

144. Tétraazamacrocycles lipophiles: extraction d'ions métalliques par une résine imprégnée¹⁾

par Frédéric R. Muller, Henri Handel et Robert Guglielmetti

Laboratoire de Synthèse Organique LA CNRS 322, Université de Bretagne Occidentale,
6, avenue Le Gorgeu, F-29283 Brest-Cédex

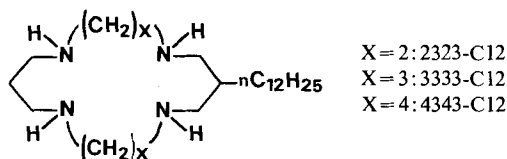
(28.III.83)

Lipophilic Tetraazamacrocycles: Extraction of Metal Ions by Impregnated Resin

Summary

Extraction of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Ag^+ by lipophilic tetraazamacrocycles dispersed on a solid matrix (Amberlite XAD7) is reported. Extraction efficiency is sensitive to the metal ion identity and the cavity size of the macrocycle. The influence of kinetic factors upon extraction efficiency is discussed.

Introduction. – L'extraction liquide-liquide des ions métalliques est une des applications importantes de la chimie des coordinats macrocycliques [1]. Parmi tous les composés de cette famille, les tétramines cycliques [2] se distinguent par le fait qu'elles sont capables de former des complexes extrêmement stables avec les ions des métaux de transition et des métaux lourds, les alcalins et alcalino-terreux n'étant pas ou peu complexés. Récemment, nous avons décrit la synthèse de nouveaux tétraazamacrocycles lipophiles [3], les 2323-C12, 3333-C12 et 4343-C12, et avons étudié l'extraction liquide-liquide des ions Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Ag^+ complexés par ces ligands [4].



Il nous a paru également intéressant de réaliser l'extraction de ces métaux par adsorption sur un polymère imprégné par ces molécules. Nous décrirons ici les résultats obtenus avec le XAD7, résine se prêtant particulièrement bien à ce type d'expériences. En effet, contrairement à d'autres adsorbants à très haute surface spécifique habituellement utilisés (les polystyrènes XAD2 et XAD4), le polyacrylate de méthyle XAD7 est une résine polaire dont le taux d'hydratation plus élevé favorise des échanges rapides entre la phase aqueuse et solide [5].

¹⁾ Ce mémoire constitue une partie de la thèse de 3ème cycle de F. R. Muller.

Tableau 1. μ -équiv. d'ion extraits pour 100 μ mol de ligand déposé sur XAD7 (taux d'imprégnation: 5%)

Ion	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Ag ⁺
Rayon ionique ^{a)}	0,62	0,63	0,69	0,74	0,97	1,20	1,86
2323-C12 R = 0,60 à 0,75 Å	47	39	94	55	20	< 0,5	78 ^{b)}
3333-C12 R = 0,80 à 1,1 Å	27	18	95	22	41	< 0,5	68 ^{b)}
4343-C12 R = 1,2 à 1,5 Å	9	9	63	28	28	009	63

^{a)} Selon Pauling (Å), ^{b)} Sous la forme Ag²⁺ + Ag⁰.

Résultats et discussion. – *Influence de la nature du ligand.* Le Tableau 1 rassemble les résultats obtenus en utilisant la résine imprégnée à 5% par chacun des trois ligands, selon la méthode décrite dans la partie expérimentale. Les résultats sont exprimés en micromol-équiv. d'ion extrait pour 100 μ mol de ligand disponibles, soit environ 1 g de résine imprégnée. Le temps de contact de la résine avec la solution est de 70 h.

L'ion Ag⁺ complexé par le cyclam se dismute rapidement selon l'équation: $2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{Ag}^0$; ce phénomène a été rapporté par Kestner & Allred [6]. Nous avons observé également que cette réaction se produisait en présence du 2323-C12 et du 3333-C12 [4]. Dans ces deux cas, les valeurs du Tableau 1 correspondent au dépôt sur la résine d'un mélange d'ions Ag²⁺ complexés et d'argent métallique. Par contre avec le 4343-C12 c'est l'ion Ag⁺ qui est extrait.

