

# PREPARATION ET ETUDE DES PROPRIETES COMPLEXANTES DE POLYCONDENSATS CONTENANT DES DIAZAPOLYOXAMACROCYCLES DANS LA CHAINE PRINCIPALE

S. BORMANN, J. BROSSAS,\* E. FRANTA, et P. GRAMAIN

Centre de Recherches sur les Macromolécules-CNRS-6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France

et

M. KIRCH et J. M. LEHN

Université Louis Pasteur 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex, France

(Received in France 2 April 1975; Received in the UK for publication 19 June 1975)

**Résumé**—Des diazapolyoxyamacycles sont polycondensés avec différents composés difonctionnels en vue de l'obtention de polymères et de gels dont la synthèse et les propriétés complexantes vis-à-vis des cations alcalins et du calcium sont présentées.

**Abstract**—Some diazapolyoxyamacycles have been polycondensed with different difunctional compounds to give polymers and gels. Their synthesis and their complexing properties towards alkali metals and calcium cations are reported.

La complexation des cations de métaux de transition est relatée dans de nombreux travaux, celle des métaux alcalins et alcalino-terreux est plus récente. Les macrocycles réalisés par Pedersen<sup>1</sup> ont permis la dissolution de sels minéraux dans des solvants organiques; enfin Lehn *et al.*<sup>2</sup> ont synthétisé un certain nombre de ligands macrobicycliques possédant une grande sélectivité en complexation. Dans le domaine de la chimie macromoléculaire, Smid<sup>3</sup> a préparé des polyéthers macrocycliques vinyliques qu'il a polymérisés radicalairement: ces polymères possèdent un squelette hydrocarboné, auquel sont accrochés les polyéthers "couronné". D'autre part, Blasius<sup>4</sup> a condensé les composés de Pedersen avec du formaldéhyde en vue de réaliser des résines échangeuses d'ions.

Dans le but similaire d'introduire dans des chaînes macromoléculaires des macrocycles possédant des propriétés complexantes vis-à-vis des cations alcalins, nous avons synthétisé des polycondensats à l'aide de diazapolyoxyamacycles décrits précédemment et de composés difonctionnels. Ces cycles sont incorporés directement dans la chaîne principale et les polymères obtenus peuvent être considérés comme une succession de chapelets rattachés linéairement les uns aux autres.

### Synthèse: Méthodes et résultats

Les diazapolyoxyamacycles utilisés sont représentés par la formule générale ci-dessous avec  $m = 1$  (diamine 2,2) **2** ou avec  $m = 0$  (diamine 2,1) **1** (Fig. 1). Ils ont été

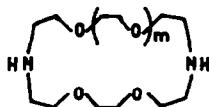
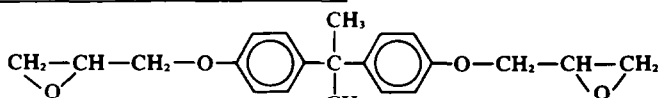


Fig. 1.

polycondensés avec des composés présentant deux groupes fonctionnels: soit des dichlorures d'acides (chlorure d'acide sébacique, chlorure d'acide téréphtalique etc.), soit des diisocyanates, soit encore des composés diépoxydiques. Nous avons établi que les polymères obtenus possèdent une alternance régulière d'un hétérocycle aminé et d'une séquence plus ou moins rigide correspondant à l'agent de couplage utilisé suivant les formules présentées dans la Fig. 2. Ils ont été caractérisés par spectroscopie RMN, IR et analyse élémentaire. Les masses moléculaires établies par tonométrie sont variables suivant les conditions expérimentales; elles varient entre la masse d'un composé macrobicyclique obtenu par simple condensation interne, et celles de polymères linéaires jusqu'à des masses voisines de 15000.

