



Université Louis Pasteur de Strasbourg Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux

THESE

Présentée par

Jaouad HADDAOUI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG Discipline : Physico-chimie

Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins

Soutenue le 09 juillet 2004 devant la commission d'examen

Pr. M. BURGARD Dr. J. VICENS Pr. G. WIPFF Pr. G. COTE Pr. K. LUTZENKIRCHEN Dr. D. TREBOUET Directeur de thèse Co-directeur de thèse Rapporteur interne Rapporteur externe Rapporteur externe Membre invité Laboratoire des Procédés de Séparation, E.C. P. M., UMR 7512 du CNRS

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'ECPM, dans l'UMR 7512 du CNRS, dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire des Procédés de Séparation sous la direction de Monsieur Michel BURGARD et le Laboratoire de Chimie des Interactions Moléculaires Spécifiques codirigé par Monsieur Jacques VICENS et Monsieur Zouhair ASFARI.

Je tiens, tout d'abord, à remercier très sincèrement le Professeur Michel BURGARD de m'avoir accueilli dans son groupe, pour la liberté qu'il m'a laissée pour réaliser ce travail, pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués ainsi que pour ces qualités humaines.

Je voudrais remercier Monsieur Jacques VICENS, Directeur de Recherche, pour avoir codirigé cette thèse, ainsi que Monsieur Zouhair ASFARI, Chargé de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe, pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée au niveau de la synthèse des calixarènes couronnes.

Je remercie très chaleureusement le Professeur George WIPFF du Laboratoire de Chimie Quantique et Modélisation Moléculaire de l'Institut de Chimie de Strasbourg, le Professeur Gérard COTE du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et le Docteur Klaus LUTZENKIRCHEN de l'Institut des Transuraniens Commission Européenne de Karlsruhe (Allemagne), d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier le Professeur José Miguel LOUREIRO, du Laboratoire de Séparation et de Génie de la réaction, de l'Université de Porto au Portugal, pour son aimable collaboration et toute l'aide qu'il m'a apportée pour la modélisation du transfert d'ions lors de l'extraction liquide-liquide par le module de fibres creuses.

Je tiens à remercier le Docteur Dominique TREBOUET, Maître de Conférences à l'IUT Louis Pasteur pour son aide et ses conseils judicieux ainsi que pour sa grande disponibilité et ses qualités humaines. Je remercie très sincèrement le Docteur Barbara ERNST, Maître de Conférences à l'ECPM de m'avoir aidé à m'intégrer au groupe après mon arrivée en France, pour son aide, ses conseils et sa gentillesse.

Je remercie aussi Mesdames Angès HAGEGE, Maître de Conférences à l'ECPM et Anne BOOS, Maître de Conférences à l'ECPM ainsi que Monsieur Dominique LAKKIS Maître de Conférences à l'ECPM de m'avoir initié à l'utilisation d'appareils d'analyses.

Je remercie Madame Françoise ARNAUD, Directeur de Recherche au CNRS, et son équipe : Véronique HUBSCHER, Huguette MULLER, Sylvia MICHEL, Marco KRAEMER et Patrick GUTERL pour la sympathie qu'il mon témoignée pendant ces années de recherche.

Je voudrais également témoigner du plaisir que j'ai eu au contact de mes compagnons de thèse et de travail : Rachid SOUAN, Stéphane HAAG, Fredéric BRISACH, Jean-Phillipe BELLENGER, Alexandre MATHIEU, Appollinaire TENGO, Jamal AMER, Besma MELLAH, Najah CHERIAA, Elias BOU MAROUN, Saliha BOUHROUM, Radoslaw POMECKO, Uta SCHADEL, Aude CHAUSSI, Nicolas ROELLY. Un grand merci à tout ceux que j'ai côtoyé de prés ou de loin et que j'ai involontairement oublié.

Je tiens à remercier mes amis Boujemaa, Moutayeb, Mohemed, Hassan, Natacha, Meggé, Nina, Nathalie, Laurent, Mourad et Ahmed pour leurs encouragements.

Introduction générale
Chapitre I : Généralités sur les calixarènes.
I) Rappel sur les ligands macrocycliques
I. 1) Les macrocycles naturels
I. 2) Les macrocycles de synthèse4
I. 2. 1) Les éthers-couronnes4
II) Les calixarènes
II. 1) L'histoire des calixarènes
II. 2) Nomenclature des calixarènes7
II. 3) Différents processus de synthèse des calixarènes9
II. 3. 1) Synthèse en une étape
II. 3. 2) Synthèse en plusieurs étapes
II. 4) Les Conformations
III) Propriétés complexantes des calixarènes10
III. 1) Les calixarènes parents
III. 2) les calixarènes chimiquement modifiés12
III. 2. 1) Modification sur le pont méthylénique12
III. 2. 2) Modification sur le bord supérieur
III. 2. 3) Modification sur le bord inférieur
III. 2. 3. 1) Calix[4]arènes substitués par des fonctions neutre
homogènes (fonctionalité homogène)14
III. 2. 3. 2) Calix[4]arènes substitués par des fonctions neutre
différentes (fonctionalité mixte)15
III. 2. 3. 3) Calixarènes couronnes
Bibiographie

Chapitre II : Généralités sur l'extraction liquide-liquide et le transport à travers une membrane liquide.

I) Introduction
II) Extraction liquide-liquide 25
II. 1) Principe25
II. 2) Loi de distribution26

II. 2. 1) Coefficient de distribution.	26
II. 2. 2) Efficacité de l'extraction	28
II. 2. 3) Facteur de séparation.	28
II. 3) Les types d'extraction liquide-liquide	29
II. 3. 1) Extraction par échange de cations	29
II. 3. 2) Extraction par chélation	29
II. 3. 3) Extraction par échange d'anions	30
II. 3. 4) Extraction par solvatation.	31
III) Transport à travers une membrane liquide	33
III. 1) Principe	33
III. 2) Mécanisme du transport.	34
III. 2. 1) Description du mécanisme de transport	34
III. 2. 1. 1) Transport simple facilité	35
III. 2. 1. 2) Transport couplé	37
III. 2. 1. 2. 1) Le co-transport.	37
III. 2. 1. 2. 2) Le contre-transport.	37
III. 2. 2) Etape limitante	39
III. 3) Différents types de membranes liquides	39
III. 3. 1) Membrane liquide épaisse.	39
III. 3. 2) Membrane liquide à émulsion	39
III. 3. 3) Membrane liquide supportée	41
III. 3. 4) Le contacteur membranaire	43
Bibliographie	45
Chapitre III : Synthese des canx[4]arenes couronnes diamides en conformation cone	16
I) Generantes	40 51
II) Synthese des 1,5-p-tert-butylcanx[4]arenes couronnes diamides en conformation cone	51 50
II. 1) Synthese des p-tert-butylcanx[4]arenes couronnes di-OH (2-4)	52 54
II. 2) Synthese des 1,3-p-tert-butyIcalix[4]arenes couronnes diamides (5-7)	54 50
III) Partie experimentale	58 50
III. 1) Synthese du p-tert-butylcalix[4]arene couronne-4 di-OH (2)	38 50
III. 2) Synthese du p-tert-outyicalix[4]arene couronne-5 di-OH (3)	39 60
III. 5) Synthese du p-tert-butylcalix[4]arene couronne-6 di-OH (4)	00
III. 4) Synthese du 1,3-p-tert-butylcalix[4]arene couronne-4 diamide (5)	01

III. 5) Syı	nthèse du 1,3-p-tert-butylcalix[4]arène couronne	e-5 diamide (6)62
III. 6) Syr	nthèse du 1,3-p-tert-butylcalix[4]arène couronne	e-6 diamide (7)63
Bibliographie		65

Chapitre IV : Etude de la complexation, l'extraction liquide-liquide et le transport des cations alcalins par les calix[4]arènes couronnes diamides.

I) Introduction67
II) Etude de la complexation des calix[4]arènes couronnes diamides vis à vis les cations
alcalins67
II. 1) Rappels bibliographiques67
II. 2) Etude de la complexation des picrates alcalins dans un milieu de faible polarité
(tétrahydrofurane) par les ligand (5-7)71
II. 3) Etude de la complexation par RMN
II. 3. 1) La complexation des picrates alcalins par les calix[4]arènes couronnes
diamides 5-778
III) Détermination de la stœchiométrie par la méthode d'extraction des thiocyanates
alcalins
IV) Extraction des picrates alcalins par les calix[4]arène couronnes diamides 5-792
IV. 1) Introduction92
IV. 2) Résultats et discussion
IV. 3) Extraction des picrates alcalino-terreux
IV. 4) Extraction des nitrates des terres rares99
V) Transport des cations alcalins à travers une membrane liquide épaisse101
V. 1) Introduction101
V. 2) Modélisation du transport des thiocyanates alcalins103
V. 3) Résultats et discussion
VI) Conclusion108
Bibliographie109

Chapitre V : Application d'un contacteur membranaire à l'extraction liquide-liquide.

I) Généralités	111
II) Matériels et méthodes.	
II. 1) Le contacteur membranaire	
II. 2) Extractants utilisés	116

II. 3) Méthodes expérimentales117
III) Etude des équilibres d'extraction des nitrates alcalins par les deux ligands DC18C6 et
calix[4]arène couronne-5 diamide (6)118
IV) Etude de la cinétique d'extraction à membrane des nitrates alcalins par le DC18C6. 122
V) Etude du transfert de matière des cations alcalins à travers la membrane en présence de
DC18C6125
V. 1) Description du transfert de matière 125
V. 2) Evaluation des coefficients de transfert126
V. 2. 1) Evaluation du coefficient de transfert par le modèle des résistances en
série127
V. 2. 2) Evaluation du coefficient de transfert à partir des bilans de matière à
l'état stationnaire130
V. 2. 3) Evaluation du coefficient de transfert à partir des bilans de matière à
l'état non stationnaire133
VI) Application du module de fibres creuses à l'extraction des cations alcalins par le
calix[4]arène couronne-5 diamide138
VII) Conclusion140
Bibliographie142
Conclusion générale144
Annexe I : Nomenclature des ligands étudiés
Annexe II : Méthodes expérimentales
Annexe III : Modélisation du transport151
Annexe IV : Méthodes d'évaluation des coefficients de transfert

Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, l'évolution des techniques industrielles a souvent entraîné une production de déchets et de polluants de plus en plus importante et complexe. Dans le cadre de la protection de l'environnement, et sous la pression des autorités gouvernementales les industriels ont été amenés à prendre des mesures afin de diminuer la quantité et la toxicité des déchets industriels. Cette lutte a contribué au développement de techniques liant progrès industriel et protection de l'environnement.

Dans ce contexte, l'extraction liquide-liquide appelé aussi extraction par solvant a connu une évolution dans ces applications. Elle s'applique notamment au traitement d'effluents industriels pollués. Dans le domaine de l'hydrométallurgie et de la galvanisation, les utilisations de ce procédé sont nombreuses pour la séparation et la récupération de certains métaux toxiques pour l'environnement. Ce procédé est également appliqué dans le secteur du nucléaire. L'isolation de l'uranium, du plutonium, des actinides (Np, Am...) permettrait notamment de réduire l'activité et le volume des déchets nucléaires.

Par ailleurs, l'extraction liquide-liquide a également connu une évolution technique. Les membranes liquides en sont un premier exemple. Cette technique est basée sur le transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction. Cette technique a été proposée pour la récupération et la concentration de nombreux métaux à l'état de traces : cuivre, uranium, actinide, chrome,..... L'avantage des membranes liquides est de récupérer l'espèce transportée dans une nouvelle phase aqueuse. La phase organique dans ce cas n'est pas une phase de stockage, elle est seulement une phase de transit.

Cet avantage est conservé avec l'utilisation des contacteurs membranaires. Il s'agit d'un procédé d'extraction par solvant avec lequel les deux phases sont mises en contact au niveau d'une membrane microporeuse. Les deux phases ne sont à aucun moment mélangés évitant ainsi la dispersion des deux phases et les émulsions.

Les procédés d'extraction liquide-liquide ont connu également une évolution grâce à l'apparition de nouvelles molécules extractantes tels que les éthers couronnes et les calixarènes. Ces macrocycles de synthèse, comme certains antibiotiques naturels, possèdent la propriété de complexer sélectivement un cation parmi ses homologues de la même série et ont aujourd'hui une réputation de grande envergure dans la chimie des supramolécules.

Introduction générale

La recherche de nouvelles structures pouvant donner lieu à la synthèse de nouveaux extractants-transporteurs plus efficaces et plus sélectifs, a aboutit au développement d'une nouvelle série de macrocycles appelée calixarènes couronnes (Figure 1). Grâce à leur remarquable pouvoir à piéger le césium, les calixarènes couronnes ont connu un développement important ces dernières années.



Figure 1 : *Structure générale des calixcouronnes.*

Les calixarènes couronnes fixés en conformation cône présentent un pouvoir d'extraction très faible. Les groupements amides sont connus pour leur sélectivité importante vis-à-vis des cations alcalins. Ainsi, la fonctionnalisation des groupements phénoliques dans un calix[4]arène mono couronne en conformation cône par deux fonctions amides permet d'augmenter l'extractibilité de ces ligands.

Après une étude bibliographique (chapitre I et II), la première partie expérimentale de ce travail a consisté à la synthèse des p-tert-butylcalix[4]arène couronnes diamides (chapitre III). Ces ligands ont fait l'objet de différentes études : la complexation et l'extraction liquideliquide des cations alcalins. Ces ligands ont également été utilisés dans le transport de ces mêmes cations à travers une membrane liquide épaisse (chapitre IV)

Enfin, une étude préliminaire a été réalisée sur l'extraction liquide-liquide à membrane en utilisant différents macrocycles. Les performances sont évaluées en terme de coefficient de transfert de matière pour différentes conditions hydrodynamiques et pour différents cations alcalins (chapitre V).

I) Rappel sur les ligands macrocycliques

I. 1) Les macrocycles naturels

Certains récepteurs macrocycliques naturels jouent un rôle dans divers processus biologiques. Il existe notamment les antibiotiques naturels qui possèdent des fonctions oxygénées leur permettant de former des complexes avec les cations alcalins (Na⁺, K⁺). Ces complexes possèdent une structure intérieure hydrophile et une enveloppe extérieure hydrophobe, propriété qui permet à ces récepteurs de transporter les cations alcalins à travers les membranes biologiques hydrophobes, telles que les membranes cellulaires. Ces antibiotiques naturels sont appelés les ionophores (Figure 1).



 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_2 H_5$

(a)



Figure 1 : Exemple de deux antibiotiques naturels¹ : a) la monactine et b) la valinomycine

I. 2) Les macrocycles de synthèse

La synthèse des ligands macrocycliques a connu un développement remarquable après la mise en évidence des propriétés ionophoriques des macrocycles naturels pour modéliser les systèmes biologiques. Les éthers-couronnes, synthétisés pour la première fois par C. J. Pedersen² en 1967, constituent des exemples de macrocycles synthétiques.

I. 2. 1) Les éthers-couronnes

Les éthers-couronnes sont des polymères macrocycliques, caractérisés par la présence d'une cavité centrale hydrophile entourée d'une enveloppe de groupements alkyle hydrophobe. Ils sont appelés « éthers-couronnes » en raison de la ressemblance de leur structure cyclique avec une couronne royale, et sont désignés par le nombre d'atomes qui composent leur structure cyclique, ainsi que le nombre d'atomes d'oxygène qu'ils comportent. A titre d'exemple, le 18-couronne-6 ou 18C6, comporte une couronne formée de 18 atomes dont 6 atomes d'oxygène (figure 2).



dibenzo-18-couronne-6 ou DB18C6



18-couronne-6 ou 18C6



dicyclohexano-18-couronne-6 ou DC18C6



dicyclohexano-30-couronne-10 ou DB30C10

Figure 2 : Exemples d'éthers-couronnes

<u>Chapitre I</u>

Comme les antibiotiques naturels, les éthers-couronnes complexent sélectivement les cations alcalins et alcalino-terreux. Le cation complexé est lié aux atomes d'oxygène électronégatifs du récepteur par des forces électrostatiques. L'exemple le plus connu est le 18C6 (Figure 2), qui présente une sélectivité maximum pour le potassium. Pour comprendre cette sélectivité on doit faire appel au principe de complémentarité qui prévoit une stabilité maximum lorsqu'il y a adéquation entre la taille du cation (rayon ionique) et la taille de la cavité générée à l'intérieur de l'éther-couronne.

Après la synthèse des éthers couronnes, le domaine de la reconnaissance sélective s'est considérablement développé. Les progrès dans ce domaine ont été marqués par la découverte de récepteurs plus efficaces tels que les cryptands (Figure 3 a) qui sont des composés macrobicycliques, les sphérands (Figure 3 b) et récemment les calixarènes.



(a)



Figure 3 : Exemples de cryptands (a) et d'un sphérand (b).

II) Les calixarènes

II. 1) L'histoire des calixarènes

L'histoire des calixarènes a commencé en 1872, lorsque Adolphe von Bayer³, qui cherchait à obtenir un nouveau type de colorant, effectue une réaction entre le phénol et le formaldéhyde et obtient un produit sombre résineux qu'il ne peut caractériser. Trente ans plus tard, L. Baekeland⁴ s'intéresse à la réaction de condensation phénol-formaldéhyde en changeant les conditions opératoires, il obtient ainsi, en utilisant une faible quantité de base, une résine qui sera commercialisée sous le nom de « Bakélite ».

Dans la condensation phénol-formaldéhyde, le phénol peut réagir en position ortho et para pour former des polymères tridimensionnels où chaque résidu phénolique peut se lier à trois autres résidus (Figure 4 (a)). A. Zinke et E. Ziegler⁵ ont remarqué qu'en utilisant un palkylphénol la réaction se limitera aux deux positions ortho, pour obtenir un polymère linéaire (Figure 4 (b)).



Figure 4 : *Produits possibles de la condensation phénol-formaldéhyde.a*) *avec un phénol non protég, b*) *phénol protégé et c*) *Structure tétramérique cyclique du produit de la réaction de A. Zinke.*

Ils ont obtenu au terme de cette réaction un produit cristallin présentant un point de fusion et une masse moléculaire élevée. Ce n'est qu'en 1944 qu'ils proposent l'hypothèse d'une structure tétramèrique cyclique.

En 1956, B.T. Hayes et R. F. Hunter ⁶ ont donné des preuves de la structure cyclique du tétramère de A. Zinke (Figure 4 c), par analyse élémentaire et spectroscopie infrarouge. Avec le développement de la chimie bioorganique dans les années 70, C. D. Gutsche a eu l'idée de développer l'étude des oligomères cycliques de A. Zinke similaire à celle réalisée avec les éthers-couronnes et les cryptands en envisageant leurs propriétés de récepteur.