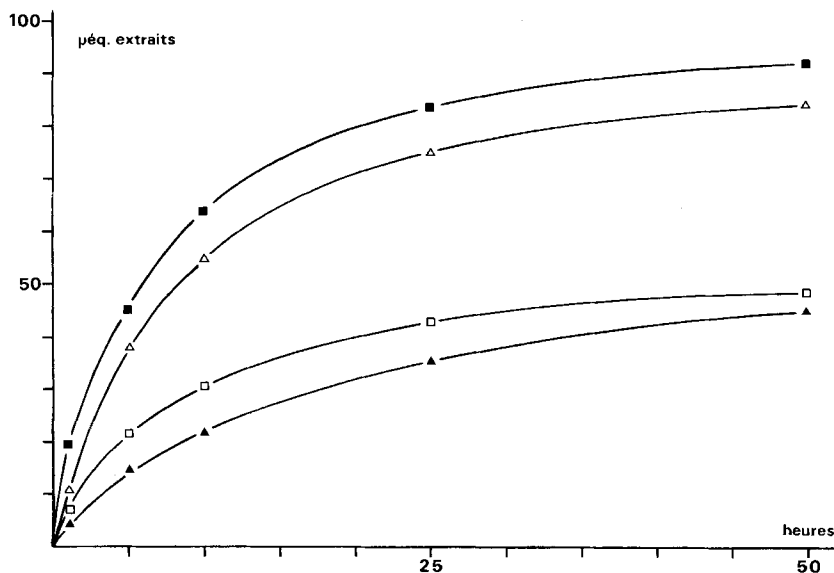


Fig. 1. Cinétique d'adsorption des ions Cu²⁺ (■), Zn²⁺ (△), Co²⁺ (□) et Ni²⁺ (▲) par XAD7 imprégnée (conditions opératoires du Tableau 1)

Compte tenu du fait (étudié plus loin) que dans tous les cas la quantité de complexe présent en solution est très faible, les taux d'extraction relevés dans le *Tableau 1* semblent indiquer une relation entre la dimension de la cavité présentée par le ligand et le rayon ionique (exception faite du cas particulier Ag^+). Ce comportement est cependant en contradiction avec la propriété qu'ont tous ces ions de former des complexes très stables avec les tétramines cycliques, même lorsque la taille de la cavité ne correspond pas exactement à celle de l'ion [2] [7-9]; ainsi Pb^{2+} ($R=1,20 \text{ \AA}$) est complexé par le tétraaza-1,4,7,10-cyclododécane ($R=0,60 \text{ \AA}$) avec $\log K_s = 15.9$.

Tableau 2. Influence de la nature de l'anion sur les taux d'extraction des ions pour XAD7 imprégnée à 5% par le 2323-C12^{a)}

	Cl^-	SO_4^{2-}	ClO_4^-	CH_3CO_2^-	NO_3^-
Ni^{2+}	47	49	48	48	49
Co^{2+}	39	40	41	38	38
Cu^{2+}	94	84	85	87	86
Zn^{2+}	55	54	57	58	58
Cd^{2+}	20	21	20	22	21

^{a)} Conditions opératoires identiques à celles du *Tableau 1*.

Il semble que le phénomène soit d'origine cinétique. *Kaden et al.* [10] ont en effet montré que les vitesses de complexation des ions Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} par les tétramines cycliques décroissent dans l'ordre suivant: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Nous avons vérifié que cet ordre est conservé dans notre cas. La *Figure 1* rend compte de l'adsorption, en fonction du temps, de ces ions par XAD7 imprégnée à 5% par le 2323-C12. Les courbes d'adsorption de Co^{2+} et Ni^{2+} se croisent vers 60 h, ce qui justifie que dans les conditions du *Tableau 1* (70 h) Ni^{2+} soit davantage absorbé que Co^{2+} .

