



Elaboration de nouveaux matériaux membranaires incorporant des macrocycles tetrapyrazoliques. Etude du transport facilité des métaux alcalins Li^+ , Na^+ et K^+

Fouad Malek,^{*a} Michel Persin,^b Abdelkrim Ramdani,^a Jean Sarrazin^b and Ismaïl Zidane^a

^a Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, Université Mohamed Premier 60 000, Oujda, Maroc. E-mail: malek@sciences.univ-oujda.ac.ma

^b Institut Européen des Membranes, CNRS, 1919 Route de Mende 34293, Montpellier cedex 5, France

Received (in Montpellier, France) 19th November 2001, Accepted 5th February 2002

First published as an Advance Article on the web 18th June 2002

La synthèse de nouveaux macrocycles tetrapyrazoliques dotés de deux bras latéraux fonctionnalisés est décrite, ces structures macrocycliques différent par la taille de la cavité macrocyclique. Les matériaux membranaires sont obtenus par photopolymérisation d'une formulation, contenant le monomère actif, étalée sur un support polyacrylonitrile. L'étude du transport facilité des métaux alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ à travers les membranes synthétisées est réalisée après avoir effectué une étude du pouvoir extractant des macrocycles précités vis à vis de ces métaux. Nous avons déterminé les flux de diffusion des différents cations et la sélectivité de chaque membrane.

Synthesis of new membrane materials incorporating tetrapyrazolic macrocycles. Study of the facilitated transport of the alkaline metals Li^+ , Na^+ and K^+ . New macrocyclic ligands with two functionalised lateral arms were synthesised. Their structures differ by the size of the macrocyclic cavity. The membrane materials were obtained by photopolymerisation of formulations that contain the active monomer spread on a polyacrylonitrile support. The facilitated transport and the extraction power of alkaline metals (Li^+ , Na^+ and K^+) through the synthesised membranes were reported. We have determined both the diffusion flow of different cations and the selectivity of the prepared membranes towards each cation.

Les propriétés complexantes des macrocycles tetrapyrazoliques vis à vis des métaux alcalins Li^+ et Na^{+1-4} et des métaux de transition Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} et Ru^{2+5-8} ont été démontrées. Ces derniers se placent au centre de la cavité macrocyclique pour conduire à des complexes stables présentant des propriétés catalytiques dans la photodécomposition de l'eau, la chimioluminescence et les transferts électroniques.⁹⁻¹¹

Dans les membranes liquides épaisses, ces entités sont utilisées comme transporteuses des métaux alcalins.^{2,12} Selon la taille et la flexibilité de la cavité centrale, chaque macrocycle transporte des cations différents, certains fixent Li^+ et pas Na^+ et inversement. En effet, le critère de sélectivité dépend du rapport du diamètre du cation au diamètre de la cage macrocyclique. Toutefois, les membranes liquides présentent deux inconvénients majeurs: (i) les valeurs des vitesses de transport, même optimisées, restent faibles et (ii) les membranes liquides classiques ne sont pas stables dans le temps; ceci est essentiellement dû aux pertes du transporteur par dissolution dans les phases aqueuses ou par formation d'émulsion.¹³

La solution préconisée consiste à préparer des membranes solides où le transporteur est greffé sur un polymère. Or, les coordinats pyrazoliques greffés n'ont fait jusqu'ici que l'objet de quelques études.¹⁴⁻¹⁸ Dans tous les cas, il faut synthétiser des entités dotés d'un bras latéral fonctionnalisé permettant ainsi le greffage sur un polymère ou la fixation sur ce bras d'une double liaison active dans le processus de polymérisation.

Dans ce présent travail, nous allons décrire la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de macrocycles tetra-

pyrazoliques présentant des cavités plus grande que celles des macrocycles décrits dans la littérature et dotés de deux bras latéraux fonctionnalisés par des groupements hydroxyles. Nous discuterons des difficultés rencontrées lors de ces synthèses et nous étudierons ensuite leur capacité d'extraction des métaux alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ par l'extraction liquide-liquide. La synthèse des monomères méthacryliques, l'élaboration des matériaux membranaires et l'étude du transport facilité des métaux précités sont aussi présentées.

Partie expérimentale

Les spectres RMN du proton et du carbone 13 ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 250. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS comme référence interne. Les lettres s, d, t, q, Q, m et él représentent respectivement les termes singulet, doublet, triplet, quadruplet, quintuplet, multiplet et élargi. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL JMS DX-300. La matrice utilisée est l'alcool méta-nitrobenzylique NBA. Les points de fusion, non corrigés, ont été pris en capillaire avec un appareil Buchi 150.

Les absorbances des picrates sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre Philips PU 8620 et les mesures de concentration des métaux à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique, spectra Varian AA 400. Le conductimètre utilisé est un Tacussel CD6 muni d'une électrode CMO1/G, la constante de cellule est de $1,82 \text{ cm}^{-1}$.

Le 3-chlorométhyl-5-méthylpyrazole, **2**, et le bis-1-(3-chlorométhyl-5-méthylpyrazolyl)propane, **7**, ont été préparé selon les modes opératoires décrits dans la littérature.^{19,20} Le chlorure de méthacryloyle et le divinylbenzène ont été chaque fois distillés avant utilisation.

Synthèses

Synthèse du tripode 3. A une solution (1,5 g ; 0,025 mol) d'isopropylamine et (10 g ; 0,094 mol) de carbonate de sodium dans 200 ml d'acétonitrile, on ajoute goutte à goutte une solution (6,63 g ; 0,05 mol) de 3-chlorométhyl-5-méthylpyrazole **2** dans 150 ml d'acétonitrile. Le mélange est agité à température ambiante pendant 8 h. On filtre et évapore le solvant à sec. Le produit est purifié sur colonne d'alumine (éluant : CH₂Cl₂). On obtient un produit huileux (rendement = 55%). RMN ¹H (CDCl₃) : δ 0,95 [d, 6H, (CH₃)₂CH] ; 2,28 (s, 6H, PzCH₃) ; 2,95 [m, 1H, CH(CH₃)₂] ; 3,35 (s, 4H, PzCH₂-N) ; 5,9 (s, 2H, PzH). Spectre de masse : pic moléculaire à MH⁺ = 248 (FAB > 0).

