

DOC/547-10/02

Z. MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM

FACULTÉ DES SCIENCES

Département de Chimie

THESE

Présentée par

Elias Abdel Hamid

14.06.03
CH/024/14

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT D'ÉTAT ES-SCIENCES

en Physique

Option: Génie Chimique

Titre:

SYNTHÈSE D'AGENTS EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES SOUS
IRRADIATIONS MICRO-ONDES, SÉPARATION D'AGENTS EXTRACTANTS
AMINES (OCTYLAMINES), CARACTÉRISATION ET APPLICATION D'ACIDES
DIPHOSPHONIQUES À L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Soutenue à l'université de Tlemcen, le 29 mai 2003 devant le jury composé de:

Monsieur A. Taleb Bendiab	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Monsieur D. Villemin	Professeur à l'ENSI de Caen (ISMRA)	Examineur
Monsieur C. E. Chitour	Professeur à l'ENP-Alger	Examineur
Monsieur Hadj A. Y. Badjah	Professeur à l'USTHB-Alger	Examineur
Monsieur B. Kadri	Maître de Recherche au CRND-Alger	Examineur
Monsieur M. A. Didi	Professeur à l'Université de Tlemcen	Directeur de thèse

4011
19/09/05

RESUME

Divers agents extractants de métaux ont été synthétisés sous irradiations micro-ondes, purifiés, caractérisés par différentes techniques d'analyse et testés dans l'extraction liquide-liquide. Ces agents extractants sont des composés organophosphorés et aminés à longues chaînes hydrocarbonées, notamment: les alkylphosphates, les phosphonates, les diphosphonates, les acides diphosphoniques et les alkylamines.

Les alkylphosphates, ont été synthétisés par les réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore. L'irradiation des mélanges réactionnels par les micro-ondes permet l'activation de ces réactions; les temps de réaction sont réduits d'un facteur de 100 à 4000. Les rendements en alkylphosphates sont nettement meilleurs, comparés à ceux obtenus par la méthode de synthèse utilisant le chauffage classique.

Les phosphonates et les diphosphonates sont préparés par les réactions de type Michaelis-Arbuzov.

Les rendements en produits, formés en quelques minutes sous activation des micro-ondes, sont comparables à ceux obtenus après plusieurs heures par activation thermique classique.

Les amines du mélange, composé de: monoctylamine (MOA), dioctylamine (DOA) et trioctylamine (TOA), ont été totalement séparées par une procédure simple d'extraction liquide-liquide, et ce par transfert sélectif de la MOA dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et de la TOA dans un solvant organique apolaire (hexane).

Les tests d'extraction ont révélé le pouvoir d'extraction des acides hydroxy-alkylènediphosphoniques pour le fer (III). Ils ont montré aussi quelques aspects de la nature des complexes: fer (III) - acide diphosphoniques qui se forment par un mécanisme d'échange ionique.

ABSTRACT

Various extracting agents of metals have been synthesised under microwave irradiation, purified, characterised by means of different analysis methods and tested in liquid-liquid extraction. These extracting agents were organophosphorus and amines compounds with hydrocarboned long chains, such as: alkylphosphates, phosphonates, diphosphonates, diphosphonic acids, and alkylamines.

Alkylphosphates were synthesised via alcohol reactions with phosphorus pentoxide. Activation of these reactions by microwaves, reduces the reaction times with ratios laying from 100 to 4000. The alkylphosphates yields are then better than those obtained when using classical heating way.

Phosphonates and diphosphonates were synthesised by Michaelis-Arbuzov reactions.

The yields obtained in few minutes, under microwave irradiation, are of the same order than those obtained after several hours in classical thermal activation.

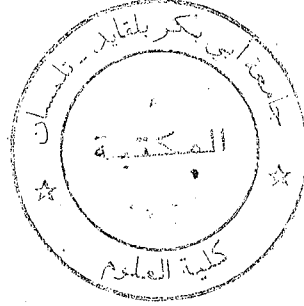
The amines of the mixture: monoctylamine (MOA), dioctylamine (DOA) and trioctylamine (TOA) were completely separated by simple liquid-liquid extraction. The separation was possible thanks to the selective transfer of MOA in acidic aqueous solution and of TOA in non polar organic solvent (hexane).

Extraction tests revealed the extraction power of the hydroxyalkylenediphosphonic acids towards iron (III). They showed also, some aspects concerning the nature of the complexes: diphosphonic acids-iron (III), obtained by ions exchange mechanism.

Mots clés: *micro-ondes, alkylphosphate, phosphonate, octylamine, acide diphosphonique, extraction*



Inscrit Sous le N°:
Date le: 07 MARS 2011
Code: 4662



DEDICACES

A la mémoire de mes parents

et

à ma famille

REMERCIEMENTS

Ces recherches ont été effectuées au sein du Laboratoire de synthèse organique de la Division d'Exploitation et de Valorisation des Minerais/ CRND (Alger), en collaboration avec le Laboratoire de Catalyse et de Synthèse Organique de l'Université de Tlemcen et du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique de l'ISMRA-Université de Caen (France) sous la direction de Monsieur Mohamed Amine Didi, Professeur à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour avoir orienté ces recherches, pour la confiance qu'il m'a témoigné et pour les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie Monsieur Didier Villemin, professeur à l'université de Caen, avec qui j'ai été initié à l'activation des réactions chimiques par les micro-ondes. Je le prie de bien vouloir trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance de m'avoir accueilli pour un stage au sein de son laboratoire et pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Taleb Bendiab, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

Je remercie également, Monsieur Chems Eddin Chitour, Professeur à l'ENP-Alger, Monsieur Brahim Kadri, Maître de recherche au CRND-Alger et Monsieur Hadj A. Y. Badjah, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens également à remercier tous les collègues du laboratoire de synthèse organique pour les témoignages de sympathie et l'aide constante que j'ai pu trouver auprès d'eux.

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
Introduction	1
I. Partie théorique	
I.1. Les micro-ondes	3
I.1.1. Généralités	3
a) Principes	3
b) Historique	3
c) Applications des micro-ondes	4
I.1.2. Les micro-ondes dans la chimie	4
a) Interaction micro-ondes -matière	5
b) Les réacteurs micro-ondes	6
c) Procédures de réalisation des réactions chimiques sous M.O.	6
I.1.3. Bibliographie	8
I.2. Les monoalkylphosphates et les dialkylphosphates	9
I.2.1. Généralités: historique et utilisations	9
I.2.2. Propriétés physico-chimiques	10
a) Propriétés physiques	10
c) Propriétés chimiques	12
I.2.3. Méthodes de synthèse	14
I.2.4. Méthodes de purification	16
a) Hydrolyse des produits intermédiaires	17
b) Séparation des monoalkylphosphates	17
c) Séparation des dialkylphosphates	18
I.2.5. Bibliographie	20

I.3. Les phosphonates et les diphosphonates	24
I.3.1. Généralités: applications	24
I.3.2. Méthodes de synthèse des phosphonates	25
I.3.3. Méthodes de synthèse des diphosphonates	27
a) Réaction de réarrangement de Michaélis-Arbuzov	27
b) Réaction de phosphorylation	28
c) Estérification	28
I.3.4. Propriétés spectrales des phosphonates et des diphosphonates	29
I.3.5. Bibliographie	30
I.4. Les acides diphosphoniques	32
I.4.1. Généralités: applications	32
I.4.2. Méthodes de synthèse	32
I.4.3. Propriétés des acides diphosphoniques	35
I.4.4. Bibliographie	36
I.5. Les alkylamines	37
I.5.1. Généralités	37
a) Propriétés physiques	37
b) Propriétés chimiques	38
I.5.2. Méthodes de synthèse	40
a) Alkylation par les halogénures d'alkyle	41
b) Alkylation par les alcools	42
I.5.3. Méthodes de séparation des amines	43
a) Traitement à l'ester oxalique-distillation-cristallisation	43
b) Traitement à l'acide nitreux-entraînement à la vapeur	44
c) Traitement au chlorure de phénylesulfonyle	45
d) Adsorption	46
e) Traitement à l'anhydride phtalique	46
I.5.4. Bibliographie	47

II. Partie expérimentale

II.1.	Etude des réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore sous irradiations micro-ondes-Synthèse des mono- et des dialkylphosphates	49
II.1.1.	Synthèse	49
II.1.2.	Etude paramétrique des réactions de synthèse sous micro-ondes	50
II.1.2.	Purification	52
	a) Séparation du M2EHPA du D2EHPA et du MOPPA du DOPPA	52
	b) Séparation du MBP et du DBP	53
II.2.	Réactions des phosphites avec les dérivés halogénés	55
II.2.1.	Réactions des phosphites avec les dérivés monohalogénés - synthèse des phosphonates sous irradiations micro-ondes.	55
II.2.2.	Réactions des phosphites avec les dérivés dihalogénés - synthèse des diphosphonates sous irradiations micro-ondes.	56
II.3.	Les acides hydroxyalkylènediphosphoniques-Application à l'extraction liquide-liquide du fer (III).	59
II.3.1.	Préparation des agents extractants (acides diphosphoniques)	59
II.3.2.	Extraction liquide-liquide du fer (III).	61
II.4.	Les octylamines - Séparation des octylamines	62
II.4.1	Séparation de la MOA	62
II.4.2.	Séparation de la TOA de la DOA	63
II.5.	Méthodes d'analyses	67
II.5.1.	Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	67
II.5.2.	Spectrophotométrie infrarouge	67
II.5.3.	Spectrophotométrie uv-visible	68
II.5.4.	Chromatographie en phase gazeuse	68
II.5.5.	pH-métrie	69
	a) Dosage des alkylphosphates et des acides diphosphoniques	69
	b) Dosage des amines	69
II.5.6.	Mesure des densités et des indices de réfraction	71
II.5.7.	Analyse de l'eau	71
II.6.	Bibliographie	72

III. Résultats et discussion

III.1. Etude des réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore sous irradiations micro-ondes-Synthèse des mono- et des dialkylphosphates	73
III.1.1. Effet thermique	74
III.1.2. Etude qualitative et spectrale	77
III.1.3. Etude quantitative	79
a) Etude paramétrique	79
b) Etude comparative	83
III.1.4. Purification des alkylphosphates	84
III.2. Réactions des phosphites avec les dérivés halogénés - Synthèse des phosphonates et des diphosphonates	86
III.2.1. Réaction du tributylphosphite avec le bromobutane-synthèse du dibutylbutylphosphonate (DBBP)	86
III.2.2. Réaction du tributylphosphite avec le dibromobutane - synthèse du tétrabutylbutylènediphosphonate (TBBDP).	91
III.2.3. Réactions du triphénylphosphite avec le bromobenzène et le dibromobutane.	94
III.3. Les octylamines - Séparation et caractérisation des octylamines	98
III.3.1. Séparation de la monoctylamine (MOA)	99
III.3.2. Séparation de la trioctylamine (TOA) de la dioctylamine (DOA)	101
III.3.3. Caractérisation des octylamines	102
a) pH-métrie	102
b) Propriétés spectrales	104
III.4. Les acides hydroxyalkylènediphosphoniques - Application à l'extraction liquide-liquide du fer (III).	107
III.4.1. Etude du pouvoir d'extraction	107
III.4.2. Etude de la structure des complexes acides diphosphoniques-Fe (III)	110
III.5. Bibliographie	113
IV. Conclusion	116
V. Annexe	119

INTRODUCTION

Les composés organophosphorés et aminés à longues chaînes hydrocarbonées, tels que les alkylphosphates, les phosphonates, les diphosphonates, les acides diphosphoniques et les alkylamines, sont d'excellents agents complexants des ions métalliques et sont fréquemment utilisés dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation, la purification et la récupération de divers métaux.

L'optimisation de ces procédés d'extraction nécessite la recherche de meilleures procédures de préparation et de purification ainsi que la prospection de nouvelles applications de ces agents extractants. C'est dans ce contexte, que nous nous sommes proposés d'étudier les réactions de synthèse de certains alkylphosphates, phosphonates et diphosphonates, de chercher une procédure simple pour la séparation des octylamines et de tester les acides hydroxyalkylènediphosphoniques dans l'extraction du fer (III).

L'une des techniques utilisées pour améliorer certaines procédures de synthèse, est l'activation des réactions chimiques par irradiations micro-ondes. Cette technique d'activation, relativement récente, s'ajoute à celles déjà existantes, notamment l'activation thermique proprement dite, la catalyse et l'activation par les rayonnements ultraviolet et visible. Son application a connu, à partir des années quatre-vingt-dix, un essor considérable dans le domaine de la synthèse organique. Les irradiations micro-ondes activent particulièrement les réactions impliquant des réactifs polaires. Ce mode d'activation est très recommandé dans les réactions lentes ou nécessitant des températures élevées, et principalement quand les produits formés se décomposent par séjour prolongé à haute température.

La préparation des alkylphosphates par les réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore dans les conditions classiques de synthèse (chauffage classique), a été amplement étudiée antérieurement par notre équipe de recherche.

La lenteur de ces réactions et la dégradation partielle des produits (alkylphosphates) à la température de synthèse (80-100 °C), justifient actuellement notre intérêt pour l'activation de ces réactions par irradiations micro-ondes dont les effets sur la température et la composition des mélanges réactionnels ont été étudiés et présentés dans le premier chapitre de cette thèse.

Le second chapitre, concerne les essais de synthèse de phosphonates et de diphosphonates par la réaction de Michaélis-Arbuzov. Ils ont été réalisés aussi sous irradiations micro-ondes dans le but de réduire les temps de réaction et éventuellement améliorer les rendements de synthèse.

Le troisième chapitre traite le problème de séparation d'agents extractants aminés. Une procédure simple d'extraction liquide-liquide a été étudiée et proposée pour la séparation du monoctylamine, du dioctylamine et du trioctylamine qui sont souvent formés simultanément par les réactions de synthèse ou de dégradation. Cette étude fait suite à plusieurs travaux sur la synthèse d'octylamines, réalisés au sein de notre laboratoire.

Dans le dernier chapitre, le pouvoir d'extraction des acides hydroxyalkylène diphosphoniques et quelques caractéristiques de leur complexes avec le fer (III), ont été étudiés dans certaines conditions opératoires. Les résultats préliminaires obtenus serviront comme prélude à d'autres études ultérieures concernant les applications et la préparation de ces agents extractants.

Les détails concernant les aspects théorique et expérimental ainsi que les résultats obtenus sont exposés dans les parties suivantes de ce mémoire.

I. PARTIE THEORIQUE

I.1. LES MICRO-ONDES

I.1.1. Généralités

a) Principes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques de fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz et de longueurs d'ondes allant de 1 mm jusqu'à 1 m. Elles résultent de la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Elles sont le plus souvent générées par l'intermédiaire d'un tube à vide, appelé magnétron, constitué d'une anode cylindrique creuse et d'une cathode située dans le même axe. L'espace d'interaction, situé entre l'anode et la cathode, est soumis à un vide très poussé. L'anode est formée de cavités résonnantes et est munie d'un système de refroidissement. Le faisceau électronique généré suit une trajectoire incurvée sous l'effet d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires appliqués entre l'anode et la cathode. Le tube convertit l'énergie électrique en énergie cinétique des électrons puis en énergie électromagnétique [1-5].

b) Historique

La découverte du phénomène d'échauffement par les rayonnements micro-ondes date des années cinquante. Pendant de nombreuses années, les chimistes organiciens ont montré peu d'intérêt pour ce nouveau procédé de chauffage. Le premier procédé breveté utilisant les micro-ondes en chimie, notamment dans les réactions de polymérisation, date de 1969. Les potentialités de cette technique, à travers les premiers résultats obtenus, n'ont été appréhendées que par les chimistes du domaine des polymères qui ont su développer les micro-ondes comme source d'activation. En synthèse organique, les premières notes, traitant de l'utilisation des fours micro-ondes domestiques, sont publiées en 1986 et la généralisation de la technique d'activation des réactions de synthèse organique par les micro-ondes, n'a lieu qu'à partir de 1989 [1-3, 6].

c) Applications des micro-ondes

Les micro-ondes sont utilisées dans trois domaines d'applications:

1- les applications de mesures comme dans le cas du fonctionnement des radars, dans les mesures des températures et des dimensions et dans la spectrométrie micro-ondes.

2- les applications des télécommunications (télévision, radio).

3- les applications énergétiques dans divers domaines tels que:

- l'industrie: le séchage, le soudage, le collage, le traitement des élastomères et des déchets nucléaires, la polymérisation et l'activation des réactions chimiques.

- le domaine des applications agroalimentaires: la cuisson, la décongélation, le séchage, la désinsectisation, la débactérisation, le grillage, la stérilisation et la protection des récoltes.

- les applications biomédicales: le traitement des cancers (hyperthermie anticancéreuse).

- les applications de laboratoires: le séchage de la verrerie, activation et développement des plaques en chromatographie sur couche mince, régénération des adsorbants utilisés en chromatographie et des produits utilisés pour le séchage et des tamis moléculaires [1,3,5,7,8].

1.1.2. Les micro-ondes dans la chimie

L'activation des réactions chimiques par les micro-ondes est une technique relativement récente qui s'ajoute à d'autres méthodes déjà existantes comme la catalyse, l'activation thermique proprement dite et l'activation par les rayonnements ultraviolet et visible.

L'activation par micro-ondes des réactions chimiques est très recommandée dans la chimie organique et organométallique et en particulier dans les réactions nécessitant des niveaux thermiques élevés et/ou des temps de réactions longs, les réactions dont les produits se décomposent par séjour prolongé à haute température et les réactions engendrant des molécules polaires volatiles [1,2].

Les avantages spécifiques à l'utilisation des micro-ondes dans l'activation des réactions chimiques, par rapport aux conditions classiques de chauffage, sont [9-11]:

- la rapidité des réactions qui peuvent avoir, dans certains cas, des vitesses mille fois plus importantes; les temps de réaction sont le plus souvent de quelques minutes.
- la pureté des produits est accrue; cela résulte du moindre séjour à haute température des produits d'où l'absence de décomposition (dégradation des produits), du croutage ou du grillage, ce qui permet aussi la régénération facile des catalyseurs (alumine, silice, argiles) même après plusieurs cycles d'utilisation.
- Les rendements de synthèse sont souvent nettement meilleurs par rapport aux conditions de chauffage classique.
- un chauffage homogène et rapide même dans le cas des mauvais conducteurs de chaleur.

a) Interaction micro-ondes -matière

L'interaction onde -matière se traduit par le chauffage de la matière irradiée. Ce chauffage résulte de la conversion directe de l'énergie électromagnétique en chaleur au sein d'un matériau diélectrique polaire. Les molécules polaires absorbent fortement l'énergie micro-ondes alors que les molécules non polaires n'en absorbent pas ou absorbent faiblement. Sous l'effet d'un champ électrique, les dipôles s'orientent dans le sens du champ sur une demi-alternance, se désorientent lorsque le champ repasse à la valeur zéro et se réorientent en sens opposé à la seconde demi-alternance. La libre rotation des dipôles est perturbée par l'existence des forces d'interaction entre les molécules et par la force perturbatrice du champ électrique, il naît ainsi une friction qui engendre un dégagement de chaleur au sein du matériau.

Le chauffage micro-ondes est un chauffage volumique, différent des modes de chauffages conventionnels. Le flux de chaleur est dirigé de l'intérieur vers l'extérieur. La conductivité thermique ne joue quasiment pas de rôle pour ce type de chauffage; le dégagement de chaleur est instantané. La profondeur de pénétration de l'onde, qui atteint des centaines de mètres pour certains matériaux, peut expliquer la rapidité du chauffage micro-ondes.

Le dégagement de chaleur par chauffage micro-ondes dépend de plusieurs paramètres; les uns sont liés au matériau chauffé comme la capacité de la molécule à être polarisée dans le champ électrique et celle de transformer l'énergie

électromagnétique en énergie thermique. La capacité calorifique des matériaux semble être impliquée aussi dans la potentialité de ceux-ci à absorber les rayonnements micro-ondes; certains produits (méthanol, propanol) s'échauffent plus rapidement que l'eau malgré des constantes diélectriques plus faibles, ceci grâce à leurs capacités calorifiques de valeurs inférieures à celles de l'eau. Les autres paramètres sont liés à l'appareillage utilisé, comme la puissance, qui plus elle est importante, plus le dégagement de chaleur est grand [1, 2,3-5].

b) Les réacteurs micro-ondes

Deux types d'appareillage sont souvent utilisés dans les laboratoires: les réacteurs multimodes et les réacteurs monomodes. Les fours micro-ondes domestiques, sont les plus connus parmi les réacteurs multimodes. Ils sont caractérisés par un champ électrique dont la distribution, non homogène, résulte de multiples réflexions sur les parois du réacteur et le produit à chauffer. Le chauffage du produit aussi, est très hétérogène et mal reproductible (apparition de points chauds). Les fours dotés d'un plateau tournant permettent une meilleure homogénéité du chauffage. En général, les fours domestiques peuvent être utilisés pour les synthèses à l'échelle du laboratoire mais pour les applications industrielles ou des études cinétiques, des appareils spécifiques et généralement plus sophistiqués et très coûteux, sont recommandés.

Les réacteurs monomodes sont des applicateurs qui permettent d'avoir une distribution homogène du champ électrique dans le guide d'onde (faisceau focalisé) et donc dans les produits chauffés. Ces réacteurs sont utilisés avec une moindre puissance émise (30-300 W) et avec un haut rendement énergétique.

A des fins d'extension au niveau industriel, il convient de signaler l'existence d'installation micro-ondes conçues, essentiellement, pour l'industrie agroalimentaire ou pour le séchage de nombreux matériaux [4,5,11-14].

c) Procédures de réalisation des réactions chimiques sous irradiation micro-ondes

Sous irradiation micro-ondes, les réactions chimiques peuvent être réalisées en présence ou en absence de solvant et dans des récipients ouverts ou fermés. Elles

peuvent être effectuées aussi à reflux dans des fours domestiques modifiés ou dans des réacteurs monomodes adéquats [1-28].

En présence de solvant, la procédure expérimentale peut être simple et réalisable dans des récipients ouverts (erlenmeyer) avec des périodes d'irradiation très courtes. Quand les irradiations sont de fortes puissances, les solvants, les réactifs et les produits polaires peuvent s'évaporer rapidement. Les sous-produits sont parfois évaporés au cours des réactions en évitant ainsi des étapes de purification ultérieures des produits désirés. Dans le cas où les réactifs et le solvant ne couplent pas avec les micro-ondes, des additifs actifs sous micro-ondes doivent être ajoutés pour mener la réaction à chaud. Des précautions doivent être prises, cependant dans le cas des additifs solides, comme les catalyseurs métalliques supportés; ces derniers peuvent atteindre des températures élevées et engendrer des surchauffes, la dégradation des produits et même un risque d'incendie et d'explosion. Par ailleurs, l'utilisation d'un solvant polaire protège les molécules des réactifs des micro-ondes dont l'effet spécifique n'apparaît pas sur la réaction, dans ce cas; le déroulement de la réaction ressemble à celui observé dans les conditions classiques de chauffage [4,5].

Dans les récipients fermés, l'augmentation de la pression peut causer l'explosion du four; les récipients fermés en téflon sont recommandés mais en utilisant 1/10 du volume du récipient en réactif afin que la pression n'excède pas la valeur limite de sécurité. Cela limite la réalisation des réactions avec des petites quantités, ce qui est peu compatible aussi avec le fait que la pénétration idéale dans la matière doit être du même ordre de grandeur que la longueur du rayonnement [1].

Les techniques de réactions sans solvants et/ ou en milieu hétérogène, présentent plusieurs avantages qui justifient leurs applications dans diverses et nombreuses réactions chimiques [15-28]. La diminution des risques d'explosion, permet une utilisation plus simple des fours micro-ondes domestiques qui était limitée, du fait des fortes surpressions et des élévations de température provoquées par les solvants. Cela permet aussi d'opérer, en toute sécurité, sous pression atmosphérique dans un matériel simple (récipients standards: bechers, erlenmeyers) sur des quantités accrues en réactifs (100-200 g par récipient).

I.1.3. Bibliographie

- [1]. G. Bram, A. Loupy et D. Villemin, *Organic synthesis*, Ed. K. Smith, E. Harwood and P. Hall, Chichester, England, 302, (1992).
- [2]. M. Benoit, Thèse de doctorat, Université de Caen, 6, (1992).
- [3]. J. Thuéry, *Les micro-ondes et leurs effets sur la matière*, Ed. technique et documentation Lavoisier, Paris, France, 71, (1989).
- [4]. D. Michael, P. Mingos and D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, 20, 1, (1991).
- [5]. S. Caddick, *Tetrahedron*, 51(38), 10403-10432, (1995).
- [6]. A. Loupy, *Spectra Analyse*, 175, 33, (1993).
- [7]. G. Roussy, *Technique de l'Ingénieur*, 4, 2875-1, (1996).
- [8]. D. Villemin and F. T. Starzyk, *J. Chem. Educ.*, 346, (1991).
- [9]. A. Loupy, *Bulletin de l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay*, 19, 1, (1995).
- [10]. A. Loupy, G. Bram et J. Sansoulet, *New J. Chem.*, 16, 233, (1992).
- [11]. A. Loupy, *OCL*, 1 (1), 62, (1994).
- [12]. T. Matsumura-Inoue, M. Tanabe, T. Minami et T. Ohashi, *Chem. Lett.*, 2443, (1994).
- [13]. D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 384, (1990).
- [14]. M. Delmotte, *l'Actualité Chimique*, 19, (1995).
- [15]. A. Loupy, A. Petit, M. Ramdani et C. Yvanaeff, M. Majdoub, B. Labiad et D. Villemin, *Can. J. Chem.*, 71, 90, (1993).
- [16]. G. Bram, A. Loupy et M. Majdoub, *Synthetic Communications*, 20 (1), 125, (1990).
- [17]. E. Gutierrez, A. Loupy, G. Bram et E. R. Hitzky, *Tetrahedron Letters*, 30, 945, (1989).
- [18]. G. Bram, A. Loupy, M. Majdoub, E. Gutierrez et E. R. Hitzky, *Tetrahedron*, 46 (15), 5167, (1990).
- [19]. A. Loupy, P. Pigeon, M. Ramdani et P. Jacquault, *Synthetic Communications*, 24(2), 159, (1994).
- [20]. D. Villemin et A. Ben Alloun, *Synthetic Communications*, 20 (7), 925, (1990).
- [21]. D. Abenhaïm, A. Loupy, C. P. Ngoc Son et N. Ba Hiep, *Synthetic Communications*, 24(9), 1199, (1994).
- [22]. A. Loupy et L. N. Thach, *Synthetic communications*, 23 (18), 2571, (1993).
- [23]. J. P. Barnier, A. Loupy, P. Pigeon, M. Ramdani et P. Jacquault, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 397, (1993).
- [24]. D. Villemin et B. Martin, *Synthetic Communications*, 25 (15), 2319, (1995).
- [25]. M. Majdoub, A. Loupy, A. Petit et S. Roudesli, *Tetrahedron*, 52 (2), 617, (1996).
- [26]. K. Bougrin, M. Soufiaoui, A. Loupy et P. Jacquault, *New J. Chem.*, 19, 213, (1995).
- [27]. A. Loupy, P. Pigeon, M. Ramdani et P. Jacquault, *J. Chem. Research (S)*, 36, (1993).
- [28]. A. Acosta, P. De Miguel, A. Loupy et al., *Tetrahedron Letters*, 36 (12), 2165, (1995).

I.2. LES MONOALKYLPHOSPHATES ET LES DIALKYLPHOSPHATES

Les monoalkylphosphates $(RO)P(O)(OH)_2$ et les dialkylphosphates $(RO)_2P(O)(OH)$ sont des substances acides, appelées aussi, respectivement: acides monoalkylphosphoriques et acides dialkylphosphoriques. Ils ont aussi dans la littérature diverses nomenclatures abrégées telles: D2EHPA, M2EHPA, MOPPA, DOPPA, MBP et DBP qui désignent, respectivement le di(2-éthylhexyl)phosphate, le mono(2-éthylhexyl)phosphate, le mono(4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)phosphate, le di(4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)phosphate, le monobutylphosphate et le dibutylphosphate [29-31]. Quelques propriétés et méthodes de synthèse de ces produits sont mentionnées dans les paragraphes suivants.

I.2.1. Généralités: historique et utilisations

Les procédés d'extraction, utilisés dans l'industrie, emploient plusieurs alkylphosphates à longues chaînes hydrocarbonées, et ce depuis les années cinquante. L'industrie de l'énergie atomique constitue le plus important domaine utilisateur de l'extraction par solvant pour la récupération et la séparation des métaux comme l'uranium, le plutonium et les produits de fission. Le grand intérêt porté, essentiellement, pour la récupération de l'uranium durant la période 1950-1960, a engendré l'installation de nombreuses usines d'extraction par solvant [29-31].

Le D2EHPA est déjà utilisé depuis 1955 dans la récupération de l'uranium par le procédé DAPEX, à l'usine Kerr-McGee à Shiprock au Nouveau Mexique (USA). Ce procédé permet de récupérer l'uranium à partir des solutions de lixiviation par l'acide sulfurique en utilisant le mélange D2EHPA- TBP dans le kérosène. L'emploi de cet extractant à l'échelle industrielle n'a pas cessé de s'accroître. En effet, dans les années soixante-dix, L'usine Oak Ridge a développé deux procédés importants pour la récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique. Le premier procédé utilise le mélange d'agents extractants D2EHPA-oxyde de trioctylphosphine (TOPO) pour l'extraction de l'uranium hexavalent. Il est ensuite exploité en 1978 par les usines Free

Port Minerals en Louisiane et de Wyoming Minerals en Floride. Le second procédé, utilise le mélange de mono- et de dioctylphénylphosphoriques (OPPA) pour extraire l'uranium à l'état tétravalent [31-47].

Les alkylphosphates sont aussi des agents extractants de divers métaux, acides et différentes autres substances par extraction liquide-liquide et par chromatographie. Ce sont aussi des substances d'une importance considérable dans différents domaines de l'industrie chimique. Ils sont utilisés dans la fabrication du papier, de l'encre, des insecticides et comme: plastifiants, stables à la lumière et retardateurs de flamme, pour la cellulose, le plastique, le caoutchouc synthétique, les éthers de cellulose, les vinyls et les mousses. Ce sont aussi des tensioactifs, agents de contrôle d'allumage de l'essence, retardateurs de feu, additifs pour lubrifiants, fixateurs de colorants et agents anti-mousses pour les peintures à eau [48-66].

1.2.2. Propriétés physico-chimiques

a) Propriétés physiques

Les alkylphosphates à longues chaînes hydrocarbonées sont généralement des liquides visqueux incolores; c'est le cas du D2EHPA et du M2EHPA, ou des solides comme le MOPPA et le DOPPA.

Comportement dans les solvants

Les alkylphosphates sont des substances très solubles dans les solvants organiques. Leurs molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogène et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [30,65,67,68]. Ainsi, dans les solvants non polaires, les mono- et les dialkylphosphates sont généralement présents sous forme de dimères et peuvent former même des tétramères. Le degré de polymérisation augmente avec la concentration de l'alkylphosphate et la diminution de la température. Le degré de polymérisation des monoalkylphosphates, possédant deux groupements polaires OH, est plus important que celui des dialkylphosphates [69].

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les alkylphosphates sont sous forme de monomères car les interactions de leurs molécules avec celles du solvant s'opposent à la polymérisation.

Les mono- et dialkylphosphates à longues chaînes hydrocarbonées sont très peu solubles dans les solutions aqueuses. Ils se comportent comme des tensioactifs. Leurs groupements polaires (OH), très hydrophiles baignent dans le milieu; quant à leurs chaînes hydrocarbonées (hydrophobes), elles se maintiennent à l'extérieur de cette phase aqueuse [70]. Les dialkylphosphates et surtout les monoalkylphosphates, à courtes chaînes hydrocarbonées, comme le MBP, sont solubles dans les phases aqueuses.

Propriétés spectrales

Les spectres RMN de ^{31}P des alkylphosphates, obtenus avec un découplage large bande du proton, présentent une seule raie pour chaque produit. Par rapport à la référence H_3PO_4 , ces raies apparaissent dans le domaine des valeurs de déplacements chimiques -2 à +2 ppm, dans le cas du D2EHPA, M2EHPA, MBP et DBP et aux environs de -3 à -4 ppm dans le cas du MOPPA et à approximativement de -8 à -10 ppm dans le cas du DOPPA [70-76].

En spectrométrie RMN de ^1H , les mono- et dialkylphosphates, tels le D2EHPA, le M2EHPA, le MBP et le DBP, sont particulièrement caractérisés par les raies (multiplet) correspondant aux noyaux ^1H du groupement $\text{CH}_2\text{-O-P}$ ($\delta_{\text{TMS}} = 3.9\text{-}4$ ppm). Ces alkylphosphates sont tous caractérisés par le singulet du proton P-O-H, observé entre 7 et 13 ppm [61,70-75,77-79]. Les mono- et les dialkylphosphates, de mêmes chaînes hydrocarbonées, présentent des spectres similaires en RMN du ^1H ; la seule différence réside dans le rapport des valeurs des intégrales correspondant aux différents groupements de protons.

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes de vibrations les plus caractéristiques des alkylphosphates sont celles des allongements PO-H (2525-2750 et

à 2300 cm^{-1}), allongement P=O ($\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$), allongement asymétrique P-OC ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) [67,80-88].

c) Propriétés chimiques

Dégradation thermique

Les alkylphosphates sont généralement stables aux faibles températures; leur décomposition, sous l'effet du chauffage, ne devient rapide qu'à partir de 100 °C. Les produits de la dégradation thermique des alkylphosphates, sont des composés acides du phosphore moins estérifiés (dialkylphosphate \rightarrow monoalkylphosphate \rightarrow acide phosphorique) et des hydrocarbures non saturés (oléfines) [30, 50-52].

Condensation

Les molécules d'alkylphosphates peuvent interagir suivant des réactions de condensation pour former des alkylpyrophosphates [89-91].

Alkylation

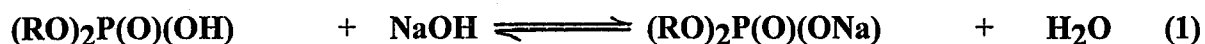
L'alkylation d'alkylphosphates peut avoir lieu par action de divers réactifs, comme les halogénures d'alkyles qui agissent sur les dialkylphosphates, pour former les trialkylphosphates ou par pyrolyse des dialkylphosphates en milieu basique [92-95].

Hydrolyse et désalkylation

Les alkylphosphates subissent aussi des réactions d'hydrolyse et de désalkylation sous l'effet des acides minéraux dont l'action engendre des produits de moins en moins estérifiés [95-98].

Neutralisation

Les réactions de neutralisation des dialkylphosphates (réaction 1) et des monoalkylphosphates (réactions 2 et 3) par les bases sont rapides même à la température ambiante [92,99-101].

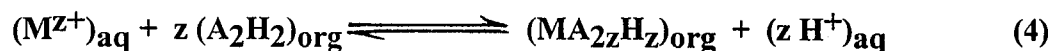


Cette propriété permet un dosage simple, par pH-métrie, de ces substances [30, 72, 102-105]. Les courbes de titrage par des solutions alcalines (NaOH, KOH), présentent un seul virage dans le cas des dialkylphosphates et deux pour les monoalkylphosphates. Deux virages sont observés également dans le cas du titrage des mélanges de mono- et de dialkylphosphates. Le premier correspond à la fin des réactions de neutralisation 1 et 2; le deuxième marque la fin de la réaction 3.

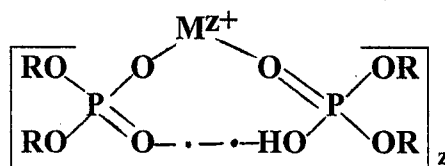
Le nombre de moles d'alkylphosphates purs, est donné par l'équation: $n = N.V/E$, où N et V sont, respectivement la normalité et le volume (en litre) de la soude versée pour la neutralisation de la totalité de l'échantillon d'acide dosé. E est le nombre d'équivalents-grammes correspondant à une mole d'acide dosé; sa valeur est égale à 1 pour les dialkylphosphates et à 2 pour les monoalkylphosphates. Les nombres de moles dans un mélange de monoalkylphosphate (n_m) et de dialkylphosphate (n_d), sont calculés par les relations: $n_m = N.(V_2 - V_1)$ et $n_d = N.(V_1 - (V_2 - V_1))$; où: V_1 et V_2 sont les volumes en litres de soude, de normalité N , versés pour atteindre, respectivement le premier et le deuxième virage.

Complexation-extraction

Le mécanisme d'extraction des métaux par les alkylphosphates et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs tels: la concentration des cations métalliques, la nature du solvant organique, l'acidité de la phase aqueuse et le type de cations extraits [30,31,106,107]. L'échange ionique est, cependant le mode d'action principal des mono- et des dialkylphosphates au cours de l'extraction. Le proton porté par le groupement PO-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire (exemple: réaction 4) [80,106].



où $A = (RO)_2P(O)O$ et MZ^+ représente le cation métallique extrait de charge z^+ . Les indices (org) et (aq) indiquent, respectivement les composés présents dans les phases organique et aqueuse. La structure du complexe $(MA_{2z}H_z)_{org}$ est schématisée comme suit:

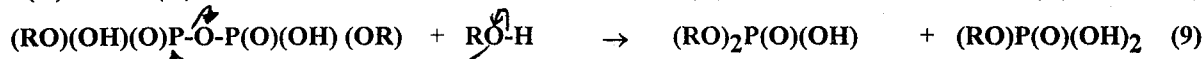
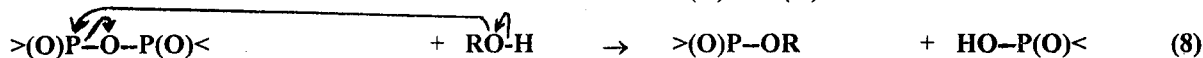
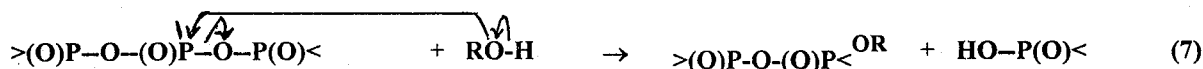


L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle $P=O$ assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation. Les alkylphosphates peuvent même se comporter comme des agents de solvation par le biais de l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle, et ce notamment quand l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides [29, 62,106,108,109].

I.2.3. Méthodes de synthèse

Il existe diverses méthodes de synthèse de mono- et de dialkylphosphates. Les procédures les plus utilisées, sont basées sur les réactions d'alcools avec les substances phosphoréactives telles le pentoxyde de phosphore (P_2O_5), l'oxychlorure de phosphore ($POCl_3$), le trichlorure de phosphore (PCl_3), et le pentachlorure de phosphore (PCl_5), les acides orthophosphorique et dichlorophosphorique. D'autres méthodes utilisant des composés organophosphorés comme réactifs de départ sont également appliquées, on cite: l'alkylation d'acides monoalkylphosphoriques, l'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates, la désalkylation des trialkylphosphates et l'oxydation des dialkylphosphites [75,76, 110-129]. La réaction des alcools avec le pentoxyde de phosphore, est appliquée dans ce travail pour la synthèse des mono- et des dialkylphosphates. Les étapes de cette réaction sont mentionnées dans le paragraphe suivant.

La réaction hétérogène de l'alcool avec le pentoxyde de phosphore solide constitue la première étape, qui prend fin (quelques minutes) avec la disparition de la phase solide en formant les produits finals monophosphorylés (mono- et dialkylphosphates, acide phosphorique) et des produits intermédiaires, à savoir les esters et les acides tri- et pyrophosphoriques [75,76]. Ces derniers continueront à réagir avec l'alcool dans une seconde étape, relativement très lente (plusieurs heures), comparée à la durée de la première étape. Durant cette étape, les substances triphosphoriques $>(O)P-O-(O)P-O-P(O)<$ réagissent avec l'alcool pour former des esters ou des acides pyro- et monophosphoriques suivant la réaction 7. Les esters et les acides pyrophosphoriques, formés au cours de la première étape ou par la réaction 7, réagissent aussi avec l'alcool pour former des esters et/ou des acides monophosphoriques (réaction 8). Comme exemple de réactions des substances pyrophosphoriques, on cite celle de l'acide dialkylpyrophosphorique avec l'alcool pour former du mono- et du dialkyl phosphate (réaction 9).



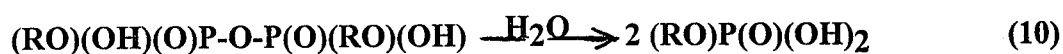
Les quantités de produits finaux dépendent essentiellement de la température; la chaleur active l'action de l'alcool sur les liaisons anhydride du pentoxyde et des produits intermédiaires [75,76,113,114].

I.2.4. Méthodes de purification

Les mono- et dialkylphosphates sont souvent formés ensemble par les réactions de synthèse. Ces mélanges de synthèse contiennent parfois de l'acide phosphorique, des réactifs (alcool) n'ayant pas réagi et des esters et acides polyphosphoriques. Les procédures de purification des mono- et des dialkylphosphates sont nombreuses et impliquent diverses opérations de séparation.

a) Hydrolyse des produits intermédiaires

L'hydrolyse des acides et des esters phosphoriques condensés (esters et acides polyphosphoriques) constitue l'étape préliminaire de la purification. Elle est réalisée en chauffant ($T \simeq 90-100^{\circ}\text{C}$, $t \simeq 2$ h), avec agitation, le mélange brut de synthèse en présence d'un excès d'alcool, d'eau (10 %) ou d'une solution aqueuse concentrée (6 N) d'un acide fort [34,81]. Pendant cette opération, les liaisons anhydride de ces substances phosphoriques condensées sont rompues suivant l'exemple de la réaction de l'acide dialkylpyrophosphorique [48].



Le produit de cette réaction est un monoalkylphosphate. L'hydrolyse d'autres substances polyphosphoriques peut engendrer des mono-, di- et trialkylphosphates et le H_3PO_4 .