II. 2) Nomenclature des calixarènes.

En 1978, C.D. Gutsche remarque une ressemblance entre le tétramère cyclique décrit par Zinke et Ziegler, adoptant une conformation cône, et la forme d'un vase grec appelé « calix crater » (Figure 5). Il nomme ce produit « calixarène ». Le préfixe « calix » signifie vase et le suffixe « arène » indique la présence d'unités benzéniques formant un cycle, et liés entre eux par des groupements méthylène en ortho (de OH). Le nombre de noyaux aromatiques du macrocycle est indiqué par le chiffre correspondant placé entre les termes calix et arène (Figure 6). Selon cette nomenclature abrégée, le tetramère cyclique (n = 4) composé d'unités p-t-butylphénol, est nommé p-t-butylcalix[4]arène (Figure7).



Figure 5: Origine du terme « calixarène » appliqué aux oligomères de A. Zinke.



Figure 6 : Structure générale des calix[n]rènes



Figure 7. *Différentes représentations du p-tert-butylcalix*[4]*arène*.

II. 3) Différents processus de synthèse des calixarènes.

Il existe deux processus différents de synthèse qui sont souvent utilisés pour la préparation des calixarènes.

II. 3. 1) Synthèse en une étape.

La synthèse des calixarènes en une étape en milieu basique a été largement utilisée par C. D. Gutsche et coll.^{7,8} Cette synthèse en une étape permet d'obtenir les différents calix[n]arènes souhaités en jouant sur la nature de la base, le rapport des réactifs et la température de la réaction.^{9,10,11,12}

Pour résumer cette synthèse, le chauffage d'un phénol en présence du formaldéhyde et d'une base appropriée conduit à une résine appelée « précurseur ». A partir de celui-ci, l'oligomère souhaité est obtenu. Ainsi une optimisation des conditions de synthèse permet d'obtenir un tétramère, un héxamère et un octamère.^{13,17,14,15,16} Il est à noter que les oligomères avec n impair sont très difficiles à obtenir.^{17,18}

II. 3. 2) Synthèse en plusieurs étapes

Parallèlement aux travaux de C. D. Gutsche, H. Kammerer et coll.¹⁹ ont développé des voies de synthèse en plusieurs étapes en se basant sur les premières synthèses décrites par B. T. Hayes et B. F. Hunter⁶ en 1956. Ce type de synthèse est souvent utilisé pour la préparation des calixarènes comportant des unités phénoliques différentes, malheureusement le rendement est faible à cause de nombre d'étapes important.

II. 4) Les Conformations.

H. Kammerer et coll.^{19,20} ont montré par des études de RMN de proton que les tétramères en solution sont flexibles, et que la conformation change avec la température. D'après les structures radiocristallographiques, Cornforth et coll.²¹ ont distingué pour les calix[4]arènes quatre conformations différentes selon l'orientation des unités aromatiques. C. D. Gutsche les a nommés: cône, cône partiel, 1,2-alterneé, 1,3-alternée (figure 8).



Figure 8. Les quatre conformations observer pour un calix[4]arène

En solution, chacune des quatre conformations se distingue soit par un signal de résonance des protons des ponts méthyléniques soit par le déplacement chimique du signal des protons des groupements hydroxyles. Le signal des ponts méthyléniques varie d'une conformation à l'autre, la conformation cône se distingue par un système AB, alors que la conformation cône partiel présente deux systèmes AB, la conformation 1,2-alternée se caractérise par la présence d'un singulet et d'un système AB, tandis que la conformation 1,3-alternée se caractérise par l'apparition d'un singulet.^{22,23} Le déplacement chimique du signal des protons des groupements hydroxyles est proportionnel au nombre de liaisons hydrogènes au sein du calix[4]arène. Il est de quatre pour la conformation cône, de trois pour la conformation cône partiel, et de deux pour les conformations 1,2-alternée et 1,3-alternée. A l'état solide, les calix[4]arènes adoptent la conformation cône observée lors des études de structures aux rayons X. Cette conformation cône provient de l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les groupements hydroxyles phénoliques.²⁴

III) Propriétés complexantes des calixarènes.

III. 1) Les calixarènes parents.

Les calixarènes parents « non-modifiés » sont des polyphénols qui, sous forme neutre ne présentent pas de propriétés complexantes notables. De plus, ils ont une faible solubilité dans la plupart des solvants organiques. Cette caractéristique est due aux fortes liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les groupements hydroxyles.

Izatt et coll.^{25,26} ont réalisé les premières études physico-chimiques en solution des calix[n]arènes non-fonctionnalisés. Ces études consistent à transporter un soluté d'une phase aqueuse source vers une phase aqueuse réceptrice à travers une phase organique (membrane liquide) hydrophobe (CH₂Cl₂/CCl₄) contenant le p-tert-butylcalix[4]arène, le p-tertbutylcalix[6]arène ou le p-tert-butylcalix[8]arène. Lorsque la phase aqueuse source est une solution de nitrate alcalin aucun transport de cation n'a lieu. Par contre, lorsque cette phase est une solution d'hydroxyde métallique, un transport quantitatif a été observé. Ce résultat est du à la déprotonation des calixarènes en phénates qui permet de former des complexes (phénates métalliques) capables de franchir la membrane, l'anion étant le calixarénate. Les résultats de cette étude ont montré que les calixarènes parents sont sélectifs pour le césium par rapport aux autres cations alcalins, avec une sélectivité dans l'ordre croissant calix[8]arène < calix[6]arène < calix[4]arène.²⁶ L'hypothèse que le césium est complexédans la cavité formée par les noyaux aromatiques de l'anion calixarénate explique la sélectivité en faveur de calix[4]arène pour ce cation. Cette hypothèse a été confirmée par J. M. Harrowfield et coll.²⁷ qui a obtenu la structure cristalline du complexe de césium avec le p-tert-butylcalix[4]arène (Figure 9). Cette structure a également montré que le complexe formé est de stœchiométrie 1 : 1 (ligand, métal).



Figure 9. Structure Cristalline du complexe de p-tert-butylcalix[4]arène avec le cesium²⁵

Burgard et coll.^{28,29} ont montré que l'extraction synergique des cations alcalins par un mélange de p-tert-butylcalix[n]arène (n = 4 et 6) avec un éther-couronne s'explique par la

formation d'une paire d'ions complexe constituée de l'anion calixarénate et du complexe cationique formé du cation métallique « encapsulé » dans l'éther-couronne.

III. 2) les calixarènes chimiquement modifiés.

Des substitutions de groupements fonctionnels peuvent être effectuées sur l'édifice calixarénique. Les types de substitution sont présentés ici sur l'exemple d'un édifice de « calix[4]arène ». Le greffage de groupements fonctionnels peut se faire en trois positions différentes (Figure 10):

- Au niveau des ponts méthyléniques entre les noyaux aromatiques²⁰³⁰
- Sur le bord supérieur, en position para des unités phénoliques²⁰.
- Sur le bord inférieur, constitué par les groupements hydroxyles⁶.



Figure 10 : *Les trois positions de fonctionnalisation pour un calix*[4]*arène.*

III. 2. 1) Modification sur le pont méthylénique.

Plusieurs modifications ont été effectuées au niveau des ponts méthyléniques. Ces modifications ont permis d'augmenter les sites de coordinations et de modifier la taille de la cavité des calixarènes. Il existe par exemple : les homo-calixarènes^{31,32} où les ponts méthyléniques (CH₂) sont remplacés par les groupements (CH₂CH₂), les homooxa-calixarènes³³ dans lesquels les ponts méthyléniques sont remplacés par les groupements

 (CH_2OCH_2) et enfin les thiacalixarènes³⁴ où les ponts méthyléniques sont remplacés par des atomes de soufre.

III. 2. 2) Modification sur le bord supérieur.

Le greffage partiel³⁵ ou complet¹⁴ sur l'ensemble des positions para « bord supérieur » des calix[4]arènes parents, a été effectué avec des sulfonates (Figure 11), des phosphonates et des amines. Ce type de fonctionnalisation permet d'obtenir des calixarènes hydrosolubles, avec des propriétés complexantes très importantes vis-à-vis des métaux de transitions (Ni, Zn et Cu) et de l'uranyle.³⁶ D'autres fonctions ont été greffées sur le bord supérieur tels que les nitro³¹, les trifluoroacétates de mercure (HgO₂CCF₃)³⁷ et des aminoacides.³⁸



Figure 11 : *Exemple de fonctionnalisation sur le « bord supérieur »³¹*

III. 2. 3) Modification sur le bord inférieur.

La substitution sur le bord inférieur est très importante car elle permet de générer une cavité hydrophile et préorganisée qui confère aux dérivés calixaréniques des propriétés de récepteurs analogues à celles développées pour les éthers-couronnes et les macrocycles en général.

De nombreuses équipes ont synthétisé des dérivés des calix[4]arènes en substituant partiellement ou totalement les hydrogènes phénoliques (bord inférieur) par des fonctions neutres ou acides, les dérivés comportant des fonctions neutres sont parfois appelés calixarènes « podands ». Gutsche et coll.³⁹ ont montré que la modification chimique du p-tertbutylcalix[4]arène par substitution de l'hydrogène phénolique par certains groupements fonctionnels, entraîne la stabilisation de la conformation cône en solution. Ces produits présentent de remarquables propriétés de complexation vis-à-vis des ions métalliques. Les groupements fonctionnels greffés sur le bord inférieur d'un calix[4]arène peuvent être de même nature (fonctions homogènes) ou différentes (fonctions mixtes).

III. 2. 3. 1) Calix[4]arènes substitués par des fonctions neutres homogènes (fonctionalité homogène).

Afin de simuler les récepteurs naturels, Mckervey et coll.^{40,41} ont substitué les hydrogènes phénoliques par des groupements esters et cétones (Figure 12). L'étude de l'extraction de picrates des cations alcalins, d'une phase aqueuse vers une phase organique (CH₂Cl₂) par ces composés, a montré une sélectivité d'extraction vis-à-vis du sodium. Dans le but d'améliorer le pouvoir complexant des calix[4]arènes et de fixer leur conformation en cône, Ungaro et coll.⁴² ont introduit des fonctions amides sur les oxygènes phénoliques (Figure 12). Des études de RMN de proton dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) ont montré que le calix[4]arène tetraamide forme un complexe 1 : 1 avec le potassium.⁴³



Figure 12 : Exemples de p-tert-butylcalix[4]arènes fonctionnalisés sur le bord inférieur par des fonctions homogènes.

F. Arnaud-Neu et coll. ^{44,45} ont étudié la complexation et l'extraction des ions alcalins et alcalino-terreux par des calixarènes comportant des fonctions esters, cétones et amides. Ces études montrent en particulier pour la série des alcalins, la remarquable sélectivité des tétramères pour le sodium dans l'ordre Na⁺ >>K⁺ >Rb⁺ \approx Li⁺ > Cs. En revanche, les hexamères présentent une sélectivité pour les cations les plus volumineux (K⁺, Rb⁺, Cs⁺). L'ordre d'efficacité d'une série de calix[4]arènes fonctionnalisés est : amides > cétones > esters. Ceci indique que les amides ont un caractère donneur plus important que les cétones et les esters.

La stabilité des complexes ainsi que les propriétés lipophiles des calixarènes fonctionnalisés ont permis une application de ces ligands dans le transport facilité des cations alcalins à travers des membranes liquides.^{46,47,48}

III. 2. 3. 2) Calix[4]arènes substitués par des fonctions neutres différentes (fonctionalité mixte).

Les calixarènes fonctionnalisés par des groupements homogènes ont souvent fait l'objet d'études concernant la sélectivité et les propriétés complexantes. Récemment les dérivés mixtes de ces ligands ont connu un développement important dans le cadre de la recherche de nouveaux récepteurs. L'effet de coopération de fonctions différentes peut changer leurs propriétés complexantes. Ce changement de comportement offre de nouvelles possibilités pour le développement d'agents complexants sélectifs et de transporteurs spécifiques.^{49,50,51,52}

La fonctionnalisation d'un calix[4]arène par des fonctions différentes est généralement réalisée en deux étapes : La disubstitution sélective en position 1,3 (distales) de deux fonctions identiques, puis l'introduction de deux autres fonctions sur les deux positions non substituées (figure 13).^{46,47,49}

Dans le but d'étudier l'effet coopératif de deux fonctions complexantes, Yaftian^{53,54} a étudié les calix[4]arènes fonctionnalisés par deux groupements amides et phosphoryles (Figure 14) en conformation cône et cône partiel.

15



Figure 13 : Synthèse des calix[4] arène comportant des fonctions mixtes.



Figure 14 : Structure du p-tert-butylcalix[4]arène diamide diphosphoryle.

Les études effectuées par Yaftian sur l'extraction de picrates alcalins d'une phase aqueuse vers une phase organique de ligands dans le dichloro-1,2-éthane, ont montré en particulier un effet de conformation sur l'extraction et la sélectivité caractérisée essentiellement par une chute notable de l'extraction du lithium pour la conformation cône partielle (rotation d'un bras phosphoryle) indiquant ainsi l'importance des fonctions PO dans la complexation du lithium.

Tableau 1 : Pourcentages d'extraction et logarithmes de constantes d'extraction des picrates alcalins $(2,5.10^{-4} \text{ M})$ par le calix[4]arène diamide diphosphoryle en conformation cône et cône partiel $(2,5.10^{-4} \text{ M})$ dans le dichloro-1,2-éthane.

	E%				
	(log K _{ex})				
Ligands	Li ⁺	Na^+	\mathbf{K}^+	Rb^+	Cs^+
cône	64,5	58	45	20	5
	(8,3)	(8,1)	(7,6)	(6,8)	(6,0)
cône partiel	21,5	68,8	55,5	38,5	10,5
	(6,9)	(8,5)	(8,0)	(7,4)	(6,3)

Smid et coll.⁵⁵ ont montré que la complexation d'un picrate alcalin par un polymère ou un macrocycle (L) s'effectue selon la réaction :

 $M^+ Pic^- + n L$ ML_n^+, Pic^-

Cette complexation peut être mise en évidence par l'observation du déplacement batochrome de la bande d'absorption UV-vis de l'ion picrate dans un solvant faiblement polaire (par exemple : THF). Ce déplacement est interprété par le passage, « du point de vue du picrate » d'une paire d'ions associée (M⁺Pic⁻, « tight ion pair ») à une paire d'ion où le cation métallique et l'anion picrate sont séparés par le ligand. Dans le cas du cryptand 222 (figure 3)⁵⁶ et du calix[4]arène fonctionnalisé par quatre groupements amide⁴³ (dérivé homogène) (figure 14) ou par deux fonctions amide et deux fonctions phosphoryle (dérivé mixte) (Figure 13),^{53,54} la transformation de la paire d'ions « associés » en paire d'ions « séparés » est

expliquée par l'encapsulation du cation dans la cavité ionophore du ligand. Cette hypothèse a été confirmée dans certains cas par la RMN^{43,44,53} ainsi que par la structure cristallographique obtenue pour certains complexes.⁴³



Figure 14 : Structure du p-tert-butylcalix[4]arène tetraamide.

III. 2. 3. 3) Calixarènes couronnes

Le greffage d'une chaîne polyétherée sur deux oxygènes phénoliques du p-tertbutylcalix[4]arène permet d'obtenir un composé qui a des caractéristiques proches des étherscouronnes. Ces calixarènes pontés appelés calix[4]arènes mono-couronnes (Figure 15) sont des extractants vis-à-vis des cations alcalins et les alcalino-terreux pour lesquels la sélectivité est contrôlée par la longueur de la chaîne polyétherée, par la conformation adoptée par le calixarène lors de la complexation ainsi que par la nature des deux fonctions greffées sur les bras phénoliques encore disponibles.



Figure 15 : Structure générale des calix[4]arènes mono-couronnes.

<u>Chapitre I</u>

La fonctionnalisation d'un calix[4]arène mono-couronne par une deuxième chaîne polyétherée permet d'obtenir un composé tricyclique appelé calix[4]arène bis-couronne (Figure 16).



Figure 16 : Structure générale des p-tert-butylcalix[4]arènes bis-couronnes.

Le p-tert-butylcalix|4]arène couronne-6 (Figure 15 , n = 3, R =H, R₁ = tBu) est le premier exemple de la famille des calix[4]arènes couronnes ; il a été préparé en 1983 par R. Ungaro et coll.⁵⁷ en faisant réagir le p-tert-butylcalix[4]arène avec le pentaéthylène glycol ditosylate dans le benzène en présence ^tBuOK. D'après la littérature, l'étude de la structure cristalline a montré que le p-tert-butylcalix|4]arène couronne-6 adopte une conformation cône (figure 17). Ce type de composé présente une remarquable sélectivité dans l'extraction de l'ion de césium^{58,59,60}.



Figure 17 : Structure cristalline du 1,3-p-tert-butylcalix[4]arène couronne-6.

Depuis leur synthèse, les calix[4]arènes couronnes font l'objet de nombreux travaux qui portent sur leur utilisation en extraction liquide-liquide et en transport à travers des membranes liquides. Plusieurs équipes ont étudié l'extraction liquide-liquide des cations alcalins par les calix[4]arène couronnes-x (x peut varier de 4 à 7 avec x = n + 3, Figure 15). D'après ces travaux, il apparaît que la longueur de la couronne influence l'ordre de la sélectivité de ces ligands. Pour des groupements R et R₁ donnés (Figure 15), les calix[4]arènes couronnes-4 indiquent une nette préférence pour le sodium,^{61,62,63,64} les calix[4]arènes couronnes-5 pour le potassium et le rubidium^{64,65,66,67,68} et les calix[4]arènes couronnes-6 pour le césium.^{64,65,69} Le dérivé calix[4]arène couronne-7 n'extrait pas les cations alcalins.

L'efficacité de ces ligands dépend aussi de leur conformation. Par exemple, le diisopropoxy calix[4]arène couronnes-6 (Figure 15, n = 3, R = isopropyl, R₁ = H) en conformation 1,3-alternée est sélectif pour le césium, alors que le ligand correspondant en conformation cône ne possède aucun pouvoir d'extraction vis-à-vis des cations alcalins. Cette différence est due probablement à la présence des deux groupements iso-propoxy encombrants, qui réduit l'efficacité des dérivés cône. Une telle dépendance stéréochimique est également observée pour les calix[4]arènes couronnes-5.^{64,65}

Notre travail porte sur l'étude de la complexation et de l'extraction de composés mixtes calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône. L'objectif de ce travail est de mettre en évidence un éventuel effet coopératif dans la complexation et la reconnaissance de l'ion entre la cavité tridimensionnelle générée par la chaîne polyétherée et les groupements situés dans un plan perpendiculaire.