Produit de monoalkylation : 3'. Aspect : huileux, rendement = 20%. RMN ¹H (CDCl₃) : δ 1,02 [d, 6H, (CH₃)₂CH] ; 2,32 (s, 3H, PzCH₃) ; 2,98 [m, 1H, CH(CH₃)₂] ; 3,55 (s, 2H, PzCH₂-N) ; 6,05 (s, 1H, PzH).

Cyclisation avec le dibromométhane : macrocycle I. A une solution (3 g ; 12 × 10⁻³ mol) de tripode **3** dans 150 ml de benzène, on ajoute une solution de 25 ml de NaOH 50%. Le mélange est agité pendant 30 min. On ajoute 0,4 g de TBAB et (2 g ; 12 × 10⁻³ mol) de dibromométhane. On porte à reflux pendant 15 h. On décante et évapore le solvant à sec. La purification est faite par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : CH₂Cl₂-EtOH 96 : 4), et on précipite le produit dans l'éther diéthylique. On obtient un solide blanc, rendement = 30%, F > 250 °C. RMN ¹H (CDCl₃) : δ 1,02 [d, 12H, (CH₃)₂CH, J = 6,5 Hz] ; 2,4 (s, 12H, PzCH₃) ; 2,9 [m, 2H, CH(CH₃)₂, J = 6,5 Hz] ; 3,34 (s, 8H, PzCH₂N) ; 5,7 (s, 4H, PzCH₂Pz) ; 5,9 (s, 4H, PzH). RMN ¹³C (CDCl₃) : 11,9 (PzCH₃) ; 18,7 [(CH₃)₂CH] ; 47,4 [CH(CH₃)₂] ; 52,5 (PzCH₂N) ; 59,5 (PzCH₂Pz) ; 105,3 (C_{Pz}H) ; 140,6 (C_{Pz}CH₃) ; 153,8 (C_{Pz}CH₂N). Spectre de masse : pic moléculaire à MH⁺ = 519 (FAB > 0).

Synthèse du 1,1-bis(3-éthoxycarbonyl-5-méthylpyrazolyl)-méthane, **4.** Une solution (20 g ; 0,13 mol) de 3-éthoxycarbonyl-5-méthyl-pyrazole, **1**, et (15 g ; 4 × 10⁻³ mol) de tertiobutylate de potassium dans 300 ml de THF est agitée pendant 20 min tout en chauffant. On ajoute goutte à goutte une solution (11 g ; 0,065 mol) de dibromométhane dans 100 ml de THF. Le mélange est chauffé pendant 15 h à reflux. On filtre et le solvant est évaporé à sec. Le produit est purifié sur colonne d'alumine (éluant : CH₂Cl₂). On obtient un solide blanc (rendement = 60%) ; F = 83–85 °C. RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 1,28 (t, 6H, CO₂CH₂CH₃) ; 2,24 (d d'apparence s, 6H, PzCH₃, J = 0,7 Hz) ; 4,35 (q, 4H, CO₂CH₂CH₃) ; 6,18 (s, 2H, PzCH₂Pz) ; 6,35 (d d'apparence s, 2H, PzH, J = 0,7 Hz).

Réduction de **4 : 1,1-bis(3-hydroxyméthyl-5-méthylpyrazolyl)-méthane.** A une suspension (8 g ; 0,23 mol) d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 250 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution (16 g ; 0,05 mol) du diester **4** dans 150 ml de THF anhydre ; le mélange est porté à reflux pendant 3 h. Après refroidissement à 0 °C, l'excès d'hydrure est détruit par additions successives et lentes de 8 ml d'eau, 1,2 g de NaOH dans 8 ml d'eau et 24 ml d'eau. Le mélange est agité pendant 30 min et on filtre la solution à chaud ; le filtrat est ensuite évaporé à sec. On obtient un solide blanc, rendement = 85%, F = 148–150 °C. RMN ¹H (DMSO-d₆) δ : 2,2 (s, 6H, PzCH₃) ; 3,87 (s, 4H, CH₂OH) ; 5,55 (s, 2H, PzCH₂Pz) ; 5,66 (s, 2H, PzH).

Synthèse du 1,1-bis(3-chlorométhyl-5-méthylpyrazolyl)-méthane,

5. A une solution (9,5 g ; 0,04 mol) de diol dans 150 ml de dichlorométhane anhydre, on ajoute lentement 30 ml de chlorure de thionyle. La solution est agitée pendant 2 h à température ambiante. Le solvant est éliminé sous pression réduite ; le solide obtenu est neutralisé dans le dichlorométhane par une solution de bicarbonate de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis concentrée à sec. On obtient un solide blanc, rendement = 70%, F = 132–135 °C. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 2,22 (s, 6H, PzCH₃) ; 3,94 (s, 4H, CH₂Cl) ; 5,8 (s, 2H, PzCH₂Pz) ; 5,62 (s, 2H, PzH).

Cyclisation avec l'isopropylamine : macrocycle I. A une solution (0,76 g ; 0,01 mol) d'isopropylamine et (7,05 g ; 0,07 mol) de carbonate de sodium dans 300 ml d'acétonitrile, on ajoute goutte à goutte une solution (2,8 g ; 0,01 mol) du dérivé dichloré **5** dans 300 ml d'acétonitrile. Le mélange est agité à reflux pendant 8 h. On filtre et évapore le solvant à sec. Le produit est purifié sur colonne d'alumine (éluant : CH₂Cl₂-EtOH 96 : 4). On obtient un solide blanc, rendement = 40%, F > 250 °C. RMN ¹H (CDCl₃) : δ 1,02 [d, 12H, (CH₃)₂CH, J = 6,5 Hz] ; 2,4 (s, 12H, PzCH₃) ; 2,9 [m, 2H, CH(CH₃)₂, J = 6,5 Hz] ; 3,34 (s, 8H, PzCH₂N) ; 5,7 (s, 4H, PzH). RMN ¹³C (CDCl₃) : 11,9 (PzCH₃) ; 18,7 [(CH₃)₂CH] ; 47,4 [CH(CH₃)₂] ; 52,5 (PzCH₂N) ; 59,5 (PzCH₂Pz) ; 105,3 (C_{Pz}H) ; 140,6 (C_{Pz}CH₃) ; 153,8 (C_{Pz}CH₂N). Spectre de masse : pic moléculaire à MH⁺ = 519 (FAB > 0).