A cette étape, succède celle de la séparation de l'acide phosphorique du mélange d'acides et d'esters monophosphoriques par lavage à l'eau [67].

b) Séparation des monoalkylphosphates

La séparation du monoalkylphosphate d'un mélange de mono-, di- et trialkylphosphates peut être réalisée par deux différentes procédures: par extraction à l'aide d'un solvant polaire ou par précipitation du complexe de baryum du monoalkylphosphate. Le principe de chacune de ces méthodes est décrit ci-dessous:

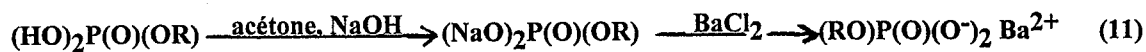
Extraction

Le principe de cette méthode est basé sur la différence de répartition du monoalkylphosphate et les autres substances du mélange entre deux solvants non miscibles. Le monoalkylphosphate préfère les milieux polaires tels l'éthylène glycol et les solutions aqueuses alcalines alors que les di- et les trialkylphosphates sont plus solubles dans les solvants non polaires tels le kérosène, le cyclohexane, le n-hexane, le toluène et le tétrachlorure de carbone [67, 132-134].

Précipitation

Cette méthode est basée sur la précipitation sélective du sel de baryum du monoalkylphosphate dans l'acétone.

Les étapes de cette procédure sont schématisées comme suit:



La procédure consiste d'abord à traiter le mélange des alkylphosphates, dilué dans l'acétone, par la soude afin de transformer les acides de ce mélange en sels de sodium correspondant. Cette opération est souvent conseillée pour un meilleur contrôle du pH du mélange (pH = 7-10) au cours de l'étape ultérieure de formation du précipité du complexe de baryum du monoalkylphosphate. Ce dernier s'obtient en additionnant lentement le chlorure de baryum sur le mélange traité par la soude. Le précipité est séparé du reste du mélange par filtration [132]. Il est enfin acidifié pour former le monoalkylphosphate. Les traces d'eau présentes dans le produit purifié peuvent être évacuées par distillation sous vide (T= 70 °C, P= 15 torr) qui peut durer plusieurs heures.

c) Séparation des dialkylphosphates

Précipitation

Le principe de cette méthode est basé sur la précipitation du dialkylphosphate sous forme de sel de cuivre dans l'acétone [135-138]. La procédure consiste à traiter initialement le mélange d'alkylphosphates par une solution aqueuse de soude afin de convertir les mono- et les dialkylphosphates en sel de sodium correspondant. Cette conversion est nécessaire car la complexation du dialkylphosphate par le cuivre à partir de son sel de sodium, permet un meilleur contrôle du pH (pH_{optimal} ≈ 5) de la phase aqueuse lors de cette opération. Le sel de cuivre du dialkylphosphate est formé en traitant le mélange de sel de sodium d'alkylphosphates par une solution saturée de sulfate de cuivre. Les étapes de cette procédure sont schématisées comme suit:



Le sel de cuivre est ensuite précipité dans l'acétone, séparé par filtration et enfin acidifié pour former le dialkylphosphate dont la pureté peut dépasser 99%. Les traces d'eau présentes dans le produit purifié peuvent être évacuées par distillation sous vide (T=70°C, P= 15 torr) qui peut durer plusieurs heures.

Utilisation des résines échangeuses d'ions

La résine, généralement utilisée est du type Amberlyst A-26 de forme chlorure. C'est une base forte et échangeuse d'anions. Elle est, préalablement convertie à la forme hydroxyde avant l'utilisation.

Le mélange de dialkylphosphate, de trialkylphosphate et d'alcool est dilué dans un solvant organique (éther isopropylique) puis chargé sur la résine qui fixe sélectivement le dialkylphosphate. Les étapes suivantes consistent à laver plusieurs fois la résine chargée par des solvants organiques (éther isopropylique, isopropanol) et ensuite par l'eau distillée. La résine est transférée dans un récipient puis traitée par une solution d'acide HCl afin d'éluer le dialkylphosphate. Ce dernier est ensuite lavé à l'eau distillée puis soumis à une distillation sous vide (T= 70 °C, P= 15 torr) afin d'évacuer les traces d'eau dissoutes. La pureté du D2EHPA obtenue avec cette méthode peut dépasser également 99 % [139,140].

Hydrolyse

Cette méthode permet la purification du dialkylphosphate par conversion du monoalkylphosphate en acide orthophosphorique et le trialkylphosphate en dialkylphosphate par hydrolyse. L'hydrolyse des mono- et trialkylphosphates est une réaction favorisée en milieux fortement basiques par comparaison à celle des acides dialkylphosphoriques qui est extrêmement lente [96,110]. Elle s'effectue par agitation et chauffage sous pression du mélange d'alkylphosphates avec une solution aqueuse de soude concentrée (20 %) pendant 7 heures à 140-170 °C.

I.2.5. Bibliographie

- [29]. K. L. Cheng, K. Ueno et T. Imamura, Handbook of Organic Analytical Reagents, Ed. Crc Press, Florida, U.S.A., 435-438, (1982).
- [30]. G. M. Ritcey et A. W. Ashbrook, Solvent Extraction, 1, Ed. Elsevier,, Amsterdam, Netherlands, 90, (1984).
- [31]. G. M. Ritcey et A. W. Ashbrook, Solvent Extraction, 2, Ed. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 167, (1979).
- [32]. F. J. Hurst et D. J. Crouse, Hydrometallurgy, 13, 15, (1984).
- [33]. F. J. Hurst, Hydrometallurgy, 16, 197, (1986).
- [34]. F. J. Hurst et F. A. Posey, Chem. Eng. Progr. Tech. Manual, 184, (1982).
- [35]. F. J. Hurst et D. J. Crouse, Actinide Recovery from Waste and Low Grade Sources, Ed. Harwood Academic Press, New york, 201, (1982).
- [36]. G. W. Mason, I. Bilobran et D. F. Peppard, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1807, (1978).
- [37]. T. S. Lobana et P. K. Bhatia, Talanta, 39 (6), 659, (1992).
- [38]. T. Largman et S. Sifniades, Brevet U.S., N° 4 402 917, (1983).
- [39]. D. J. Miller et T. K. Wiewiorowski, Brevet U.S., N° 4 172 879, (1979).
- [40]. D. A. Luke, A. Magdics, S. L. Paris et R. E. Worthington, Brevet U.S., N° 4 325 918, (1982).
- [41]. E. D. Weil et R. B. Fearing, Brevet U.S., N° 4 425 306, (1984).
- [42]. D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll et R. J. Sironen, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 276, (1958).
- [43]. D. Jagner et J. P. Ostergaard Jensen, Analytica Chimica Acta, 80, 9, (1975).
- [44]. R. A. Nagle et T. K. S. Murthy, Separation Science and Technology, 14 (6), 499, (1979).
- [45]. M. H. I. Baird et S. Vijayan, Proc. 2nd Int. Conf. Sep. Sci. Tech., Ed. Can. Soc. Chem. Eng., 2, 403, (1989).
- [46]. A. Mellah et D. Bauer, Hydrometallurgy, 37, 117, (1995).
- [47]. G. W. Mason, N. L. Schofer et D. F. Peppard, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3911, (1970).
- [48]. J. R. Van Wazer, Phosphorus and its compounds, II, Ed. Interscience Publishers, New York, 1224, (1961).
- [49]. R. Bhushan, S. P. Srivastava et R. S. Chauhan, Anal. Lett., 18 (A12), 1549, (1985), C.A. 27995 f, 104 (4), (1986).
- [50]. E. P. Horwitz, C. A. A. Bloom Quist et W. H. Delphin, J. Chromatogr. Sci., 15, 41, (1977), Inis. Atomindex, 378119, 9 (12), (1978).
- [51]. C. Testa et L. Staccioli, Analyst (London), 97(1156), 527, (1972), C.A. 98438 m, 77(15), (1972).
- [52]. S. Ryszard, M. Grazyna et R. Danuta, Chem. Anal. (Warsaw), 27 (1-2), 89, (1982), C.A. 43998 t, 99, (1983).
- [53]. L. Tehc, M. H. I. Baird et C. Hanson, Handbook of Solvent Extraction, Ed. John Wiley, New york, U.S.A., 633, (1983).

- [54]. M. Benedict, T. H. Pigford et H. W. Levi, *Nuclear Chemical Engineering*, Ed. Mc Graw-Hill Book Company, New York, U.S.A., 231, (1981).
- [55]. F. J. Hurst, D. J. Crous et K. B. Brown, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, 11 (1), 122, (1972).
- [56]. A. Maher et D. Pareauzveguintzoff, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 5, 718, (1985).
- [57]. B. Y. Thomas et G. N. Pablo, *Ing. Quim.*, 19 (223), 323, (1987), C.A. 98336 K, 108 (12), (1988).
- [58]. C. Musika, N. Benjelloun et S. Lours, *Radioact. Waste Manage/ Actinide Recovery Waste Low Grade Sources*, 6, 245, (1982), C.A. 74808 q, 98 (10), (1983).
- [59]. S. R. Richard, *Brevet FR. 24 494 66*, (1980), C.A. 136315 a, 95 (16), (1981).
- [60]. B. Sofia, K. Emmanuel, *Isr. J. Chem.*, 26(1), 71, (1985), C.A. 6763 p, 104 (2), (1986).
- [61]. T. Sato et T. Takeda, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3387, (1970).
- [62]. J. H. Forsberg, Y. Markus et T. Moeller, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Ed. Springer-Verlag, D6, Berlin, Germany, 88, (1983).
- [63]. A. Leveque et J. Helgorsky, Ed. *Techniques de l'Ingénieur*, J6, 2353, Paris, France, (1987).
- [64]. K. Son, L. H. Young et L. D. Hui, *J. Membr. Sci.*, 37(2), 181, (1988). C.A. 96455 V, 109 (6), (1988).
- [65]. H. Shaoping, W. U. Keming et L. Zhangji, *He Huaxue Yu Fangshe Huaxue*, 10 (2), 84, (1988), C.A. 157396 a, 109 (9), (1988).
- [66]. A. Elias, L. Rodehuser, A. Azzouz et M. Attou, *Hydrometallurgy*, 40 (1-2), (1996).
- [67]. D. F. Peppard, J. R. Ferraro et G. W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 231, (1958).
- [68]. S. N. Bhattacharyya et B. Ganguly, *J. of Colloid and Interface Science*, 118 (1), 1519, (1987).
- [69]. L. I. Katzin, G. W. Mason et D. F. Peppard, *Spectrochimica Acta*, 34A, 57, (1978).
- [70]. A. Faure, *Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, France*, (1987).
- [71]. G. Lang et E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 536, 187, (1986).
- [72]. A. V. Ignatenko, I. V. Pastukhova., *Zh. Anal. Khim.*, 37 (4), 581, (1982).
- [73]. J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1000, (1966).
- [74]. M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, *³¹P Nuclear Magnetic Resonance*, Ed. Interscience Publishers, New York, 260, (1967).
- [75]. A. Elias, *Thèse de Magister, Centre de Développement des Matériaux, Alger*, (1993).
- [76]. A. Elias, A. Azzouz et L. Rodehuser, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 85, 91, (1993).
- [77]. J. R. Ferraro, D. F. Peppard et G. W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2055, (1965).
- [78]. J. R. Ferraro, et D. F. Peppard, *J. Phys. Chem.*, 67, 2639, (1963).
- [79]. J. D. Owen et H. M. Brown, *Brevet U.S., N° 4 251 470*, (1981).
- [80]. L. E. Smythe, T. L. Whateley et R. L. Werner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1553, (1968).
- [81]. D. F. Peppard et J. R. Ferraro, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 275, (1959).

- [82]. T. Bottin-Strzalko, J. Corset, F. Froment, M. J. Poulet, J. Seyden-Penne et M. P. Simonnin, *Phosphorus and Sulfur*, 22, 217, (1985).
- [83]. K. Nakamoto, J. R. Ferraro et G. W. Mason, *Applied Spectroscopy*, 23 (5), 521, (1969).
- [84]. I. A. Vorsina et I. S. Levin, *Rus. J. Inorg. Chem.*, 14 (3), 415, (1969).
- [85]. N. B. Colthup, L. H. Daly et S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Ed. Academic Press, New York, 298, (1964).
- [86]. L. J. Bellamy et L. Beecher, *J. Chem. Soc.*, 475, (1952).
- [87]. E. S. Stoyanov, V. M. Popov et V. A. Mikhailov, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 40 (1), 77, (1984), C.A. 111342 R, 100, (1984).
- [88]. C. H. Lin, H. J. Chen et G. Ting, *Analytica Chimica Acta*, 140, 319, (1982).
- [89]. R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, Ed. Academic Press, 6, 250, London, (1965).
- [90]. M. Smith, J. G. Moffatt et H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 6204, (1958).
- [91]. A. D. F. Toy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 3882, (1948).
- [92]. A. Zwierzak et M. Kluba, *Tetrahedron*, 27, 3163, (1971).
- [93]. B. Badet, M. Julia et C. Rolando, *Synthesis*, 291, (1982).
- [94]. C. J. Hardy, *Journal of Chromatography*, 13, 372, (1964).
- [95]. W. W. Schulz et J. D. Navratil, *Sciences and Technology of Tributylphosphate*, Ed. Crc Press, 1, Florida, U.S.A. (1984).
- [96]. T. Yvernault, *Colloques Nationaux du C.N.R.S.*, Ed. C.N.R.S., 301, Paris, (1966).
- [97]. E. Cherbuliez et J. P. Leber, *Helv. Chim. Acta.*, 35, 648, (1952).
- [98]. A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak., *Le Phosphate de Tri.n-butylphosphate et la Technologie Nucléaire*, Ed. O.P.U., Alger, 24, (1984).
- [99]. E. S. Stoyanov, V. M. Popov et V. A. Mikhailov, *Rus. J. Inorg. Chem.*, 30 (12), 1742, (1985).
- [100]. L. Meites, D. N. Bernhart, *Handbook of Analytical Chemistry*, Ed. Mc Graw-Hill, New York, (1963).
- [101]. J. Partridge et R. C. Jensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2587, (1969).
- [102]. V. V. Rublev et Y. A. Bulatova, *Zh. Anal. Khim.*, 24 (7), 884, (1969).
- [103]. V. V. Rublev, *Khim. Khim. Tekhnol*, 386, (1968), C.A. 50739 e, 72, (1970).
- [104]. K. Onoda et K. Jamada, *Yukagaku*, 16 (7), 426, (1967), C.A. 78754 b, 67, (1967).
- [105]. Y. R. Rao et S. Acharya, *Hydrometallurgy*, 32 (1), 129, (1993).
- [106]. C. F. Baes Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 707, (1962).
- [107]. A. E. Lemire, A. F. Janzen et K. Marat, *Inorganica Chimica Acta*, 110, 237, (1985).
- [108]. A. S. Skripchenko et V. S. Soldatov, *Ser. Khim. Navuk*, 3, 20, (1985), C.A. 43644 a, 103 (3), (1985).
- [109]. Y. Hirashima et J. Shiokawa, *Proc. of the 12th Rare Earth Research Conf.*, 1, 164, (1976), *Inis. Atomindex* 362127 9, 6, (1978).

- [110]. Brevet Japonais, 2 530 249, (C 07 F 9/ 09), (1983).
- [111]. Brevet de la République Fédérale d'Allemagne, 1 419 166, (C 07 F), (1963).
- [112]. G. M. Kosolapoff et L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Ed. Wiley Interscience, 6, 222, New York, (1973).
- [113]. A. Elias et A. Azzouz, Inis Atomindex 23 018470, 23 (7), (1992).
- [114]. A. Elias, A. Azzouz et L. Rodehuser, J. Soc. Alger. Chim., 5 (2), 89, (1995).
- [115]. R. S. Cooper et A. D. Urfer, J. of the American Oil Chemists' Society, 41, 337, (1964).
- [116]. H. G. Ruyken et K. Uhling, J. Prakt. Chem., 18 (5-6), 287, (1962), C.A. 1469 e, 59, (1963).
- [117]. Brevet Eur. 33 999, (Cl. C07 F9/ 11), (1981), C.A. 6868 t, 96, (1982).
- [118]. Brevet Japonais, (Cl. C07 F9/11), (1984), C.A. 72950 m, 101, (1984).
- [119]. V. J. Perka et S. Ropuszynsky, Tensid Deterg. 15 (6), 295, (1978).
- [120]. K. A. Ptrov, E. E. Nifantev et B. Y. Libman, Zh. Prikl. Khim., 36 (8), 1853, (1963), C.A. 1625 f, 60, (1964).
- [121]. Brevet de la République Fédérale d'Allemagne, N° 2 247 469 (Cl. Int. C 07 F 9/ 11), (1973).
- [122]. J. Michal et K. Ewa, Chem. Inz. Chem., 15, 165, (1980), C.A. 132226 Z, 95, (1981).
- [123]. R. A. Bauman, Synthesis, 870, (1974).
- [124]. K. Massaya, S. Junji, S. Makoto et N. Sanji, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 52 (3), 303, (1988), C.A. 190370 q, 108(11), (1988).
- [125]. L. Zervas et I. Dilaris, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5354, (1955).
- [126]. P. Arnaud, Cours de Chimie Organique, Ed. Gauthier-Villars, 229, Paris, (1985).
- [127]. S. Albert, Brevet Allemand, N° 2 950 549, (CL. C 09 F9/ 11), (1981), C.A. 97049 V, 95, (1981)
- [128]. L. J. Nehmsmann III, L. G. Nunn Jr et L. M. Schenck, Brevet U.S. 1 390 090, (CL. C 07 F), (1965).
- [129]. Brevet d'Invention d'Israël, N° 47 190, (CL. C 07 F9/ 09), (1977), C.A. 62137 a, 88, (1978).
- [130]. L. Pauling, Chimie Générale, Ed. Dunod, Paris, 383, (1966).
- [131]. J. R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Ed. Interscience Publishers, 1, New York, 267, (1958).
- [132]. S. Acharya et A. Nayak, Hydrometallurgy, 19, 309, (1988).
- [133]. Brevet Eur, N° 54 133, (Cl. C07 F9/ 09), (1982), C.A. 54200 g, 98, (1983).
- [134]. D. C. Stewart et H. W. Grandall, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1377, (1951).
- [135]. P. Jerzy, R. Stanislaw et M. Edward, Przem. Chem., 57 (2), 64, (1978).
- [136]. W. J. Mc Dowell, P. T. Perdue et G. N. Case, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2127, (1976).
- [137]. Brevet USSR., N° 642 315 (Cl. C07 F9/ 09), (1979), C.A.168055 d, 90, (1979).
- [138]. L. F. Dzhev, Z. Chem., 18 (11), 414, (1978), C.A. 137198 y, 90, (1979).
- [139]. C. B. Honaker et W. W. Schulz, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1703, (1977).
- [140]. C. B. Honaker et W.W. Schulz, Report ARH-SA-266, (1976), C.A. 84448 j, 87, (1977).

I.3. LES PHOSPHONATES ET LES DIPHOSPHONATES

I.3.1. Généralités-applications

Les dialkylalkylphosphonates $(RO)_2(R)P=O$ sont des agents extractants de divers métaux, comme le thorium, le molybdène et l'uranium à partir des solutions d'acides nitrique et phosphorique. Parmi ces agents extractants, on cite le dibutylbutylphosphonate (DBBP) de formule $(C_4H_9O)_2(C_4H_9)P=O$, le dipentylpentylphosphonate et le diéthyl dodécylphosphonate [30,31, 141]. Le dibutylbutylphosphonate est utilisé à l'échelle industrielle pour l'extraction du thorium [30] et de l'uranium. Le centre de recherche atomique Bhabha en Inde, utilise aussi le DBBP, mélangé à l'acide dioctylphénylphosphorique, pour l'extraction de l'uranium VI à partir des solutions d'acide phosphorique. Les alkyl- ou arylphosphonates sont utilisés aussi comme inhibiteurs de corrosion, tensioactifs et agents de séquestration de métaux et de traitement du textile [142].

Les tétraalkylalkylènediphosphonates sont aussi d'excellents agents extractants de chélation des lanthanides et des actinides [143-147]. Le mécanisme d'extraction par ces substances est la solvatation. Les mélanges de ces diphosphonates avec les acides alkylphosphoriques, comme les mélanges de tétrabutylméthylène- ou éthylènediphosphonate avec l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique, engendrent un effet de synergie assez important dans l'extraction du nitrate d'uranyle [148]. Les diphosphonates peuvent également être utilisés en chromatographie en phase liquide pour séparer et doser certaines substances, telle que l'aminohydroxypropylène disodique contenu dans le plasma et l'urine [149]. Ils sont aussi utilisés en catalyse par transfert de phase et en catalyse basique [150]. Ce sont aussi des intermédiaires dans la synthèse de certaines substances importantes en médecine nucléaire comme les hydroxyalkylènediphosphonates, qui forment des complexes avec le technétium (marquage) susceptibles d'être les vecteurs de la radioactivité vers des organes cibles dans un but de diagnostic ou thérapeutique, comme c'est le cas du diagnostic des métastases osseuses par scintigraphie du squelette [151-153].

I.3.2. Méthodes de synthèse des phosphonates

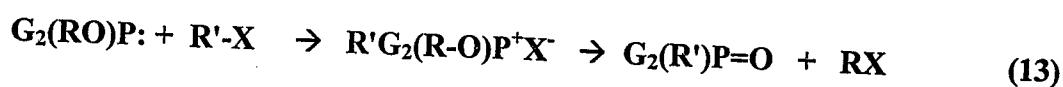
Il existe diverses réactions chimiques pour la préparation de dialkylalkyl-(ou aryl)phosphonates. Les procédures et les conditions opératoires de synthèse peuvent être différentes, selon la structure chimique du phosphonate désiré. Parmi ces méthodes, on cite celle basée sur les réactions de phosphonation des halogénures d'alkyles ou d'aryles par les trialkylphosphites $(RO)_3P$ (réaction de Michaélis-Arbuzov), par les dialkylphosphites $(RO)_2P(O)H$ ou leurs sels de sodium correspondant $(RO)_2P(O)Na$ (réaction de Michaélis-Becker) et par des chlorophosphates de dialkyle $(RO)_2P(O)Cl$ [154-160]. Ces réactions nécessitent l'activation par catalyse ou par irradiation ultraviolette ou micro-ondes dans le cas de la synthèse des dialkylarylphosphonates [160-162].

Les phosphonates peuvent être synthétisés aussi par diverses autres réactions, comme celles:

- des alcools avec les dichlorophosphonates (exemple: dichloroarylphosphonates $ArP(O)Cl_2$) en présence de la pyridine [163, 164].
- d'oxydation ménagée et rapide des dichlorophosphines (exemple: aryldichlorophosphines $ArPCl_2$) sous l'action d'alcoolate de sodium et de l'iode [154].
- de certains composés organométalliques, tels les alcynes sodés ou les organomagnésiens, avec les dialkylchlorophosphates $(RO)_2P(O)Cl$ [163,165].

Réaction de réarrangement de Michaélis-Arbuzov

La réaction de Michaélis-Arbuzov (M.A.) classique, utilisée pour la synthèse des phosphonates $(RO)_2(R')P=O$, a lieu entre les trialkyl- ou les triarylphosphites $(RO)_3P$ et les halogénures d'alkyle ou d'aryle [154-167]. Cependant, divers esters d'acides de phosphore trivalent, peuvent réagir avec les halogénures par la même réaction pour former divers autres composés phosphorylés, tels que les phosphinates ($G_2 = (OR)(R)$), et les oxydes de trialkylphosphines ($G_2 = R_2$) (équation) [160].



Où G = OR, R, Ar, NR₂ et SR.

Les halogénures d'alkyle sont des agents d'alkylation efficaces. Les iodures d'alkyle sont bien meilleurs réactifs que les bromures et les chlorures de la même classe [154]. Les chaînes hydrocarbonées des esters du phosphore et des halogénures peuvent appartenir à diverses familles d'hydrocarbures (exemple: R-C≡C-Br) [157, 159, 163].

Le mécanisme de la réaction de M.A. passe par deux étapes, dont la première, consiste en l'attaque de l'ester du phosphore nucléophile par l'halogénure. Il se forme alors une substance intermédiaire quasiphosphonium laquelle, dans une seconde étape, subit un réarrangement permettant de former un composé phosphorylés, caractérisé par son groupement P=O [154, 155, 158, 159]. L'implication du mécanisme de réarrangement M.A. s'étend à d'autres agents d'alkylation autres que les halogénures, comme: les esters, les alcools, les éthers, les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques [159].

Les réactions des triarylphosphites s'arrêtent au stade de formation du sel phosphonium qui est stable même à 200 °C. Ce dernier, ne possède pas d'atome de carbone électrophile disponible à l'attaque de l'anion halogénure (2^{ème} étape). Les réactions d'halogénures d'aryles nécessitent, même pour la première étape (formation du sel phosphonium), une activation par photolyse, par catalyse et/ou l'irradiation micro-ondes [154, 160, 161].

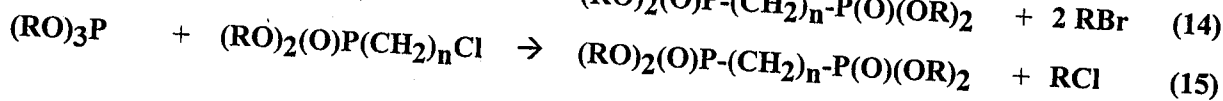
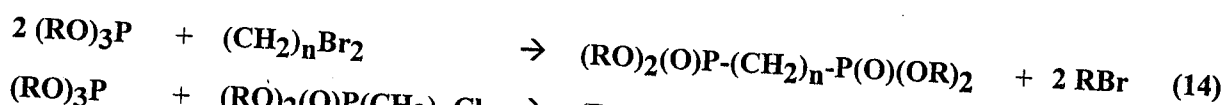
La réaction 13 est dite d'Arbuzov quand R = R', elle est équivalente à une simple isomérisation et ne demande que des quantités catalytiques d'halogénure [158,170]. L'isomérisation du triéthylphosphite (162 °C, 2h) s'effectue en présence de 10 % de l'iodure d'éthyle en formant du diéthyléthylphosphonate avec un rendement de 97 %.

I.3.3. Méthodes de synthèse des diphosphonates

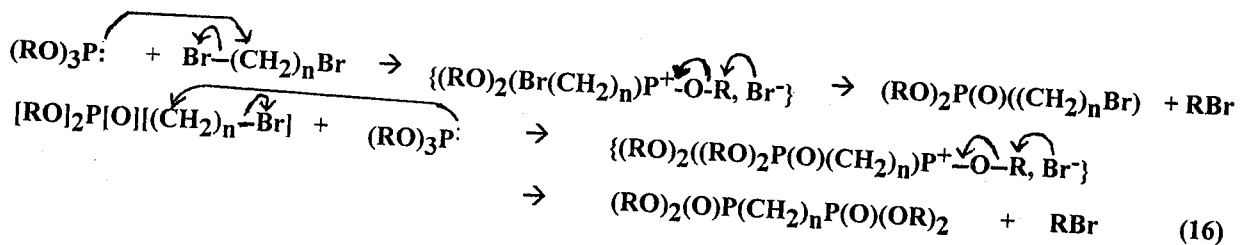
Les tétraalkylalkylènediphosphonates peuvent être préparés par diverses procédures, basées sur différentes réactions, telles la réaction des alcools avec les tétrachloroalkylènediphosphoniques $[(Cl)_2P(O)]_2(CH_2)_n$ et celle des dialkylchloroalkyl phosphonates $(RO)_2P(O)CH_2Cl$ avec les dialkylphosphites de sodium $(RO)_2PONa$ [159, 171-173]. Ils peuvent être synthétisés aussi par les réactions de réarrangement de Michaélis-Arbuzov à partir d'un trialkylphosphite, par phosphorylation à partir d'un phosphonate et par estérification comme s'est décrit dans les paragraphes suivants.

a) Réaction de réarrangement de Michaélis-Arbuzov

La réaction de Michaélis-Arbuzov consiste à faire agir, à chaud un trialkylphosphite $(RO)_3P$ avec un dibromure d'alkyle, un diiodure d'alkyle ou un chloroalkylphosphonate $(RO)_2(O)P(CH_2)_nCl$ conformément aux schémas réactionnels décrits ci-dessous [147,158, 166,171,175,176]:



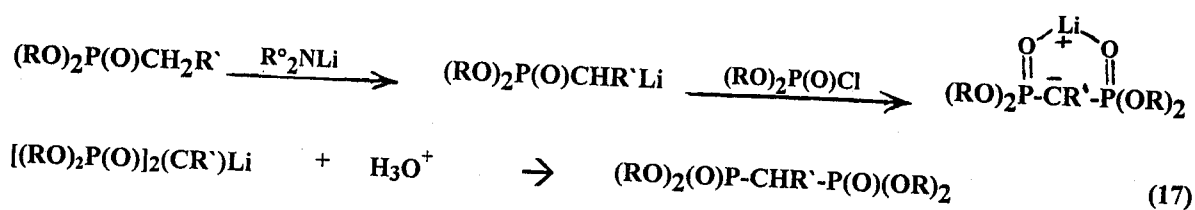
où n est le nombre de groupements CH_2 entre les deux atomes de phosphore. Le produit principal de ces réactions est le tétraalkylalkylènediphosphonate. Il est formé par le mécanisme de réarrangement semblable à celui décrit déjà dans la synthèse des phosphonates (mécanisme réactionnel 16).



Ce mécanisme implique, d'abord, l'alkylation de la phosphite puis la formation de la liaison phosphoryle. L'alkylation des phosphites est une réaction relativement lente qui nécessite un chauffage à des températures relativement élevées.

b) Réaction de phosphorylation

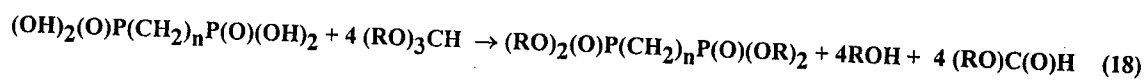
Cette méthode de synthèse peut être schématisée par l'ensemble des réactions successives suivantes:



R' désigne un proton ou un groupement alkyle. Les réactions, impliquées dans cette méthode de synthèse, sont rapides et s'effectuent généralement à froid. La première, consiste à former un phosphonate lithié ((RO)₂P(O)CHR'Li) par action d'une base forte (amidure de lithium, tel: (i-C₃H₇)₂NLi) sur un dialkylalkylphosphonate (RO)₂P(O)CH₂R'. Le phosphonate lithié, réagit rapidement, par la suite, avec le dialkylchlorophosphate (RO)₂P(O)Cl pour former un anion lithié du diphosphonate désiré [(RO)₂P(O)]₂(CR')Li. Ce dernier est protoné en milieu acide pour obtenir, enfin le tétraalkylalkylidènediphosphonate [(RO)₂P(O)]₂(CHR') [170,177].

c) Estérification

Les diphosphonates peuvent être obtenus aussi par estérification des acides alkylènediphosphoniques (OH)₂(O)P-(CH₂)_n-P(O)(OH)₂ qui réagissent à chaud avec des orthoformiates de trialkyle (RO)₃CH suivant la réaction:



Les produits de cette réaction sont, généralement un tétraalkylalkylènediphosphonate, un alcool et un formiate d'alkyle correspondant [178].

I.3.4. Propriétés spectrales des phosphonates et des diphosphonates

La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire et la spectrophotométrie infrarouge révèlent des propriétés importantes permettant l'identification et la caractérisation des phosphonates et des diphosphonates.

La spectrométrie RMN du ^{31}P montre que les déplacements chimiques, mesurés par rapport à l'acide phosphorique et avec découplage large bande du proton, sont approximativement de 31-33 ppm et de 11,8 ppm, respectivement dans le cas des dialkylalkylphosphonates et du diphénylphénylphosphonate. Les déplacements chimiques des tétraalkylalkylènediphosphonates $(\text{RO})_2(\text{O})\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ sont approximativement de 19, 27, 29 et 32 ppm, respectivement pour $n = 1, 2, 3$ et 4 [73,74,154,170,178-180].

En spectrométrie RMN du ^1H , les déplacements chimiques, par rapport au TMS, des multiplets relatifs aux protons $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ sont de 1.5-2 ppm avec $^2J_{\text{H-P}} = 17-18$ Hz dans le cas des phosphonates et des diphosphonates dont $n \geq 2$ (n : le nombre de groupements méthylène entre les deux atomes de phosphore). Les multiplets correspondant aux protons $\text{CH}_2\text{-O-P}$ apparaissent aux déplacements chimiques 4-4.1 ppm avec $^3J_{\text{H-P}} \simeq ^3J_{\text{H-H}} = 7-8$ Hz [154, 161,162,164,176,179,181].

En spectrométrie RMN du ^{13}C , les doublets correspondant aux carbones $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ apparaissent aux environs de 23-33 ppm par rapport au TMS avec $^1J_{\text{C-P}} \simeq 141$ Hz et $^2J_{\text{C-P}} \simeq 16$ Hz. Les doublets relatifs au carbone $\text{CH}_2\text{-O-P}$ sont observés aux environs de 62-65 ppm [154,161,179,181].

Les spectres infrarouge révèlent des bandes de vibration très caractéristiques des phosphonates et des diphosphonates. Ces bandes sont celles de: l'allongement P=O ($1230-1280 \text{ cm}^{-1}$), l'allongement asymétrique P-O-C ($970-1090 \text{ cm}^{-1}$), l'allongement P-C ($760-780 \text{ cm}^{-1}$) et la déformation CH_2P ($1405-1440 \text{ cm}^{-1}$) [143,144,154,162,179,181-183].

I.3.5. Bibliographie

- [141]. G. Cote, Ed. Techniques de l'Ingénieur, J2, J2762-1, Paris, (1996).
- [142]. K. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Ed. John Wiley, 18, 745, New York, (1996).
- [143]. H. Saisho, Bull. Chem. Soc. Japan, 34 (9), 1254, (1961).
- [144]. W. E. Stewart et T. H. Siddall III, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2965, (1971).
- [145]. J. E. Mrochek, J. W. O'lauglin et C.V. Banks, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 603, (1965).
- [146]. J. E. Mrochek et C. V. Banks, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 589, (1965).
- [147]. T. H. Siddall III, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 883, (1963).
- [148]. A. Elias, L. Rodehüser, A. Azzouz et M. Attou, Hydrometallurgy, 40, 189, (1996).
- [149]. C. R. Hoggarth, L. A. Gifford et P.T. D. Yates, Anal. Proc., 27 (1), 18, (1990).
- [150]. W. F. Gilmore et J. W. Huber, J. Org. Chem., 38 (7), 1423, (1973).
- [151]. G. Subramanian, J. G. McAfee, R. J. Blair, F. A. Kalffetz et F. D. Thomas, J. Nucl. Med., 16, 744, (1975).
- [152]. J. Lumbroso, Médecine Nucléaire, 17, 359, (1993).
- [153]. C. Fisher, Les radioéléments et leurs utilisations, Ed. CEA, 248, Paris, (1980).
- [154]. F. Simeon, Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1998).
- [155]. R. Engel, Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds, Ed. Crc Press, 7, Florida, (1987).
- [156]. S. G. Lee, Bull. Korean Chem. Soc., 21 (1), 32, (2000).
- [157]. G. Sturtz, Colloques Nationaux du C.N.R.S., Ed. C.N.R.S., 137, Paris, (1966).
- [158]. N. L. Allinger, Chimie Organique, Ed. Mc Graw Hill, III, Auckland, U.S.A., 898, (1979).
- [159]. B. A. Arbuzov, Colloques Nationaux du C.N.R.S, Ed. CNRS, 182, 3, Paris, (1970).
- [160]. J. I. G. Cadogan, Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis, Ed. Academic Press, 5, New York, (1979).
- [161]. D. Villemin, P. A. Jaffrès et F. Siméon, Phosphorus Sulphur and Silicon, 130, 59, (1997).
- [162]. R. Obrycky et C. E. Griffin, J. Org. Chem., 33 (2), 632, (1968).
- [163]. G. Sturtz, C. Charrier et H. Normant, Bul. Soc. Chim. Fr., 1707, (1966).
- [164]. T. H. Siddall III et C. A. Prohaska, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3467, (1962).
- [165]. P. A Jaffrès, Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1992).
- [166]. A. H. Ford-Moore et J. H. Williams, J. Chem. Soc., 1465, (1947).
- [167]. T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro et T. Agawa, Synthesis, 56, (1981).
- [168]. A. Osuka, N. Ohmara, Y. Yoshida et H. Suzuki, Synthesis, 69, (1983).
- [169]. A. D. F. Toy, J. Amer. Chem. Soc., 70, 186, (1948).

- [170]. M. P. Teulade, P. Savignac, E. E. Aboudjaoude et N. Collignon, *J. of Organomet. Chem.*, 312, 283, (1986).
- [171]. L. Maier, *Colloques Internationaux du C.N.R.S.*, Ed. C.N.R.S., 182, 50, Paris, (1970).
- [172]. V. K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 376, 37, (1970).
- [173]. J. A. Stock, *J. Org. Chem.*, 44 (22), 3997, (1979).
- [174]. J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. O'Laughlin et C. V. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1722, (1961).
- [175]. C. H. Roy, *Brevet U. S.*, N° 3 251 907, (CL. 260 969), (1966).
- [176]. T. H. Siddall III, et C. A. Prohaska, *Inorg. Chem.*, 4 (6), 783, (1965).
- [177]. E. E. Aboudjaoude, S. Lietje, N. Collignon, M. P. Teulade et P. H. Savignac, *Tetrahedron letters*, 26(37), 4435, (1985).
- [178]. D. A. Nicholson, W. A. Cilley et O. T. Quimby, *J. Org. Chem.*, 35 (9), 3149, (1970).
- [179]. T. B. Strzalko, J. Corset, F. Froment, M. J. Poulet, J. S. Penne et M. P. Simonnin, *Phosphorus and Sulfur*, 22, 217, (1985).
- [180]. N. Yoza, N. Ueda, N. Tokushige, T. Miyajima, Y. Baba, M. Tshako et A. Tateda, *Inorganica Chimica Acta*, 202, 137, (1992).
- [181]. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon et T. Clerc, *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, (1983).
- [182]. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Ed. John Wiley, 121, New York, (1990).
- [183]. F. Scheinmann, *Introduction to Spectroscopic methods for the Identification of Organic Compounds*, Ed. Pergamon Press, 1, (1970).

I.4. LES ACIDES DIPHOSPHONIQUES

I.4.1. Généralités: applications

Les acides diphosphoniques $(HO)(XO)(O)P-G-P(O)(OX)(OH)$ ($X = H$ ou R , $G = (CH_2)_n-$, $-C(OH)(R)-$, $-C(R)(NH_2)-$ ou $-CH_2-N(R)-CH_2-$,...) font partie des substances organophosphorées, qui possèdent un fort pouvoir de complexation de divers métaux. Ils forment des chélates très stables avec les métaux alcalino-terreux et de transition, les lanthanides et les actinides, et ce grâce aux groupements $P=O$ et $P-O-H$ qui caractérisent leurs structures chimiques [184-193].

Les applications des acides diphosphoniques sont nombreuses. En médecine, ils sont utilisés, comme molécules marquées au technétium 99m, dans la scintigraphie osseuse pour le diagnostic des métastases osseuses. Certains de ces acides, peuvent être utilisés aussi comme inhibiteur des métastases osseuses de la poitrine et du cancer de la prostate, dans la désinfection et dans le traitement: du déséquilibre du calcium dans l'organisme humain, des caries dentaires et des intoxications par certains métaux [151-153,185,194].

Dans l'industrie, ils sont utilisés dans la fabrication des inhibiteurs de corrosion, des détergents, des cosmétiques, des shampoings et des colles, pour l'élimination du calcium et du magnésium dans l'industrie du textile et comme agent de titrage dans le dosage complexométrique du thorium [142,188,195].

I.4.2. Méthodes de synthèse

Ils existe plusieurs méthodes de synthèse des divers types d'acides diphosphoniques. Les réactions impliquées dans ces synthèses varient particulièrement avec la nature chimique du groupement qui sépare les deux atomes de phosphore de l'acide.

Les acides alkylènediphosphoniques $(HO)(HO)(O)P-(CH_2)_n-P(O)(OH)(OH)$, appelés aussi bis-(dihydroxyphosfinyl)-alcane, sont facilement préparés par hydrolyse à reflux des tétraalkylalkylènediphosphonates sous l'action d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique [171,174,175,184,196].

L'alkylation des acides précités par des alcools, engendre la formation d'un autre type d'acides diphosphoniques, notamment les acides dialkylalkylènediphosphoniques $(HO)(RO)(O)P-(CH_2)_n-P(O)(OR)(OH)$ [192].

Les acides aminoalkylènediphosphoniques $[(HO)(HO)(O)P]_2C(R)(NH_2)$ peuvent être préparés par les réactions du trichlorure de phosphore avec les nitriles en présence d'acide phosphoreux [171,188].

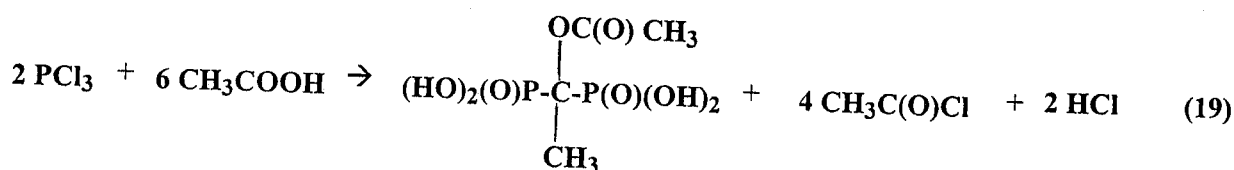
Les acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques $[(HO)(HO)(O)P-CH_2]_2N(R)$ sont synthétisés par les réactions d'amines primaires avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux en présence d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique [142,185,188,197].

Les acides hydroxyalkylènediphosphoniques $[(HO)(HO)(O)P]_2C(OH)(R)$, que nous avons testés dans l'extraction du fer (III), peuvent être préparés par différentes méthodes que nous allons décrire dans le paragraphe suivant:

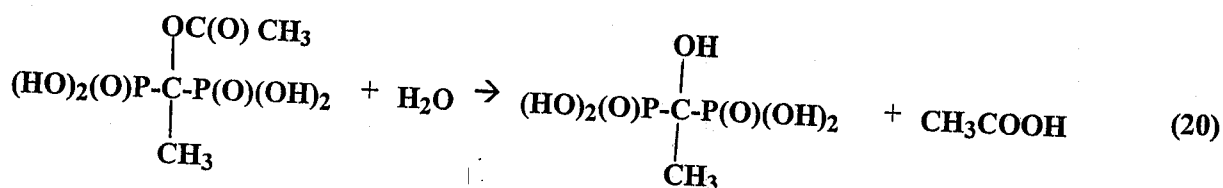
Synthèse des acides hydroxyalkylènediphosphoniques

Ces acides sont appelés aussi acides 1-hydroxyalkylène-1,1-bisphosphoniques; le terme alkylène peut être remplacé par alkylidène ou alcane. Ils sont appelés aussi acides (1-hydroxy-1-phosphonoalkyl)phosphonique ou bis-(dihydroxyphosphinyl)-hydroxyalcane [38, 142,171,186,188,].