Ces polycondensations ont été réalisées dans divers solvants: chloroforme, benzène, trichloréthylène, en présence dans certains cas de triéthylamine, comme capteur d'acide chlorhydrique. Avec le chlorure d'acide téréphtalique, par exemple, à température élevée (110°C), les polycondensats ont des masses comprises entre 5000 et 15000. A des températures supérieures (130°C), l'amine monocyclique se dégrade. Des polycondensations interfaciales ont également été effectuées, notamment entre la diamine (2,2) **1** et le chlorure de l'acide sébacique. Les substances obtenues ont des masses plus faibles que lors de la polycondensation en solution. Les polycondensats de plus grande masse ont été réalisés en polymérisation en émulsion dans un mélange eau/chlorure de méthylène, ou eau/tétrachloréthylène. Des polycondensations en masse entre la diamine (2,2) **1** et l'éther diglycidique du bisphénol A **6** (ou ses homologues supérieurs) ont donné suivant les conditions expérimentales des polymères solubles ou des gels.



éther diglycidique du bisphénol A **6**

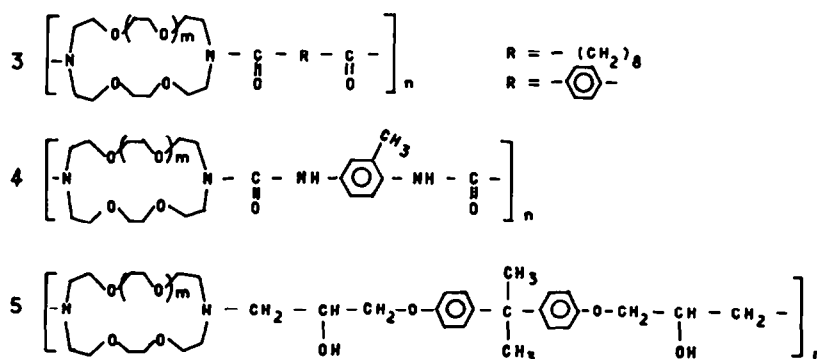


Fig. 2. Produits de polycondensation entre la diamine 1 et: 3 un dichlorure d'acide (téréphtalique ou sébacique); 4 le toluylène di-isocyanate; 5 l'éther diglycidique du bisphénol A.

Le Tableau 1 rassemble les résultats de quelques polycondensations dans le cas des chlorures d'acide 3 et de l'éther diglycidique du bisphénol 5 avec le diazotetraoxamacrocyclé.

Les modes opératoires sont décrits dans la Partie Expérimentale.

#### Propriétés complexantes

La complexation des métaux alcalins par ces polycondensats a été étudiée. Nous présentons ci-dessous les résultats relatifs aux polycondensats obtenus à partir de l'éther diglycidique du bisphénol A 6 et de la diamine (2,2) 1. Ces trois polycondensats correspondent à des masses et à des modes de préparation différents (cf Partie Expérimentale). Le Tableau 2 donne le pourcentage d'extraction des cations alcalins d'une phase aqueuse dans une phase chloroformique contenant le ligand. Les résultats relatifs à la diamine (2,2) N,N'-diméthylée 7 sont donnés dans la dernière colonne à titre de comparaison (voir Partie Expérimentale).

L'examen du Tableau 2 permet de formuler plusieurs remarques: (a) la masse moléculaire ne semble pas influencer la complexation; (b) dans le cas du lithium, l'introduction de la diamine dans une chaîne ne modifie pas son pouvoir complexant; (c) le pouvoir complexant vis-à-vis du césium et du calcium est diminué dans le polymère; (d) les taux d'extraction du potassium et du rubidium sont voisins et légèrement augmentés par rapport à la diamine de référence; (e) le résultat le plus remarquable est la très forte complexation du cation sodium par le ligand polymère; (f) les cations

Tableau 2. Pourcentage d'extraction des picrates alcalins par les ligands polymères<sup>a</sup>

| Cations          | Extractants         |                     |                     |     |
|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|
|                  | 5(A <sub>1</sub> )* | 5(A <sub>2</sub> )* | 5(B <sub>1</sub> )* | 7   |
| Li <sup>+</sup>  | 3                   | 3.5                 | 4                   | 3.5 |
| Na <sup>+</sup>  | 45                  | 49                  | 44                  | 11  |
| K <sup>+</sup>   | 52                  | 51                  | 48                  | 34  |
| Rb <sup>+</sup>  | 47                  | 49                  | 46                  | 35  |
| Cs <sup>+</sup>  | 7                   | 7                   | 7                   | 12  |
| Ca <sup>2+</sup> | 14                  | 20                  | 15                  | 31  |

<sup>a</sup>Pourcentage d'extraction =  $\frac{[(\text{PLC}^+) \text{ org}]}{[(\text{PL})^0 \text{ org}]}$ : (PLC<sup>+</sup>) org = concentration finale en cation complexé dans le chloroforme; (PL)<sup>0</sup> org = concentration initiale en ligand polymère dans le chloroforme.