Bibiographie

- ¹ F. Vögtle (Ed), Top. Curr. Chem., **1981,** 98 ; **1982**, 101 ; F. Vögtle et E. Weber , Top. Curr. Chem., **1984**, 121 ; **1986**, 132.
- ² C. J. Pedersen, J. Incl. Phenom., **1968**, 6, 341
- ⁵ A. Baeyer, Ber. **1872**, 5, 25-26.
- ⁴ L. H. Baekeland, J. of Indust. And Eng. Chem., **1913**, 5, 506-511.
- ⁵ A. Zinke et E. Ziegler, Ber., **1944**, 77, 264-272.
- ⁶ B. T. Hayes, R. F. Hunter, J. Appl. Chem., **1958**, 68, 234-237.
- ⁷ C. D. Gutsche, Acc. Chem. Res., **1983**, 16,161-170.
- ⁸ C. D. Gutsche, J. F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- ⁹ C. D. Gutsche, R. Muthurishnan, J. Org. Chem., **1978**, 43, 4905-4906.

¹⁰ C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. No, R. muthukrishnan, J. Am. Chem., **1981**, 103, 3782-3792.

- ¹¹ C. D. Gutsche, M. Iqbal, D. Stewart, J. Org. Chem., **1986**, 51, 742-745.
- ¹² C. D. Gutsche, M, Iqbal, Org. Synth., Coll. Vol. VIII, **1993**, 75-77.
- ¹³ C. D. Gutsche, A. E. Gutsche, A. I. Karolov, J. Incl. Phenom., **1985**, 3, 447.
- ¹⁴ C. D. Gutsche, M. Iqbal, Org. Chem., **1989**, 68, 234.
- ¹⁵ C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, Org. Synth., **1989**, 68, 238.
- ¹⁶ C. D. Gutsche, J. H. Munch, Org. Synth., **1989**, 68, 243.
- ¹⁷ A. Ninagawa, H. Matsuda, Makromol. Chem. Rapid Commun., **1982**, 3, 65-67.
- ¹⁸ Y. Nakamoto, S. Ishida, Makromol. Chem. Rapid Commun., **1982**, 3, 705-707.
- ¹⁹ H. Kammerer, G. Happel et F. Caesar, Makromol. Chem., **1972**, 162, 179-197.
- ²⁰ G. Happel, B. Mathiasch et H. Kammerer, Makromol. Chem., **1975**, 176, 3317.
- ²¹ J. W. Cornforth, E. D. Morgan, K. T. Potts et R. J. W. Rees, Tetrahedron, **1973**, 29, 1659.

²² C. D. Gutsche, "Calixarènes : A Versatil Class of Macrocyclic Componds", Topics in Inclusion Science, J. Vicens et V. Böhmer Eds., Vol. 3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, p. 3-35.

²³ C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No et L. J. Bauer, Tetrahedron, **1983**, 39, 409.

²⁴ Calixarènes : A Versatil Class of Macrocyclic Componds, Topics in Inclusion Science, J. Vicens et V. Böhmer Eds., Vol. 3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, p, 87-123.

²⁵ R. M. Izatt, J. D. Lamb, R. T. Hawkins, P. R. Brown, S. R. Izatt et J. J. Christensen, J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 1782.

²⁶ S. R. Izatt, R. T. Hawkins, J. J. Christensen et R. M. Izatt, J. Am. Chem. Soc., **1985**, 105, 63.

²⁷ J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, W. R. Richmond et A. H. White, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1991**, 1159.

²⁸ C. salhi, Z. Asfari, M. Burgard et J. Vicens, Analusis, **1992**, 20, 351.

²⁹ I. Natatou, M. Burgard, Z. Asfari et J. Vicens, J. Incl. Phenom., **1995**, 22, 107.

³⁰ A. Pochini et R. Ungaro, "Calixarènes and Related Hosts", J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol et F. Vögtle, Executive Eds, J. M. Lehn Chairman of the Editorial Board, "Comprehensive Supramolecular Chemistry", 1^{er} ed., Elsevier Science Ltd., Oxford, **1996**, Vol. 2, p. 103.

³¹ A. Tsuge, K. Tanaka, S. Sonda, S. Tamaka et M. Tashiro, J. Chem. Soc. Chem. Commun.,

1991, 1329.

³² Y. Nakamura, T. Fujii, S Inokuma et J. Nishimura, "Homocalixarenes" in " Calixarenes 2001", Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds), Kluwer Academic Publishers, **2001**, p. 219.

³³ B. Masci, "Homooxa- and homoaza-calixarenes" in " Calixarenes 2001", Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds), Kluwer Academic Publishers, **2001**, p. 235.

³⁴ T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Kumada et K. Ito, *Tetrahedron.* **1997**, 53, 10689.

³⁵ A. Arduini, A. Pochini, A. R. Sicuri, A. Secchi et R. Ungaro, Gazz. Chim. Ital., **1994**, 124, 129.

³⁶ S. Shinkai, "Calixarènes : A Versatil Class of Macrocyclic Componds", Topics in Inclusion Science, J. Vicens et V. Böhmer Eds., Vol. 3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, p. 173-199.

³⁷ M. A. Markowitz, V. Janout, D. G. Castner et S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 8192.

³⁸ F. Sansone, S. Barboso, A. Casnati, M. Fabbi, A. Pochini, F. Ugozzoli et R. Ungaro, Eur. J. Org. Chem., **1998**, 897.

³⁹ C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. NO et L. J. Bauer, tetrahedron, **1983**, 39, 409.

⁴⁰ M. A. McKervey, E. M. Seward, G. Ferguson, B. Ruhl et S. J. Harris, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1985**, 388.

⁴¹ G. Ferguson, B. Kaitner, M. A. McKervey et E. M. Seward, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1987**, 584.

⁴² G. Calestani, F. Ugozzoli, A. Arduini, E. Ghidini et R. Ungaro, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1987**, 1, 344.

⁴³ A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andretti, G. Calistani et F. Ugozzoli, J. Incl. Phenom., **1988**, 6, 119.

⁴⁴ F. Arnaud-Neu, E. M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, B. Kaitner, A. J. Lough, M. A. McKervey, E. Marques, B. L. Ruhl, M. J. Schwing-Weill et E. M. Seward, J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 8681.

⁴⁵ F. Arnaud-Neu, M. J. Schwing-Weill, K. Ziat, S. Cremin, S. J. Harris, et M. A. Mc Kervey, New J. Chem. **1991**, 15, 33.

⁴⁶ S. -K. Chang et I. Cho, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, **1986**, 211.

⁴⁷ M. –J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu et M. A. McKervey, J. Phys. Org. Chem. **1992**, 5, 496.

⁴⁸ F. Arnaud-Neu, S. Fanni, L. Guerra, W. McGregor, K. Ziat M. -J. Schwing-Weill, G. Barrett, M. A. Mc Kervey, D. Marrs et E. M. Seward, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, **1995**, 113.

⁴⁹ C. Loeber, D. Matt, A. De Cian et Fischer, J. Organomet. Chem., **1994**, 475, 297.

⁵⁰ C. Loeber, C. WieserD. Matt, A. De Cian, Fischer et L. Toupet, Bull. Soc. Chim. Fr. **1995**, 132, 166.

⁵¹ C. B. Dieleman, C. Loeber, D. Matt, A. De Cian et J. Fischer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1995**, 3097.

⁵² C. B. Dieleman, D. Matt, et P. G. Jones, J. Organomet. Chem., **1997**, 545-546, 461.

⁵³ M. R. Yaftian, M. Burgard, D. Matt, C. Wieser et C. Dielman, J. Incl. Phenom. **1997**, 27, 127-140.

⁵⁴ M. R. Yaftian, M. Burgard, A. El Bachiri, D. Matt, C. Wieser et C. B. Dielman, J. Incl. Phenom. **1997**, 29, 137-151.

⁵⁵ M. Bourgoin, K. H. Wong, J. Y. Hui et J. Smid, J. Am. Chem. Soc., **1995**, 97, 3462.

⁵⁶ T. Arimura, M. Kubota, T. Matsuda, O. Manabe, et S. Shinkai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1989**, 62, 1674.

⁵⁷ C. Alfieri, E. Dradi, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreetti, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1075.

⁵⁸ R. Ungaro, A. Casnati, F. Ugozzoli, A. Pochini, J. F. Dozol, C. Hill, H. Rouquette, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1994**, 33, 1506.

⁵⁹ Z. Asfari, C. Bressot, J. Vicens, C Hill, J. F. Dozol, H. Rouquette, S. Eymard, V. Lamare, et B. Toumois, Anal. Chem., **1995**, 67, 3133.

⁶⁰ G. Arena, A. Contino, A. Magry, D. Sciotto, G. Spoto et A. Torrisi, Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, 39, 3605.

⁶¹ H. Yamamoto, T. Shinkai et S. Shinkai, Chem. Lett., **1994**, 469.

⁶² H. Yamamoto et S. Shinkai, Chem. Lett., **1994**, 1115.

⁶³ F. Arnaud-Neu et M. J. Schwing-Weill, Synthetic Metals, **1997**, 90, 157.

⁶⁴ F. Arnaud-Neu, N. Deutsch, S. Fanni, M. J. Schwing-Weill, A. Casnati et R. Ungaro, Gazzetta Chim. Italiana, **1997**, 127, 693.

⁶⁵ F. Arnaud-Neu et M. J. Schwing-Weill, Synthetic Metals, **1997**, 90, 157.

⁶⁶ P. J. Dijkstre, J. A. J. Brunink, K. E. Bugge, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, R. Ungaro, F. Ugozzoli et E. Ghidini, J. Am. Chem. Soc., **1989**,111, 7567.

⁶⁷ E. Ghidini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, S. Harkema, A. A. El-Fadl et D. N. Reinhoudt, J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 6979.

⁶⁸ A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, C. Bocchi, F. Ugozzoli, R. J. M. Egberink, H. Struijk, R. Lugtenberg, F. De Jong et D. N. Reinhoudt, Chem. Eur. J.,**1996**, 4, 436.

⁶⁹ A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, F. Ugozzoli, F. Arnaud, S. Fanni, M. J. Schwing, R. J. M. Egberink, F. de Jong et D. N. Reinhoudt, J. Am. Chem. Soc., **1995**, 117, 2767.

I) Introduction.

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Elle est basée dans un premier temps sur le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (source) vers une phase organique non miscible. Dans un deuxième temps, le soluté est transféré de la phase organique vers une deuxième phase aqueuse (réceptrice).

Le transport à travers une membrane liquide associe les deux opérations dans un système formé de trois phases : la phase aqueuse source, la phase organique et la phase aqueuse réceptrice. Le transfert du soluté est le résultat d'une extraction dans la première interface (phase source/phase organique) et d'une désextraction du soluté dans la deuxième interface (phase organique/phase réceptrice)

Un développement très important de l'extraction liquide-liquide s'est opéré dans l'industrie nucléaire. Ce procédé est utilisé pour le retraitement des combustibles nucléaires pour la séparation et la récupération de l'uranium et du plutonium des produits de fission. L'extraction liquide-liquide s'est élargie par la suite à la séparation et la récupération d'éléments métalliques non radioactifs.¹

L'étude des propriétés extractantes et de transporteur de nos composés constitue un des objectifs de notre travail. Dans cette partie, quelques généralités et principes de l'extraction liquide-liquide et du transport sont rappelés ainsi que la relation entre ces deux phénomènes. Le concept du contacteur membranaire qui s'appuie sur l'utilisation des fibres creuses comme dispositif d'échange entre phase en extraction liquide-liquide est également présenté.

II) Extraction liquide-liquide.

II. 1) Principe.

L'extraction liquide-liquide est un procédé de transfert d'un ou plusieurs composés chimiques d'une phase liquide vers une deuxième phase liquide immiscible à la première. Le système biphasique est composé d'une solution aqueuse contenant un soluté et d'une solution organique (solvant) composé d'un diluant non miscible à l'eau contenant un composé organique appelé extractant. L'extractant réagit avec le soluté par l'intermédiaire des groupements fonctionnels adéquats.

II. 2) Loi de distribution.

II. 2. 1) Coefficient de distribution.

La mise en contact d'une solution aqueuse contenant un soluté S avec un solvant organique entraîne une distribution de ce soluté entre les deux phases. Lors de ce transfert le potentiel chimique du soluté diminue en phase aqueuse alors que celui de la phase organique augmente.

Par définition :

$$\mu_{saq} = \mu_{saq}^{\circ} + RT \log(a_{saq})$$
⁽¹⁾

$$\mu_{\text{sorg}} = \mu_{\text{sorg}}^{\circ} + \text{RT}\log\left(a_{\text{s org}}\right)$$
⁽²⁾

où $\mu_s^{\circ}_{aq}$ et $\mu_s^{\circ}_{org}$ sont respectivement le potentiel standard en phase aqueuse et le potentiel standard en phase organique. a_s est l'activité du soluté S

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté S dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_{s aq} = \mu_{s org} \tag{3}$$

D'où
$$\mu_{s aq}^{\circ} + RT \log (a_{s aq}) = \mu_{s org}^{\circ} + RT \log (a_{s org})$$
(4)

Cela permet d'écrire :
$$\frac{a_{s \text{ org}}}{a_{s \text{ aq}}} = e^{-(\frac{\Delta \mu^{0}}{RT})} = K_{s} = Cte$$
(5)

K_S est une constante thermodynamique qui définie l'équilibre.

<u>Chapitre II</u>

Les activités sont reliées aux concentrations $C_{s aq}$ et $C_{s org}$ du soluté S en phase aqueuse et organique par des relations du type $a_s = \gamma_s C_s$ (avec γ_s est le facteur d'activité du soluté S). La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K_{s} = \frac{\gamma_{s \text{ org}}}{\gamma_{s \text{ aq}}} \cdot \frac{C_{s \text{ org}}}{C_{s \text{ aq}}}$$
(6)

Le coefficient de distribution P_s également appelé coefficient de partage est défini par la relation suivante :

$$P_{\rm s} = \frac{C_{\rm sorg}}{C_{\rm saq}} \tag{7}$$

Si P_s est mesuré dans les conditions d'équilibre, K_s peut alors s'écrire :

$$K_{s} = P_{s} \cdot \frac{\gamma_{s \text{ org}}}{\gamma_{s \text{ aq}}}$$
(8)

dans le cas de solutions diluées, le facteur d'activité tend vers 1 d'où :

$$\frac{\gamma_{s_{\text{org}}}}{\gamma_{s_{\text{aq}}}} \approx 1 \tag{9}$$

Alors l'activité est égale à la concentration d'où :

$$K_{s} = P_{s} \tag{10}$$

Cette relation qui relie une constante thermodynamique $K_s a$ un coefficient analytique P_s n'est valable que si le système ne contient qu'un seul soluté. La relation $P_s = f$ (K_s) sera détaillée ultérieurement pour chaque type d'extraction d'électrolytes.

II. 2. 2) Efficacité de l'extraction.

L'expression de la fraction molaire f du soluté extrait dans la phase organique est exprimée par :

$$f = \frac{C_{s \text{ org}} V_{\text{org}}}{C_{s \text{ org}} V_{\text{org}} + C_{s \text{ aq}} V_{\text{aq}}}$$
(11)

où V_{aq} et V_{org} sont respectivement les volumes de la phase aqueuse et la phase organique.

Le « pourcentage d'extraction » $E\% = f \times 100$ est également un paramètre souvent utilisé. L'introduction du coefficient de distribution dans cette expression permet d'écrire :

$$E\% = \frac{P_{s}}{P_{s} + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100$$
(12)

Dans le cas où $V_{aq} = V_{org}$, la relation devient :

$$E\% = \frac{P_s}{P_s + 1} \times 100 \tag{13}$$

II. 2. 3) Facteur de séparation.

Lors de l'extraction de deux solutés S_1 et $S_2,$ le facteur de séparation $\alpha_{S_1/S_2}\,$ est définit par :

$$\alpha_{S_1/S_2} = \frac{P_{S_1}}{P_{S_2}}$$
(14)

Ce facteur traduit le comportement du système à séparer les deux solutés. La sélectivité est importante lorsque le facteur de séparation est très différent de 1.

II. 3) Les types d'extraction liquide-liquide.
Chapitre II Généralités sur l'extraction liquide-liquide et le transport

Dans un processus d'extraction le transfert d'un soluté ionique d'une phase à l'autre s'effectue par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. Selon la nature chimique des extractants et de la réaction chimique, il existe quatre types d'extraction :

- l'extraction par échange de cations,
- l'extraction par chélatation,
- l'extraction par échange d'anions,
- l'extraction par solvatation,

II. 3. 1) Extraction par échange de cations.

Cette extraction est réalisée au moyen d'extractants qui sont des acides organiques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO₃H, =NH₃, -SH, PO_3H_2 , -NH₂,). L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide HL est décrite par l'équilibre suivant :

$$M^{m_{aq}} + m HL_{org} \xrightarrow{K_{e2}} (ML_m)_{org} + m H_{aq}^+$$

avec:
$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{org}[H^+]_{aq}^m}{[M^{m^+}]_{aq}[HL]_{org}^m}$$
 (15)

d'où :

$$\log P_{\rm M} = \log K_{\rm ex} + m \log[\rm{HL}]_{\rm org} + m \, p\rm{H}$$
(16)

Ces extractions sont sensibles au pH ; un pH élevé favorise l'extraction.

II. 3. 2) Extraction par chélation.

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation. Il possède un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou –SH) et un groupement donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordiner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique. Par exemple, lors de l'extraction du cuivre par l'acetylacetone (HA), les deux atomes d'oxygène de ligand se coordinent avec le métal pour former un chélate (figure 1)². Dans ce cas, l'équilibre d'extraction est décrit comme celui d'une extraction par échange de cations.



Figure 1 : Formule structurale d'un chélate métallique (Cu-acetylacetone).

II. 3. 3) Extraction par échange d'anions.

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.

$$M^{m+}_{aq} + nA^{-}_{aq} \longrightarrow MA^{(n-m)}_{n}_{aq}$$

L'extraction d'anions métallates est associée à des cations organiques [ammonium (R_4N^+) , arsonium (R_4As^+) , phosphonium (R_4P^+) ...] accompagnés par un anion minéral X⁻. L'équilibre d'extraction correspond dans un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases :

$$MA_n^{(n-m)} + (n-m)B^+X_{org} \longrightarrow B^+_{(n-m)}MA_n^{(n-m)} + (n-m)X_{aq}$$

avec
$$K_{ex} = \frac{[B_{(n-m)}^{+}MA_{n}^{(n-m)^{-}}]_{org}[X^{-}]_{aq}^{(n-m)}}{[MA_{n}^{(n-m)^{-}}]_{aq}[B^{+}X^{-}]_{org}^{(n-m)}}$$
 (17)

d'où :
$$\log P_{M} = \log K_{ex} + (n - m) \log [B^{+}X^{-}]_{org} - (n - m) \log [X^{-}]_{aq}$$
 (18)

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique (B^+, X^-) et la réduction de la concentration de l'anion X⁻ en phase aqueuse améliore l'extraction.