Influence de la nature de l'anion. Elle a été examinée dans le cas du composé 2323-C12. Nos résultats sont rassemblés dans le *Tableau 2*.

Il n'y a pas d'effet d'anion important, contrairement à ce que nous avons observé lors de l'extraction liquide-liquide [4]. La nature plus ou moins lipophile de l'anion n'exerce pas son influence ici, probablement parce que sa sphère de solvation n'est pas perturbée par un changement de phase.

Distribution des espèces en présence. Nous avons approfondi l'étude du phénomène d'adsorption en nous limitant à Cu^{2+} , ion présentant la cinétique d'adsorption

Tableau 3. Distribution des espèces en présence: Cu^{2+} , ligand et complexe, après 96 h de contact^{a)}

Ligand	Phase aqueuse ^{b)}		Phase solide ^{c)}	
	$[\text{Cu}^{2+}]$ total	$[\text{Cu}^{2+}]$ complexé	$[\text{Cu}^{2+}]$ absorbé	[ligand] non complexé
2323-C12	$0,53 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-2}$	0,0
3333-C12	$0,60 \cdot 10^{-3}$	$0,30 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$
4343-C12	$0,72 \cdot 10^{-3}$	$0,27 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$

^{a)} 25 ml de solution de $\text{CuCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + 100 mg de XAD7 imprégnée à 5% par le ligand.

^{b)} Concentrations en mol-équival. l^{-1} .

^{c)} Concentrations en mol-équival. kg^{-1} .

la plus rapide. Le *Tableau 3* réunit pour les trois ligands les concentrations (en mol/l ou en mmol-équiv./g de résine) des espèces présentes dans les phases aqueuse et solide après 96 h.

On constate que la saturation de la résine imprégnée par 3333-C12 et 4343-C12 n'est pas réalisée puisqu'il subsiste encore sur le solide de la tétramine non complexée. Par ailleurs, un peu de complexe passe en solution, ce qui pourrait signifier qu'il existe un équilibre de distribution du cuivre complexé entre la phase organique et la phase aqueuse.

Etude de l'adsorption du complexe $[Cu(3333-C12)]^{2+}$, $2 Cl^{-}$. Ce complexe mis en présence de XAD7 en solution relativement diluée ($10^{-3} M$), s'absorbe assez rapidement sur le polymère qu'il colore en bleu intense. Le *Tableau 4* rassemble les données concernant l'adsorption de 25 ml de solution de complexe à des concentrations variables par 100 mg de résine XAD7, l'équilibre étant atteint au bout de 48 h.

Tableau 4. Partage du complexe $[Cu(3333-C12)]^{2+}$ entre la phase aqueuse et le solide^{a)}

Concentration initiale en complexe	Concentration à l'équilibre	
	Phase aqueuse ^{b)}	Phase organique ^{c)}
$0,48 \cdot 10^{-4}$	$0,19 \cdot 10^{-4}$	$7,25 \cdot 10^{-3}$
$0,94 \cdot 10^{-4}$	$0,47 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$
$1,97 \cdot 10^{-4}$	$0,87 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$
$4,65 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-2}$
$9,50 \cdot 10^{-4}$	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$14 \cdot 10^{-2}$

a) 25 ml de complexe à la concentration initiale indiquée + 100 mg de XAD7; temps de contact: 48 h.
 b) Concentrations en mol-équiv. l^{-1} .
 c) Concentrations en mol-équiv. kg^{-1} .