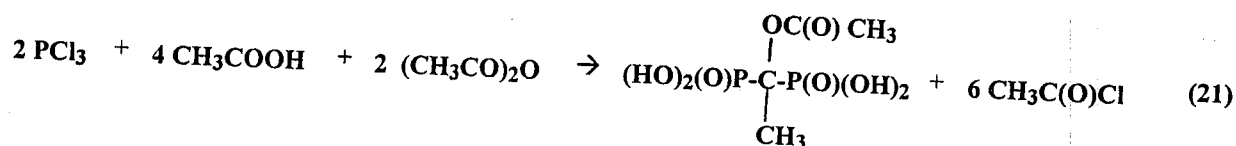
L'une des méthodes de synthèse de ces acides est basée sur les réactions d'acide phosphoreux ou du trichlorure de phosphore avec les acides carboxyliques, les anhydrides d'acides ou les halogénures d'acyle en présence d'eau [142,171,188]. Cette méthode implique plusieurs étapes, comme c'est explicité dans l'exemple de synthèse de l'acide 1-hydroxyéthylène-1,1-diphosphonique où la première étape est décrite par la réaction suivante [188]:



La seconde étape consiste à hydrolyser par l'eau l'acide acétoxyéthylènediphosphonique intermédiaire pour former l'acide 1-hydroxyéthylène-1,1-diphosphonique.



La première étape peut être réalisée suivant une autre procédure qui consiste à additionner de l'anhydride acétique au mélange réactionnel de départ (réaction 21).



Cette modification permet une conversion maximale des réactifs et l'élimination du chlorure d'hydrogène corrosif et toxique [188].

D'après une étude antérieure [38], la formation d'acides diphosphoniques n'est pas favorisée par les températures trop élevées. A titre d'exemple, la formation des acides 1-hydroxy-1,1-hexadécylphosphonique (HPHPA) et 1-hydroxy-1,1-dodécylphosphonique (HPDPA), est favorisée par des températures situées aux environs de 110-120 °C. L'élévation de la température, particulièrement au delà de 150 °C, engendre la formation d'un mélange d'acides di- et triphosphoniques. Ce dernier devient prépondérant au delà de 185 °C.

Il existe d'autres réactions de synthèse de ces acides; on cite parmi elles:

- les réactions de dialkylphosphites avec des α -cétophosphonates qui forment les diphosphonates lesquels par désalkylation engendrent la formation des acides diphosphoniques correspondant [195].

- les réactions du phosphore blanc avec les acides carboxyliques en présence de l'oxygène à 80 °C [171].
- les réactions des chlorures d'acyle $RC(O)Cl$ avec le tris(triméthylsilyl)phosphite $((CH_3)_3SiO)_3P$ en présence du méthanol [195].

I.4.3. Propriétés des acides diphosphoniques

Les acides diphosphoniques sont caractérisés par quatre acidités dont la force diminue en allant de la première vers la quatrième. Les courbes de titrage de ces acides par des solutions alcalines, ne révèlent que deux virages nets correspondant à la neutralisation des deux premières acidités [184,186].

En spectrométrie RMN du ^{31}P , Ces acides sont caractérisés par un seul pic dont le déplacement chimique varie avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée entre les deux atomes de phosphore. Les raies très caractéristiques de ces acides, en spectrométrie RMN du 1H , sont celles des protons C-OH et P(OH), observées respectivement aux environs de 2.4 et 8 ppm par rapport au tétraméthylsilane [187,186].

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes caractéristiques de ces acides sont celles des allongements CO-H ($3000-3450\text{ cm}^{-1}$, moyennes ou fortes), allongements PO-H ($2080-2350$ et $2525-2725\text{ cm}^{-1}$, moyennes ou faibles), allongements P-OH ($910-1040\text{ cm}^{-1}$, fortes), allongements P=O ($1150-1220\text{ cm}^{-1}$, fortes) et la déformation PO-H ($1600-1740\text{ cm}^{-1}$, moyenne ou faibles) [181,182,186].

I.4.3. Bibliographie

- [184]. L. R. Carroll et R. R. Irani, *Inorganic Chemistry*, 6 (11), 1994, (1967).
- [185]. M. Laznicek, A. Laznickova, F. Budsky, J. Prokop et K. Kopicka, *Appl. Radiat. Isot.*, 45 (9), 949, (1994).
- [186]. M. Didi, A. Elias et D. Villemin, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20 (3), 407, (2002).
- [187]. O. T. Quimby, J. D. Curry, D. A. Nicholson, J. B. Prentice et C. H. Roy, *J. Organometal. Chem.*, 13, 199, (1968).
- [188]. M. I. Kabachnik, T. Y. Medved, N. M. Dyaltova et M. V. Rudomino, *Russian Chemical Reviews*, 43 (9), 733, (1974).
- [189]. R. Chiarizia, D. R. McAlister et A. W. Herlinger, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 19 (3), 415, (2001).
- [190]. R. E. Barrans Jr, D. R. Mc Alister, A. W. Herlinger, R. Chiarizia et J. R. Ferraro, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 17 (5), 1195, (1999).
- [191]. R. Chiarizia, V. Urban, P. Thiyagarajan et A. W. Herlinger, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 16 (5), 1257, (1998).
- [192]. A. W. Herlinger, R. Chiarizia, J. R. Ferraro, P. G. Rickert et E. P. Horwitz, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 15 (3), 401, (1997).
- [193]. R. Chiarizia, V. Urban, V. P. Thiyagarajan et A. W. Herlinger, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 17 (1), 113, (1999).
- [194]. R. Niemi, P. Turhanen, J. Vepsalainen, H. Taipale et T. Jarvinen, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 11, 173, (2000).
- [195]. M. Lecouvey, I. Mallard, T. Bailly, R. Burgada et Y. Ledoux, *Tetrahedron Letters*, 42, 8475, (2001).
- [196]. G. M. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1500, (1953).
- [197]. K. Moedritzer et R. R. Irani, *J. Org. Chem.*, 31, 1603, (1966).

I.5. LES ALKYLAMINES

I.5.1. Généralités

Les alkylamines $R_{3-n}H_nN$ ($n = 0 - 2$) sont des substances d'une importance industrielle considérable, qui trouvent diverses applications dans de nombreux domaines de la technologie, de l'agriculture et de la médecine [198,199]. Celles, dotées de longues chaînes hydrocarbonées, et principalement les trialkylamines, sont caractérisées par un fort pouvoir de complexation des métaux lourds. Parmi ces amines, la trioctylamine, appelée aussi TOA ou Alamine 336, est très utilisée dans la récupération sélective de l'uranium à partir des minerais (procédé Amex) même en présence du fer, du thorium et des terres rares [30,31,200-202].

a) propriétés physiques

Les amines sont, en général, des substances liquides ou solides selon leur poids moléculaire; les premiers termes (mono-, di- et triméthylamines) sont des gaz à la température ambiante. Leurs points d'ébullition sont intermédiaires entre ceux des alcanes et ceux des alcools, de même (proches) masses moléculaires. Les amines sont solubles dans les solvants organiques; celles contenant moins de six atomes de carbone sont solubles aussi dans l'eau [126,203]. La mono-octylamine (MOA), la dioctylamine (DOA) et la trioctylamine (TOA) sont des substances liquides visqueuses et incolores. Elles sont très solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau [30, 31].

En spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton, les raies caractéristiques des alkylamines sont celles des protons N-H et CH_2-N qui sont généralement observées, respectivement aux environs des domaines 0.5-2 ppm et 2.3-2.7 ppm [181,204, 205].

Les alkylamines sont caractérisées aussi en spectrophotométrie infrarouge par les bandes d'absorption, indiquées dans le tableau 1 [181-183, 204, 205].

Tableau 1. Bandes infrarouge caractéristiques des amines.

Type de liaisons	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Intensité	Types d'amine et de vibration
N-H	3330-3550	f-m	primaires (all. asy.)
	3250-3450	f-m	primaires (all. sym.)
	3300-3500	f	secondaires (all.)
	1580-1650	m-F	primaires (déf.)
	650-900	m-F	primaires (déf. hors plan)
	1490-1580	f	secondaires (déf.)
	700-750	F, l	secondaires (wag.)
C-N	1020 - 1240	m-f	primaires (all.)
	1130-1190	m-F	secondaires (all.)
	1030-1230	m	tertiaires (all.)
NC-H	2760-2820	m-F	toutes les amines (all.)

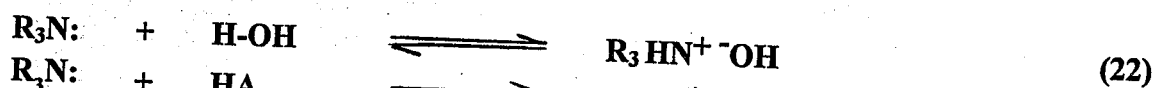
all. = allongement, asy. = asymétrique, sy. = symétrique, déf. = déformation, l = large, f = faible, F = forte, m = moyenne, pl. = plusieurs.

b) Propriétés chimiques

Les amines peuvent réagir avec diverses substances en impliquant différents mécanismes conférés par leurs propriétés et leurs structures chimiques. L'existence du doublet d'électrons libres sur l'atome d'azote offre à ces composés un caractère nucléophile et basique leur permettant de réagir avec les réactifs accepteurs d'électrons, notamment: les donneurs de protons, les ions métalliques et les substances possédant des sites déficitaires en électrons. Les atomes d'hydrogène, liés à l'azote des amines primaires et secondaires, sont légèrement labiles; la liaison N-H peut, en présence de certains réactifs, subir une rupture hétérolytique acide qui engendre diverses réactions d'addition et de substitution [126,158,203]. Parmi les propriétés chimiques des amines, nous citerons les réactions, impliquées particulièrement dans l'analyse volumétrique.

Réactions avec l'eau et les acides

Les amines sont des bases de Lewis et de Bronsted; elles réagissent avec l'eau pour former les hydroxydes d'ammonium et avec les acides minéraux et organiques pour former les sels d'alkylammonium (réactions 22 et 23) [126, 203].



Le caractère basique des amines est exploité pour analyser ces derniers à l'état pur ou dans les mélanges de mono-, di- et trialkylamines [30,31,205-209]. Les dosages s'effectuent dans des solvants organiques, généralement polaires comme les alcools. En volumétrie, un seul virage est observé dans les courbes de titrage des amines pures et des mélanges de mono-, di- et trialkylamines à cause du rapprochement de leur points de neutralisation.

Ainsi, l'analyse sélective d'une amine tertiaire en présence des amines primaire et secondaire s'effectue après acylation, préalable à l'anhydride acétique, des deux dernières amines précitées. Le dosage sélective des amine secondaire et tertiaire en présence d'une amine primaire peut s'effectuer aussi après conversion préalable de cette dernière, sous l'action d'un aldéhyde, en aldimine. Les réactions des amines avec l'anhydride acétique et les aldéhydes seront décrites dans les paragraphes suivants.

Réactions d'acylation

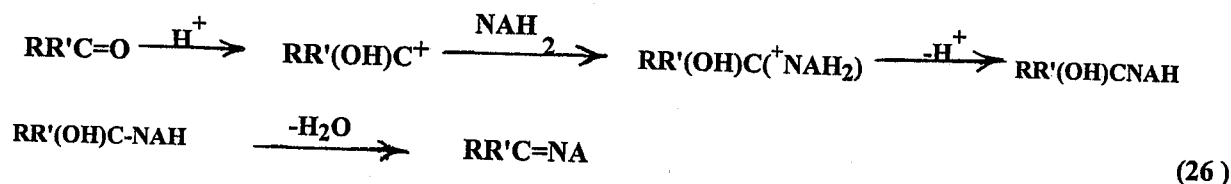
Ces réactions concernent les amines primaires et secondaires; elles consistent à substituer l'atome d'hydrogène du groupement N-H par le radical acyl R-C=O des agents d'acylation, comme les anhydrides (R-C=O)₂O et les chlorure d'acides R-COCl (Réactions 24 et 25) [126,158,203,210].



Les produits des réactions d'acylation sont des amides et des acides carboxyliques. Les amides obtenus sont peu solubles dans l'eau. Leur caractère est neutre; ils ne forment pas de sels par réaction avec les acides minéraux. Les acides carboxyliques peuvent continuer à réagir avec les molécules d'amines pour former les sels d'ammonium correspondant (R'H₃NOOCR, R'R''H₂NOOCR).

Réactions de condensation

Les composés organiques azotés de la forme A-NH₂, telles les amines primaires peuvent se fixer sur le groupement carbonyle des cétones et des aldéhydes (Réaction 26).



Dans un premier temps, il se produit une addition en milieu acide et ensuite une élimination d'une molécule d'eau pour former une aldimine dans le cas d'un aldéhyde et une cétimine dans le cas d'une cétone [126,158,203,210].

I.5.2. Méthodes de synthèse

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des amines, basées sur diverses réactions chimiques, telles que:

- la réduction des composés azotés (imines (RHC=N), oximes (R₂C=N-OH), amides (RC(O)NH₂), nitriles (RC≡N), nitroalcanes (RNO₂)) qui peut s'effectuer par hydrogénation catalytique en présence de certains métaux comme le fer, le zinc, l'étain, le nickel, le palladium ou par action du sodium et d'un alcool (exemple: réaction 27) [126,210,211].



- la réduction des composés carbonylés (aldéhydes et cétones), en présence de catalyseurs (Ni, Pt, Pd, Fe,...), par action de l'hydrogène et de l'ammoniac ou des amines primaire ou secondaire pour former, respectivement des amines primaire, secondaire ou tertiaire (exemple: réaction 28) [126,198,199,210,211].



- l'hydrolyse de certains composés azotés, comme les amides qui se scindent, par action des alcalis (KOH), en amines et en sels alcalins correspondants (exemple: réaction 29) [210].

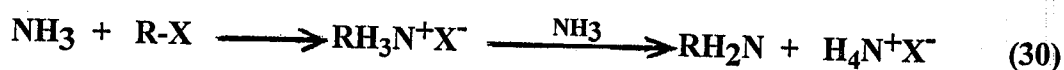


- l'addition d'ammoniaque ou d'amines primaire et secondaire sur les hydrocarbures oléfiniques en présence de divers catalyseurs (Na, Li, K, Ni, Co, l'oxyde de rhodium) [198,211,212].

- l'alkylation de l'ammoniac et de ses dérivés par les halogénures d'alkyle ou les alcools. Ces réactions, très utilisées dans la synthèse des octylamines, sont décrites dans les paragraphes suivants.

a) Alkylation par les halogénures d'alkyle

Les réactions d'alkylation de l'ammoniac et des amines primaire ou secondaire par les halogénures d'alkyle (méthode d'Hoffmann), forment souvent un mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire et des halogénures d'ammonium et de tétraalkylammonium (exemple: réaction 30) [210,211,213].



Des réactions, similaires à celle décrites par l'équation 30, ont lieu avec les amines primaire et secondaire. Nekrasova et Shuikin [211] ont obtenu des rendements de 60 à 78 % en amines par les réactions de chlorures d'alkyle (C₄-C₁₀) avec l'ammoniac en phase vapeur, à pression atmosphérique et à 310 °C en présence de l'oxyde de magnésium (catalyseur).

b) Alkylation par les alcools

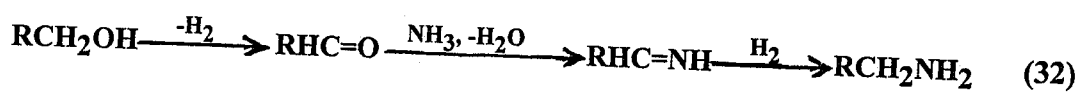
Les réactions de l'ammoniac, des amines primaires ou secondaires et des sels ammoniacaux avec les alcools, s'effectuent à chaud ($\approx 100-500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sous pression ou à pression atmosphérique ($\approx 1-200\text{ bars}$). Elles peuvent être activées par divers catalyseurs de déshydratation, comme: l'alumine, silice-alumine, alumine-magnesium, phosphate d'alumine, oxydes de métaux de transition (TiO_2 , MoO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 - MoO_3 , Cr_2O_3 - MoO_3 , M_2O_3), des zéolites (ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21, Faujasites NaY), des matériaux silicioaluminophosphates (SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-34) [198,211]. Les catalyseurs d'hydrogénation-déshydrogénation, sont aussi très utilisés; on cite comme exemple: le fer fondu, Ni, Cu, Co, Cr_2O_3 , Ba, Mo, Al, W, Pd, $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3$, CuAl_2O_3 , $\text{W-Al}_2\text{O}_3$, NaAl_2O_3 et CaAl_2O_3 [198,211,222,223].

En présence de catalyseurs de déshydratation, l'amination des alcools s'effectue par déshydratation intermoléculaire de l'alcool et de l'ammoniac adsorbés sur la surface du catalyseur (réaction 31) [198,210,211,214-221].



Baum [211] trouve que l'oxyde d'aluminium est le meilleur catalyseur de déshydratation. N. S. Kozlov et al. [219] ont synthétisé un mélange de mono-, di- et trioctylamines avec un rendement de 68 %, en prédominance du mono- et du dioctylamines, par la réaction de l'octanol avec NH_3 à une température de $360-365\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à une pression de 9 atm en présence de la silice et de l'alumine (catalyseurs).

En présence de catalyseurs d'hydrogénation-déshydrogénation, la première étape est une réaction de déshydrogénation de l'alcool en formant un aldéhyde ou une cétone qui réagit avec l'ammoniac pour former une imine qui, en dernière étape, se transforme en amine correspondant par hydrogénation [224-226].



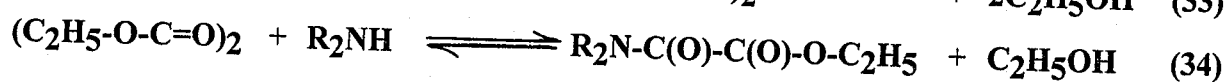
Dans ce cas, l'amination des alcools s'effectue généralement sous pression d'hydrogène [198,211]. Kagan, Bashkirov, Kleger et al. [211,227-229] ont obtenu un rendement de 86 % en octylamines par amination de l'octanol à 240-250°C, sous pression d'hydrogène (100 atm) et en présence du fer fondu comme catalyseur. Herbert et Hartmut [230] ont synthétisé la TOA avec un rendement de 94 % par réaction de l'octanol avec l'octylamine en présence du cuivre (catalyseur) sous pression d'hydrogène à 180 °C pendant une heure puis pendant 10 heures à 200 °C en présence du NH₃.

I.5.3. Méthodes de séparation des amines

Les mono-, di- et trialkylamines se forment souvent ensemble par les réactions de synthèse ou par les réactions de dégradation [231]. Ainsi, diverses méthodes de séparation de ces mélanges sont proposées dans la littérature [205,210,232-235]. Elles impliquent différentes opérations unitaires, comme la distillation, la précipitation, l'extraction ou la chromatographie ainsi que diverses transformations chimiques. Certaines procédures sont décrites dans les paragraphes suivants:

a) Traitement à l'ester oxalique-distillation-cristallisation

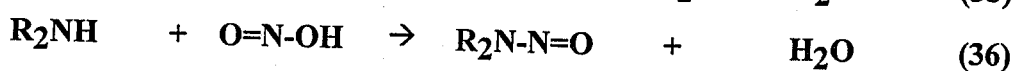
La séparation des amines primaire, secondaire et tertiaire, par cette méthode consiste d'abord à traiter ce mélange par un ester oxalique, tel que: l'oxalate diéthylique C₂H₅O-(CO)₂-O-C₂H₅. L'amine tertiaire ne réagit pas; quant aux amines primaire et secondaire, elles réagissent pour former, respectivement un oxamide disubstitué et un dérivé de l'acide oxamique (dialkyloxamate d'éthyle), comme c'est indiqué par les réactions 33 et 34.



A partir du mélange obtenu, l'amine tertiaire peut être séparée facilement par distillation. L'oxamide est un corps cristallisé et l'ester oxamique (dialkyloxamate d'éthyle) est liquide; en refroidissant le résidu de la distillation, on cristallise la majeure partie de l'oxamide qui est obtenu pur par recristallisation. L'obtention de l'amine primaire pure, s'effectue par saponification à chaud de l'oxamide avec la potasse. Le liquide résiduel de la cristallisation précédente est constitué de l'ester oxamique retenant en dissolution une petite quantité d'oxamide. L'amine secondaire est obtenue aussi par saponification de l'ester oxamique [210].

b) Traitement à l'acide nitreux-entraînement à la vapeur

Le principe de cette méthode est basé sur le traitement d'un mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire par l'acide nitreux HNO_2 (réactions 35 et 36)



L'amine primaire est transformée en alcool avec dégagement d'azote et formation d'eau. L'amine secondaire est convertie en nitrosodialkylamine qui est un liquide huileux, jaune et peu soluble dans l'eau. L'amine tertiaire ne réagit pas avec l'acide nitreux.

En pratique, l'opération s'effectue en ajoutant du nitrite de sodium $\text{O}=\text{N}-\text{ONa}$ sur le mélange d'amines dans une solution d'acide chlorhydrique. Le dérivé nitrosé est séparé de ce mélange par entraînement à la vapeur; il sera accompagné d'une certaine quantité d'alcool formé par la réaction 35. L'amine tertiaire reste en solution, combinée à l'acide chlorhydrique. Le dérivé nitrosé séparé, est hydrolysé par ébullition en milieu chlorhydrique concentré.

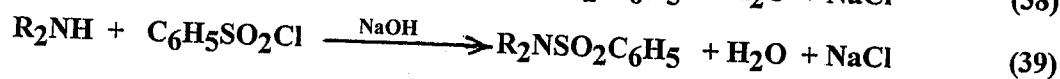


Par cette méthode les amines secondaire et tertiaire sont séparées à l'état de chlorhydrate; elles sont converties en amines correspondantes par action d'une base. Cette méthode est surtout intéressante pour séparer les amines secondaire et tertiaire, c'est-à-dire dans les mélanges où l'on a déjà éliminé la majeure partie de l'amine primaire.

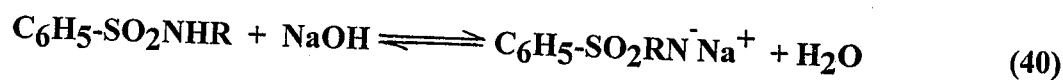
Du chlorure de nitrosyle ClN=O , peut être utilisé aussi à la place de l'acide nitreux; sa réaction avec l'amine primaire, engendre la formation d'un halogénure d'alkyle, de l'azote et du H_2O [203,210].

c) Traitement au chlorure de phénylesulfonyle-entraînement à la vapeur-filtration

Ce procédé est basé sur les réactions des amines primaire et secondaire avec le chlorure de phénylesulfonyle pour former des alkylsulfamides, comme s'est indiqué par les réactions suivantes:



Les amines tertiaires ne réagissent pas avec le chlorure de phénylesulfonyle, elles peuvent être séparées du mélange d'amines par entraînement à la vapeur. L'amine secondaire, par sulfonylation, forme un sulfamide dialkylé insoluble dans les solutions alcalines; il peut donc être séparé du mélange par filtration. Quant à l'amine primaire, par sulfonylation, elle forme le phénylesulfamide (alkylsulfamide) acide et soluble dans les solutions alcalines (réaction 40)



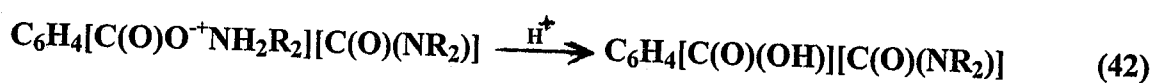
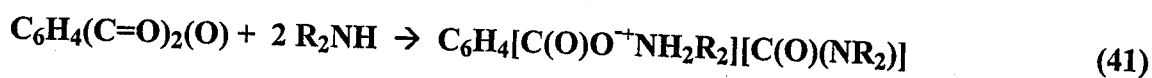
Les amines primaire et secondaire séparées peuvent être régénérées de leurs sulfamides par action de l'acide chlorhydrique dilué à chaud ($T \approx 140^\circ\text{C}$) [203,210,234].

d) Adsorption

Cette procédure permet de séparer, avec de bons rendements (> 90 %), les amines tertiaires mélangées aux amines primaire et secondaire. La séparation est réalisée à l'aide d'adsorbants solides, comme: l'alumine, le gel de silice ou la zéolite calcique qui peuvent retenir par adsorption les deux amines, primaire et secondaire. Préalablement, au passage à travers le lit d'adsorbant, le mélange d'amines est dilué (10-15 % massique) dans un solvant apolaire, tel que: l'hexane, l'heptane ou le toluène. La température du solvant est comprise entre 15-30 °C. L'adsorbant peut être régénéré par lavage à l'aide d'un solvant polaire (alcools) [231].

e) Traitement à l'anhydride phtalique-extraction des amines secondaires

La séparation des amines secondaire et tertiaire peut être réalisée par traitement de ce mélange à l'anhydride phtalique. L'addition de l'anhydride se fait à une température ambiante avec une proportion, suffisante pour réagir avec la totalité de l'amine secondaire (réactions 41, 42).



L'acide phtalamique formé est séparé de l'amine tertiaire, qui ne réagit pas, par extraction à l'aide d'une solution aqueuse alcaline [158,235,236].

L'ensemble des méthodes de séparation des amines utilisent des réactifs peu disponibles et/ ou toxiques. Elles nécessitent plusieurs opérations et réactions chimiques qui ne permettent pas parfois la séparation totale ou de l'ensemble des amines primaire, secondaire et tertiaire.

I.5.4. Bibliographie

- [198]. A. Baiker et J. Jijenski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27 (4), 653, (1985).
- [199]. Société Nippon Shokubai Kagaku Gogyo Co., Brevet Japonais, N° 2 313 351, (1975).
- [200]. C. F. Coleman, *Nuclear Science and Engineering*, 17, 274, (1963).
- [201]. I. Balouka, *Analytical Chemistry*, 43 (10), 1213, (1971).
- [202]. T. Sato, H. Watanabe et H. Suzuki, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 4 (5), 987, (1986)
- [203]. G. Dévoré, *Cours de Chimie- Chimie Organique*, Ed. Vuibert, 143, Paris, (1979).
- [204]. A. Elias, M. A. Didi, D. Villemin et A. Hamidi, *Hydrometallurgy*, 63, 49, (2002).
- [205]. C. A. Streuli, P. R. Averell, *Analytical Chemistry of Nitrogen and its Compounds*, Ed. John Wiley, 253, USA, (1970).
- [206]. C. D. Wagner, R. H. Brown et E. D. Peters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2609, (1947).
- [207]. C. D. Wagner, R. H. Brown et E. D. Peters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2611, (1947).
- [208]. C. A. Streuli, *Analytical Chemistry*, 30 (5), 997, (1958).
- [209]. J. E. Ruch et F. E. Critchfield, *Analytical Chemistry*, 33 (11), 1569, (1961).
- [210]. R. Grignard et J. Colonge, *Précis de Chimie Organique*, Ed. Masson, 662, Paris (1958).
- [211]. V. A. Nekrasova et N. I. Shuikin, *Russian Chemical Reviews*, 34 (11), 843, (1965).
- [212]. F. Jachimowicz, Brevet U.S., N° 2 476 641, (1980).
- [213]. R. S. Davidson, A. M. Patel et A. Safdar, *Tetrahedron Letters*, 24 (52), 5907, (1983).
- [214]. G. Schmitz, *Journal de Chimie Physique*, 77 (5), 393, (1980).
- [215]. A. Azzouz, D. Nibou, B. Abbad et M. Achache, *Journal of Molecular Catalysis*, 68, 187, (1991).
- [216]. D. Nibou, A. Amedjkouh, A. Hamidi et S. Lebaili, 7th European Conference on Application of Surface and Interface Analysis, Göteborg, Suede, (1997).
- [217]. A. Azzouz, D. Nibou, B. Abbad et M. Achache, *Actes du 1^{er} Colloque Franco-Maghrebin de Catalyse*, 2, Hammamet, Tunisie, (1990).
- [218]. D. Nibou, F. Mechouek, S. Azzouz, H. Lemlikchi, G. Larbani et S. Lebaili, *Actes du 4^{ème} Colloque Franco-Maghrebin de Catalyse*, 1, 135, Lille-Villeneuve d'Asq, France, (1996).
- [219]. N. S. Kozlov et I. P. Kirichenko, *Uch. Zap. Perm. Gos. Pedagog. Inst.*, 32, 27, (1965), C. A. 28323u, 66, (1967).
- [220]. S. Guy, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 77(5), 393, (1980), C. A. 185350a, 93 (19), (1980).
- [221]. H. Kristof, N. Endre et F. Fritz, *Chem. Ing. Tech.*, 59 (3), 227, (1987), C. A. 21142m, 108 (2), (1988).
- [222]. L. H. Slaugh, Brevet Néerlandais, N° 2 370 030, (1977).
- [223]. Société Basf Aktiengesellschaft, Brevet Allemand, N° 2 367 050, (1977).

- [224]. G. A. Kliger, L. F. Lazutina, R. A. Fridman, Y. B. Kryukov, A. N. Bashkirov, Y. S. Snagovskii et R. M. Smirnova, *Kinetika i Kataliz*, 16 (3), 660, (1975).
- [225]. G. A. Kliger, L. F. Lazutina, R. A. Fridman, Y. B. Kryukov, A. N. Bashkirov et Y. S. Snagovskii, *Kinetika i Kataliz*, 16 (3), 665, (1975), C. A. 95953, 83, (1975).
- [226]. G. A. Kliger, A. N. Bashkirov, A. Y. Rozovskii, O. A. Lesik et E. V. Marshevskaya, *Neftekhimiya*, 8 (2), 283, (1968).
- [227]. G. A. Kliger, A. N. Bashkirov, O. A. Lesik, E. V. Marshevskaya, *Neftekhimiya*, 11 (1), 80, (1971), C. A. 111496p, 74, (1971).
- [228]. G. A. Kliger, A. N. Bashkirov, O. A. Lesik, E. V. Marshevskaya, A. Y. Koshevnik et M. V. Shishkina., *Neftekhimiya*, 15 (3), 441, (1975), C. A. 96311q, 83 (11), (1975).
- [229]. R. A. Fridman, E. I. P. Bogole, Y. B. Kryukov et A. N. Bashkirov., *Neftekhimiya*, 15 (3), 426, (1975), C. A. 96046g, 83 (11), (1975).
- [230]. M. Herbert, A. Hartmut, Brevet allemand, N° 3 246 978, (1984), C. A. 170692y, 101, (1984).
- [231]. Société Chimische Werke Huels Aktiengesellschaft, Brevet Allemand, N° 2 432 499, (1979).
- [232]. C. Landault et G. Guiochon, *J. Chromatog.*, 13, 327, (1964).
- [233]. N. H. F. Hans, Brevet Allemand, N° 2 205 958, (1973), C. A. 136477z, 79 (23), (1973).
- [234]. E. H. Rodd et R. W. Everatt, Brevet Britannique, N° 270 930, (1926), C. A. 1594, 22(5), (1928).
- [235]. G. Farbenind, Brevet Francais, N° 687 826, (1930), C. A., 711, 25 (1), (1931).
- [236]. G. Farbenind, Brevet Britannique, N° 333 349, (1929), C.a. 25, (1931).

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. ETUDE DES REACTIONS D'ALCOOLS AVEC LE PENTOXYDE DE PHOSPHORE SOUS IRRADIATIONS MICRO-ONDES

Synthèse des monoalkylphosphates et des dialkylphosphates

Ces expériences consistent à faire réagir, dans différentes conditions opératoires et sous irradiations micro-ondes, divers alcools avec le pentoxyde de phosphore. Plusieurs réactions sont réalisées aussi dans des conditions classiques de chauffage. Les principaux produits des réactions de synthèse, sont séparés puis analysés par diverses techniques d'analyse, notamment: la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, la spectrophotométrie infrarouge, la spectrophotométrie uv-visible, la pH-métrie et la chromatographie en phase gazeuse.

II.1.1. Synthèse

a) Réactifs et montages

Les réactifs utilisés pour la synthèse sont des produits Merck, notamment: le pentoxyde de phosphore (P_2O_5 98 %), le n-butanol (C_4H_9OH , 98 %), le 2-éthyl-1-hexanol ($C_8H_{17}OH$, 98%) et le 4-(1,1,3,3,-tétraméthylbutyl)phénol ($C_8H_{17}-C_6H_4-OH$, 90 %).

Les réactions de synthèse sous irradiations micro-ondes, sont réalisées dans un four domestique de marque Delonghi MW 715, doté d'un plateau tournant et fonctionnant à la fréquence de 2450 Mhz et à des puissances de 135, 270, 450, 630 et 900 W.

Le réacteur utilisé dans les synthèses sous micro-ondes, est une enceinte cylindrique (diamètre= 3 cm, longueur= 20 cm) en verre, surmontée par un réfrigérant. Le liquide utilisé pour la réfrigération, est un solvant apolaire qui n'absorbe pas ou absorbe peu les irradiations micro-ondes; c'est le cas des alcanes, comme l'octane qui est utilisé dans le cas de nos synthèses.

Les températures des mélanges de synthèse, à la fin de chaque irradiation par les micro-ondes, sont mesurées par un thermomètre à mercure.

La valeur de la température, à l'arrêt de l'irradiation, est déterminée par extrapolation à l'origine des droites données par les couples de points: températures, mesurées à partir de l'arrêt de l'irradiation (pris comme instant: $t = 0$ seconde), en fonction du temps.

Dans les conditions classiques de chauffage, le réacteur est un ballon tricol doté d'un réfrigérant et d'un thermomètre.

b) procédures de synthèse

La procédure de synthèse sous irradiations micro-ondes, consiste d'abord à additionner, à la température d'environ $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous agitation, une masse désirée de pentoxyde de phosphore (1-2 g) sur l'alcool (rapport molaire alcool/ pentoxyde: $R = 3-4$). A la fin de l'addition, le réacteur est introduit dans le four micro-onde qui sera mis en marche après avoir pris soin de fixer la puissance (P) et le temps d'irradiation (t_i).

Dans les conditions classiques de synthèse, la procédure consiste à faire l'addition du pentoxyde sur l'alcool, sous agitation, à la température de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et de porter ensuite, le mélange réactionnel à une température de $80-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 6 heures [75,76, 110, 111].

II.1.2. Etude paramétrique des réactions de synthèse sous micro-ondes

Afin d'étudier les effets des micro-ondes sur les réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore, les synthèses ont été réalisées dans différentes conditions opératoires en faisant varier la puissance et la durée d'irradiation des mélanges réactionnels, et ce pour différents rapports molaires alcool/ pentoxyde.

Les valeurs des puissances et des temps d'irradiation ont été choisies sur la base d'une étude préliminaire qui a permis d'éviter les conditions opératoires donnant lieu à la surchauffe des mélanges réactionnels, à la dégradation des produits ou à des durées d'irradiation importantes. Les valeurs adoptées pour les puissances et les durées des irradiations, permettent aussi de réaliser les réactions à des températures proches ($80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) de celles utilisées dans les conditions classiques de synthèse (tableau 2).

Tableau 2. Conditions opératoires de synthèse des mono- et des dialkylphosphates

Méthodes de synthèse →		Sous irradiations M. O.			Par chauffage classique		
Alcools	produits	R	P (W)	ti	R	t (h)	T (°C)
n-butanol	MBP DBP	3	270	5 s	3	6	80
				10 s			
		450	5 s	3	6	95	
			10 s				
	4	270	5 s	4	6	80	
			10 s				
		450	5 s	4	6	95	
			10 s				
2-éthylhexanol	M2EHPA D2EHPA	3	270	2 min	3	6	80
				4 min			
		450	0.83 min	3	6	95	
			1.5 min				
	4	270	2 min	4	6	80	
			4 min				
		450	0.83 min	4	6	95	
			1.5 min				
4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)- Phénol	MOPPA DOPPA	3	270	3 min	3	6	80
				4 min			
		450	2 min	3	6	93	
			3 min				
	4	270	3 min	4	6	80	
			4 min				
		450	2 min	4	6	93	
			3 min				

P: puissance, ti: temps d'irradiation, R: rapport molaire alcool/ pentoxyde

II.1.3. Purification

La purification des alkylphosphates consiste, essentiellement à séparer les monoalkylphosphates des dialkylphosphates qui se forment simultanément par les réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore. Elle consiste aussi à évacuer, de ces produits, les alcools (réactifs), l'eau des lavages, le solvant (hexane) et les traces d'acide phosphorique (produit secondaire) [75,110,132].

La séparation des monoalkylphosphates des dialkylphosphates est réalisée par les procédures décrites dans les paragraphes a et b. Les traces d'acide phosphorique se séparent des alkylphosphates au cours des lavages à l'eau. Le solvant (hexane) est séparé des produits par distillation à 70 °C. Les traces d'eau, d'hexane et des réactifs (alcools) résiduelles sont séparées par distillation sous vide (2 mm Hg) à 60 °C.

a) Séparation du M2EHPA du D2EHPA et du MOPPA du DOPPA

La séparation des monoalkylphosphates des dialkylphosphates, est réalisée par extraction liquide-liquide. Au cours de cette opération, le mélange brut, dilué dans l'hexane (5 ml/g de mélange), est agité pendant 5 min avec une solution alcaline de soude 1 M (5 ml/g de mélange). Les deux phases obtenues, supérieure et inférieure contenant respectivement les sels de sodium de dialkyl- et de monoalkylphosphates, sont séparées puis traitées pour récupérer les mono- et les dialkylphosphates.

Récupération des monoalkylphosphates (M2EHPA, MOPPA)

La phase inférieure est d'abord mélangée avec un même volume d'hexane puis acidifiée par un même volume d'acide sulfurique 5 % (10 ml/ g de mélange). Les deux phases obtenues, sont agitées puis séparées après 5 min de contact. La phase organique (supérieure) contient le monoalkylphosphate; elle est lavée 2 fois avec un même volume d'eau distillée.

Récupération des dialkylphosphates (D2EHPA, DOPPA)

La phase supérieure est acidifiée par un même volume de solution aqueuse d'acide sulfurique 2 %. La phase organique, contenant le dialkylphosphate, est séparée puis lavée deux fois avec un même volume d'eau distillée.

b) Séparation du MBP et du DBP

La séparation du MBP du DBP est réalisée par lavages (5-8 lavages) à l'eau distillée (3 ml d'eau/ml de mélange) du mélange brut, dilué à 25 % volumique dans l'hexane. Le MBP est transféré dans les phases aqueuses (inférieures), recueillies au cours des opérations de lavage; le DBP reste dans la phase organique supérieure.

Quelques propriétés physiques des alkylphosphates de synthèse sous micro-ondes, sont présentées dans le tableau 3. Les caractéristiques spectrales ainsi que d'autres résultats seront présentés et discutés dans la partie résultats et discussion.

Tableau 3. Quelques propriétés physiques des alkylphosphates de synthèse

Produits	Formules chimiques	Propriétés	Valeurs
MBP	$(C_4H_9O)(O)P(OH)_2$	M (g/mole)	154
		d_4^{25}	1.198
		η_D^{25}	1.447
		$\delta_{RMN-31P}$ (ppm)	1.19
		Tr (min)	3.47
DBP	$(C_4H_9O)_2(O)P(OH)$	M (g/ mole)	210
		d_4^{25}	1.058 ($d_4^{20}=1.06$)°
		η_D^{25}	1.426 ($\eta_D^{20}=1.428$)°
		$\delta_{RMN-31P}$ (ppm)	- 0.02
		Tr (min)	5.66
M2EHPA	$(C_8H_{17}O)(O)P(OH)_2$	M (g/ mole)	210
		d_4^{25}	0.987 (0.988) ^[132]
		η_D^{25}	1.435 (1.435) ^[132]
		$\delta_{RMN-31P}$ (ppm)	0.86
D2EHPA	$(C_8H_{17}O)_2(O)P(OH)$	M (g/ mole)	322
		d_4^{25}	0.977 (0.976) ^[132]
		η_D^{25}	1.442 (1.442) ^[132]
		$\delta_{RMN-31P}$ (ppm)	0.02
		λ_c (nm)	627
MOPPA	$[C_8H_{17}(C_6H_4)O](O)P(OH)_2$	M (g/ mole)	286
		$\delta_{RMN-31P}$ (ppm)	- 3.72
		λ (nm)	225 (E) et 267 (B)
DOPPA	$[C_8H_{17}(C_6H_4)O]_2(O)P(OH)$	M (g/ mole)	474
		$\delta_{RMN-31P}$ (ppm)	- 9.41
		λ (nm)	225 (E) et 267 (B)
		λ_c (nm)	518

η_D^{25} : indice de réfraction à 25 °C, d_4^{25} : densité à 25 °C, M: masse molaire, δ : déplacement chimique, λ_c : longueur d'onde d'absorption des complexes extractant-nitrate de cobalt de couleur violette ou rose, λ : longueur d'onde d'absorption en uv (bandes E et B des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique) du MOPPA et du DOPPA 0.001 molaire dans le méthanol, tr: temps de rétention en CPG, °: valeurs tirées du catalogue Fluka.

II.2. REACTIONS DES PHOSPHITES AVEC LES DERIVES HALOGENES

Synthèse des phosphonates et des diphosphonates

II.2.1. Réactions des phosphites avec les dérivés monohalogénés-Synthèse des phosphonates sous irradiations micro-ondes

a) Réactifs

Les réactifs de synthèse sont des produits Fluka, notamment: le tributylphosphite 95 %, le triphénylphosphite 97 %, le bromobutane 98 %, le bromobenzène 99.5 % et l'octane 99.8 % (solvant de réfrigération, utilisé dans les synthèses sous irradiations micro-ondes).

b) Montages

Le four et le réacteur de synthèse des phosphonates sous irradiations micro-ondes, sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas des alkylphosphates.