II. 3. 4) Extraction par solvatation.

Les extractants possèdent des groupements donneurs (O, N, S, P) sans proton labile. Par l'intermédiaire de ces groupements, l'extractant peut partiellement ou totalement remplacer les molécules d'hydratation du cation et solvater ou complexer le métal. L'espèce est extraite sous forme d'une paire d'ions complexe.

L'extraction par solvatation d'un cation métallique M^{m+} d'un milieu aqueux contenant l'anion minéral A⁻ par un extractant L, est décrite par l'équilibre suivant :

$$M_{aq}^{m+} + m A_{aq}^{-} + n L_{org} \longrightarrow (ML_n A_m)_{org}$$

avec:
$$K_{ex} = \frac{[ML_n A_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq} [A^-]_{aq}^m [L]_{org}^n}$$
 (19)

Le coefficient de distribution du métal est :

$$P_{M} = \frac{[ML_{n}A_{m}]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}}$$
(20)

D'où

 $\log P_{M} = \log K_{ex} + m \log [A^{-}]_{aq} + n \log[L]_{org}$ (21)

D'après cette expression, le coefficient de distribution P_M augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant L dans la phase organique ou de l'anion A⁻ dans la phase aqueuse.

Les extractions d'ions par des macrocycles peuvent rentrer dans cette catégorie dans le cas où l'extractant macrocyclique est contenu dans un diluant organique non polaire. Dans

l'exemple de l'extraction d'un cation métallique M par les éthers-couronnes (L) de la série 18-couronne-6³ (dans un diluant non polaire), l'équilibre d'extraction peut être décrit comme le résultat de quatre équilibres successifs :

1 - distribution de l'éther-couronne :

$$\begin{array}{c} K_{d,L} \\ L_{aq} \underbrace{\longrightarrow} L_{org} \end{array}$$

avec :

c: $K_{d,L} = \frac{[L]_{org}}{[L]_{aq}}$ (22)

2 - complexation en phase aqueuse :

$$M^{m+}_{aq} + L_{aq} \longrightarrow ML^{m+}_{aq}$$

avec:
$$K_{c} = \frac{[ML^{m+}]_{aq}}{[M^{m+}]_{aq}[L]_{aq}}$$
 (23)

3 - formation de la paire d'ion :

$$ML_{aq}^{m+} + mA_{aq} \xrightarrow{K_f} (ML^{m+}, mA)_{aq}$$

avec:
$$K_{f} = \frac{[(ML^{m+}, mA^{-})]_{aq}}{[ML^{m+}]_{aq}[A^{-}]_{aq}^{m}}$$
 (24)

4 - distribution de la paire d'ions :

$$(ML^{m^{+}}, mA^{-})_{aq} \xrightarrow{K_{D}} (ML^{m^{+}}, mA^{-})_{org}$$

avec :
$$K_{D} = \frac{[(ML^{m^{+}}, mA^{-})]_{org}}{[(ML^{m^{+}}, mA^{-})]_{aq}}$$
(25)

L'équilibre d'extraction est la somme des quatre équilibres.

$$M_{aq}^{m+} + mA_{aq}^{-} + L_{org} \xrightarrow{K_{ex}} (ML^{m+}, mA)_{org}$$

où

$$K_{ex} = \frac{[(ML^{m}, mA^{-})]_{org}}{[M^{m}]_{aq}[A^{-}]_{aq}^{m}[L]_{org}}$$
(26)

 $[(ML^{m+}, mA^{-})]_{org}$

donc l'équation globale d'extraction s'écrit :

$$K_{ex} = \frac{K_c K_f K_D}{K_{d,L}}$$
(27)

Cette équation montre la relation entre la constante d'extraction Kex déterminable expérimentalement à partir l'équation (21) et K_c qui est la constante de formation du complexe dans la phase aqueuse.

III) Transport à travers une membrane liquide.

III. 1) Principe.

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau qui sépare deux milieux aqueux (Figure 2). Elle permet la migration d'un soluté contenu dans la phase d'alimentation (phase I) vers la phase réceptrice (phase II). Le transfert du soluté s'effectue par diffusion à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane.

Le transport à travers une membrane liquide est l'association d'une extraction à la première interface (phase I - membrane) et une désextraction à la deuxième interface (membrane – phase II). Une bonne description de la cinétique de transfert est obtenue par une bonne connaissance des réactions d'extraction liquide-liquide mises en jeu dans le processus.



Figure 2 : Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide. a) transport simple b) transport facilité

III. 2) Mécanisme du transport.

III. 2. 1) Description du mécanisme de transport.

En général, le transfert d'un soluté à travers une membrane liquide est le résultat d'une diffusion simple et d'un transport facilité. La diffusion simple est considérée par la suite comme un phénomène négligeable par rapport au transport facilité. Ceci permet de proposer un mécanisme inspiré du modèle du double film⁴ comprenant les étapes suivantes (Figure 3) :

1- diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase d'alimentation.

2- réaction entre le soluté et le transporteur à la première interface (formation du complexe : extraction).

3- diffusion du complexe (soluté-transporteur) dans le film stagnant de la phase membranaire à la première interface.

4- diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers le film stagnant de la membranaire à la deuxième interface.

5- décomplexation du complexe (désextraction) et régénération du transporteur à la deuxième interface.

6- diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase réceptrice.

Nous supposons que :

- à une interface donnée les espèces chimiques sont liées par des relations d'équilibres.
 Cette hypothèse est appliquée aux étapes 2 et 5.
- du fait de la faible épaisseur des films stagnants adjacents à l'interface, la diffusion est décrite par la 1^{ère} loi de Fick.
- la zone agitée (bulk) de chaque phase fonctionne comme un « réacteur parfaitement agité » (homogénéité des concentrations à chaque instant).

Suivant le nombre d'espèces présentes dans le système, deux types de transport facilité sont à distinguer :

- le transport simple facilité
- le transport couplé

III. 2. 1. 1) Transport simple facilité.

Dans le cas d'un transport simple facilité, la membrane est constituée d'un solvant organique qui contient un extractant-transporteur et la phase d'alimentation contient une seule espèce chimique. Le complexe (soluté-transporteur) formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce chimique est libérée dans la phase réceptrice. La présence d'un extractant-transporteur augmente la solubilité de l'espèce chimique dans la membrane liquide favorisant la vitesse de transfert. Le transporteur a le rôle d'un catalyseur. Lorsque les concentrations dans les phases d'alimentation et réceptrice sont égales, le transfert s'arrête.



Figure 3 : Description schématique du transport facilité à travers une membrane liquide

III. 2. 1. 2) Transport couplé.

Dans un transport couplé, la phase d'alimentation contient deux solutés qui sont capables de former un complexe dans la phase membranaire. Deux cas sont à distinguer : le co-transport et le contre-transport.

III. 2. 1. 2. 1) Le co-transport.

Le co-transport est observé lors du transfert d'une paire d'ion de type (M^{m+}; mX⁻). La paire d'ions est complexée et extraite réversiblement par un extractant-transporteur L (Figure 4). A chaque interface, l'équilibre s'écrit :

 $M^{m_{aq}} + m X^{-} + L_{org} \longrightarrow (ML^{m_{aq}}, m X^{-})_{org}$

Ce type de transport s'applique aux ligands neutres, le cation est accompagné par un anion (contre ion). Le co-transport couplé est particulièrement intéressant lorsque la phase d'alimentation peut être « chargée » avec l'anion X⁻. Ce dernier fourni par un sel M₁X dont le cation n'est pas « reconnu » par l'extractant. La force motrice du transport est alors la différence de concentration en X⁻ entre le compartiment d'alimentation et le compartiment contenant la phase réceptrice. Le cation et l'anion migrent dans la même direction. Dans ces conditions, le transport de M sous forme de MX peut devenir quantitatif.

III. 2. 1. 2. 2) Le contre-transport. La pompe à pH

Lorsque la membrane contient un transporteur acide, le transport du cation se fait par échange cation-proton. Les directions du flux du cation et de proton sont inversées (Figure 5). L'échange cation-proton a lieu aux deux interfaces suivant l'équilibre :

$$M_{aq}^{m+}$$
 + $m HL_{org}$ \longrightarrow $(ML_m)_{org}$ + $m H_{aq}^+$

Le transport couplé est utilisé pour récupérer des métaux dans des effluents industriels et dans des eaux usées. La force motrice du transfert est ici le gradient de pH entre la phase alimentation (pH élevé) et la phase réceptrice (pH faible)



Figure 4 : Représentation schématique du principe du co-transport.



Figure 5 : *Représentation schématique du principe du contre-transport. Pompe à pH.*

III. 2. 2) Etape limitante.

Dans ce travail, les étapes de complexation et de décomplexation sont considérées comme rapides alors que les étapes de diffusion du complexe et du soluté à travers les films stagnants de la membrane sont considérées comme lentes (transport à diffusion limitante). A notre connaissance, toutes les expériences de transports d'alcalins par des macrocycles neutres tels que les éthers-couronnes et les calixarènes ont été analysées en considérant un régime diffusionnel.^{5,6,7}

III. 3) Différents types de membranes liquides.

Cette technique d'extraction avec des membranes liquides est relativement récente. L'avantage des membranes liquides réside dans la possibilité d'utiliser des extractantstransporteurs spécifiques permettant une sélectivité importante même pour des espèces de même taille et de même charge. Trois catégories essentielles de membranes liquides sont à distinguer.⁸

III. 3. 1) Membrane liquide épaisse.

Ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire car il est simple à mettre en œuvre. C'est un outil fondamental pour l'étude théorique du phénomène de transport. Le principe consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif pont de Schulmann (tube en U)⁶ (Figure 6a). Burgard et son équipe⁹ ont modifié ce système en utilisant un cylindre tournant (Figure 6b). Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur.

III. 3. 2) Membrane liquide à émulsion.

L'élaboration de ce type de membrane s'effectue par la mise en contact d'une phase aqueuse (qui est la phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un tensio-actif et l'extractant transporteur.



Figure 6 : *Exemple d'une membrane liquide épaisse : a) pont de Schulmann (tube en U) b) cellule avec une cloche tournante.*



Figure 7 : *Mise en œuvre de la technique de la membrane liquide à émulsion*¹⁰.

Le tensio-actif est choisi de manière à obtenir une émulsion « eau dans huile » qui assure « l'encapsulation » de la phase aqueuse dans la phase organique (Figure 7). Dans une deuxième étape l'émulsion est mise en contact avec la phase aqueuse d'alimentation. Cette étape consiste à mettre en contact les gouttelettes avec la phase d'alimentation à l'aide d'une agitation plus douce que lors de la première étape. Le transfert des constituants est effectué de l'extérieur vers l'intérieur

III. 3. 3) Membrane liquide supportée.

Dans ce type de membrane, la phase organique est introduite dans différentes formes de support poreux. Le terme membrane liquide supportée définit les membranes solides poreuses dont les pores contiennent une phase organique (Figure 8a). Ce terme se réfère également aux membranes liquides soutenues des deux côtés par des supports solides poreux (Figure 8b). Afin de résister au liquide organique, le support doit être formé d'une matière inerte chimiquement stable.



Figure 8 : Exemple de membranes liquides supportées. a) la phase organique introduite dans des pores d'un support solide. b) la phase organique comprise entre deux supports solides poreux.

Malgré leur efficacité, les membranes liquides à émulsion ou supportées (où le support est une membrane solide poreuse), posent encore de nombreux problèmes techniques :

- L'inconvénient principal de la membrane à émulsion est lié à la stabilité de l'émulsion. Celle ci doit être suffisamment stable pour permettre le transport mais pas trop afin de pouvoir récupérer la phase aqueuse réceptrice, ainsi que le solvant.
- Dans le cas des membranes liquides supportées où le support est une membrane solide poreuse, l'inconvénient principal est le «lessivage» de la phase organique qui affaiblit les propriétés de la membrane (flux et sélectivité) au cours du temps.

Afin d'éviter ces inconvénients, Sengupta et son équipe¹¹ ont proposé un système de membrane liquide supportée en utilisant le module de fibres creuses. La phase organique qui est comprise entre deux supports solides poreux, s'écoule à l'extérieur des fibres creuses (calandre), alors que les deux phases aqueuses circulent à l'intérieur des fibres (Figure 9).



A : phase d'alimentation, B : phase organique, C : phase réceptrice.

Figure 9 : Coupe verticale du module de fibre creuse proposer par Sengupta

Ce type de membrane liquide supportée augmente la surface de contact entre les deux phases immiscibles et améliore le transfert de matière. Les fibres creuses microporeuses peuvent être hydrophiles ou hydrophobes (Figure 10). Afin d'éviter un contact direct entre les phases aqueuses, il est avantageux d'utiliser des fibres hydrophobes.



Figure 10 : Les deux types de fibres creuses

En fait, ce système réalise simultanément l'extraction et le stripping. Dans ce que nous appellerons ci-dessous un « contacteur membranaire »

III. 3. 4) Le contacteur membranaire.

L'utilisation des fibres creuses en extraction liquide-liquide connaît un nouvel intérêt.¹² En effet, le module de fibres creuses peut être utilisé comme contacteur d'extraction liquide liquide au même titre que le mélangeur-décanteur (Figure 11). Les avantages reconnus sont :

- un meilleur contrôle des débits par une maîtrise des surfaces d'échange.
- l'accès à des rapports de débits extrêmes permettant une optimisation de la quantité de solvant à utiliser

- une extrapolation d'échelle très simple à établir à partir de la détermination des coefficients de transfert.

Dans nos premières investigations présentées dans ce travail, l'extraction des nitrates de potassium, rubidium et césium par un éther couronne et un calixarène est étudiée.



Figure 11 : Principe de l'extraction liquide-liquide en fibres creuses.

Bibliographie

¹ C. Musikas et W. W. Schulz, "Principles and practices of solvent extraction", M. Dekker, Inc., **1992**, Chap 11, p. 413.

² C. Musikas et W. W. Schulz, "Principles and practices of solvent extraction", M. Dekker, Inc., **1992**, Chap 3, p. 122.

³ H. K. Frensdorff, J. Am. Chem. Soc., **1971**, 93, 4684.

⁴ J. M. Coulson, J. F. Richardson, Chemical Engineering, Vol. II, Pergamon, Press, **1968**, p, 497.

⁵ L. Jurdy, M. Burgard, H. S. Park et R. Hemburger, Nou. J. Chim., **1983**, 7, 575.

⁶ J. B. Behr, M. Kirch et J. M. Lehn, J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 241.

⁷ R. M. Izatt, R. L. Bruening, M. L. Bruening, G. C. Lindtt et J. J. Christensen, Anal. Chem., **1989**, 61, 1140.

⁸ L. Boyadzhiev et Z. Lazarova, "Liquid membranes" dans "Membranes Separations Technology" R. D. Noble et S. A. Stern, Elsevier Science, **1995**, p. 283.

⁹ M. Burgard, L. Jurdy, H. S. Park et R. Heimburger, Nouv. J. Chim., **1983**, 7, 575.

¹⁰ R. M. Izatt, J. J. Christensen et G. A. Clark, Sep. Sci. Technol., **1987**, 22(2 et 3), 691.

¹¹ A. Sengupta, R. Basu, R. Prasad et K. K. Sirkar, Sep. Sci. Technol., 1988, 23(12/13), 1735.

¹² J. K. Kim, J. S. Kim, Y. G. Shul, K. W. Lee et W. Z. Oh, J. Mem. Sci., 2001, 187, 3.

I) Généralités

La fonctionnalisation d'un calix[4]arène sur le bord inférieur peut être effectuée sur les quatre groupements hydroxyles à la fois ou sélectivement. Elle conduit à des produits mono-, di-, tri-, tetra-substitués. Ce travail concerne la di-substitution comme étape préalable à la tetra-substitution. Il existe deux types de disubstitution : la disubstitution-1,3 (distale) et la disubstitution-1,2 (proximale). Le type de disubstitution est déterminé par les conditions réactionnelles. La disubstitution d'un calix[4]arène par une chaîne polyéthée liant deux oxygènes phénoliques a permis d'obtenir de nouveaux types de macrocycles appelés calixcouronnes ou calixarènes couronnes.

Grâce à leur remarquable pouvoir à piéger le césium, les calixarènes couronnes ont connu un développement important ces dernières années. Un calixarène couronne est un macrobicycle formé par l'association d'une chaîne polyétherée et d'un squelette calixarénique par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène phénolique. Les premiers composés de cette famille ont été les calixarènes mono-couronnes (Figure 1) obtenus en 1983 par R. Ungaro et coll.^{1,2}, puis par S. Shinkaï et coll.,³ par pontage des positions 1 et 3 d'un p-tert-butylcalix[4]arène par des chaînes polyéthylène glycols. Dans un premier temps, le pontage-1,3 des atomes d'oxygène phénoliques s'obtient par alkylation sélective du calixarène en position -1,3 par une substitution de la chaîne polyétherée suivie d'une dialkylation-2,4 par des alkyles.^{4,5,6}



Figure 1 : Structure générale d'un 1,3-p-tert-butylcalix[4] arène mono-couronne

Le pontage-1,3 est obtenu en utilisant une base faible. La sélectivité est expliquée par une stabilisation qui provient des deux liaisons hydrogènes du monoanion distal du calix[4]arène monosubstitué (Figure 2).^{7,8,9,10} La fixation d'une ou deux chaînes polyétherées peut aussi s'effectuer sur deux positions adjacentes en utilisant une base forte pour donner des calixarènes 1,2-mono- et bis-couronnes.^{11,12,13} Ce type de pontage est défavorable par rapport au pontage-1,3 en raison des gênes stériques provoqués par la première substitution. Pour expliquer la disubstitution-1,2, Reinhoudt et coll.¹⁴ ont proposé comme intermédiaire un dianion du calix[4]arène monosubtitué possédant deux charges négatives en opposition stabilisées par liaisons hydrogènes (Figure 2). D'autres facteurs influencent la distribution des composés obtenus lors de la préparation des calix[4]arènes couronnes à partir du calix[4]arène. Shinkai et coll.¹¹ ont montré une influence de la base. L'effet template des cations comme Li⁺ ou K⁺ permet d'obtenir un pontage-1,3 alors que celui de Na⁺ conduit à un pontage-1,2. Cette différence de comportement est liée à la taille des cations alcalins utilisés.



