

TETRAAZA 1.4.8.11, CYCLOTETRADECANE GREFFE SUR POLYMERE : SYNTHESE
ET APPLICATION A L'EXTRACTION DE Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} .

Viviane LOUVET, Pierre APPRIOU et Henri HANDEL

Laboratoire de Chimie Organique, CR2, LA 322, 6, avenue Le Gorgeu,
29283 BREST Cédex, France.

ABSTRACT : Polymer supported cyclam is prepared from 1.4.8.11
tetraaza cyclotetradecane and chloromethylated polystyrene resin.
Retention capacities for Cu(II), Ni(II) and Co(II) are reported.

La chimie des coordinats macrocycliques connaît depuis plusieurs
années un développement considérable comme en témoigne l'abondance des
articles consacrés à ce sujet (1).

Alors que les complexants les plus courants, oxygénés ou
mixtes oxygénés et azotés, s'associent essentiellement aux ions alcalins
et alcalino-terreux, les tétramines cycliques se distinguent par le fait
qu'elles sont capables de former des complexes très stables avec les
cations des métaux de transition : Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{3+} ...
(1) et (2).

Une des applications importantes des coordinats macrocycliques
est l'extraction des ions de leur solution, et, pour cela, il est quel-
quefois intéressant de greffer ce type de complexant sur un polymère. On
obtient ainsi des résines échangeuses d'ions aux propriétés souvent re-
marquables (1).

Cette communication préliminaire rapporte la synthèse et les
propriétés complexantes vis-à-vis du Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} du tétraaza 1.4.
8.11, cyclotetradécane (cyclam) greffé sur un polystyrène.

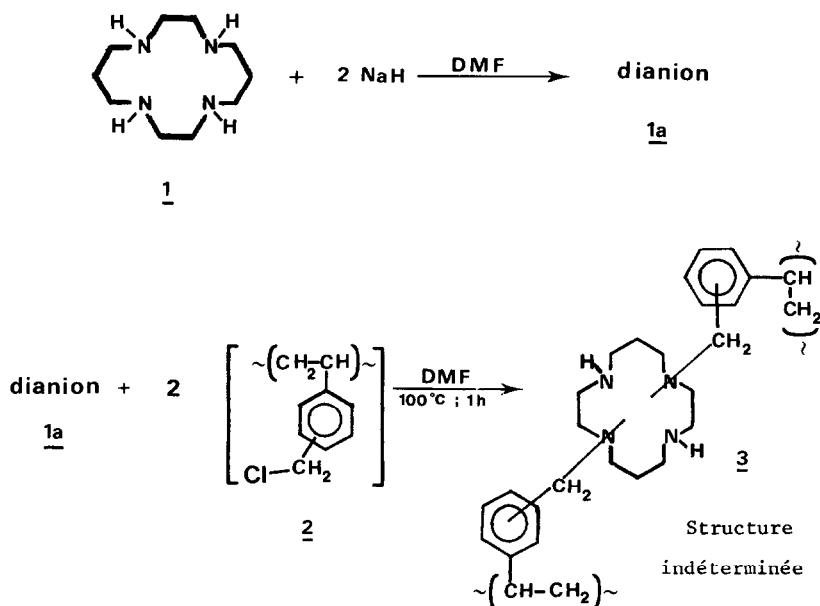
Cette structure cyclique forme en effet des complexes très
stables avec ces ions (1) et (3), la constante de stabilité étant de
l'ordre de 10^{20} dans les trois cas (elle varie légèrement selon les
auteurs et la méthode de mesure utilisée) ; un tel complexant immobi-
lisé sur polymère devrait donc a priori permettre l'extraction efficace
de Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} .

Une manière simple d'aborder la synthèse d'un tel composé est de greffer le cyclam par substitution nucléophile par un des atomes d'azote. Le poly (chlorométhyl) vinylbenzène 2 (ALDRICH, mélange 60 % ortho, 40 % para) se prête bien à cette réaction : il est soluble dans le DMF et réagit quantitativement dans ce milieu avec les amidures (4).

C'est cette réaction que nous nous sommes proposés de réaliser, l'amidure nécessaire pouvant facilement être préparé par action de NaH sur le cyclam (ALDRICH), dans le DMF. Malheureusement, même en prolongeant la réaction pendant trois jours à 100°C, nous n'avons jamais pu dépasser 50 % de substitution par cette méthode, probablement à cause de l'encombrement de l'amidure. Par contre, le dianion, obtenu en faisant réagir NaH sur le cyclam 1 dans le rapport 2:1, réagit quantitativement et rapidement (moins d'une heure) sur le polymère. La réaction peut même être réalisée dans "un seul pot".