\*5(A<sub>1</sub>) et 5(A<sub>2</sub>): polymères préparés par la méthode A (partie expérimentale) de formule générale 5 (Fig. 2); 5(B<sub>1</sub>) polymère préparé par la méthode B (partie expérimentale) de formule générale 5 (Fig. 2).

préférentiellement extraits par la diamine sont ceux du potassium, du rubidium et du calcium, alors que dans le cas du polymère, ce sont les cations sodium, potassium et rubidium; (g) on peut décomplexer le ligand polymère en milieu acide, de manière à le régénérer. La réaction de complexation est réversible et on peut ainsi faire des cycles successifs complexation-décomplexation.

Ainsi on observe que l'insertion de ligands macrocycliques régulièrement espacés dans une chaîne, donne aux polymères des propriétés originales de complexation vis-à-vis des cations, dont l'étude se poursuit.

Tableau 1. Synthèse des polymères ligands

| Réactifs                            | Solvants  | Capturs d'acide | Durée (h) | Température (C°) | Masse tonométrique | Observations |
|-------------------------------------|---|-----------------|-----------|------------------|--------------------|--------------|
| Chlorure d'acide téréphtalique      | chloroforme   | °               | 96        | 60               | 3400               | soluble 3    |
| Chlorure d'acide téréphtalique      | Toluène   | °               | 24        | 110              | 4300               | soluble 3    |
| Chlorure d'acide sébacique          | Eau + C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub><br>+ émulsifiant | NaOH            | 3         | 90               | 15000              | soluble 3    |
| Ether diglycidique du bisphénol A 6 | en masse  | —               | 4         | 80               | 14200              | soluble 5    |
| Ether diglycidique du bisphénol A 6 | Toluène   | —               | 96        | 110              | 9850               | soluble 5    |
| Ether diglycidique du bisphénol A 6 | en masse  | —               | 48        | 80               |                    | Gel 5        |
| Toluylène-2,4 di-isocyanate         | Toluène   | —               | 20        | 80               | 13000              | soluble 4    |

°Triéthylamine.