Figure 2 : Mécanismes de la disubstitution d'un calix[4] arène.

Le 1,3-p-tert-butylcalix[4]arène couronne-6 (R = H, n = 3) (Figure 1) a été préparé pour la première fois en 1983 par R. Ungaro et coll.¹ en faisant réagir le pentaéthylène glycol ditosylate avec le p-tert-butyl calix[4]arène dans le benzène en présence de ^tButOK. C'est le premier exemple d'un pontage en positions 1 et 3. Ce composé a été d'un intérêt particulier puisqu'il a été le précurseur dans la préparation de transporteurs sélectifs de l'ion césium se trouvant dans les solutions de retraitement de combustibles nucléaires.^{15,16,17,18}

En effet, la substitution d'un calix[4]arène mono-couronne par une deuxième chaîne polyétherée permet d'obtenir un composé tricyclique appelé calixarène bis-couronne (Figure 3). Le 1,3-p-tert-butylcalix[4]-biscouronne-5 en conformation 1,3-alternée (n = 2, m = 1 et R = tBu) a été synthétisé comme un sous-produit lors de la synthèse du 1,3-p-tertbutylcalix[4]arène mono-couronne-5 par Reinhoudt et son équipe.⁴ Ils ont mis en réaction le p-tert-butylcalix[4]arène avec le tétraéthyène glycol ditosylate dans le toluène avec ^tBuOK comme base. Le spectre RMN du proton et la structure cristalline montrent que le produit adopte une conformation 1,3-alternée.¹⁹ Le p-H-calix[4]arène bis-couronne-6 (m = 2, n = 3 et R = H, Figure 3) a montré une sélectivité Cs⁺/Na⁺ 19000.¹⁸



Figure 3 : Structure générale des calix[4] arènes bis-couronnes.

Le pontage d'un calix[4]arène est effectué le plus souvent sur le bord inférieur par une chaîne polyétherée. D'autres types de calixarènes pontés ont été synthétisés en utilisant d'autres motifs que l'éther couronne : les calix[4]arène-aza-éther-couronnes,^{20,21} les calixsphérands,^{22,23} les calixcryptands²⁴ (Figure 4). Des calixarènes couronnes pontés sur le bord supérieur par une chaîne polyéther ont également été synthétisés.^{25,26}

Les calix[4]arènes sont les oligomères les plus utilisés pour la synthèse des calixarènes couronnes. D'autres dérivés d'éthers-couronnes d'oligomères supérieurs ont été préparés : les calix[5]arènes couronnes ont été synthétisés par V. Böhmer et coll.,^{27,28} les calix[6]arènes couronnes par R. Ungaro et coll.²⁹ et les calix[8]arènes mono- et bis-couronnes par P. Neri et coll.^{30,31,32}



Figure 4 : Exemples de quelques dérivés de calix[4]arènes couronnes.

- 1 : calix-éther-couronne, 2 : aza-calix-éther-couronne
- 3 : calixcryptand,
- 4 : calixsphérand

La fonctionnalisation des groupements phénoliques restant dans un calix[4]arène mono couronne diOH a permit d'obtenir une grande variété de dérivés pouvant être fixés dans différentes conformations : cône, cône partiel ou 1,3-alternée (Figure 5). De nombreux calix[4]arènes couronnes comportant des fonctions alkyles sont mentionnés dans la littérature, on peut citer par exemple : les calix[4]arènes couronnes di-méthoxy et diéthoxy,^{4,6,33,34} dibenzyloxy^{4,34} et di- isopropoxy.^{2,4,34,35} Des calix[4]arènes couronnes disubstitués avec des chaînes carbonées longues sont également publiés.^{36,37}



Figure 5 : *Structure générale des di-alkoxycalix*[4] *arènes couronnes-n* (n = x + 3)

La disubstitution des positions non pontées par des fonctions suffisamment volumineuses, permet d'empêcher les rotations des noyaux aromatiques autour des axes définis par les ponts méthyléniques du calix[4]arène. Il est alors possible d'obtenir des calix[4]arènes couronnes fixés dans une conformation donnée (cône, cône partiel, 1,3alternée).

Dans ce travail, les 1,3-p-tert-butyl-calix[4]arènes mono-couronne-n diéthyle acétamides (n = 4, 5 et 6) (5-7) ont été synthétisés (Figure 6). Cette synthèse est réalisée par la disubstitution des deux atomes d'hydrogène phénolique des 1,3-p-tert-butyl-calix[4]arènes mono-couronne-n di-OH (n = 4, 5 et 6) (2-4) (Figure 6) par deux fonctions amides.



Figure 6 : Structures des calix[4] arènes couronnes synthétisés.

II) Synthèse des 1,3-p-tert-butylcalix[4]arènes couronnes di-diéthyle acétamides en conformation cône.

Les composés (5-7) ont été préparés en deux étapes (Figure 7 et 8):

a) la fonctionnalisation d'un p-tertbutylcalix[4]arène par une chaîne polyétherée en position 1 et 3.

b) la dialkylation des deux groupements hydroxyles restant par deux fonctions amides.



II. 1) Synthèse des p-tert-butylcalix[4]arènes couronnes di-OH (2-4).

Figure 7 : *Synthèse des p-tert-butylcalix*[4]*arène couronnes di-OH en conformation cône* (2-4)

La synthèse (Figure 7) des calix[4]arènes couronnes di-OH en conformation cône est réalisée en traitant le p-tert-butylcalix[4]arène (1) par deux équivalents de polyéthylène glycol di-ptoluène sulphonate correspondant en présence de deux équivalents de carbonate de potassium (K₂CO₃) dans l'acétonitrile (CH₃CN) sous reflux. Après purification, le p-tertbutylcalix[4]arène couronne-4 (2), le p-tert-butylcalix[4]arène couronne-5 (3) et le p-tertbutylcalix[4]arène couronne-6 (4) sont obtenus avec des rendements de 42 %, 34 % et 34 % respectivement (Tableau 1).

Tableau 1 : Détails de la synthèse des calix[4] arènes couronnes di-OH (2-4)

Macrocycle	Temps de réaction	Méthode de purification	Rendement
2	24 heures	Chromatographie : Eluant dichlorométhane/acétone (85/15)	42 %
3	24 heures	Chromatographie : Eluant dichlorométhane/acétone (90/10)	34 %
4	24 heures	Chromatographie : Eluant dichlorométhane/acétone (90/10)	34 %

La conformation cône et le pontage en position 1,3 des macrocycles sont déduits par la présence sur leur spectre de ¹H-RMN d'un système AB pour les protons des ponts méthyléniques Ar-C**H**₂-Ar à 4,32 ppm et 3,24 ppm (J = 12,0 Hz) pour le composé **2**, 4,38 ppm et 3,30 ppm (J = 12,5 Hz) pour **3** et 4,33 ppm et 3,26 ppm (J = 13,0 Hz) pour **4**. La di-O-alkylation est déduite par la présence d'un singulet correspondant aux protons des deux groupements hydroxyles et la valeur de son intégration de 2 protons. Le tableau 2 présente les principaux déplacements observés pour les trois p-tert-butyl calix[4]arène mono-couronnes (**2-4**).

Tableau 2 : Principaux déplacements chimiques δ (ppm) (RMN de proton, 300 MHz, CDCl₃) caractéristiques du p-tert-butyl calix[4] arène mono-couronne-4 (2), couronne-5 (3) et couronne-6 (4).

		δ (ppm)	
Proton	2	3	4
$C(CH_3)_3$	1,11 (s, 18H) 1,13 (s, 18H)	0,91 (s, 18H) 1,32 (s, 18H)	0,88 (s, 18H) 1,28 (s, 18H)
Système AB Ar-C H 2-Ar	3,24 (d, 4H, <i>J</i> = 12,0 Hz) 4,32 (d, 4H, <i>J</i> = 12,0 Hz)	3,30 (d, 4H, <i>J</i> = 12,5 Hz) 4,38 (d, 4H, <i>J</i> = 12,5 Hz)	3,26 (d, 4H, <i>J</i> = 13,0 Hz) 4,33 (d, 4H, <i>J</i> = 13,0 Hz)
-OCH ₂ CH ₂ O-	3,90 (s, 4H) 3,08-4,02 (m, 8H)	3,85 (t, 4H, <i>J</i> =6,0 Hz) 3,95 (t, 4H, <i>J</i> =6,0 Hz) 4,09 (s, 8H)	3,73 (s, 4H) 3,80-3,84 (m, 4H) 3,90-3, 99 (m, 8H) 4,06-5,01 (m, 4H)
Ar- H	6,90 (s, 4H) 7,01 (s, 4H)	6,75 (s, 4H) 7,10 (s, 4H)	6,71 (s, 4H) 6,95 (s, 4H)
ОН	8,62 (s, 2H)	7,16 (s, 2H)	6,95 (s, 2H)

L'analyse des spectres de ¹H-RMN de (2-4) montre aussi que les déplacements chimiques des deux singulets du système $C(CH_3)_3$ sont très proches pour le ligand 2. Alors que, pour 3 et 4 les deux signaux sont nettement séparés. La même observation est faite pour les deux singulets des protons aromatiques. La distance qui les sépare est respectivement de

0,11 ppm pour **2**, de 0,35 ppm pour **3** et de 0,24 ppm pour **4**. De même, la constante de couplage des doublets du système AB est faible pour les petites couronnes, elle est de 12,0 Hz pour le produit **2**, 12,5 Hz pour **3** et 13,0 Hz pour **4**. Le singulet du proton O**H** est plus déblindé en présence d'une couronne courte car les liaisons hydrogène sont faibles, ce singulet sort à 8,62 ppm pour le composé **2**, à 7,16 ppm pour **3** et à 6,95 ppm pour **4**.

Ces observations permettent de supposer que la conformation cône s'élargit du côté des $C(CH_3)_3$ (bord inférieur) et se rétrécit du côté des groupements phénoliques (bord supérieur) pour le calix[4]arène couronne-4 (2) par rapport aux deux autres composés 3 et 4.

II. 2) Synthèse des 1,3-p-tert-butylcalix[4]arènes couronnes diamides (5-7).

La synthèse des calix^[4]arènes couronnes diamides (5-7) est effectuée par la substitution des deux fonctions amides sur les deux oxygènes phénoliques des 1,3-p-tertbutylcalix[4]arenes mono-couronnes (2-4) (Figure 8). Le p-tert-butylcalix[4]arène couronne correspondant traité dix équivalents de chloro-N,N-diéthylacétamide est par ClCH₂CON(CH₂CH₃)₂ dans l'acétonitrile en présence de dix équivalents de carbonate de potassium et de dix équivalents d'iodure de sodium (NaI). Après trois jours de réaction sous chauffage à reflux et après purification, les di-diéthylacétamides 1,3-p-tert-butylcalix[4]arènes couronne-4 (5), couronne-5 (6) et couronne-6 (7) sont obtenus avec des rendement de 85%, 94% et 92% respectivement (Tableau 3).



Figure 8 : *Synthèse des 1,3-p-tert-butylcalix*[4] *arènes couronnes diamides* (5-7).

Macrocycles	Temps de réaction	Méthode de purification	Rendement
1,3-p-tert- butylcalix[4]couronne-4 diamide (5)	3 jours	Chromatographie Eluant dichlorométhane/acétone (85/15)	85%
1,3-p-tert- butylcalix[4]couronne-5 diamide (6)	3 jours	Précipitation dans le méthanol	94%
1,3-p-tert- butylcalix[4]couronne-6 diamide (7)	3 jours	Chromatographie Eluant dichlorométhane/acétone (90/10)	92%

Tableau 3: Conditions expérimentales de synthèse des 1,3-p-tert-butylcalix[4] arènecouronnes diamides (5-7).

Le spectre de ¹H-RMN permet de mettre en évidence la dialkylation des 1,3-p-tertbutyl calix[4]arènes mono-couronnes (2-4) par les deux fonctions amides. En effet le signal correspondant aux protons phénoliques OH a disparu tandis que des signaux correspondant à la fonction amide sont apparus : un singulet à 4,50 ppm qui correspond à -OCH₂CO- pour les ligands 5 et 6 et à 4,37 ppm pour le 7, un triplet pour les proton -NCH₂CH₃ à 1,13 ppm pour le 5, à 1,07 ppm pour le 7 et sous forme de multiplet entre 1,08 et 1,21 ppm pour le 6 et enfin deux quadruplets relatifs aux protons –NCH₂CH₃ à 3,33 ppm et 3,24 ppm pour le 7 et sous forme d'un multiplet entre 3,39 ppm et 3,52 ppm pour le ligand 5 et entre 3,28 ppm et 3,50 ppm pour le ligand 6 sont également présents (Tableau 4).

Pour les deux ligands **5** et **6**, les spectres de ¹H-RMN montrent que la réaction ne change pas la conformation des calix[4]arènes mono-couronnes de départ. Le système AB caractéristique de la conformation cône et le pontage-1,3 est observé pour les protons des ponts méthyléniques Ar-CH₂-Ar à 4,40 ppm et 3,18 ppm (J = 12,5 Hz) pour le **5** et à 4,48 ppm et 3,18 ppm (J = 12,7 Hz) pour le **6**.

Tableau 4 : Print	icipe	aux dépla	cements chimiques & (ppm) (RMN de p	roton	, 300 MHz, 0	CDC	'l ₃)
caractéristiques	du	diamide	p-tert-butylcalix[4]arène	couronne-4	(5),	couronne-5	(6)	et
couronne-6 (7).								

Proton	δ (ppm)						
110000	5	6	7 (cône)	7 (cône partiel)			
$C(CH_3)_3$	0,81 (s, 18H) 1,32 (s, 18H)	0,81 (s, 18H) 1,32 (s, 18H)	0,71 (s, 18H) 1,25 (s, 18H)	0,79 (s, 18H) 1,16 (s, 9H) 1,20 (s, 9H)			
-NCH ₂ C H ₃	1,13 (t, 12H) J = 6,5 Hz	1,08-1,21 (m, 12H)	1,07 (t, 12H) J = 6,7 Hz	i			
Ar-C H 2-Ar	3,18 (d, 4H) 4,40 (d, 4H) <i>J</i> = 12,5 Hz	3,18 (d, 4H) 4,48 (d, 4H) <i>J</i> = 12,7 Hz	3,07 (d, 4H) 4,38 (d, 4H) <i>J</i> = 13,0 Hz	i			
-NC H ₂ CH ₃	3,39-3,52 (m, 8H)	3,28-3,50 (m, 8H)	3,24 (q, 4H) 3,33 (q, 4H)	i			
-OCH ₂ CH ₂ O-	3,88 (s, 4H) 4,05-4,13 (m, 4H) 4,29-4,38 (m, 4H)	3,71-4,10 (m, 12H) 4,24 (s, 4H)	3,67 (s, 4H) 3,70-3,75 (m, 8H) 4,15-420 (m, 8H)	i			
-OC H ₂ CO	4,50 (s, 4H)	4,50 (s, 4H)	4,37 (s, 4H)	i			
Ar-H	6,48 (s, 4H) 7,15 (s, 4H)	6,48 (s, 4H) 7,12 (s, 4H)	6,35 (s, 4H) 7,02 (s, 4H)	6,50 (m, 4H) 6,90 (s, 2H) 6,93 (s, 2H)			

i : signal non identifié

Dans le cas du calix[4]arène couronne-6 diamide (**7**), le produit est isolé sous deux conformations en équilibre. Une conformation cône identifiée par le système AB à 4,38 ppm et 3,07 ppm (J = 13,0 Hz), par deux singulets relatifs aux C(CH₃)₃ à 1,25 ppm et à 0,71 ppm, et par deux singulets qui correspondent aux protons aromatiques à 7,02 ppm et à 6,35 ppm et une conformation intermédiaires entre la conformation cône et cône partiel (conformation cône partiel aplati) est caractérisée par trois singulets 1 : 2 : 1 correspondant aux groupes C(CH₃)₃ à 1,20 ppm, 1,16 ppm et 0,79 ppm et par des signaux correspondants aux protons aromatiques : deux singulets à 6,93 ppm et à 6,90 ppm et un quadruplet à 6,50 ppm (Figure 9). Le rapport entre les deux conformations (cône / cône partiel) est de (80/20).



Figure 9 : Spectre de ¹*H*-*RMN (300 MHz) du 1,3-diamide p-tert-butylcalix[4] arène couronne-6 (7) en conformation cône* (\bullet) *et la conformation cône partiel aplati* (\bullet).

•

III) Partie expérimentale.

III. 1) Synthèse du p-tert-butylcalix[4]arène couronne-4 di-OH (2).

Dans un ballon de 2 L surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique, on mélange sous atmosphère d'azote 7 g (10,78 mmol) de p-tert-butylcalix[4]arène avec 2,97 g (21,56 mmol) de carbonate de potassium dans 700 ml d'acétonitrile. On laisse agiter à température ambiante durant 30 minutes. On rajoute ensuite 9,88 g (21,56 mmol) de triéthyléne glycol ditosylate. On chauffe à reflux pendant 24 heures. On évapore l'acétonitrile. Puis le brut réactionnel est dissous dans du dichlorométhane et de l'eau. Le carbonate de potassium est neutralisé par de l'acide chlorhydrique 1N. Les deux phases sont séparées. La phase organique est séchée avec du sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. La purification est effectuée à l'aide d'une colonne chromatographique contenant de la silice. L'éluant utilisé est un mélange dichlorométhane/acétone (10 à 20% d'acétone).

Les caractéristiques de la synthèse et du composé synthétisé sont :

- Rendement : R = 42%
- Point de fusion : 259-262 °C
- Formule brute : $C_{500}H_{66}O_6$
- Masse molaire : 763,07 g/mol

δ _H (ppm)	Proton	Figure	J (Hz)	Attribution
1,11	18	Singulet		Tertio butyl
1,13	18	Singulet		Tertio butyl
3,24	4	Doublet	12,0	Ar-CH ₂ -Ar
3,90	4	Singulet		$C\mathbf{H}_2$ de la couronne
3,08-4,02	8	Multéplet		$C\mathbf{H}_2$ de la couronne
4,32	4	Doublet	12,0	Ar-CH ₂ -Ar
6,90	4	Singulet		H en méta
7,01	4	Singulet		H en méta
8,62	2	Singulet		-OH

Tableau 5 : Spectre ¹H RMN (200 mHz, CDCl₃)

III. 2) Synthèse du p-tert-butylcalix[4]arène couronne-5 di-OH (3).

Dans un ballon de 2 L surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique, on mélange sous atmosphère d'azote 6 g (9,24 mmol) de p-tert-butylcalix[4]arène avec 2,55 g (18,48 mmol) de carbonate de potassium dans 600 ml d'acétonitrile. On laisse agiter à température ambiante durant 30 minutes. On rajoute ensuite 9,28 g (18,48 mmol) de tétraéthyléne glycol ditosylate. On chauffe à reflux pendant 24 heures. On évapore l'acétonitrile. Puis le brut réactionnel est dissous dans du dichlorométhane et de l'eau. Le carbonate de potassium est neutralisé par de l'acide chlorhydrique 1N. Les deux phases sont séparées. La phase organique est séchée avec du sulfate de sodium, filtrée et concentrée. La purification est effectuée à l'aide d'une colonne chromatographique contenant de la silice. L'éluant utilisé est un mélange dichlorométhane/acétone (10 à 20% d'acétone).