Synthèse du tripode 6. A une solution (1,15 g ; 15 × 10⁻³ mol) de 3-aminopropanol et (8 g ; 0,075 mol) de carbonate de sodium dans 150 ml d'acétonitrile, on ajoute goutte à goutte une solution (4 g ; 0,03 mol) de 3-chlorométhyl-5-méthylpyrazole **2** dans 150 ml d'acétonitrile. Le mélange est agité à reflux pendant 6 h. On filtre et évapore le solvant à sec. Le produit est purifié sur colonne d'alumine (éluant : CH₂Cl₂-EtOH 96 : 4). On obtient un solide blanc, rendement = 45%, F = 138–140 °C. RMN ¹H (DMSO-d₆) : δ 1,6 (Q, 2H, CH₂CH₂OH) ; 2,18 (s, 6H, PzCH₃) ; 2,38 (t, 2H, CH₂OH) ; 3,4 [m, 6H, PzCH₂N et NCH₂(CH₂)₂OH] ; 5,95 (s, 2H, PzH). Spectre de masse : pic moléculaire à MH⁺ = 264 (FAB > 0).

Produit de monoalkylation. Aspect : huileux, rendement = 25%. RMN ¹H (CDCl₃) : δ 1,75 (Q, 2H, CH₂CH₂OH) ; 2,21 (s, 3H, PzCH₃) ; 2,68 (t, 2H, CH₂OH) ; 3,62 (m, 2H, PzCH₂N) ; 3,72 [t, 2H, NCH₂(CH₂)₂OH] ; 6,02 (s, 1H, PzH).

Cyclisation du dérivé dichloré **5 avec le 3-aminopropanol : macrocycle II.** A une solution (1,5 g ; 0,02 mol) de 3-aminopropanol et (16 g ; 0,15 mol) de carbonate de sodium dans 500 ml d'acétonitrile, on ajoute goutte à goutte une solution (5,5 g ; 0,02 mol) du dérivé dichloré **5** dans 500 ml d'acétonitrile. Le mélange est agité à reflux pendant 8 h. On filtre et évapore le solvant à sec. Le produit est purifié sur colonne d'alumine (éluant CH₂Cl₂-EtOH 95 : 5). On obtient un solide blanc, rendement = 45%, F = 208–210 °C. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,75 (Q, 4H, CH₂CH₂OH) ; 2,46 (s, 12H, PzCH₃) ; 2,55 (s, 4H, NCH₂CH₂) ; 3,38 (s él, 8H, PzCH₂N) ; 3,77 (t, 4H, CH₂OH) ; 5,9 (s, 8H, PzH et PzCH₂Pz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 11,4 (CH₃Pz) ; 27,8 (CH₂CH₂OH) ; 51,3 (PzCH₂N) ; 54,6 [CH₂(CH₂)₂OH] ; 58,4 (PzCH₂Pz) ; 64,3 (CH₂OH) ; 105,6 (C_{Pz}H) ; 140,9 (C_{Pz}CH₃) ; 151,1 (C_{Pz}CH₂N). Spectre de masse : pic moléculaire à MH⁺ = 551 (FAB > 0).

Synthèse du macrocycle III. La condensation du dérivé dichloré **7** avec le 3-aminopropanol a été effectuée, avec les mêmes quantités, par le même mode opératoire décrit ci-dessus. Nous avons isolé deux produits :

Macrocyclic III. Aspect : solide blanc, rendement = 25%, R_f = 0,5 ; F = 184–186 °C. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,8 (Q, 4H, CH₂CH₂OH) ; 2,2 (s, 12H, PzCH₃) ; 2,29 (Q, 4H,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pz}$; 2,72 [t, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$] ; 3,65 (s, 8H, PzCH_2N) ; 3,72 (t, 4H, CH_2OH) ; 4,05 [t, 8H, $\text{PzCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Pz}$] ; 5,98 (s, 4H, PzH). RMN ^{13}C (CDCl_3) : 11,3 (CH_3Pz) ; 27,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ; 28,3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pz}$) ; 51,6 (PzCH_2N) ; 53,4 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Pz}$] ; 54,9 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$] ; 62,8 (CH_2OH) ; 105,4 ($\text{C}_{\text{Pz}}\text{H}$) ; 141,3 ($\text{C}_{\text{Pz}}\text{CH}_3$) ; 150,8 ($\text{C}_{\text{Pz}}\text{CH}_2\text{N}$). Spectre de masse : pic moléculaire à $\text{MH}^+ = 607$ (FAB > 0).

Macrocyclic 8. Aspect : solide blanc, rendement = 25%, $R_f = 0,7$; $F = 105\text{--}107^\circ\text{C}$. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,88 (Q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ; 2,12 (s, 6H, PzCH_3) ; 2,37 (Q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pz}$) ; 2,98 (t, 2H, NCH_2) ; 3,78 (s, 4H, PzCH_2N) ; 3,95 (t, 2H, CH_2OH) ; 4,28 (t, 4H, PzCH_2) ; 5,7 (s, 2H, PzH). Spectre de masse : pic moléculaire à $\text{MH}^+ = 304$ (FAB > 0).

Synthèse du monomère IV. A une solution (1,1 g ; 0,002 mol) du macrocycle **II** et (0,4 g ; 0,004 mol) de triéthylamine dans 150 ml de dichlorométhane refroidie à 0°C , on ajoute goutte à goutte (0,42 g ; 0,004 mol) du chlorure de méthacryloyle. Le mélange est agité pendant 4 h à température ambiante. On filtre le sel d'ammonium formé et le filtrat est évaporé à température ne dépassant pas 40°C . Le produit est purifié sur colonne d'alumine (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--EtOH}$ 97 : 3). On obtient un produit visqueux jaunâtre, rendement = 80%. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,78 (Q, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,88 (s, 6H, CH_3 éthyl) ; 2,38 (s, 12H, PzCH_3) ; 2,5 (t, 4H, NCH_2CH_2-) ; 3,65 (s, 8H, PzCH_2N) ; 4,12 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}-$) ; 5,5 (s, 2H, H éthyl) ; 5,78 (s, 2H, H éthyl) ; 5,9 (s, 4H, PzCH_2Pz) ; 6,05 (s, 4H, PzH). Spectre de masse : pic moléculaire à $\text{MH}^+ = 687$ (FAB > 0).