Compte tenu des fortes constantes de complexation de Cu^{2+} avec les tétramines cycliques, négligeant donc la dissociation du complexe [11], les conditions de l'équilibre de transfert de phase pourraient s'exprimer par la relation faisant intervenir le coefficient de partage D,

$$D = \frac{(Cu_{org})^a}{(Cu_{aq})^\beta}$$

si l'adsorption du complexe suivait une loi analogue au partage liquide-liquide (Cu_{org} et Cu_{aq} représentent les concentrations du complexe respectivement dans la phase organique et aqueuse). De fait, si l'on porte graphiquement les logarithmes décimaux de $[Cu^{2+}]_{org}$ en fonction de ceux de $[Cu^{2+}]_{aq}$ (*Figure 2*), on obtient une droite de pente égale à l'unité, ce qui signifie que $a = \beta$.

Toutefois, l'équilibre est également dépendant de la concentration en anion. Ainsi, lorsqu'on ajoute NaCl ($10^{-2} M$) à une solution $1,2 \cdot 10^{-3} M$ de complexe, la quantité de cuivre adsorbé dans nos conditions expérimentales, est de 0,24 mmol-équiv./g de résine, résultat très nettement supérieur à ceux obtenus dans des conditions analogues mais sans NaCl (*Tableau 4*).

Par ailleurs, la cinétique d'adsorption du complexe $[Cu(3333-C12)]^{2+}$, $2 Cl^{-}$ est une cinétique du second ordre (*Figure 3*).

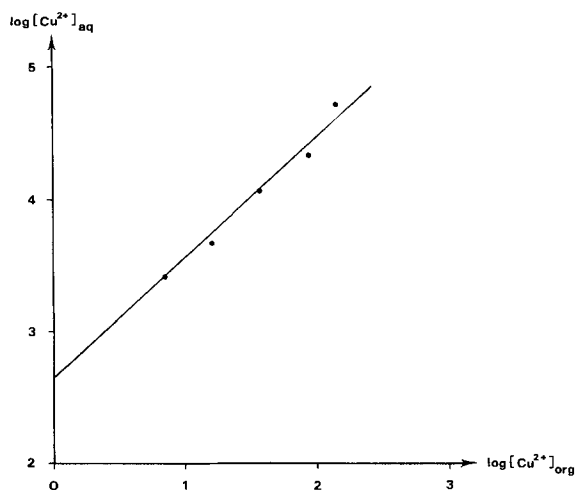


Fig. 2. Partage du complexe $[\text{Cu}(3333\text{-C12})]^{2+}$ entre la phase aqueuse et la phase organique solide

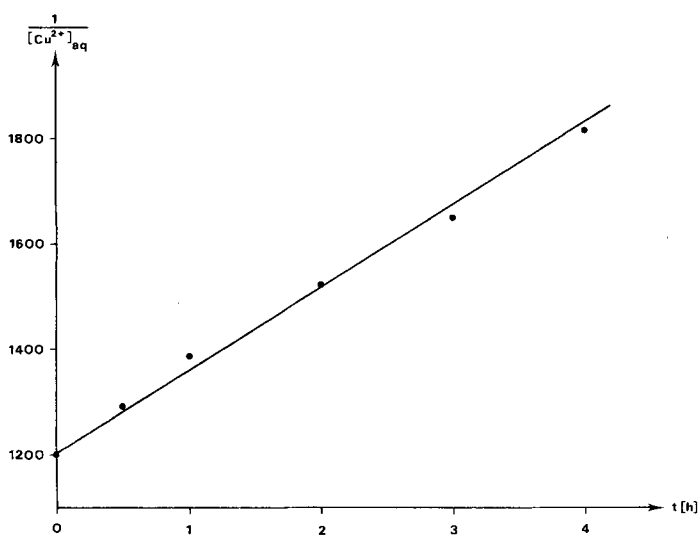


Fig. 3. Cinétique d'adsorption du complexe $[\text{Cu}(3333\text{-C12})]^{2+}$ par XAD7

Si l'on opère en présence d'un excès d'ions chlorures (100 équiv. par rapport à Cu^{2+}), la cinétique dégénérée est du premier ordre (*Figure 4*)²⁾. La vitesse d'adsorption du complexe sur la résine s'exprime donc selon la relation $=k \times [\text{Cu}(3333\text{-C12})]^{2+} \times [\text{Cl}^-]$ avec $k = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

²⁾ Les cinétiques d'adsorption des ions Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} pour XAD7 imprégnée à 5% par 3333-C12 (*Figure 1*) sont également du second ordre.

