

TETRAAZAMACROCYCLES LIPOPHILES SYNTHÈSE ET APPLICATION
A L'EXTRACTION DE Cu (II), Cd (II) et Pb (II)

FREDERIC R. MULLER et HENRI HANDEL

Laboratoire de Chimie Organique,
Laboratoire Associé au CNRS N° 322
6, avenue le Gorgeu, 29283 BREST, FRANCE

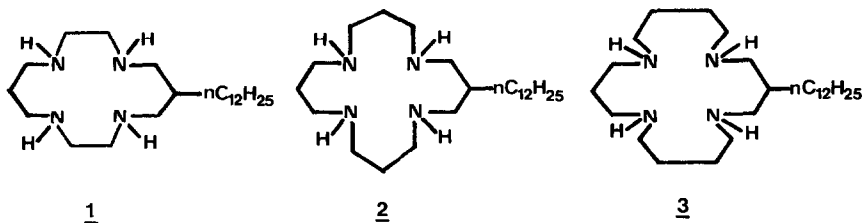
Abstract The synthesis of three lipophilic n-dodecyl tetraazacycloalkanes is described. Extraction of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) is related

La chimie des coordinats macrocycliques et macropolycycliques connaît depuis plusieurs années un développement considérable comme en témoigne l'abondance des articles consacrés à ce sujet (1), les complexants les plus courants sont oxygénés, azotes ou mixtes (oxygènes et azotés)

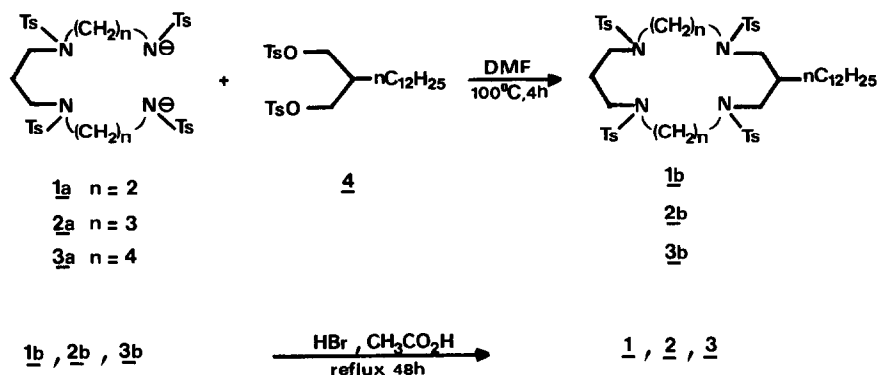
Alors que les complexants oxygénés ou mixtes s'associent essentiellement aux ions alcalins et alcalino-terreux, les tetramines cycliques se distinguent par le fait qu'elles sont capables de former des complexes très stables avec les cations des métaux comme Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} (1)

Pour accroître la solubilité des complexes en milieu organique et ainsi pouvoir réaliser des extractions d'ions métalliques ou des transferts de phase, il est intéressant de greffer sur le complexant une longue chaîne carbonnée lipophile (2) De fait, la littérature mentionne relativement peu d'exemples en série tétraazacycloalcane (3)

Cette communication préliminaire rapporte la synthèse et les propriétés extractantes vis-a-vis du Cu^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} du n-dodecyl-6, tétraaza-1,4,8,11 cyclotétradécane (composé 1), du n-dodecyl-3, tétraaza-1,5,9,13 cyclohexadécane (composé 2) et du n-dodécyl-3, tétraaza-1,5,10,15 cyclooctadécane (composé 3)



Plusieurs voies, maintenant classiques, peuvent être envisagées pour accéder à ces structures cycliques, notamment la synthèse par haute dilution, par effet de matrice (1) ou encore la cyclisation directe par des dérivés tosylés, méthode mise au point par J. E. RICHMAN et T. J. ATKINS (4) C'est cette dernière voie que nous avons choisie, techniquement plus simple, en y introduisant toutefois quelques modifications



Le ditosylate 4 est obtenu facilement en faisant réagir de l'acide paratoluène sulfonique sur le diol correspondant dans la pyridine (la température du milieu réactionnel ne doit pas dépasser + 10°C) suivie d'une précipitation dans l'eau et d'une recristallisation dans le méthanol. Le diol est lui-même obtenu avec d'excellents rendements par condensation du Bromo-1 dodecane sur le malonate de diéthyle, suivie d'une réduction par LiAlH_4 dans Et_2O . La tétramine de départ (commerciale \ENTRON) est tétratosylée quantitativement par action de l'acide paratoluène sulfonique en milieu basique (5), puis traitée par NaH dans le DMF pour conduire au dianion 1a, 2a ou 3a, (6) La cyclisation des intermédiaires tosylés se fait avec un très bon rendement, de l'ordre de 80 %, on obtient ainsi 1b ($T_F = 62^\circ\text{C}$), 2b ($T_F = 45^\circ\text{C}$), 3b ($T_F = 40^\circ\text{C}$)

La préparation de la tétramine libre est l'étape la plus délicate, on l'obtient avec un rendement de 40 à 50 % par action de l'acide bromhydrique en solution dans l'acide acétique, sur le tétratosylate, selon (5), en maintenant le reflux pendant 48 heures. Les autres méthodes de déprotection habituellement utilisées (6) et (7) ne nous ont pas permis d'obtenir de meilleurs rendements.