Le montage de synthèse des phosphonates par chauffage classique est un ballon tricol, doté: d'un thermomètre, d'une ampoule à brome contenant initialement le phosphite et d'un réfrigérant surmonté par un ballon rempli d'azote pour évacuer l'air du mélange réactionnel. Le ballon tricol plonge dans un bain de huile, chauffé par une résistance dotée d'un système de régulation de température.

c) Procédures

Les essais d'irradiations des mélanges réactionnels ont été menés à diverses puissances (135, 270, 450 et 630 W) et durées d'irradiations (1-20 min par tranches de 1-2 min) tout en accordant un intérêt particulier aux conditions d'irradiation permettant de porter les mélanges réactionnels à des températures proches (160 °C et plus) de celles appliquées dans les synthèses par chauffage classique.

Les réactions du tributylphosphite avec le bromobutane (16-50 % molaire) ont été réalisées sous irradiation du mélange des deux réactifs (2 g) par les micro-ondes. Les expériences ont été menées dans un four micro-ondes domestique aux puissances de 135-630 W pendant 10 min par tranches de 2 min. Les températures finales maximales, atteintes par les mélanges réactionnels, en fin d'irradiation se situent entre 51 et 162 °C, obtenues en appliquant respectivement les puissances de 135 et 630 W.

Des essais d'irradiation par les micro-ondes du mélange (3 g) de triphénylphosphite avec le bromobenzène (16 % molaire) ont été effectués à 630 W et jusqu'à des durées d'irradiation de 14 min par tranches de 2 min (températures en fin d'irradiation = 120-160 °C).

Les réactions, effectuées dans les conditions classiques de chauffage, ont été réalisées avec les mêmes rapports molaires des réactifs que dans les synthèses sous irradiations micro-ondes, la durée des réactions est de 3 heures et la température est de 160-200 °C [154,166,170].

II.2.2. Réactions des phosphites avec les dérivés dihalogénés-synthèse des diphosphonates sous irradiations micro-ondes

a) Réactifs

Les réactifs de synthèse sont des produits Fluka, notamment: le tributylphosphite 95 %, le triphénylphosphite 97 %, le dibromobutane 98 % et l'octane 99.8 % (solvant de réfrigération, utilisé dans les synthèses sous irradiations micro-ondes).

b) Montages

- Le four et le réacteur de synthèse des diphosphonates sous irradiations micro-ondes, sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas des alkylphosphates et des phosphonates.
- Le montage de synthèse des diphosphonates par chauffage classique est aussi un ballon tricol, doté d'un thermomètre et d'une ampoule à brome contenant initialement le dibromobutane.

Le ballon est doté d'un réfrigérant vertical, traversé par l'eau chaude à 50-92 °C afin de faciliter l'évacuation des sous produits (halogénures d'alkyle). Ces derniers, sont récupérés par condensation au sein d'un réfrigérant horizontal surmontant le réfrigérant vertical et traversé par l'eau à la température ambiante.

c) Procédures

L'irradiation par les micro-ondes des mélanges (8 g) de tributylphosphite avec le dibromobutane (rapport molaire phosphite/ dibromure = 2.3), ont été réalisés à 630 W pendant des durées allant jusqu'à 20 min par tranches de 2 min. La température maximale en fin d'irradiation atteint 162 °C.

Les essais d'irradiation par les micro-ondes des mélanges (7 g) de triphénylphosphite avec le dibromobutane (rapport molaire phosphite /dibromure = 2.5), ont été réalisés à 630 W pendant des durées allant jusqu'à 10 min par tranches de 2 min. La température maximale du mélange réactionnel à la fin de l'irradiation est de 171 °C.

Les irradiations, réalisées à des puissances inférieures à 630 W, génèrent des températures qui ne dépassent pas 100 °C.

Les réactions, dans les conditions classiques de chauffage, sont effectuées aussi avec les mêmes rapports molaires des réactifs que dans les synthèses sous micro-ondes, la durée des réactions est de 9 heures et la température est de 180-216 °C [166,175,176].

La séparation des impuretés (réactifs en excès, produits secondaires) des produits (phosphonates et diphosphonates) est réalisée par évaporation sous vide de trompe à eau (10-15 mm Hg) puis sous vide (0.3-0.5 mm Hg) aux températures de 25-80 °C.

Les produits (résidus de distillation) sont ensuite analysés, essentiellement par spectrométrie RMN et par spectrophotométrie infrarouge. Quelques propriétés physiques sont données dans le tableau 4; les autres propriétés et résultats sont mentionnés et discutés dans la partie discussion.

Tableau 4. Quelques propriétés physiques du DBBP et du TBBDP de synthèse

Produits	Formules chimiques	Propriétés	Valeurs
DBBP	$(C_4H_9O)_2(O)P-C_4H_9$	M (g/ mole)	250
		d_4^{20}	0.951 (0.948 *)
		η_D^{20}	1.425 (1.4231*)
		$\delta_{RMN-31P}$ (ppm)	33.4
TBBDP	$[(C_4H_9O)_2P(O)CH_2 CH_2]_2$	M (g/ mole)	442
		d_4^{20}	1.021
		η_D^{25}	1.448
		$\delta_{RMN-31P}$ (ppm)	32.7

DBBP: dibutylbutylphosphonate, TBBDP: tétrabutylbutylènediphosphonate,, M: masse molaire, d_4^{20} : densité à 20 °C, η_D : indice de réfraction à 20°C, * : valeurs tirées du catalogue Alfa, δ : déplacement chimique par rapport à l'acide phosphorique.

II.3. LES ACIDES HYDROXYALKYLENEDIPHOSPHONIQUES

Application à l'extraction liquide-liquide du fer (III)

L'objet de cette étude est de tester les acides hydroxyalkylènediphosphoniques à longues chaînes hydrocarbonés dans l'extraction des métaux, en s'intéressant particulièrement au fer (III). Les composés testés sont: les acides (1-hydroxy-1-phosphonohexadécyl) phosphonique (HPHPA) et (1-hydroxy-1-phosphonododécyl)phosphonique (HPDPA).

II.3.1. Préparation des agents extractants (acides diphosphoniques)

a) Réactifs

Les réactifs utilisés pour la préparation des agents extractants sont les acides laurique (acide dodécanoïque $C_{11}H_{23}C(O)OH$), et palmitique (acide hexadécanoïque, $C_{15}H_{31}C(O)OH$) BDH, le trichlorure de phosphore et l'éthanol anhydre (produits Aldrich) dont la pureté est supérieure à 99 %.

b) Procédure

Les agents extractants utilisés (HPHPA et HPDPA), sont, préparés par une procédure classique de synthèse décrite dans la littérature [38,186].

Cette procédure utilise, comme réacteur, un ballon tricol doté d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome. Elle consiste à additionner lentement (30 min) le trichlorure de phosphore (0.1 mole) sur l'acide carboxylique fondu (0.1 mole), sous agitation à une température de 70 °C. Le mélange réactionnel est porté, à la fin d'addition du PCl_3 , à une température de 120 °C sous agitation pendant encore une durée de 2 heures. Cette étape est suivie d'une addition de 50 ml d'éthanol pendant 30 min puis de 20 ml d'eau distillée pendant 15 min. Le mélange obtenu, est refroidi puis laissé sous agitation pendant plusieurs heures (une nuit) à la température ambiante.

L'eau et l'éthanol sont séparés du mélange par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif; on obtient alors un produit brut solide, pâteux et jaunâtre. Ce dernier est mis en contact sous agitation avec une solution de soude 0.1 N qui dissout sélectivement l'acide diphosphonique et le sépare des autres impuretés, principalement l'acide carboxylique (réactif). Après filtration, le filtrat est acidifié par une solution aqueuse acide (HCl 0.1 N). Il se forme alors un précipité jaune (l'acide diphosphonique) qui est séparé par filtration, lavé à l'eau distillée, séché et enfin conservé dans un dessiccateur. Les rendements obtenus en HPHPA et en HPDPA sont, respectivement de 71 et 60 %. Les caractéristiques des agents extractants, utilisés dans l'extraction du Fe (III), sont données dans le tableau 5 suivant:

Tableau 5. Caractéristiques du HPHPA et du HPDPA

Produits →	<u>HPHPA</u>	<u>HPDPA</u>
Types d'analyses ↓	(C ₁₅ H ₃₁)(HO)C(P(O)(OH) ₂) ₂	(C ₁₁ H ₂₃)(HO)C(P(O)(OH) ₂) ₂
M (g/ mole)	402	346
δ (RMN- ³¹ P) (ppm)	18 (s)	17.3 (s)
δ (RMN- ¹ H) (ppm)	0.88 (t, CH ₃), 1.25 (m, CH ₂), 2.4 (s, C-OH), 8.07 (m, P-OH)	0.90 (t, CH ₃), 1.27 (m, CH ₂), 2.41 (s, C-OH), 8.10 (m, P-OH)
Nombre d'onde ν̄ (cm ⁻¹)	3450 (al. CO-H), 2925 (al. asy. C-H du CH ₃ et CH ₂), 2854 (al. sy. C-H du CH ₃ et CH ₂), 2700 et 2350 (al. sy. PO-H), 1465 (déf. asy. CH ₃ , CH ₂), 1413 (déf. CO-H), 1204 (al. P=O), 1095 (al. C-OH), 937 (al. P-OH), 720-780 (al. P-C-P).	3455 (al. CO-H), 2923 (al. asy. C-H du CH ₃ et CH ₂), 2852 (al. sy. C-H du CH ₃ et CH ₂), 2710 et 2340 (al. sy. PO-H), 1463 (déf. CH ₃ , CH ₂), 1415 (déf. CO-H), 1195 (al. P=O), 1090 (al. C-OH), 940 (al. P-OH), 720-780 (al. P-C-P)
Pka ₁ , Pka ₂ , Pka ₃ , Pka ₄	3.2, 6.36, 8.5, 11.1	3.66, 6.45, 8.66, 11.3

HPHPA: (1-hydroxy-1-phosphonohexadécyl)phosphonique, HPDPA:(1-hydroxy-1-phosphonododécyl) phosphonique, δ: déplacement chimique par rapport au TMS (RMN-¹H) et au H₃PO₄ (RMN-³¹P), s: singulet, m: multiplet, t: triplet, al.: allongement, sy.: symétrique, asy.: asymétrique, déf.: déformation.

II.3.2. Extraction liquide-liquide du Fer (III)

a) Réactifs

Les réactifs impliqués dans l'opération d'extraction sont: le chlorure de fer hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (produit Fluka), le 2-octanol (produit Fluka) et le tétrachlorométhane (produit Aldrich) qui sont tous de pureté analytique.

b) Procédure

Les expériences d'extraction ont été effectuées en utilisant le HPHPA et le HPDPA comme agents extractants. Ces agents extractants, sont dilués à 0.03-0.3 M dans un solvant organique composé: d'un mélange de tétrachlorure de carbone (90 % volumique) et de 2-octanol (10 % volumique). La phase aqueuse est une solution de chlorure de fer 0.015 M dans l'eau distillée. Les opérations d'extraction sont réalisées à 20 °C en mettant en contact, sous agitation pendant 15 min, 5 ml de chaque phase organique avec 20 ml de phase aqueuse (rapport volumique des phases aqueuse/organique = 4).

Les phases aqueuses avant et après l'extraction sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique. Des échantillons des complexes solides, agents extractant-Fe, sont analysés aussi par spectrophotométrie infrarouge. Ils sont préparés à partir des phases organiques, séparées après extraction, par évaporation des solvants (tétrachlorure de carbone, 2-octanol) et lavage à l'eau distillée et séchage des phases solides obtenues.

II.4. LES OCTYLAMINES

Séparation des octylamines

L'étude effectuée sur les octylamines, concerne essentiellement la recherche et l'étude d'une procédure simple pour séparer les mélanges de: mono-octylamine (MOA), dioctylamine (DOA) et trioctylamine (TOA) qui se forment souvent ensemble par les diverses réactions de synthèse ou de dégradation. La mise au point des conditions d'analyse et la détermination de quelques caractéristiques de ces amines, font aussi l'objet de cette étude.

La méthode de séparation des amines du mélange: MOA, DOA et TOA, est basée l'extraction liquide-liquide de la MOA puis de la TOA, respectivement par l'acide chlorhydrique et un solvant organique apolaire, tel que l'hexane. L'opération d'extraction a lieu après conversion préalable des amines du mélange précité, en sels chlorure d'ammonium correspondant, par une solution d'acide chlorhydrique. Les sels d'ammonium séparés sont convertis par la suite en amines correspondantes, par action d'une solution alcaline aqueuse [204].

Dans cette étude, les amines (MOA, DOA, TOA), les acides chlorhydrique (32 %) et perchlorique (60 %) ainsi que l'hydroxyde de sodium 99 % utilisés, sont des produits Merck. L'anhydride acétique, l'aldéhyde salicylique, l'éthanol et l'hexane sont des produits Fluka.

II.4.1. Séparation de la MOA

Les opérations d'extraction de la MOA des mélanges MOA, DOA et TOA, sont réalisées à l'aide des solutions d'acide chlorhydrique qui convertissent l'ensemble des amines de ce mélange en sels d'ammonium correspondant et transfèrent simultanément et sélectivement, le sel d'ammonium de la MOA dans une deuxième phase séparable par décantation. Plusieurs expériences ont été effectuées dans diverses conditions opératoires, fixées selon le plan d'expérience 2^n ; soit 16 expériences pour un nombre de paramètres opératoires $n = 4$.

Les paramètres qui semblent influencer l'extraction de la MOA sont: le temps d'agitation (t), le rapport molaire HCl/ amines (r), le rapport volumique phase aqueuse/ amines (r') et le nombre d'opérations d'extraction effectuées par l'acide HCl (n); ils sont fixés comme s'est indiqué dans le tableau 6.

Tableau 6. Conditions opératoires appliquées dans l'extraction de la MOA

t (min)	2								10							
R	1				2				1				2			
r'	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5		
N	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3

t: temps d'agitation, r: rapport molaire HCl/ amines, r': rapport volumique HCl/ amines, n: le nombre d'opérations d'extraction.

La procédure d'extraction consiste à mettre en contact, sous agitation dans une ampoule à décanter, une solution d'acide chlorhydrique ≈ 2 N avec un mélange, composé de: MOA, de DOA et de TOA (3-8 mmoles). Les deux phases obtenues, à la fin de l'agitation, sont séparées par décantation. La phase inférieure est ensuite mis en contact sous agitation avec une solution de soude 1N (Rapport volumique des solutions NaOH/ phase inférieur = 2). Deux phases apparaissent: une phase aqueuse alcaline (inférieure) et une phase organique supérieure qui est séparée puis lavée à l'eau distillée (2 fois). La phase organique lavée, composée de la MOA, est enfin soumise à une évaporation sous vide de trompe à eau (10-15 mmHg, 70 °C) pour séparer l'eau de cette phase.

II.4.2. Séparation de la TOA de la DOA

Les essais de séparation de la TOA de la DOA, sont réalisés par extraction de la TOA à l'aide d'un solvant apolaire (hexane) après une conversion préalable des deux amines en sels chlorures d'ammonium correspondants.

Ils ont été effectués en fixant un certain nombre de paramètres opératoires, jugés influant sur le rendement d'extraction de la TOA.

Ces paramètres sont: le temps d'agitation (t), le rapport volumique hexane/ amines (r'') et le nombre d'opération d'extraction effectuées avec l'hexane (n). Les essais d'extraction sont réalisés dans diverses conditions opératoires selon un plan d'expérience 2ⁿ (n=3); soit huit expériences effectuées comme s'est indiquées dans le tableau 7.

Tableau 7. Conditions opératoires appliquées dans l'extraction de la TOA

t (min)	2				10			
r''	2		5		2		5	
N	1	3	1	3	1	3	1	3

t: temps d'agitation, r'': rapport volumique hexane /amines, n: le nombre d'opérations d'extraction.

La procédure consiste d'abord à convertir le mélange de DOA et de TOA (3-4 mmoles) en sel de chlorure d'ammonium correspondant, et ce à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 1N (rapport molaire HCl/ amines = 1). La phase organique supérieure, contenant les sels d'ammonium des deux amines précitées, est ensuite séparée par décantation.

L'étape suivante, consiste à séparer les sels d'ammonium de la TOA et de la DOA par extraction en mettant en contact sous agitation la phase organique, obtenue précédemment, avec l'hexane, chauffé légèrement à une température de 35-40 °C. A l'arrêt de l'agitation, deux phases distinctes apparaissent: une phase supérieure (S) et une phase inférieure (I) très visqueuse (gel) qui contiennent, respectivement de la TOA et de la DOA.

Les phases S et I sont séparées par décantation et chacune est mise en contact sous agitation avec une solution de soude 1 N (rapport volumique solution de soude/ phase = 2). Elles sont ensuite séparées des phases inférieures de soude puis lavées à l'eau distillée. Le produit lavé, obtenu à partir de la phase S (TOA), est soumis à une évaporation à 70 °C pour séparer l'hexane. Les quantités d'eau dissoute dans les deux produits, des phases S (TOA) et I (DOA), sont évaporées sous vide ($P \simeq 10-15$ mmHg) à environ 70 °C.

L'ensemble des octylamines séparées sont analysées par diverses techniques d'analyses et quelques unes de leurs propriétés sont mentionnées dans le tableau 8.

Tableau 8. Quelques propriétés physiques des octylamines séparées

Produits	Formules chimiques	Propriétés	Valeurs
MOA	$C_8H_{17}NH_2$	M (g/ mole)	129.25
		d_4^{20}	0.776 (0.781 [□])
		η_D^{20}	1.429 (1.427 [□])
		Tr (min)	4.4
DOA	$(C_8H_{17})_2NH$	M (g/ mole)	241.49
		d_4^{20}	0.799 (0.800 [□])
		η_D^{20}	1.432 (1.442 [□])
		Tr (min)	10.9
TOA	$(C_8H_{17})_3N$	M (g/ mole)	353.68
		d_4^{20}	0.808 (0.810 [□])
		η_D^{20}	1.449 (1.449 [□])
		Tr (min)	13.4

MOA: monoctylamine, DOA: dioctylamine, TOA: trioctylamine, M: masse molaire, d_4^{20} : densité à 20 °C, η_D^{20} : indice de réfraction à 20 °C, □: valeurs tirées du catalogue Merck, Tr: temps de rétention en CPG.

L'ensemble des opérations, effectuées pour séparer les amines des mélanges: MOA, DOA et TOA, sont résumées dans le schéma de la figure 1.

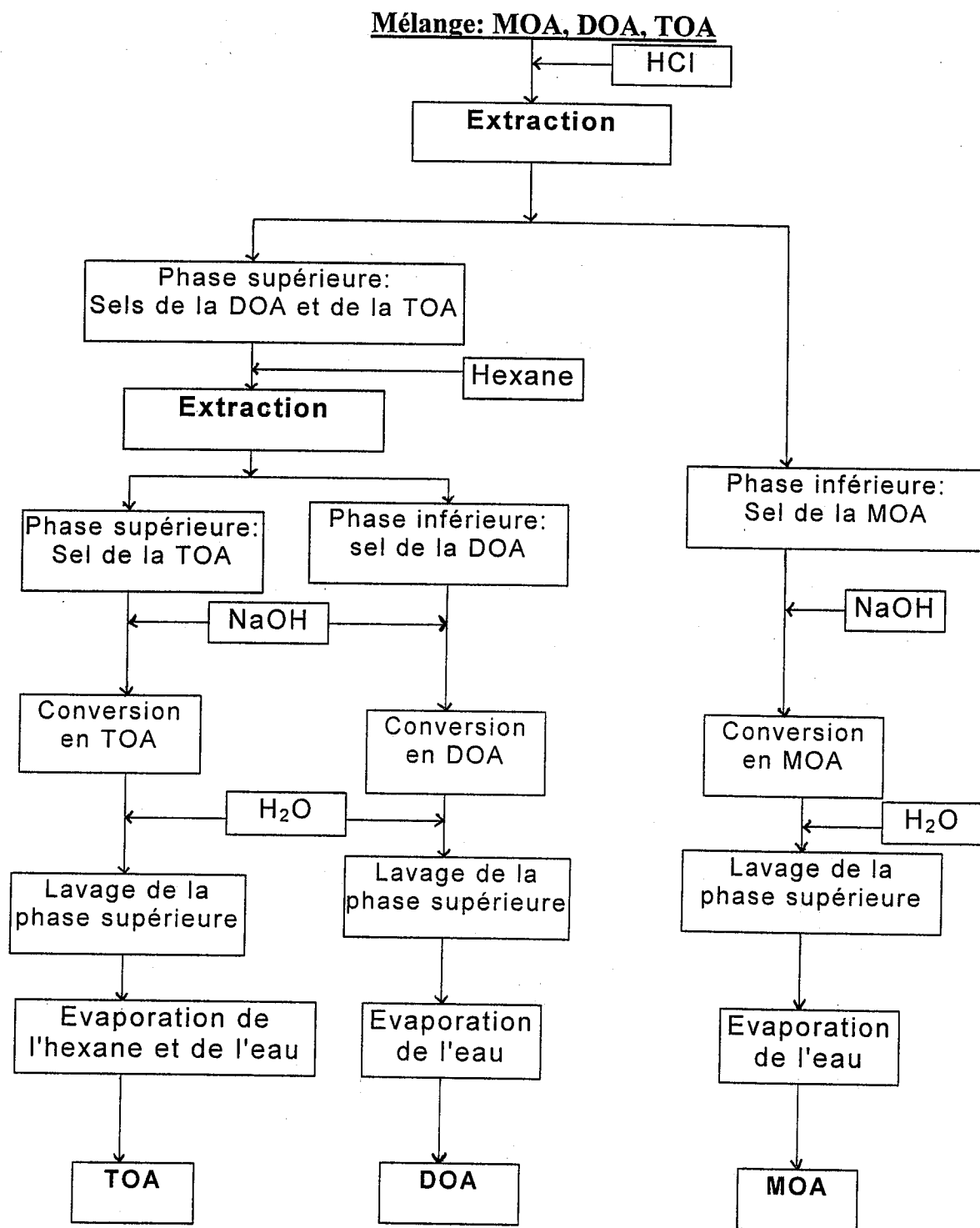


Figure 1. Schéma de la procédure de séparation des amines du mélange: MOA, DOA et TOA. Sel= Chlorure d'ammonium des amines séparées

II.5. METHODES D'ANALYSES

II.5.1. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Les analyses par spectrométrie RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker A. C. 250 MHz, multinucléaire et fonctionnant en mode transformée de Fourier aux fréquences de 250, 101.26, 62.9 MHz, respectivement pour les noyaux du ^1H , ^{31}P et ^{13}C .

En spectrométrie RMN du ^{31}P , les analyses ont été effectuées avec découplage large bande du proton, en utilisant le chloroforme deutéré (CDCl_3) comme solvant et l'acide phosphorique comme référence externe, fixée par la méthode dite de substitution de tube.

En spectrométrie RMN du ^1H et du ^{13}C , le solvant utilisé est le CDCl_3 contenant du TMS à 0.03 % (référence interne). Les analyses de spectrométrie RMN du ^{13}C , ont été réalisées aussi avec découplage large bande du proton.

Dans le cas des acides diphosphoniques, les analyses par spectrométrie RMN du ^{31}P sont effectuées sur un spectromètre Bruker WP 80, en utilisant le CCl_4 comme solvant et le H_3PO_4 (85 % dans le D_2O) comme référence externe.

II.5.2. Spectrophotométrie infrarouge

Les analyses des alkylphosphates, des phosphonates et des diphosphonates, par spectrophotométrie infrarouge sont effectuées sur deux types d'appareils. L'un est de marque Perkin Elmer 16 PC fonctionnant en mode transformée de Fourier, utilisé surtout dans l'analyse des mélanges de synthèse. Le deuxième, utilisé particulièrement dans l'analyse des produits purifiés, est de marque Pye Unicam SP3-800. Les échantillons sont tous analysés sous forme de films liquides déposés entre deux fenêtres en KBr.

Les analyses des octylamines sont effectuées sur un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type Paragon 1000, Perkin-Elmer. Les échantillons sont analysés aussi sous forme de films liquide, déposé entre deux plaques de bromure de potassium (KBr).

Les analyses de spectrophotométrie infrarouge, des acides diphosphoniques solides et de leurs complexes avec le fer, sont réalisées sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 2. Les échantillons de ces produits, sont mélangés au KBr puis analysés sous forme de fines pastilles solides.

II.5.3. Spectrophotométrie uv-visible

Le spectrophotomètre uv-visible utilisé, est du type Specord M 40, muni de deux cellules (référence, mesure), en quartz et de 1 cm de trajet optique. Les échantillons d'alkylphosphates, sont analysés dans le domaine du visible. Ils sont préalablement dilués à 1 % dans le kérosène (solvant de référence) puis complexés par un excès de nitrate de cobalt, dilué à 20 % dans l'eau distillée; le rapport volumique des phases: alkylphosphates dans le kérosène/ solution de nitrate de cobalt =1.

II.5.4. Chromatographie en phase gazeuse

L'appareil chromatographique utilisé, dans l'analyse des alkylphosphates, est du type Pye Unicam. Il est muni d'un détecteur FID et d'une colonne classique en verre dont la longueur est de 1.5 m et le diamètre est de 2 mm. La phase stationnaire de la colonne est: 3 % SE 30 déposée sur un diatomite CQ (100-120 mesh). Au cours des analyses, la colonne est chauffée suivant une programmation de température allant de 70 à 200 °C à raison de 20 °C/ min. La température du détecteur et de la chambre d'injection est fixée à 220 °C.

Les analyses par CPG des échantillons de MOA, DOA et TOA ainsi que leurs mélanges ont été réalisées sur un appareil chromatographique de marque Perkin-Elmer muni d'un détecteur FID et d'une colonne capillaire apolaire de type PE-1, 100 % méthylsilicone dont la longueur est de 25 m et le diamètre est de 320 µm (épaisseur du film de la phase stationnaire = 0.5 µm). La température d'injection, de la colonne et du détecteur sont, respectivement de 300, 280 et 330 °C. La pression du gaz vecteur (azote) est fixée à $6.9 \cdot 10^4$ Pa. Les échantillons d'alkylphosphates et d'octylamines sont dilués, respectivement dans l'acétone (1 %) et dans l'hexane.

II.5.5. pH-métrie

a) Dosage des alkylphosphates et des acides diphosphoniques

Les dosages pH-métriques des mono- et des dialkylphosphates sont effectués sur un pH-mètre de marque Tacussel Mini 80, muni d'une électrode au calomel. Les échantillons d'alkylphosphates analysés (0.05-0.5 g) sont d'abord dilués dans une solution eau-acétone (rapport volumique acétone /eau = 3) puis titrés par des solutions de NaOH 0.1 N.

Les dosages pH-métriques des acides diphosphoniques sont effectués sur un pH-mètre de marque Consort C 831. Les échantillons de ces produits sont aussi dilués dans un mélange d'eau et d'acétone (rapport volumique eau/acétone = 3/17).

a) Dosage des amines

La pH-métrie, qui est une méthode d'analyse simple et disponible, a été étudiée dans le cas du dosage des mélanges d'octylamines.

Le dosage pH-métrique des amines pures est effectué par titrage simple, sans traitement, des échantillons à analyser. Les mélanges d'amines sont dosées par la méthode de Wagner et al. [205-208] qui permet d'analyser qualitativement et quantitativement les mélanges d'amines primaire, secondaire et tertiaire. Cette procédure de dosage, consiste à titrer trois échantillons d'un même mélange d'amines; l'un est dosé directement, comme les amines pures. Quant aux deuxième et troisième échantillons, ils sont titrés après traitement préalable, respectivement avec l'aldéhyde salicylique (hydroxy-2 benzaldéhyde, $C_6H_4(OH)CH(O)$) et l'anhydride acétique.

Les titrages ont été suivis par un pH-mètre de marque Tacussel Mini 80 muni d'une électrode au calomel.

Détermination des paramètres de dosage

De nombreux essais d'analyse des amines ont été effectués dans le but de trouver les meilleures conditions opératoires de dosage. Ainsi, les acides HCl et HClO₄ sont testés pour le titrage et divers solvants sont testés aussi pour la dilution des acides (0.01-0.1 M) et des mélanges MOA-DOA-TOA (0.001-0.01 M). Les solvants utilisés sont: l'éthanol, l'éthylène glycol, l'isopropanol et le mélange, de même volume, d'éthylène glycol et d'isopropanol,

Les tests d'acylation des mélanges de mono- et dioctylamines ont été effectués en faisant réagir ces amines, diluées dans l'éthanol (\approx 0.01 M, 20 ml), avec l'anhydride acétique (rapport molaire anhydride/ (MOA + DOA) = 1-5) pendant 30 min. D'autres tests ont été réalisés pendant des durées d'acylation variant de 5 à 30 min pour un rapport molaire anhydride/ (MOA + DOA) fixé à 3.

Les essais, concernant les réactions du mono-octylamine (MOA) avec l'aldéhyde salicylique ont été réalisés en faisant réagir la MOA, diluée dans l'éthanol (\approx 0.01 M, 20 ml) avec l'aldéhyde salicylique (rapport molaire aldéhyde/ MOA= 1-8) pendant 30 min. D'autres essais ont été effectués pendant des durées variant de 5 à 35 min pour un rapport molaire aldéhyde/ MOA égal à 5.

L'ensemble des expériences effectuées précédemment sur l'analyse des octylamines a permis de suggérer la procédure de dosage décrite dans le paragraphe suivant.

Procédure de dosage

Les titrages sont effectués par des solutions d'acide perchlorique 0.1 M dans l'éthanol. Les amines à doser sont diluées aussi dans l'éthanol à des concentrations allant de 0.001-0.01 M.

La procédure de dosage de chaque amine du mélange MOA-DOA-TOA, consiste à titrer par l'acide perchlorique trois échantillons, de même masse et du même mélange.

Le premier échantillon est titré directement sans aucun traitement préalable. Le second échantillon est titré après avoir été mis, préalablement en contact avec l'aldéhyde salicylique (rapport molaire aldéhyde/ MOA = 5), sous agitation à la température ambiante (20 °C) pendant 30 min. Le dernier échantillon est mis aussi en contact, avant le titrage, avec l'anhydride acétique (rapport molaire anhydride/ (MOA + DOA) = 3) pendant 30 min, sous agitation à la température ambiante de 20 °C.

II.5.6. Mesure des densités et des indices de réfraction

Les densités sont déterminées à l'aide d'un pycnomètre de type Supelco Inc Pa 16823-0048. Le réfractomètre utilisé est du type Euromex Holand.

II.5.7. Analyse de l'eau

Le dosage de l'eau est réalisé sur un appareil Karl-Fischer de type Metrohm AGCH-9100 Herisau (modèle E 547), doté d'électrodes en platine. Cet appareil utilise, pour le titrage, un réactif dit de Karl Fischer (KF), composé de: l'iode I_2 , l'anhydride sulfureux SO_2 , la pyridine et le méthanol (solvant). Au cours du titrage, la réaction entre l'iode et l'anhydride sulfureux avec l'eau forme des acides (HI, H_2SO_4) qui se combinent avec la pyridine. Quand toute l'eau a réagi (point final de la réaction), l'iode libre restant dans la solution, provoque des variations d'intensité et de tension détectables au moyen de l'appareil Karl Fischer (méthode électrochimique). Un étalonnage préalable, qui consiste à déterminer la quantité d'eau (4.42 mg) réagissant avec 1 ml du réactif KF, a été effectué par dosage de l'eau dans un échantillon étalon de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ dont le titre en eau est connu; les quantités des échantillons dosés sont de 0.25 ml.

Dans le cas des octylamines, les quantités d'eau miscibles avec ces amines, après les opérations d'extraction, sont importantes; elles peuvent atteindre 54, 45, et 17 % massique, respectivement pour la MOA, la DOA et la TOA.

Bibliographie (citée dans la partie expérimentale)

- [38]. T. Largman et S. Sifniades, Brevet U.S., N° 4 402 917, (1983).
- [75]. A. Elias, Thèse de Magister, CDM-HCR, Alger, (1993).
- [76]. A. Elias, A. Azzouz et L. Rodehüser, Phosphorus Sulfur and Silicon, 85, 91, (1993).
- [110]. Brevet Japonais, 2 530 249, (C 07 F 9/ 09), (1983).
- [111]. Brevet de la République Fédérale d'Allemagne, 1 419 166, (C 07 F), (1963).
- [132]. S. Acharya et A. Nayak, Hydrometallurgy, 19, 309, (1988).
- [154]. F. Simeon, Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1998).
- [166]. A. H. Ford-Moore et J. H. Williams, J. Chem. Soc., 1465, (1947).
- [170]. M. P. Teulade, P. Savignac, E. E. Aboudjaoude et N. Collingnon, J. of Organomet. Chem., 312, 283, (1986).
- [175]. C. H. Roy, Brevet U. S., N° 3 251 907, (CL. 260 969), (1966).
- [176]. T. H. Siddall III, et C. A. Prohaska, Inorg. Chem., 4 (6), 783, (1965).
- [186]. M. Didi, A. Elias et D. Villemin, Solvent Extraction and Ion Exchange, 20 (3), 407, (2002).
- [204]. A. Elias, M. A. Didi, D. Villemin et A. Hamidi, Hydrometallurgy, 63, 49, (2002).
- [205]. C. A. Streuli, P. R. Averell, Analytical Chemistry of Nitrogen and its Compounds, Ed. John Wiley, 253, USA, (1970).
- [206]. C. D. Wagner, R. H. Brown et E. D. Peters, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2609, (1947).
- [207]. C. D. Wagner, R. H. Brown et E. D. Peters, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2611, (1947).
- [208]. C. A. Streuli, Analytical Chemistry, 30 (5), 997, (1958).

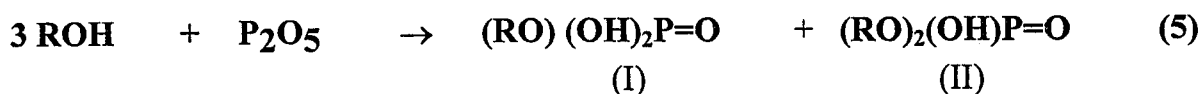
***III. RESULTATS ET
DISCUSSION***

III.1. ETUDE DES REACTIONS D'ALCOOLS AVEC LE PENTOXYDE DE PHOSPHORE SOUS IRRADIATIONS MICRO-ONDES

Synthèse des monoalkylphosphates et des dialkylphosphates

Introduction

Dans les conditions classiques de synthèse (chauffage), les réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore forment essentiellement un monoalkylphosphate $(RO)(HO)_2P=O$ (I) et un dialkylphosphate $(HO)(RO)_2P=O$ (II) suivant la réaction 5 [75,76,112-114].



Dans le cas du:

- n-butanol ($R = C_4H_9$), les produits sont le monobutylphosphate (MBP) et le dibutylphosphate (DBP).
- 2-éthylhexanol ($R = C_8H_{17}$: $CH_3(CH_2)_3(CH_2CH_3)CH-CH_2-$), les produits sont le mono(2-éthylhexyl)phosphate (M2EHPA) et le di(2-éthylhexyl)phosphate (D2EHPA).
- 4-(1,1,3,3,-tétraméthylbutyl)phénol ($R = C_8H_{17}C_6H_4$: $(CH_3)_3C-CH_2-(CH_3)_2C-C_6H_4-$), les produits sont le mono(4-(1,1,3,3,-tétraméthylbutyl)phényl)phosphate (MOPPA) et le di(4-(1,1,3,3,-tétraméthylbutyl)phényl)phosphate (DOPPA).

La réaction 5 présente plusieurs avantages, tels la simplicité de la procédure, la disponibilité des réactifs et l'absence des risques d'explosion ou d'inhalation de produits volatiles et toxiques. Dans les conditions classiques de chauffage, la durée de cette réaction est jugée assez longue (6-8 h) et constitue l'inconvénient majeur dans la synthèse des alkylphosphates. Cela attire notre attention vers l'utilisation des micro-ondes, connues par leurs effets thermique et d'activation sur les réactions entre réactifs polaires.

Ainsi, plusieurs réactions de pentoxyde de phosphore avec différents alcools (n-butanol, 2-éthylhexanol, 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl) phénol), ont été effectuées sous irradiations micro-ondes et dans diverses conditions opératoires. Ces conditions opératoires ont été choisies après plusieurs essais préliminaires permettant de fixer particulièrement les températures des mélanges réactionnels dans un domaine de valeurs comparable à celui utilisé dans les conditions classiques optimales pour la synthèse des alkylphosphates. Les paramètres, qui semblent avoir une influence directe sur la température et la composition des mélanges réactionnels irradiés sont: la puissance d'irradiation (P), la durée d'irradiation (t) et le rapport molaire des réactifs (R). L'effet thermique de ces irradiations ainsi que leurs effets sur la nature des produits et sur les rendements obtenus, sont discutés dans les paragraphes suivants.

III.1.1. Effet thermique

L'effet thermique des micro-ondes sur les réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore, est quantifié en mesurant la température des mélanges réactionnels en fin d'irradiation dans les conditions opératoires mentionnées par le tableau 9. Il est prévisible que la température des mélanges réactionnels augmenteraient avec l'énergie reçue, autrement dit, avec l'accroissement de la puissance et la durée d'irradiation; cela est d'ailleurs, confirmé nettement par les gradients de températures observés dans le cas de tous les mélanges réactionnels irradiés. Les mélanges d'alkylphosphates légers s'échauffent plus rapidement que leurs homologues lourds, et ce probablement en raison de leur faibles capacités calorifiques C_p , liées à la quantité de chaleur Q par la relation: $Q = C_p \Delta T$. En effet, des variations de températures d'environ 50 °C, sont enregistrées en 5 secondes d'irradiation dans le cas des mélanges MBP-DBP; cela nécessite des durées d'irradiations de quelques minutes pour les autres mélanges de produits.

Les capacités calorifiques sont mentionnées dans le tableau 10; elles sont estimées par la méthode de contribution des liaisons de Benson [237].

Tableau 9. Températures des mélanges réactionnels irradiés

Alkylphosphates	Paramètres d'irradiation et température								
	R	3				4			
	P (w)	270		450		270		450	
MBP-DBP	t (S)	5	10	5	10	5	10	5	10
	T (°C)	55	95	67	116	50	82	60	110
M2EHPA-D2EHPA	t (min)	2	4	0.83	1.5	2	4	0.83	1.5
	T (°C)	80	108	93	111	57	97	83	91
MOPPA-DOPPA	t (min)	3	4	2	3	3	4	2	3
	T (°C)	92	110	84	110	81	102	73	107

R: rapport molaire alcool/ pentoxyde de phosphore, P et t: puissance et durée d'irradiation, T: température du mélange réactionnel en fin d'irradiation.

Tableau 10. Capacités calorifiques des alkylphosphates

Produits	Cp (cal/mole.K)	Produits	Cp (cal/mole.K)	Produits	Cp (cal/mole.K)
n-butanol	27	2-éthylhexanol	49	R-Ar-OH	70
MBP	40	M2EHPA	62	MOPPA	83
DBP	62	D2EHPA	106	DOPPA	147

Cp: capacités calorifiques à 25 °C calculées par la méthodes de contribution des liaisons de Benson [237], R-Ar-OH: 4-(1,1,3,3,-tétraméthylbutyl)phénol.

Tableau 11. Expression des températures des mélanges réactionnels

Mélange	Expressions de $X_1(R)$, $X_2(P)$, $X_3(t)$ et $T(X_1, X_2, X_3)$
MBP et DBP	$X_1 = \frac{R - 3.5}{0.5}; X_2 = \frac{P - 360}{90}; X_3 = \frac{t - 7.5}{2.5}$ $T = 79.4 - 3.9.X_1 + 8.9.X_2 + 21.4.X_3 + 0.6.X_1X_2 - 0.9.X_1X_3 + 3.4.X_2X_3 + 1.1.X_1X_2X_3$
M2EHPA et D2EHPA	$X_1 = \frac{R - 3.5}{0.5}; X_2 = \frac{P - 360}{90}; X_3 = \frac{t - 2.415}{1.585}$ $T = 97.2 - 13.5.X_1 + 21.6.X_2 + 28.9.X_3 - 3.3.X_1X_2 - 3.5.X_1X_3 + 1.9.X_2X_3 - 8.3.X_1X_2X_3$
MOPPA et DOPPA	$X_1 = \frac{R - 3.5}{0.5}; X_2 = \frac{P - 360}{90}; X_3 = t - 3$ $T = 97.5 - 3.5.X_1 + 11.X_2 + 24.8.X_3 + 2.X_1X_2 + 2.8.X_1X_3 + 5.3.X_2X_3 + 1.3.X_1X_2X_3$

Les températures des mélanges d'alkylphosphates, synthétisés avec un excès d'alcool (R= 4), sont relativement plus basses, comparées à celles obtenues avec une quantité stoechiométrique (R= 3). Cela est dû, en partie, à la prépondérance des dialkylphosphates dont les capacités calorifiques sont les plus élevées. La nature polaire des alkylphosphates est à l'origine du pouvoir de ces substances à absorber les micro-ondes. Son rôle est important dans le chauffage des mélanges réactionnels dont les températures, après irradiation par les micro-ondes, dépend aussi des constantes diélectriques des constituants de ces mélanges.

Les effets du rapport molaire R, de la puissance P et de la durée d'irradiation t sur la température peuvent être estimés, en exprimant la température par la relation [238]:

$$T = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{123}X_1X_2X_3$$

Cette expression est déterminée par la méthode de la régression linéaire dite "des moindres carrés" à partir des résultats expérimentaux du tableau 6. X_1 , X_2 et X_3 sont des variables codées, calculées à partir des variables réelles par les équations:

$$X_1 = \frac{R - (R_M + R_m)/2}{(R_M - R_m)/2}; \quad X_2 = \frac{P - (P_M + P_m)/2}{(P_M - P_m)/2}; \quad X_3 = \frac{t - (t_M + t_m)/2}{(t_M - t_m)/2}$$

Les indices m et M, désignent respectivement les valeurs minimales et maximales des paramètres R, P et t dans le domaine étudié. Dans ce domaine de conditions opératoires, les valeurs des variables codées X_1 , X_2 et X_3 varient entre -1 et +1. Les expressions de $X_1(R)$, $X_2(P)$, $X_3(t)$ et $T(X_1, X_2, X_3)$ pour chaque mélange réactionnel sont données dans le tableau 11. Les coefficients A_1 , A_2 et A_3 représentent, respectivement les effets des variables R, P et t. Leurs valeurs absolues et leurs signes indiquent, respectivement l'importance et la nature de l'effet exercé.

