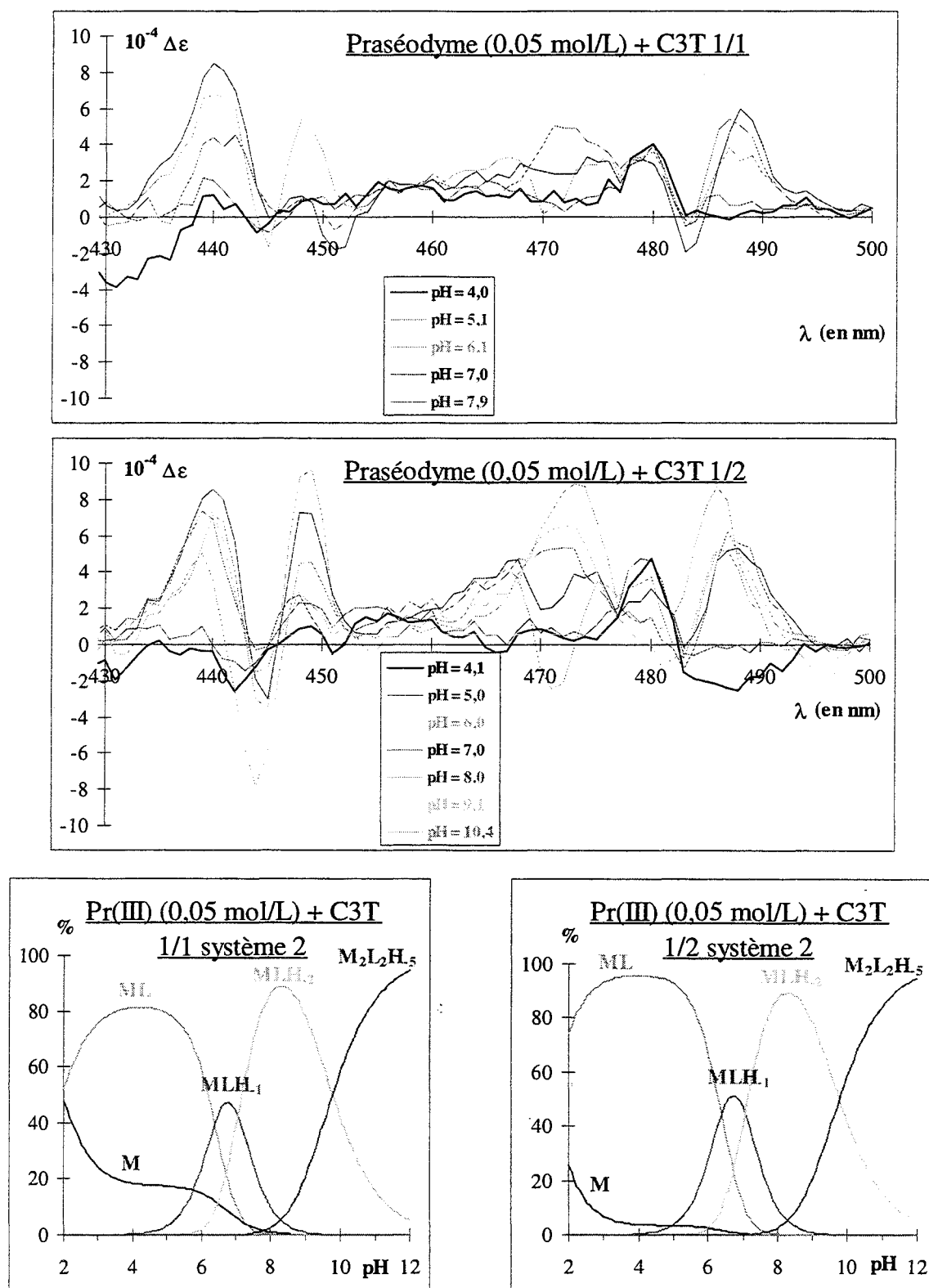


Figure VI-21 : Spectres de dichroïsme circulaire d'un mélange praséodyme(III) - C3T pour des rapports cation sur ligand 1/1 et 1/2, mesurés à différents pH et pour $[\text{praséodyme(III)}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; courbes de répartition des espèces de Pr(III) en fonction du pH dans les mêmes conditions avec le Système VI-2

Les spectres enregistrés pour les deux rapports à des pH proches sont très semblables. Ceci permet de dire que le système qui décrit le couple praséodyme(III) - C3T ne contient pas d'espèces de type ML_2 ou $plus H_x$ (c'est-à-dire qu'un seul ligand complexe le cation, déprotoné ou non) puisque sinon les spectres au même pH et en rapport cation sur ligand 1/1 et 1/2 seraient différents.

Les spectres enregistrés à pH ~ 4 et 5 sont très peu intenses, ils correspondent aux spectres de l'espèce ML. Comme la complexation du cation se fait par le carboxylate du C3T, le premier carbone asymétrique est éloigné. Les pics qui apparaissent vers 440 et 480 nm peuvent confirmer l'influence du groupe hydroxyle en α du carboxylate qui peut complexer sans se déprotoner et ainsi peu interférer sur le spectre, comme pour l'espèce ML_2 des mélanges lanthanide(III) - acide gluconique.

Les spectres à pH ~ 6 correspondent à l'apparition de l'espèce MLH_1 (25 %) : des pics intenses apparaissent vers 440, 450 et 490 nm. Ce dichroïsme indique qu'un groupe hydroxyle intervient dans la complexation en se déprotonant (H_1), sinon les spectres seraient semblables à ceux de ML. Cet hydroxyle est certainement celui porté par C^2 ce qui permet de former un cycle à 5 chaînons.

À pH ~ 7, les spectres correspondent au maximum de l'espèce MLH_1 (50 % + 25% de MLH_2) et sont peu différents de ceux à pH ~ 6 : les pics à 440 et 450 voient leur intensité varier et un pic émerge à 470 nm.

À pH ~ 8 et 9, les spectres correspondent à 90 - 95 % de MLH_2 , ils sont pratiquement superposés. Par rapport au spectre de l'espèce MLH_1 (à pH ~ 6), le pic à 450 nm disparaît pratiquement et le pic à 470 s'intensifie : ces variations indiquent l'apparition d'une espèce dans laquelle un autre carbone asymétrique (C^3) semble intervenir par l'intermédiaire du groupe hydroxyle qu'il porte.

Le dernier spectre à pH ~ 10 (50 % de MLH_2 et 50 % de l'espèce existant en milieu basique) a la même forme que le spectre correspondant MLH_2 . Seules changent les intensités. Ces changements correspondent à l'apparition de la dernière espèce qui existe en milieu basique (MLH_3 ou $M_2L_2H_5$). Il n'est pas possible avec ces informations de déterminer le complexe qui existe au-delà de pH ~ 8 - 9 et donc de préciser le système.

Le dichroïsme circulaire est en accord avec les deux systèmes déterminés par potentiométrie. Il confirme que les complexes contiennent un cation pour un ligand, puisque les spectres en rapport cation sur ligand 1/1 et 1/2 sont presque identiques et ce jusqu'à pH ~ 8 (la précipitation qui a lieu en rapport cation sur ligand 1/1 au-delà de pH ~ 8 empêche une

comparaison en milieu basique). Le dichroïsme circulaire apporte des informations sur la structure des complexes, en particulier que le complexe ML est formé par le cation praséodyme(III) lié au ligand par le carboxylate et certainement par l'hydroxyle du C² non déprotoné ; dans le complexe MLH₁ l'hydroxyle du C² se déprotone et dans le complexe MLH₂, l'hydroxyle du C³ se déprotone également.

La résonance magnétique nucléaire peut apporter des informations sur la structure des différents complexes et ainsi confirmer les conclusions émises d'après les mesures de dichroïsme circulaire.

VI.2.3.2.2.3 Résonance magnétique nucléaire

Des études ont été effectuées en RMN ¹H et en RMN ¹³C. Nous avons enregistré des spectres pour différents rapport cation sur ligand (de 1/10 à 1/100) et à quatre pH différents correspondant aux maxima de concentration des quatre espèces ML, MLH₁, MLH₂ et MLH₃/M₂L₂H₅. Dans tous les cas, les solutions ont été préparées dans D₂O et pour une concentration en C3T de 0,1 mol.L⁻¹.

VI.2.3.2.2.3.1 Complexe ML

Les spectres correspondant à l'espèce ML ont été enregistrés à pD = 4,5. Des spectres RMN ¹H sont représentés pour les rapports cation sur ligand 0/1, 1/100, 1/20 et 1/10 (cf. Figure VI-22). La Figure VI-23 présente des spectres RMN ¹³C pour le rapport cation sur ligand 0/1, 1/50 et 1/20.

Si on trace les déplacements chimiques observés en fonction de la concentration de cation dans les solutions on obtient des droites dont les pentes figurent dans le Tableau VI-19.

	C ¹	C ² H	C ³ H	C ⁴	αC ⁶ H ₂	βC ⁷ H ₂	γC ⁸ H ₃
RMN ¹ H	-	16,6	6,7	-	-3,5	-2,6	-2,6
RMN ¹³ C	57,0	36,3	8,7	-6,6	-0,3	-0,6	0

Tableau VI-19 : Pente des droites représentant le déplacement chimique en fonction de la concentration en cation praséodyme(III)

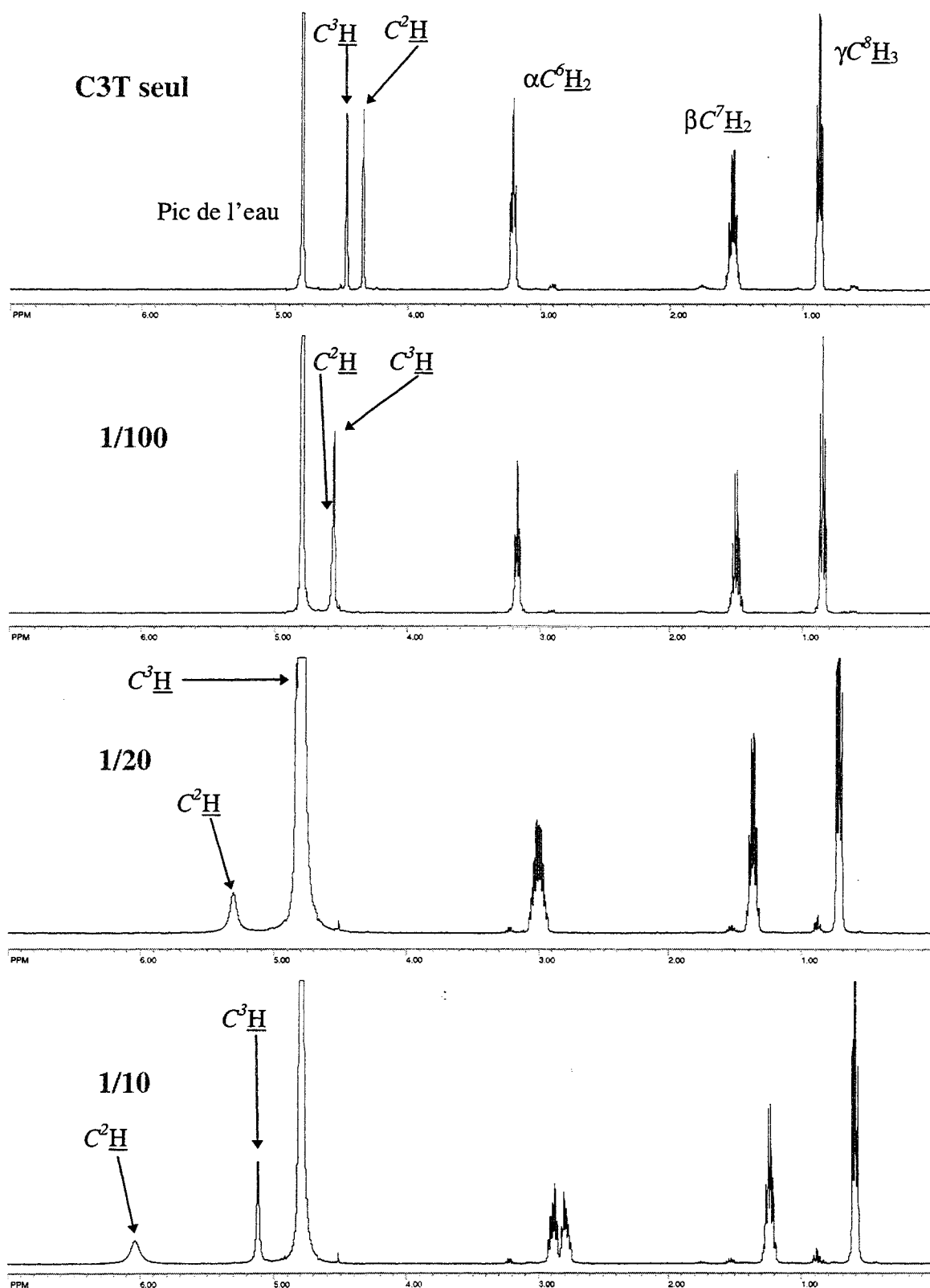


Figure VI-22 : Spectres RMN ^1H 400 MHz du C3T seul et en mélange avec le praséodyme(III) dans D_2O mesurés à pD = 4,5 ; $[\text{C3T}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; référence : DSS ; les rapports cation sur ligand sont indiqués sur les spectres

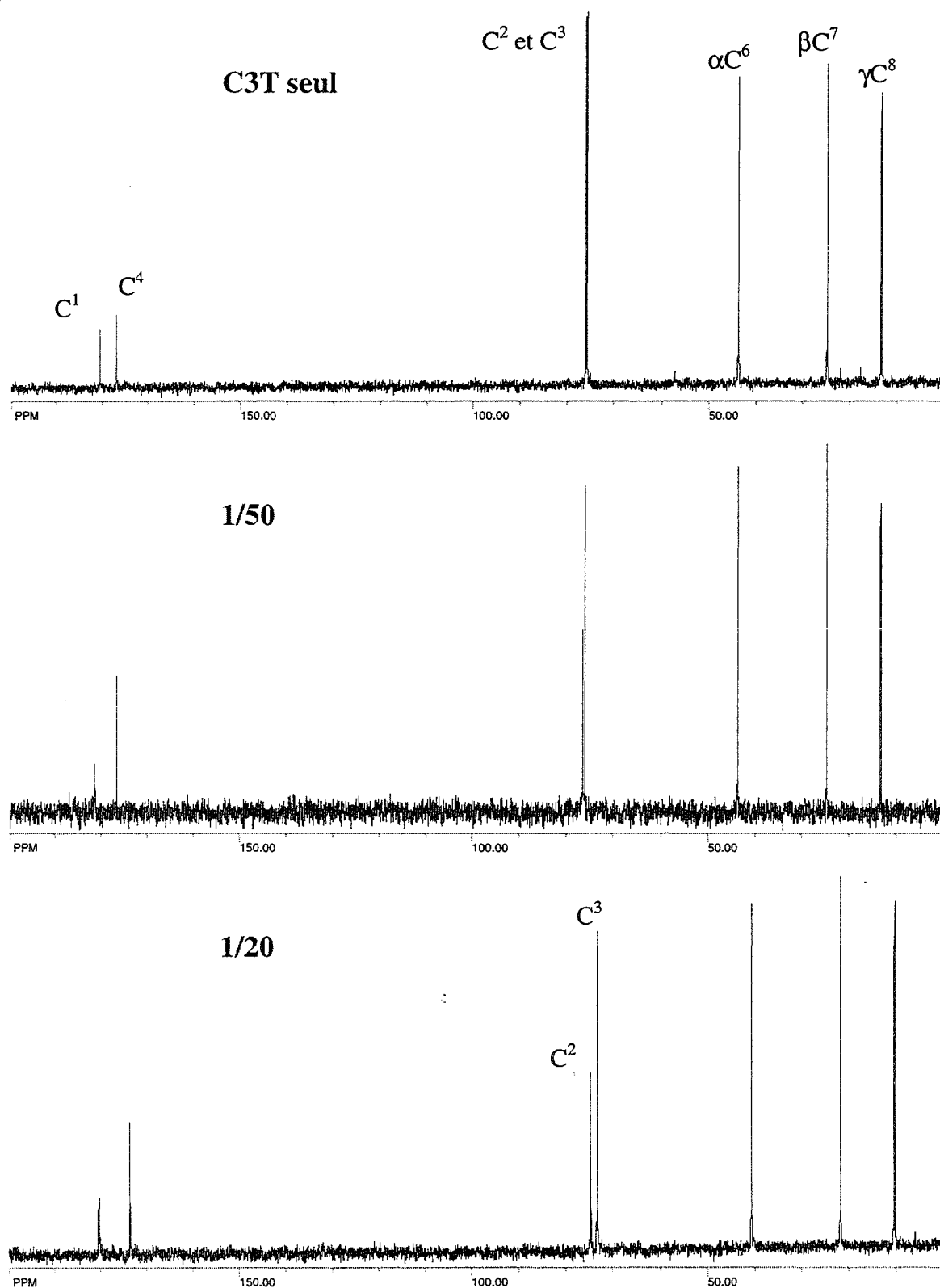


Figure VI-23 : Spectres RMN ^{13}C du C3T seul et en mélange avec le praséodyme(III) dans D_2O mesurés à $\text{pD} = 4,5$; $[\text{C3T}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; référence DSS ; les rapports cation sur ligand sont indiqués sur les spectres

Les pentes du Tableau VI-19 indiquent que les pics les plus touchés sont ceux qui correspondent au C^1 et au C^2 . Ceci confirme donc que l'espèce ML est formée par la complexation du cation praséodyme(III) par la fonction carboxylate du ligand, mais également par l'hydroxyle non déprotoné du C^2 comme le laissent supposer les mesures de dichroïsme circulaire.

De plus, les élargissements de pics observés sur les spectres confirment les intensités des déplacements : en RMN 1H , le pic de C^2H s'élargit fortement quand la concentration de praséodyme(III) augmente. Les pics de C^1 et de C^2 en RMN ^{13}C s'élargissent également (on peut s'apercevoir que leur taille décroît).

Le pic en RMN 1H qui correspond à αC^6H_2 subit un changement lors de l'ajout de cation praséodyme(III). En effet, il correspond à deux protons qui dans le ligand seul sont équivalents. Mais, la complexation du praséodyme(III) par C3T semble augmenter la diastéréotopie des deux protons de αC^6H_2 qui ne sont plus équivalents. Le massif correspondant passe donc d'un triplet à un massif avec une structure de cas ABX_2 , A et B étant deux protons géminés et légèrement inéquivalents couplés à deux protons X vicinaux et équivalents (cf. Figure VI-22, spectre en rapport cation sur ligand 1/20 et 1/10).

VI.2.3.2.2.3.2 Complexe MLH_1

Le complexe MLH_1 est au maximum présent à 50 %, mélangé à 25 % de ML est 25 % de MLH_2 . Les spectres correspondants sont mesurés à $pD = 7,4$ dans les mêmes conditions que pour ML.

Les spectres des protons présentent de forts élargissements au niveau des pics de C^2H et C^3H . Les pics de C^1 , C^2 et C^3 des spectres carbone-13 subissent également de forts élargissements. Ces pics disparaissent pratiquement dans le bruit en rapport cation sur ligand 1/10 pour le proton et 1/20 pour le carbone-13. Ces pics se déplacent légèrement, mais peut-être est-ce dû aux 25% de ML présent dans les solutions. Des élargissements assez importants sont également observés sur les pics de la chaîne aliphatique en RMN 1H . Les forts élargissements sont dus à l'espèce MLH_1 puisqu'ils ne sont plus observés pour les spectres correspondant au cas de MLH_2 (cf. paragraphe suivant).