Synthèse du monomère V. Le monomère **V** est obtenu à partir du macrocycle **III** par le même mode opératoire décrit ci-dessus avec les mêmes quantités, rendement = 75%. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,78 (Q, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) ; 1,95 (s, 6H, CH_3 éthyl) ; 2,14 (s, 12H, PzCH_3) ; 2,52 (t, 4H, NCH_2CH_2-) ; 2,8 (t, 4H, $\text{PzCH}_2\text{CH}_2-$) ; 3,7 (s, 8H, PzCH_2N) ; 3,92 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}-$) ; 4,2 (t, 8H, $\text{PzCH}_2\text{CH}_2-$) ; 5,45 (s, 2H, H éthyl) ; 5,85 (s, 2H, H éthyl) ; 5,98 (s, 4H, PzH). Spectre de masse : pic moléculaire à $\text{MH}^+ = 743$ (FAB > 0).

Synthèse de la membrane M_{IV}. Dans un tube à essai, on introduit 0,7 g (0,001 mol) de monomère **IV**, 0,1 g (0,001 mol) de styrène et 0,024 g (10^{-4} mol) de 2,2-diméthoxy-2-phényl-acétophénone. La solution est agité pendant 5 min à température ambiante. On dépose la formulation sur le support PAN découpé en carré de 6 cm de côté, on l'étale à l'aide d'une tige filetée d'un "hand-coater" pour former une couche uniforme d'épaisseur 6 μm . On expose l'ensemble au rayonnement UV d'une lampe à vapeur de mercure pendant 20 s, les irradiations sont effectuées à température ambiante et en présence de l'air.

Synthèse de la membrane M_V. La membrane M_V incorporant le monomère **V** est obtenue par le même mode opératoire décrit ci-dessus et à partir des mêmes quantités.

Extraction liquide-liquide

Dans toutes les expériences, 50 ml de dichlorométhane contenant le ligand à une concentration égale à 7×10^{-5} M sont agités magnétiquement avec 50 ml d'une solution aqueuse contenant le nitrate métallique à une concentration de 7×10^{-5} M et une quantité équivalente d'acide picrique. Ces solutions sont obtenues à partir de solutions mères préparées avec une grande précision. La température est maintenue constante à 25°C durant toutes les expériences. Le temps d'agitation est de 2 h, et nous avons pu vérifier que l'équilibre est atteint durant ce temps. Dans un second temps, nous avons remplacé la phase aqueuse contenant le sel métallique par l'eau pure qui sera agitée avec la phase organique pendant 2 h. Les mesures ont été reproduites deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Etude du transport facilité

Les expériences de transport ont été conduites à l'aide d'un système comportant deux demi-cellules d'un volume de 90 cm³ qui constituent la phase source et la phase réceptrice. Deux joints en Téflon creusés sont appliqués à la membrane qui sépare les deux phases. L'étanchéité de l'ensemble est assurée au moyen de brides et de vis de fixation. Les deux phases aqueuses sont agitées par des barreaux magnétiques et la surface de la membrane en contact avec les deux phases aqueuses est $12,56 \times 10^{-4}$ m². Les expériences de transport ont été effectuées à partir d'une solution source 0,1 M en nitrate métallique. La phase réceptrice contient initialement de l'eau pure désionisée (18 MΩ cm). A contre courant de protons, la phase réceptrice contient une solution d'acide nitrique 0,1 M. La durée variable des expériences dépend de la vitesse du transport transmembranaire. Nous les avons arrêtées chaque fois au bout de 24 h, durée jugée suffisante pour calculer les flux de diffusion et la sélectivité. La température est maintenue constante à 25°C durant toutes les expériences.

Le passage des cations dans la phase réceptrice est suivi par conductimétrie. Des échantillons prélevés à intervalles de temps réguliers dans cette phase sont ensuite analysés par spectrométrie d'absorption atomique afin de déterminer la concentration en cation.

Résultats et discussions

Synthèse des macrocycles bifonctionnels

Dans le Schéma 1, nous indiquons les liaisons C–N qui doivent être créées pour obtenir les macrocycles désirés. De telles molécules possèdent deux axes de symétrie ; elles peuvent être formées soit par la création préalable de deux liaisons [A] suivie de celle des quatre liaisons [B] (voie I), soit inversement par la création de deux liaisons [B] suivie de quatre liaisons [A] (voie II). En outre, pour avoir une cavité plus ou moins grande, on peut faire varier la valeur de n .

Afin de maîtriser ces synthèses, nous avons modélisé les réactions sur un macrocycle tetrapyrazolique ayant deux bras latéraux non fonctionnalisés ; notre choix s'est porté sur le groupement isopropyle.

Etude modèle.

Voie I. Le tripode **3** est obtenu avec un rendement de 55%, par condensation de deux molécules de 3-chlorométhyl-5-méthylpyrazole **2**, avec l'isopropylamine dans l'acétone nitrile en présence du carbonate de sodium (Schéma 2). Nous avons également isolé le produit de monoalkylation **3'** avec un rendement de 20% et des structures complexes dues à la polycondensation du dérivé chloré **2**, produit très réactif.

Le macrocycle **I** (Schéma 3) est obtenu par condensation, de type 2 + 2, du tripode **3** avec le dibromométhane dans les conditions de la catalyse par transfert de phase (CTP) pour favoriser les substitutions en α du méthyle²¹ et en milieu dilué pour favoriser la cyclisation par rapport aux réactions d'alkylation linéaires.²⁰ Il est isolé du milieu réactionnel par

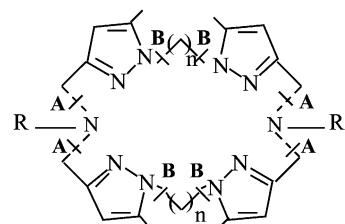


Schéma 1 Stratégie de synthèse des macrocycles.

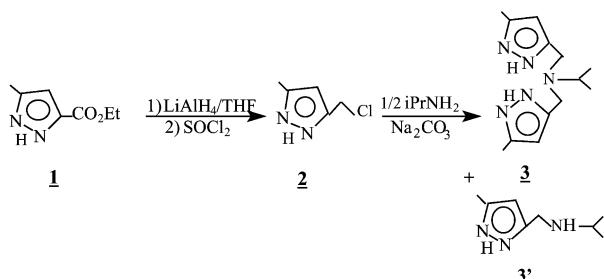


Schéma 2

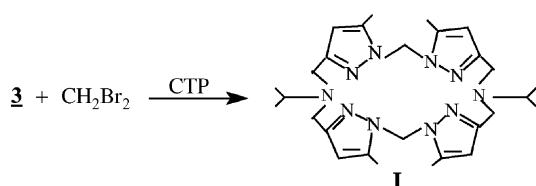


Schéma 3

chromatographie sur colonne d'alumine et précipitation dans l'éther diéthylique, avec un rendement de 30%.