Un coefficient de signe positif indique que l'augmentation du paramètre correspondant engendre celle de la fonction étudiée (température, rendement,...) et inversement dans le cas du signe négatif. Les coefficients A_{12} , A_{13} , A_{23} et A_{123} sont des termes d'interactions qui montrent l'influence combinée de deux ou plusieurs paramètres (R, P et t) [238].

Les expressions de la température, dans le cas de tous les mélanges, montrent que les paramètres les plus influents sont la durée d'irradiation puis la puissance d'irradiation (voir coefficients de $X_3(t)$ et de $X_2(P)$) dont l'accroissement engendre celle de la température. Le coefficient de $X_1(R)$ est négatif; cela révèle la diminution de la température des mélanges irradiés en présence de l'excès des alcools. Les effets combinés des différents paramètres (effets d'interactions) ne sont pas négligeables mais ils sont moins importants que ceux des effets principaux de la puissance et de la durée d'irradiation.

III.1.2. Etude qualitative et spectrale

Les mélanges réactionnels, obtenus après irradiation des réactifs de la réaction 5, ont été analysés par différentes méthodes.

La spectrométrie RMN du ^{31}P , révèle la présence de deux importantes raies dans le cas des synthèses effectuées avec tous les alcools (figure 2). Ces raies correspondent aux monoalkylphosphates et aux dialkylphosphates, notamment le MBP, le DBP, le M2EHPA et le D2EHPA entre -2 et 2 ppm et le MOPPA et le DOPPA, respectivement aux environs de -3 et -9 ppm [73-76]. Des raies de moindres importances, correspondant à l'acide H_3PO_4 et au trialkylphosphates, sont aussi observées aux environs de -2-2 ppm. Les raies des produits intermédiaires (di- et tétraprophosphates et polyphosphates) ne sont pas observées; la conversion de ces derniers en produits monophosphorylés est totale dans les conditions de synthèse appliquées.

La spectrométrie RMN du proton confirme la formation des alkylphosphates, par le biais de raies caractéristiques de la structure de ces produits, comme celles des protons $\text{CH}_2\text{-O-P}$ à $\delta = 3.9$ ppm et P-O-H à partir de $\delta = 7$ ppm (Figures A.1-A.4 en annexe) [73,78,79,181,239].

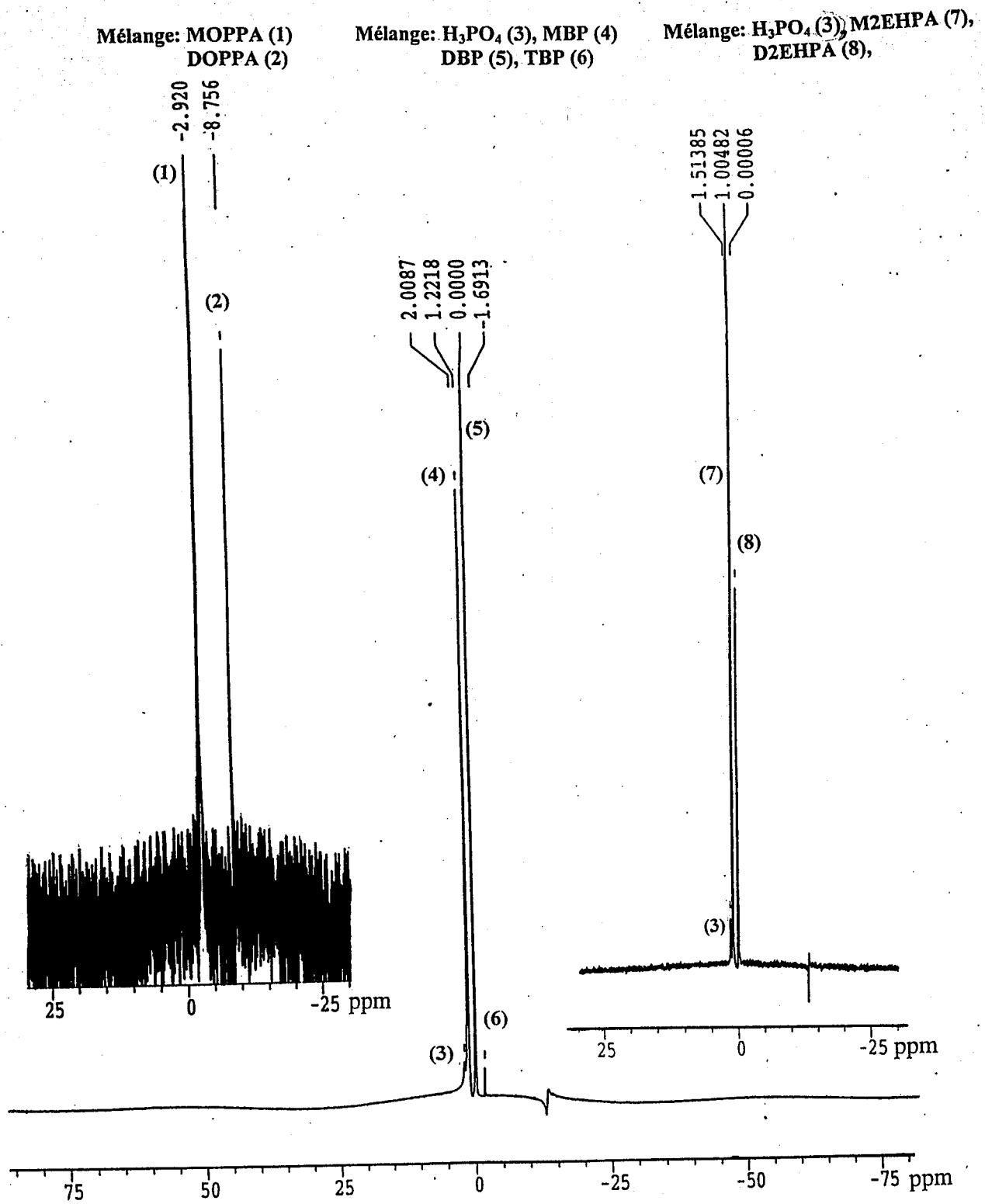


Figure 2. Spectres RMN du ³¹P des mélanges d'alkylphosphates, synthésés sous irradiations micro-ondes. Les chiffres entre parenthèses désignent les constituants des mélanges de synthèse.

La spectrophotométrie infrarouge met aussi en évidence la présence des bandes de vibrations des liaisons qui caractérisent les alkylphosphates. Ces bandes sont celles dues aux allongements P=O ($\bar{\nu} = 1200-1235 \text{ cm}^{-1}$), P-O-C ($\bar{\nu} = 978-1030 \text{ cm}^{-1}$) et P-O-H ($\bar{\nu} = 2304-2358 \text{ cm}^{-1}$) (Figures A.5 et A. 6) [67,69,81,85, 181].

La nature acide des monoalkylphosphates (acides monoalkyl phosphoriques) et des dialkylphosphates (acides dialkylphosphoriques) est confirmée par les courbes de titrage de ces produits (Figure A.7). Ces courbes sont représentées par la variation du pH en fonction du volume de base (soude) utilisée dans le titrage. Elles présentent deux virages; le premier correspond à la neutralisation des dialkylphosphates et l'un des protons des monoalkylphosphates ($\text{pH} \approx 6$). Quant au deuxième virage ($\text{pH} \approx 10.5$), il marque la neutralisation du deuxième proton des monoalkylphosphates [30,102,240]. L'ensemble des résultats de ces analyses (figures 2 et A.1-A.7, tableau 3), montrent que les produits des réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore, obtenus sous irradiations micro-ondes, sont identiques à ceux obtenus avec la méthode classique de chauffage [75,76,110-114, 241]. Ces produits sont essentiellement: les monoalkyl phosphates et les dialkylphosphates, en présence parfois de petites quantités d'acide H_3PO_4 et de trialkylphosphates.

III.1.3. Etude quantitative

a) Etude paramétrique

Les quantités des alkylphosphates et les conditions opératoires de synthèse (R, P, t, T) sont mentionnées dans le tableau 12. Les résultats de ce tableau, montrent que les réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore sous irradiations micro-ondes, forment des monoalkylphosphates et des dialkylphosphates dans des proportions, en général, peu éloignées de celles prévues ($N_D \approx N_M \approx 1$) par la réaction 5. Les dialkylphosphates (DBP, D2EHPA, DOPPA) sont généralement prépondérants. Cela montre que la présence d'un premier groupement alkoxy, fixé sur l'atome de phosphore, n'empêche pas la fixation d'un second groupement par effet stérique (schéma réactionnel 43)[76,112].

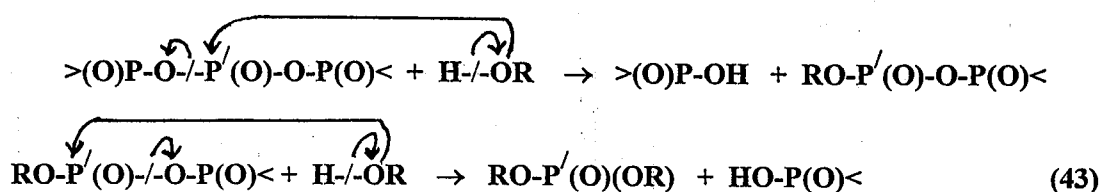
Tableau 12. proportions d'alkylphosphates de synthèse sous irradiations M.O.

Alkylphosphates ↓	Conditions d'irradiation et proportions d'alkylphosphates (N)								
	R	3				4			
	P (w)	270		450		270		450	
MBP-DBP	t (S)	5	10	5	10	5	10	5	10
	T (°C)	55	95	67	116	50	82	60	110
	N _D	1.2	1.0	1.2	1.0	1.2	1.0	1.2	1.1
	N _M	0.7	1.0	0.8	1.0	0.7	1.0	0.7	0.8
M2EHPA-D2EHPA	t (min)	2	4	0.83	1.5	2	4	0.83	1.5
	T (°C)	80	108	93	111	57	97	83	91
	N _D	1.1	0.7	0.9	0.5	1.4	1.1	1.4	1.1
	N _M	0.9	1.1	1.1	1.2	0.5	0.9	0.5	0.7
MOPPA-DOPPA	t (min)	3	4	2	3	3	4	2	3
	T (°C)	92	110	84	110	81	102	73	107
	N _D	0.9	1.5	0.8	1.3	0.8	1.1	0.2	1.3
	N _M	1.1	0.5	1.2	0.7	1.2	0.9	1.8	0.7

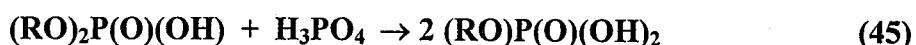
R: rapport molaire alcool/ P₂O₅, P et t: puissance et durée d'irradiation, T: température du mélange réactionnel en fin d'irradiation, N_D et N_M: nombre de moles de dialkylphosphates et de monoalkylphosphates, obtenu par mole de pentoxyde utilisé.

Tableau 13. Expression des quantités d'alkylphosphates de synthèse

Produit	100. N(X ₁ , X ₂ , X ₃) [moles/mole de P ₂ O ₅]
MBP	$N = 85 - 3.3.X_1 - 1.5.X_2 + 11.5.X_3 - 3.3.X_1X_2 - 1.3.X_1X_3 - 3.5.X_2X_3 - 1.8.X_1X_2X_3$
DBP	$N = 111.3 + 2.5.X_1 + 1.8.X_2 - 10.X_3 + 3.X_1X_2 + 0.8.X_1X_3 + 3.X_2X_3 + 1.8.X_1X_2X_3$
M2EHPA	$N = 98.3 - 19.9.X_1 + 23.8.X_2 + 33.8.X_3 - 0.5.X_1X_2 + 6.5.X_1X_3 + 8.8.X_2X_3 + 0.6.X_1X_2X_3$
D2EHPA	$N = 78.9 + 27.2.X_1 - 37.7.X_2 - 49.7.X_3 + 9.1.X_1X_2 + 5.1.X_1X_3 - 23.6.X_2X_3 + 6.7.X_1X_2X_3$
MOPPA	$N = 94 + 4.X_1 - 23.5.X_2 - 63.5.X_3 - 1.5.X_1X_2 - 4.X_1X_3 - 16.5.X_2X_3 - 22.X_1X_2X_3$
DOPPA	$N = 99.8 + 1.8.X_1 + 29.3.X_2 + 69.3.X_3 - 3.8.X_1X_2 - 1.3.X_1X_3 + 10.8.X_2X_3 + 27.3.X_1X_2X_3$



Les effets électroniques, inductif donneur d'électrons dans le cas des chaînes alkyl ou mésomère dans le cas de la présence du cycle aromatique, semblent aussi favoriser légèrement la fixation de deux groupements alkoxy et la formation de dialkylphosphates. Cependant, les proportions des monoalkylphosphates (MBP, M2EHPA, MOPPA) s'approchent ou surpassent celles des dialkylphosphates dans certaines conditions opératoires. Ainsi, les proportions du MBP et du M2EHPA sont importantes à des températures les plus élevées (> 90 °C), pour des durées d'irradiation les plus importantes et des quantités minimales d'alcool (R = 3). Cela peut être dû aux réactions de dégradation des dialkylphosphates en monoalkylphosphates. Les plus probables de ces réactions, au voisinage de 100 °C, sont celles d'hydrolyse (réaction 44) sous l'action de molécules d'eau absorbées par le milieu réactionnel et d'acidolyse (réaction 45) par action de l'acide phosphorique, qui est un produit secondaire des réactions de synthèse [95,98].



Dans le cas du 4-(1,1,3,3,-tétraméthylbutyl)phénol, c'est le dialkylphosphate (DOPPA) qui est favorisé par des conditions d'irradiation sévères (durée d'irradiation maximale) et par des températures supérieures à 100°C. Cela peut être expliqué par le fait que la fixation d'un deuxième groupement 4-(1,1,3,3,-tétraméthylbutyl)phényl sur l'ion quasi-phosphonium (schéma réactionnel 43), stabilisés tous les deux par effet mésomère, nécessiterait une importante énergie et que les réactions 44 et 45 seraient improbables aussi dans ce cas, en raison de la stabilité du DOPPA.

Les quantités des mono- et des dialkylphosphates, mentionnées dans le tableau 12 peuvent être exprimées par des relations entre N (%) en fonction des paramètres R, P et t (tableau 13).

Les coefficients de la variable $X_3(t)$ sont les plus importants dans le cas de tous les produits; l'effet du temps d'irradiation sur les rendements de synthèse, est donc le plus important. Ils sont de signe positifs dans le cas du MBP, du M2EHPA et du DOPPA. Cela montre que les quantités de ces produits augmentent avec la durée d'irradiation qui engendre l'élévation de la température, favorable à la formation de ces produits; l'inverse est observé dans le cas des autres produits, notamment: le DBP, le D2EHPA et le MOPPA dont la formation est plutôt favorisée par des températures moins élevées.

Les valeurs des coefficients de $X_2(P)$ sont importantes et de signe positifs aussi pour la plupart des produits (M2EHPA, D2EHPA, MOPPA, DOPPA). La puissance d'irradiation joue un rôle important et concourt avec la durée d'irradiation pour engendrer les mêmes effets sur la formation des produits précités. Dans le cas du MBP et du DBP, l'effet de la variation de la puissance dans le domaine étudié (270-450 W), n'est pas très apparent car les deux puissances sont capables de former et de chauffer rapidement (5-10 s) ce mélange de produits, relativement légers.

Les coefficients $X_1(R)$ sont nettement moins importants que ceux de $X_3(t)$ et de $X_2(P)$ sauf dans le cas du mélange M2EHPA-D2EHPA. L'effet de l'excès d'alcool est donc faible par comparaison à ceux de la durée et de la puissance d'irradiation excepté pour le D2EHPA dont la formation est nettement favorisée quand $R = 4$.

Comme pour la température, Les effets combinés des différents paramètres (effets d'interactions) sur la formation des produits, ne sont pas négligeables mais ils sont moins importants que ceux des effets principaux de la puissance et de la durée d'irradiation.

b) Etude comparative

Les résultats du tableau 14, montrent que dans les conditions classiques de synthèse les monoalkylphosphates sont toujours prépondérants ($N_M = 1.0-1.6$ moles/mole de pentoxyde) et que les quantités des dialkylphosphates ne dépassent pas, dans le meilleur des cas, 0.8 mole/mole de pentoxyde. Sous micro-ondes, il existe diverses conditions opératoires qui favorisent l'un ou l'autre des deux produits de la réaction 5; les quantités des monoalkylphosphates et des dialkylphosphates peuvent atteindre, respectivement les quantités de 1.8 et 1.5 moles/mole de P_2O_5 . La diminution des proportions de dialkylphosphates, dans les conditions classiques, est due aux réactions 44 et 45 de dégradation (hydrolyse et acidolyse) des dialkylphosphates en monoalkylphosphates; ces réactions sont inévitables pour des temps de réactions de six heures à des températures de 80-95 °C.

Tableau 14. proportions d'alkylphosphates synthétisés dans les conditions classiques de chauffage.

Produit	MBP-DBP				M2EHPA-D2EHPA				MOPPA-DOPPA			
	80		95		80		95		80		93	
T (°C)	3	4	3	4	3	4	3	4	3	4	3	4
N_D	0.7	0.8	0.3	0.4	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5
N_M	1.3	1.1	1.6	1.4	1.0	1.1	1.0	1.3	1.1	1.4	1.4	1.5

R: rapport molaire alcool/ P_2O_5 , T: température du mélange réactionnel, N_D et N_M : nombre de moles de di- et de monoalkylphosphates, obtenu par mole de pentoxyde utilisé.

Dans les conditions classiques de synthèse, la température est connue comme étant le paramètre le plus important qui influe sur les proportions et les vitesses de formation des alkylphosphates [75,76,114,241]. Le domaine des températures entre 70 et 95 °C est recommandé pour la synthèse des alkylphosphates; les températures optimales qui favorisent la formation des monoalkylphosphates et des dialkylphosphates sont, respectivement 95 et 80 °C.

Sous irradiations micro-ondes, on constate aussi que la température est un paramètre très influant et que le domaine de températures, adéquat pour l'obtention quantitative des alkylphosphates ($N > 1$ mole de Produit/ mole de pentoxyde), est plus large; il est situé entre 50 et 116 °C. La formation du DBP et du D2EHPA est favorisée à 55-91°C, celle du MBP et du M2EHPA à 82- 116 °C, celle du DOPPA entre 102-110 °C et celle du MOPPA entre 73 et 92 °C.

Le rapport molaire alcool/ pentoxyde, fixé entre 3-4, est adéquat pour la synthèse des mono- et des dialkylphosphates et que l'excès d'alcool n'influe pas considérablement sur les proportions des produits dans les conditions classiques de chauffage mais aussi sous irradiation par les micro-ondes.

La durée des réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore est de 6 heures dans les conditions classiques de chauffage alors qu'elle ne dépasse pas 4 min sous irradiations micro-ondes.

Les avantages de la synthèse des alkylphosphates sous micro-ondes, par rapport à la méthode du chauffage classique, sont: l'obtention d'importants rendements en produits, la diminution de la durée de la réaction et des risques de dégradation des dialkylphosphates, qui sont des agents extractants les plus utilisés à l'échelle industrielle.

III.1.4. Purification des alkylphosphates

La purification des alkylphosphates consiste essentiellement à séparer les monoalkylphosphates des dialkylphosphates qui se forment simultanément par les réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore.

Les séparations du M2EHPA du D2EHPA ainsi que du MOPPA du DOPPA sont réalisées par la procédure classique d'extraction liquide-liquide à l'aide d'une solution aqueuse de soude [81,114,132,241]. Cette dernière convertit d'abord les mono- et les dialkylphosphates en sels de sodium correspondant et transfère sélectivement les sels de sodium de monoalkylphosphates vers la phase aqueuse.

Le sel de sodium du DBP, comparé à ceux du D2EHPA et du DOPPA, est plus soluble dans la phase aqueuse en raison de ses courtes chaînes hydrocarbonées. Les essais de séparation du MBP du DBP par une solution aqueuse de soude, montrent que des proportions importantes du sel de sodium du DBP accompagnent le sel du MBP vers la phase aqueuse de soude. Ainsi, la séparation du MBP du DBP est réalisée directement par plusieurs lavages à l'eau distillée.

Les procédures d'extraction utilisées permettent de séparer totalement les monoalkylphosphates des dialkylphosphates (figures A.2-A.4, A.6, A.7) et de récupérer plus de 70 % molaire de MBP et de DBP et plus de 80 % molaire des autres alkylphosphates.

Conclusion

Les produits des réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore sous irradiations micro-ondes sont identiques à ceux obtenus par chauffage classique; ce sont essentiellement des monoalkylphosphates et des dialkylphosphates, prévus par la réaction 5. Les effets de la température (important) et de l'excès d'alcool (négligeable) sont comparables dans les deux méthodes de chauffage. L'activation par micro-ondes de la réaction 5, permet la synthèse des monoalkylphosphates et des dialkylphosphates avec des rendements importants et meilleurs que ceux obtenus dans les conditions classiques de chauffage. Elles présentent d'autres avantages, notamment: la diminution du temps de réaction qui peut être abaissé avec un rapport de 100 à 4000 (6 h → 5 s à 4 min) et la diminution du risque de dégradation des dialkylphosphates.

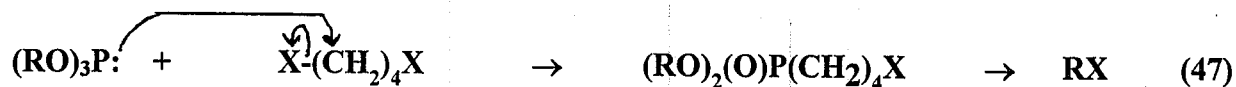
L'extraction liquide-liquide permet de séparer totalement les monoalkylphosphates des dialkylphosphates et de récupérer la majorité des produits séparés.

III.2. REACTIONS DES PHOSPHITES AVEC LES DERIVES HALOGENES

Synthèse des phosphonates et des diphosphonates

Introduction

Les réactions de trialkylphosphites avec les halogénures d'alkyles (RX) et les dihalogénoalcanes ($X(CH_2)_nX$), dans les conditions de synthèse classiques (chauffage classique) appropriées, forment respectivement les dialkylalkylphosphonates (réaction 46) et les tétraalkylalkylènediphosphonates (réactions 47 et 48) [154-159,166,171]. Ce sont des réactions qui impliquent un mécanisme de réarrangement, dite de Michaélis-Arbuzov (paragraphe I.3.2.a) et qui se déroulent selon les étapes des schémas réactionnels 46-48 [158-160].

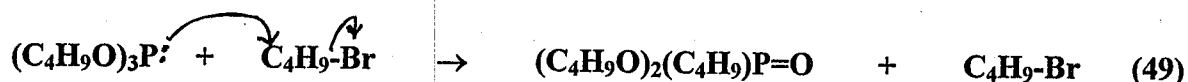


Les conditions classiques de synthèse des phosphonates et des diphosphonates nécessitent plusieurs heures de chauffage et engendrent souvent la formation de divers produits secondaires. La nature polaire des réactifs et des produits intermédiaires dans la réaction de Michaélis-Arbuzov, suggère de tester l'activation des réactions 46-48 par irradiations micro-ondes dont l'intérêt est de réduire les temps de réaction et probablement favoriser la formation des phosphonates et des diphosphonates par rapport aux produits secondaires.

III.2.1. Réaction du tributylphosphite avec le bromobutane-synthèse du dibutylbutylphosphonate (DBBP)

L'action d'un halogénure d'alkyle (RBr) sur un trialkylphosphite $(RO)_3P$, de même groupement alkyle (R), est une réaction d'isomérisation du trialkylphosphite en dialkylalkylphosphonate $(RO)_2RP=O$.

Le mécanisme de cette réaction est celui du réarrangement d'Arbuzov schématisé par l'équation 49.



Dans les conditions classiques de chauffage, ce type de réaction s'effectue généralement en utilisant des quantités catalytiques d'halogénures d'alkyles [158,159,170]. M. P. Teulade et al. [170], mentionnent que les conditions catalytiques (10 % d'halogénure) sont préférables aux conditions stoechiométriques dans la réalisation des réactions d'isomérisation d'Arbuzov; elles donnent lieu à des réactions économiques mais également plus rapides car favorisées par la température.

Les essais d'irradiations sous micro-ondes du tributylphosphite en présence de quantités catalytiques (16 % molaire) de bromobutane, montrent d'après les spectres RMN du ^{31}P (figure 3), que les mélanges irradiés ne contiennent plus de tributylphosphite ($\delta = 139$ ppm) après 10 min d'irradiation. La conversion du phosphite est totale même dans les conditions modérées d'irradiations, notamment aux faibles températures (51-76°C) et puissances d'irradiations (135-450 W). Cependant, la nature des produits obtenus diffèrent selon les conditions d'irradiations (figures 3, 4 et A.8).

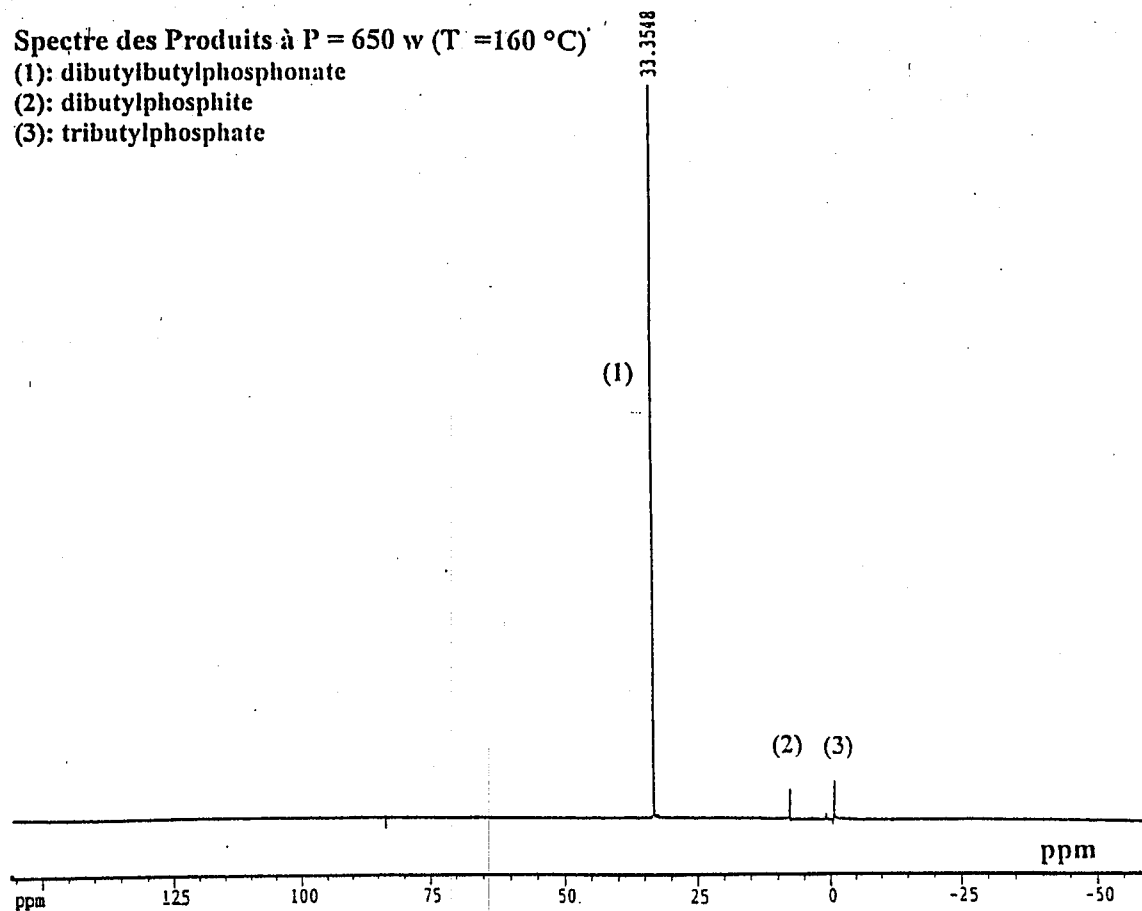
Ainsi, quand les irradiations sont effectuées à 630 W pendant des durées allant jusqu' à 10 min, le produit principal formé est bien le dibutylbutylphosphonate $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P=O}$ ($\delta = 33.4$ ppm, figures 3 et A.8), et ce avec un rendement ($\eta = 85$ %) proche de celui obtenu ($\eta = 83$ %) en 3 h de chauffage classique. La formation du dibutylbutylphosphonate (DBBP), est confirmée aussi en spectrométrie RMN du ^1H , par le biais du multiplet, correspondant aux protons $\text{CH}_2\text{-O-P}$, aux environs de 4 ppm et par le rapport des intégrales relatives aux différents groupements de protons de la molécule du DBBP (figure A.8).

Speçtre des Produits à P = 650 w (T = 160 °C)

(1): dibutylbutylphosphonate

(2): dibutylphosphite

(3): tributylphosphate



Speçtre des Produits à P = 135-450 w (T < 100 °C)

(2): dibutylphosphite

(3): tributylphosphate

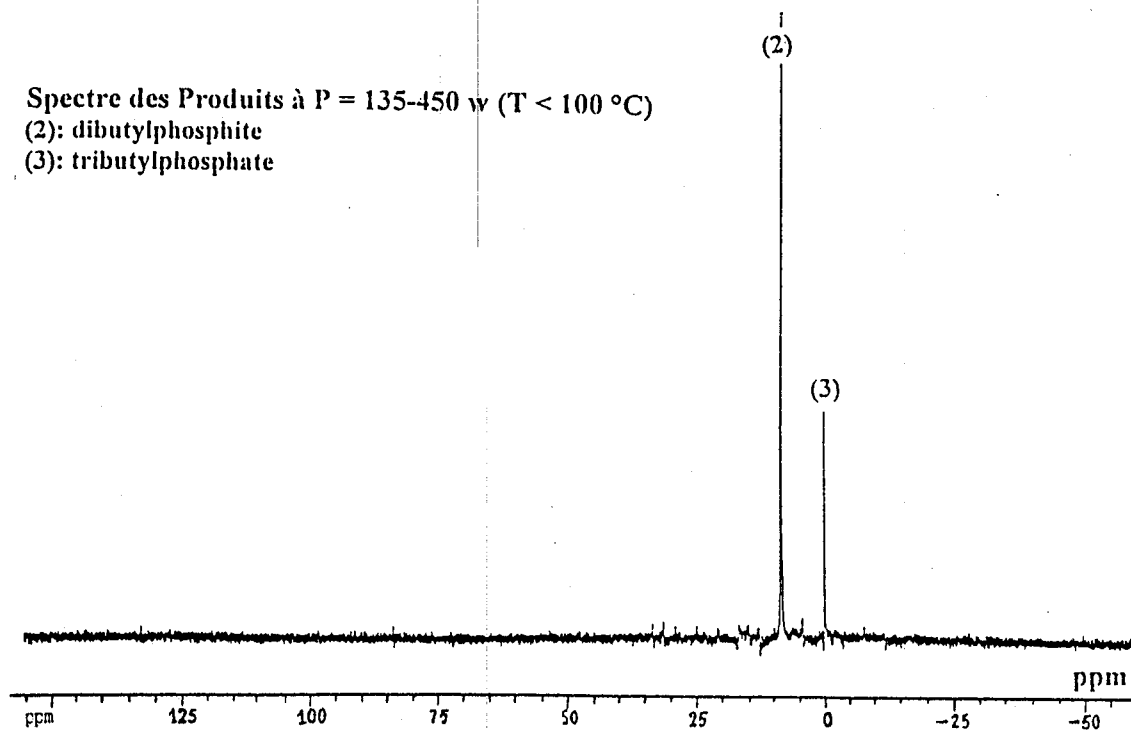


Figure 3. Spectres RMN du ^{31}P des produits d'irradiation du bromobutane en présence du tributylphosphite. Les chiffres entre parenthèses désignent les constituants des mélanges réactionnels après irradiation.

Le spectre RMN du ^{13}C confirme aussi l'identité du DBBP par les doublets, correspondant aux noyaux des carbones $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-P}$ (24.2 et 26.4 ppm, $^1J_{\text{c-p}} = 141.5$ Hz) et $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ (23.6 et 23.9 ppm, $^2J_{\text{c-p}} = 16.2$ Hz) (figure A.8).

Le spectre infrarouge présente aussi des vibrations caractéristiques des phosphonates, comme les allongements P=O (1248 cm^{-1}), P-O-C (≈ 1020 et 840 cm^{-1}) et P-C ($\approx 730\text{ cm}^{-1}$) (figure A.8).

L'irradiation des mélanges de tributylphosphite et du bromobutane aux puissances de 135-450 W, génère des températures inférieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Dans ce cas, le produit principal, à la fin d'irradiation, est le dibutylphosphite $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{HP=O}$, qui se forme en quantités importantes ($\eta = 74\%$) par la réaction 50 [73,159].



L'action des molécules d'eau, présente dans l'air, sur le tributylphosphite est bien confirmée par spectroscopie RMN et infrarouge (figures 3 et 4).

La raie du dibutylphosphite se distingue bien à $\delta = 8.4$ ppm dans le spectre RMN du ^{31}P (figure 3). Le spectre RMN du ^1H (figure 4) révèle aussi un doublet très caractéristique du proton P-H du dibutylphosphite, à 5.4 et 8.2 ppm ($^1J_{\text{P-H}} = 692,6$ Hz) et un triplet correspondant bien aux protons $\text{CH}_2\text{O-}$ des alcools (butanol) à 3.6 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz) [181, 242].

Les spectres infrarouge (figure 4) confirment aussi la réaction 50 par les bandes observées à 3446 , 2440 et 1670 cm^{-1} correspondant, respectivement à l'allongement O-H du butanol, l'allongement P-H du dibutylphosphite et la déformation O-H du butanol [85,181-183,242,243].

Spectre RMN-¹H

Dibutylphosphite: ⁽¹⁾CH₃-⁽²⁾CH₂-⁽³⁾CH₂-⁽⁷⁾CH₂-O)₂P(O)⁽⁸⁾H

Tributylphosphate: ⁽¹⁾CH₃-⁽²⁾CH₂-⁽³⁾CH₂-⁽⁷⁾CH₂-O)₃P(O)

Butanol: ⁽¹⁾CH₃-⁽²⁾CH₂-⁽³⁾CH₂-⁽⁶⁾CH₂-OH^(*)

Bromobutane: ⁽¹⁾CH₃-⁽²⁾CH₂-⁽⁴⁾CH₂-⁽⁵⁾CH₂-Br

(♣): CHCl₃, (*): H₂O

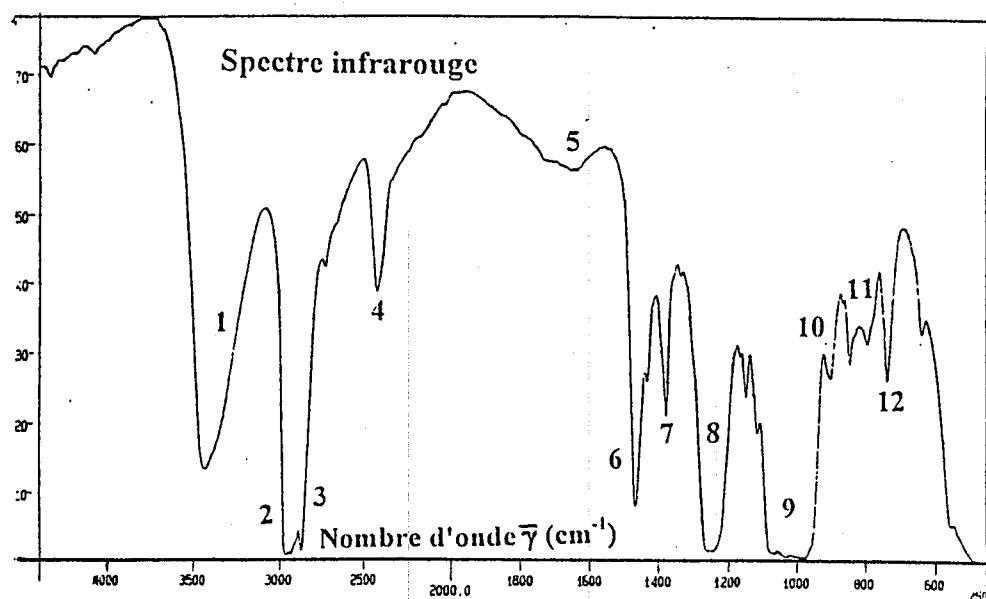
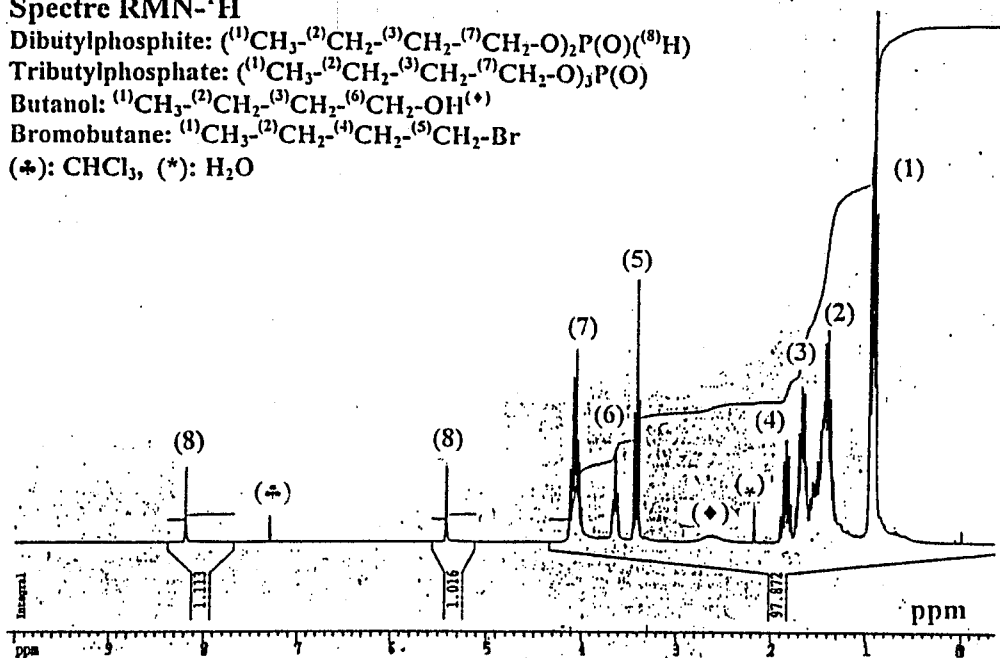
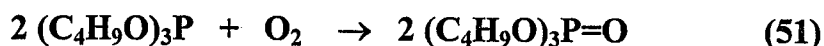


Figure 4. Spectres RMN-¹H et infrarouge des produits des réactions de tributylphosphite en présence du bromobutane sous M.O aux faibles températures ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) et puissances d'irradiations (135-450 w). Les chiffres entre parenthèses et en exposants dans les formules chimiques, désignent sur les spectres, les groupements de protons de chaque molécule. Les bandes de vibrations, en spectrophotométrie IR sont:
 1: al. O-H (butanol), 2: al. asy. C-H (CH₃ et CH₂), 3: al. sy. C-H (CH₃ et CH₂), 4: al. P-H, 5: déf. RO-H du butanol, 6: déf. asy. CH₃ et CH₂, 7: déf. sy. CH₃, 8: al. P=O, 9: al. asy. P-O-C et déf. P-H, 10: al. POC-C, 11: al. sy. P-O-C, 12: al. P-C. L'interprétation est tirée des références [85,181-183]. al: allongement, sy: symétrique, asy: asymétrique, déf: déformation.

La formation du tributylphosphate $(C_4H_9O)_3P=O$ (TBP), a été constatée aussi ($\delta/H_3PO_4 \approx 0$ ppm) dans tous les mélanges de synthèse (figure 3). Le TBP se forme, probablement par oxydation du tributylphosphite sous l'action de l'oxygène de l'air suivant la réaction 51 [128].



Le tributylphosphate et le dibutylphosphite se forment aussi à la puissance d'irradiation de 630 W (160 °C), mais en faibles proportions ($\eta < 5$ %). Les températures élevées (160 °C) favorisent la formation du dibutylbutylphosphonate par la réaction d'isomérisation d'Arbuzov. Cette dernière n'a pas lieu dans les conditions d'irradiations modérées (135-450 W), et ce probablement en raison des faibles températures (< 100 °C), générées dans ce cas.

III.2.2. Réactions du tributylphosphite avec le dibromobutane

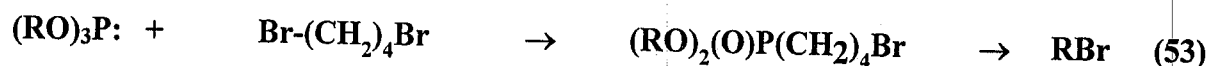
Les réactions de trialkylphosphites avec les dihalogénoalcane, dans les conditions de synthèse par chauffage classique, forment des tétraalkylalkylènediphosphonates $(RO)_2(O)P(CH_2)_nP(O)(OR)_2$ par la réaction de réarrangement de Michaélis-Arbuzov (réactions 47 et 48) [159,166,171]. Les obstacles majeurs à cette réaction sont: la paresse réactionnelle de l'halogénure, la nature faiblement nucléophile du phosphite et la concurrence des réactions secondaires qui limitent la formation du diphosphonate [158-170]. Parmi les réactions secondaires, la plus importante, est la réaction d'isomérisation d'Arbuzov qui met en jeu l'action du sous produit des réactions 47 et 48 (halogénure d'alkyle) avec le trialkylphosphite suivant la réaction 46 [147,166,170]. La cyclisation de l'halogénoalkylphosphonate, produit intermédiaire de la réaction 47, constitue aussi une réaction secondaire probable qui forme un produit cyclique, tel que l'oxaphosphorane $(RO)(O)P((CH_2)_4O)$, cité dans l'exemple de la réaction 52 [154].



Dans les conditions classiques de chauffage, les réactions 47 et 48 de Michaélis-Arbuzov sont généralement réalisées, en une durée de quelques heures (2-9 h) à des températures assez élevées (160-200 °C) pour favoriser l'action du dihalogénoalcane sur le phosphite (rapport molaire phosphite/dihalogénoalcane ≥ 2) et pour évacuer, au cours de la réaction, le sous produit (halogénure d'alkyle) du mélange réactionnel [147,175,176].