Le fait que les élargissements de raies touchent le C^2H et le C^3H en proton et en carbone-13 montre qu'en plus du groupe hydroxyle du C^2 qui complexe en se déprotonant, le groupe hydroxyle en C^3 semble intervenir sans se déprotoner.

Une question reste néanmoins en suspens : pourquoi les pics s'élargissent-ils sans se déplacer ? L'étude de résonance magnétique nucléaire n'a pas permis de résoudre ce point car l'étude de solutions des rapports cation sur ligand élevés n'a pas été possible à cause de l'élargissement considérable des signaux.

VI.2.3.2.2.3.3 Complexe MLH₂

Les spectres de résonance magnétique nucléaire correspondant au complexe MLH₂ ont été enregistrés à pD = 9,5, où la concentration en MLH₂ est proche ou supérieure à 90 % (le reste correspondant au mélange MLH₃/M₂L₂H₅). Que ce soit dans les spectres proton ou carbone-13, les pics ne sont aucunement déplacés par rapport aux pics du ligand seul. Seuls certains pics en RMN ¹H subissent des élargissements mais beaucoup moins importants que ceux observés avec le complexe MLH₁ ; les deux pics C²H et C³H sont ceux qui sont élargis. Les pics de la chaîne aliphatique ne le sont pas.

Dans les spectres de RMN ¹³C, les élargissements sont imperceptibles.

VI.2.3.2.2.3.4 Complexe en milieu basique

Des mesures effectuées à pD = 12,0 correspondent aux spectres de l'espèce existant en milieu basique. Dans aucun des spectres les pics ne s'élargissent pour des rapports cation sur ligand 1/20, que ce soit en RMN ¹H ou en RMN ¹³C, et surtout aucun des pics ne se déplace : les spectres sont totalement identiques au spectre du ligand libre.

Pour des rapports cation sur ligand plus élevés (1/5 et plus), les pics en RMN ¹H s'élargissent, en particulier les pics des protons C²H et C³H, mais ne déplacent toujours pas.

Cette constatation a également été faite pour le couple praséodyme(III) - acide gluconique (cf. chapitre concernant l'acide gluconique). Par des mesures quantitatives de RMN ¹H, nous avons pu vérifier que les pics du ligand lié à un cation sont fortement déplacés et élargis et disparaissent de la zone de spectre étudié. Les pics fins et non déplacés correspondent en fait au ligand libre. De telles mesures ont été mises en place pour le couple praséodyme(III) - C3T et pour le couple lutécium(III) - C3T. Elle consiste en la préparation de solutions de cation et de ligand en rapport cation sur ligand différents et en concentrations connues dans le D₂O. Le pD de ces solutions est ajusté à 12,0 et on en enregistre le spectre en les plaçant dans un tube qui contient un capillaire avec une référence interne. Celle-ci est une solution de DMSO dans D₂O dont la concentration a été étalonnée au préalable, ce qui permet de calculer la concentration de ligand qui apparaît sur le spectre.

En comparant la concentration de ligand introduite dans la solution et la concentration mesurée par résonance magnétique nucléaire on se rend compte qu'il manque une partie du ligand qui correspond à environ une fois la concentration du cation. Ceci est vérifié pour les mélanges praséodyme(III) - C3T en rapport cation sur ligand 1/2,1 et 1/5, ainsi que pour le mélange lutécium(III) - C3T 1/3. Par ailleurs, sur les spectres enregistrés avec le lutécium(III) (qui n'est pas paramagnétique et donc ne déplace pas ou peu les pics des ligands liés) apparaissent des signaux larges sous les pics du ligand libre correspondant probablement aux signaux du ligand lié.

Ces mesures de RMN ^1H permettent de confirmer que les spectres de l'espèce existant en milieu basique sont en fait divisés en deux parties : d'une part, les pics correspondant au ligand lié à un cation lanthanide(III) qui sont très larges et, si le cation est paramagnétique, fortement déplacés ; d'autre part les pics du ligand libre qui ne sont pas du tout déplacés et qui sont élargis lorsque les concentrations de cation sont élevées (par effet de seconde sphère).

Le fait que deux types de signaux –ceux relatifs au ligand en solution et ceux lié au cation– sont observés indique que l'échange entre molécules libres et liées est lent devant l'échelle de temps de la résonance magnétique nucléaire, contrairement à ce qui a été constaté à $\text{pD} = 4,5$ où seuls des pics moyens apparaissent dans les spectres.

L'échange étant lent, ceci explique que les signaux des ligands liés au cation praséodyme(III) ne sont pas visibles dans le spectre, ceux-ci étant fortement déplacés et élargis à cause du paramagnétisme du cation. Mais, on peut constater également que les signaux des ligands liés au lutécium(III) sont aussi très larges (et peu déplacés). Ce dernier cation étant diamagnétique, il ne peut pas induire d'élargissements importants comme dans le cas d'un cation paramagnétique. Une hypothèse pour expliquer cette observation serait que l'on a affaire à des espèces complexées dont la réorientation en solution serait lente (temps de corrélation long). Ceci pourrait être dû à la présence de longues chaînes de complexes (polymères de coordination) constitué d'entité MLH_2 reliées entre elles par des ponts hydroxo. Les mouvements locaux étant bloqués par la coordination de la molécule au cation (tout du moins en ce qui concerne le fragment polaire de la molécule), la réorientation des ligands serait celle de la chaîne polymérique dans son ensemble, donc une réorientation lente induisant de forts élargissements de raies.

VI.2.3.3 Conclusion

Par une étude potentiométrique et de résonance magnétique nucléaire sur le C3T, nous avons déterminé sa constante d'acidité et attribué les différentes raies de RMN ^1H et de RMN ^{13}C .

L'étude de mélanges praséodyme(III) - C3T a été faite par potentiométrie, résonance magnétique nucléaire, spectroscopie UV - visible et dichroïsme circulaire. La potentiométrie a permis de déterminer deux systèmes de complexes possibles et presque identiques : ML, MLH₁, MLH₂, se différenciant en milieu basique par l'espèce MLH₃ ou par l'espèce M₂L₂H₅ selon le système.

La spectroscopie UV - visible a permis de confirmer en partie ces systèmes puisque la structure de l'espèce en milieu basique n'est pas accessible.

Le dichroïsme circulaire permet de confirmer les suppositions sur les structures des complexes faites d'après les mesures potentiométriques : dans l'espèce ML intervient le carboxylate et l'hydroxyle du carbone C² sans déprotonation, dans MLH₁, l'hydroxyle se déprotone et dans MLH₂, l'hydroxyle en C³ se déprotone.

La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13 permet d'affirmer la complexation du cation par le carboxylate et l'hydroxyle en C² non déprotoné pour l'espèce ML. La structure des espèces MLH₁ et MLH₂ n'a pu être déterminée clairement du fait de l'absence de déplacement des pics et de la seule observation d'élargissements des signaux de résonance magnétique nucléaire. Le complexe formé en milieu basique est sans doute un polymère de coordination de taille importante dérivé de M₂L₂H₅ (ce qui permet de conclure que le deuxième système déterminé à partir de la potentiométrie est le plus probable). Ce complexe s'écrirait plutôt (M₂L₂H₅)_n et pourrait correspondre à une structure où des entités MLH₂ seraient reliées entre elles par des ponts hydroxo.

VI.3 CONCLUSION

L'étude de la complexation des lanthanides(III) par l'acide gluconique nous a apporté la preuve que ce ligand complexe ces cations de façon sélective entre eux. L'intérêt de l'extraction de ces cations nous a conduit à synthétiser des molécules amphiphiles dont la tête polaire est proche de celle de l'acide gluconique. Nous avons donc mis en place une synthèse simple qui permet d'obtenir des tensioactifs dérivés de l'acide tartrique, comprenant une chaîne grasse sur une fonction amide. Nous avons synthétisé ces molécules (des tartramides) pour différentes longueurs de chaîne grasse (de 3 à 18 carbones).

Le tartramide C8T (chaîne grasse à huit carbones) forme des micelles en solution aqueuse ; nous avons mesuré sa concentration micellaire critique et décrit la forme des micelles qu'il forme. Les propriétés tensioactives de cette molécule ainsi que de formation de micelles laisse bon espoir pour son utilisation en extraction. Deux types d'extraction sont possibles : d'une part, l'extraction liquide - liquide, où le cation est extrait d'une phase à une autre (en général aqueuse à organique) et d'autre part, l'ultrafiltration micellaire méthode par laquelle des micelles complexant le cation sont retenues par une membrane, alors que le solvant est évacué.

L'extraction, quelle que soit la méthode utilisée, nécessite la connaissance de la complexation des cations par le ligand extractant. Pour comprendre cette complexation, nous avons étudié par les méthodes habituelles (potentiométrie, spectroscopie UV - visible, dichroïsme circulaire et résonance magnétique nucléaire) le mélange praséodyme(III) - C3T (chaîne "grasse" à 3 carbones). L'existence d'une espèce MLH_2 , neutre, est un point positif pour l'extraction de lanthanides(III) vers un milieu organique.

Une étude de l'extraction du cation praséodyme(III) par le C8T et d'autres extractants est présentée dans le chapitre suivant. Nous développerons d'abord les mesures effectuées avec le C8T, puis par d'autre molécules telles que des acides carboxyliques gras ou des acides phosphoriques gras.

VII EXTRACTION ET SÉPARATION DES
LANTHANIDES(III) :
ESSAIS PROSPECTIFS AVEC LES DÉRIVÉS
HYDROPHOBES DE L'ACIDE TARTRIQUE ET
QUELQUES DÉRIVÉS PHOSPHORÉS

VII.1 INTRODUCTION

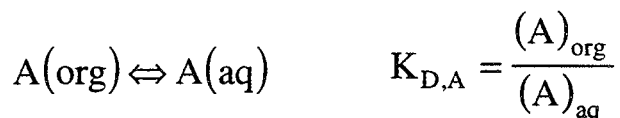
L'acide gluconique est un bon complexant des cations lanthanide(III) et les complexes formés présentent une sélectivité pour les différents lanthanides(III) étudiés. Un des complexes a par ailleurs attiré notre attention puisqu'il est neutre électriquement et que la sélectivité dont il fait montre vis-à-vis de chacun des lanthanides(III) est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec l'EDTA. Une synthèse originale et simple de molécules hydrophobes à tête polaire dérivée de l'acide tartrique et ressemblant pour la partie complexante à celle de l'acide gluconique a été mise en place pour retrouver cette sélectivité. Le système de complexes obtenu pour le couple praséodyme(III) - C3T (propylamide-tartrate de sodium synthétisé d'après cette méthode) est différent de celui obtenu avec l'acide gluconique car il ne contient pas de complexe de type ML_2H_x où le cation est complexé par deux ligands ; mais les espèces ML , MLH_1 et MLH_2 sont communes aux deux systèmes. Ainsi, avec le C3T, on retrouve l'espèce MLH_2 qui est neutre. Le fait que cette espèce, qui existe de façon majoritaire aux alentours de $pH = 7,5 - 8$, soit neutre permet de penser que son extraction en phase organique est possible. Nous étudions dans ce chapitre les possibilités d'extraction de l'espèce MLH_2 formée avec le couple praséodyme(III) - tartramide, dans plusieurs conditions. L'extraction du praséodyme(III) est suivie par spectroscopie UV - visible.

Dans le début de la thèse, nous avons également pensé tenter de séparer les lanthanides(III) par ultrafiltration micellaire à l'aide de micelles complexantes. L'idée était d'utiliser des tensioactifs complexants formant des micelles et non pas des micelles à l'intérieure desquelles seraient dissous des complexants. Pour cela nous avons envisagé d'utiliser des ligands phosphorylés porteurs d'une ou plusieurs chaînes grasses ou des acides carboxyliques gras. Nous relatons nos essais avec ces molécules dont nous avons fait la synthèse pour certains. Nous avons étudié l'extraction de l'euporium(III). Les extractions ont été suivies par résonance magnétique nucléaire pour le ligand et par spectroscopie d'absorption de flamme pour le cation euporium(III).

VII.2 GÉNÉRALITÉS SUR L'EXTRACTION

VII.2.1 Extraction liquide - liquide⁽⁴⁴⁾

L'extraction liquide - liquide est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles. En général l'une de ces phases est une phase aqueuse et l'autre est une phase organique. L'équilibre de partage ("*distribution law*") de l'espèce A entre les deux phases est défini par l'Équation VII-1.



Équation VII-1 : Définition de $K_{D,A}$, la constante de distribution de A entre les deux phases

Lorsque le soluté considéré est un cation métallique M qui existe dans plusieurs complexes, on définit le coefficient de distribution D de l'Équation VII-2.

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

Équation VII-2 : Définition de D_M , le coefficient de distribution du cation M, $[M]_t$ étant la concentration totale en cation métallique dans chaque phase

L'extraction liquide - liquide met donc en cause le transfert d'un soluté de la phase aqueuse vers la phase organique. Ce phénomène de transfert se déroule à l'interface des deux phases. Dans le cas de cations métalliques, ceux-ci étant en général fortement hydrophiles, ils se situent dans la phase aqueuse et pour les extraire dans la phase organique, il faut les rendre hydrophobes. Ceci se fait par réaction du cation avec une molécule possédant des propriétés hydrophobes et contenue dans la phase organique. Cette molécule est appelée *extractant*. L'extraction liquide - liquide présente un intérêt en tant que technique de séparation et de purification. Elle est largement utilisée en milieu industriel pour ces propriétés, et dans des applications aussi diverses que la production de pénicilline pour l'industrie pharmaceutique, pour le traitement des eaux usées, la séparation cobalt(II) - nickel(II), la purification du

cuivre(II)... Pour la séparation des lanthanides(III), on utilise le TBP⁽ⁱ⁾ en milieu HNO₃ concentré. La purification de l'uranium(VI) peut être faite par extraction liquide - liquide, en particulier à l'aide du TBP et le retraitement des combustibles nucléaire est actuellement fait en partie par extraction liquide - liquide. En effet, le procédé *Purex* permet de séparer l'uranium(VI) et le plutonium(IV) des autres produits de fission, toujours avec le TBP en milieu HNO₃ concentré (cf. p. 24). Il existe également beaucoup d'études à propos des méthodes de séparation lanthanides(III) - actinides(III) par extraction liquide - liquide⁽⁴⁴⁾.

L'extraction liquide - liquide de cations (hydrométallurgie) est une technique qui a fait son apparition dans les années 40 avec la métallurgie de l'uranium(VI). Puis dans les années 60, le développement des ligands acides en a fait un procédé commercialement viable. Les extractants aujourd'hui utilisés sont très nombreux. On utilise les acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoriques (tel que l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique) ou thiophosphoriques (le soufre est un complexant mou qui permet de moduler la complexation). Sont utilisés également des β -dicétones, des amines ou des esters phosphoriques (tel le TBP : tributylphosphate ou phosphate de tri-*n*-butyle).

VII.2.2 Ultrafiltration micellaire

L'ultrafiltration est une autre technique d'extraction. Elle est basée sur la possibilité qu'ont certaines molécules hydrophobes à former des micelles en solution. Ces molécules sont des tensioactifs, elles possèdent une tête polaire et une chaîne hydrophobe. Lorsqu'elles sont en solution à des concentrations supérieures à leur concentration micellaire critique (cf. définition dans le chapitre précédent), elles forment des micelles qui sont des structures macromoléculaires de taille importante dans lesquelles les molécules tensioactives s'organisent pour "isoler" leur partie hydrophobe de la phase aqueuse. Ainsi, les micelles peuvent prendre la forme de sphères, de cylindres, de lamelles... structures à la surface desquelles se place la tête polaire pour être en contact avec la phase aqueuse et à l'intérieur desquelles est la partie hydrophobe.

Si on filtre une solution de micelles sur une membrane dont les pores sont suffisamment petits pour retenir les micelles, mais suffisamment gros pour laisser passer

ⁱ TBP : tributyl-phosphate ou phosphate de tri-*n*-butyle

l'eau, les cations et les molécules de monomère, on peut séparer les micelles du reste de la solution et de ses solutés. Si par ailleurs les micelles peuvent complexer des cations, il est possible de retenir ces derniers dans la phase micellaire alors que le reste de la solution est évacué.

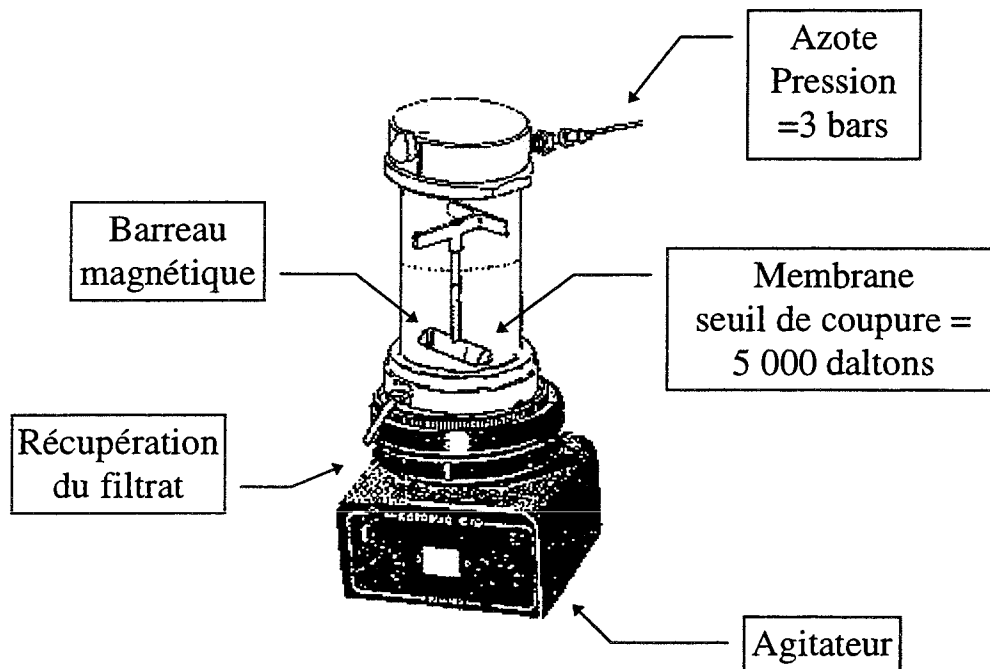


Figure VII-1 : Représentation d'une cellule d'ultrafiltration micellaire

La Figure VII-1 représente une cellule d'ultrafiltration micellaire. Dans cette cellule, on place environ 10 mL de la solution à filtrer. La base de la cellule est occupée par une membrane avec un seuil de coupure de 5000 daltons. Le *dalton* est une unité de masse qui correspond à $1,66 \cdot 10^{-24}$ g, c'est-à-dire à l'inverse du nombre d'Avogadro en gramme. Ceci signifie qu'un atome de carbone pèse 12 daltons. Le seuil de coupure de 5000 daltons indique que toutes les molécules ou agrégats de masse inférieure à 5000 daltons traversent la membrane et ceux de masse supérieure sont retenus. Ainsi, si une molécule de masse molaire de $250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ forme des micelles avec un nombre d'agrégation (c'est le nombre de molécules la constituant) supérieur à 20 (masse = 5000 daltons), celles-ci seront retenues par la membrane. Pour que les mesures soient reproductibles, la solution est toujours agitée à la même vitesse : 500 tours par minute dans notre cas et une pression de trois bar d'azote est appliquée. La partie de la solution qui reste dans la cellule est appelé "*rétenant*" et la partie qui traverse la membrane et qui est récupérée est appelé "*filtrat*".