Les caractéristiques de la synthèse et du composé synthétisé sont :

- Rendement : R = 34 %
- Point de fusion : 246-248 °C
- Formule brute : $C_{52}H_{70}O_7$
- Masse molaire : 807,12 g/mol

 Tableau 6 : Spectre ¹H RMN (200 mHz, CDCl₃)

δ _H (ppm)	Proton	Figure	J (Hz)	Attribution
0,91	18	Singulet		Tertio butyl
1,32	18	Singulet		Tertio butyl
3,30	4	Doublet	12,5	Ar-CH ₂ -Ar
3,85	4	Triplet	5,0	$C\mathbf{H}_2$ de la couronne
3,95	4	Triplet	5,0	$C\mathbf{H}_2$ de la couronne
4,09	8	Singulet		$C\mathbf{H}_2$ de la couronne
4,38	4	Doublet	12,5	Ar-CH ₂ -Ar
6,75	4	Singulet		H en méta
7,10	4	Singulet		H en méta
7,16	2	Singulet		-OH

III. 3) Synthèse du p-tert-butylcalix[4]arène couronne-6 di-OH (4).

Dans un ballon de 2 L surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique, on mélange sous atmosphère d'azote 10 g (15,43 mmol) de p-tert-butylcalix[4]arène avec 4,26 g (30,86 mmol) de carbonate de potassium dans 1000 ml d'acétonitrile. On laisse agiter à température ambiante durant 30 minutes. On rajoute ensuite 16,86 g (30,86 mmol) de pentaéthyléne glycol ditosylate. On chauffe à reflux pendant 24 heures. On évapore l'acétonitrile. Puis le brut réactionnel est dissous dans du dichlorométhane et de l'eau. Le carbonate de potassium est neutralisé par de l'acide chlorhydrique 1N. Les deux phase sont séparées. La phase organique est séchée avec du sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. La purification est effectuée à l'aide d'une colonne chromatographique contenant de la silice. L'éluant utilisé est un mélange dichlorométhane/acétone (10 à 20% d'acétone).

Les caractéristiques de la synthèse et du composé synthétisé sont :

- Rendement : R = 34,21%
- Point de fusion : 235-237 °C
- Formule brute : $C_{54}H_{74}O_8$
- Masse molaire : 851,18 g/mol

δ _H (ppm)	Proton	Figure	J (Hz)	Attribution
0,88	18	Singulet		Tertio butyl
1,28	18	Singulet		Tertio butyl
3,26	4	Doublet	13,0	Ar-CH ₂ -Ar
3,73	4	Singulet		$C\mathbf{H}_2$ de la couronne
3,80-3,84	4	Multiplet		$C\mathbf{H}_2$ de la couronne
3,90-3,99	8	Multiplet		$C\mathbf{H}_2$ de la couronne
4,06-5,01	4	Multiplet		$C\mathbf{H}_2$ de la couronne
4,33	4	Doublet	13,0	Ar-CH ₂ -Ar
6,71	4	Singulet		H en méta
6,95	4	Singulet		-OH
6,95	2	Singulet		H en méta

 Tableau 7 : Spectre ¹H RMN (200 mHz, CDCl₃)

III. 4) Synthèse du 1,3-p-tert-butylcalix[4]arène couronne-4 diamide (5).

Dans un ballon 500 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique on mélange sous atmosphère d'azote 2 g (2,62 mmol) de 1,3-p-tert-butylcalix[4]couronne-4 di-OH avec 3,62 g (26,2 mmol) de carbonate de potassium dans 250 ml d'acétonitrile. On laisse agiter à température ambiante durant 30 minutes. On rajoute ensuite 3,93 g (26,2 mmol) d'iodure de sodium NaI ainsi que 3,93 g (26,2 mmol) de chloro-N,N-diéthylacétamide. On chauffe à reflux pendant 3 jours. On évapore l'acétonitrile. Puis le brut réactionnel est dissous dans du dichlorométhane et de l'eau. Le carbonate de potassium est neutralisé par de l'acide chlorhydrique 1N. Les deux phase sont séparées. La phase organique est séchée avec du sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. La purification est effectuée à l'aide d'une colonne chromatographique contenant de la silice. L'éluant utilisé mélange est un dichlorométhane/acétone (5 à 10% d'acétone).

Les caractéristiques de la synthèse et du composé synthétisé sont :

- Rendement : R = 85%
- Point de fusion : 162-163 °C
- Formule brute : $C_{62}H_{88}N_2O_8$
- Masse molaire : 989,39 g/mol
- Spectre de masse FAB positif m/z = 989.8 (97%)

 $1012,8 (95\%) [ligand + Na^+]$

δ _H (ppm)	Proton	Figure	J (Hz)	Attribution
0,81	18	Singulet		Tertio butyl
1,13	12	Triplet	6,5	N(CH ₂ CH ₃)
1,32	18	Singulet		tertio butyl
3,18	4	Doublet	12,5	Ar-CH ₂ -Ar
3,39-3,52	8	Multiplet		$N(CH_2CH_3)$
3,88	4	Singulet		CH_2 de la couronne
4,05-4,13	4	Multiplet		CH_2 de la couronne
4,29-4,38	4	Multiplet		CH_2 de la couronne
4,40	4	Doublet	12,5	Ar-CH ₂ -Ar
4,50	4	Singulet		O-C H ₂ -CO
6,48	4	Singulet		H en méta
7,15	4	Singulet		H en méta

 Tableau 8 : Spectre ¹H RMN (200 mHz, CDCl₃)

III. 5) Synthèse du 1,3-p-tert-butylcalix[4]arène couronne-5 diamide (6).

Dans un ballon 500 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique on mélange sous atmosphère d'azote 2,5 g (3,09 mmol) de 1,3-p-tert-butylcalix[4]couronne-5 di-OH avec 4,26 g (30,09 mmol) de carbonate de potassium dans 250 ml d'acétonitrile. On laisse agiter à température ambiante durant 30 minutes. On rajoute ensuite 4,63 g (30,09 mmol) d'iodure de sodium NaI ainsi que 4,63 g (30,09 mmol) de chloro-N,N-diéthyl acétamide. On chauffe à reflux pendant 3 jours. On évapore l'acétonitrile. Puis le brut réactionnel est dissous dans du dichlorométhane et de l'eau. Le carbonate de potassium est neutralisé par de l'acide chlorhydrique 1N. Les deux phases sont séparées. La phase organique est séchée avec du sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est précipité dans l'acétone sous forme d'une poudre blanche.

Les caractéristiques de la synthèse et du composé synthétisé sont :

- Rendement : R = 94%
- Point de fusion : 252-253 °C
- Formule brute $: C_{64}H_{92}N_2O_9$
- Masse molaire : 1033,44 g/mol

- Spectre de masse FAB positif m/z = 1033,8 (10%)

1055,8 (40%) [ligand + Na⁺]

1071,8 (100%) [ligand + K⁺]

δ _H (ppm)	Proton	Figure	J (Hz)	Attribution
0,81	18	Singulet		Tertio butyl
1,08-1,21	12	Multiplet		N(CH ₂ CH ₃)
1,32	18	Singulet		Tertio butyl
3,18	4	Doublet	12,7	Ar-CH ₂ -Ar
3,28-3,50	8	Multiplet		N(C H ₂ CH ₃)
3,71-4,10	12	Multiplet		CH_2 de la couronne
4,24	4	Singulet		CH_2 de la couronne
4,48	4	Doublet	12,7	Ar-CH ₂ -Ar
4,50	4	Singulet		O-CH ₂ CO
6,48	4	Singulet		Ar- H en méta
7,12	4	Singulet		Ar- H en méta

 Tableau 9 : Spectre ¹H RMN (200 mHz, CDCl₃)

III. 6) Synthèse du 1,3-p-tert-butylcalix[4]arène couronne-6 diamide (7).

Dans un ballon 500 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique, on mélange sous atmosphère d'azote 3 g (3,52 mmol) de 1,3-p-tert-butylcalix[4]couronne-6 di-OH avec 4,83 g (35 mmol) de carbonate de potassium dans 250 ml d'acétonitrile. On laisse agiter à température ambiante durant 30 minutes. On rajoute ensuite 5,25 g (35 mmol) d'iodure de sodium NaI ainsi que 5,25 g (35 mmol) de chloro-N,N-diéthylacétamide. On chauffe à reflux pendant 3 jours. On évapore l'acétonitrile. Puis le brut réactionnel est dissous dans du dichlorométhane et de l'eau. Le carbonate de potassium est neutralisé par de l'acide chlorhydrique 1N. Les deux phase sont séparées. La phase organique est séchée avec du sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. La purification est effectuée à l'aide d'une colonne chromatographique contenant de la silice. L'éluant utilisé un mélange est dichlorométhane/acétone (5 à 20% d'acétone).

Les caractéristiques de la synthèse et du composé synthétisé sont :

Rendement : R = 92%

Point de fusion : 137-138 °C

Formule brute $: C_{66}H_{96}N_2O_{10}$

Masse molaire : 1077,5 g/mol

Spectre de masse FAB positif m/z = 1077,8(75%); 1099,8(40%) [ligand + Na⁺]

δ _H (ppm)	Proton	Figure	J (Hz)	Attribution
0,71	18	Singulet		Tertio butyl
1,07	12	Triplet	6,7	N(CH ₂ CH ₃)
1,25	18	Singulet		Tertio butyl
3,07	4	Doublet	13,0	Ar-CH ₂ -Ar
3,24	4	Quadruplet	6,7	$-NCH_2CH_3$
3,33	4	Quadruplet	6,7	$-NCH_2CH_3$
3,67	4	Singulet		-OCH ₂ CH ₂ O-
3,70-3,75	8	Multiplet		-OCH ₂ CH ₂ O-
4,15-4,20	8	Multiplet		-OCH ₂ CH ₂ O-
4,37	4	Singulet		-OCH ₂ CO
4,38	4	Doublet	13,0	Ar-CH ₂ -Ar
6,35	4	Singulet		Ar- H en meta
7,02	4	Singulet		Ar- H en meta

Tableau 10 : Spectre	$^{1}HRMN$	(200 mHz,	CDCl ₃) pour	r la conformatio	n cône
-----------------------------	------------	-----------	--------------------------	------------------	--------

Tableau	11 :	Spectre	^{l}H	RMN	(200	mHz,	CDCl ₃)	pour	la	conformation	cône	partiel
« aplatie	<i>»</i>											

δ _H (ppm)	Proton	Figure	Attribution
0,79	18	Singulet	Tertio butyl
1,16	9	Singulet	Tertio butyl
1,20	9	Singulet	Tertio butyl
6,50	4	Multiplet	Ar- H en meta
6,90	2	Singulet	Ar- H en meta
6,93	2	Singulet	Ar- H en meta

Bibliographie
¹ C. Alfieri, E. Dradi, A. Pochini, R. Ungaro et G. D. Andreetti, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1983**, 1075.

² R. Ungaro, A. Pochini et G. D. Andreetti, J. Incl. Phenom., **1994**, 2, 199.

³ H. Yamamoto, T. Sakaki et S. Shinkaï, Chem. Lett., **1994**, 469.

⁴ E. Ghidini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, F. Ugozzoli, S. Harkema, A. A. El-Fadl et D. N. Reinhoudt, J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 6979.

⁵ A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, F. Ugozzoli, F. Arnaud, S. Fanni, M. J. Schwing, R. J. M. Egberink, F. de Jong et D. N. Reinhoudt, J. Am. Chem. Soc., **1995**, 117, 2767.

⁶ A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, C. Bocchi, F. Ugozzoli, R. J. M. Egberink, H. Struijk, R. Lugtenberg, F. de Jong et D. N. Reinhoudt, Chem. Eur. J., **1996**, 2, 436.

⁷ A. Pochini et R. Ungaro, "Calixarènes and Related Hosts", J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol et F. Vögtle, Executive Eds, J. M. Lehn Chairman of the Editorial Board, "Comprehensive Supramolecular Chemistry", 1^{er} ed., Elsevier Science Ltd., Oxford, **1996**, Vol. 2, p. 103.

⁸ J. D. Van Loon, A. Arduini, W. Verboom, R. Ungaro, G. J. van Hummel, S. Harkema et D. N. Reinhoudt, Tetrahedron Lett., **1989**, 2681.

⁹ J. D. Van Loon, A. Arduini, L. Coppi, W. Verboom, A. Pochini, R. Ungaro, G. J. van Hummel, S. Harkema et D. N. Reinhoudt, J. Org. Chem., **1990**, 55, 5639.

¹⁰ E. M. Collins, M. A. Mc Kervey, E. Madigan, M. B. Moran, M. Owens, G. Ferguson et S. J. Harris, J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, **1991**, 3137.

¹¹ K. Araki, K. Iwamoto, S. Shigematsu et S. Shinkai, Chem. Lett., **1994**, 469.

¹² S. Pappalardo, A. Petringa, M. F. Parisi et G. Ferguson, Tetrahedron Lett., **1996**, 37, 3907.

¹³ Z. Asfari, J. P. Astier, C. Bressot, J. Estienne, G. Pepe et J. Vicens, J. Incl. Phenom., **1994**, 19, 291.

¹⁴ J. D. van Loon, W. Verboom et D. N. Rheinhoudt, Org. Prep. Proced. Int., **1992**, 24, 437.

¹⁵ R. Ungaro, A. Casnati, F. Ugozzoli, A. Pochini, J. F. Dozol, C. Hill, H. Rouquette, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1994**, 33, 1506.

¹⁶ Z. Asfari, C. Bressot, J. Vicens, C Hill, J. F. Dozol, H. Rouquette, S. Eymard, V. Lamare, et B. Toumois, Anal. Chem., **1995**, 67, 3133.

¹⁷ G. Arena, A. Contino, A. Magry, D. Sciotto, G. Spoto et A. Torrisi, Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, 39, 3605.

¹⁸ C Hill, J. F. Dozol, V. Lamare, H. Rouquette, S. Eymard, B. Toumois, J. Vicens, Z. Asfari, C. Bressot, R. Ungaro et A. Casnati, J. Inc. Phenom., **1994**, 19, 399.

¹⁹ Z. Asfari, J. M. Harrowfield, A. N. Sobolev et J. Vicens, Austr. J. Chem., **1994**, 47, 757.

²⁰ R. Ostaszewski, T. W. Stevens, W. Verboom et D. N. Reinhoudt, Recl. Trav. Chim. Paysbas, **1991**, 110, 294.

²¹ I. Bitter, A. Grün, G. Tóth, B. Balàzs et L. Tõke, Tetrahedron, **1997**, 53, 9799.

²² D. N. Reinhoudt, P. J. Dijkstre, P. J. A. In't Veld, K. E. Bugge, S. Harkema, R. Ungaro, et E. Ghidini, J. Am. Chem. Soc., **1987**,109, 4761.

²³ L. C. Groenen, J. A. J. Brunink, W. I. Iwema-Bakkler, S. Harkema, S. S. Wijmenga et D. N. Reinhoudt, J. Chem. Soc., Perkin Trans., **1992**, 2, 1899.

²⁴ B. Pulpoka, Z. Asfari et J. Vicens, Tetrahedron Lett., **1996**, 37, 6315.

²⁵ J. D. Van Loon, L. C. Groenen, S. S. Wijmenga, W. Verboom et D. N. Reinhoudt, J. Am. Chem. Soc., **1991**, 113, 2378.

²⁶ H. Stephan, K. Gloe, E. F. Paulus, M. Saadioui et V. Böhmer, Org. Lett. Vol. 2, No. 6, **2000**, 839.

²⁷ F. Arnaud-Neu, R. Arnecke, V. Böhmer, S. Fanni, J. L. M. Gordon, M. J. Schwing-Weill et W. Vogt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1996**, 1855.

²⁸ R. Arnecke, V. Böhmer, G. Ferguson et S. Pappalardo, Tetrahedron Lett., **1996**, 37, 1497.

²⁹ A. Casnati, P. Jacoppozzi, A. Pochini, F. Ugozzoli, R. Cacciapaglia, L. Mandolini et R. Ungaro, Tetrahedron, **1995**, 51, 591.

³⁰ C. Geraci, M. Piattelli et P. Neri, Tetrahedron Lett., **1995**, 36,30, 5429.

³¹ C. Geraci, G. Chessari, M. Piattelli et P. Neri, J. Chem. Soc.Chem. Commun., **1997**, 921.

³² C. Geraci, M. Piattelli, G. Chessari et P. Neri, J. Org. Chem., **2000**, 65, 5143.

³³ H. Yamamoto et S. Shinkaï, Chem. Lett., **1994**, 1115.

³⁴ P. J. Dijkstre, J. A. J. Brunink, K. E. Bugge, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, R. Ungaro, F. Ugozzoli et E. Ghidini, J. Am. Chem. Soc., **1989**,111, 7567.

³⁵ R. Ungaro, A. Arduini, A. Casnati, A. Pochini et F. Ugozzoli, Pure and Appl. Chem., Vol. **1996**, 68, 1213.

³⁶ A. Dodi, Analusis, **2000**, 28, 93.

³⁷ J. Guillon, J. M. Léger, P. Sonnet, C. Jarry et M. Robba, J. Org. Chem., **2000**, 65, 8283.

I) Introduction

La structure des calix[4]arènes couronnes est particulièrement favorable à la complexation des cations alcalins. Ces ligands ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés ionophoriques (utilisation de ces ligands comme complexants, extractants et transporteurs des cations alcalins). Curieusement, la plupart de ces études ont été réalisées uniquement pour les calix[4]arènes couronnes fonctionnalisés par deux fonctions alkyle (méthyle, éthyle, isopropyle). Ces études ont montré que ces ligands fixés en conformation cône ont un pouvoir d'extraction très faible. La proximité des fonctions alkyles semble empêcher l'approche de la cavité éther couronne par l'ion métallique.

