

SYNTHESE DE COMPOSES BIPHOSPHORYLES UTILISES COMME AGENTS COMPLEXANTS

G. DOUCET LADEVEZE, L. RODEHÜSER, P. RUBINI, C. SELVE et J.-J. DELPUECH

Laboratoire de Chimie Physique Organique, ERA CNRS 222, Université de Nancy I,
Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex France

Summary : N-alkylated derivatives of nonamethylimidodiphosphoramidate (NIPA) $(Me_2N)_2P(O)N(R)P(O)(NMe_2)_2$ with $R = n-C_6H_{13}$ and $n-C_{12}H_{25}$ have been synthesized to obtain powerful neutral chelating reagents much more hydrophobic than NIPA itself.

Les composés β -biphosphorylés sont d'excellents complexants des ions métalliques. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des ligands où les deux atomes de phosphore sont reliés par un atome d'azote ou d'oxygène, $(Me_2N)_2P(O)XP(O)(NMe_2)_2$ où :

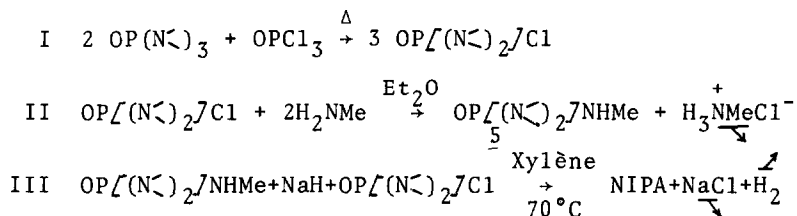
- | | | | |
|----------|---|---------|-----|
| <u>1</u> | X = 0 | (OMPA) | [1] |
| <u>2</u> | X = >N-CH_3 | (NIPA) | [2] |
| <u>3</u> | X = $\text{>N-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$ | (OHIPA) | |
| <u>4</u> | X = $\text{>N-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_3$ | (ODIPA) | |

Les propriétés complexantes des composés 1 et 2 ont déjà été décrites [3]. Ces composés présentent néanmoins l'inconvénient d'être extrêmement hydrophiles, ce qui pose un problème pour leur récupération à partir de solutions aqueuses dans l'hypothèse où ces composés seraient employés comme agents extractants. Il nous a paru nécessaire de les modifier en introduisant sur l'azote central une chaîne hydrophobe à 6 ou 12 carbones, conduisant aux molécules 3 et 4 :

- le N,N-N',N' octaméthyl-N''-hexylimido diphosphotétramide (OHIPA)
- le N,N-N',N' octaméthyl-N''-dodécylimido diphosphotétramide (ODIPA).

On peut ainsi espérer modifier radicalement le coefficient de partage entre l'eau et un solvant organique, et éventuellement les propriétés complexantes dans le sens d'une spécificité plus prononcée pour certains cations.

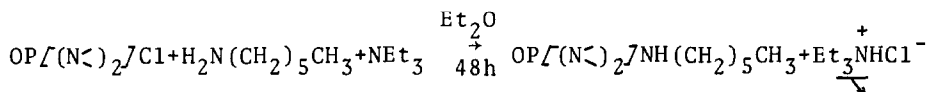
La synthèse des composés 1 et 2 a été décrite [1,2], en particulier le NIPA 2 est obtenu en effectuant la suite des réactions :



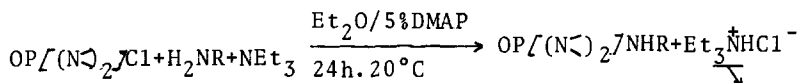
La synthèse des composés 3 et 4 utilise une séquence réactionnelle similaire mais une simple transposition de la méthode précédente conduit à des résultats déconcertants et à une impossibilité pratique d'obtenir des produits purs.

La réaction II, effectuée avec l'hexylamine, conduit à un rendement de 90 % (en 24 heures) en N,N-N',N' tétraméthyl-N''hexylphosphoramide 6. Malheureusement le chlorure d'hexylammonium formé au cours de la réaction est soluble dans le milieu et il est nécessaire de procéder à une purification de 6 par lavages successifs à l'eau, ce qui a pour inconvénient de perdre du produit et d'introduire au niveau de cette étape réactionnelle de l'eau qui est gênante pour l'étape III.

Pour cette raison nous avons utilisé un équivalent d'hexylamine et un équivalent de triéthylamine : le chlorure de triéthylammonium est insoluble dans le milieu et l'hexylamine est suffisamment nucléophile pour conduire à un rendement de 80 % en 48 heures



Il nous a paru nécessaire de réduire le temps de réaction et d'améliorer le rendement de cette étape. Dans des conditions identiques, en présence de 5 % de diméthylaminopyridine (DMAP) [4], le rendement est de 96 % en 6 en 24 heures :

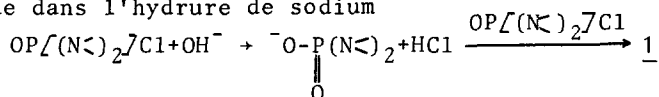


R = hexyl 6

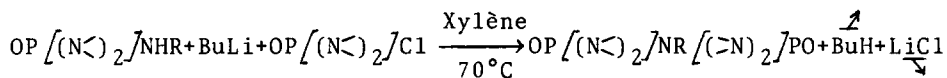
R = dodécyl 7

Ce même schéma réactionnel appliqué à la dodécylamine permet d'obtenir le N,N-N',N' tétraméthyl-N''-dodécylphosphoramide 7 avec un rendement de 95 %.