Dans cette étude, la réaction du tributylphosphite avec le dibromobutane a été réalisée sous irradiations micro-ondes en observant les effets engendrés sur la nature des produits formés (figure 5).

Les essais d'irradiations sont effectués à 630 w et par tranches de 2 min pendant des durées allant jusqu'à 20 min de manière à atteindre des températures de fin d'irradiation proches de celles appliquées dans les synthèses classiques (≈ 160 °C). Dans ces conditions, le réactif (tributylphosphite) réagit totalement; la raie qui le caractérise en spectrométrie RMN du ^{31}P ($\delta = 139$ ppm) n'est pas observée enfin d'irradiation. La raie ($\delta/\text{H}_3\text{PO}_4 = 31.4$ ppm) du produit intermédiaire (4-bromobutylphosphonate de dibutyle), formé par la réaction 53, persiste même après 20 min d'irradiation et la conversion totale du phosphite. Cela implique que ce produit intermédiaire ne peut continuer à réagir que par la réaction secondaire 52 qui forme un oxaphosphorane (1-butoxy-1-oxo-2-oxaphosphorane dont la raie est observée à $\delta/\text{H}_3\text{PO}_4 = 25$ ppm (figure 5).



R = n-C₄H₉-

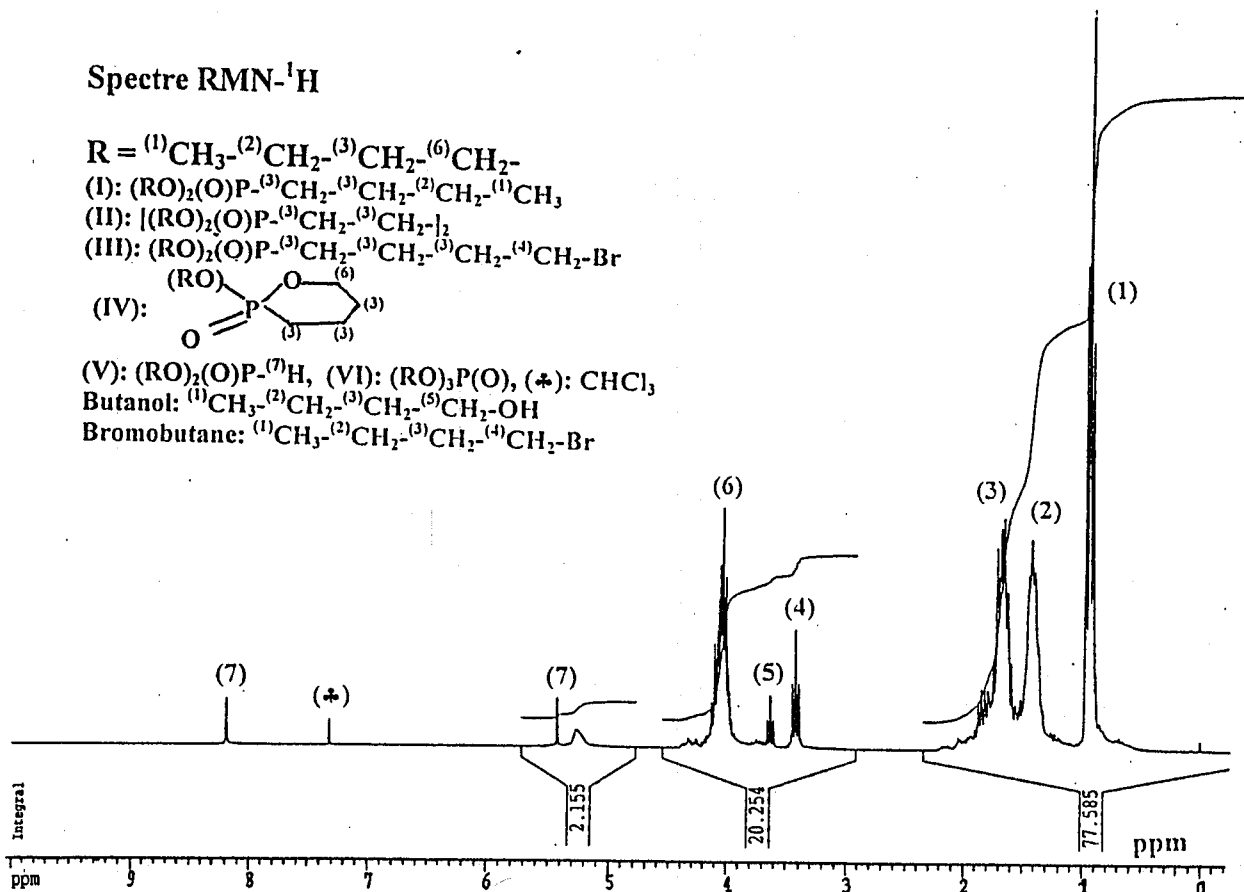
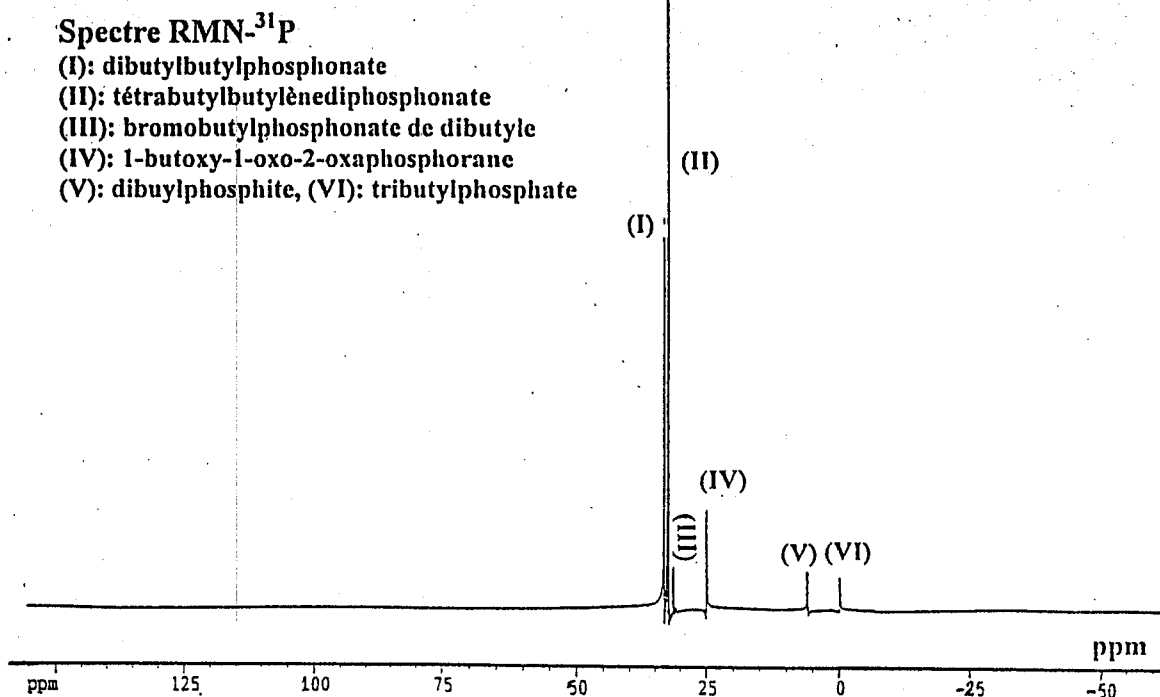


Figure 5. Spectres RMN des produits d'irradiation du tributylphosphite en présence du dibromobutane. Les chiffres romains et arabes entre parenthèse désignent, respectivement les produits organophosphorés dans le mélange réactionnel irradié et les groupements de protons de chaque molécule du mélange réactionnel.

La formation du tétrabutylbutylènediphosphonate est confirmée par les diverses analyses de spectroscopie (figure 5 et A.9), notamment celles de:

- la RMN du ^{31}P qui révèle une raie au $\delta/\text{H}_3\text{PO}_4 = 32.66$ ppm,
- la RMN du ^1H où on distingue un multiplet au $\delta\text{CH}_2\text{OP/TMS} = 4$ ppm,
- la RMN du ^{13}C qui révèle plusieurs raies caractéristiques, comme: le doublet du CH_2P à 23.7 et 26.1 ppm avec $^1\text{J}_{\text{c-p}} = 148.3$ Hz, le multiplet du $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ entre 23.5 et 26.2 ppm avec $^2\text{J}_{\text{c-p}} = 16.9$ Hz, le doublet $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}$ à 32.5 ppm et le doublet CH_2OP à 65.2 ppm.
- l'infrarouge par le biais des vibrations d'allongements $\text{P}=\text{O}$ à 1246 cm^{-1} et $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ à 1030 cm^{-1} , ...etc [176,179].

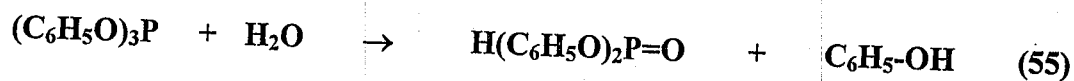
Le rendement de synthèse en TBBDP, sous irradiations micro-ondes, est affaibli (33 %) aussi par les diverses réactions secondaires. Il est proche de celui obtenu (38 %) dans les conditions classiques de chauffage ($T = 180\text{-}205\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 9\text{ h}$) et de celui obtenu (40 %) par T. H Siddall en 13 h de réaction [147]. Les produits secondaires sont en quantités importantes (67 %); on cite principalement le dibutylbutylphosphonate ($\delta/\text{H}_3\text{PO}_4 = 33.35$ ppm) qui est formé par la réaction d'isomérisation d'Arbuzov (réaction 49). Du tributylphosphate et du dibutylphosphite sont aussi formés par les réactions secondaires du tributylphosphite, respectivement avec l'oxygène et l'eau de l'air ambiant (réactions 50 et 51).

III.2.3. Réactions du triphénylphosphite avec le bromobenzène et le dibromobutane

La réaction de Michaélis-Arbuzov, dans le cas du chauffage classique des triarylphosphites en présence des dérivés halogénés (halogénures d'alkyle ou d'aryle), s'arrête au stade de la formation du sel phosphonium; stable à l'attaque de l'anion halogénure. Dans le cas d'halogénure d'aryle, même l'étape de formation du sel phosphonium, nécessite l'activation par catalyse et/ou par photolyse [154,158,160,162].

Dans cette étude, les essais effectués, consistent à irradier les mélanges du triphénylphosphite en présence du bromobenzène par les micro-ondes à 630 W pendant des durées allant jusqu'à 14 min.

La formation du diphénylphénylphosphonate n'a pas eu lieu. Le triphénylphosphite ($\delta/\text{H}_3\text{PO}_4 = 127.7$ ppm) a plutôt réagi partiellement avec l'eau, présente dans l'air ambiant, pour former du diphénylphosphite ($\delta/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0-0.05$ ppm) suivant la réaction 55 (figure 6).



La formation du diphénylphosphite par la réaction 55, est confirmée par les spectres RMN du ^{31}P ($\delta/\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 0-0.05$ ppm) et de la RMN du ^1H (doublet à $\delta_{\text{PH/TMS}} = 5.8$ et 8.8 ppm, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 731$ Hz) et par ceux d'infrarouge à 2456 cm^{-1} (allongement P-H), à 3340 cm^{-1} (allongement O-H du phénol) et à 688 cm^{-1} (déformation hors plan C-O-H du phénol) (figure 6).

Comme avec le bromobenzène, le triphénylphosphite ne réagit pas aussi avec le dibromobutane sous irradiations micro-ondes même à 630 W pendant 10 min ($T = 171^\circ\text{C}$) et c'est toujours le diphénylphosphite qui se forme par la réaction 55; les spectres RMN et d'infrarouge des produits obtenus sont identiques à ceux de la figure 6 (figure A.10).

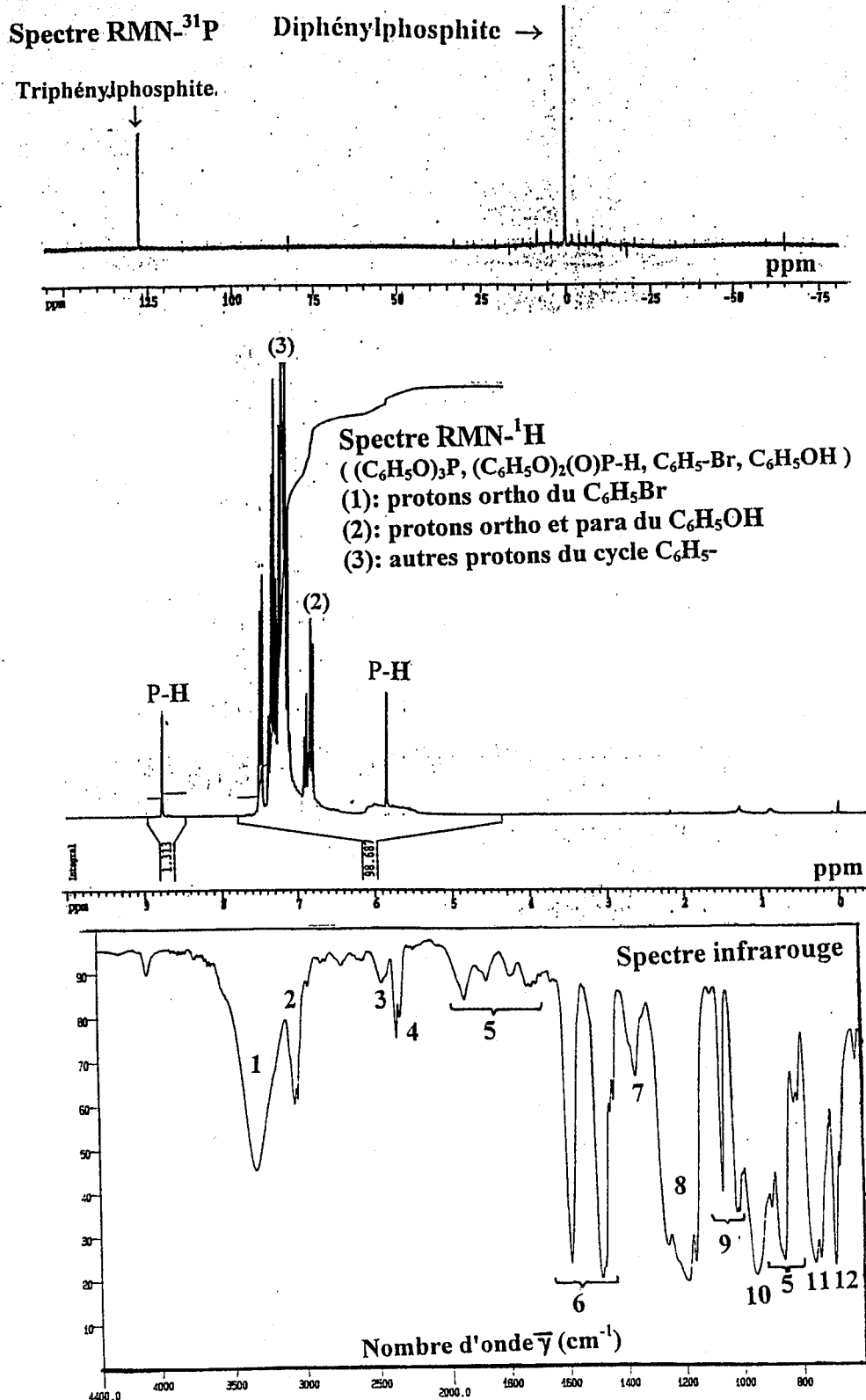


Figure 6. Spectres RMN et infrarouge des produits d'irradiation sous M.O. du triphénylphosphite en présence du bromobenzène. Les chiffres entre parenthèses, désignent les groupements de protons de chaque molécule. Les bandes de vibrations, en spectrophotométrie IR sont:

1: al. O-H (phénol), 2: al. C-H des aromatiques (triphénylphosphite, bromobenzène, diphénylphosphite, phénol), 3: al. P-H, 4: al. C=O du CO₂, 5: déf. C-H hors plan des aromatiques, 6: al. C-C et C=C des aromatiques, 7: al. C-O et déf. CO-H du phénol 8: al. p=O et al. C-O et déf. CO-H du phénol, 9: déf. C-H aromatique dans le plan, 10: al. asy. P-O-C et déf. P-H, 11: al. sy. P-O-C et déf. hors plan C-H, 12: déf. hors plan CO-H [85,181-183].

Conclusion

L'irradiation par les micro-ondes du mélange de tributylphosphite avec le bromobutane, engendre l'isomérisation du tributylphosphite en dibutylbutylphosphonate par la réaction de réarrangement d'Arbuzov, et ce avec des rendements supérieurs à 80 % en quelques minutes d'irradiation, alors qu'il sont obtenus en 3 h dans les conditions classiques de chauffage. Cependant, il est indispensable d'appliquer des puissances et des durées d'irradiation importantes (630 W) pour atteindre des températures de chauffage adéquates (≥ 160 °C), proches de celles appliquées dans les synthèses par chauffage classique. Les faibles puissances (135-450 W) génèrent des températures inférieures à 100 °C. Dans ce dernier cas, la réaction d'isomérisation n'a pas lieu et c'est l'eau et l'oxygène de l'air qui agissent sur le tributylphosphite pour former, respectivement le dibutylphosphite et le tributylphosphate.

Les réactions du tributylphosphite avec le dibromobutane sous irradiations micro-ondes, engendrent la formation du tétrabutylbutylène diphosphonate avec un rendement de 33 % en quelques minutes. Ce rendement est obtenu en 9 h par chauffage classique à 200 °C mais il reste, cependant faible en raison de la présence de nombreuses réactions secondaires compétitives à la réaction principale.

La formation du dibutylphosphite et du tributylphosphate peut être évitée par isolation du milieu réactionnel des molécules d'eau et d'oxygène de l'air ambiant. La réaction secondaire d'isomérisation qui forme le phosphonate (DBBP), lors de la synthèse du diphosphonate (TBBDP), peut être évitée aussi par évacuation progressive du bromobutane qui se forme par la réaction de Michaélis-Arbuzov. L'utilisation d'un four micro-onde, conçu particulièrement pour la synthèse, est nécessaire afin de réaliser des montages adéquats permettant de parer à la formation des produits secondaires.

Les réactions de Michaélis-Arbuzov du triphénylphosphite avec le bromobutane ou le dibromobutane n'ont pas eu lieu sous irradiations micro-ondes. Ce sont plutôt les molécules d'eau présente dans l'air qui ont réagi avec le triphénylphosphite pour former du diphénylphosphite. L'utilisation des catalyseurs (exemple: chlorure de nickel) semble être nécessaire même sous irradiations micro-ondes.

III.3. LES OCTYLAMINES

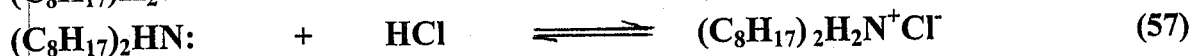
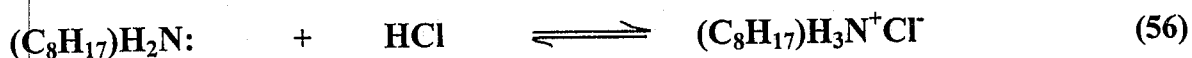
Séparation et caractérisation des octylamines

Les amines primaire, secondaire et tertiaire se retrouvent souvent ensemble, formées par diverses réactions chimiques de synthèse ou de dégradation. Leur séparation est souvent nécessaire pour les diverses applications auxquelles elles sont destinées, comme l'extraction liquide-liquide des métaux [198-202].

Les méthodes existantes pour la séparation des mono-, di- et trialkylamines, sont diverses et appliquées suivant les propriétés physico-chimiques des amines à séparer. Elles nécessitent plusieurs étapes et opérations de séparation, comme: la distillation, l'entraînement à la vapeur, la cristallisation, la filtration, l'adsorption sur solides. Ces procédures sont parfois laborieuses, notamment quand elles nécessitent, en plus des opérations précitées, des transformations chimiques préalables de ces amines [205,210,232-235].

Dans cette étude, on propose une procédure simple d'extraction liquide-liquide, à appliquer pour la séparation des amines, dotées de longues chaînes hydrocarbonées en s'intéressant particulièrement au mélange constitué de mono-octylamine (MOA), dioctylamine (DOA) et trioctylamine (TOA) [204]. Ce travail fait suite à plusieurs études [215-218], effectuées au sein de notre Laboratoire (Laboratoire de Synthèse Organique) et qui concernent la synthèse d'octylamines par octylation de l'ammoniac en utilisant l'octanol en phase gazeuse sur divers catalyseurs.

La méthode proposée pour séparer les amines du mélange MOA, DOA, TOA consiste, d'abord à convertir ces substances en sels chlorures d'ammonium correspondant suivant les réactions 56-58 [126, 203].



Les essais préliminaires ont montré que le chlorure d'octylammonium (sel de la MOA) a plus d'affinité pour la phase aqueuse et que les chlorures du dioctylammonium (sel de la DOA) et du trioctylammonium (sel de la TOA) restent dans la phase organique. Ils ont révélé aussi la tendance du sel de la TOA de se séparer du sel de la DOA en se transférant sélectivement dans un solvant apolaire comme l'hexane. Ces résultats suggèrent une procédure simple pour séparer les amines du mélange MOA, DOA et TOA par extraction de la MOA à l'aide d'une solution aqueuse d'acide HCl, dans une première étape, et de séparer dans une seconde étape, le sel de la TOA par l'hexane. Les résultats de cette étude sont discutés dans les paragraphes suivants.

III.3.1. Séparation de la MOA

Les expériences de séparation de la MOA du mélange MOA, DOA, TOA ont été réalisées dans différentes conditions opératoires suivant un plan d'expérience factoriel 2^k ($k = 4$) [238]. Les rendements de séparation de la MOA, en une seule opération d'extraction ($n = 1$), sont mentionnés dans le tableau 15.

Tableau 15 . Rendements η (%) de séparation de la MOA ($n = 1$)

t (min)	2				10			
R	1		2		1		2	
r'	2	5	2	5	2	5	2	5
η (%)	70	79	5	36	72	89	5	36

t: temps d'agitation, r: rapport molaire HCl/amines,
r': rapport volumique HCl/ amines.

Ces résultats montrent que le rendement de séparation de la MOA n'augmente que légèrement ($\Delta\eta < 10 \%$) avec le temps d'agitation; la neutralisation de la MOA et le transfert du sel formé vers la phase aqueuse semblent être rapide. L'augmentation de η ($\Delta\eta = 9-31 \%$) est plus importante avec le rapport volumique r'; cela peut s'expliquer à partir de l'expression du rendement:

$$\eta = D/(D + V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}) = D/(D + 1/r')$$

où D: est le coefficient de distribution du sel de la MOA entre les phases aqueuse et organique (D est constant), $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$: c'est le rapport du volume de la phase organique (amines) sur celui de la phase aqueuse (HCl).

Le paramètre, le plus influant, est bien le rapport molaire r dont l'accroissement influe négativement sur η ($\Delta\eta = 43-67\%$). Cela est dû probablement à la diminution de la solubilité du sel $(C_8H_{17})H_3N^+Cl^-$ dans la phase aqueuse suite à l'augmentation de la concentration des ions Cl^- dans cette phase.

D'autres essais ont été effectués aussi en répétant trois fois l'opération d'extraction ($n = 3$) avec des solutions fraîches d'HCl. Les rendements de séparation de la MOA sont consignés dans le tableau 16.

Tableau 16. Rendements η (%) de séparation de la MOA ($n = 3$)

t (min)	2				10			
	1		2		1		2	
R								
r'	2	5	2	5	2	5	2	5
η (%)	78	85	21	57	85	97	21	61

t: temps d'agitation, r: rapport molaire HCl/amines,
r': rapport volumique HCl/ amines.

Ces résultats montrent qu'en répétant la même opération d'extraction trois fois, les rendements η augmentent en général ($\Delta\eta = 6-25\%$) et que les effets des autres paramètres, pour $n = 3$, ont la même tendance et engendrent des variations du même ordre sur η .

L'expression du rendement de séparation de la MOA en fonction des conditions opératoires, exprimées par les variables codées, est la suivante:

$$\eta_M(\%) = 56.1 + 7.1.X_1 + 2.2.X_2 - 25.8.X_3 + 11.4.X_4 + 0.7.X_1X_2 + 2.7.X_1X_3 + 0.4.X_1X_4 - 1.7X_2X_3 + 1.1.X_2X_4 + 5.8X_3X_4 - 0.2.X_1X_2X_3 + 0.06X_1X_2X_4 - 0.6.X_2X_3X_4 + 1.3.X_1X_3X_4 + 0.4.X_1X_2X_3X_4$$

$$\text{où: } X_1 = n - 2, X_2 = \frac{t-6}{4}, X_3 = \frac{r-1.5}{0.5} \text{ et } X_4 = \frac{r'-3.5}{1.5}$$

L'expression $\eta_M(X_1, X_2, X_3, X_4)$ montrent que l'effet du paramètre r est le plus important, puis viennent dans l'ordre décroissant, ceux des paramètres r' , n et t . Elle confirme aussi que l'accroissement de r (excès de HCl), et ce contrairement aux autres paramètres, engendre la diminution du rendement de séparation de la MOA.

Le rendement maximal de séparation de la MOA est de 97 %; il est obtenu pour $t = 10$ min, $r = 1$, $r' = 5$ et $n = 3$. Dans ces conditions, les analyses de la MOA par pH-métrie et par chromatographie en phase gazeuse (figures A.11-A.13), n'ont pas révélé la présence de la DOA et de la TOA avec la MOA dont la quasi-totalité a été récupérée. Les pertes en MOA sont inhérentes aux étapes de traitement du sel de la MOA par la solution de soude et de lavage à l'eau.

III.3.2. Séparation de la TOA de la DOA

Plusieurs essais de séparation de la TOA de la DOA ont été réalisés aussi par extraction liquide-liquide à l'aide de l'hexane à partir des mélanges des sels chlorure d'ammonium de la TOA et de la DOA. Les expériences ont été effectuées aussi en suivant un plan d'expérience factoriel 2^k ($k = 3$). Les rendements de séparation de la TOA sont donnés dans le tableau 17.

Tableau 17. Rendements η (%) de séparation de la TOA

N	1				3			
	2		10		2		10	
t (min)								
r''	2	5	2	5	2	5	2	5
η (%)	5	81	7	84	71	90	85	97

t: temps d'agitation, r'': rapport volumique hexane /amines,
n: le nombre d'opérations d'extraction.

Le temps d'agitation des mélanges des sels de la TOA et de la DOA avec l'hexane n'influe pas considérablement sur les rendements de séparation de la TOA ($\Delta\eta = 2-7$ %); le transfert du sel de la TOA vers l'hexane semble être rapide. Les effets des paramètres n et r'' sur η sont, par contre, très importants; ($\Delta\eta = 9-78$ %). D'après les valeurs des coefficients des variables X_1 , X_2 et X_3 dans l'expression η_T , l'effet du paramètre r'' est le plus important.

$$\eta_T(\%) = 65 + 20.8.X_1 + 3.3.X_2 + 23.X_3 + 2.X_1X_2 - 15.3X_1X_3 - 0.8X_2X_3 - 1.X_1X_2X_3$$

où: $X_1 = n - 2$, $X_2 = \frac{t-6}{4}$ et $X_3 = \frac{r''-3.5}{1.5}$

Le rendement maximal de séparation de la TOA (97 %), est obtenu pour les valeurs maximales des paramètres opératoires étudiés: $n = 3$, $r'' = 5$ et $t = 10$ min. Dans ces conditions, la proportion de la DOA récupérée est de 98 % et les analyses effectuées, ont montré que la TOA est totalement séparée de la DOA.

Le schéma global de la procédure de séparation des amines du mélange MOA, DOA et TOA est représenté dans la figure 1 (voir partie expérimentale). En suivant ce schéma et en fixant les paramètres étudiés aux valeurs: $t = 10$ min, $r = 1$, $r' = 5$ et $n = 3$, dans le cas de la MOA et aux valeurs $t = 10$ min, $r'' = 5$ et $n = 3$ dans le cas de la TOA, les amines du mélange MOA, DOA et TOA sont totalement séparées (moins de 2 % d'impuretés) en récupérant plus de 95 % de leurs quantités existantes initialement dans le mélange (figures A.11-A.13).

Quelques caractéristiques de ces octylamines, déterminées par différentes techniques d'analyse, sont discutées dans le paragraphe suivant.

III.3.3. Caractérisation des octylamines

Des échantillons, de monoctylamine (MOA), de dioctylamine (DOA) et de trioctylamine (TOA), sont analysés par diverses techniques d'analyse, notamment: la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ^1H et du ^{13}C , la spectrophotométrie infrarouge, la pH-métrie, la chromatographie en phase gazeuse...etc. La pH-métrie, qui est une méthode d'analyse très disponible, a été étudiée en l'appliquant aux dosages des octylamines.

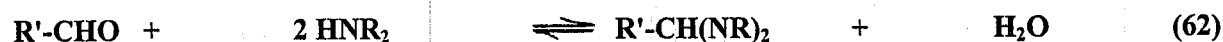
a) pH-métrie

Les dosages pH-métriques des octylamines pures sont effectués par un simple titrage acido-basique. Les courbes de titrage obtenues (pH en fonction du volume d'acide versé), présentent un seul virage ($\text{pH}_{\text{neutralisation}} = 4.4-4.7$) pour toutes les octylamines analysées.

Le rapprochement des valeurs de ces pH, explique la présence d'un seul virage (pH = 4.8) dans le cas de leur mélange. Ainsi, le titrage simple du mélange de ces amines ne permet que la détermination du nombre de moles totales d'amines mais pas le nombre de moles de chaque amine dans le mélange.

Des résultats similaires ont été obtenus en effectuant ces analyses dans différents solvants polaires (alcools: éthanol, éthylène glycol, isopropanol) et en utilisant les acides chlorhydrique et perchlorique. Les allures des courbes obtenues sont identiques mais les virages sont plus nets, et donc la précision du dosage est meilleure, dans le cas de l'éthanol et de l'éthylène glycol. Cependant, l'utilisation de l'éthanol est avantageuse en raison de son faible coût, sa disponibilité et sa nature peu toxique. L'acide perchlorique, qui est très fort et non volatil, est plus adéquat que l'acide chlorhydrique; son utilisation offre l'avantage de la stabilisation rapide des valeurs du pH au cours des titrages.

Les dosages de chaque amine dans les mélanges de mono-, di- et trialkylamines, sont effectués par la méthode de Wagner et al. [205-208]. Cette procédure de dosage, consiste à titrer trois échantillons d'un même mélange d'amines; l'un est dosé directement, comme les amines pures. Quant aux deuxième et troisième échantillons, ils sont titrés après traitement préalable, respectivement avec l'aldéhyde salicylique (hydroxy-2-benzaldéhyde, $C_6H_4(OH)CH(O)$) et l'anhydride acétique (réactions 59-62) [126,158,203,210].



L'acylation des amines primaire et secondaire par action de l'anhydride acétique, produit des amides et des acétates d'alkylammonium. Les amides formés, sont des bases plus faibles que les amines tertiaires qui peuvent être dosées, alors sélectivement en présence des amines primaire et secondaire transformées (réactions 59-60) [209].

Les réactions des aldéhydes avec les amines primaire et secondaire forment, respectivement une aldimine (réaction 61) et une diamine (réaction 62); l'ensemble des amines tertiaire et secondaire peuvent être aussi sélectivement dosées en présence d'une amine primaire transformée en aldimine.

Les tests effectués sur l'acylation de la MOA et de la DOA et sur la réaction de la MOA avec l'aldéhyde salicylique (voir partie expérimentale), montrent que ces réactions sont complètes en une durée de 30 min pour un rapport molaire anhydride acétique/ (MOA + DOA) = 3 et un rapport molaire aldéhyde/ MOA = 5 [244].

Le titrage par l'acide perchlorique de trois échantillons d'un même mélange de MOA, DOA et TOA, selon la méthode et les conditions opératoires mentionnées précédemment (voir aussi partie expérimentale), permet d'obtenir des courbes de titrages comme celles mentionnées dans la figure 7. Ces courbes, qui présentent un seul virage au voisinage du pH \approx 5, permettent de calculer les nombres de moles d'octylamines dans les échantillons de mélanges analysés (tableau 18).

Cette méthode permet le dosage des quantités de l'ordre de 10^{-4} mole de chaque octylamine. L'écart entre les quantités, déterminées par pesée et celles calculées à partir des courbes de titrages et des équations précitées, est inférieur à 3 %.

b) Propriétés spectrales

L'analyse des mono-, di- et trioctylamines par spectrométrie RMN, montre que les raies les plus caractéristiques sont celles qui correspondent à la résonance des noyaux des protons et des carbones $\underline{\text{CH}_2\text{-N}}$, observées sous forme: d'un triplet à $\delta = 2.4\text{-}2.7$ ppm en RMN du ^1H et d'un singulet à $\delta = 42\text{-}54$ ppm, en RMN du ^{13}C (figure A.11, tableau 19).

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes de vibrations les plus caractéristiques sont celles des allongements et de déformations des liaisons N-H dans le cas de la MOA et de la DOA et des allongements C-N pour l'ensemble des amines analysées (figure A.12, tableau 19).

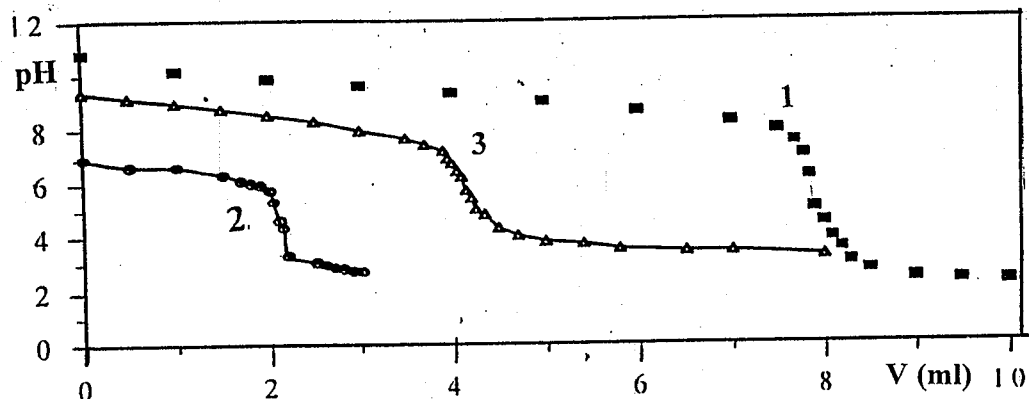


Figure 7. Courbes de titrage d'échantillons de mélanges d'octylamines par l'acide perchlorique 0.1 N. Les courbes 1, 2 et 3 correspondent aux échantillons analysés, respectivement: sans aucun traitement, après traitement à l'anhydride acétique et après traitement à l'aldéhyde salicylique.

Tableau 18. Expressions des quantités d'alkylamines, dosées par la méthode volumétrique de Wagner et al. [205-208].

Expressions du nombre de moles totale d'octylamines dans les échantillons de mélanges analysés.	Expressions du nombre de moles de MOA, DOA et TOA dans les échantillons de mélanges d'octylamines.
$n_1 = N \cdot V_1 = n_m + n_d + n_T$	$n_T = n_2 = N \cdot V_2$
$n_2 = N \cdot V_2 = n_T$	$n_d = n_3 - n_T = N (V_3 - V_2)$
$n_3 = N \cdot V_3 = n_d + n_T$	$n_m = n_1 - n_3 = N (V_1 - V_3)$

n_1 , n_2 et n_3 désignent les nombres de moles d'octylamines dans les échantillons dosés, respectivement sans traitement et ceux traités à l'anhydride et à l'aldéhyde, V_1 , V_2 et V_3 sont les volumes d'acide perchlorique correspondant versés aux points de neutralisation. n_m , n_d et n_T sont, respectivement les nombres de moles de la MOA, de la DOA et de la TOA du mélange, N: la normalité de l'acide de titrage.

Les plus importantes caractéristiques spectrales ainsi que d'autres propriétés (temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse, pH de neutralisation) sont mentionnées dans le tableau 19.

Tableau 19. Quelques caractéristiques des octylamines.

Produits	$\delta_{\text{RMN-}^1\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{RMN-}^{13}\text{C}}$ (ppm)	nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)			Tr (min)	pH
			al. N-H	déf. N-H	al. C-N		
MOA	2.7	42.2	3364	1597	1072	4.4	4.4
			3290	824			
DOA	2.6	50.4	3425	1468	1130	10.9	4.7
				720			
TOA	2.4	54.5	-	-	1096	13.4	4.5

δ : déplacement chimique relatif aux protons et aux carbones du groupement CH₂N, Tr: temps de rétention en CPG, pH: valeurs du pH aux points de neutralisations, al.: allongement, déf.: déformation.

Conclusion

- La séparation des octylamines par extraction liquide-liquide est une procédure simple qui nécessite des réactifs (soude, solvant apolaire) et des moyens (ampoules à décantier) disponibles. Comme opérations unitaires, elle ne nécessite que l'extraction liquide-liquide et l'évaporation de l'eau miscible aux octylamines.

- La séparation des octylamines est favorisée par l'augmentation du volume des phases (HCl, hexane) utilisées pour l'extraction, le nombre d'opérations d'extraction et le temps de contact entre les phases. En suivant le schéma de la procédure de séparation (figure 1) et en fixant les paramètres étudiés aux valeurs: $t = 10$ min, $r = 1$, $r' = 5$ et $n = 3$, dans le cas de la MOA et aux valeurs $t = 10$ min, $r'' = 5$ et $n = 3$ dans le cas de la TOA, les amines du mélange MOA, DOA et TOA sont totalement séparées en récupérant plus de 95 % de leurs quantités existantes initialement dans le mélange.

III.4. LES ACIDES HYDROXYALKYLENEDIPHOSPHONIQUES

Application à l'extraction liquide-liquide du fer (III)

Les acides (1-hydroxy-1-phosphonohexadécyl)phosphonique (HPHPA) et (1-hydroxy-1-phosphonododécyl)phosphonique (HPDPA) ont été testés dans l'extraction du fer (III) (FeCl_3) à partir d'une phase aqueuse neutre. Le pouvoir d'extraction de ces acides et quelques caractéristiques de leur complexes avec le fer (III) ont été étudiés dans certaines conditions opératoires, mentionnées dans la partie expérimentale.

III.4.1. Etude du pouvoir d'extraction

Le pouvoir d'extraction peut être évalué, de manière générale, à partir des valeurs du rendement d'extraction (η) ou du coefficient de distribution (D), définis comme suit [30,245]:

$$D = M.v/m. V$$

$$\eta (\%) = 100. M/(M + m) = 100. D/(D + v/V)$$

où M et m désignent les masses du sel métallique à l'équilibre (après extraction), respectivement dans les phases organique et aqueuse, V et v sont les volumes des phases organique et aqueuse.

Les valeurs de η et de D sont calculées à partir des résultats expérimentaux du dosage des ions Fe (III) par spectrophotométrie d'absorption atomique dans la phase aqueuse avant et après l'extraction. Ainsi la masse du sel métallique (M) transférée dans la phase organique est déterminée à partir de la différence des masses de ce sel ($M = m_0 - m$) dans la phase aqueuse avant (m_0) et après extraction (m) (tableau 20 et figure 8).

Tableau 20. Coefficient de distribution et le nombre de moles du sel Fe (III) transféré dans la phase organique.

Extractants	HPDPA				HPHPA (C ₁₅ H ₃₁)(HO)C(P(O)(OH) ₂) ₂			
	(C ₁₁ H ₂₃)(HO)C(P(O)(OH) ₂) ₂							
10 ² . C ₀ (moles/ l)	6	12	18	24	6	12	18	24
Q (moles/mole)	1	2	3	4	1	2	3	4
10 ⁵ . x (moles)	7.4	16.1	21.4	24.6	10.5	19.5	24.6	26.5
D	1.3	4.6	10	18.2	2.2	7.4	18.2	30.6

HPHPA: acide (1-hydroxy-1-phosphonohexadécyl)phosphonique, HPDPA: acide (1-hydroxy-1-phosphonododécyl)phosphonique, C₀: concentration initiale des agents extractants dans la phase organique, Q: rapport molaire agent extractant/sel métallique, x: nombre de moles de sel métallique transféré dans la phase organique, D: coefficient de distribution. v/V = 20/5 = 4, T = 20°C, [Fe³⁺] = 0.015 mole/l.

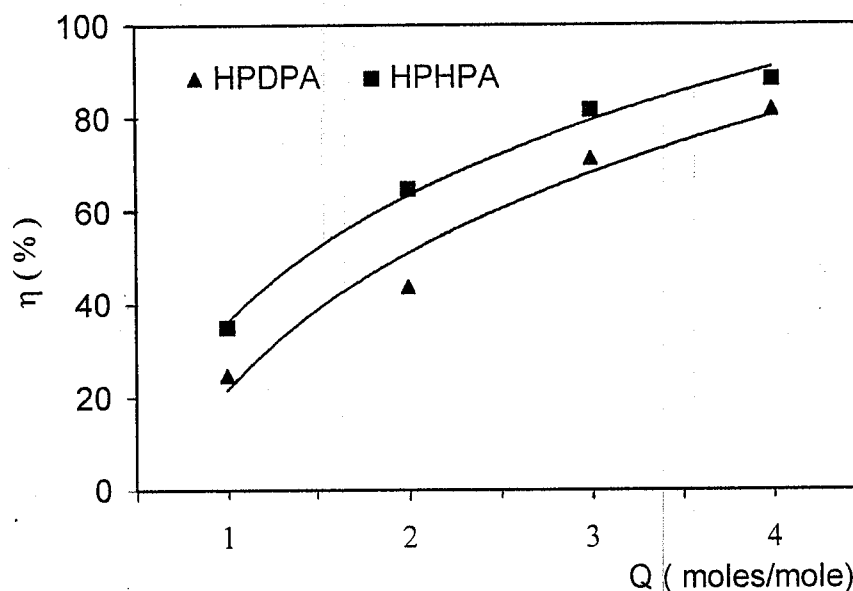


Figure 8. Variations du Rendement d'extraction du Fe (III) en fonction du rapport molaire extractant/ sel métallique (Q).

v/V = 4, T = 20°C, [Fe³⁺] = 0.015 mole/l

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'extraction augmentent avec le rapport molaire Q ou avec la concentration des agents extractants, et ce dans le cas des deux acides diphosphoniques. Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en agent extractant, on favorise la formation des complexes HPHPA-Fe et HPDPA-Fe par déplacement, vers la droite, de l'équilibre chimique de la réaction 63.



où: a est le nombre de ligands qui se fixent à chaque ion métallique Fe^{b+} , $\text{LH}_4 = (\text{R})(\text{HO})\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$, $\text{L} = (\text{R})(\text{HO})\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)_2)_2$ et b: la charge de l'ion métallique. Le rapport b/a, représente le nombre de protons échangés par chaque molécule d'acide diphosphonique.