Voie II. Le précurseur de cette synthèse est le dérivé dihalogéné **5**; nous l'avons préparé en trois étapes (Schéma 4). La dialkylation de l'ester pyrazolique **1** par le dibromométhane en présence du tertiobutylate de potassium conduit au diester **4**, dû à une attaque $\alpha\alpha$. Ce dernier est obtenu avec un rendement de 60% et identifié par RMN du proton, à partir de l'étude des constantes de couplage J_{CH_3-H} et par effet du solvant.²² La réduction du diester **4**, suivie de la chloration conduit au dérivé dichloré **5**.

L'étape finale est la création de quatre liaisons de type [A], par condensation 2 + 2 du dérivé **5** et l'isopropylamine (Schéma 5). La réaction est effectuée dans l'acétonitrile, dans les conditions de haute dilution afin de favoriser la cyclisation par rapport à la polycondensation. Le macrocycle **I** est obtenu avec un rendement de 40%.

En conclusion, les deux voies de synthèse nous ont conduit au macrocycle **I** avec des rendements pratiquement égaux, la seconde voie paraît plus laborieuse puisqu'elle nécessite plus d'étapes. Toutefois, nous avons étudié les deux voies de synthèse dans le cas où le bras latéral porte un groupement hydroxyle.

Synthèse du macrocycle II.

Voie I. Le tripode **6**, précurseur de la cyclisation, est obtenu par condensation du dérivé chloré **2** avec le 3-aminopropanol dans l'acétonitrile (Schéma 6). Nous l'avons isolé avec un rendement de 45% et identifié par RMN 1H et spectrométrie de masse. Nous avons également isolé le produit de monoalkylation avec un rendement de 25%.

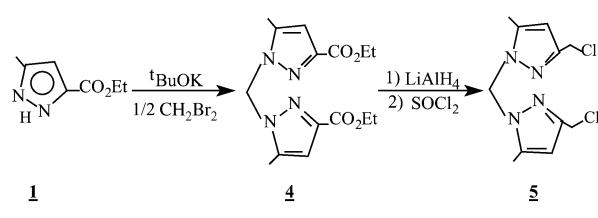


Schéma 4

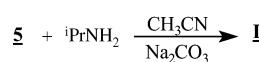


Schéma 5

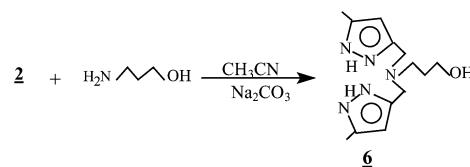


Schéma 6

La condensation du tripode **6** avec le dibromométhane dans les conditions de la CTP ne nous a pas conduit au macrocycle désiré, seuls des composés de structures complexes ont été obtenus. En effet, dans le milieu réactionnel (NaOH 50%), les protons des fonctions alcool sont ionisables et on a formation d'anions alcoolates au lieu des pyrazolates.

Nous avons utilisé également le tertiobutylate de potassium, agent basique plus mou que l'ion hydroxyde, pour favoriser la formation des pyrazolates au lieu des alcoolates. Toutefois, nous avons obtenu un mélange de plusieurs produits dont la séparation s'avère difficile. Ce mélange de produits est dû vraisemblablement à la multiplicité des centres d'alkylation. Ces difficultés nous ont obligé à abandonner cette voie de synthèse.

Voie II. Le macrocycle **II** est obtenu par condensation du dérivé chloré **5** avec le 3-aminopropanol (Schéma 7). La réaction est effectuée dans l'acétonitrile, dans des conditions de haute dilution. Nous avons obtenu le macrocycle **II** avec un rendement de 45%, et nous l'avons identifié par RMN 1H , RMN ^{13}C et spectrométrie de masse.

En conclusion, la présence du groupement hydroxyle sur le bras latéral empêche la cyclisation du tripode avec le dibromométhane par voie de CTP. Par contre, la seconde voie nous a permis d'obtenir le macrocycle désiré, nous avons alors retenu cette voie pour synthétiser le macrocycle **III**.

Synthèse du macrocycle III. Le macrocycle **III** est obtenu par condensation 2 + 2 du dérivé dichloré **7**, présentant trois jonctions méthyléniques entre les noyaux pyrazoles avec le 3-aminopropanol, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (Schéma 8). Nous avons isolé en plus du macrocycle désiré, un macrocycle bipyrazolique **8** dû à une

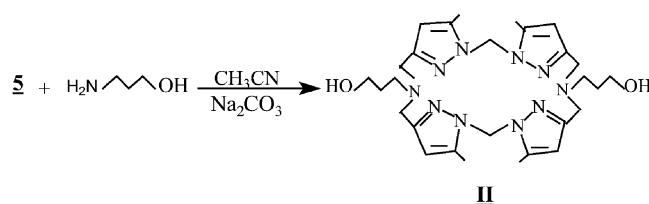


Schéma 7

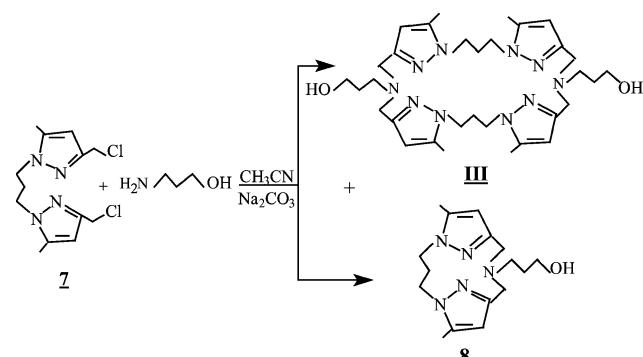


Schéma 8

condensation de type 1 + 1. Les deux macrocycles sont isolés par chromatographie sur colonne d'alumine avec des rendements égaux à 25% et identifiés par RMN ^1H , RMN ^{13}C et spectrométrie de masse.

Lors de la synthèse du macrocycle **II** la condensation 1 + 1 ne s'est pas produite. En effet, le macrocycle bipyrrozolique correspondant est trop tendu pour qu'il soit formé et on favorise par conséquent le système macrocyclique de taille plus grande. Par contre, la présence de trois jonctions méthylène dans la structure de **8** rend sa formation possible, suite à une condensation 1 + 1, grâce à sa flexibilité.