VII.3 ESSAIS PROSPECTIFS AVEC LES DÉRIVÉS

HYDROPHOBES DE L'ACIDE TARTRIQUE

VII.3.1 Introduction

Nous avons appliqué la technique de l'extraction liquide - liquide à certains des tartramides que nous avons synthétisés : d'une part le C8T (tartramide avec une chaîne grasse à 8 carbones) et d'autre part le C14T (tartramide avec une chaîne grasse à 14 carbones).

Après avoir déterminé les solvants organiques (diluants) qui peuvent convenir, nous avons essayé d'extraire le cation praséodyme(III) de la phase aqueuse vers la phase organique. Le complexe extrait est, selon toute vraisemblance, le complexe neutre MLH_2 qui existe à 100 % pour des pH supérieurs à 8. Cependant, le praséodyme(III) précipite aux environs de pH = 8 quand il n'est pas complexé, donc le pH de la phase aqueuse a été ajusté à 7,5 où le complexe MLH_2 existe à plus de 50 %. L'extraction vers la phase organique du praséodyme(III) de la phase aqueuse a été suivie par spectroscopie UV - visible, le praséodyme(III) possédant des pics caractéristiques entre 430 et 500 nm.

VII.3.2 Mesures d'extraction

VII.3.2.1 Solvants organiques de solubilisation (diluants)

La recherche de diluants pour solubiliser le tensioactif extractant est une étape importante pour la préparation des extractions. Parmi les solvants qui solubilisent les tartramides seuls deux sont intéressants.

Les tartramides à longues sont solubles dans les alcools, mais, les alcools linéaires sont miscibles à l'eau en totalité ou en partie, au moins jusqu'à l'heptan-1-ol. L'octan-1-ol et l'eau sont très peu miscibles. L'octan-1-ol solubilise C8T et C14T, mais en faible quantité, ce qui n'est pas suffisant pour extraire le praséodyme(III) d'une phase aqueuse mise en contact avec cette phase organique.

Certaines cétones solubilisent également les deux tensioactifs C8T et C14T, en particulier la méthyl-isobutyl-cétone (4-méthyl-pentan-2-one). Cette cétone n'étant pas soluble dans l'eau, elle peut faire un bon solvant d'extraction, puisqu'elle solubilise en quantité suffisante les deux extractants potentiels. C'est le solvant que nous avons testé avec C14T.

Le dichlorométhane ne solubilise pas suffisamment C14T, mais solubilise bien C8T. C'est le second solvant que nous avons testé avec C8T.

VII.3.2.2 Conditions d'extraction

☆ Dans tous les cas (sauf indication contraire), la phase aqueuse contient $2 \cdot 10^{-6}$ mole de praséodyme(III) pour un volume de 2 mL (soit une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ; la phase organique contient 10 fois plus de tensioactif (soit $2 \cdot 10^{-5}$ mole) dans 5 mL. Le dichlorométhane a une densité supérieure à l'eau et forme la phase inférieure et la méthyl-isobutyl-cétone a une densité inférieure à celle de l'eau et forme donc la phase supérieure. Le spectre UV - visible des solutions aqueuses est enregistré avant chaque dosage. Les mélanges de phase aqueuse et de phase organique sont agités vigoureusement pendant trois minutes et après décantation, le pH de la phase aqueuse est mesuré et son spectre UV - visible est enregistré.

☆ Les deux tensioactifs sont solubilisés sous forme acide dans les diluants et le praséodyme(III) est dissous dans une phase aqueuse dont le pH est ensuite ajusté à 7,5. Si on met en contact une partie de la phase aqueuse avec l'une ou l'autre des deux phases organiques (C8T dans le dichlorométhane ou C14T dans la méthyl-isobutyl-cétone), une infime partie de praséodyme est extraite. En effet l'extraction se fait par échange d'ions : pour former le complexe MLH_2 , chaque ligand échange un ion praséodyme(III) contre trois ions hydronium (proton) qui sont libérés dans la phase aqueuse. Le pH diminue alors rapidement et l'espèce qui existe en solution (ou tout du moins à l'interface où se produisent les échanges) n'est plus MLH_2 , mais MLH_1 ou ML , espèces porteuses d'une charge positive. Dans ces conditions, C14T n'extrait pas de praséodyme(III) dans la méthyl-isobutyl-cétone, de même pour C8T dans le dichlorométhane.

Ce problème de variation de pH se résout en tamponnant le milieu à l'aide de TRIS^(j) ; pour une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en praséodyme(III), le milieu est tamponné avec $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TRIS. Il peut se présenter un problème : le TRIS est un composé qui pourrait complexer le cation praséodyme(III).

☆ Des extractions ont été effectuées avec une phase aqueuse tamponnée avec du TRIS à pH = 7,5 et une phase organique contenant chacun des ligands sous sa forme acide. Dans le cas de C8T dans le dichlorométhane, 75 % du praséodyme(III) disparaît de la phase aqueuse,

^j TRIS : tris(hydroxyméthyl)-aminométhane

mais un léger précipité se forme à l'interface ; le pH a légèrement diminué mais est toujours dans la zone de formation de l'espèce MLH_2 . Pour C14T et la méthyl-isobutyl-cétone, les résultats sont un peu différents : 90 % du praséodyme(III) a disparu de la solution aqueuse mais une précipitation importante dans les deux phases semble indiquer que celui-ci n'a pas été extrait dans la phase organique. Par ailleurs, le pH de la solution est tombé à 3 : on peut se demander si la méthyl-isobutyl-cétone n'a pas extrait le TRIS de la phase aqueuse qui n'est ainsi plus tamponnée.

L'apparition de précipités dans les deux cas est une indication que les complexes formés sont trop hydrophobes pour la phase aqueuse et trop hydrophiles pour la phase organique. Nous avons donc pensé qu'il fallait réduire l'hydrophilie du complexe formé pour que celui-ci passe dans la phase organique. En effet le nombre de coordination des lanthanides(III) est important et de nombreuses molécules d'eau peuvent occuper les sites non pris par le ligand et ceci augmente l'hydrophilie du complexe. En remplaçant les molécules d'eau par d'autres espèces neutre et beaucoup moins hydrophile, le complexe formé pourrait voir son hydrophobie augmenter et être extrait en phase organique. Nous avons décidé d'introduire dans cette phase des molécules de phosphate de tri-*n*-butyle, à raison de 2 équivalents par cation praséodyme(III). Nous espérons que ces molécules contribueront par un effet coopératif à l'extraction du praséodyme(III) par nos tartramides et ne les extrairons pas eux-mêmes (cf. paragraphe suivant pour la confirmation).

☆ En résumé, en plus des conditions décrites à la première étoile (☆) de ce paragraphe, les extractions ont été effectuées pour une phase aqueuse tamponnée à pH = 7,5 par le TRIS et avec une phase organique contenant 2 équivalents par cation praséodyme(III) de phosphate de tri-*n*-butyle.

VII.3.2.3 Co-extraction avec le phosphate de tri-*n*-butyle

☆ D'après les conditions décrites dans le paragraphe précédent, nous avons mis en contact deux phases, aqueuse et organique. La phase organique est composée de C14T et de phosphate de tri-*n*-butyle dissous dans la méthyl-isobutyl-cétone et la phase aqueuse contient le praséodyme(III) en milieu tamponné à pH = 7,5. Après trois minutes d'agitation vigoureuse et décantation, on obtient deux phases limpides avec un précipité qui décanse dans la phase aqueuse qui ne contient plus de praséodyme(III) en solution.

L'extraction en phase organique ne semble pas s'être faite, le complexe formé précipitant dans la phase aqueuse.

☆ Nous avons préparé une phase organique constituée de C8T dissous dans le dichlorométhane avec du phosphate de tri-*n*-butyle et en avons mis trois fois 5 mL en présence de trois phases aqueuses de 2 mL contenant respectivement (❶) $2 \cdot 10^{-6}$, (❷) $4 \cdot 10^{-6}$ et (❸) $8 \cdot 10^{-6}$ mole de praséodyme(III) dans $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TRIS tamponné à $\text{pH} = 7,5$. Le nombre de moles de C8T dans la phase organique est de $2 \cdot 10^{-5}$ mole dans le cas ❶ et de $4 \cdot 10^{-5}$ mole dans les cas ❷ et ❸ ; ce qui fait un rapport extractant sur cation de 10/1 pour les cas ❶ et ❷, et un rapport 5/1 dans le cas ❸. Dans tous les cas, après agitation, nous avons obtenu deux phases limpides.

Dans les cas ❶ et ❷, la phase aqueuse ne contient plus de praséodyme(III) et dans le cas ❸, la phase aqueuse contient 30 % du praséodyme(III) introduit au départ. Ainsi, la co-extraction du praséodyme(III) par le C8T et le phosphate de tri-*n*-butyle entraîne tout le cation dans la phase organique constituée de dichlorométhane (excepté pour le cas ❸, où le rapport extractant sur cation de semble pas assez élevé).

☆ Ceci appelle à vérifier que le phosphate de tri-*n*-butyle n'est la cause unique de cette extraction, en ne laissant pas intervenir le C8T. Nous avons vérifié ceci en mettant en contact une phase aqueuse contenant $2 \cdot 10^{-6}$ moles de praséodyme(III) et tamponnée par le TRIS à $\text{pH} = 7,5$ avec une phase organique de dichlorométhane contenant uniquement du phosphate de tri-*n*-butyle dans les mêmes conditions que le cas ❸. Le praséodyme(III) n'a pas été extrait dans la phase organique. Ainsi le phosphate de tri-*n*-butyle n'est pas l'extractant du praséodyme(III), mais est un co-extractant.

VII.3.3 Conclusion

Le tensioactif C8T a donc la possibilité d'extraire le cation praséodyme(III) en présence de phosphate de tri-*n*-butyle qui intervient pour remplacer les molécules d'eau dans la sphère d'hydratation du lanthanide(III). En effet, les molécules d'eau semblent rendre trop hydrophile le complexe formé à l'interface entre le cation et le tensioactif C8T pour qu'il soit extrait. Par contre avec le phosphate de tri-*n*-butyle, le complexe est beaucoup plus hydrophobe. La phase aqueuse doit être tamponnée par du TRIS à $\text{pH} = 7,5$ car la complexation d'un ion praséodyme(III) par une molécule de C8T libère trois ions hydronium dans la phase aqueuse, ce qui peut faire rapidement varier le pH.

Ces quelques essais d'extractions sont positifs pour le but que nous nous sommes fixé : l'extraction liquide - liquide des lanthanides par les tartramides. Cependant, ceci doit

être complété par d'autres mesures d'extraction liquide - liquide avec des tartramides à différentes longueurs de chaînes, en particulier, intermédiaire entre C8T et C14T. Ces tensioactifs, tels le C10T ou le C12T sont plus hydrophobes que C8T et sont solubles dans le dichlorométhane. Ils pourraient y extraire le complexe MLH_2 formé avec le praséodyme(III) sans nécessiter l'utilisation de phosphate de tri-*n*-butyle.

Les études préliminaires décrites ci-dessus pour l'extraction liquide - liquide des lanthanides(III) par les tartramides laisse place à de nombreuses possibilités de variation de conditions d'extraction liquide - liquide, comme la recherche d'autres solvants, des variations de pH d'extraction ou de rapport extractant sur cation, ou l'ajout de sels de fond. L'ultrafiltration micellaire peut également être envisagée, même si le C8T ne forme pas de micelles sphériques. Ainsi, l'emploi de co-tensioactifs avec C8T ou des tartramides à chaîne grasse plus longue pourrait contribuer à la formation de micelles complexantes qui pourrait être utilisées à cet effet.



VII.4 SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS PHOSPHORÉS ET EXTRACTION

VII.4.1 Introduction

Les phosphates gras sont connus pour former des micelles complexantes en phase aqueuse^(129, 130, 131, 132) ; par ailleurs des molécules phosphorées telles que le phosphate de tri-*n*-butyle ou l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique sont de bons complexants (et extractants) pour les lanthanides(III). En effet le phosphate de tri-*n*-butyle est connu pour extraire des complexes neutres en phase organique, Lee et coll.⁽¹³³⁾ l'ont par exemple utilisé pour l'extraction de perchlorate de lanthanide(III) ou de complexe mixte de perchlorate et de fluorure de lanthanide(III). Ceci nous a amené à synthétiser des phosphates gras pour les utiliser à la formation de micelles complexantes et ainsi appliquer la technique de l'ultrafiltration micellaire à l'extraction des lanthanides(III).

La première étape a été de synthétiser ces molécules à partir d'un alcool gras à huit carbones et de trois molécules phosphorées : trichloro-phosphate ($\text{O}=\text{PCl}_3$), diéthyl-chloro-phosphate ($\text{O}=\text{PCl}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$) et de diméthyl-chloro-phosphate ($\text{O}=\text{PCl}(\text{O}-\text{CH}_3)_2$). Dans les trois cas, nous avons greffé de façon stœchiométrique un seul alcool gras sur le phosphate par substitution d'un chlore (les deux chlores restants dans le cas du trichloro-phosphate sont substitués par des fonctions alcool). Nous avons ainsi obtenu trois phosphates gras mono- ou tri-substitués qui forment des micelles et sont susceptibles d'extraire les lanthanides(III) par ultrafiltration. Ces esters phosphoriques sont par ailleurs très peu sensibles à l'hydrolyse lorsqu'ils sont placés en milieu basique^(130, 134) ; par contre en milieu acide, ils peuvent s'hydrolyser rapidement⁽¹²⁹⁾.

Une rapide étude potentiométrique du mono-octyl-phosphate synthétisé (composé 8P) a été effectuée, en effet 8P possède deux fonctions acides (les deux fonctions alcool portées par le phosphore). De plus, des mesures de concentration micellaire critique dans l'eau ont été faites pour le composé 8P et pour le diéthyl-octyl-phosphate (composé 822P). Le fait que 822P soit non-ionique implique que sa concentration micellaire critique est certainement plus faible que celle de 8P, mais sa force de complexation est sans doute moindre.

Nous avons appliqué ces molécules à l'ultrafiltration micellaire.

Les dosages lors des mesures d'extraction ont été effectués par résonance magnétique nucléaire quantitative du phosphore pour le ligand et par spectroscopie d'absorption de flamme pour le cation lanthanide(III) (en l'occurrence l'euporium(III)).

VII.4.2 Synthèse de dérivés phosphorés gras

VII.4.2.1 Introduction

La méthode la plus couramment rencontrée pour cette synthèse se fait par ajout d'un alcool gras sur l'acide pyrophosphorique ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)^(130, 132, 135, 136). D'autres auteurs proposent la réaction d'un diphényl-chloro-phosphate avec un alcool gras pour obtenir un diphényl-alkyl-phosphate qui par réaction catalytique avec le platine donne un mono-alkyl-phosphate^(130, 137).

Pour notre part, nous avons utilisé la méthode décrite par Chevalier⁽¹²⁹⁾ et par Gamrath et coll.⁽¹³⁸⁾ pour la synthèse du mono-octyl-phosphate (composé 8P). Elle consiste en l'ajout stœchiométrique d'un alcool gras sur un chloro-phosphate et en l'hydrolyse des éventuels chlores excédentaires. Nous avons introduit quelques modifications à cette synthèse, en particulier lors de la purification. Celle-ci est plus facile à mettre en place que les autres méthodes avec lesquelles l'obtention de produits purs est parfois assez peu aisée.

VII.4.2.2 Synthèse

VII.4.2.2.1 Synthèse de 8P, mono-octyl-phosphate

La première étape de la synthèse est le mélange stœchiométrique de $\text{O}=\text{PCl}_3$ (trichloro-phosphate) et d'octan-1-ol, sans solvant vu que ces deux composés sont liquides (cf. Schéma VII-1). Cette réaction, qui se déroule rapidement, est exothermique et est donc placée dans un bain de glace. Elle produit un dégagement de chlorure d'hydrogène gazeux.

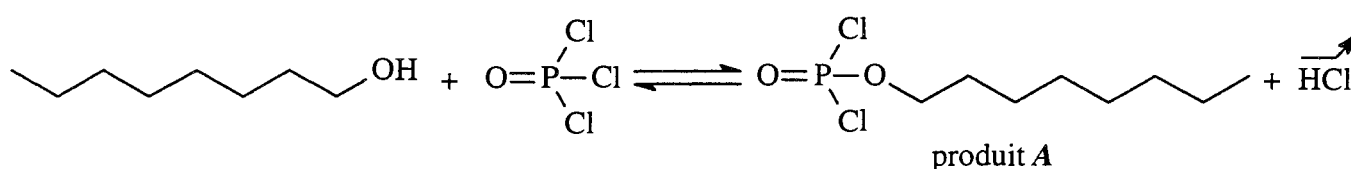


Schéma VII-1 : réaction stœchiométrique du trichloro-phosphate avec l'octan-1-ol pour donner du dichloro-octyl-phosphate (produit A)

Après élimination du chlorure d'hydrogène, le produit **A** est placé en solution aqueuse basique pour substituer les chlores restants par des groupes hydroxyle (cf. Schéma VII-2). Cette réaction est également exothermique et nécessite un refroidissement (bain de glace).

Parallèlement, l'excès de $\text{O}=\text{PCl}_3$ réagit également avec la soude pour donner de l'acide orthophosphorique, H_3PO_4 .

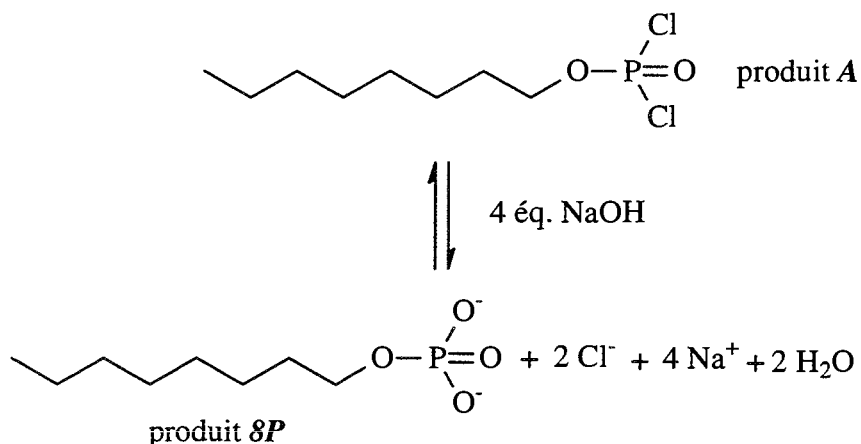


Schéma VII-2 : Hydrolyse du produit A en produit 8P, mono-octyl-phosphate de sodium, par la soude en quantité stœchiométrique

Le produit **8P** ainsi obtenu n'est pas pur ; la phase aqueuse doit être lavée à l'éther pour extraire les éventuels résidus organiques (alcool n'ayant pas réagi...)