L'utilisation de fonctions carbonyle-amide peut provoquer un éloignement des groupements alkyles par rapport à la cavité hydrophile. D'autre part, il a été montré que la fonction carbonyle amide complexe bien les ions alcalins dans des systèmes préorganisés^{1,2}. C'est la raison pour laquelle, cette étude concerne les calix[4]arènes couronnes disubstitués par deux fonctions amides. Ces ligands sont fixés en conformation cône pour pouvoir mettre en évidence l'influence des deux fonctions amides et les effets coopératifs entre ces fonctions et la chaîne polyétherée.

Dans la première partie de ce chapitre, l'existence des complexes avec les cations alcalins est mise en évidence et la stœchiométrie de ces complexes est donnée. Dans certains cas, une structure des complexes est proposée à l'aide de la spectroscopie RMN de proton. La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés extractantes (extraction et transport) des trois calix[4]arènes couronnes diamides **5**, **6** et **7** (Figure1). Ces propriétés sont comparées aux résultats trouvés pour les calix[4]arènes couronnes diisopropyle en conformation cône (**8** et **9**) ainsi que pour les calix[4]arène comportant des fonctions amides (tetraamide (**10**), diamide diphosphoryle (**11**)) (Figure 1).

II) Etude de la complexation des calix[4]arènes couronnes diamides vis à vis des cations alcalins

II. 1) Rappels bibliographiques.

De nombreuses équipes ont étudié les structures des calix[4]arènes couronnes ainsi que leurs complexes avec les cations alcalins.

67



Figure 1 : Ligands étudiés dans ce chapitre

Il a déjà été mentionné précédemment que le calix[4]arène couronne-6 dihydroxy étudié par R. Ungaro et coll.³ cristallise dans la conformation cône. La substitution des deux atomes d'hydrogène phénolique par deux fonctions méthyles (di-méthoxy, p-tert-butylcalix[4]arène couronne-n (n = 5, 6)).^{4,5,6} génère également un conformère « cône » (Figure 2).

La fixation de chaînes alkyles plus longues permet de stabiliser des conformations notamment la conformation cône par rapport à la conformation cône partielle. Il s'ensuit que la complexation par un cation métallique donne lieu également à des complexes où la conformation du ligand est conservée (figure 3).



Figure 2 : *Structure cristallographique du p-tert-butyl calix[4] arène couronne-5 diméthoxy libre.*⁵

L'analyse comparative de deux structures cristallines du complexe de potassium avec le di-éthoxy p-tert-butylcalix[4]arène couronne-5 fixé en conformation cône (figure 3 (a)) et avec le di-isopropoxy p-tert-butylcalix[4]arène couronne-5 en conformation cône partiel (Figure 3 (b)), montre qu'une conformation donnée induit des interactions spécifiques de l'ion métallique avec les atomes donneurs présents autour de cet ion. Dans le complexe « cône » (Figure 3 (a)), le potassium est en coordination avec cinq atomes d'oxygène de la couronne et les deux atomes d'oxygènes « alkoxy ». Les distances entre les cinq atomes d' oxygène de la couronne et K⁺ sont plus courtes que celles observées dans le complexe « cône partiel » (Figure 3 (b)), dans lequel, le potassium est situé juste au-dessus du centre de

noyaux aromatique inversé. Le cation est en interaction avec les cinq atomes d'oxygène de la couronne, un atome d'oxygène d'un bras alkoxy et également avec le centre de noyau aromatique inversé.^{4,7}



Figure 3 : *Structure cristallographique des complexes de p-tert-butyl calix[4] arène couronne-5 di-éthoxy en conformation cône* (a) *et cône partiel* (b) *avec le potassium*.^{5,4}

La stabilisation de dérivés de calix[4]arène couronnes dans une conformation donnée : cône, cône partiel ou 1,3-alternée, par une disubstitution des deux positions non pontées, a été prouvée avec de nombreux groupements volumineux : Et,^{4,5} iso-Pr,^{1,4} n-Pr,⁴ n-octyl,⁷ α picolyl,⁸ 2-tertbutoxyethoxy, ⁹ 1-(2-ethyl)hexyl)¹⁰). Ces ligands ne changent pas de conformation lors de la complexation. Par contre, lorsque les substituants ne sont pas assez volumineux (H, Me),^{4,5,6,10,11} une rotation des noyaux aromatiques non pontés autour des axes formés par les ponts méthyléniques peut avoir lieu. Les ligands, qui changent de conformation lors de la complexation d'un cation métallique, sont appelés « mobiles ». L'exemple du diméthoxy p-tert-butylcalix[4]arène couronne-6 illustre ce phénomène. En effet, ce ligand non complexé présente une structure de conformation cône. La complexation avec le rubidium génère un complexe dans lequel le ligand adopte une conformation intermédiaire entre un cône et un cône partiel (cône partiel aplati) (Figure 4 (a)). Le cation est en interaction avec l'anion picrate, les six atomes d'oxygène de la couronne et les deux atomes d'oxygène alkoxy.

Dans la complexation par le césium, le ligand adopte une conformation 1,3 alternée (Figure 4 (b)). Le cation est en interaction avec l'anion picrate, les six atomes d'oxygène de la couronne et les deux noyaux aromatiques inversés. Les deux groupements méthoxy n'interviennent pas dans la complexation..



Figure 4 : *Structures cristallines du complexe de p-tert-butyl calix*[4] arène couronne-6 diméthoxy avec Rb^+ (a)⁵ et du p-H-calix[4] arène couronne-6 diméthoxy avec le Cs^+ (b)⁶.

II. 2) Etude de la complexation des picrates alcalins dans un milieu de faible polarité (tétrahydrofurane) par les ligands (5-7)

En se basant sur les travaux de Smid et coll.¹² sur la formation des paires d'ions « séparées » lors de la complexation des picrates alcalins par les éthers couronnes dans le tetrahydrofurane (THF), Ungaro et coll.¹³ ont montré que le calix[4]arène tetraamide (**10**) est capable de former des paires d'ions « séparées » lors de la complexation des picrates alcalins. L'étude effectuée au laboratoire par Yaftian¹⁴ a montré également que le calix[4]arène diamide diphosphoryle (**11**) est capable de complexer les picrates alcalins dans le THF en formant des paires d'ions « séparées ».

L'étude de la complexation des cations alcalins par les calix[4]arènes couronnes diamide (5-7) a été réalisée en reprenant une démarche comparable à celle de Yaftian. Des additions croissantes d'une solution de ligand (1.10^{-4} M) à une solution de picrates alcalins (1.10^{-4} M) dans le THF sont suivies par spectrométrie UV-visible entre 300 et 500 nm. La figure 5 présente le changement du spectre d'absorption du picrate de sodium après l'ajout de diamide calix[4]arène couronne-4 (a), couronne-5 (b) et couronne-6 (c). Les spectres présentent un point isobestique à 360 nm qui indique l'existence de l'équilibre :

$$M^+ Pic^- + nL \longrightarrow ML_n^+, Pic^-$$

La constante de formation (K_f) des paires d'ions « séparées » ML_n^+ , Pic⁻ à partir des paires d'ions « associées » M^+ Pic⁻ est définie par :

$$K_{f} = \frac{[ML_{n}^{+}, Pic^{-}]}{[M^{+}Pic^{-}] [L]^{n}}$$
(1)

Les spectres de tous les picrates alcalins (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) dans le THF en absence de ligand présentent respectivement un maximum à 344, 351, 357, 360 et 362 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Smid.¹² Pour le sodium, la formation de la paire d'ions « séparée » NaL⁺,Pic⁻ (L = **5**, **6** et **7**) provoque un déplacement bathochrome à 382 nm (Figure 5), cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption de l'anion picrate libre. Le même résultat a été obtenu lors de la complexation du sodium par le calix[4]arène tetraamide¹³ et le diamide diphosphoryle.¹⁴ Le tableau 1 rassemble les maxima d'absorption obtenus pour les complexes de ML⁺, Pic⁻ (L = calix[4]arènes couronnes diamides (**5**, **6** et **7**), calix[4]arène tetraamide (**10**) et diamide diphosphoryle (**11**)), ainsi que les déplacements bathochromes par rapport aux picrates alcalins en absence des ligands.



Figure 5 : Evolutions du spectre d'absorption d'une solution de picrate de sodium $(10^{-4} M)$ en présence de diamide calix[4] arène couronne-4 (a), couronne-5 (b) et couronne-6 (c) avec (r = [ligand]/[NaPic])

Tableau 1 : Maxima d'absorption λ_{max} (nm) des complexes de picrates alcalins en présence de 5, 6, 7, 10,¹³ 11¹⁴ et cryptand 222¹⁵ dans THF. Les déplacements bathochromes $\Delta\lambda_{max}$ (nm) par rapport aux picrates alcalins libres sont indiqués entre parenthèse.

Ligand	\mathbf{M}^{+}									
Liguitu	Li ⁺	Na ⁺	K^+	Rb ⁺	Cs^+					
calixcouronne-4 diamide (5)	344 (0)	382 (31)	357 (0)	360 (0)	362 (0)					
calixcouronne-5 diamide (6)	344 (0)	382 (31)	380 (23)	380 (20)	362 (0)					
calixcouronne-6 diamide (7)	344 (0)	382 (31)	380 (23)	370 (10)	362 (6)					
calixarène tetraamide (10)	а	380 (29)	381 (24)	а	а					
calixarène diamide diPO (11)	381 (37)	382 (31)	381 (24)	381 (21)	364 (2)					
cryptand 222	a	382 (31)	386 (29)	a	a					

a : valeurs non données

Les trois ligands 5, 6 et 7 présentent des déplacements bathochromes importants et de même ampleur lors de la complexation du sodium. Ils correspondent à la formation de la paire d'ions complètement séparée. Les trois calix[4]arène couronnes diamides ont le même pouvoir de séparer la paire d'ions « associée » (Na⁺Pic⁻) que le calix[4]arène tetraamide et le diamide diPO. Le tableau 1 présente également les résultats obtenus pour le cryptand 222,¹⁵ qui encapsule entièrement les cations lors de la complexation. En prenant le déplacement du complexe sodium et cryptand comme référence, il est possible d'imaginer dans le cas de Na⁺ que le cation est encapsulé dans la cavité ionophore du calix[4]arène couronne-4 (5), couronne-5 (6) et couronne-6 (7).

Un déplacement bathochrome a également été observé pour les systèmes $K^+.6$, $K^+.7$ et $Rb^+.6$, $Rb^+.7$ (Tableau 1) sans l'apparition d'un point isobestique. Ce résultat nous permet de supposer que les complexes se forment en séparant la paire d'ions "associée" (M^+ ,pic⁻) et par conséquent, les cations sont piégés dans la cavité des ligands.

Dans le cas de la complexation du picrate de lithium par le calix[4]arène couronne-4 diamide (5), le spectre présente un point isobestique sans déplacement bathochrome (Figure 6). Ce résultat indique que la complexation du lithium se fait sans la séparation de la paire d'ions « associée » (Li^+Pic^-).



Figure 6 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de picrate de lithium $(10^{-4} M)$ en présence du calix[4] arène couronne-4 diamide (5). (a : r = 0, b : r = 0,4; c : r = 0,8; d : r = 0,1; e : r = 1,6; f = 2) avec r = [Ligand]/[Lipic].

La stoechiométrie des complexes formés par les trois calix[4]arène couronnes 5, 6, et 7 et les picrates alcalins peut être déterminée en traçant la variation de l'absorbance de la paire d'ions « associée » ou « séparée » à la longueur d'onde du maximum d'absorption correspondant, en fonction du rapport [ligand]/[M⁺Pic⁻]. Cette méthode permet de définir la stoechiométrie 1 : 1 pour les complexes formés avec le picrate de sodium (Figure 7). Dans ce cas, les constantes de formation des complexes, peuvent être définies à partir de l'équation suivante :

$$K_{f} = \frac{[ML^{+}, Pic^{-}]}{[M^{+}Pic^{-}][L]}$$
(2)



Figure 7 : Variation de l'absorbance de la solution de picrate de sodium dans THF à la longueur d'onde du maximum d'absorption de la paire d'ions associée (Na^+Pic^-) (351 nm) et séparée NaL^+Pic^- (382 nm) en fonction du rapport $[L]/[Na^+Pic^-]$ (L : 5 (a), 6 (b), et 7 (c)).

Le logarithme de la constante de formation des complexes de picrate de sodium avec les trois ligands est déterminé selon la méthode de Rose-Drago.¹⁶ Les valeurs trouvées sont de 5,33 ; 5,40 et 5,03 pour le **5**, **6** et **7** respectivement. Ces valeurs sont pratiquement de même ordre de grandeur que celle trouvée lors de la complexation du picrate de sodium par le calix[4]arène diamide diphosphoryle (**11**),¹⁴ pour lequel le logarithme de la constante de formation vaut 5,77. La comparaison entre ces valeurs montre que la séquence de complexation pour le sodium est dans l'ordre :

$$11 > 6 \ge 5 > 7$$

Pour les autres cations alcalins, l'absence des points isobestiques ne permet pas d'émettre une hypothèse sur l'équilibre de la complexation et de proposer la nature de l'équilibre mis en jeu. Dans ce cas, des informations sur la structure des complexes par la RMN de proton ont été recherchées. On peut penser que la stabilité des complexes avec le sodium est principalement due à la présence des fonctions amides.

II. 3) Etude de la complexation par RMN.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de parvenir aux informations concernant la structure des ligands macrocycliques et de leurs complexes en solution. En général, les spectres de RMN du proton des calix[4]arènes parents et des calix[4]arènes fonctionnalisés sont simples et sensibles aux changements conformationnels et à la formation des complexes avec les cations métalliques. Les spectres de ¹H-RMN des calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône présentés au chapitre III montrent une symétrie caractérisée par l'apparition d'un système AB dans la région des protons méthyléniques correspondant aux Ar-C H_2 -Ar.

L'étude de la complexation des picrates alcalins par les calix[4]arènes couronnes **5**, **6** et **7** a été réalisée dans le chloroforme deutéré (CDCl₃). La formation des complexes entre les ligands et les cations alcalins se traduit par l'apparition sur les spectres de ¹H-RMN d'un singulet relatif aux protons du picrate. Le rapport de l'intégrale du pic du picrate sur celle du ligand nous permet de déterminer le nombre de cations complexés par molécule de ligand.

II. 3. 1) La complexation des picrates alcalins par les calix[4]arènes couronnes diamides 5-7.

L'addition de picrate alcalin solide à une solution de ligand (10⁻² M) dans le chloroforme deutérié entraîne une dissolution du picrate. Ceci est en soi une preuve de la complexation des picrates alcalins du fait de la non solubilité de ceux-ci dans le chloroforme. La formation d'un complexe entre le ligand et les cations alcalins est indiquée par l'apparition sur le spectre de RMN du proton d'un pic (aux alentours de 8,80 ppm) correspondant aux protons du picrate. L'analyse de l'intégrale des pics réalisée sur des solutions saturées en picrate permet d'accéder directement à la stoechiométrie du complexe formé.

Lors de la complexation de picrate de lithium par les ligands 5, 6 et 7, une apparition sur le spectre de ¹H-RMN d'un singulet correspondant aux protons du picrate a été observée à 8,95 ppm pour le 5, à 9,00 ppm pour le 6 et à 8,96 ppm pour le ligand 7. Le rapport des intégrales montre que les trois ligands forment des complexes 2 : 1 métal-ligand avec le lithium. La formation d'un complexe 2 : 1 suggère que le cation lithium ne se trouve pas directement dans la cavité éther couronne.

Dans le cas du sodium, l'analyse de l'intensité des pics confirme la formation d'un complexe 1 : 1 pour les trois calix[4]arènes couronnes diamides (5-7). Pour le potassium et le rubidium, la formation d'un complexe 1 : 1 est validée pour les deux ligands 6 et 7 ; tandis que pour le césium le complexe 1 : 1 n'est observé que pour le ligand 7 (Tableau 2).

Tableau 2 : Stæchiométrie des complexes du calix[4] arène couronne-4 (5), couronne-5 (6) etcouronne-6 (7) avec les cations alcalins.

ligand	Li⁺	Na ⁺	\mathbf{K}^+	Rb ⁺	Cs ⁺
calixcouronne-4 diamide (5)	2:1	1:1			
calixcouronne-5 diamide (6)	2:1	1:1	1:1	1:1	
calixcouronne-6 diamide (7)	2:1	1:1	1:1	1:1	1:1

La concordance entre l'existence des complexes 1 : 1 et l'apparition des déplacements bathochromes (Tableau 1) suggèrent que ces complexes se forment par encapsulation des ions métalliques dans la cavité calixcouronne. L'ensemble des spectres obtenus pour les complexes 5.M⁺Pic⁻ et 6.M⁺Pic⁻ présentent les mêmes modèles de signaux que ceux des

ligands libres. L'inclusion du métal ne change donc pas la symétrie moléculaire du ligand. De plus, les principaux changements des déplacements ont été observés pour les signaux des protons glycoliques de la couronne (-OCH₂CH₂O-) (Tableaux 3 et 4), indiquant que les cations sont situés au sein de la couronne.

L'analyse des spectres avant et après complexation permet d'obtenir des informations sur la structure des complexes formés. Lors de la complexation des picrates alcalins par les calix[4]arènes couronnes diamides, les spectres des complexes présentent des changements pour les protons méthyléniques -NCH₂CH₃ et -NCH₂CH₃ (Tableau 3, 4 et 5). Par exemple, le triplet à 1,13 ppm (J = 6,5 Hz) correspondant aux protons méthyles de -NCH₂CH₃ de calix[4]arène couronne-4 (5) se transforme en deux triplets à 1,16 ppm et à 1,04 ppm (J = 6,5Hz) lors de la complexation de picrate de sodium. De même, le multiplet entre 3,39 ppm et 3,52 ppm correspondant aux protons $-NCH_2CH_3$ du ligand (5) libre se transforme en deux quadruplets à 3,15 ppm et à 3,42 ppm (J = 6,5 Hz) pour le complexe 5.Na⁺Pic⁻. Une variation importante du déplacement chimique des signaux correspondants aux protons aromatiques en mèta liée à la fonction amide ($\Delta \delta = 0.32$ ppm) est observée (Tableau 3). Ces variations peuvent être interprétées en supposant que le métal est lié aux atomes d'oxygène phénolique. Ceci renforce l'hypothèse de positionnement des cations dans la cavité formé par la couronne et les deux bras amides. Le déplacement des deux singulets relatifs aux protons du système tertiobutyle (C(CH₃)₃) de 0,81 ppm et 1,42 ppm à 0,90 ppm et à 1,28 ppm montre que le squelette calix[4]arénique adopte une conformation cône symétrique. De même, cette propriété a été nettement mise en évidence pour les complexes 6.Na⁺Pic⁻ et 6.K⁺Pic⁻ (Figure 8).