Synthèse des monomères

La présence des groupements hydroxyles sur les bras latéraux des macrocycles **II** et **III** nous a permis de fixer des doubles liaisons méthacryliques sur ces bras par condensation avec le chlorure de méthacryloyle (Schéma 9). L'addition est effectuée à 0°C en présence de triéthylamine afin de piéger l'acide chlorydrique formé. Les monomères **IV** et **V** sont obtenus avec des rendements de 80 et 75% respectivement et identifiés par RMN du proton et spectrométrie de masse. La pureté des monomères **IV** et **V** est contrôlée par HPLC ; elle est supérieure à 98%.

Synthèse des membranes

Les membranes synthétisées sont des films denses résultant d'une polymérisation photochimique de solutions homogènes, contenant le monomère **IV** ou **V**, le diluant et le photoamorceur, étalées sur un support poreux de polyacrylonitrile (PAN).

Les flux de diffusion des espèces à l'intérieur d'un matériau étant inversement proportionnels à l'épaisseur traversée, une faible épaisseur permettra donc d'optimiser les flux. Les films de quelques micromètres d'épaisseur sont trop fragiles pour être auto-supportés, ce qui rend nécessaire la présence d'un support qui assurera la stabilité mécanique.

Le support de PAN présente par ailleurs une faible porosité de surface qui permet une réalisation aisée des dépôts et une bonne tenue mécanique. Il présente une porosité globale très élevée avec des diamètres de pores supérieurs à une dizaine de micromètres. Il est d'autre part très perméable aux ions et ne limite donc pas le transport, le flux de diffusion²³ de KCl à travers ce support est d'environ 1 mol h⁻¹ m⁻².

La formulation appliquée au support est un mélange équimolaire de monomère actif et de styrène choisi comme diluant. Le photoamorceur utilisé est la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone en raison de son absorption notable dans le proche UV^{24,25} chaque formulation contient 3% en poids de photoamorceur. La formulation est déposée sur le support PAN et l'ensemble est exposé à des radiations UV émises par une lampe à vapeur de mercure qui émet des radiations dans le domaine de longueurs d'onde comprises entre 250 et 440 nm.

Les membranes synthétisées sont observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons caractérisé l'aspect de surface (porosité, présence de défauts) et l'interface couche déposée/support après avoir effectué des cassures

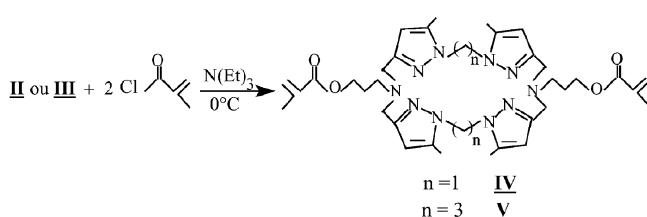


Schéma 9



Fig. 1 Morphologie de la membrane MIV, vue en coupe, par MEB.

franches des échantillons dans l'azote liquide pour observer des coupes nettes.

Dans les deux cas, nous avons observé des surfaces denses exemptes de microporosité, contrairement au film PAN où la présence des pores est marquée ; les épaisseurs des films sont comprises entre 4 et 6 µm. Nous présentons sur la Fig. 1, la photographie prise avec la membrane MIV.

Certains auteurs²⁶ conseillent de préparer une membrane de référence à partir d'une molécule équivalente au transporteur mais ne possédant pas de propriétés complexantes. Nous l'avons préparée à partir du diméthacrylate d'éthylène glycole et du styrène dans les proportions 50 : 50. Les tests effectués sur cette membrane montrent qu'aucune diffusion des cations métalliques n'a eu lieu, ce qui montre que la diffusion des cations à travers nos membranes est bien due à la présence des macrocycles.

Etude du pouvoir extractant

Avant d'étudier le transport des métaux alcalins Li⁺, Na⁺ et K⁺ par les membranes synthétisées, nous avons effectué une étude du pouvoir extractant des macrocycles **II** et **III** vis à vis de ces métaux par la méthode d'extraction liquide-liquide.^{12,27} Le coanion qui accompagne le cation métallique au cours de son extraction est l'anion picrate, choisi pour sa lipophilie et sa possibilité de détection par spectrométrie UV à la longueur d'onde de 255 nm. En effet, il joue le rôle de traceur de la complexation. La distribution du picrate à l'équilibre est déterminée par spectrométrie UV et nous avons dosé également le cation métallique par spectrométrie d'absorption atomique (AA).

Dans le Tableau 1 nous avons rassemblé les valeurs limites d'extraction des cations métalliques en présence d'anions picrates. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont cohérentes : elles montrent qu'il y a extraction simultanée du cation métallique et de l'anion picrate. Les deux macrocycles complexent aussi bien Li⁺, Na⁺ que K⁺ avec des valeurs limites d'extraction élevées puisqu'elles varient de 20 à 45%. La complexation de ces cations par les macrocycles **II** et **III** est dûe au fait que ces derniers constituent une sorte de cage aux dimensions données, relativement rigide qui fait que la stabilité

Tableau 1 Valeurs limites d'extraction (%) du picrate et des cations métalliques

Ligand	Li ⁺		Na ⁺		K ⁺	
	Picrate UV	Cation AA	Picrate UV	Cation AA	Picrate UV	Cation AA
II	16	20	30	35	40	45
III	22	25	32	35	35	40

des complexes formés est élevée ; il y a un effet macrocyclique²⁸ comme déjà décrit dans le cas des polyéthers cycliques. Par ailleurs, on constate que ces macrocycles présentent une affinité de complexation plus importante pour le cation K^+ le plus volumineux ; les cages macrocycliques s'adaptent mieux pour ce cation. Toutefois, les valeurs limites d'extraction de K^+ mesurées pour ces macrocycles sont les meilleures valeurs obtenues jusqu'à présent avec les macrocycles tetracyclopyrazoliques.

Le phénomène inverse (désextraction) est étudié en remplaçant la phase aqueuse contenant le sel métallique par de l'eau pure. Les valeurs limites de désextraction obtenues montrent que les cations alcalins extraits sont totalement relargués dans la phase aqueuse, ce qui correspond à une décomplexation totale. Ces résultats sont en accord avec le but que nous recherchons pour extraire et transporter sélectivement le cation K^+ .

Etude du transport facilité

La qualité d'une membrane doit être évaluée en termes de flux de diffusion[†] et de sélectivité[‡] dans les conditions normales d'utilisation.