Pour séparer le produit **8P** des impuretés non organiques (NaCl , H_3PO_4 ...), celui-ci est acidifié par HCl (cf. Schéma VII-3) et est extrait dans l'éther.

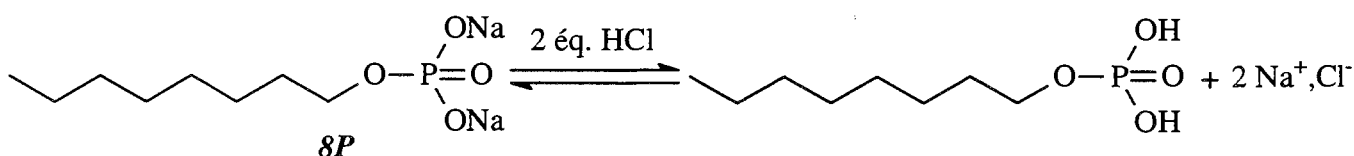


Schéma VII-3 : Acidification du produit 8P par l'acide chlorhydrique pour obtenir l'acide mono-octyl-phosphorique

La forme acide de **8P** est ensuite récupérée en évaporant l'éther sous pression réduite. Celui-ci se présente sous la forme d'une huile visqueuse et jaune qui est hygroscopique.

Toute l'évolution de la réaction est suivie par résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{31}P , l'échantillon est placé dans le chloroforme deutérié (CDCl_3). En effet, en RMN ^{31}P , à chaque produit correspond un déplacement chimique caractéristique. La mesure des intégrales en RMN ^1H permet de déterminer le nombre de chaînes grasses greffées sur le phosphore.

L'huile obtenue correspondant à la forme acide de **8P** contient environ 5 % d'acide dioctyl-phosphorique, que nous pouvons espérer éliminer par des opérations de recristallisation. Ceci nous a conduit à faire de nouveau réagir de la soude stœchiométrique (déplacement du Schéma VII-3 vers la droite) sur la forme acide pour obtenir le mono-octyl-phosphate de sodium en solution, celui-ci étant par ailleurs presque inerte à l'hydrolyse, contrairement à sa forme acide^(129, 130, 134).

La phase aqueuse ayant été évaporée, le mono-octyl-phosphate de sodium, **8P**, est obtenu sous la forme d'une poudre blanche. Il est ensuite recristallisé par deux fois dans l'éthanol⁽¹³⁹⁾.

Le produit **8P** ainsi obtenu est pur à 98 %, les impuretés étant en particulier le dioctyl-phosphate de sodium. La pureté a également été confirmée par microanalyse élémentaire.

VII.4.2.2 Synthèse de 822P (diéthyl-octyl-phosphate) et de 811P (diméthyl-octyl-phosphate)

Nous avons étendue la méthode précédente à d'autres dérivés. La stratégie appliquée est légèrement différente : nous avons remplacé le trichloro-phosphate par des monochloro-phosphates.

La première étape est la substitution du chlore porté par le phosphate ($\text{O}=\text{PCl}(\text{OR})_2$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{--CH}_3$ ou CH_3) par l'octan-1-ol (cf. Schéma VII-4). Les produits sont placés dans un solvant (le toluène) et pour faciliter la réaction, on ajoute un équivalent de triéthyl-amine, espèce basique dont le rôle est de piéger le chlorure d'hydrogène formé et un peu de diméthyl-amino-pyridine qui a un rôle catalytique dans le piégeage du chlorure d'hydrogène par la triéthyl-amine.

Pour éviter la trans-estérification des esters, déjà existants, sur le phosphate (c'est-à-dire leur substitution par l'alcool gras), la température est contrôlée et ne doit pas dépasser 20°C.

La réaction terminée, le milieu réactionnel est filtré pour éliminer une partie du sel formé (chlorure de triéthyl-ammonium), puis le solvant (toluène) est évaporé.

Le produit est solubilisé dans de l'acétate d'éthyle et lors de lavages par l'eau à pH neutre, basique et acide, les impuretés solubles (reste du sel...) sont extraites ; les phases aqueuses sont saturées en NaCl pour éviter une éventuelle solubilisation du phosphate organique dans la phase aqueuse.

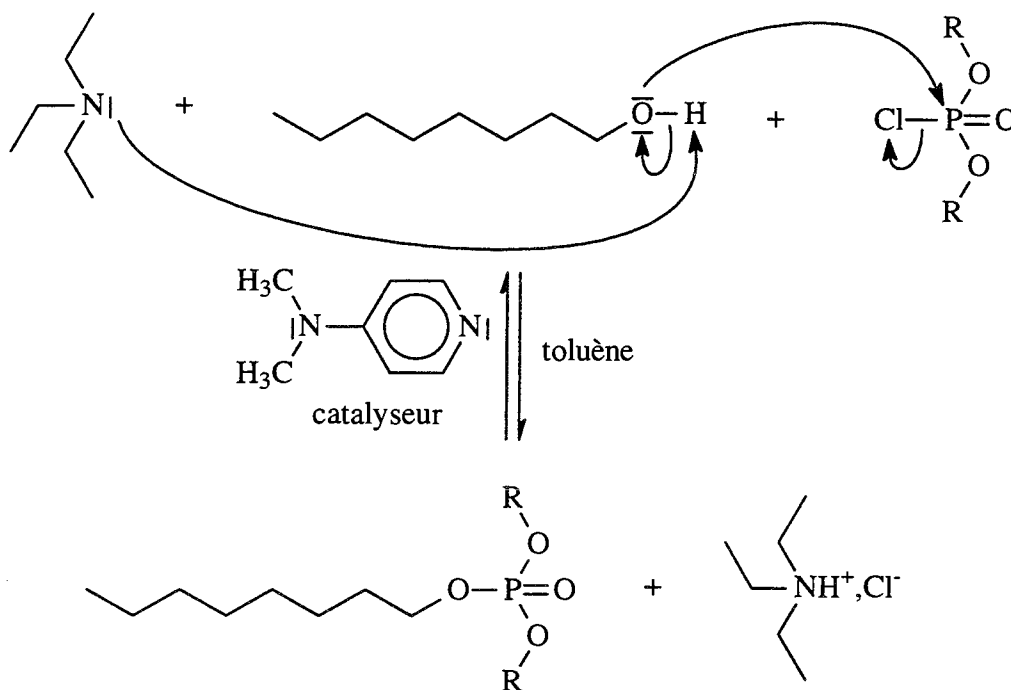


Schéma VII-4 : Substitution du chlore dans l'attaque d'un alcool sur un chloro-phosphate pour former un octyl-phosphate ; R = CH₂-CH₃ : formation du diéthyl-octyl-phosphate (822P) ; R = CH₃ : formation du diméthyl-octyl-phosphate (811P)

La synthèse a été suivie par résonance magnétique nucléaire, en particulier RMN ³¹P et RMN ¹H. Les intégrales en RMN ¹H permettent de constater que la trans-estérification ne s'est pas produite et les spectres RMN ³¹P confirment que le produit obtenu est pur à 97 %.

VII.4.2.3 Conclusion

Les deux types de synthèse ont permis d'obtenir du mono-octyl-phosphate et deux produits dérivés : le diéthyl-octyl-phosphate et le diméthyl-octyl-phosphate. Ceux-ci sont obtenus de façon pure avec des méthodes de synthèse assez simples.

Le but est d'étudier leur comportement dans l'eau (formation de micelles...) et leur aptitude à complexer les cations lanthanides(III) pour l'extraction par ultrafiltration micellaire.

VII.4.3 Propriétés physico-chimiques des dérivés phosphorés hydrophobes synthétisés

VII.4.3.1 Introduction

Nous avons effectués des mesures de potentiométrie uniquement avec la molécule 8P, puisque c'est le seul dérivé phosphoré que nous avons synthétisé qui possède des fonctions acide, les des autres étant non-ioniques.

Par ailleurs, les concentrations micellaires critiques de 8P et de 822P ont été déterminées dans l'eau à 25°C.

VII.4.3.2 Étude potentiométrique de 8P (mono-octyl-phosphate)

Le mono-octyl-phosphate 8P a été dosé par de la soude avec les méthodes habituelles (25°C, force ionique 0,1 mol.L⁻¹ ajustée avec NaClO₄) pour déterminer ses constantes d'acidité (cf. Figure VII-2). 8P n'est pas soluble dans l'eau lorsqu'il est sous forme acide ; ainsi, la partie de la courbe située avant le premier saut correspond à une zone où la solution contient un précipité. Dès que la première acidité est dosée, 8P est soluble. Ainsi, l'erreur sur la première acidité est sans doute plus élevée que celle indiquée, par contre l'erreur sur la seconde acidité est correcte. Les constantes de formation de 8P calculées à l'aide de PSEQUAD sont indiquées dans le Tableau VII-1 et les constantes d'acidité dans le Tableau VII-2.

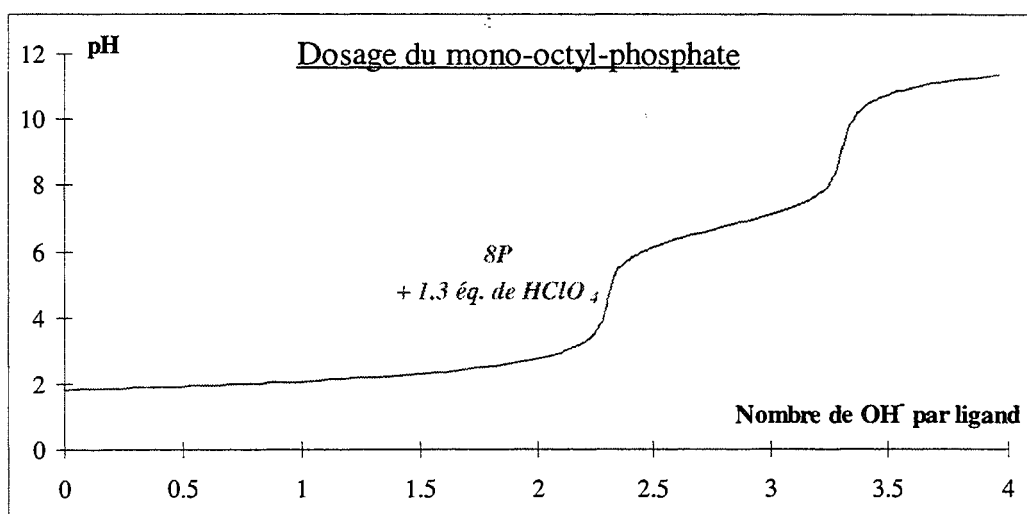


Figure VII-2 : Courbe de dosage du mono-octyl-phosphate ($[8P] = 7,804 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) par la soude

$L + H \rightleftharpoons LH$	$\log \beta_{011} = 6,740 \pm 0,004$
$L + 2H \rightleftharpoons LH_2$	$\log \beta_{012} = 8,009 \pm 0,009$

Tableau VII-1 : Constantes de formation de 8P mesurés à 25°C et 0,1 mol.L⁻¹ (NaClO₄)

	Ce travail	Chevalier et coll. ⁽¹³¹⁾	Arakawa et coll. ⁽¹³⁰⁾
$pK_{ROOP(OH)_2}$	$1,269 \pm 0,005$	2	< 2,0
$pK_{ROOP(OH)O^-}$	$6,740 \pm 0,004$	7	~ 7,0

Tableau VII-2 : Constantes d'acidité du mono-octyl-phosphate

La Figure VII-3 présente les courbes de répartition des espèces en fonction du pH pour 8P à une concentration de 0,005 mol.L⁻¹.

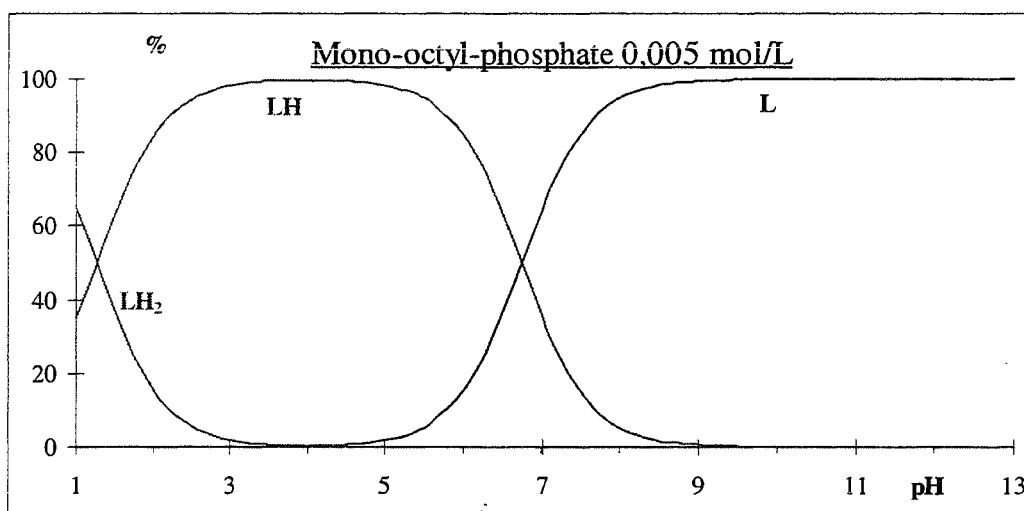


Figure VII-3 : Courbes de répartition des espèces en fonction du pH du mono-octyl-phosphate à 0,005 mol.L⁻¹

La connaissance du système d'espèces obtenu pour les mélanges lanthanide(III) - 8P aurait été d'un grand intérêt pour les mesures d'ultrafiltration qui suivent puisque les constantes de formation et les courbes de répartition nous auraient permis de choisir un pH judicieux. Mais, lors de la mise en présence d'un lanthanide(III) avec le 8P, en rapport cation sur ligand 1/3, un précipité est apparu dans la solution, et quel que soit le pH, celui-ci ne s'est pas dissous.

VII.4.3.3 Mesure de concentration micellaire critique

VII.4.3.3.1 Concentration micellaire critique de 8P

La concentration micellaire critique de 8P a été mesurée à $\text{pH} = 6,0$. La Figure VII-3 indique qu'à ce pH , 8P est à 85 % sous la forme LH, le reste est sous la forme L. Le choix de ce pH se justifie par le fait que la concentration micellaire critique croît fortement lorsque la charge moyenne sur 8P diminue (ceci a été étudié par Chevalier⁽¹²⁹⁾). Nous avons choisi un pH auquel la solution ne risque pas de précipiter (forme LH_2 proche de 0 %) et le moins élevé possible. Dans notre cas la charge moyenne de 8P est de 1,15.

Nous avons mesuré la concentration micellaire critique de 8P pour une force ionique non fixée, et pour une force ionique de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ajustée avec NaClO_4 . Dans les deux cas, la température est de 25°C .

La Figure VII-4 présente la courbe de la tension superficielle en fonction de $\log C$ (C est la concentration en tensioactif) pour 8P à force ionique non fixée. La Figure VII-5 est la mesure à force ionique constante de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ fixée par NaClO_4 .

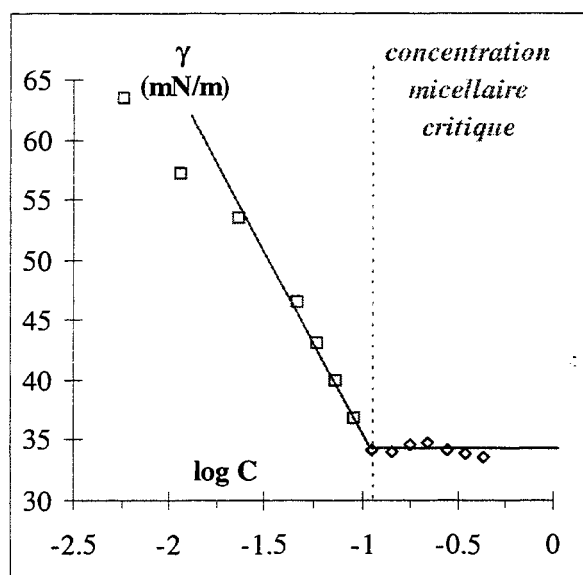


Figure VII-4 : Expression de γ , la tension superficielle en fonction de $\log C$ pour 8P ; force ionique non fixée, $\text{pH} = 6,0$ et à 25°C

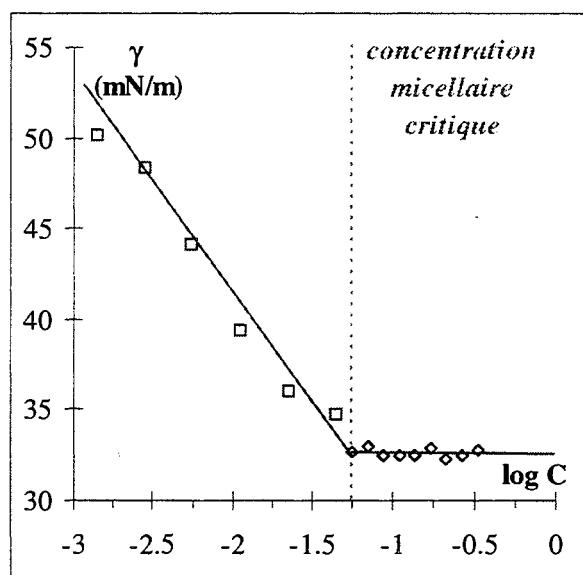


Figure VII-5 : Expression de γ , la tension superficielle en fonction de $\log C$ pour 8P ; force ionique fixée à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ par NaClO_4 , $\text{pH} = 6,0$ et à 25°C

D'après les mesures de concentration micellaire critique effectuées dans le chapitre précédent, il a été possible de calculer la surface par tête polaire, ainsi que la structure des

micelles formées. Ces calculs sont repris dans le Tableau VII-3 pour les mesures de concentration micellaire critique effectuées sans avoir fixé la force ionique. En effet, dans ce cas, le charge moyenne des molécules de tensioactif est de 1,15, donc proche de 1 ; ainsi, la formule de Gibbs pour le calcul de Γ_2 s'applique avec un coefficient $\underline{2}^{(125a)}$. Cependant, la présence d'un sel de fond dans le cas où la force ionique est fixée implique que cette équation n'est plus valable, nous ne l'avons donc pas appliquée.

	8P , pour la force ionique non fixé	8P , pour une force ionique de 1,0 mol.L ⁻¹ , ajustée par NaClO ₄
Concentration micellaire critique (mol.L⁻¹)	0,112	0,056
pente	-28,0	
Γ_2 (mol.m ⁻²)	2,46.10 ⁻⁶	
a (Å²)	67,5	
v (Å ³)	243	
$l_{\max}$ (Å)	11,6	
p	0,31	

Tableau VII-3 : Valeurs de la concentration micellaire critique, la surface par tête polaire a, et le paramètre d'empilement p pour 8P ; valeurs de calcul intermédiaire : pente, pente de la courbe de γ en fonction de $\log C$ où existe le monomère ; Γ_2 , concentration d'excès de surface ; v, volume de la chaîne aliphatique et $l_{\max}$, longueur maximale de la chaîne ; se reporter au chapitre précédent pour explication ; mesures effectuées à pH = 6 et à 25°C

Ainsi, le paramètre d'empilement **p** est proche de 1/3, les micelles sont donc sphériques. Ainsi, il est possible de calculer la surface de la sphère que forment ces micelles, $l_{\max}$ correspondant au rayon de cette sphère. Connaissant **a**, la surface par tête polaire d'une molécule de 8P, il est possible de connaître le nombre d'agrégation dans les micelles. La surface S vaut ~ 1700 Å². Ainsi le nombre d'agrégation est de 25 environ.