## PARTIE EXPERIMENTALE

**Synthèse.** Les polycondensations ont été effectuées suivant différents modes opératoires. **Méthode A** (polycondensation en masse) 5. 1.267 g (3.7 mM) d'éther diglycidique du bisphénol A 6 sont mélangés à 0.976 g de diamine monocyclique 1 (3.7 mM). Le mélange est chauffé pendant 4 ou 6 h à 80°C; le solide obtenu est dissous dans le chloroforme, précipité dans le méthanol. Le polymère est filtré, séché sous vide (polymères blancs A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>, de masses respectives  $\overline{M}_n = 5000$  et  $\overline{M}_n = 15000$ ). **Méthode B** (polycondensation en solution) 5. 1 g de diamine monocyclique 1 (3.8 mM) est dissous dans 30 cm<sup>3</sup> de toluène et additionné à 1.292 g d'éther diglycidique du bisphénol A 6 préalablement dissous dans 5 cm<sup>3</sup> de toluène. Après chauffage pendant 3 jours à 110°C, la solution est précipitée dans l'heptane. Le polymère est séché ( $\overline{M}_n = 4850$ ). **Méthode C** (polycondensation en solution en présence de triéthylamine) 3. 1 g de diamine monocyclique 1 (3.8 mM) est dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de toluène; 2 cm<sup>3</sup> de triéthylamine sont ajoutés à la solution ainsi que 0.775 g de chlorure d'acide téréphtalique (3.8 mM) préalablement dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de toluène. Après réaction sous reflux pendant 24 h, le polymère est précipité dans l'heptane. Il est filtré, lavé à l'eau, redissous dans le chloroforme puis reprécipité dans l'heptane et séché ( $\overline{M}_n = 4300$ ). La même méthode est utilisée avec 3.8 mM de  $\phi_2\text{SiCl}_2$  (0.966 g) dans le chloroforme. **Méthode D** (polycondensation interfaciale sans agitation) 3. 1 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acide sébacique (4.68 mM) est additionné à 30 cm<sup>3</sup> de tétrachloréthylène. Au-dessus de cette solution, on verse lentement 1 g de diamine monocyclique 1 dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau. Un polymère se forme à l'interface, il est recueilli sous forme de fil par enroulement continu ( $\overline{M}_n = 800$ ). **Méthode E** (polycondensation en émulsion) 3. 1.52 g de diamine monocyclique 1 (5.8 mM) sont dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'eau contenant 0.4 g de soude (10 mM) et 2 cm<sup>3</sup> de dodécylbenzènesulfonate de sodium. 1.19 g de chlorure d'acide sébacique (5.8 mM) dissous dans 3 cm<sup>3</sup> de tétrachloréthylène sont versés en une seule fois dans cette solution aqueuse fortement agitée. Après 10 minutes de réaction, la solution est versée dans l'eau; le polymère précipité est dissous dans le chloroforme, reprécipité dans l'heptane, et séché ( $\overline{M}_n = 2200$ ). En effectuant la même réaction, mais en maintenant à reflux pendant 2 h, le polymère obtenu possède une masse

$\overline{M}_n = 15000$ . **Méthode F** (polycondensation en solution) 4. 1 g de diamine 1 (3.8 mM) est dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de toluène. 0.66 g de toluylène-2,4 di-isocyanate est dissous dans 5 cm<sup>3</sup> de toluène. Le mélange est effectué sous argon, chauffé à 80°C pendant 20 h, précipité dans l'heptane, et séché ( $\overline{M}_n = 13000$ ).

**Mesures d'extraction des cations**

A une solution aqueuse de volume  $v$  contenant un picrate alcalin (ou de calcium), on additionne une solution du ligand (polycondensat ou diamine 7) dans le chloroforme. Le volume de la solution chloroformique est  $v$ , les concentrations en cation et ligand dans l'eau et le chloroforme sont  $(\text{cation})_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2} \text{ M}$  et  $(\text{ligand})_{\text{CHCl}_3} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Le mélange est fortement agité, laissé au repos pendant 15 h. La solution chloroformique est séparée et traitée par un volume égal à 2.5  $v$  d'acide chlorhydrique 0.1 N. Les cations sont extraits en phase aqueuse. Les concentrations en cations de ces solutions sont mesurées par absorption atomique (spectromètre Perkin-Elmer, modèle 403).

Précision des mesures: Pour Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, les pourcentages d'extraction sont connus à  $\pm 1\%$  près. Pour Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, les pourcentages d'extraction sont connus à  $\pm 5\%$  près.

**Remerciements**—Les travaux ont été réalisés dans le cadre d'une Action Concertée entre la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique et l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. Nous remercions Mme V. Zwick pour sa collaboration technique.

## REFERENCES

- <sup>1</sup>C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2945 (1967); C. J. Pedersen et H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **84**, 16 (1972).
- <sup>2</sup>B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage et J. Blanzat, *Tetrahedron* **29**, 1629 (1973); B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron* **29**, 1647 (1973); J. M. Lehn, *Structure and Bonding* **16**, 1 (1973).
- <sup>3</sup>S. Kopolow, Z. Machacek, V. Takaki et J. Smid, *J. Macromol. Science (Chem.)* **A-7**, 1015 (1973); S. Kopolow, T. E. Hogen-Esch et J. Smid, *Macromolecules* **4**, 359 (1971); *Ibid.* **6**, 133 (1973).
- <sup>4</sup>E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen et G. Klautke, *J. Chromatog.* **96**, 89 (1974).