Les rendements d'extraction sont plus importants dans le cas du HPHPA qui est doté d'une chaîne hydrocarbonée (C_{16}), plus longue que celle du HPDPA (C_{12}). Cette différence peut générer, grâce à l'effet donneur d'électrons, un caractère acide légèrement plus important dans le cas du HPHPA qui devient alors plus favorable à l'échange de protons par la réaction de complexation 63. La longueur de la chaîne hydrocarbonée engendre aussi un caractère plus hydrophobe pour le HPHPA; d'où une séparation des phases plus facile après l'extraction et une plus faible perte, par dissolution, dans la phase aqueuse [186].

Les rendements d'extraction augmentent graduellement avec Q et ne dépassent pas 89 % même en utilisant un excès important ($Q = 4$) en agent extractant. Les protons des molécules d'acides diphosphoniques, ne semblent s'impliquer que partiellement dans l'échange cationique (réaction 63), comme c'est révélé par l'étude présentée dans le paragraphe suivant.

III.4.2. Etude de la structure des complexes acide diphosphonique-Fe

La structure des complexes acide diphosphonique-Fe peut être élucidée en déterminant les coefficients stœchiométriques **a**, **b** de la réaction 63. Les valeurs de **a** et **b**, sont déterminées à partir du coefficient de distribution, qui comme le rendement d'extraction, varie en fonction de la concentration des agents extractants (tableau 20). Le coefficient de distribution **D**, est lié aussi à la constante d'équilibre **K** de la réaction 63 par la relation [30,245]:

$$D = K.C^a/[H^+]^b$$

où **C**: est la concentration de l'agent extractant dans la phase organique après extraction. Il est lié, à la concentration initiale de l'agent extractant (**C₀**) et au nombre de moles (**x**) de Fe (III) complexé, par la relation:

$$C = C_0 - (a.x/V) = C_0 . (1 - (a.x/V.C_0))$$

Le rapport $x/V.C_0$ est quasiment constant; il est approximativement de 0.24 et de 0.3 pour le HPHPA et le HPDPA. Les valeurs du pH (2.2 ± 0.3) ne varient que légèrement avec la concentration des agents extractants **C₀**. Ainsi, le coefficient de distribution **D** peut s'écrire sous la forme:

$$D = K' . C_0^a$$

La pente de la droite Log **D** en fonction du Log **C₀** ($\text{Log} D = \text{Log} K' + a . \text{Log} C_0$) représente le nombre de ligand (**a**), qui est égal à 2 pour le HPHPA et le HPDPA (figure 9).

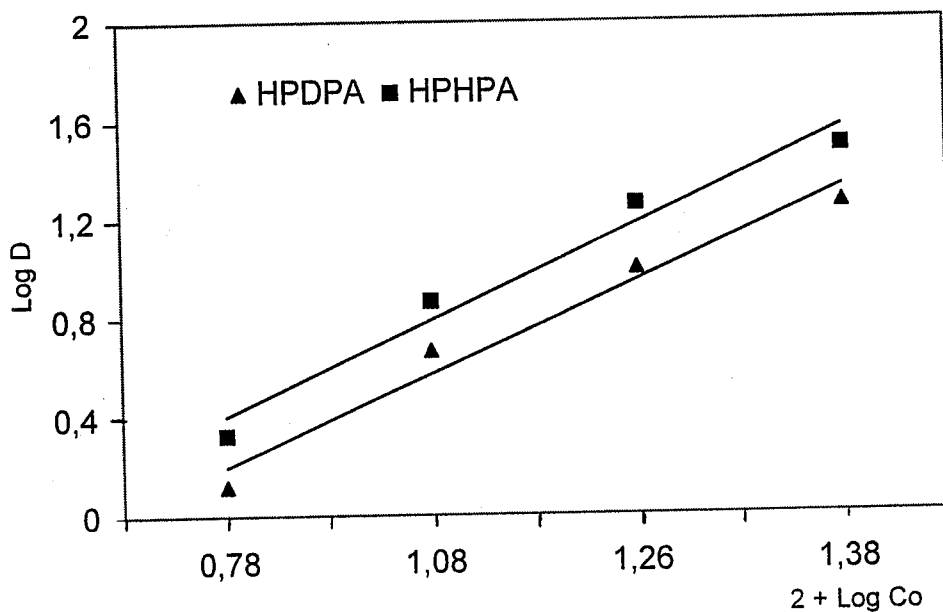
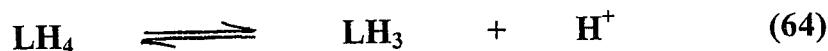


Figure 9. Logarithme du coefficient de distribution D en fonction du logarithme de la concentration initiale (C_0) des agents extractants
 $v/V = 4$, $T = 20^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.015 \text{ mole/l}$

Le nombre de moles d'acides diphosphoniques complexés par la réaction 63 est donné par le produit: $a.x = 2.x$. Il peut engendrer une concentration minimale en protons $[\text{H}^+] = b.x/v = 2.x/v = 2.(0,74.10^{-4})/0,02 = 10^{-2,1} \text{ mole/l}$, et ce quand chaque molécule d'acide échange au moins un seul proton. Il a été constaté que cette concentration est égale à celle de la phase aqueuse ($\approx 10^{-2,2} \text{ mole/l}$) et égale aussi à celle qui serait générée par la première dissociation des acides diphosphoniques ($pK_{a_{\text{HPHPA}}} = 3.2$, $pK_{a_{\text{HPDPA}}} = 3.6$) (réaction 64).



En effet, pour une concentration C_0 (0,06-0.24 mole/l) en acides diphosphoniques, la concentration en protons serait égale à: $[\text{H}^+] = C_0.(K_a/C_0)^{1/2} \approx 10^{-2,2} \text{ mole/l}$.

III.5. Bibliographie (citée dans la partie résultats et discussion)

- [30]. G. M. Ritcey et A. W. Ashbrook, *Solvent Extraction*, 1, Ed. Elsevier,, Amsterdam, Netherlands, 90, (1984).
- [67]. D. F. Peppard, J. R. Ferraro et G. W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 231, (1958).
- [69]. L. I. Katzin, G. W. Mason et D. F. Peppard, *Spectrochimica Acta*, 34 A, 57, (1978).
- [73]. J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1000, (1966).
- [74]. M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, *³¹P Nuclear Magnetic Resonance*, Ed. Interscience Publishers, New york, 260, (1967).
- [75]. A. Elias, Thèse de Magister, Centre de Développement des Matériaux, Alger, (1993).
- [76]. A. Elias, A. Azzouz et L. Rodehuser, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 85, 91, (1993).
- [78]. J. R. Ferraro, et D. F. Peppard, *J. Phys. Chem.*, 67, 2639, (1963).
- [79]. J. D. Owen et H. M. Brown, Brevet U.S., N° 4 251 470, (1981).
- [81]. D. F. Peppard et J. R. Ferraro, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 275, (1959).
- [85]. N. B. Colthup, L. H. Daly et S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Ed. Academic Press, New york, 298, (1964).
- [95]. W. W. Schulz et J. D. Navratil, *Sciences and Technology of Tributylphosphate*, Ed. Crc Press, 1, Florida, U.S.A. (1984).
- [98]. A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak., *Le Phosphate de Tri.n.butylphosphate et la Technologie Nucléaire*, Ed. O.P.U., Alger, 24, (1984).
- [102]. V. V. Rublev et Y. A. Bulatova, *Zh. Anal. Khim.*, 24 (7), 884, (1969).
- [110]. Brevet Japonais, 2 530 249, (C 07 F 9/ 09), (1983).
- [111]. Brevet de la République Fédérale d'Allemagne, 1 419 166, (C 07 F), (1963).
- [112]. G. M. Kosolapoff et L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Ed. Wiley Interscience, 6, 222, New york, (1973).
- [113]. A. Elias et A. Azzouz, *Inis Atomindex* 23 018470, 23 (7), (1992).
- [114]. A. Elias, A. Azzouz et L. Rodehuser, *J. Soc. Alger. Chim.*, 5 (2), 89, (1995).
- [126]. P. Arnaud, *Cours de Chimie Organique*, Ed. Gauthier-Villars, 229, paris, (1985).
- [128]. L. J. Nehmsmann III, L. G. Nunn Jr et L. M. Schenck, Brevet U.S. 1 390 090, (CL. C 07 F), (1965).
- [132]. S. Acharya et A. Nayak, *Hydrometallurgy*, 19, 309, (1988).
- [147]. T. H. Siddall III, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 883, (1963).
- [154]. F. Simeon, Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1998).
- [155]. R. Engel, *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*, Ed. Crc Press, 7, Florida, (1987).

- [156]. S. G. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21 (1), 32, (2000).
- [157]. G. Sturtz, *Colloques Nationaux du C.N.R.S.*, Ed. C.N.R.S., 137, Paris, (1966).
- [158]. N. L. Allinger, *Chimie Organique*, Ed. Mc Graw Hill, III, Auckland, U.S.A., 898, (1979).
- [159]. B. A. Arbuzov, *Colloques Nationaux du C.N.R.S.*, Ed. CNRS, 182, 3, Paris, (1970).
- [160]. J. I. G. Cadogan, *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*, Ed. Academic Press, 5, New York, (1979).
- [161]. D. Villemin, P. A. Jaffrès et F. Siméon, *Phosphorus Sulphur and Silicon*, 130, 59, (1997).
- [162]. R. Obrycky et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 33 (2), 632, (1968).
- [163]. G. Sturtz, C. Charrier et H. Normant, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 1707, (1966).
- [164]. T. H. Siddall III et C. A. Prohaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 3467, (1962).
- [165]. P. A. Jaffrès, *Thèse de Doctorat, Université de Caen*, (1992).
- [166]. A. H. Ford-Moore et J. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1465, (1947).
- [167]. T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro et T. Agawa, *Synthesis*, 56, (1981).
- [168]. A. Osuka, N. Ohmara, Y. Yoshida et H. Suzuki, *Synthesis*, 69, (1983).
- [169]. A. D. F. Toy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 186, (1948).
- [170]. M. P. Teulade, P. Savignac, E. E. Aboudjaoude et N. Collingnon, *J. of Organomet. Chem.*, 312, 283, (1986).
- [171]. L. Maier, *Colloques Internationaux du C.N.R.S.*, Ed. C.N.R.S., 182, 50, Paris, (1970).
- [175]. C. H. Roy, *Brevet U. S.*, N° 3 251 907, (CL. 260 969), (1966).
- [176]. T. H. Siddall III, et C. A. Prohaska, *Inorg. Chem.*, 4 (6), 783, (1965).
- [179]. T. B. Strzalko, J. Corset, F. Froment, M. J. Poulet, J. S. Penne et M. P. Simonnin, *Phosphorus and Sulfur*, 22, 217, (1985).
- [181]. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon et T. Clerc, *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, (1983).
- [182]. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Ed. John Wiley, 121, New York, (1990).
- [183]. F. Scheinmann, *Introduction to Spectroscopic methods for the Identification of Organic Compounds*, Ed. Pergamon Press, 1, (1970).
- [186]. M. Didi, A. Elias et D. Villemin, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20 (3), 407, (2002).
- [189]. R. Chiarizia, D. R. McAlister et A. W. Herlinger, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 19 (3), 415, (2001).
- [198]. A. Baiker et J. Jijenski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27 (4), 653, (1985).
- [199]. Société Nippon Shokubai Kagaku Gogyo Co., *Brevet Japonais*, N° 2 313 351, (1975).
- [200]. C. F. Coleman, *Nuclear Science and Engineering*, 17, 274, (1963).
- [201]. I. Balouka, *Analytical Chemistry*, 43 (10), 1213, (1971).
- [202]. T. Sato, H. Watanabe et H. Suzuki, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 4 (5), 987, (1986)

- [203]. G. Dévoré, Cours de Chimie- Chimie Organique, Ed. Vuibert, 143, Paris, (1979).
- [204]. A. Elias, M. A. Didi, D. Villemain et A. Hamidi, Hydrometallurgy, 63, 49, (2002).
- [205]. C. A. Streuli, P. R. Averell, Analytical Chemistry of Nitrogen and its Compounds, Ed. John Wiley, 253, USA, (1970).
- [206]. C. D. Wagner, R. H. Brown et E. D. Peters, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2609, (1947).
- [207]. C. D. Wagner, R. H. Brown et E. D. Peters, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2611, (1947).
- [208]. C. A. Streuli, Analytical Chemistry, 30 (5), 997, (1958).
- [209]. J. E. Ruch et F. E. Critchfield, Analytical Chemistry, 33(11), 1569, (1961).
- [210]. R. Grignard et J. Colonge, Précis de Chimie Organique, Ed. Masson, 662, Paris (1958).
- [215]. A. Azzouz, D. Nibou, B. Abbad et M. Achache, Journal of Molecular Catalysis, 68, 187, (1991).
- [216]. D. Nibou, A. Amedjkouh, A. Hamidi et S. Lebaili, 7th European Conference on Application of Surface and Interface Analysis, Göteborg, Suede, (1997).
- [217]. A. Azzouz, D. Nibou, B. Abbad et M. Achache, Actes du 1^{er} Colloque Franco-Maghrebin de Catalyse, 2, Hammamet, Tunisie, (1990).
- [218]. D. Nibou, F. Mechouek, S. Azzouz, H. Lemlikchi, G. Larbani et S. Lebaili, Actes du 4^{ème} Colloque Franco-Maghrebin de Catalyse, 1, 135, Lille-Villeneuve d'Asq, France, (1996).
- [232]. C. Landault et G. Guiochon, J. Chromatog., 13, 327, (1964).
- [233]. N. H. F. Hans, Brevet Allemand, N° 2 205 958, (1973), C. A. 136477z, 79 (23), (1973).
- [234]. E. H. Rodd et R. W. Everatt, Brevet Britannique, N° 270 930, (1926), C. A. 1594, 22 (5), (1928).
- [235]. G. Farbenind, Brevet Francais, N° 687 826, (1930), C. A., 711, 25 (1), (1931).
- [237]. S. W. Benson, Thermochemical kinetics-Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters, Ed. John Wiley, 271, New york, USA, (1976).
- [238]. R. Perrin et J. P. Scharff, Chimie industrielle, Ed. Masson, 1, 259, Paris, (1993).
- [239]. A. Craggs, P. G. Delduca, L. Keil, B. J. Key, G. J. Moody et J. D. R. Thomas, J. Inorg. Nucl. Chem, 40, 1483, (1978).
- [240]. Y. R. Rao et S. Acharya, Hydrometallurgy, 32 (1), 129, (1993).
- [241]. M. A. Didi, Thèse de Doctorat d'Etat Es-Sciences, Université de Tlemcen, (1996).
- [242]. M. Froneman et T. A. Modro, Synthesis, 201, (1991).
- [243]. S. A. Katcyuba, N. I. Monakhova, L. K. Ashrafullina et R. R. Shagidullin, J. Mol. Struct., 269, (1992).
- [244]. A. Hamidi, A. Elias, M. Achache et M. Didi, Analyse des amines par pH-metrie dans les milieux organiques, rapport interne CDM-LSO, (1999).
- [245]. A. K. De, S. M. Khopkar et R. A. Chalmers, Solvent extraction of metals, Ed. VNR, 2, New York, (1970).

IV. CONCLUSION

1- Les produits des réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore sous irradiations micro-ondes sont identiques à ceux obtenus par chauffage classique; ce sont essentiellement des monoalkylphosphates et des dialkylphosphates.

L'activation par irradiations micro-ondes offre plusieurs avantages par rapport aux conditions classiques de chauffage, comme:

- l'obtention de meilleurs rendements en produits (mono- et dialkylphosphates),
- la diminution du temps de réaction qui peut être abaissé avec un rapport de 100 à 4000 (6 h → 5 s à 4 min).
- la diminution du risque de dégradation des dialkylphosphates.

2- L'irradiation par les micro-ondes du mélange de tributylphosphite avec le bromobutane, engendre l'isomérisation du tributylphosphite en dibutylbutyl phosphonate par la réaction de réarrangement d'Arbuzov, et ce avec des rendements supérieurs à 80 % en quelques minutes d'irradiation. Ces rendements sont obtenus en 3 h dans les conditions classiques de chauffage. Cependant, il est indispensable d'appliquer des puissances et des durées d'irradiation importantes (630 W) pour atteindre des températures de chauffage adéquate (≥ 160 °C), proches de celles appliquées dans les synthèses par chauffage classique. Les faibles puissances (135-450 W) génèrent des températures inférieures à 100 °C. Dans ce dernier cas, la réaction d'isomérisation n'a pas lieu et c'est l'eau et l'oxygène de l'air qui agissent sur le tributylphosphite pour former, respectivement le dibutylphosphite et le tributylphosphate.

3- Les réactions du tributylphosphite avec le dibromobutane sous irradiations micro-ondes, engendrent la formation du tétrabutylbutylènediphosphonate avec un rendement de 33 % en quelques minutes. Ce rendement est obtenu en 9 h par chauffage classique à 200 °C mais il reste, cependant faible en raison de la présence de nombreuses réactions secondaires compétitives à la réaction principale.

La formation du dibutylphosphite et du tributylphosphate peut être évitée par isolation du milieu réactionnel des molécules d'eau et d'oxygène de l'air ambiant. La réaction secondaire d'isomérisation qui forme le phosphonate (DBBP), lors de la synthèse du diphosphonate (TBBDP), peut être évitée aussi par évacuation progressive du bromobutane qui se forme par la réaction de Michaélis-Arbuzov. L'utilisation d'un four micro-onde, conçu particulièrement pour la synthèse, est nécessaire afin de réaliser des montages adéquats permettant de parer à la formation des produits secondaires.

Les réactions de Michaélis-Arbuzov du triphénylphosphite avec le bromobutane ou le dibromobutane n'ont pas eu lieu sous irradiations micro-ondes. Ce sont plutôt les molécules d'eau, présentes dans l'air, qui ont agi sur le triphénylphosphite pour former du diphenylphosphite. L'utilisation de catalyseur semble être nécessaire même sous irradiations micro-ondes.

4- La séparation des octylamines par extraction liquide-liquide est une procédure simple qui nécessite des réactifs (soude, solvant apolaire) et des moyens disponibles. Comme opérations unitaires, elle ne nécessite que l'extraction liquide-liquide et l'évaporation de l'eau miscibles aux octylamines.

La séparation des octylamines est favorisée par l'augmentation du volume des phases (HCl, hexane) utilisées pour l'extraction, le nombre d'opérations d'extraction et le temps de contact entre les phases.

En suivant le schéma de la procédure de séparation proposée et en fixant: les durées d'agitation à 10 min, les rapports volumiques des phases (HCl ou hexane / amines) à 5, le nombre de lavages à 3 et le rapport molaire HCl / amines à 1, les amines du mélange MOA, DOA et TOA sont totalement séparées en récupérant plus de 95 % de leurs quantités existantes initialement dans le mélange.

5- Les acides HPHPA et HPDPA peuvent complexer et extraire les ions Fe (III) avec des rendements assez élevés (> 80 %) en utilisant un large excès en agent extractant ($Q = 4$). Une étude paramétrique qui tient compte: des compositions des phases aqueuse et organique, de l'acidité, de la température, du temps d'agitation et du rapport volumique des phases, est nécessaire pour déterminer les conditions optimales d'extraction qui permettraient d'obtenir d'excellents rendements d'extraction sans avoir recours à l'utilisation de larges excès d'agents extractants.

Les acides diphosphoniques, dotés d'une longue chaîne hydrocarbonée entre les deux atomes de phosphore, possèdent un meilleur pouvoir d'extraction comme c'est le cas du HPHPA.

La structure des complexes acide diphosphonique-Fe (III) est du type $M(LH_3)_2$. Elle est obtenue par fixation de chaque ion Fe (III) à deux molécules d'acide ($a = 2$) qui échangent un proton chacune par une liaison P-O-Fe.

ANNEXE

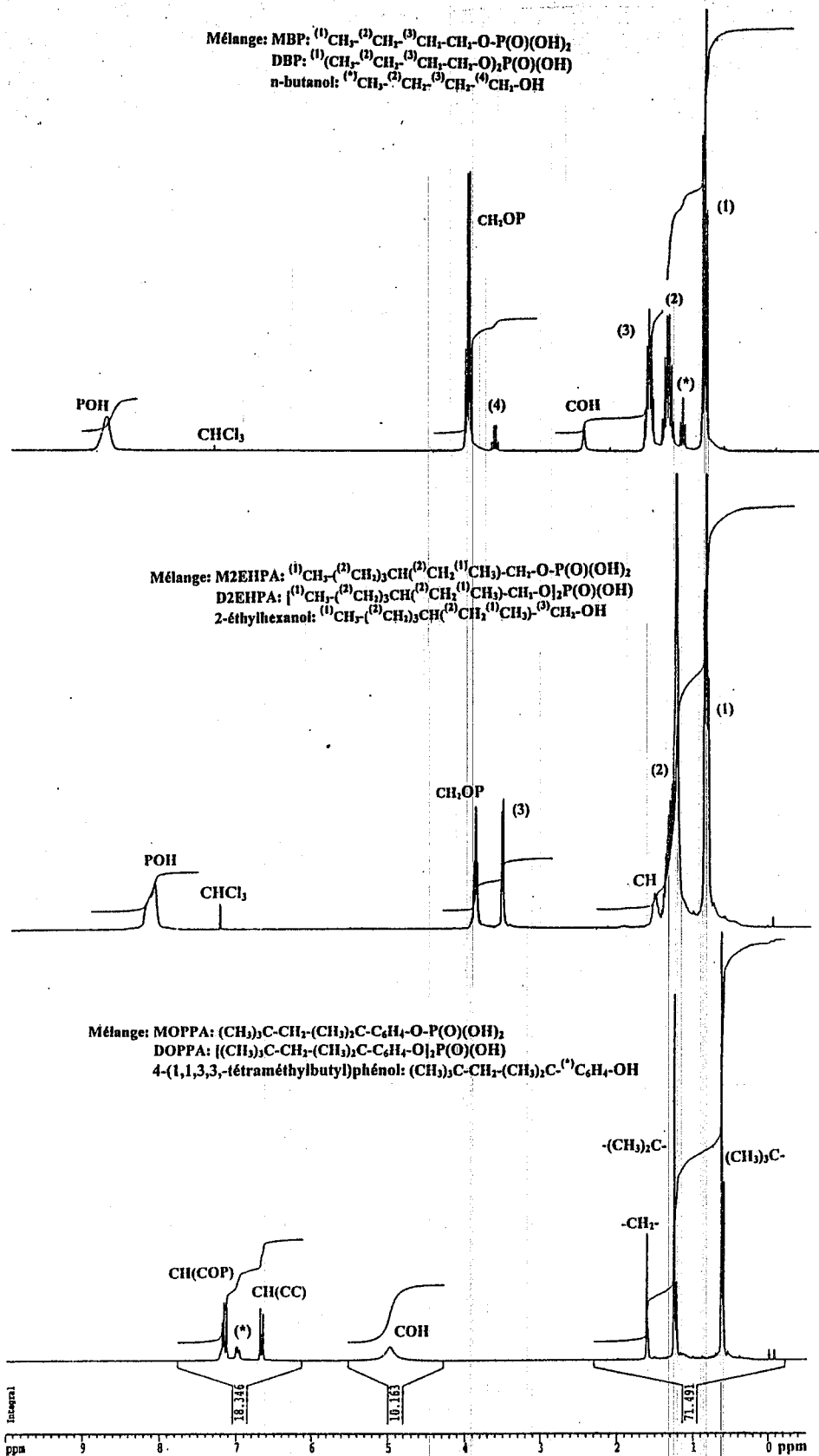


Figure A.1. Spectres RMN- ^1H des mélanges d'alkylphosphates de synthèse sous M.O.
 Les chiffres entre parenthèses et en exposants dans les formules chimiques, désignent sur les spectres, les groupements de protons de chaque molécule.

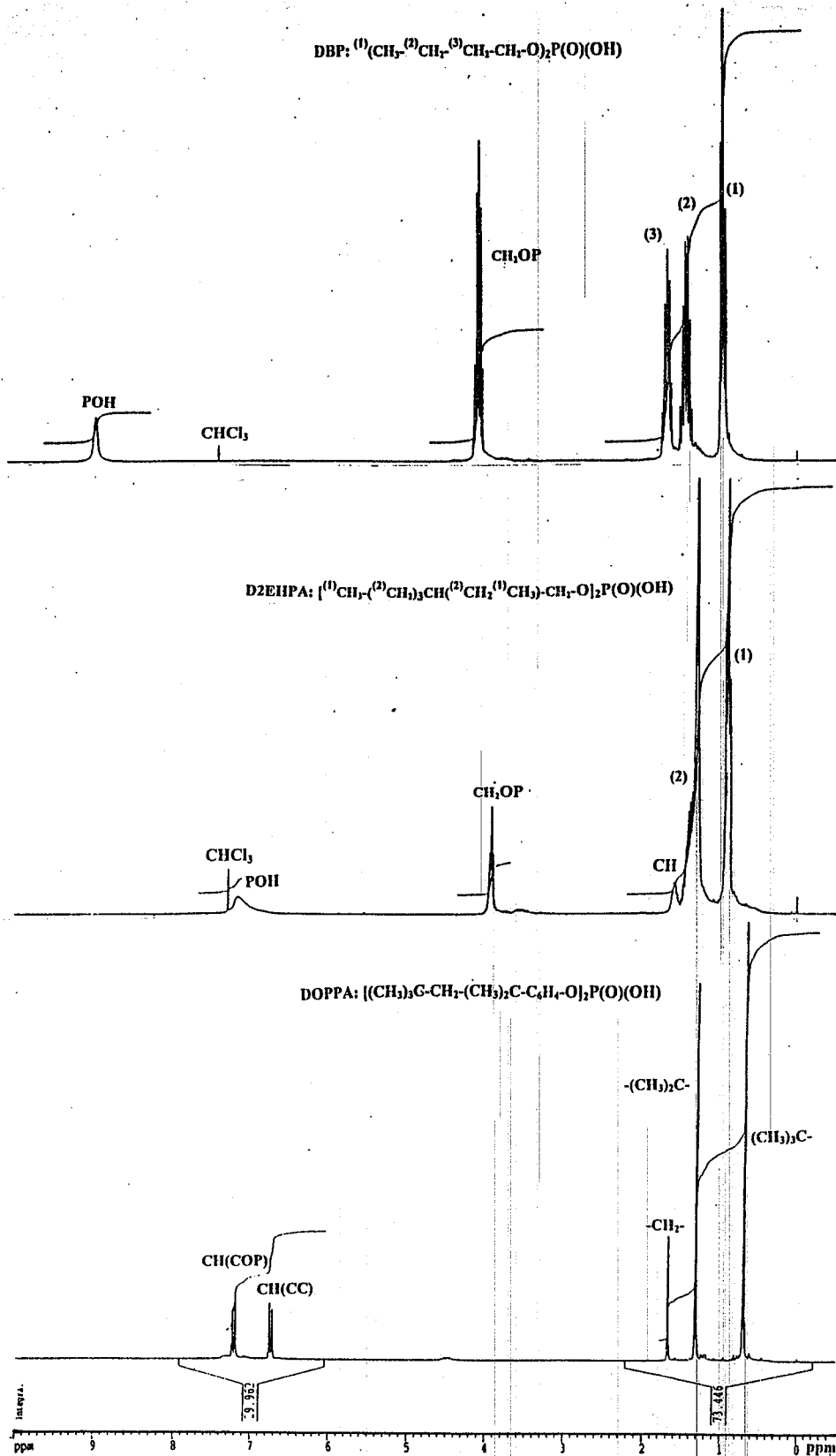


Figure A.2. Exemples de spectres RMN du ^1H des alkylphosphates séparés
 Les chiffres entre parenthèses et en exposants dans les formules chimiques, désignent sur les spectres, les groupements de protons de chaque molécule.

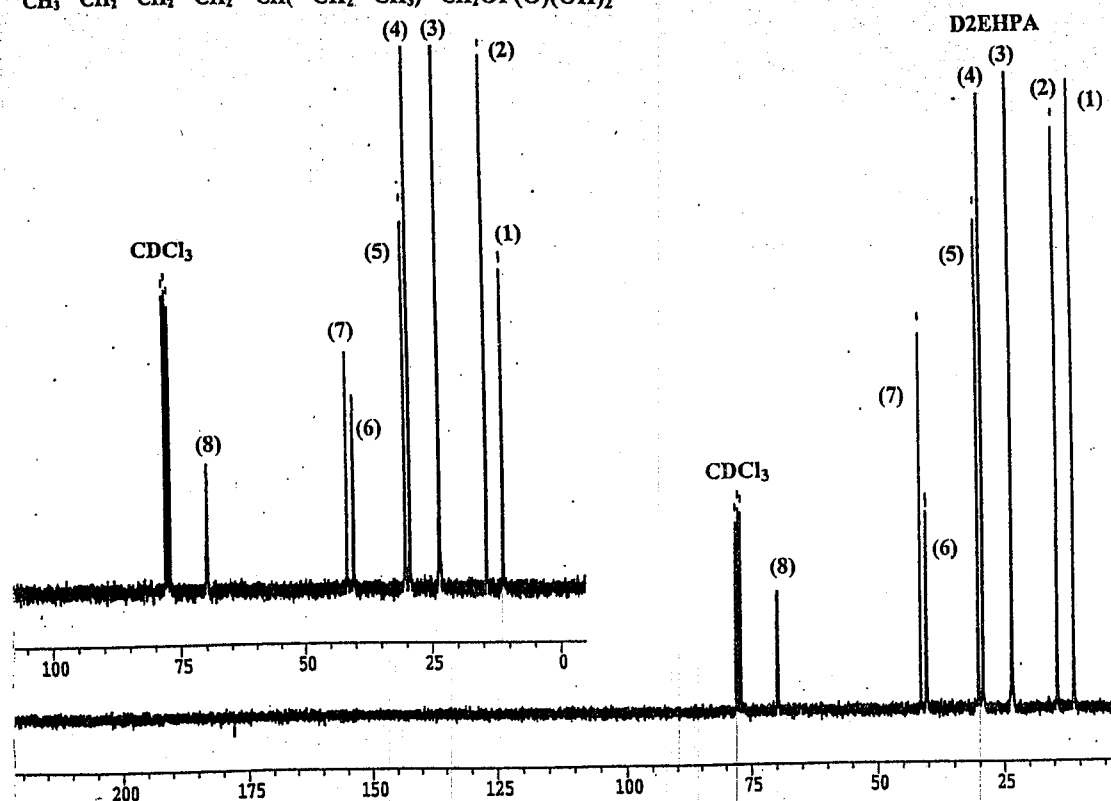
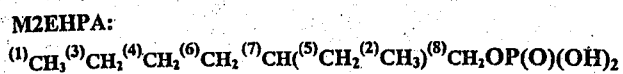


Figure A.3. Exemples de spectres RMN du ^{13}C des alkylphosphates séparés

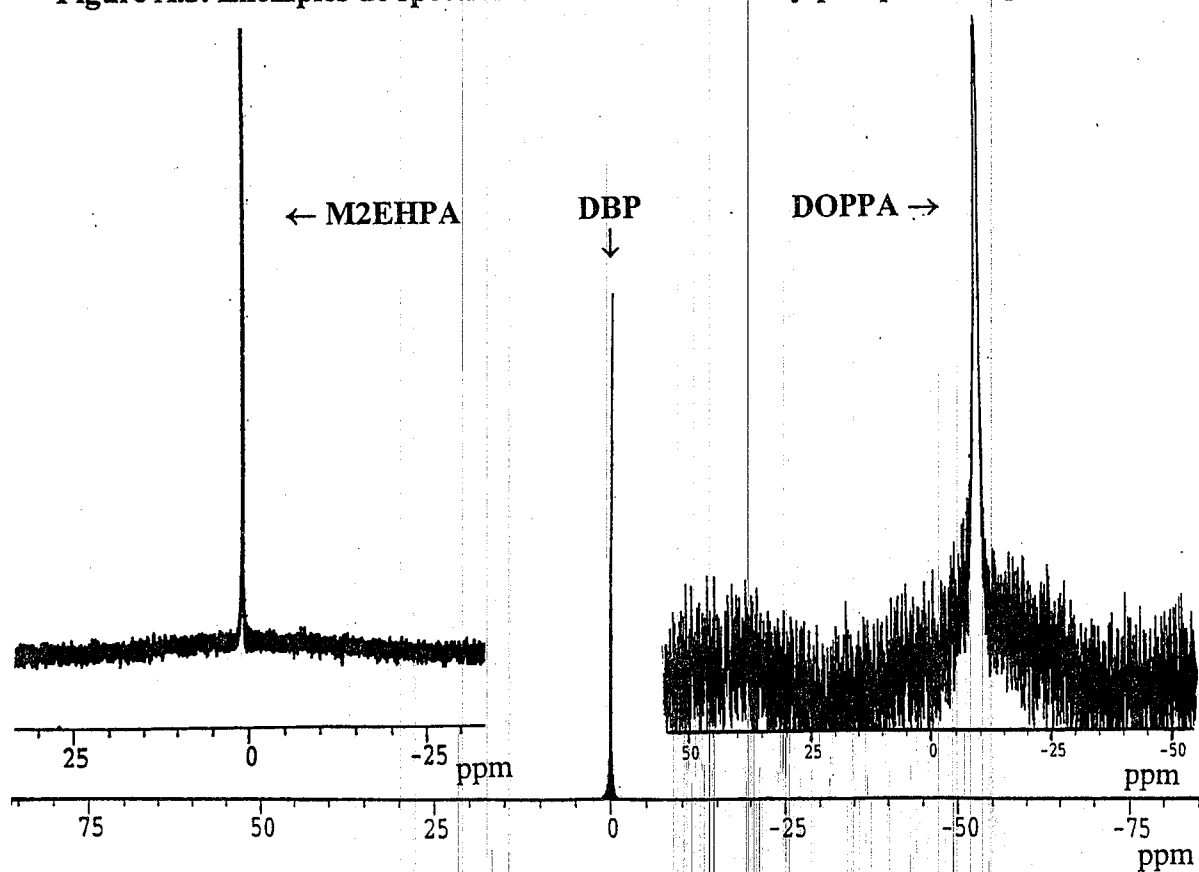


Figure A.4. Exemples de spectres RMN du ^{31}P des alkylphosphates séparés

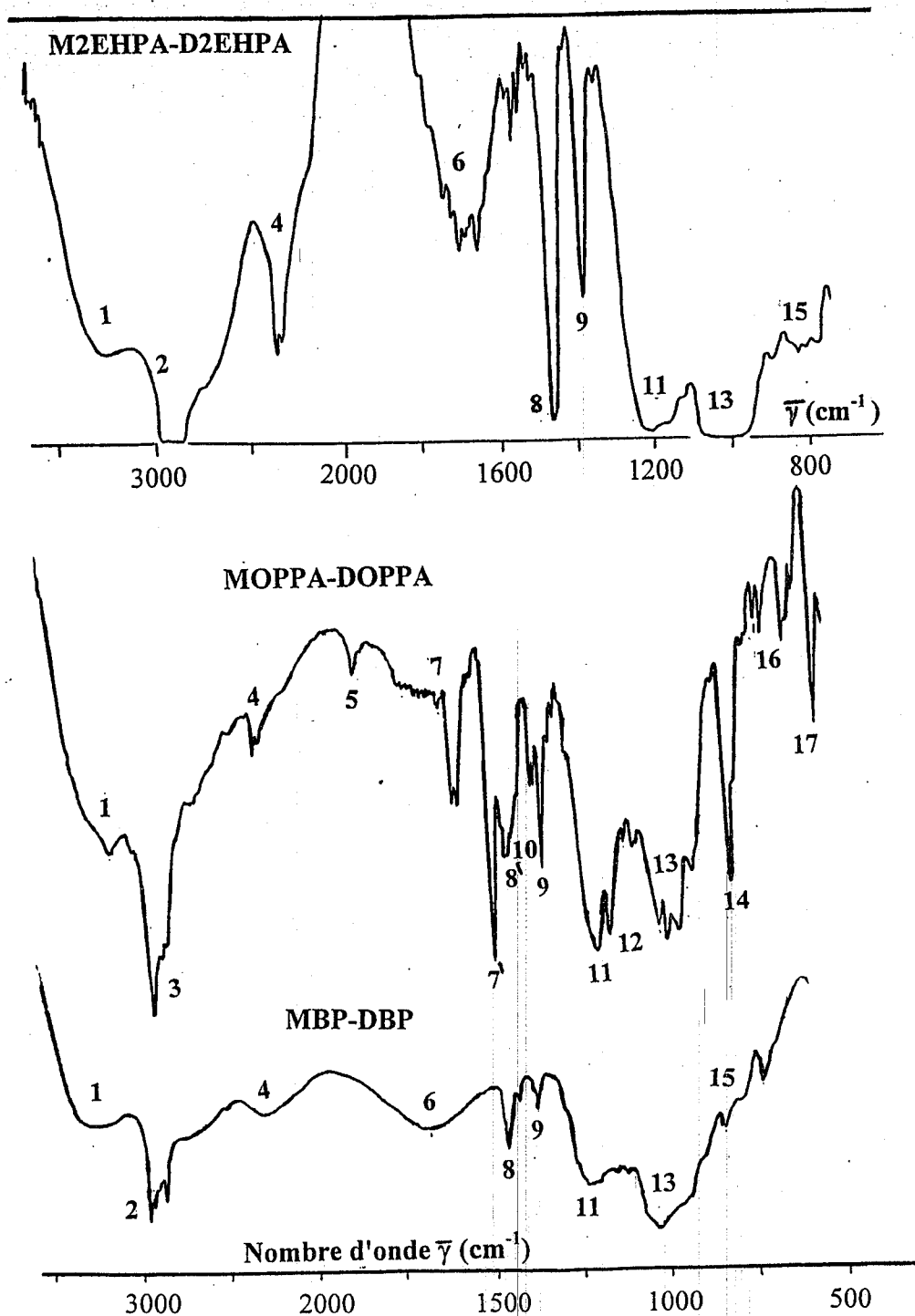


Figure A.5. Spectres infrarouge des mélanges d'alkylphosphates de synthèse sous M.O.
 les bandes de vibrations sont: 1: al. O-H (alcool), 2: al. asy. et sy. C-H (CH₃ et CH₂), 3: al. asy. et sy. C-H (CH₃ et CH₂ et du C-H aromatique), 4: al. PO-H et C=O du CO₂, 5: déf. hors plan du C-H aromatique, 6: déf. O-H, 7: déf. O-H et al. C=C et C-C aromatique, 7': al. C=C et C-C aromatique, 8: déf. asy CH₃ et CH₂, 8': déf. asy CH₃ et CH₂ et al. C=C et C-C aromatique, 9: déf. sy CH₃, 10: déf. O-H et al. C-O aromatique, 11: al. P=O, 12: al. PO-C aromatique, 13: al. P-OC et P-OH, 14: al. C=C aromatique para-disubstitué et al. sy. P-OC, 15: al. sy. P-OC, 16: déf. hors plan du C-H aromatique, 17: déf. hors plan du CO-H phénol.
 al: allongement, sy: symétrique, asy: asymétrique, déf: déformation

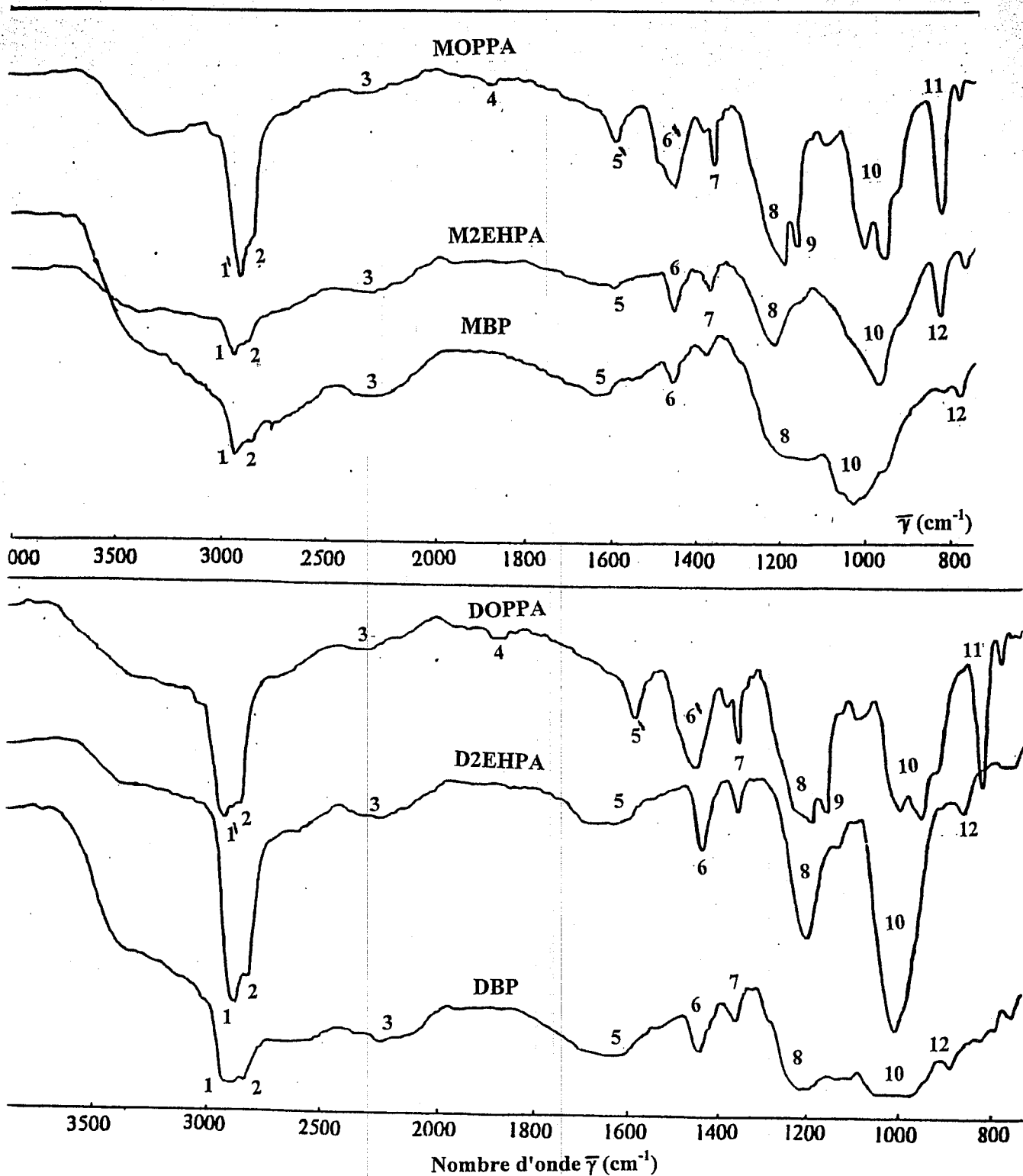


Figure A.6. Spectres infrarouge des alkylphosphates séparés.