Chevalier et coll.⁽¹³¹⁾ obtiennent par conductivité une valeur de concentration micellaire critique de 0,142 mol.L⁻¹ à 30°C ; Arakawa et coll.⁽¹³⁰⁾ obtiennent par la même méthode, à 25°C, une valeur de 0,138 mol.L⁻¹ pour une force ionique non fixée et de 0,110 mol.L⁻¹ pour une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ de KCl. Trotta et coll.⁽¹³⁹⁾ obtiennent

également par mesure de conductivité la valeur de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ à 37°C . Les valeurs que nous obtenons sont donc légèrement inférieures à celles-ci, en particulier celle obtenue pour une force ionique de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 . Il est cependant connu que la présence d'un électrolyte en solution abaisse la concentration micellaire critique des molécules tensioactives, ce qui explique cette diminution, qui est également observé par Arakawa⁽¹³⁰⁾. Shaw^(125b) a ainsi constaté la diminution de la concentration micellaire critique du sel de sodium du sulfate de dodécyle (SDS) en présence d'un électrolyte (NaCl) (cf. Tableau VII-4). Les différences observées entre nos mesures et celles des autres auteurs peuvent être dues au pH de mesure, puisque comme l'a précisé Chevalier⁽¹²⁹⁾, la concentration micellaire critique dépend énormément du pH.

[NaCl] en mol.L^{-1}	0	0,01	0,03	0,1	0,3
Concentration micellaire critique en mol.L^{-1}	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$

Tableau VII-4 : Variation de la concentration micellaire critique du sel de sodium du sulfate de dodécyle en fonction de la concentration en NaCl ; mesures effectuées à 25°C

VII.4.3.3.2 Concentration micellaire critique de 822P

La molécule de 822P est non-ionique. Lors des mesures, la température a été fixée à 25°C . La Figure VII-6 présente la courbe de γ en fonction de $\log C$ (C est la concentration en 822P).

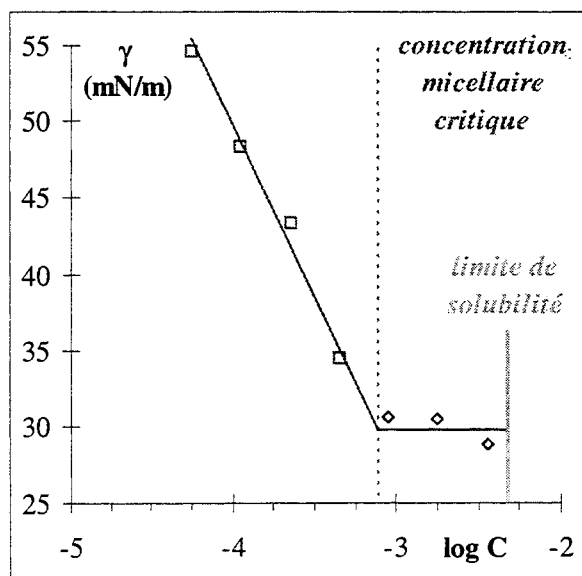


Figure VII-6 : Expression de γ , la tension superficielle en fonction de $\log C$ pour 822P ; force ionique non fixée et à 25°C

Nous pouvons appliquer avec 822P les calculs effectués avec 8P pour déterminer sa surface par tête polaire et son paramètre d'empilement pour connaître la structure des micelles qu'il forme (cf. Tableau VII-5). Cependant, 822P étant un tensioactif non-ionique, dans la formule de Gibbs (cf. Équation VII-3), le facteur 2 est ôté^(125a).

$$\frac{d\gamma}{d \log C} = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \Gamma_2$$

Équation VII-3 : Formule de Gibbs pour les tensioactifs non-ioniques ; R : constante des gaz parfaits (exprimée en S.I.) ; T : température en K

	822P
Concentration micellaire critique (mol.L⁻¹)	7,3.10⁻⁴
<i>pen</i> te	-20,5
Γ_2 (mol.m ⁻²)	3,58.10 ⁻⁶
a (Å²)	46,3
v (Å ³)	243
$l_{\max}$ (Å)	11,6
p	0,45

Tableau VII-5 : Valeurs de la concentration micellaire critique, de la surface par tête polaire a , et le paramètre d'empilement p pour 822P ; valeurs de calcul intermédiaire : *pen*te, Γ_2 , v , et $l_{\max}$: voir Tableau VII-3 ; se reporter au chapitre précédent pour explication ; mesures à 25°C

La concentration micellaire critique de 822P est bien plus basse que celle de 8P, cependant 822P n'est pas soluble à température ambiante au-delà de 2,5.10⁻³ mol.L⁻¹ (point de trouble). Par ailleurs le paramètre d'empilement p est compris entre 1/3 et 1/2 et est proche de 1/2, ce qui signifie que 822P ne forme pas de micelles sphériques mais plutôt des micelles cylindriques.

VII.4.3.4 Conclusion

Les tensioactifs phosphorés synthétisés ont subi des analyses physico-chimiques pour comprendre leur comportement en solution. 8P qui est un tensioactif ionique a des propriétés qui dépendent du pH, c'est pourquoi nous avons déterminé ses constantes d'acidité par potentiométrie. Cependant, la détermination des complexes formés par les lanthanides(III) avec 8P s'est avérée difficile puisque la potentiométrie nécessite des concentrations en cation assez élevées (par rapport au ligand) et dans ces conditions, la solution précipite sur toute la gamme de pH étudiée.

La détermination des concentrations micellaires critiques des composés ainsi que de la structure des micelles formées pour 8P et 822P est un étape importante pour la mise en place d'extraction par ultrafiltration micellaire. Les molécules de 8P forment des micelles qui sont sphériques alors que 822P forme probablement des micelles cylindriques ; ce second tensioactif sera certainement moins intéressant du point de vue de l'extraction par ultrafiltration micellaire.

VII.4.4 Ultrafiltration micellaire

VII.4.4.1 Conditions de manipulation

Le cation lanthanide(III) utilisé pour pratiquer l'ultrafiltration micellaire est l'euprium(III). L'analyse des deux parties : le "*filtrat*" et le "*rétenant*", se fait par spectroscopie de flamme pour le cation et par mesures quantitatives de résonance magnétique nucléaire (RMN ^{31}P) avec le HMPT (hexaméthyl-phospho-triamide ou oxyde de tris(diméthylamino)phosphine) comme référence. Les ultrafiltrations sont effectuées à 25°C. Dans tous les cas, le volume de départ est de 10 mL. Le volume de "*filtrat*" obtenu est de 5 mL et le volume restant dans la cellule (volume du "*rétenant*") est d'un peu moins de 5 mL (existence d'un volume mort dans le système d'évacuation).

Pour commencer, des mesures ont été effectuées avec le ligand seul, pour vérifier que l'on a formation de micelles puis, des solutions euprium(III) - tensioactif ont été préparées dans le but d'être filtrées.

Les tensioactifs utilisés pour l'extraction ont été le 8P, le 822P, l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique et deux acides gras : l'acide décanoïque (aussi appelée acide caprique) et l'octanoate de sodium (aussi appelé caprylate de sodium). Dans tous les cas, l'ultrafiltration doit se dérouler pour une concentration initiale en tensioactif supérieure à la concentration

micellaire critique (pour former des micelles) et la concentration en tensioactif mesurée dans le "filtrat" doit correspondre à la valeur de la concentration micellaire critique. Rajec et coll.⁽¹⁴⁰⁾ ont déterminé la concentration micellaire critique de l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique en solution aqueuse pour 2 % d'éthanol (utilisé comme co-tensioactif pour faciliter la formation de micelles). Cette valeur, déterminée par mesure de tension superficielle, est de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans le cas des deux acides gras, les concentrations micellaires critiques à 25°C sont de $0,0955 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $0,340 \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement pour le décanoate et l'octanoate de sodium⁽¹⁴¹⁾.

VII.4.4.2 Ultrafiltration micellaire des tensioactifs phosphorés seuls

✱ Nous avons effectué l'ultrafiltration micellaire de 8P à l'aide d'une solution concentrée à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH était ajusté à 4,5, pour diminuer la concentration micellaire critique par rapport aux mesures à pH = 6,0 et en dehors de la zone de précipitation.

Nous avons filtré 4 mL des 10 mL de départ, restait un "rétenant" d'environ 5,5 mL (volume mort en moins). Les deux solutions ont été dosées par résonance magnétique nucléaire :

$$\star [8P]_{\text{"rétenant"}} = 0,270 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\star [8P]_{\text{"filtrat"}} = 0,095 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration mesurée dans le filtrat est donc proche de la concentration micellaire critique mesurée. Les micelles formées par 8P sont donc retenues par la membrane de 5000 daltons. Il est possible de faire un bilan massique de concentration connaissant les volumes de départ et d'arrivée. On retrouve une concentration totale proche de la concentration de départ ($[8P] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$).

✱ Nous avons effectué de telles mesures avec 822P ; cependant le fait que 822P ne soit plus soluble au-delà de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ nous a contraints à travailler à une concentration de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette concentration est trop basse pour être détectée en résonance magnétique nucléaire du ^{31}P .

✱ Dans le cas de l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique, la concentration de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ a été choisie pour l'ultrafiltration micellaire. Les solutions contiennent 2 % d'éthanol comme co-tensioactif pour aider à la formation des micelles⁽¹⁴⁰⁾. Le pH a été ajusté à 7,0. Le "rétenant" et le "filtrat" ont été dosés par résonance magnétique nucléaire du ^{31}P :

$$\star [\text{acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique}]_{\text{"rétenant"}} = 0,011 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\star [\text{acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique}]_{\text{filtrat}} = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique obtenue pour le "filtrat" devrait être nulle ou très faible (concentration micellaire critique de $2,5 \cdot 10^{-5}$), mais la précision de la RMN ^{31}P dans ces conditions ne va pas au-delà de trois décimales. On peut donc dire que la formation de micelles se fait correctement avec ce tensioactif.

D'après ces mesures, 8P et l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique forment des micelles qui sont retenues lors de l'ultrafiltration. Dans le cas de l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique, la détection par RMN ^{31}P se fait assez difficilement. Pour 822P, les concentrations sont beaucoup trop faibles pour être détectées par la RMN ^{31}P , il est donc difficile de confirmer que les micelles formées par 822P sont retenues lors de l'ultrafiltration. Cependant, les faibles concentrations que peut détecter la spectroscopie de flamme (entre 10^{-4} et $8 \cdot 10^{-4}$ pour l'euporium(III)) permettront de voir si le cation est retenu dans le "rétentat" ou non.

VII.4.4.3 Ultrafiltration de solutions de tensioactifs avec de l'euporium(III)

♣ Lors de la mise en présence d'euporium(III) et de 8P, l'apparition de précipité est courante. Le pH est toujours fixé à 6,0 ; ainsi, nous avons réduit la concentration d'euporium(III) jusqu'à une valeur pour laquelle aucun composé ne précipite et qui est assez importante pour être détectée.

Nous avons donc préparé une solution à pH = 6 d'euporium(III) (à $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et de 8P (à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Une partie de cette solution (10 mL) a été filtrée par ultrafiltration micellaire et ont été analysés le "rétentat" (volume ~ 4,5 mL), le "filtrat" (volume ~ 5 mL) ainsi que la solution de départ. Les résultats sont indiqués ci-dessous :

$$\diamond [\text{8P}]_{\text{initial}} = 0,203 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{euporium(III)}]_{\text{initial}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\diamond [\text{8P}]_{\text{rétentat}} = 0,208 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{euporium(III)}]_{\text{rétentat}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\diamond [\text{8P}]_{\text{filtrat}} = 0,204 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{euporium(III)}]_{\text{filtrat}} = 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le fait que la concentration d'euporium(III) dans la solution de départ soit différente entre ce qui a été introduit ($2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et la mesure par spectroscopie de flamme ($1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) peut s'expliquer par le fait que la méthode de mesure est très sensible aux

autres ions en solution. En effet, l'euporium est dosé dans une solution contenant $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de 8P mais également $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na^+ , qui est sans doute à l'origine des perturbations dans le dosage de l'euporium(III). Cependant, malgré le manque de précision dans ces mesures, on observe très peu d'euporium(III) dans le "filtrat", et également un enrichissement du "rétentat" : l'euporium est donc retenu par des micelles.

On remarque que les concentrations de 8P sont proches dans la solution de départ, le "filtrat" et le "rétentat". Pourtant dans le cas des mesures du 8P seul, on retrouvait bien la concentration micellaire critique. Il semble que l'introduction d'un cation dans la solution modifie les propriétés tensioactives de 8P. La concentration micellaire critique semble être proche de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration de départ que nous avons utilisée. Le fait que l'euporium (1000 fois moins concentré que 8P) soit retenu dans le "rétentat" indique que des micelles se forment et complexent le cation, même si la concentration en tensioactif est proche de la concentration micellaire critique. Ceci permet de dire que les micelles sont plus complexantes envers l'euporium(III) que les monomères de 8P, ceci est confirmé par Chevalier⁽¹²⁹⁾ qui a constaté la même chose avec des cations divalents (manganèse(II), nickel(II)...): les micelles créent un effet chélate qu'il n'observe pas lors de la complexation par des monomères.

❖ Le tensioactif 822P a été mis en solution à $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec de l'euporium(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Le pH a été ajusté à 4,4, aucune précipitation n'a été observée à ces concentrations. 10 mL de cette solution ont été filtrés.

La RMN ^{31}P n'a toujours pas permis de détecter le tensioactif 822P, il en est de même pour l'euporium(III) dont la concentration est trop faible pour être détectée par l'appareil de spectroscopie de flamme.

❖ Les solutions préparées avec l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique ne laissent guère d'espoir quant à l'utilisation de ce tensioactif comme extractant de l'euporium(III) en ultrafiltration micellaire. En effet dans tous les rapports de concentration essayés et quel que soit le pH, un précipité se forme dans la solution, qui ne peut donc pas être filtrée, au risque de boucher les pores de la membrane.

VII.4.4.4 Cas des acides gras

Les acides gras ont été utilisés dans les mêmes conditions que le dérivés phosphorés gras. Par analogie avec des ligands tel que le tartramide, nous espérons complexer l'euporium(III) par ces carboxylates.

Les acides gras forment des micelles en solution puisque leur concentration micellaire critique est de $0,0955 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,340 \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement pour le décanoate et l'octanoate de sodium. Par ailleurs, leur constantes d'acidité sont de $4,70^{(\text{ref.})}$ et de $4,89^{(\text{ref.})}$ respectivement.

Les solutions ont été préparées à $\text{pH} = 10$.

✧ l'octanoate de sodium filtré seul indique qu'il forme des micelles et qu'il est susceptible par complexation de retenir l'euporium(III) dans le "rétenant". Toutefois, l'introduction de ce cation dans une solution de $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ d'octanoate de sodium entraîne une précipitation immédiate et irréversible, quel que soit le pH et pour plusieurs concentrations ($[\text{euporium(III)}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ou $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

✧ l'acide décanoïque est difficilement soluble à des concentrations supérieures à sa concentration micellaire critique et nous n'avons pas pu l'utiliser pour l'ultrafiltration micellaire.

VII.4.5 Conclusion

Une synthèse d'acide phosphorique gras a permis d'obtenir le mono-octyl-phosphate de sodium (8P) assez facilement. Cette synthèse a été appliquée pour obtenir le di-éthyl-octylphosphate (822P) et le di-méthyl-octylphosphate (811P), deux tensioactifs non-ioniques.

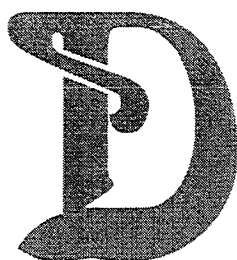
Les propriétés physico-chimiques de 8P et de 822P ont été étudiées : constantes d'acidité et mesure de concentration micellaire critique. Leurs propriétés complexantes et de formation de micelles en fait de bons candidats à l'extraction par ultrafiltration micellaire pour les cations lanthanide(III). Ceci s'est vérifié par les résultats obtenus avec le 8P.

L'euporium(III) a tendance à précipiter en présence de phosphates ou de carboxylate gras. Parmi les différentes combinaisons extractant - cation euporium(III), seule celle où intervient le 8P, mono-octyl-phosphate, semble avoir un intérêt puisque l'euporium est retenu dans le "rétenant" en grande partie. Le cas du couple euporium(III) - 822P est difficile à appréhender puisque celui-ci se prépare à des concentrations trop faibles pour être détectées.

Les couples europium(III) - acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique ou - acide carboxylique gras entraîne l'apparition de précipité qui s'oppose totalement à l'utilisation de l'ultrafiltration micellaire pour retenir le cation.

Le composé 822P ne semble pas précipiter en présence d'euporium(III), mais a deux inconvénients : d'une part il n'est soluble que pour de faibles concentrations (les techniques utilisées ne peuvent pas le détecter) et d'autre part il ne semble pas former de micelles sphériques. La molécule de 811P a été synthétisée mais n'a pas été étudiée (pas de mesure de concentration micellaire critique ou d'ultrafiltration micellaire), elle pourrait se comporter de façon intermédiaire entre le 8P et le 822P, en particulier être soluble à des concentrations plus élevées que $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ comme observé avec le 822P. Le 822P, par contre, pourrait, de par son hydrophobie plus importante être utilisé comme extractant en extraction liquide - liquide.

VIII CONCLUSION GÉNÉRALE



ans ce mémoire, nous avons présenté une étude des aspects structuraux et thermodynamiques de la complexation en solution aqueuse de lanthanides trivalents par des dérivés hydrophobes de l'acide tartrique, par l'acide gluconique et des molécules apparentées ; ainsi que les perspectives pour l'extraction liquide - liquide de ces cations.

Après avoir présenté quelques généralités sur la chimie des lanthanides, les tensioactifs, les applications de l'extraction liquide - liquide au traitement des déchets nucléaires et les techniques d'investigation utilisées aux cours de ces travaux, nous nous sommes intéressés à la complexation des lanthanides(III) par des pseudopeptides. Les complexes obtenus lors de cette complexation sont peu stables et ne résistent pas à la formation d'hydroxydes de lanthanide(III). En effet, les complexes doivent se former en tenant compte des répulsions de charges entre les cations chargés trois fois positivement et les molécules de ligand (glycylhistamine, glycylglycylhistamine, glycylhistidine ou carnosine) qui sont également chargées positivement (cycle imidazole, ammonium terminal)

Par la suite, nous avons décrit de façon très complète la complexation de plusieurs cations lanthanide(III) par l'acide gluconique. Cette molécule ne comporte que des sites de

coordination oxygénés plus durs que les sites azotés et complexe le praséodyme(III) à 100 %, pour des pH supérieurs à 4, lorsqu'elle est dix fois plus concentrée que le cation. Le couple forme par ailleurs une espèce de type MLH_2 qui est neutre et qui existe sur une large zone de pH en milieu basique. Cette espèce a ainsi la potentialité d'être extraite en phase organique. Par ailleurs, elle induit une sélectivité dans la série de lanthanides(III) qui est de l'ordre de grandeur de celle induite par l'EDTA.