Toutes ces données nous conduisent à proposer l'expression suivante pour le coefficient de partage liquide-solide:

$$D = \frac{(\text{Cu}_{\text{org}})^2}{(\text{Cu}_{\text{aq}})(\text{Cl}^-)} \simeq 10^5$$

expression très proche de celle établie lors de l'extraction liquide-solide des ions complexés par ces mêmes ligands [4].

Toutefois, (Cl^-) n'apparaît pas ici au numérateur puisque nous ne pouvons influencer sur sa concentration dans la phase organique solide. Cette relation rend bien compte de la répartition des espèces, à l'équilibre, dans les deux phases, que l'on fasse se complexer l'ion libre sur le polymère préimprégné par le ligand, ou que l'on fasse s'adsorber sur le polymère l'ion préalablement complexé (Tableaux 3 et 4).

Conclusion. – L'extraction des ions métalliques de leur solution par la résine XAD7 imprégnée par le 2323-C12, le 3333-C12 ou le 4343-C12 peut être une alternative intéressante à l'extraction liquide-liquide. En effet, les quantités extraites selon cette méthode peuvent être relativement importantes suivant le taux d'imprégnation de la résine; la nature plus ou moins lipophile de l'anion associé n'importe pas et, de plus, la séparation peut être *cinétiquement contrôlée*. Ainsi, 80% d'ion Cu^{2+} , 10% d'ion Co^{2+} et 2% d'ion Ni^{2+} sont extraits d'une solution mélange équimoléculaire de ces trois ions ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ chacun, 25 ml) par 100 mg de résine XAD7 imprégnée à 5% avec 2323-C12, dans les mêmes conditions générales d'extraction que celles employées pour obtenir les résultats du Tableau 1.

En outre, comme pour l'extraction liquide-liquide, le ligand peut être facilement libéré de son ion par lavage de la résine avec une solution de KCN 0,1 M.

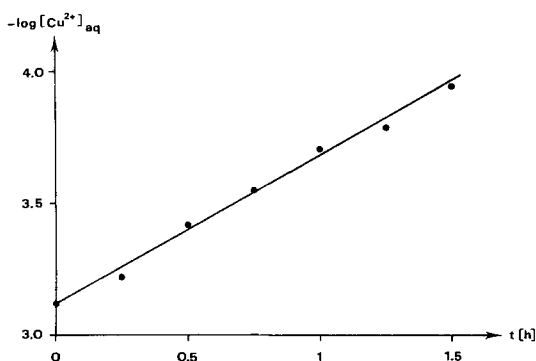


Fig. 4. Cinétique d'adsorption du complexe $[\text{Cu}(3333\text{-C12})]^{2+}$ par XAD7, en présence d'un excès d'ions Cl^-

Partie expérimentale

La préparation et la purification des tétraazamacrocycles lipophiles utilisés ont été décrites [3]. L'eau utilisée est d'abord purifiée par filtration et osmose inverse à l'aide d'un appareil *Millipore Milli-R04*, puis déminéralisée à l'aide du système *Milli 2* de *Millipore*; sa résistivité est meilleure que 17 M Ω cm. Les solutions standard de cations métalliques proviennent d'étalons *Titrisol* (*Merck*). La résine utilisée est l'*Amberlite XAD7* (*Aldrich*). Avant toute utilisation ce produit est lavé abondamment à l'eau, à EtOH et encore à l'eau, puis séché 48 h à l'étuve à 110°.