Membrane M_{IV}. Nous avons étudié le transport individuel et compétitif des trois cations Li^+ , Na^+ et K^+ en mode simple et le transport compétitif à contre courant de protons. Sur les Fig. 2 à 4, nous donnons les courbes résultantes des cinétiques de transport effectuées par les différents modes de transport. Le Tableau 2 rassemble les valeurs des flux de transport et des sélectivités calculées.

L'étude du transport individuel des cations Li^+ , Na^+ et K^+ montre une diffusion assistée de ces cations à travers la membrane. Les valeurs des flux de diffusion montrent que les trois cations sont transportés avec des vitesses du même ordre de grandeur par cette membrane. L'étude du transport compétitif des trois cations pour une concentration égale à $3,33 \times 10^{-3} M$ en chaque cation, conduit à une sélectivité de transport de 5 en faveur de K^+ par rapport à Li^+ et de 2 par rapport à Na^+ . Les flux de diffusion augmentent avec les rayons cationiques des métaux étudiés, la cage macrocyclique étant mieux adaptée au cation K^+ , ce qui explique la sélectivité de la membrane vis-à-vis de ce cation.

A contre courant des protons, seul le flux de K^+ est influencé, ceux de Li^+ et Na^+ sont peu modifiés. Quant à la sélectivité, elle passe de 5 à 7 par rapport à Li^+ et à 3 par rapport à Na^+ . La comparaison des mesures conductimétriques et des dosages des cations effectués par absorption atomique montre bien que le phénomène observé est un flux croisé des cations alcalins et des protons.

Membrane M_V. Les cinétiques de transport des cations précités par cette membrane, incorporant le macrocycle III, donnent des courbes ayant les mêmes allures que celles obtenues avec la membrane M_{IV}. Dans le Tableau 3, nous avons rassemblé les valeurs des flux de diffusion et des sélectivités en transport compétitif.

En mode simple, on note une sélectivité de transport du cation K^+ de 8,7 par rapport à Li^+ et de 3,2 par rapport à Na^+ . D'autre part, on remarque que le flux de diffusion de K^+ est supérieur dans le cas de la membrane M_V à ce qu'il est avec la membrane M_{IV} et ceux des cations Na^+ et Li^+ sont inférieurs dans ce cas. Ce comportement différent peut être expliqué par le fait que le macrocycle greffé dans la membrane M_V possède une cavité de taille supérieure et plus flexible pour

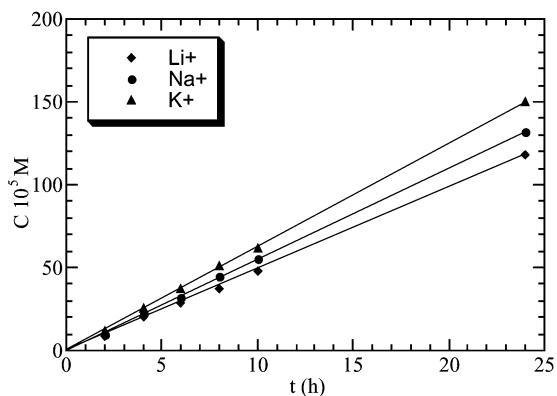


Fig. 2 Transport individuel des cations à travers la membrane M_{IV}: évolution des concentrations des cations dans la phase réceptrice.

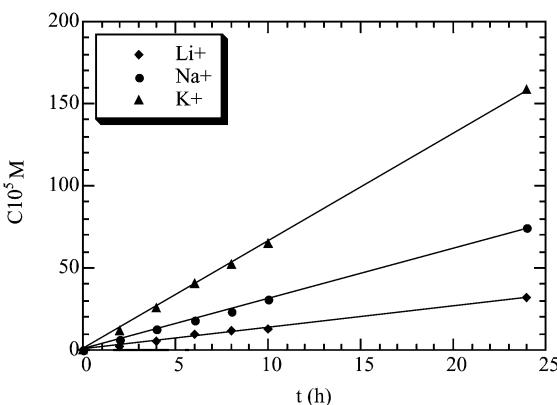


Fig. 3 Transport compétitif des cations à travers la membrane M_{IV}: évolution des concentrations des cations dans la phase réceptrice.

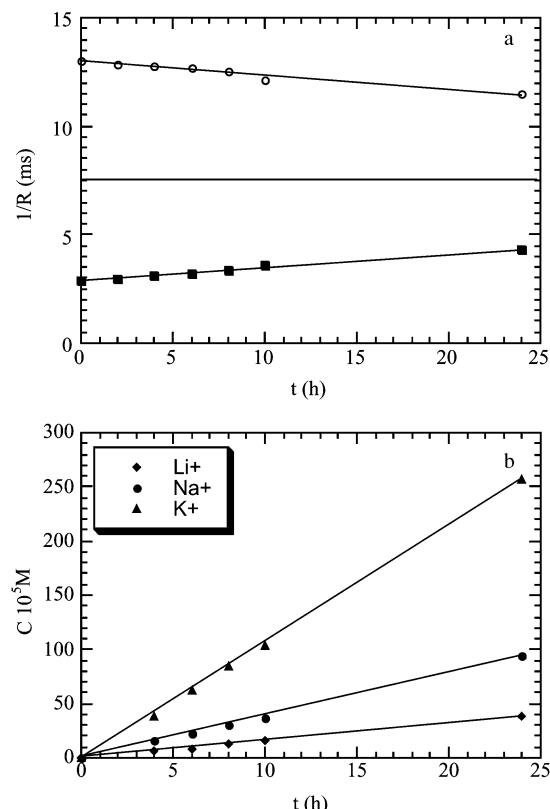


Fig. 4 Transport compétitif des cations à travers la membrane M_{IV} à contre courant des protons. (a) Évolution des conductances dans la phase réceptrice (○) et dans la phase source (■). (b) Évolution des concentrations des cations alcalins dans la phase réceptrice.

[†] C'est la vitesse de transport par unité de surface.

[‡] C'est le rapport des flux de diffusion de deux cations considérés.