Pour l'étape III, l'emploi d'hydrure de sodium n'a pas été satisfaisant car il ne permet pas d'opérer dans des conditions optimales. En effet, le composé 1 apparaît comme une impureté en quantité non négligeable et le rendement de la réaction s'en trouve affecté. Ceci peut être expliqué par l'introduction d'eau au cours de la manipulation et par la présence de sou-



L'emploi du butyllithium dans une rampe à argon a supprimé toutes ces difficultés.



R = hexyl 3

R = dodécyl 4

L'avancement de la réaction a été contrôlé par chromatographie sur couche mince en révélant les plaques par le procédé de Brenner [5], légèrement modifié, utilisant la ninhydrine.

L'étape III ainsi modifiée permet de préparer 3 et 4 avec des rendements de l'ordre de 35 %. Les produits ont été isolés sur colonne de silice car, contrairement au cas du NIPA, la distillation du résidu brut n'est pas possible même sous un vide de 0,1 mm de Hg.

Nous avons rassemblé les caractéristiques physiques des produits dans le tableau 1.

Le caractère hydrophobe des molécules 1, 2, 3 et 4 a été mesuré par l'intermédiaire du coefficient de partage entre l'eau et le nitrométhane [6]. D'autre part, le rendement d'extraction dans le nitrométhane à partir de solutions aqueuses de perchlorate de magnésium a été étudié [7]. Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Conclusion : Nous remarquons, à partir du tableau 2, que nous avons considérablement amélioré le caractère hydrophobe des molécules biphosphorylées par l'introduction de la chaîne alkyle à 6 ou 12 atomes de carbone sans pour autant altérer le pouvoir extractant de ces ligands. Quand on compare le ligand OHIPA au ligand ODIPA, on constate que le taux d'extraction du cation étudié est, aux erreurs expérimentales près, le même tandis que le coefficient de partage est sensiblement plus élevé pour le ODIPA, ce qui permet de récupérer complètement, par simple extraction, ce ligand après décomposition des complexes.

Tableau 1

	déplacement chimique en (a) RMN ³¹ P en ppm à 30°C	Eb(°C)	f(°C)	R _F	n _D ²²
<u>3</u>	18,5	-		0,35	1,4789
<u>4</u>	18,9	-		0,37	1,4728
<u>6</u>	21,6	110/0,1mm		0,52	1,4590
<u>7</u>	21,9	-	30-50	0,53	-

(a) Solvant CD₃NO₂, réf. ext. H₃PO₄ 85 % dans D₂O

(b) Eluant AcOEt-MeOH.

Tableau 2

Coefficients de partage P eau-nitrométhane (a), rendements d'extraction R des ligands par le nitrométhane à partir de solutions aqueuses (b) et rendements d'extraction $R_{Mg^{2+}}$ pour le sel $Mg(ClO_4)_2$ à 20°C, pour les différents ligands biphosphorylés étudiés (pour des volumes égaux d'eau et de nitrométhane) (c).

	OMPA <u>1</u>	NIPA <u>2</u>	OHIPA <u>3</u>	ODIPA <u>4</u>
P ^(a)	0,4	0,1	5,3	∞
R ^(b)	28	10	83	100
$R_{Mg^{2+}}$ ^(c)	18	47	59	56

$$(a) P = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{m_i - m_a}{m_a} \times \frac{V_1}{V_2}$$

C_{org} : concentration molaire du ligand dans la phase organique

C_{aq} : concentration molaire du ligand dans la phase aqueuse

m_i : masse initiale de ligand

m_a : masse de ligand dans la phase aqueuse

V_1 : volume de la phase aqueuse

V_2 : volume de la phase organique

$$(b) R = \frac{m_i - m_a}{m_i}$$

(c) $R_{Mg^{2+}}$ = rendement d'extraction de l'ion Mg^{2+} dans le système Mg^{2+} , $ClO_4^-/H_2O-L/CH_3NO_2$ (L : ligand) pour un rapport initial $\frac{(L)}{(Mg^{2+})} = 3$

$$R_{Mg^{2+}} = \frac{m_i - m_a}{m_i} \quad \begin{array}{l} m_i : \text{masse de } Mg^{2+} \text{ dans la phase aqueuse avant extraction} \\ m_a : \text{masse de } Mg^{2+} \text{ dans la phase aqueuse après extraction} \end{array}$$

Bibliographie

- 1 - A.D.F. Toy and E.N.Walsh, *Inorg.Synth.*, 7, 73 (1963).
- 2 - - P.Lester, *Chem.Abstacts*, 49, 6300 g (1955).
- M.Pianka et B.D.Owen, *J.Appl.Chem.*, 5, 525 (1955).
- R.L. Arceneaux, J.G.Frick Jr., E.K.Léonard et J.D.Reid, *J.Org.Chem.*, 24, 1419 (1959).
- A.Debo, *Chem. Abstracts*, 54, 24397 e (1960).
- 3 - Par exemple :
- P.R.Rubini, L.Rodehüser and J-J.Delpuech, *Inorg.Chem.*, 18, 2962 (1979).
- M.D.Joesten and K.M.Nykerk, *Inorg.Chem.*, 3, 548 (1964).
- 4 - G.Höfle, W.Steglich and H.Vorbrüggen, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 17, 569 (1978).
- 5 - A.R.Fahmy, A.Niederwieser, G.Pataki and M.Brenner, *Helvetica Chim.Acta*, 44, 2022 (1961).
- 6 - Le coefficient de partage a été déterminé par RMN $^{31}P\{^1H\}$ en comparant l'aire du signal du ligand à celle du signal de triméthylphosphate ajouté comme standard interne.
- 7 - Les quantités de magnésium ont été dosées par complexométrie à l'aide d'EDTA.

(Received in France 19 October 1981)