Le polymère (5g) et le cyclam (6,7g) sont dissous dans 300 ml de DMF sec, puis NaH (2g) est ajouté par petites fractions. Dès que le dégagement gazeux a cessé, le contenu est porté à 100°C pendant une heure. Après refroidissement, le mélange est versé dans deux litres d'eau, le polymère est filtré et lavé abondamment à l'eau.

L'analyse élémentaire indique qu'il n'y a plus de chlore et que l'on a incorporé un macrocycle pour deux motifs de polymère ; autrement dit, le cyclam aurait réagi par deux de ses azotes sur deux substituants chlorométhyles :



Nous verrons plus loin qu'un gramme de ce composé (Masse du motif : 432, donc 2,3 m.mole) incorpore environ 130 mg de Cu^{2+} (2,0 m.mole) ; ceci conforte la structure bisubstituée proposée. En outre, le fait que ce polymère soit insoluble dans tous les solvants essayés (eau, acétone, alcools, alcanes, solvants chlorés...) milite également en faveur d'une réticulation.

Qualitativement, au contact d'une solution de sulfate de cuivre, le polymère prend rapidement une couleur bleu marine intense ; par contre, Ni^{2+} et Co^{2+} ne modifient pas son aspect. Le tableau I rassemble pour chacun des trois ions, les poids de métal fixé (en mg), par gramme de polymère ajouté. Les mesures ont été effectuées par absorption atomique sur les solutions avant et après sa mise en contact avec le polymère.

TABLEAU I

Poids de métal fixé (milligramme) par gramme de polymère

	Cu^{2+} a)	Ni^{2+} a)	Co^{2+} a)
A b)	130	< 5	< 5
B c)	125	~0	~0

- a) 10 ml de solution $4,6 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (sulfate), 100 mg de polymère séché (80°) une nuit à l'étuve ; temps de contact 24 heures.
- b) chaque ion séparément ; les résultats ne sont pas modifiés si l'on prolonge le temps de contact à 48 heures.
- c) mélange des trois ions : 25 ml, $4,6 \cdot 10^{-2}\text{M}$ en chaque espèce et 100 mg en polymère sec.

Le dosage du métal fixé sur le solide (microanalyse) confirme ces résultats. Comparés à l'ion Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} sont nettement moins bien fixés (expérience A), ce qui peut paraître surprenant, compte tenu des fortes constantes de complexation de ces ions avec le cyclam. Cependant, l'étude cinétique de cette complexation, effectuée par T.A. KADEN

et coll. (5) a montré que Cu^{2+} était complexé environ 10^3 fois plus vite que Ni^{2+} et Co^{2+} . Ce facteur, s'il est conservé pour 3 pourrait justifier dans notre cas les résultats du Tableau I.

L'expérience B a pour but de déterminer le comportement du polymère vis-à-vis d'une solution contenant simultanément les trois ions. Il apparaît que le cuivre peut être extrait sélectivement, ce qui est intéressant puisque la séparation Cuivre-Cobalt-Nickel est un problème industriel actuel. De plus, lorsque le polymère 3 est mis en excès par rapport à la quantité d'ion Cu^{2+} le taux résiduel de Cuivre dans la solution surnageante est inférieur à 20 p.p.b.

Par ailleurs, le polymère 3 peut être régénéré par plusieurs lavages à l'acide chlorhydrique 11 M, suivis par des lavages à l'eau, à la soude 1M, puis encore à l'eau, pour servir à nouveau.

Bien que de structure mal définie, le polymère dont nous avons décrit ici la synthèse, se caractérise par la facilité de sa préparation, son fort taux d'extraction du Cuivre y compris en présence de Nickel et de Cobalt, et il est régénérable. D'autres ions seront étudiés, et outre les applications habituelles pour ce type de résine échangeuse d'ions, nous espérons pouvoir l'appliquer au dosage du cuivre dans l'eau de mer.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) COORDINATION CHEMISTRY OF MACROCYCLIC COMPOUNDS, A. MELSON Edit., PLENUM, 1979.
- b) PROGRESS in MACROCYCLIC CHEMISTRY, R.M. IZATT et J.J. CHRISTENSEN Edit., WILEY, 1981.
- c) E. BLASIUS et K.P. JANZEN dans Host Guest Complex Chemistry I, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, 1981, 163.
- d) I. TABUSHI, Y. KOKUBE, H. KATO, Jpn. Pat. 79,130,593 ; et 79,130,592 ; C1 C07 D259/00 (1979)
- (2) C.K. POON et C.M. CHE, Inorg. Chem. 1981, 20, 1640.
- (3) W. STEINMANN et T.A. KADEN, Helv. Chim. Acta. 1975, 58, 1358.
- (4) H.W. GIBSON et F.C. BAILEY, Macromolecules, 1976, 9, 10.
- (5) A.P. LEUGGER, L. HERTLI et T.A. KADEN, Helv. Chim. Acta. 1978, 61, 2296.

(Received in France 17 February 1982)