Tableau 2 Valeurs des flux de diffusion (en 10^{-3} mol $\text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$) et des sélectivités de la membrane **IV**

	Transport individuel	Transport compétitif	Transport compétitif à contre courant de protons
$F_{\text{K}^+}/10^3 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	4,5	4,7	7,7
$F_{\text{Na}^+}/10^3 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	3,9	2,24	2,8
$F_{\text{Li}^+}/10^3 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	3,5	0,95	1,12
$S_{\text{K}^+}/\text{Li}^+$	1,3	4,9	6,9
$S_{\text{K}^+}/\text{Na}^+$	1,2	2,1	2,8
$S_{\text{Na}^+}/\text{Li}^+$	1,1	2,4	2,5

Tableau 3 Valeurs des flux de diffusion (en 10^{-3} mol $\text{h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) et des sélectivités de la membrane **V**

	Transport compétitif	Transport compétitif à contre courant des protons
$F_{\text{K}^+}/10^3 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	5,7	14,6
$F_{\text{Na}^+}/10^3 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	1,75	3,85
$F_{\text{Li}^+}/10^3 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	0,65	0,86
$S_{\text{K}^+}/\text{Li}^+$	8,8	17
$S_{\text{K}^+}/\text{Na}^+$	3,3	3,9
$S_{\text{Na}^+}/\text{Li}^+$	2,7	4,5

mieux incorporer K^+ sans déformation conformationnelle du macrocycle.

A contre courant de protons, le flux de diffusion du cation K^+ s'élève de 5,7 à $14,6 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{h}^{-1} \text{ m}^{-2}$; le flux de Na^+ est multiplié également par un facteur 2 alors que celui de Li^+ est peu affecté. La sélectivité de la membrane pour le potassium vis à vis du lithium devient égale à 17.

Les valeurs des flux et des sélectivités que nous avons déterminées pour cette membrane sont donc les meilleures valeurs décrites jusqu'à présent, ce qui place ces structures parmi les meilleures connues pour leur sélectivité et leur transport du potassium.

Conclusions

Au cours de ce travail, nous avons mis au point la synthèse de nouveaux macrocycles tetrapyrazoliques présentant deux bras latéraux, la nature de ces bras et la taille de la cavité macrocyclique ont été variées. Si les bras latéraux portent un groupement non fonctionnel, la cyclisation se fait aussi bien par création de liaisons N–C–N dans les conditions de la CTP que par création de liaisons C–N–C dans des conditions de haute dilution. Par contre, en présence de groupement fonctionnel tel que l'hydroxyle, seule la seconde méthode nous a permis d'obtenir les macrocycles désirés. Toutefois, si la taille de la cavité macrocyclique est grande, on obtient également par cette méthode un macrocycle bipyrazolique suite à une condensation 1 + 1, dûe à la flexibilité du système.

L'élaboration de matériaux membranaires est réalisée par photopolymérisation d'une formulation étalée sur un support PAN. La formulation contient le monomère méthacrylique, obtenu par estérification de l'alcool macrocyclique avec le chlorure de méthacryloyle, le styrène et le photoamorceur. Nous avons obtenu par cette méthode des membranes denses.

L'étude du transport facilité des métaux alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ à travers ces membranes montre une sélectivité de transport marquée pour le cation K^+ , celle-ci est d'autant plus importante que la taille de la cavité macrocyclique est grande. Les flux du transport ont été chaque fois améliorés par un flux croisé de protons et des augmentations considérables des flux et des sélectivités ont été observées.

References

- B. Lupo et G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1984, 473.
- A. Ramdani et G. Tarrago, *Tetrahedron*, 1981, **37**, 987.
- M. Gal, G. Tarrago, P. Steel et C. Marzin, *New. J. Chem.*, 1985, **9**, 617.
- S. Boudouche, C. Coquelet, L. Jacquet, C. Marzin, R. Sandea et G. Tarrago, *J. Inclusion Phenom.*, 1993, **16**, 69.
- J. Elguero, M. Espada, A. Ramdani et G. Tarrago, *J. Heterocycl. Chem.*, 1980, **17**, 137.
- C. Marzin, G. Tarrago, G. Gal, I. Zidane, T. Hours, D. Lerner, C. Andrieux, H. Camp et J. M. Saveant, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 420.
- J. E. Bol, B. Mars, G. Gonesh, W. L. Driessens, K. Goubitz et J. Reedijk, *Hétérocycles*, 1997, **45**, 1477.
- F. Mary, C. Marzin, S. Salhi et G. Tarrago, *Supramol. Chem.*, 1993, **3**, 57.
- R. H. Bode, J. E. Bol, W. L. Driessens, F. B. Hullsbergen, J. Reedijk et A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1239.
- C. Marzin, G. Tarrago, I. Zidane, E. Bienvenue, P. Seta, C. Andrieux, H. Camp et J. M. Saveant, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1776.
- C. Marzin, F. Budde et D. Lerner, *New. J. Chem.*, 1987, **11**, 33.
- G. Tarrago, I. Zidane, C. Marzin et A. Tep, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 91.
- A. M. Neplenbroek, D. Bargeman et C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, 1992, **67**, 121.
- B. Ameduri, B. Boutevin et F. Malek, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1994, **32**, 729.
- B. Boutevin et F. Malek, *Eur. Polym. J.*, 1995, **12**, 1279.
- B. Boutevin, F. G. Pietrasanta et F. Malek, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 1121.
- S. Radi, A. Ramdani, Y. Lekchiri, M. Morcellet, G. Crini, J. Morcellet et L. Janus, *Eur. Polym. J.*, 2000, **36**, 1985.
- S. Radi, A. Ramdani, Y. Lekchiri, M. Morcellet, G. Crini, J. Morcellet, L. Janus et B. Martel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **78**, 2495.
- R. G. Jones, M. J. Mannet et K. C. McLaugan, *J. Org. Chem.*, 1954, **19**, 1428.
- G. Tarrago, S. El Kadiri, C. Marzin et C. Coquelet, *New. J. Chem.*, 1991, **15**, 677.
- J. Fifani, A. Ramdani et G. Tarrago, *New. J. Chem.*, 1977, **1**, 521.
- J. Elguero et R. J. Acquier, *J. Chim. Phys.*, 1966, **63**, 1242.
- P. Lacan, *Thèse de Doctorat d'Université*, Montpellier, France, 1993.
- M. Fizet, C. Decker et J. Fauret, *Eur. Polym. J.*, 1985, **21**, 427.
- C. Decker et T. Bendikha, *Eur. Polym. J.*, 1985, **20**, 753.
- M. J. Barnes, R. S. Drago et K. J. Balkus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7175.
- C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017.
- F. Dejong et D. N. Reinhoudt, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1981, **17**, 25.