La structure de certains des complexes formés par ce couple lanthanide(III) - acide gluconique a été résolue par les diverses techniques utilisées, en particulier celle de ML_2 (en utilisant la résonance magnétique nucléaire et la séparation des termes de contact et de pseudocontact inhérents au paramagnétisme des cations lanthanides(III)), de MLH_2 ou de l'espèce existant en milieu basique qui est en fait un polymère de coordination de grande taille.

L'introduction de fonctions aminées sur la molécule d'acide gluconique nous a laissés supposer que l'on peut moduler la sélectivité obtenue avec cette molécule le long de la série des lanthanides(III). C'est pourquoi nous avons étudié en particulier l'acide glucosaminique et la glucamine, ainsi que la L-sérine qui représente plus simplement le motif complexant de l'acide glucosaminique. Pour ces trois molécules, tout comme cela a été constaté avec les pseudopeptides, les complexes n'apparaissent qu'après $pH = 6 - 7$. Auparavant, la fonction ammonium qui est protonée produit un effet de répulsion sur le cation lanthanide(III). Par contre, dès que la complexation a lieu, aucun hydroxyde ne précipite : la complexation est plus forte que leur formation. Les fonctions hydroxyle, absentes des pseudopeptides, sont sans doute à l'origine de ce comportement différent : une fois qu'elles sont déprotonées pour lier le cation, le complexe est assez fort et n'est pas déplacé par les hydroxydes.

Il est également certain que, quel que soit le ligand considéré, la fonction amine intervient dans la complexation, puisque sa déprotonation est anticipée (de 3 unités pH dans le cas du lutécium(III) avec l'acide glucosaminique).

Pour ces trois ligands, le complexe MLH_2 se forme ; il n'a évidemment pas la même structure, mais, le fait que ce complexe soit neutre est favorable pour les projets d'extraction en phase organique. Les variations des constantes de formation le long de la série des lanthanides(III) observées avec l'acide glucosaminique et la L-sérine montrent que la sélectivité remarquée avec l'acide gluconique est toujours existante ; l'introduction d'une amine dans les ligands crée cependant une modulation au niveau de la force de complexation.

L'étude succincte menée avec la glucamine indique par ailleurs que la complexation se produit même en l'absence d'un carboxylate sur le ligand et montre ainsi l'importance des fonctions hydroxyle dans la complexation.

L'intérêt de ces ligands polyhydroxylés est qu'ils forment un complexe neutre qui induit une sélectivité le long de la série des lanthanides(III). Nous avons donc préparé des molécules hydrophobes avec une tête polaire polyhydroxylées. La synthèse de telle molécules à partir de l'acide mucique s'est avérée difficile à cause de problèmes de solubilité des produits et des réactifs. Toutefois, une méthode de préparation simple et originale a été présentée pour synthétiser des molécules hydrophobes à tête polaire dérivée de l'acide tartrique.

Ces molécules, les tartramides, ont des propriétés tensioactives comme cela a été démontré par une mesure de concentration micellaire critique pour celui qui possède une chaîne grasse à huit carbones. L'un des tartramides a été synthétisé avec un queue hydrophobe courte (à trois carbones), ce qui a permis d'étudier son comportement lors de la complexation du praséodyme(III). L'existence d'une espèce neutre de type MLH_2 s'est confirmée.

Ainsi, nous avons entrepris d'étudier l'extraction du cation praséodyme(III) en phase organique par le tartramide en C_8 (C8T). Nous avons constaté qu'en présence d'un peu de phosphate de tri-*n*-butyle (deux fois plus que de cation), le C8T extrait le cation dans le dichlorométhane ; le rôle du phosphate de tri-*n*-butyle est de remplacer les molécules d'eau de la sphère de coordination du cation, celles-ci rendant le complexe trop hydrophile pour être extrait.

L'étude d'un autre type d'extraction : l'ultrafiltration micellaire, a été entreprise. C'est dans ce but que nous avons synthétisé des phosphates gras. Nous en avons déterminé la concentration micellaire critique dans l'eau pour vérifier qu'ils forment des micelles et nous avons étudié le comportement de l'un d'entre eux en solution aqueuse (mesure de constantes de formation). Parmi les phosphates gras étudiés, seul l'un d'entre eux (le mono-octyl-phosphate) retient l'euprasyum(III) dans le "*rétenant*" lors d'une ultrafiltration micellaire, les autres précipitent ce cation ou ne sont solubles qu'en faible concentration, hors des limites de détection des méthodes utilisées.

Ces travaux ouvrent un large champ à des études supplémentaires. Tout d'abord, il faut vérifier que la sélectivité induite le long de la série des lanthanides(III) par l'acide gluconique et les autres ligands étudiés s'applique bien aux actinides(III), ceci appelle à des collaborations avec des laboratoires qui sont équipés pour l'étude de ces cations.

Par ailleurs, les résultats positifs obtenus dans les essais d'extraction liquide - liquide avec le C8T impliquent une étude plus large pour comprendre les mécanismes mais aussi pour les optimiser. On peut ainsi regarder comment les autres tartramides synthétisés (à 10 ou à 12 carbones en particulier) se comportent. En effet, des chaînes grasses plus longues que dans C8T augmentent l'hydrophobie et pourraient extraire le cation plus facilement dans la phase organique. Le dichlorométhane est un produit chloré et son utilisation n'est pas toujours souhaitée dans l'industrie, c'est pourquoi la recherche d'autres diluants est également envisageable.

Le rôle du phosphate de tri-*n*-butyle dans la co-extraction doit être plus explicité, par ailleurs l'étude d'autres co-extractants peut s'avérer utile, en effet, ce dernier n'est pas composé uniquement des atomes C, H, O et N qui en ferait un ligand facilement destructible (par incinération).

Il existe une technique qui permet de connaître le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination de cations qui ont certaines propriétés de luminescence^(84, 85). Cette technique est applicable aux cations lanthanide(III) et son utilisation peut nous apporter des informations sur la structure de certains complexes. En effet, le nombre de coordination des lanthanides(III) varie suivant le ligand et sa connaissance est importante en particulier dans le cas de l'extraction liquide - liquide : les molécules d'eau peuvent augmenter l'hydrophilie et jouer contre le processus d'extraction.

Des modifications dans les conditions d'expérimentation de ces essais peuvent aussi être avantageuses : variation du pH d'extraction, du rapport cation sur ligand, l'ajout de sel de fond...

La structure de l'espèce extraite doit également être explicitée, ceci permettrait de connaître le mécanisme de sa formation et ainsi d'agir sur les différents paramètres cités pour optimiser l'extraction.

Il est également envisageable d'appliquer certains tartramides à l'ultrafiltration micellaire.

La préparation de molécules hydrophobes dérivées d'autres acides dicarboxyliques polyhydroxylés portant ou non des fonctions amine peut s'avérer intéressante tant pour vérifier que la méthode de synthèse est bien applicable à d'autres molécules que l'acide tartrique, que pour en étudier le comportement lors de la complexation et l'extraction liquide-liquide. Nous pensons particulièrement à l'acide glucarique qui correspond à une molécule d'acide gluconique oxydée en acide carboxylique sur le carbone C⁶. Nous n'avons pas choisi cette molécule pour la préparation de nos ligands hydrophobes en raison de sa non symétrie ; en effet dans ce cas, le produit obtenu serait un mélange de deux composés. Mais, il est concevable d'envisager une séparation, ou pourquoi pas d'étudier le comportement du mélange de produits.

La synthèse de molécules hydrophobes possédant une fonction amine, c'est-à-dire avec une tête polaire semblable à celle de l'acide glucosaminique ou de la glucamine... peut être aussi envisagée dans la même optique.

L'apparition de polymères de coordination dans de nombreux cas peut nous amener à en effectuer une analyse structurale, en particulier dans le cas des gels formés avec les couples erbium(III) ou dysprosium(III) - acide gluconique.

Notre travail de thèse ouvre des perspectives sur des développements ultérieurs, à la fois dans le domaine de la recherche fondamentale sur la structure et la stabilité des complexes, mais aussi d'un point de vue plus appliqué concernant le domaine très important de l'extraction et de la séparation des lanthanides(III).

IX RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ C. Madic, *L'Actualité Chimique*, **5**, 16 (1999)
- ² ABCDéchets, *Logiciel d'Information sur la Gestion de Déchets Radioactifs*, ANDRA (Agence National pour la Gestion des Déchets Radioactifs) (1996)
- ³ Le Futur du Retraitement : une Synergie de Procédés améliorés et d'Approches nouvelles, *Clefs CEA*, **33**, 39 (1996)
- ⁴ T. Gajda, B. Henry, J. J. Delpuech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2313 (1992)
- ⁵ T. Gajda, B. Henry, J. J. Delpuech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **7**, 1301 (1993)
- ⁶ T. Gajda, B. Henry, A. Aubry, J. J. Delpuech, *Inorg. Chem.*, **73**, 87 (1996)
- ⁷ D. Champmartin, B. Henry, P. Rubini, *Amino Acids*, **13**, 35 (1997)
- ⁸ T. Gajda, B. Henry, D. Bayeul, A. Aubry, *Amino Acids*, **9**, 6 (1995)
- ⁹ T. Gajda, B. Henry, J. J. Delpuech, *Inorg. Chem.*, **34**, 2455 (1995)
- ¹⁰ B. Henry, T. Gajda, A. Aubry, *Amino Acids*, **13**, 34 (1997)
- ¹¹ T. Gajda, B. Henry, J. J. Delpuech, *Inorg. Chem.*, **36**, 1850 (1997)
- ¹² T. Gajda, B. Henry, J. J. Delpuech, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 157 (1994)
- ¹³ S. Cotton, *Lanthanides and Actinides*, MacMillan Education Ltd (1991)
- ¹⁴ J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, Harper Collins College (1993)
- ¹⁵ R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, édition Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. (1973)
- ¹⁶ R. G. Pearson, *J. Chem. Educ* (1963)
a) **45 - 9**, 581 b) **45 - 10**, 643
- ¹⁷ G. Levy, *L'Actualité Chimique*, **7**, 5 (1976)
- ¹⁸ **Hydroxydes de samarium** : J. Kragten, L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, **26**, 1105 (1979)
- ¹⁹ **Hydroxydes de néodyme** : J. Kragten, L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, **31**, 731 (1984)
- ²⁰ **Hydroxyde d'erbium** : J. Kragten, L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, **30**, 131 (1983)
- ²¹ **Hydroxyde de cérium** : J. Kragten, L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, **25**, 147 (1978)
- ²² **Hydroxyde de praséodyme** : L. Ciavatta, R. Porto, E. Vasca, *Polyhedron*, **8**, 983 (1989)
- ²³ **Hydroxyde de cérium** : L. Ciavatta, R. Porto, E. Vasca, *Polyhedron*, **7**, 1355 (1988)
- ²⁴ **Hydroxyde de néodyme** : L. Ciavatta, R. Porto, E. Vasca, *Polyhedron*, **8**, 2701 (1989)
- ²⁵ J. Kragten, L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, **30**, 134 (1983)
- ²⁶ У. К. Фролова, В. Н. Кумок, В. В. Серебренников, *Известия Высших Учебных Заведений СССР, "Химия и Химическая Технология"*, **9**, 176 (1966)
- U. K. Frolova, V. N. Kumok, V. V. Serebrennikov, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii SSSR, "Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, **9**, 176 (1966) ; *Chem. Abstr.*, **65**, 9816c (1966)
- ²⁷ E. Merck, *Méthodes d'Analyses Complexométriques par les Titriplex®*, Merck, Darmstadt
- ²⁸ 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
- ²⁹ A. Berthod, *J. Chim. Phys.*, **80**, 407 (1983)

- ³⁰ J. Poré, *Émulsions, Microémulsions, Émulsions multiples*, Édition Techniques des Industrie des Corps Gras, Neuilly (1992)
- ³¹ F. Krafft, H. Wiglow, *Chem. Berichte*, **28**, 2566 (1895)
- ³² C. Madic, *L'Actualité Chimique*, **8 - 9**, 22 (1997)
- ³³ 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)
- ³⁴ Robert Guillaumont, C. Madic, *Minutes des "Journées PRACTIS 1997", Physico-chimie des Actinides et autres Radioéléments en Solution et aux Interfaces*, Villeneuve-lès-Avignon, 14-15 janvier 1998
- ³⁵ R. Guillaumont, *L'Actualité Chimique*, **8 - 9**, 4 (1997)
- ³⁶ *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, éditeur : René Turlay, les Éditions de Physique (1997), chapitre 4, B. Boullis
- ³⁷ G. Lefèvre, M. Alnot, J. J. Ehrhardt, J. Bessière, *Environ. Sci Tech.*, **33**(10), 1732 (1999)
- ³⁸ G. Lefèvre, A. Walcarius, J. Bessière, *Electrochim. Acta*, **44**, 1817 (1999)
- ³⁹ I. Natatou, *Thèse obtenue à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg* (1995)
- ⁴⁰ H. M. Harrowfield, I. Mark, R. Williams, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1159 (1991)
- ⁴¹ N. Barakat, *Thèse obtenue à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg* (1997)
- ⁴² L. Lefrançois, F. Belnet, D. Noël, C. Tondre, *Separation Science and Technology*, **34** (5), 755 (1999)
- ⁴³ C. Erlinger, D. Gazeau, T. Zemb, C. Madic, L. Lefrançois, M. Hébrant, C. Tondre, *Solvent Extraction an Ion Exchange*, **16** (3), 707 (1998)
- ⁴⁴ J. Rydberg, C. Musikas, G. R. Choppin, *Principles and Practices of Solvent Extraction*, Marcel Dekker Inc., New York (1992)
- ⁴⁵ F. Chitry, R. Garcia, L. Nicod, J.-L. Gass, C. Madic, M. Lemaire, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **240**(2), 931 (1999)
- ⁴⁶ L. Maya, *Inorg. Chem.*, **21**, 2895 (1982)
- ⁴⁷ E. Högfeltdt, *Stability Constants of Metal - ion Complexes, Part A Inorganic Ligands*, Pergamon, New York, p. 32 (1982)
- ⁴⁸ T. Gajda, *Thèse obtenue à l'Université Henri Poincaré, Nancy I* (1993)
- ⁴⁹ L. Zékany, I. Nagypál, *Computational Methods for the Determination of Stability Constants*, édition D. Legget, Plenum Press, New York (1985), chapitre 8
- ⁵⁰ G. N. La Mar, W. DeW. Horrocks, Jr, R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules, Principles and Applications*, édition Academic Press, New York and London, chapitres 1, 2, 12 et 13
- ⁵¹ P. K. Glasoe, F. A. Long, *J. Phys. Chem.*, **64**, 188 (1960)
- ⁵² D. T. Sawyer, J. R. Brannan, *Inorg. Chem.*, **5**, 65 (1966)
- ⁵³ B. Henry, T. Gajda, C. Selve, J.-J. Delpuech, J. M. Arnould, *Amino Acids*, **5**, 113 (1993)
- ⁵⁴ I. Sovago, E. Farkas, A. Gergely, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 2159 (1982)
- ⁵⁵ J. Mossoyan, M. Asso, D. Benlian, *J. Magn. Res.*, **46**, 289 (1982)
- ⁵⁶ J. Mossoyan, M. Asso, D. Benlian, *J. Magn. Res.*, **55**, 188 (1983)
- ⁵⁷ J. Mossoyan, *Thèse obtenue à l'université de Provence* (1983)

- ⁵⁸ V. E. Mironov, N. I. Avramenko, *Koord. Khim.*, **8**, 636 (1982)
- ⁵⁹ L. Boutroux, *Compt. Rend.*, **86**, 605 (1878)
- ⁶⁰ L. Boutroux, *Compt. Rend.*, **91**, 236 (1880)
- ⁶¹ D. T. Sawyer, *Chem. Rev.*, **64**, 633 (1964)
- ⁶² S. Gosset, *Information Chimie*, **296**, 127 (1988)
- ⁶³ J. U. Nef, *Ann. Chem.*, **403**, 322 (1914)
- ⁶⁴ O. F. Hedenburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 345 (1915)
- ⁶⁵ H. S. Isbell, H. L. Frush, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **11**, 649 (1933)
- ⁶⁶ D. T. Sawyer, J. B. Bagger, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5302 (1959)
- ⁶⁷ K. Rehorst, *Ber.*, **63B**, 2279 (1930) ; *Chem. Abstr.*, **25**, 917 (1931)
- ⁶⁸ Catalogue Fluka Chemie AG (1997)
- ⁶⁹ H. Matheson, H. S. Isbell, E. R. Smith, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **28**, 95 (1942)
- ⁷⁰ Y. Pocker, E. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 113 (1973)
- ⁷¹ F. Coccioni, M. Vicedomini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 2106 (1978)
- ⁷² O. E. May, S. M. Weisberg, H. T. Herrick, *J. Wash. Acad. Sci.*, **19**, 443 (1929) ; *Chem. Abstr.*, **24**, 1084 (1930)
- ⁷³ R. K. Canna, A. Kibrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2314 (1938)
- ⁷⁴ C. Liteanu, *Acad. Rep. Populare Romîne, Filiala Cluj, Studii Cercetări Stiint.*, **3**, n° 3/4, 76 (1952) ; *Chem. Abstr.*, **53**, 9890c (1959)
- ⁷⁵ G. Charlot, *Chimie Analytique Générale*, **1**, 76 (1967)
- ⁷⁶ R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **23**, 18 (1984)
- ⁷⁷ A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, 1974-1977, 1982 ; vol. 1-5
- ⁷⁸ F. Coccioni, M. Vicedomini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 2103 (1978)
- ⁷⁹ G. M. Escandar, L. F. Sala, *Can. J. Chem.*, **70**, 2053 (1992)
- ⁸⁰ T. Gajda, B. Gyurcsik, T. Jakusch, K. Burger, B. Henry, J.-J. Delpuech, *Inorg. Chim. Acta*, **275-276**, 130 (1998)
- ⁸¹ G. M. Escandar, A. C. Olivieri, M. González-Sierra, A. A. Frutos, L. F. Sala, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 799 (1995)
- ⁸² L. I. Katzin, *Inorg. Chem.*, **7**, 1183 (1968)
- ⁸³ B. N. Figgis, *Comprehensive Coordination Chemistry*, ed. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty ; Pergamon : New York (1987)
- ⁸⁴ W. DeW. Horrocks, D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334 (1978)
- ⁸⁵ W. DeW. Horrocks, D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 384 (1981)
- ⁸⁶ L. Helm, A. E. Merbach, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 245 (1991)
- ⁸⁷ A. A. Frutos, L. F. Sala, G. M. Escandar, M. Devillers, J. M. Salas Peregrín, M. González Sierra, *Polyhedron*, **18**, 989 (1999)
- ⁸⁸ P. W. Roller, W. F. Pickering, *Aust. J. Chem.*, **29**, 2395 (1976)
- ⁸⁹ T. Moeller, *J. Chem. Educ.*, **47**, 417 (1970)