Préparation de la résine imprégnée à 5%. On dissout 200 mg de tétraazamacrocycle lipophile dans 20 ml de CH₂Cl₂, puis on ajoute 2 g de résine *XAD7*. Après chauffage au reflux pendant 0,25 h, le solvant est évaporé sous vide (trompe à eau). La résine est reprise par 10 ml d'eau et la suspension est agitée pendant 0,5 h, à température ambiante, sous le vide de la trompe à eau. Le solide est ensuite filtré, lavé 2 fois avec 5 ml d'eau, et séché à l'étuve (110°) pendant 12 h. La quantité de ligand perdue dans le filtrat et les eaux de lavage est contrôlée par UV, par formation du complexe avec Cu²⁺; cette quantité demeure très faible³⁾.

Extraction, mode opératoire général. On ajoute 100 mg de résine ainsi préparée à 25 ml de solution aqueuse 10⁻³M de sel métallique, contenue dans un récipient ensuite hermétiquement fermé. Le tout est alors agité vigoureusement sur un plateau vibrant pendant le temps choisi, à température ambiante. L'extraction du complexe [Cu(3333-C12)]²⁺ par *XAD7* (Tableau 4) est réalisée selon le même mode opératoire. Dans ce cas l'adsorption est beaucoup plus rapide et après 48 h la concentration du complexe dans les solutions est invariante.

Mesure des concentrations. Les concentrations en cation métallique sont déterminées par absorption atomique de flamme (*Appareil G.B.C. modèle SB 970*), éventuellement après dilution. Chaque séparation a été reproduite au moins 3 fois et, pour chacune, les mesures ont été répétées 3 fois. La validité de nos résultats peut être estimée avec une erreur relative maximale de 10%, de légers écarts dans la cinétique de complexation peuvent toutefois être observés d'un lot de résine imprégnée à un autre. Pour cette raison nos essais comparatifs ont été réalisés en utilisant un même lot de résine.

L'ion Cu²⁺ a été aussi dosé par spectrophotométrie UV (*Varian Cary 219*). Les caractéristiques UV dans l'eau des complexes sont les suivantes: [Cu(2323-C12)]²⁺: $\lambda = 255$ nm, $\epsilon = 6380$; [Cu(3333-C12)]²⁺: $\lambda = 281$ nm, $\epsilon = 8000$; [Cu(4343-C12)]²⁺: $\lambda = 281$ nm, $\epsilon = 5850$.

REFERENCES

- [1] *M. Yoshio & H. Noguchi*, *Analytical Lett.* 15, 1197 (1982).
- [2] *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, A. *Melson* Edit., Plenum (1979).
- [3] *F.R. Muller & H. Handel*, *Tetrahedron Lett.* 23, 2769 (1982).
- [4] *H. Handel, F.R. Muller & R. Guglielmetti*, *Helv. Chim. Acta* 66, 514 (1983).
- [5] *J.R. Parrisch*, *Anal. Chem.* 49, 1189 (1977).
- [6] *M.O. Kestner & A.L. Allred*, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7189 (1972).
- [7] *W. Steinmann & T.A. Kaden*, *Helv. Chim. Acta* 58, 1358 (1975).
- [8] *M. Kodama & E. Kimura*, *J. Chem. Soc. Dalton* 1978, 1081.
- [9] *G. Anderegg & P. Blauenstein*, *Helv. Chim. Acta* 65, 913 (1982).
- [10] *A.P. Leugger, L. Hertli & T.A. Kaden*, *Helv. Chim. Acta* 61, 2296 (1978).
- [11] *I. Tabushi & M. Fujiyoshi*, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2157.

³⁾ Le partage du ligand entre la solution et la phase solide est fortement en faveur de cette dernière. Dans les conditions expérimentales de l'extraction (25 ml d'eau et 100 mg de résine imprégnée) le rapport [ligand dans la phase organique]/[ligand dans la phase aqueuse] est: 2,1 10⁴ pour 2323-C12, 2,5 10⁴ pour 3333-C12 et 4,4 10⁴ pour 4343-C12.