Les bandes de vibrations sont: 1: al. asy. C-H (CH₃ et CH₂), 1': al. asy. C-H (CH₃ et CH₂) et du C-H aromatique, 2: al. sy. C-H (CH₃ et CH₂), 3: al. PO-H, 4: déf. hors plan C-H, 5: déf. O-H, 5': déf. O-H et al. C=C et C-C aromatique, 6: déf. asy CH₃ et CH₂, 6': déf. asy CH₃ et CH₂ et al. C=C et C-C aromatique, 7: déf. sy. CH₃, 8: al. P=O, 9: al. PO-C aromatique, 10: al. asy. P-OC et P-OH, 11: al. C=C aromatique para-disubstitué et al. sy. P-OC, 12: al. sy. P-OC.
al: allongement, sy: symétrique, asy: asymétrique, déf: déformation.

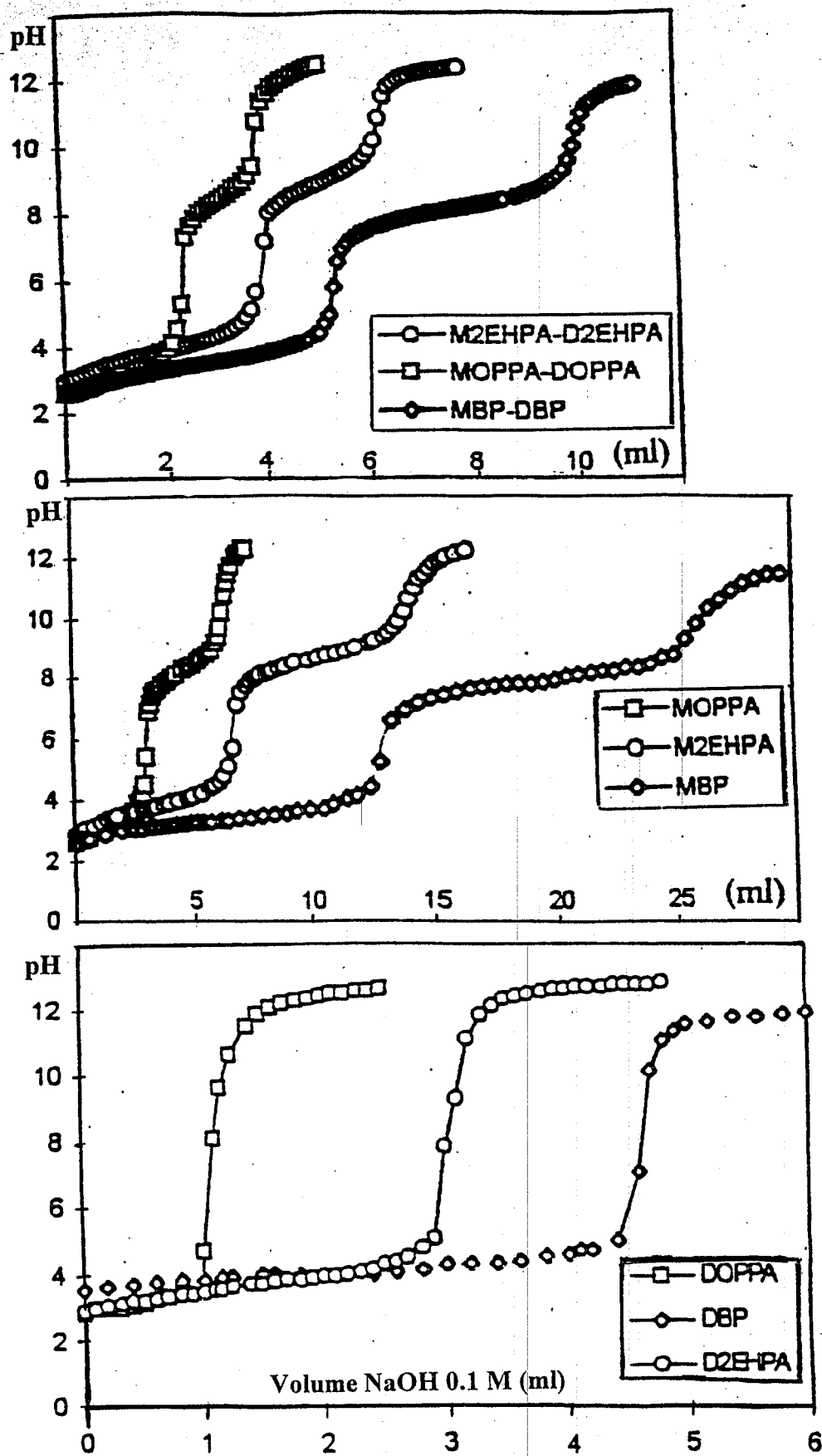


Figure A.7. Courbes de titrage des alkylphosphates de synthèse sous irradiations M. O.

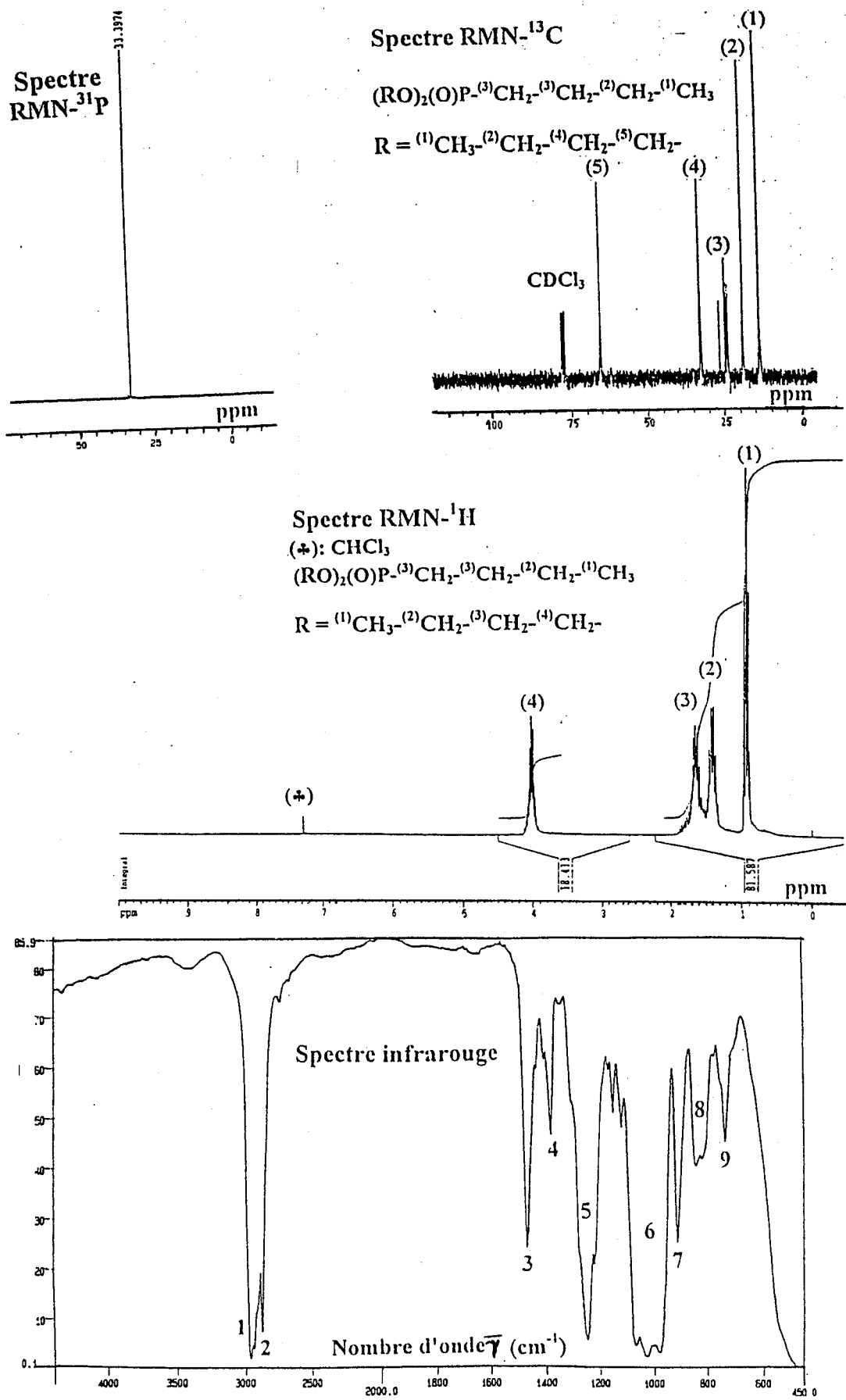


Figure A.8. Spectres RMN-¹H, RMN-¹³C, RMN-³¹P et infrarouge du DBBP

(dibutylbutylphosphonate). Les chiffres entre parenthèses et en exposants dans les formules chimiques, désignent sur les spectres, les groupements de protons ou de carbones de chaque molécule. Les bandes de vibrations, en spectrophotométrie IR sont: 1: al. asy. C-H (CH₃ et CH₂), 2: al. sy. C-H (CH₃ et CH₂), 3: déf. asy. CH₃ et CH₂, 4: déf. sy. CH₃, 5: al. P=O, 6: al. asy. P-O-C, 7: al. POC-C, 8: al. sy. P-O-C, 9: al. P-C [85,181-183]. al: allongement, sy: symétrique, asy: asymétrique, déf: déformation.

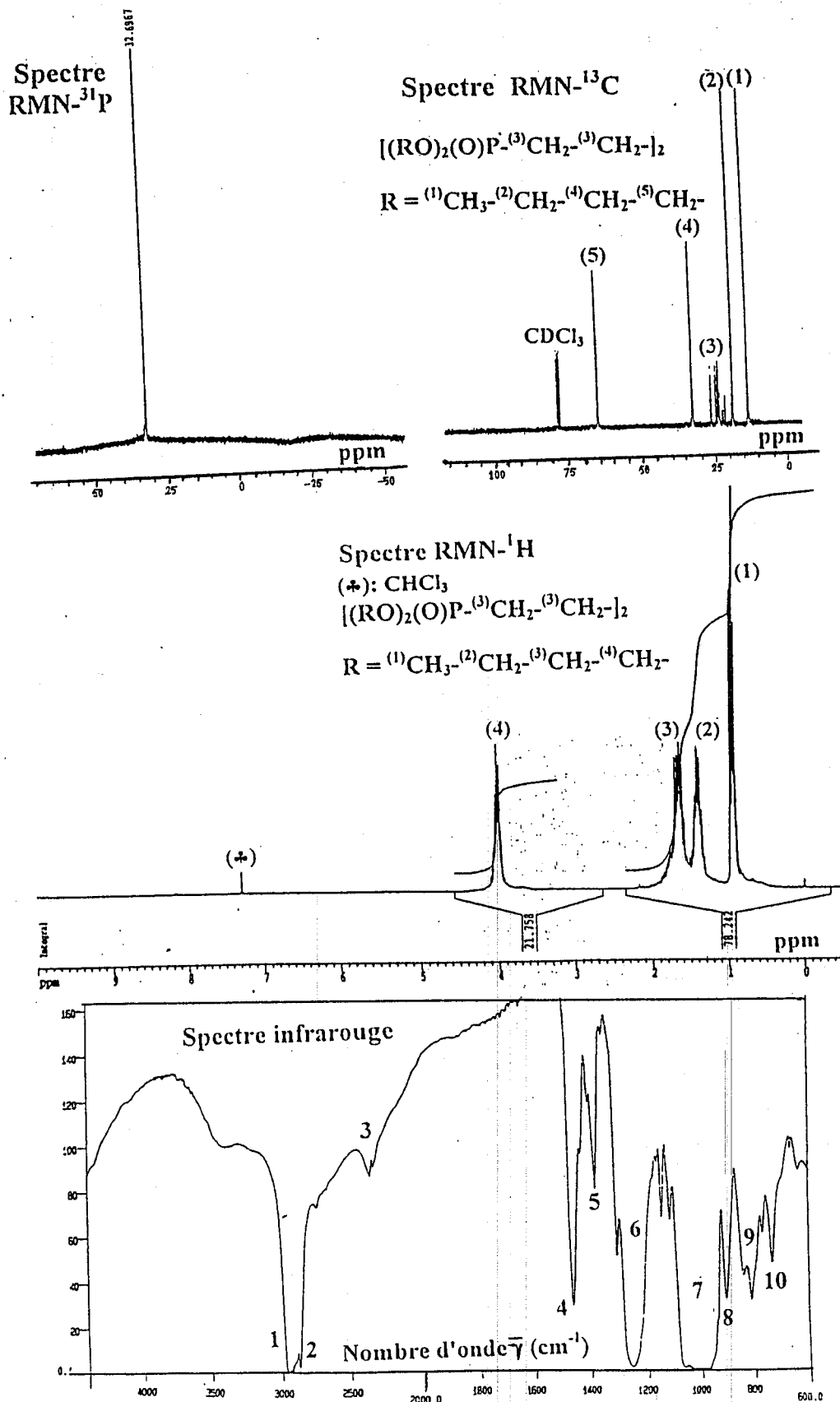


Figure A.9. Spectres RMN et infrarouge du tétrabutylbutylènediphosphonate

Les chiffres entre parenthèses et en exposants dans les formules chimiques, désignent sur les spectres, les groupements de protons de chaque molécule. Les bandes de vibrations, en spectrophotométrie IR sont:

1: al. asy. C-H (CH₃ et CH₂), 2: al. sy. C-H (CH₃ et CH₂), 3: al. C=O du CO₂, 4: déf. asy. CH₃ et CH₂, 5: déf. sy. CH₃, 6: al. P=O, 7: al. asy. P-O-C, 8: al. POC-C, 9: al. sy. P-O-C, 10: al. P-C [85,143,144,179,181-183].

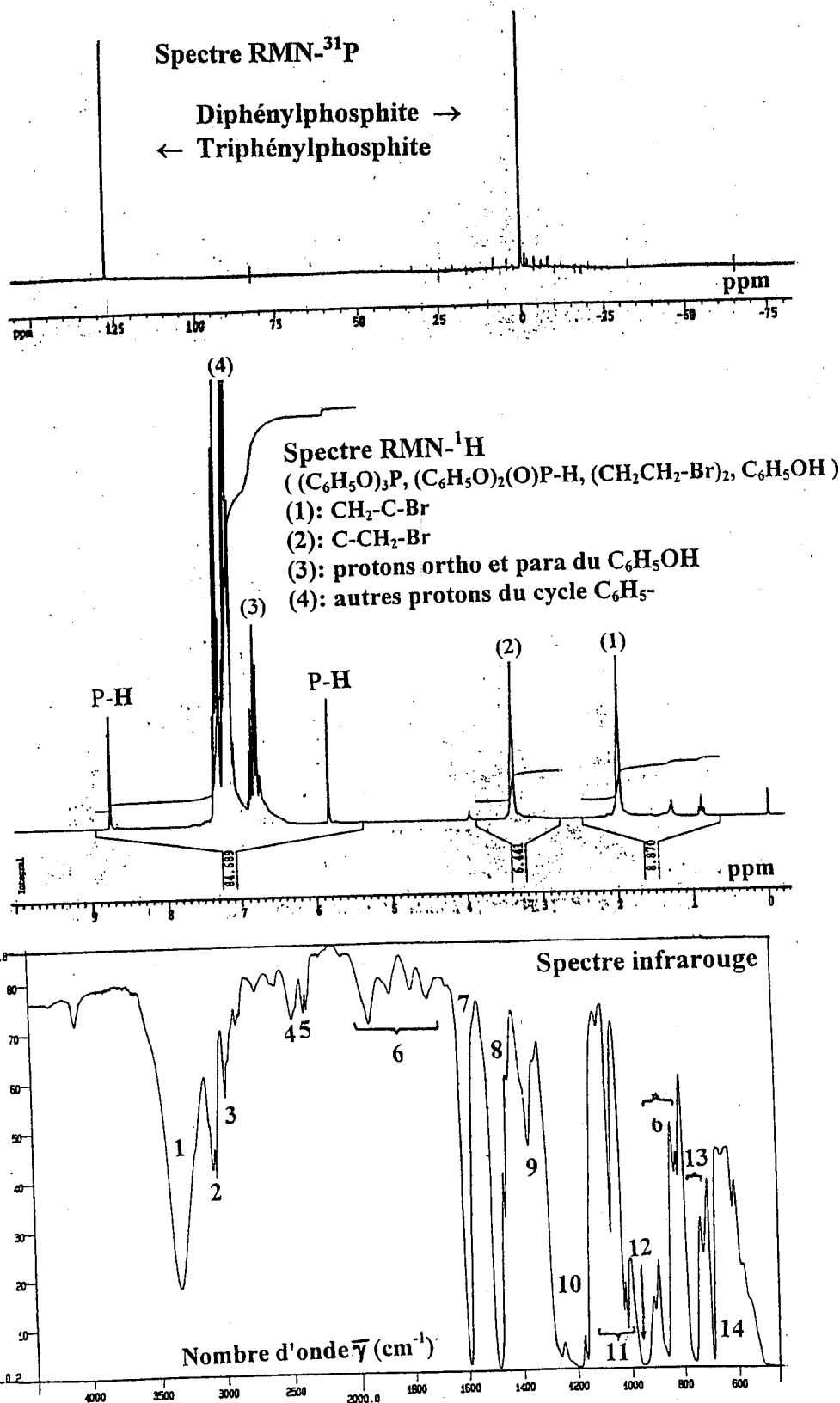
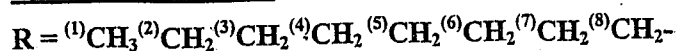


Figure A.10. Spectres RMN et infrarouge des produits d'irradiation sous M.O. du triphénylphosphite en présence du dibromobutane. Les chiffres entre parenthèses désignent sur les spectres, les groupements de protons de chaque molécule. Les bandes de vibrations, en spectrophotométrie IR sont:

1: al. O-H (phénol), 2: al. C-H des aromatiques (triphénylphosphite, phénol, diphénylphosphite), 3: al. C-H (CH₂ du dibromobutane), 4: al. P-H, 5: al. C=O du CO₂, 6: déf. C-H hors plan des aromatiques, 7: al. C-C et C=C des aromatiques, 8: déf. CH₂ et al. C-C et C=C des aromatiques, 9: al. C-O et déf. CO-H du phénol, 10: al. p=O et al. C-O et déf. CO-H du phénol, 11: déf. C-H aromatique dans le plan, 12: al. asy. P-O-C et déf. P-H, 13: al. sy. P-O-C et déf. C-H hors plan, 14: déf. hors plan CO-H. [85,181-183].

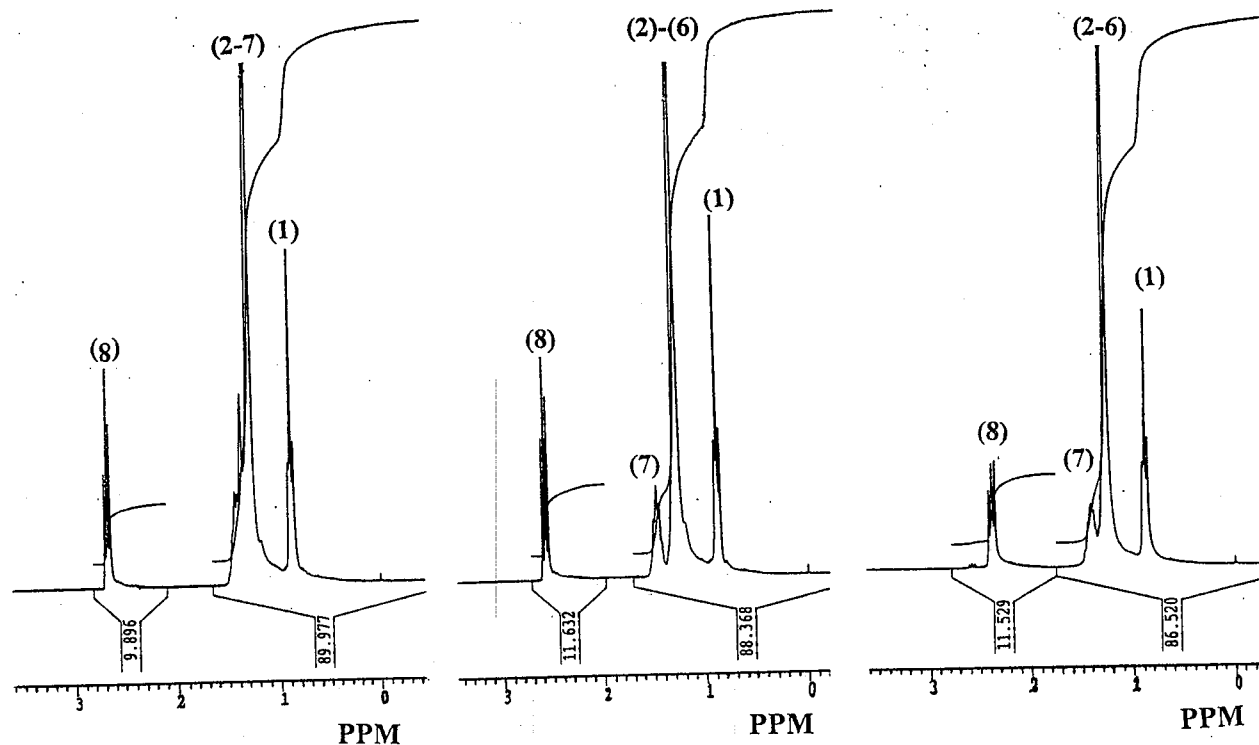
Spectres RMN du ^1H



MOA: $\text{R-NH}_2\text{}^{(9)}$

DOA: $\text{R}_2\text{NH}^{(9)}$

TOA: R_3N



Spectres RMN du ^{13}C :

MOA: R-NH_2

DOA: R_2NH

TOA: R_3N

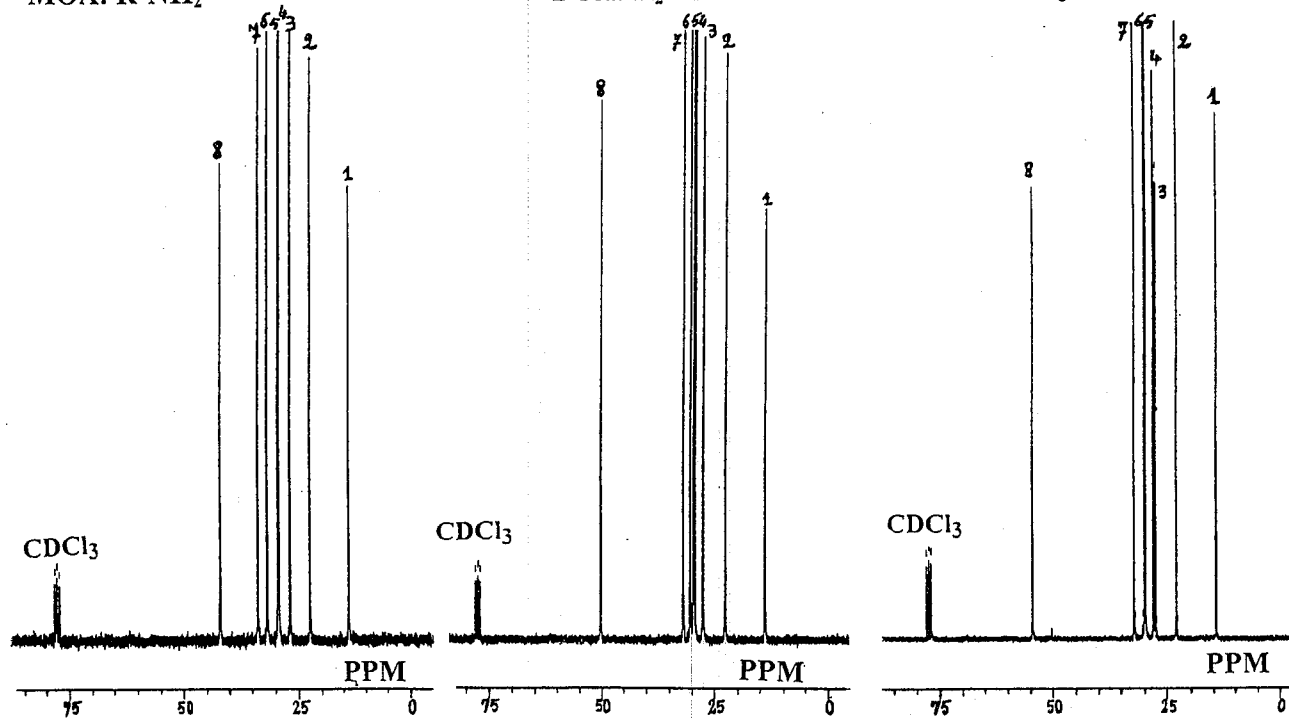


Figure A.11. Spectres RMN- ^1H et RMN- ^{13}C des octylamines.

Les chiffres entre parenthèses et en exposants dans les formules chimiques, désignent sur les spectres, les groupements de protons ou de carbones de chaque molécule.

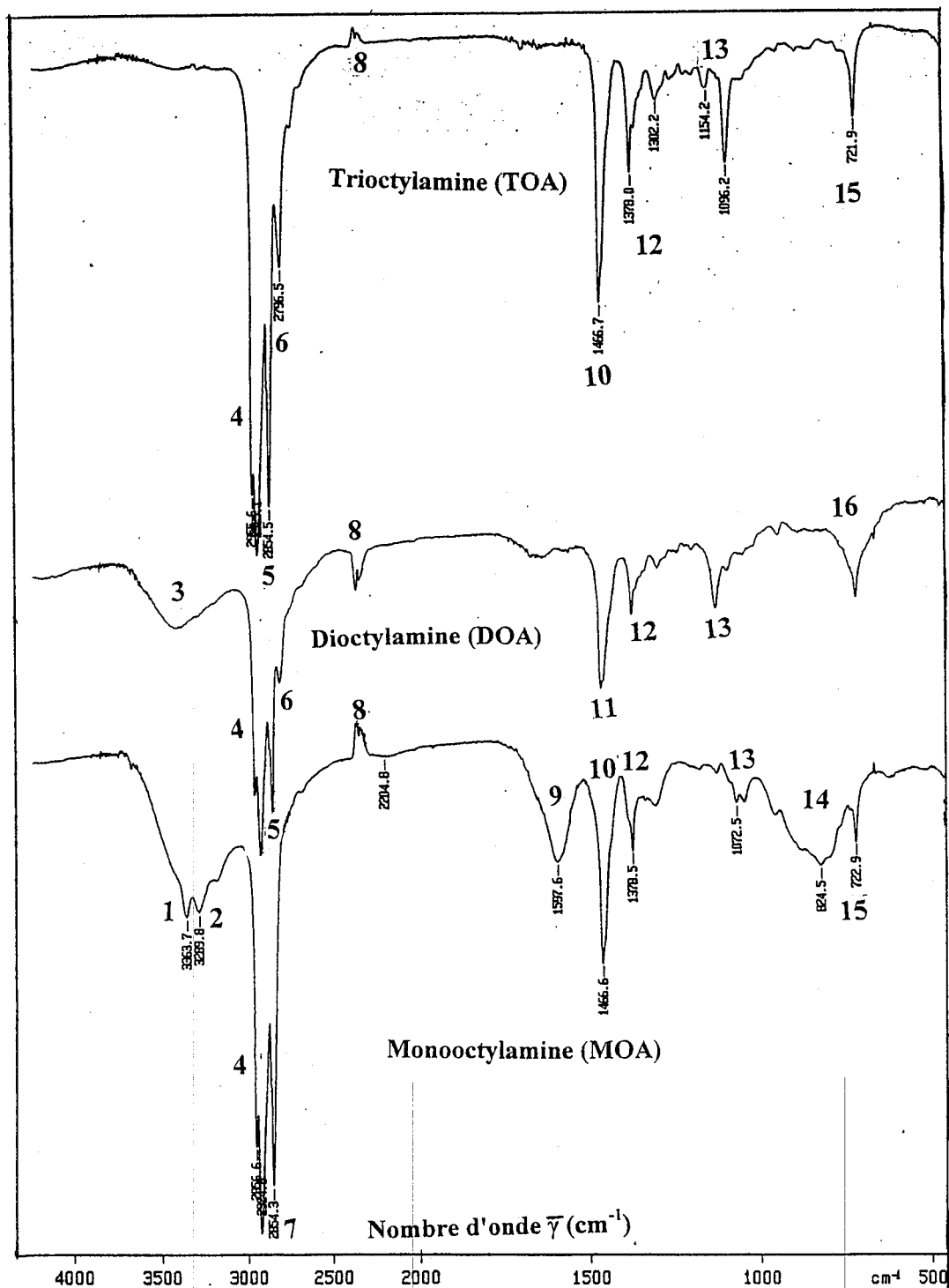


Figure A.12. Spectres infrarouge des octylamines.

1: al. Asy. N-H, 2: al. sy. N-H, 3: al. N-H, 4: al. asy. C-H (CH₃ et CH₂), 5: al. sy. C-H (CH₃ et CH₂), 6: al. C-H (CH₂N), 7: al. C-H (CH₂N) et al. sy. C-H (CH₃ et CH₂), 8: al. C=O du CO₂, 9: déf. N-H, 10: déf. asy CH₃ et CH₂, 11: déf. asy CH₃ et CH₂ et déf. N-H, 12: déf. sy. CH₃, 13: al. C-N, 14: déf. N-H (hors plan), 15: déf. CH₂ (rocking), 16: déf. CH₂ (rocking) et N-H (wagging).

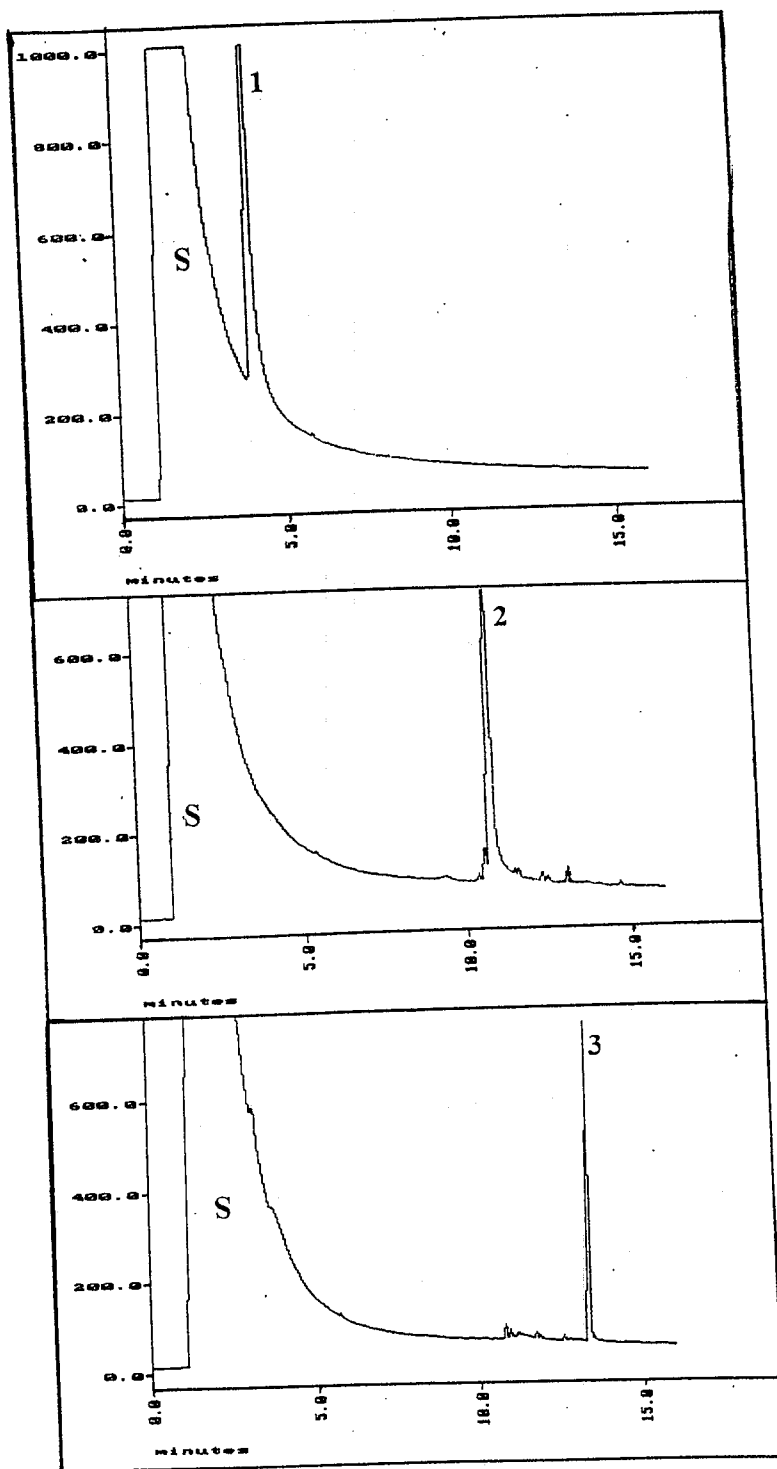


Figure A.13. Chromatogrammes des octylamines.

Les différents pics correspondent aux composés suivants:
 S: hexane (solvant), 1: MOA, 2: DOA, 3: TOA

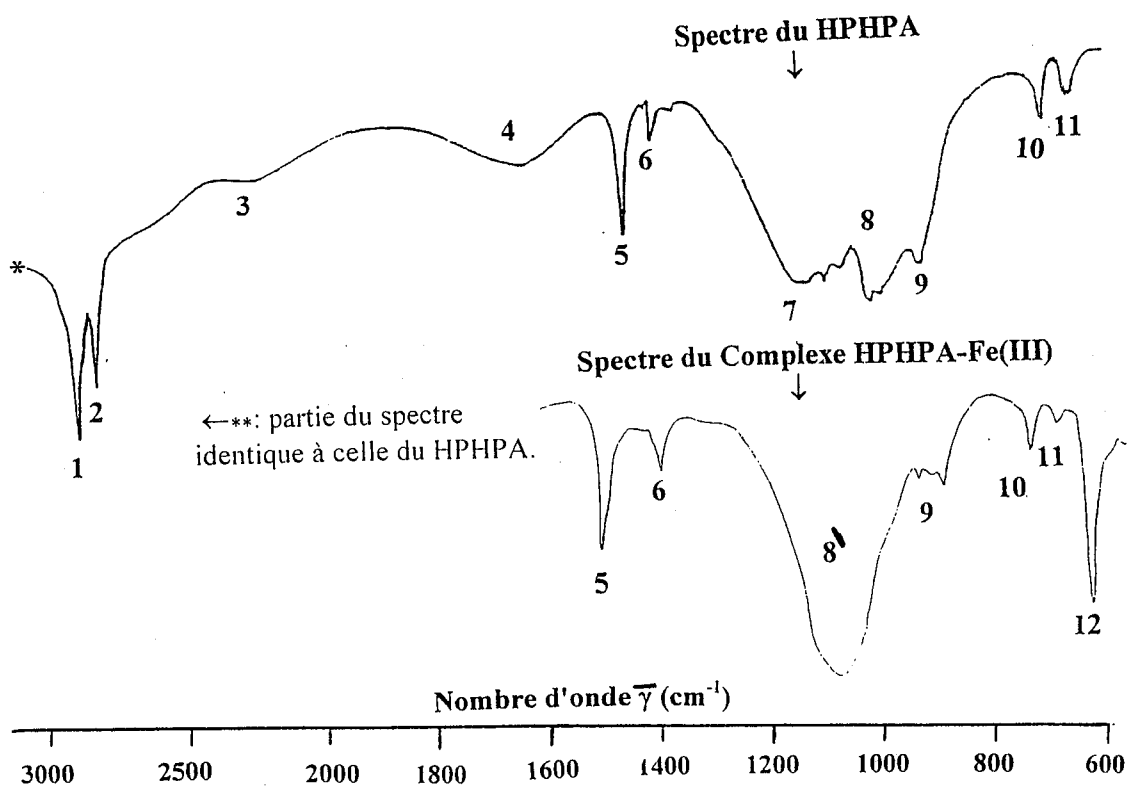


Figure A.14. Spectres infrarouge de l'acide (1-hydroxy-1-phosphonohexadécyl)-phosphonique (HPHPA) et du Complexe HPHPA-Fe (III)

Les bandes de vibrations sont: *: al. CO-H à 3450 cm^{-1} (non présentée sur le spectre), 1: al. asy. C-H (CH_3 et CH_2), 2: al. sy. C-H (CH_3 et CH_2), 3: al. PO-H, 4: déf. O-H, 5: déf. asy CH_3 et CH_2 , 6: déf. CO-H, 7: al. P=O, 8: al. C-OH, 8': al. P=O, 9: al. P-OH, 10: al. asy. P-C-P, 11: al. sy. P-C-P, 12: al. P-O-Fe.

ISSN 0004-7139

**A. Elias,
Properties and synthesis of D2EHPA and of alkylphosphoric acids,
INIS abstract 28. 004253**

INIS ATOMINDEX

AN INTERNATIONAL ABSTRACTING SERVICE

ИНИС АТОМИНДЕКС

Vol. 28, No. 2

15 January 1997

Abstracts:

RN 28: 004106-28: 006915

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
VIENNA, 1997



Amines separation from mono-, di- and trioctylamines mixture

A. Elias^a, M.A. Didi^b, D. Villemin^{c,*}, A. Hamidi^a

^aOrganic synthesis laboratory, CRND, B.P. 43, Draria, Algiers, Algeria

^bCatalysis Laboratory, Chemistry Department, Tlemcen University, B.P. 119, Algeria

^cLCMT, UMR CNRS 6507, Caen University, ISMRA, F-14050 Caen, France

Received 12 July 2000; received in revised form 21 September 2001; accepted 24 September 2001

Abstract

This study details the development of a simple procedure of separating amines with long hydrocarbon chains. We describe the separation of monoctylamine (MOA), dioctylamine (DOA) and trioctylamine (TOA) from a mixture of three amines. The separation of these substances is carried out by liquid–liquid extraction of MOA and TOA from an aqueous mineral acid solution and a nonpolar organic solvent. The results obtained show that the procedure described permits the separation of the three amines and their recovery with minimal losses. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Trioctylamine; Dioctylamine; Separation

1. Introduction

Primary, secondary and tertiary amines with long hydrocarbon chains, such as trioctylamine (TOA), are frequently used in the extraction of metals (Kirsch and Maurer, 1996; Iatsenko Gerhardt et al., 2000; Poposka et al., 2000). The mixture of the three is formed by various chemical reactions of synthesis or degradation reactions (Azzouz et al., 1991, 1997; Baiker and Kjenski, 1985). Their uses, in the liquid–liquid extraction of metals or other applications, often require the subsequent separation and recovery of these substances (Baiker and Kjenski, 1985; Weissberger, 1950; Ger. Pat., 1978).

The existing methods for separation of mono-, di- and trialkylamines are various and are based on their physicochemical properties. The separation requires

several steps involving techniques such as: distillation, steam distillation, crystallisation, filtration and adsorption on solids (Baiker and Kjenski, 1985; Weissberger, 1950). These procedures are sometimes laborious, in particular, when they require chemical derivation in preliminary steps involving their reaction with various reagents, as oxalic esters, nitrous acid or phenylsulfonyl chloride (Baiker and Kjenski, 1985).

In this study, we propose a simple procedure of liquid–liquid extraction for the separation of amines with long hydrocarbon chains. We describe the procedure for synthetic mixture of monoctylamine (MOA), dioctylamine (DOA) and TOA.

2. Experimental

2.1. Reagents

Amines (MOA, DOA, TOA), hydrochloric (32%) and perchloric (60%) acids as well as sodium hydrox-

* Corresponding author.

E-mail address: didier.villemin@ismra.fr (D. Villemin).

RESEARCH NOTE

**EFFECT OF CHAIN LENGTH OF
ALKANE-1-HYDROXY-1,
1'-METHYLDIPHOSPHONICS ACIDS
ON THE IRON (III) LIQUID-LIQUID
EXTRACTION**

Mohamed Amine Didi,¹ Abdelhamid Elias,¹
and Didier Villemin^{2,*}

¹Catalysis Laboratory, Chemistry Department,
University of Tlemcen, B.P. 119, Algeria

²University of Caen, ISMRA, LCMT, UMR CNRS 6507,
F-14050, Caen, France

ABSTRACT

(1-Hydroxy-1-phosphonohexadecyl) phosphonic acid (HPHPA) and (1-hydroxy-1-phosphonododecyl) phosphonic acid (HPDPA) were prepared by reaction of phosphorus trichloride with palmitic and lauric acids, respectively. After purification, these products were characterized by elemental microanalysis and by IR, ¹H, ³¹P NMR spectroscopies. In this paper, we propose a tentative assignment for the shifts of those two ligands and their specific complexes with iron (III). A spectroscopic analysis has showed that coordination of iron (III) takes place via oxygen atoms. We also measured the extraction of Fe⁺³ by HPHPA and

*Corresponding author. E-mail: didier.villemin@ismra.fr