- ⁹⁰ P. Rubini, C. Ben Nasr, L. Rodehüser, J. J. Delpuech, *Magn. Res. Chem.*, **27**, 609 (1987)
- ⁹¹ R. M. Goldning, M. P. Halton, *Aust. J. Chem.*, **27**, 2577 (1972)
- ⁹² B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. Williams, A. V. Xavier, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 791 (1972)
- ⁹³ T. Lis, *Acta Cryst.*, **C40**, 374 (1984)
- ⁹⁴ R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976)
- ⁹⁵ T. Lis, *Acta Cryst.*, **B35**, 1699 (1979)
- ⁹⁶ J. van Haveren, H. van Bekkum, J. A. Peters, *Inorg. Chim. Acta*, **205**, 1 (1993)
- ⁹⁷ M. Miyazaki, T. Senshu, Z. Tamura, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, **14**(2), 114 (1966)
- ⁹⁸ A. Gergely, I. Sóvágó, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **74**(3), 273 (1972)
- ⁹⁹ J. Masłowska, L. Chruściński, *Polyhedron*, **5**, 1135 (1986)
- ¹⁰⁰ D. Kovala-Demertzi, M. Demertzis, J. M. Tsangaris, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 558 (1986)
- ¹⁰¹ P. Djurdjević, R. Jelić, *Trans. Metal Chem (Weinheim)*, **22**, 284 (1997)
- ¹⁰² P. Djurdjević, R. Jelić, *Main Group Metal Chem.*, **21**, 331 (1998)
- ¹⁰³ F. M. Elzawawy, *Monatsh. Chem.*, **122**, 921 (1991)
- ¹⁰⁴ T. Głowiak, C. Ng. Dao, *Acta Cryst.*, **C49**, 1171 (1993)
- ¹⁰⁵ A. D. Sherry, C. Yoshida, E. R. Birnbaum, D. W. Darnall, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** : **9**, 3011 (1973)
- ¹⁰⁶ T. P. I, G. H. Nancollas, *Inorg. Chem.*, **11**, 2414 (1972)
- ¹⁰⁷ M. Zingg, K. Meyer, *Pharm. Acta Helv.*, **32**, 393 (1957)
- ¹⁰⁸ W. S. Denham, H. Woodhouse, *J. Chem. Soc.*, **103**, 1861 (1913)
- ¹⁰⁹ J. M. Matsoukas, D. J. Burnell, D. Theodoropoulos, *Spectrosc. Lett.*, **16**, 933 (1983)
- ¹¹⁰ P. Cordopatis, J. Matsoukas, A. Michel, J. Janen, D. Theodoropoulos, *Experientia*, **39**, 953 (1983)
- ¹¹¹ T. Higuchi, H. Uno, I. Shimida, *J. Pharm. Sci.*, **54**, 302 (1965)
- ¹¹² W. H. Perkin, *Ber.*, **14**, 2540-2549 (1881)
- ¹¹³ R. L. Shriner, C.L. Furrow, *Organic Syntheses* ; Wiley : New York (1963), Collect. Vol. IV, p. 242
- ¹¹⁴ M. J. Miller, J. S. Bajwa, P. G. Mattingly, K. Peterson, *J. Org. Chem.*, **47**, 4928 (1982)
- ¹¹⁵ B. Rajashekhar, E. T. Kaiser, *J. Org. Chem.*, **50**, 5480 (1985)
- ¹¹⁶ G. P. Liesen, C. N. Sukenik, *J. Org. Chem.*, **52**, 455 (1987)
- ¹¹⁷ J. R. Mazzeo, E. R. Grover, M. E. Schwartz, M. Merion, J. Peterson, *International Patent PCT / US94 / 10655* (1994)
- ¹¹⁸ J. M. Shin, Y. H. Kim, *Tet. Letters*, **27**, 1921 (1986)
- ¹¹⁹ E. Bottari, *Monat. Chem.*, **99**, 176 (1968)
- ¹²⁰ B. Castro, J. R. Dormoy, G. Evin, C. Selve, *Tetrahedron Lett.*, **14**, 1219 (1975)
- ¹²¹ E. Ohyoshi, A. Ohyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 805 (1980)
- ¹²² D. Attwood, A. T. Florence, *Surfactant Systems*, Chapman and Hall : New York (1983)
- ¹²³ *Handbook of Chemistry*, 77th Edition, CRC Press Inc. (1996)
- ¹²⁴ A. N. Campbell, G. R. Lakshminar, *Can. J. Chem.*, **43**, 1729 (1965)

- ¹²⁵ D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths (1980)
(a) p. 77 et suivantes ; (b) p. 81 et références citées
- ¹²⁶ V. Degiorgio, M. Corti, *Physics of Amphiphiles : Micelles, Vesicles and Microemulsions*, North-Holland Physics Publishing (1985), partie rédigées par J. N. Israelachvili, p.40
- ¹²⁷ J. E. Powell, J. L. Farrell, S. Kulprathipanja, *Inorg. Chem.*, **14** - **4**, 786 (1975)
- ¹²⁸ J. E. Powell, S. Kulprathipanja, *Inorg. Chem.*, **15** - **2**, 493 (1976)
- ¹²⁹ Y. Chevalier, *Thèse obtenue à l'Université de Nancy I* (1985)
- ¹³⁰ J. Arakawa, B. A. Pethica, *J. Colloid and Interf. Science*, **75**, 441 (1980)
- ¹³¹ Y. Chevalier, C. Chachaty, *Colloid and Polymer Science*, **262**, 489 (1984)
- ¹³² T. Tahara, I. Satake, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1201 (1969)
- ¹³³ J. H. Lee, R. H. Byrne, *J. Solution Chem.*, **22**, 751 (1993)
- ¹³⁴ J. B. Vincent, M. W. Crowder, B. A. Averill, *T. I. B. S.*, **17**, 105 (1992)
- ¹³⁵ A. K. Nelson, A. D. F. Toy, *Inorg. Chem.*, **2**, 775 (1963)
- ¹³⁶ M. Nakagaki, T. Handa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 630 (1975)
- ¹³⁷ H. G. Khorana, *"Some Recent Developments in the Chemistry of Phosphate Esters of Biological Interest"*, Wiley, New York (1961)
- ¹³⁸ H. R. Gamrath, R. E. Hatton, W. E. Wessner, *Industrial and Engineering Chem.*, **46**, 208 (1953)
- ¹³⁹ M. Trotta, B. Fubini, M. Gallarate, M. R. Gasco, *J. Pharm. Pharmacol.*, **45**, 993 (1993)
- ¹⁴⁰ P. Rajec, A. Paulenová, *J. Radioanalyt. Nucl. Chem., Articles*, **183**, 109 (1994)
- ¹⁴¹ P. Mukerjee, K. J. Mysels, *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems*, U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards (1970)

X ANNEXES :
PARTIE EXPÉRIMENTALE DES
SYNTHÈSES

ANNEXE 1

PRODUITS UTILISÉS

Eau

Toutes les solutions aqueuses ont été effectuées à partir eau osmosée provenant d'un appareil Elix 3 de Millipore. L'eau ainsi obtenue a une conductivité inférieure à 15 mΩ.

L'eau lourde utilisée est pure à 99,90 % et provient d'Euriso-top.

Solutions

Nous avons utilisé des solutions Titrisol® Merck pour préparer :

- * la soude : ampoule pour la préparation d'1 L de soude 0,100 mol.L⁻¹,
- * l'EDTA^(a) : ampoule de Titriplex III pour la préparation d'1 L de sel de disodium d'EDTA 0,100 mol.L⁻¹,
- * le sulfate de zinc(II) : ampoule pour la préparation d'1 L de sulfate de zinc(II) (ZnSO₄) 0,100 mol.L⁻¹.

Nous avons également utilisé des solutions de soude 0,100 mol.L⁻¹ de marque SdS.

Argon

L'argon utilisé est de catégorie U et provient de l'Air Liquide.

^a EDTA : acide éthylène-diamine-tétraacétique

Produits

Le tableau ci-dessous contient la plupart des produits utilisés dans ces travaux, leur formule brute, leur provenance et leur pureté.

Nom de produit	Formule	Provenance	Pureté en %
nitrate de lanthanide(III) (lanthane, praséodyme, europium, dysprosium et erbium)	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3, x \text{H}_2\text{O}$	Strem Chem	99,9
perchlorate de lutécium(III)	$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3, x \text{H}_2\text{O}$	Alfa products	99,9
perchlorate de sodium	NaClO_4	Fluka	99
tris(hydroxy-méthyl)-amino-méthane	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$	Merck	99,8
gluconate de potassium	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{K}$	Fluka	99,0
acide galactonique, γ -lactone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$	Fluka	99
acide gulonique, γ -lactone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$	Fluka	97
acide glucosaminique	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$	Fluka	99
L-sérine	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$	Fluka	99,5
glucamine	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_5$	Fluka	99
acide mucique	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$	Fluka	98
acide tartrique	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Fluka	99,5
acide décanoïque	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Fluka	99
octanoate de sodium	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Na}$	Fluka	99

ANNEXE 2

INDICATIONS GÉNÉRALES POUR LA SYNTHÈSE

Spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur des appareils Bruker DRX 400, à 400 MHz et Bruker AC 250, à 250 MHz.

Les spectres de RMN ^{13}C (découplés du proton) ont été enregistrés sur les mêmes appareils à respectivement 100,6 et 62,9 MHz.

Les spectres de ^{31}P ont de même été enregistrés à respectivement 162 et 101,2 MHz.

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS (tétraméthylsilane, référence 0 de l'échelle des ppm).

La structure des spectres est indiquées par s, d, t, q et m (respectivement : singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet) et le constantes de couplages sont indiquées en Hz.

Spectres infrarouge

Les spectres ont été effectués sur un spectromètre Perkin Elmer 1600 FTIR. Les fréquences sont indiquées en cm^{-1} .

Mesures de points de fusion

Elles ont été effectuées sur un banc Kofler.

Analyses élémentaires

Elles ont été réalisées au laboratoire de microanalyses du CNRS à Vernaison, France.

Chromatographie sur couche mince

Elle est effectuée avec des plaques Merck de Kieselgel 60 F₂₅₄.

Solvants

Ils ont été distillés avant usage :

★ éther ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_3$) : séché sur sulfate de magnésium (MgSO_4), distillé sur anhydride phosphorique (P_2O_5) et conservé sur sodium (Na)

★ dichlorométhane (CH_2Cl_2) : distillé sur anhydride phosphorique (P_2O_5), conservé sur chlorure de calcium (CaCl_2)

★ acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{--COO--CH}_2\text{--CH}_3$) : distillé et conservé sur tamis moléculaire

★ méthanol ($\text{CH}_3\text{--OH}$), éthanol ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$) : distillés sur magnésium (Mg) et conservés sur tamis moléculaire

★ toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_3$) : distillé sur sodium (Na) et conservé sur tamis moléculaire

ANNEXE 3

SYNTHÈSE DE PSEUDOPEPTIDES

Glycylglycylhistamine

* Produits de départ

⇒ 10 mmol soit 2,323 g de boc-glycylglycyl-OH

⇒ 10 mmol soit 1,841 g d'histamine

⇒ 10 mmol soit 4,420 g de BOP (agent couplant)

BOP : hexafluorophosphate de benzotriazolyloxytris(diméthylamino)-phosphonium

⇒ 35 mmol soit 4,515 g de N-éthyl-diisopropyl-amine (base)

⇒ 40 mL de chloroforme (CHCl_3) (solvant)

* Préparation de la glycylglycylhistamine

Dans un ballon, on verse 1/3 du solvant sur la boc-glycylglycyl-OH et, pour la solubiliser, on ajoute sous agitation 1/3 de la base. L'histamine est ajoutée progressivement en évitant la formation de grumeaux. Elle est à son tour solubilisée par l'ajout d'1/3 de la base. Le BOP est ajouté progressivement et se dissout. Le reste du solvant est utilisé pour rincer la verrerie puis est ajouté au milieu réactionnel, ainsi que le reste de la base.

La réaction se déroule sur une dizaine d'heures.

* Préparation d'une solution étherée d'HCl

HCl est extrait d'une solution d'acide chlorhydrique 12 mol.L⁻¹ par de l'éther dans une ampoule à décanter. Les deux phases sont séparées et la phase étherée est séchée sur Na_2SO_4 .

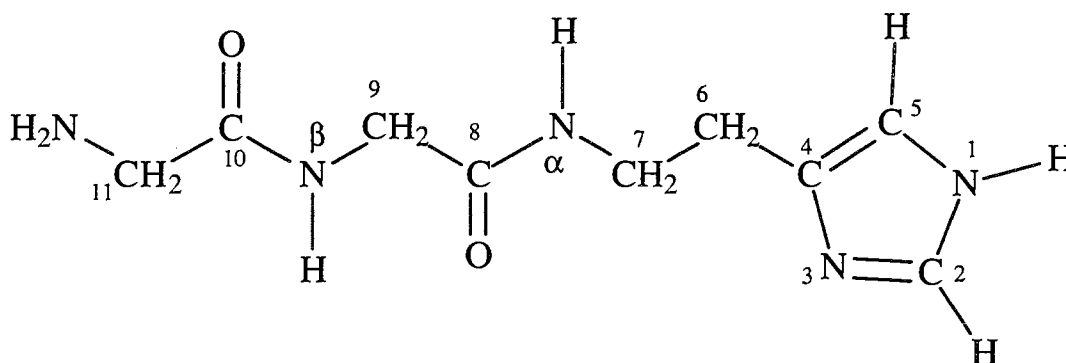
* Purification et récupération

Sous une hotte, on verse très lentement 200 mL de la solution étherée d'HCl dans le milieu réactionnel sous agitation. Un fort dégagement gazeux se produit. Après deux heures d'agitation, un précipité apparaît sous la forme d'une pâte. On évapore le solvant et on lave le tout plusieurs fois à l'éther anhydre. On verse de l'acétate d'éthyle sur ce précipité et on chauffe le tout à 50°C pendant une trentaine de minutes. L'acétate d'éthyle est évaporé. Le précipité est dissous à chaud dans le minimum de méthanol. Puis à température ambiante, on

ajoute de l'acétate d'éthyle jusqu'à l'apparition d'un léger trouble. On laisse alors reposer la solution pendant une dizaine d'heures : des cristaux de glycylglycylhistamine se sont formés et sont récupérés par filtration de la solution de méthanol. On ajoute de nouveau de l'acétate d'éthyle dans la solution pour réamorcer la précipitation du produit. Ceci est reproduit plusieurs fois.

Le produit est obtenu sous la forme d'un dihydrochlorure.

*** Caractérisation de la glycylglycylhistamine**



⊗ RMN ¹H (dans H₂O) :

C⁶H₂ : 2,83, t

C⁷H₂ : 3,40, q

C¹¹H₂ : 3,77, s

C⁹H₂ : 3,82, d

C⁵H : 7,14, s

N^{alpha}H : 8,08, t (large)

N^{beta}H : 8,44 (large)

C²H : 8,47, s

⊗ RMN ¹³C (dans H₂O) :

C⁶ : 24,9

C⁷ : 39,05

C¹¹ : 41,6

C⁹ : 43,35

C⁵ : 117,25

C⁴ : 131,6

C² : 134,15

C¹⁰ : 168,7

C⁸ : 172,0

⊗ rendement : 85 %

Glycylhistamine

* Produits de départ

- ⇒ 10 mmol soit 1,752 g de boc-glycyl-OH
- ⇒ 10 mmol soit 1,841 g d'histamine
- ⇒ 10 mmol soit 4,420 g de BOP (agent couplant)

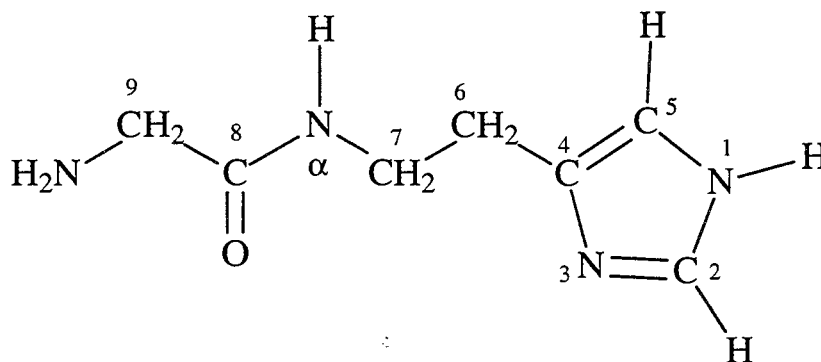
BOP : hexafluorophosphate de benzotriazolyloxytris(diméthylamino)-phosphonium

- ⇒ 35 mmol soit 4,515 g de N-éthyl-diisopropyl-amine (base)
- ⇒ 40 mL de chloroforme (CHCl_3) (solvant)

* Préparation, purification et récupération de la glycylhistamine

Identique à la glycylglycylhistamine.

* Caractérisation de la glycylhistamine



⊗ RMN ^1H (dans H_2O) :

C^6H_2 : 2,97, t
 C^7H_2 : 3,57, q
 C^9H_2 : 3,78, s
 C^5H : 7,28, s
 N^αH : 8,33, t (large)
 C^2H : 8,59, s

⊗ RMN ^{13}C (dans H_2O) :

C^6 : 24,85
 C^7 : 39,1
 C^9 : 41,45
 C^5 : 117,15
 C^4 : 131,5
 C^2 : 134,2
 C^8 : 177,9

⊗ rendement : 75 %

ANNEXE 4

SYNTHÈSE DE TENSIOACTIFS À TÊTE POLAIRE

CARBOXY-POLYHYDROXYLÉE

À partir de l'acide tartrique

*** Produits de départ**

- ⇒ 30 mmol d'acide tartrique
- ⇒ 30 mmol d'amine grasse (de 3 à 18 carbones)
- ⇒ 8 mL d'eau
- ⇒ 13 mL de méthanol

*** Préparation des tartrates d'ammonium 5ⁿ**

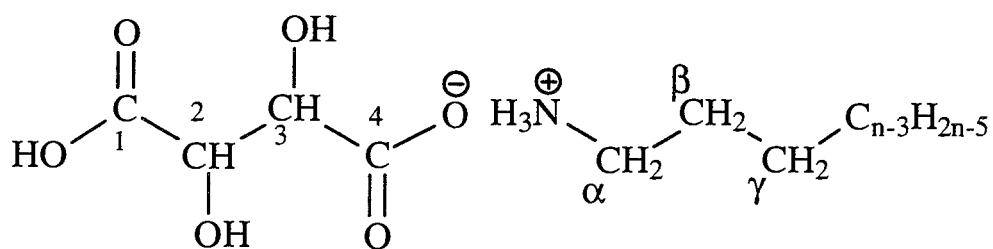
Dans un ballon, l'acide tartrique est dissous sous agitation par l'eau. Puis est ajoutée goutte à goutte l'amine grasse dissoute dans 5 mL de méthanol. La réaction est exothermique et le méthanol s'évapore en partie. On ajoute le reste du méthanol au milieu réactionnel.

Si l'amine n'est pas soluble ou miscible dans le méthanol (cas des amines en C₁₄ et en C₁₈), celle-ci est ajoutée à la solution sous forme solide ainsi que tout le méthanol. L'ensemble est chauffé (à reflux pour l'amine en C₁₈).

Si le mélange précipite à température ambiante, il est filtré pour récupérer le tartrate d'ammonium 5ⁿ, sinon, les solvants sont évaporés.

Le produit est lavé à l'éther et séché. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche.