Les composés 1 et 3 sont des solides (1, $T_F = 118^\circ\text{C}$, 3, $T_F = 86^\circ\text{C}$) qui peuvent être recristallisés dans l'acétone, le composé 2 est une huile qui a été purifiée par distillation moléculaire. Ils sont très solubles dans les solvants organiques et par contre très peu solubles dans l'eau. Comme leurs analogues non

alkylés, ces molécules forment facilement des complexes solubles dans l'eau avec Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ... , ceux du cuivre (II) sont particulièrement colorés (bleu-violet intense). L'extraction de ces complexes par des solvants organiques met en évidence un net effet de contre ion. Ainsi, par exemple, lorsqu'on ajoute à Et_2O une solution aqueuse du complexe 1-CuSO_4 , la coloration bleue demeure dans l'eau. Cependant, l'addition d'ion perchlorate fait passer le complexe dans la phase organique. De fait, dans ce cas, le perchlorate est beaucoup mieux extrait que le chlorure, le sulfate ou l'acétate. La nature du solvant organique intervient également. L'éther donne ici de meilleurs résultats que le dichlorométhane, le chloroforme ou le toluène.

Il nous a paru également intéressant de réaliser l'extraction de métaux par adsorption sur un polymère à haute surface spécifique préimprégné. Nous décrivons ici les résultats obtenus avec le polyacrylate XAD7 (Aldrich), résine se prêtant particulièrement bien à ce type d'expérience (8). Ainsi, lorsqu'on verse cette résine sur une solution du complexe (1-Cu^{2+}) on constate que la coloration bleue se rassemble rapidement sur le polymère. Le tableau I rend compte de la capacité d'extraction de la résine XAD7 imprégnée à 5 % par 1, 2 ou 3, mise en présence d'un léger excès d'ions Cu^{2+} , Cd^{2+} ou Pb^{2+} de rayon ionique nettement différent, importants également dans l'étude de la pollution de l'environnement. Les mesures ont été effectuées par absorption atomique sur la solution aqueuse avant et après extraction. Les résultats sont exprimés en milligramme de métal extrait par gramme de résine employée.

TABLEAU I . extraction de Cu^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} a)
par XAD7 imprégnée à 5 %

	Cu^{2+} (R=0,66 Å)	Cd^{2+} (R=0,97 Å)	Pb^{2+} (R=1,20 Å)
<u>1</u> (R=0,6 à 0,75 Å)	8,0	2,8	<0,1
<u>2</u> (R=0,8 à 1,1 Å)	5,4	4,8	<0,1
<u>3</u> (R=1,2 à 1,5 Å)	6,2	3,1	2,1

a) 25 ml de solution aqueuse 10^{-3} M de l'ion + 100 mg de résine. Temps de contact 48 heures XAD7 seul pas d'adsorption détectable dans les mêmes conditions.

Dans ce cas, nos résultats demeurent inchangés quelle que soit la nature du contre ion utilisé (Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-)

Compte tenu du taux d'imprégnation de la résine, les quantités de métal extrait sont relativement importantes, proches du maximum théorique pour Cu^{2+} avec 1 et 3 (8,2 mg et 7,1 mg respectivement). De plus, on constate que pour un ion donné, le macrocycle dont la taille de cavité est la mieux adaptée, conduit aux meilleurs résultats. Le composé 1 est le plus sélectif, les composés 2 et surtout 3 de conformation plus labile, pouvant toujours s'adapter à la taille d'un cation plus petit, le sont beaucoup moins.

Les manipulations décrites ici à titre d'exemple illustrent bien l'intérêt que nos molécules laissent entrevoir en chimie analytique. Nos prochaines études porteront sur l'extraction d'autres ions et sur la détermination des paramètres thermodynamiques de la complexation, mais d'ores et déjà d'autres applications peuvent être envisagées : solubilisation d'ions métalliques en milieu organique, transfert de phase ou encore transport à travers des membranes biologiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, A MELSON Edit., PLENUM, (1979)
- (2) D LANDINI, A. MAIA, F. MONTANARI et F.M PIRISI, J Chem Soc.Perkin Trans-II, 1,46,(1980).
- (3) a) P. TUNDO, Tetrahedron Letters,4693,(1978).
b) E BLASIUS, K.P. JANZEN dans "Host Guest Complex Chemistry I", SPRINGER-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York,(1981),p 163
c) I TABUSHI, M FUJIVOSHI, Heterocycles,2,851,(1977).
d) I TABUSHI, Brevet Brit.1,529,150,C1 C07D257/00 (1978)
- (4) J.E RICHMAN, T.J. ATKINS, J.Amer Chem Soc.,96,2268,(1974).
- (5) L.Y. MARTIN, C R. SPERATI, D.H BUSCH, J.Amer Chem Soc ,99,2968,(1977).
- (6) W.L SMITH, J.D. EKSTRAND, K.N. RAYMOND, J.Amer Chem.Soc ,100,3539,(1978).
- (7) H R. SNYDER, H.C GELLER, J.Amer Chem Soc.,74,4864,(1952).
- (8) J.R. PARRISH, Anal Chem ,49,1189,(1977)

(Received in France 22 March 1982)