* Caractérisation du tartrate d'ammonium 5ⁿ



⊗ Rendement : proche de 100 %

⊗ infrarouge : ν_{COO^-} et ν_{COOH} : 1710 - 1715 (large)

⊗ RMN ^{13}C (dans CD_3OD ou pour les longues chaînes dans CD_3SOCD_3 / acide trifluoroacétique) :

$\text{C}^{\omega}\text{H}_3$: 15,0

$\text{C}^{\gamma, \delta, \dots}\text{H}_2$: de 24,5 à 31,4

$\text{C}^{\beta}\text{H}_2$: 33,8

$\text{C}^{\alpha}\text{H}_2$: 41,5

$\text{C}^{2,3}\text{H}$: 75,0

$\text{C}^{1,4}=\text{O}$: 177,9

⊗ 5³ : tartrate de propyl-ammonium :

point de fusion : 150°C

RMN ^1H (CD_3OD) :

$\text{C}^{\gamma}\text{H}_3$: 1,00, t ($^3J = 7,5$ Hz)

$\text{C}^{\beta}\text{H}_2$: 1,75, m

$\text{C}^{\alpha}\text{H}_2$: 2,90, t ($^3J = 7,5$ Hz)

$\text{C}^{2,3}\text{H}$: 4,45, s

⊗ 5⁶ : tartrate d'hexyl-ammonium :

point de fusion : 90°C

RMN ^1H (CD_3OD) :

$\text{C}^{\omega}\text{H}_3$: 0,90, t ($^3J = 10$ Hz)

$(\text{C}^{\gamma, \delta, \dots}\text{H}_2)_3$: 1,45, m

$\text{C}^{\beta}\text{H}_2$: 1,75, m

$\text{C}^{\alpha}\text{H}_2$: 2,95, t ($^3J = 12$ Hz)

$\text{C}^{2,3}\text{H}$: 4,45, s

Analyse élémentaire % calculé (% mesuré) :

C : 47,80 (46,27)

H : 8,42 (8,52)

N : 5,57 (5,35)

⊗ 5⁸ : tartrate d'octyl-ammonium :

point de fusion : 100°C

RMN ¹H (CD₃OD) :

C^ωH₃ : 0,85, t (³J = 10 Hz)

(C^{γ, δ...}H₂)₅ : 1,40, m

C^βH₂ : 1,75, m

C^αH₂ : 2,95, t (³J = 12 Hz)

C^{2, 3}H : 4,45, s

Analyse élémentaire % calculé (% mesuré) :

C : 51,60 (51,66)

H : 9,02 (9,07)

N : 5,01 (5,07)

⊗ 5¹⁰ : tartrate de décyl-ammonium :

point de fusion : 122°C

RMN ¹H (CD₃OD) :

C^ωH₃ : 0,90, t (³J = 10 Hz)

(C^{γ, δ...}H₂)₇ : 1,40, m

C^βH₂ : 1,70, m

C^αH₂ : 2,95, t (³J = 12 Hz)

C^{2, 3}H : 4,45, s

Analyse élémentaire % calculé (% mesuré) :

C : 54,70 (55,29)

H : 9,51 (9,68)

N : 4,56 (4,12)

⊗ 5¹² : tartrate de dodécyl-ammonium :

RMN ¹H (CD₃OD) :

C^ωH₃ : 0,85, t (³J = 10 Hz)

(C^{γ, δ...}H₂)₉ : 1,45, m

C^βH₂ : 1,70, m

C^αH₂ : 2,95, t (³J = 12 Hz)

C^{2, 3}H : 4,45, s

⊗ 5¹⁴ : tartrate de tétradécyl-ammonium :

point de fusion : 117°C

RMN ¹H (CD₃SOCD₃ / TFA^(*)) :

C^ωH₃ : 0,85, t (³J = 7,5 Hz)

(C^{γ, δ...}H₂)₁₁ : 1,25, m

C^βH₂ : 1,50, m

C^αH₂ : 2,75, m

C^{2, 3}H : 4,35, s

⊗ 5¹⁸ : tartrate d'octadécyl-ammonium :

point de fusion : 113°C

RMN ¹H (CD₃SOCD₃ / TFA^(*)) :

C^ωH₃ : 0,80, t (³J = 7,5 Hz)

(C^{γ, δ...}H₂)₁₅ : 1,25, m

C^βH₂ : 1,50, m

C^αH₂ : 2,75, m

C^{2, 3}H : 4,35, s



* TFA : acide trifluoro-acétique

* *Amidation des tartrates d'ammonium 5ⁿ en tartramides 6ⁿ*

On place le tartrate d'ammonium dans un ballon et on le recouvre de toluène (50 mL pour 10 mmol de tartrate). Le ballon est équipé d'un Dean Stark. Le toluène est porté à reflux à l'aide d'un bain d'huile. Le tartrate d'ammonium se dissout rapidement à chaud. La réaction se poursuit pendant plusieurs heures (cf. chapitre VI pour la détermination de la durée de réaction) jusqu'à la disparition totale du sel. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée. L'huile épaisse récupérée est lavée avec du toluène.

* Purification du tartramide

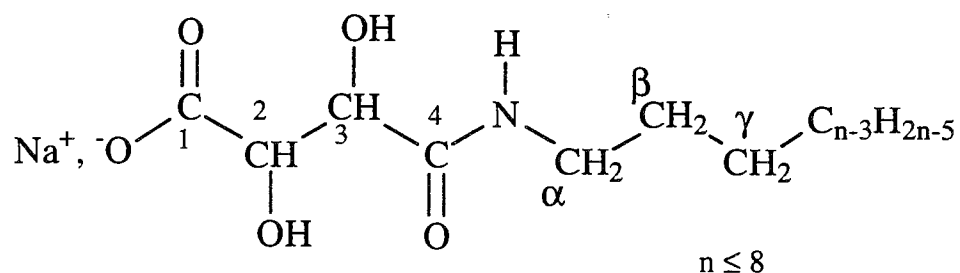
La méthode de purification est différente selon la taille de la chaîne grasse :

① pour des chaînes grasses de 8 carbones et moins, l'huile récupérée par filtration du milieu réactionnel est traitée dans un ballon et sous agitation par de la soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau. L'ajout se fait stœchiométriquement en suivant l'évolution du pH de la solution. Lorsque celui se stabilise vers 9-10, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'ajuster à 7 et l'eau est évaporée à 50°C sous pression réduite.

② pour des chaînes grasses de 10 carbones ou plus, l'huile récupérée par filtration du milieu réactionnel est lavée avec de l'éther.

* Caractérisation des tartramides 6Aⁿ et 6AAⁿ

① pour les chaînes grasses de 8 carbones et moins (6AAⁿ)



☉ infrarouge : $\nu_{\text{COO}^-} = 1620 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{CO(NH)}} : 1650 \text{ cm}^{-1}$

⊗ 6AA³ : propylamide-tartrate de sodium :

point de fusion : 215°C (décomposition)

rendement : 90 %

RMN ¹H (D₂O, attention aux

variations dues au pD, cf. chapitre VI) :

C^γH₃ : 0,80, t (³J = 7 Hz)

C^βH₂ : 1,42, m

C^αH₂ : 3,12, t (³J = 7 Hz)

C²H : 4,26, d (³J = 2 Hz)

C³H : 4,38, d (³J = 2 Hz)

RMN ¹³C (dans D₂O) :

C^γH₃ : 13,2

C^βH₂ : 23,1

C^αH₂ : 43,4

C^{2,3}H : 77,0

C^{1,4}=O : 178,9

Analyse élémentaire % calculé (% mesuré) :

C : 38,95 (39,09)

H : 5,60 (5,62)

N : 6,58 (6,51)

Na : 11,10 (11,04)

Cl : 0,55 (0,54)

⊗ 6AA⁸ : octylamide-tartrate de sodium :

point de fusion : 204°C (décomposition)

rendement : 75 %

RMN ¹H (CD₃COCD₃) :

C^θH₃ : 0,83, t (³J = 7 Hz)

(C^{γ,δ,ε,ζ,η}H₂)₅ : 1,22 - 1,32, m

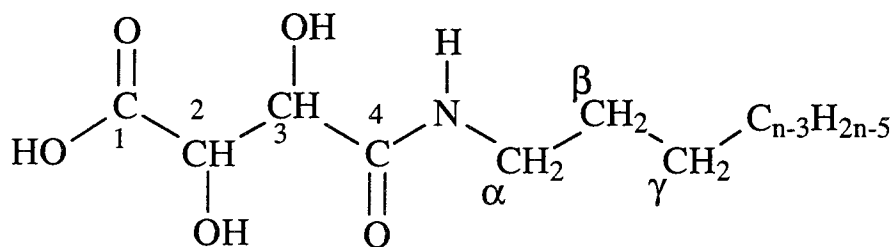
C^βH₂ : 1,51, m

C^αH₂ : 3,23, t (³J = 7 Hz)

C²H : 4,43, d (³J = 2 Hz)

C³H : 4,55, d (³J = 2 Hz)

② pour les chaînes grasses de 10 carbones et plus (6Aⁿ)



☉ infrarouge : $\nu_{\text{COOH}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{CO(NH)}} : 1650 \text{ cm}^{-1}$

☉ 6A¹⁰ : acide décylamide-tartrique :

point de fusion : 110°C

rendement : 30 %

RMN ¹H (CD₃OD) :

C^κH₃ : 0,94, t (³J = 7 Hz)

(C^{γ, δ...ι}H₂)₇ : 1,29 - 1,43, m

C^βH₂ : 1,57, m

C^αH₂ : 3,28, t (³J = 7 Hz)

C²H : 4,46, d (³J = 2 Hz)

C³H : 4,55, d (³J = 2 Hz)

RMN ¹³C (dans CD₃OD) :

C^κH₃ : 13,4

C^ιH₂ : 22,7

C^θH₂ : 26,9

(C^{γ, δ...η}H₂)₅ : 29,4 - 29,7

C^βH₂ : 32,0

C^αH₂ : 39,2

C^{2, 3}H : 72,2 et 73,3

Analyse élémentaire % calculé (% mesuré) :

C^{1, 4}=O : 173,1 et 174,7

C : 60,16 (58,11)

H : 9,30 (9,40)

N : 5,28 (4,84)

⊗ 6A¹⁴ : acide tétradécylamide-tartrique :

point de fusion : 156°C

rendement : 50 %

RMN ¹H (CD₃OD) :

C^ξH₃ : 0,94, t (³J = 7 Hz)

(C^{γ, δ...ν}H₂)₁₁ : 1,30 - 1,40, m

C^βH₂ : 1,57, m

C^αH₂ : 3,28, t (³J = 7 Hz)

C²H : 4,46, d (³J = 2 Hz)

C³H : 4,57, d (³J = 2 Hz)

RMN ¹³C (dans CD₃OD) :

C^ξH₃ : 13,4

C^νH₂ : 22,7

C^μH₂ : 26,9

(C^{γ, δ...λ}H₂)₅ : 29,4 - 29,7

C^βH₂ : 32,1

C^αH₂ : 39,2

C^{2, 3}H : 72,1 et 73,3

C^{1, 4}=O : 173,1 et 174,4

Analyse élémentaire % calculé (% mesuré) :

C : 61,90 (62,58)

H : 10,09 (10,21)

N : 4,03 (4,05)

ANNEXE 5

SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS PHOSPHORÉS

Monooctyl-phosphate

*** Produits de départ**

⇒ 100 mmol d'octan-1-ol, soit 13,02 g ou 15,76 mL

⇒ 100 mmol de trichloro-phosphate distillé, soit 15,33 g ou 9,33 mL

*** Formation du monooctyl-phosphate**

On place le trichloro-phosphate dans un ballon tricol refroidi par de la glace. Le tricol est équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une garde contenant du chlorure de calcium (CaCl_2).

L'octan-1-ol est ajouté goutte à goutte sous agitation. La température ne doit pas s'élever au-delà de 15 - 20 °C. Lorsque tout l'octan-1-ol a été ajouté (en une demi-heure environ), on ôte le bain de glace et la réaction est laissée sous agitation pendant encore une heure.

On élimine HCl dissous dans le milieu réactionnel sous pression réduite.

On refroidit par de la glace et on ajoute lentement de la soude 1 mol.L^{-1} au produit (la réaction est très exothermique).

On obtient le di-sel de sodium du monooctyl-phosphate.

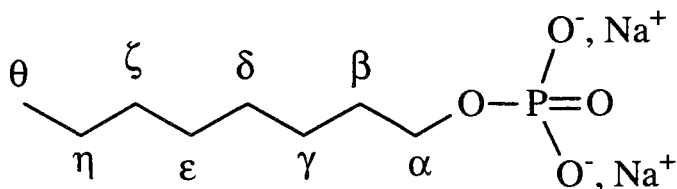
*** Purification et récupération de monooctyl-phosphate**

On lave la phase aqueuse avec de l'éther (si un gel se produit augmenter les volumes de solvant). La phase aqueuse est alors acidifiée : un précipité (forme acide du monooctyl-phosphate) apparaît et est extrait par de l'éther. La phase aqueuse est saturée en NaCl et extraite à nouveau.

Les extraits organiques réunis sont évaporés sous pression réduite. L'huile visqueuse de couleur jaune obtenue est un mélange d'acide monooctyl-phosphorique et d'acide dioctyl-phosphorique (95 % / 5%). Cette huile est solubilisée dans l'eau avec de la soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

(pH final = 9 -10). Et l'eau est évaporée à 50 °C sous pression réduite. La poudre blanche obtenue est recristallisée deux fois dans l'éthanol.

* Caractérisation du mono-octyl-phosphate de sodium



RMN ^{31}P (dans D_2O) : 4,0 ppm (par rapport à H_3PO_4)

RMN ^1H (forme acide dans CDCl_3) :

$\text{C}^\theta\text{H}_3$: 0,85, t

$(\text{C}^{\gamma, \delta, \dots, \eta}\text{H}_2)_5$: 1,15 - 1,25, m

C^βH_2 : 1,68, m

$\text{C}^\alpha\text{H}_2$: 4,05, q

$-\text{OH} \times 2$: 10,61, s

RMN ^{13}C (forme acide dans CDCl_3) :

C^θ : 14,1

C^η : 22,7

C^ζ : 25,4

$\text{C}^{\epsilon, \delta}$: 29,24

C^γ : 30,1

C^β : 31,86

C^α : 68,0

Dialkyl-octyl-phosphate

*** Produits de départ**

- ⇒ 100 mmol d'octan-1-ol
- ⇒ 100 mmol de dialkyl-chloro-phosphate distillé
- ⇒ 100 mmol de triéthyl-amine (base)
- ⇒ 4-diméthyl-amino-pyridine en quantité catalytique (catalyseur)
- ⇒ 100 mL de toluène distillé (solvant)

*** Préparation du dialkyl-octyl-phosphate**

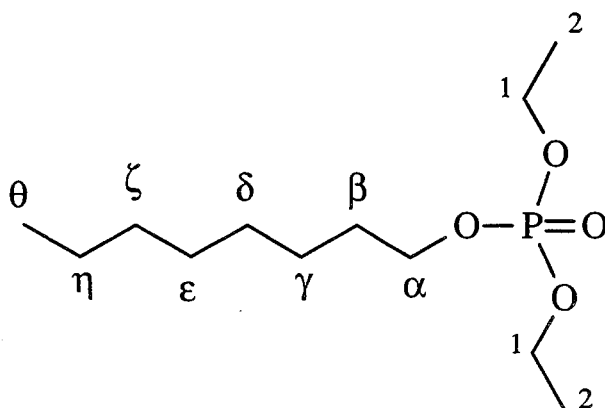
Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une garde à CaCl_2 , on place le dialkyl-chloro-phosphate et on le recouvre de 50 mL de toluène. Le ballon est refroidi par de la glace. La température ne doit pas s'élever au-delà de 20 °C lors de la réaction.

Dans l'ampoule à brome on place, l'octan-1-ol, la base et le catalyseur, le tout dissous ou dilué dans le reste du solvant (50 mL). L'ensemble est ajouté au milieu réactionnel goutte à goutte et sous agitation. L'ajout dure environ une demi-heure et on laisse encore réagir pendant une heure.

Puis, le milieu réactionnel est filtré. On évapore le toluène pour obtenir une poudre blanche qui est solubilisée dans l'acétate d'éthyle. Cette phase organique est lavée plusieurs fois par des phases aqueuses neutre, basique, neutre et acide (dans cet ordre), saturée en NaCl.

On évapore finalement le solvant pour obtenir un produit sous la forme d'une poudre blanche.

* Caractérisation du diéthyl-octyl-phosphate



RMN ^{31}P (dans CDCl_3) : 0,2

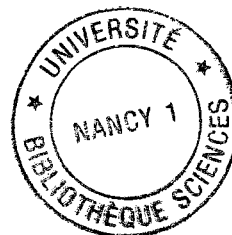
RMN ^1H (dans CDCl_3) :

$\text{C}^\theta\text{H}_3$: 0,88, t

$(\text{C}^\gamma, \delta, \dots, \eta\text{H}_2)_5$ et $(\text{C}^2\text{H}_3 \times 2)$: 1,20 - 1,43, m

C^βH_2 : 1,67, m

$\text{C}^\alpha\text{H}_2$ et $(\text{C}^1\text{H}_2 \times 2)$: 4,05 - 4,2, m



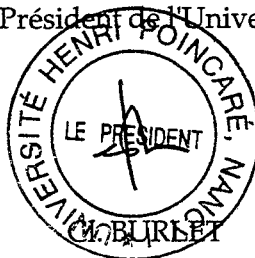
Monsieur GIROUX Sébastien

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 22 NOV 1999 n°308

Le Président de l'Université



Résumé :

Ce mémoire est consacré à l'étude de la complexation des ions lanthanide(III) par diverses molécules et à la synthèse de molécules hydrophobes capables de les extraire d'une solution aqueuse. Son objet est de décrire les systèmes obtenus par la détermination des constantes de formation des espèces et par la description de leur structure. Le but est aussi d'aboutir à une complexation sélective des lanthanides(III) vis-à-vis des actinides(III), ce qui présente un grand intérêt dans le retraitement et le stockage des déchets radioactifs.

Les études de complexation ont été suivies par potentiométrie, RMN, spectroscopie UV - visible et dichroïsme circulaire.

Les premiers mélanges étudiés sont les couples lanthanide(III) - acide gluconique (LH). Le système de complexes qu'ils forment a été décrit et des structures ont été précisées ; une forte complexation est mise en évidence. L'espèce MLH_2 induit une sélectivité entre les lanthanides(III) de l'ordre de celle obtenue avec l'EDTA et son caractère non chargé permet d'envisager l'usage de l'acide gluconique comme extractant.

L'emploi de ligands voisins de l'acide gluconique, porteurs d'une fonction amine : acide glucosaminique ou glucamine, retarde le début de la complexation jusqu'à $pH = 6 - 7$. L'espèce neutre MLH_2 se forme aussi.

Afin d'utiliser les propriétés complexantes de l'acide gluconique et son caractère sélectif vis-à-vis des lanthanides(III), la synthèse de molécules dérivées portant une longue chaîne alkyle à caractère hydrophobe a été effectuée pour les employer en tant qu'agents extractants.

Une méthode originale de la préparation de *tartramides* est présentée. Elle se fait par amidation d'une des fonctions carboxylique de l'acide tartrique par une amine grasse. Ces molécules, tensioactives, complexent les lanthanides(III) (existence du complexe neutre MLH_2) et les extraient dans une phase organique en utilisant le phosphate de tri-*n*-butyle comme co-extractant.

Mots clefs :

lanthanides, complexation, potentiométrie, spectroscopie UV - visible, dichroïsme circulaire, résonance magnétique nucléaire (RMN), acide gluconique, acide glucosaminique, L-sérine, glucamine, pseudopeptides, acide tartrique, tartramide, extraction liquide - liquide