Dans le cas de la complexation du sodium, du potassium et du rubidium, toutes ces constatations permettent de supposer que le métal se positionne de façon à interagir avec les atomes d'oxygène de la chaîne polyétherée, les deux atomes d'oxygène phénolique ainsi que les deux atomes d'oxygène des deux groupements amides (Figure 9). Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de la complexation du potassium par le di-éthoxy p-tert-butylcalix[4]arène couronne-5 fixé en conformation cône.⁵ Le potassium est en interaction avec les cinq atomes d'oxygène de la couronne et les deux atomes d'oxygène phénolique non pontés.

<u>Chapitre IV</u>



Figure 8 : Spectres de ¹H-NMR du di-diéthylacétamide p-tert-butyl calix[4] arène coronne-5 (6) libre (a) et des complexes 6.Na⁺Pic⁻ (b) *et* 6.K⁺Pic⁻ (c)

Chapitre IV Complexation, extraction et transport des cations alcalins



Figure 9 : Structures possibles des complexes de calix[4] arène couronne diamide en conformation cône avec les cations alcalins M^+Pic^- , pour le ligand **5** ($M = Na^+$) et pour le **6** ($M = Na^+$, K^+ et Rb^+)

Dans le cas du lithium, les spectres de ¹H-RMN montrent que les deux singulets correspondant aux protons des tertiobutyles ne subissent pas de changement significatif (Tableaux 3, 4 et 5). Par exemple, pour le complexe Li⁺.5 la différence de déplacement chimique $\Delta\delta$ des deux singulets relatifs aux systèmes C(CH₃)₃ est de 0,06 pour l'un et nulle pour l'autre. De même, le singulet correspondant aux protons méthyléniques $-OCH_2CO$ présente un changement très faible ($\Delta \delta = 0.02$ ppm). Ce résultat peut être expliqué par le fait que les deux fonctions amides ne se rapprochent pas de la couronne. D'après ces résultats, les deux ions de lithium semblent se positionner à l'extrémité de la cavité formée par la chaîne polyétherée et les deux bras amides dans deux positions symétriques. Chaque cation est en interaction avec deux atomes d'oxygène de la couronne, un atome d'oxygène du groupement carbonyle et un atome d'oxygène phénolique porteur de la fonction amide (Figure 10). Les résultats précédents ont montré que le complexe Li^+ . L (L = 5, 6 et 7) est sous forme d'une paire d'ions « associés ». Ce résultat permet de supposer que l'anion picrate est lié au lithium par l'extérieur (Figure 11). Une étude de la complexation de lithium par le p-tertbutycalix[4]arène diamide diphosphoryle a montré que le ligand encapsule un seul cation et que ce dernier se déplace rapidement dans la cavité entre les deux fonctions amides.¹⁵ Dans les complexes du lithium avec les calix[4]arènes couronnes diamide en conformation cône, chaque cation serait situé entre la couronne et une fonction amide.



Figure 10 : Structures possibles des complexes des calix[4] arènes couronnes diamide en conformation cône 5, 6 et 7 avec le lithium.



Figure 11 : Représentation schématique de positionnement des anions picrates lors de la complexation du lithium par les calix[4] arènes couronnes diamides en conformation cône 5, 6 et 7.

Dans le cas de la complexation des picrates alcalins par le ligand 7, les spectres de ¹H-RMN des complexes montrent que les signaux de la conformation cône partiel « aplatie » disparaissent totalement lors de la complexation de césium (Figure 12). Cette observation montre que la taille du cation influence l'équilibre entre les deux conformations et que le complexe est stable en conformation cône.



Figure 12 : Spectres ¹H-RMN de ligand 7 libre (a) ainsi que le complexe $7.M^+Pic^-$ (M = Li (b), Na (c), K (d), Rb (e) et Cs (f)).

(•) : signal correspondant au proton de système tertiobutyl pour la conformation cône.

(•) : signal correspondant au proton de système tertiobutyl pour la conformation cône partielle.

Proton		Li ⁺		Na^+		
1101011	δ_{ligand}	δ_{complexe}	$\Delta\delta$ *	δ_{complexe}	Δδ	
$C(C\mathbf{H})$	0,81 (s, 18H)	0,87 (s, 18H)	0,06	0,90 (s, 18H)	-0,09	
	1,32 (s, 18H)	1,32 (s, 18H)	0,00	1,28 (s, 18H)	-0,14	
-NCH_C H	1 13 († 12H)	1,1 (t, 6H)	-0.03	1,04 (t, 6H)	-0,09	
-iven ₂ en ₃	1,13 ((, 1211)	1,2 (t, 6H)	0,07	1,16 (t, 6H)	0,03	
Ar CU Ar	3,18 (d, 4H)	3,32 (d, 4H)	0,09	3,32 (d, 4H)	0,09	
AI-C II ₂ -AI	4,40 (d, 4H)	4,31 (d, 4H)	-0.11	4,50 (d, 4H)	0,08	
NC H CH	2 20 2 52 (m. 811)	3.15 (q, 4H)	a	3,15 (q, 4H)	a	
-NC n 2Cn3	3,39-3,32 (III, 8F1)	3,49 (q, 4H)	а	3,42 (q, 4H)	a	
	3,88 (s, 4H)	4 12 (s. 8H)	0,24	4,19 (s, 8H)	0,31	
-OCH ₂ CH ₂ O-	4,05-4,13 (m, 4H)	4 35 (t 4H)	a		а	
	4,29-4,38 (m, 4H)	7,55 (1, 711)	а	4,35 (s, 4H)	a	
-OC H ₂ CO	4,50 (s, 4H)	4,52 (s, 4H)	0,02	4,7 (s, 4H)	0,2	
۸r H	6,48 (s, 4H)	6,68 (s, 4H)	0,2	6,8 (s, 4H)	0,32	
A1-11	7,15 (s, 4H)	7,2 (s, 4H)	0,05	7,2 (s, 4H)	0,05	
Proton picrate		8,98		8,81		

Tableau 3 : Déplacement chimique δ (ppm) (RMN de proton, 300 MHz, CDCl₃) des signaux du calix[4] arène couronne-4 diamide (5) libre, du complexe 5.Li⁺Pic⁻ et du 5.Na⁺Pic⁻, (*) $\Delta\delta = \delta_{complexe} - \delta_{Ligand}$

a : changement de l'allure du signal

		Li ⁺		Na ⁺		K^+		Rb^+	
Proton	δ_{ligand}	δ_{complexe}	Δδ *	$\delta_{complexe}$	Δδ	δ_{complexe}	Δδ	$\delta_{complexe}$	Δδ
$C(C\mathbf{H}_3)_3$	0,81 (s, 18H) 1,32 (s, 18H)	0,90 (s, 18H) 1,30 (s, 18H)	0,09 -0,02	1,09 (s, 18H) 1,11 (s, 18H)	0,28 -0,21	1,09 (s, 18H) 1,1 (s, 18H)	0,28 -0,22	1,00 (s, 18H) 1,21 (s, 18H)	0,19 -0,11
-NCH ₂ C H ₃	1,08-1,21 (m, 12H)	1,10 (t, 6H) 1,15 (t, 6H)	a a	1,13 (t, 12H)	a	1,18 (t, 12H)	а	1,05-1,15 (m, 12H)	-0,03
Ar-C H ₂ -Ar	3,18 (d, 4H) 4,48 (d, 4H)	3,2 (d, 4H) 4,4 (d, 4H)	0,02 -0,02	3,32 (d, 4H) 4,51 (d, 4H)	0,14 0,09	3,31 (d, 4H) 4,48 (d, 4H)	0,13 0,06	3,32 (d, 4H) 4,43 (d, 4H)	0,14 0,03
-NC H ₂ CH ₃	3,28-3,50 (m, 8H)	3,42 (q, 8H)	а	3,10 (q, 4H) 3,45 (q, 4H)	a	3,10 (q, 4H) 3,46 (q, 4H)	а	3,11 (q, 4H) 3,48 (q, 4H)	a
-OCH ₂ CH ₂ O-	3,71-4,10 (m, 12H) 4,25 (s, 4H)	3,15 (t, 4H) 3,90 (s, 8H) 4,30 (s, 4H)	a a 0,05	3,8-4,15 (m, 16H)	a	3,88 (t, 8H) 4,00 (s, 8H)	a	3,34 (s, 8H) 3,9-4,03 (m, 8H)	a
-OCH ₂ CO	4,50 (s, 4H)	4,55 (s, 4H)	0,05	4,8 (s, 4H)	0,3	4,59 (s, 4H)	0,09	4,49 (s, 4H)	-0,01
Ar-H	6,48 (s, 4H) 7,12 (s, 4H)	6,6 (s, 4H) 7,10 (s, 4H)	0,12 -0,02	7,02 (s, 4H) 7,04 (s, 4H)	0,54 -0,08	7.06 (s, 8H)	0,58 -0,06	7,05 (s, 4H) 7,15 (s, 4H)	0,57 0,03
Proton picrate		9,00 (s, 4H)		8,80 (s, 2H)		8,81 (s, 2H)		8,81 (s, 2H)	

Tableau 4 : Déplacement chimique δ (ppm) (RMN de proton, 300 MHz, CDCl₃) des signaux du calix[4] arène couronne-5 diamide (6) libre et du complexe **6.**M⁺Pic⁻ (M = Li, Na, K, Rb). (*) $\Delta \delta = \delta_{\text{complexe}} - \delta_{\text{Ligand}}$

a : changement de l'allure du signal

		Li ⁺		Na ⁺		K^+		Rb^+		Cs^+	
Proton	δ_{ligand}	δ_{complexe}	Δδ *	δ_{complexe}	Δδ	δ _{complexe}	Δδ	δ_{complexe}	Δδ	δ_{complexe}	Δδ
	0,71 (s, 18H)	0,81 (s, 18H)	0,1	0,97 (s, 18H)	0,26	0,85 (s, 18H)	0,14	0,86 (s, 18H)	0,15	0,75 (s, 18H)	0,04
C(CH ₃) ₃	1,25 (s, 18H)	1,17 (s, 18H)	-0,08	1,09 (s, 18H)	-0,16	1,18 (s, 18H)	-0,07	1,18 (s, 18H)	-0,07	1,22 (s, 18H)	-0,03
NCH.CH.	1.07 († 12H)	1,05 (t, 6H)	-0,02	1 12 († 12H)	0.05	1,07 (t, 6H)	0,00	1,05 (t, 6H)	-0,02	1,04 (t, 6H)	-0,03
-INCI12CI13	1,07 (t, 1211)	1,07 (t, 6H)	0,00	1,12 (t, 1211)	0,05	1,12 (t, 6H)	0,05	1,11 (t, 6H)	0,04	1,07 (t, 6H)	0,00
	3,07 (d, 4H)	3,14 (d, 4H)	0,07	3,24 (d, 4H)	0,17	3,16 (d, 4H)	0,09	3,12 (d, 4H)	0,05	3,08 (d, 4H)	0,01
AI-C H ₂ -AI	4,38 (d, 4H)	4,29 (d, 4H)	-0,09	4,25 (d, 4H)	-0,13	4,29 (d, 4H)	-0,09	4,31 (d, 4H)	0,07	4,36 (d, 4H)	-0,02
МС Ц СЦ	3,24 (q, 4H)	2,99 (q, 4H)	-0,25	3,10 (q, 4H)	-0,14	3,06 (q, 4H)	-0,18	3,04-3,18 (m, 4H)	а	3,17-3,22 (m, 4H)	a
-1\CH2CH3	3,33 (q, 4H)	3,42 (q, 4H)	0,09	3,52 (q, 4H)	0,19	3,41 (q, 4H)	0,08	3,41 (q, 4H)	0,08	3,33 (q, 4H)	0,00
		3,51 (s, 4H)	-0,16	3,64 (s, 4H)	-0,03	2.67 (g. 12H)	0.00	2.65 (g. 4H)	0.02	2.67 (g. 4H)	0.00
	3,67 (s, 4H)	3,63 (t, 4H)	а	3,68 (t, 4H)	а	2 75 (a AU	0,00	3,05 (s, 411)	-0,02	3,07(5,411)	0,00
OCH ₂ CH ₂ O-	3,70-3,75 (m, 8H)	3,70 (t, 4H)	а	3,81 (t, 4H)	а	5,75 (8,4H	a	2,72 (s, 4H)	a	3,09 (t, 4H)	a
	4,15-4,20 (m, 4H)	3,86 (t, 4H)	а	3,94 (t, 4H)	а	4,15 (l, 4H)	a	5,72 (S, 4H)	a	5,72 (l, 4H)	a
		3,92 (t, 4H)	а	4,01 (t, 4H)	а	4.14 (t, 4H)	а	4,12 (S, 8H)	а	4,12 (t, 8H)	a
-OCH ₂ CO	4,37 (s, 4H)	4,78 (s, 4H)	0,41	4,55 (s, 4H)	0,18	4,37 (s, 4H)	0,00	4,37 (s, 4H)	0,00	4,37 (s, 4H)	0,00
A 11	6,35 (s, 4H)	6,49 (s, 4H)	0,14	6,99 (s, 4H)	0,50	6,75 (s, 4H)	0,40	6,72 (s, 4H)	0,37	6,41 (s, 4H)	0,06
A1- n	7,02 (s, 4H)	6,97 (s, 4H)	-0,05	7,01 (s, 4H)	-0,01	7,06 (s, 4H)	0,04	7,04 (s, 4H)	0,02	7,01 (s, 4H)	-0,01
Proton picrate		8,96 (s, 4H)		8,73 (s, 2H)		8,74 (s, 2H)		8,75 (s, 2H)		8,75 (s, 2H)	

Tableau 5 : Déplacement chimique δ (ppm) (RMN de proton, 300 MHz, CDCl₃) des signaux de la conformation cône du calix[4] arène

couronne-6 diamide (7) *libre et du complexe* 7.M⁺Pic⁻ (M = Li, Na, K, Rb, Cs), (*) $\Delta \delta = \delta_{\text{complexe}} - \delta_{\text{Ligand}}$

a : changement de l'allure du signal

		Li ⁺		Na^+		\mathbf{K}^+		Rb ⁺		Cs^+
Proton	δ_{ligand}	δ_{complexe}	Δδ *	$\delta_{complexe}$	Δδ	$\delta_{complexe}$	Δδ	$\delta_{complexe}$	Δδ	δ_{complexe}
C(C H ₃) ₃	0,79 (s, 18H) 1,16 (s, 9H) 1,20 (s, 9H)	0,76 (s, 18H) 1,24 (s, 9H) 1,26 (s, 9H)	-0,03 0,08 0,06	0,75 (s, 18H) 1,23 (s, 9H) 1,26 (s, 9H)	-0,04 0,07 0 ;06	0,78 (s, 18H) 1,22 (s, 9H) 1,24 (s, 9H)	-0,01 0,06 0,04	0,79 (s, 18H) 1,23 (s, 9H) 1,235 (s, 9H)	0,00 0,07 0,03	b
Ar-H	6,49 (q, 4H) 6,90 (s, 2H) 6,93 (s, 2H)	6,49 (s, 4H) 6,97 (s, 4H)	a 0,07 0,04	6,49 (d, 2H) 6,64 (d, 2H) 6,99 (s, 2H) 7,16 (s, 2H)	a a 0,09 0,23	6,49 (d, 2H) 6,72 (d, 2H) 6,97 (s, 2H) 7,12 (s, 2H)	a a 0,07 0,19	6,49 (d, 2H) 6,65 (d, 2H) 6,97 (s, 2H) 7,09 (s, 2H)	a a 0,07 0,16	b
Proton picrate		8,96 (s, 4H)		8,73 (s, 2H)		8,74 (s, 2H)		8,75 (s, 2H)		8,75 (s, 2H)

Tableau 6 : Déplacement chimique δ (ppm) (RMN de proton, 300 MHz, CDCl₃) des signaux de la conformation cône partielle aplati du calix[4] arène couronne-6 diamide (7) libre et du complexe 7.M⁺Pic⁻ (M = Li, Na, K, Rb, Cs), (*) $\Delta \delta = \delta_{\text{complexe}} - \delta_{\text{Ligand}}$

a : changement de l'allure du signal.

b : disparition du signal.

III) Détermination de la stœchiométrie par la méthode d'extraction des thiocyanates alcalins.

La stœchiométrie est déterminée à partir d'expériences d'extraction des thiocyanates alcalins (0.1 M) par les calix[4]arènes couronnes diamides (5-7) $(10^{-4}-10^{-3}M)$ dans le dichloro-1,2-éthane à 25 °C, en admettant une hypothèse sur l'équilibre d'extraction. La variation de la concentration en sel dans la phase organique est représentée en fonction de la concentration en extractant.

Dans un premier temps, la formation du complexe est supposée être 1 : 1 ; l'extraction est alors décrite par l'équilibre suivant :

 M^+_{aq} + SCN^-_{aq} + L_{org} $\xrightarrow{K_{ex}}$ $MLSCN_{org}$

La constante d'équilibre correspondante s'écrit :

$$K_{ex} = \frac{[MLSCN]_{org}}{[M^+]^2_{aq} [L]_{org}} \qquad \text{avec} \quad [M^+]_{aq} = [SCN^-]_{aq} \quad (3)$$

Cette relation s'écrit sous la forme suivante :

$$\log[M]_{\text{org}} = \log K + \log([L]_{0,\text{org}} - [M]_{\text{org}})$$
(4)

dans laquelle :

$$\log K = \log(K_{ex}[M^{+}]^{2}_{aq}) = Cte \qquad (car \ [M^{+}]_{0,aq} >> [M^{+}]_{org})$$
(5)

$$[M]_{org} = [MLSCN]_{org}$$
(6)

$$[L]_{0,\text{org}} - [M]_{\text{org}} = [L]_{\text{org}}$$
(7)

et $[L]_{0,org}$ est la concentration initiale en ligand dans la phase organique.

Pour le sodium, potassium, rubidium et césium, l'hypothèse de la formation d'un complexe 1 : 1 a été confirmé, du fait que la variation $\log[M]_{org}$ en fonction de $\log([L]_{0,org} - [M]_{org})$ adopte une pente proche de 1 (entre 0,81 et 0,98) (Figure 16).



Figure 16 : *Extraction des thiocyanates alcalins MSCN (M* = Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) (0,1 M) par le ligand **5** (a), **6** (b) et **7** (c) ($10^{-4} - 10^{-3}$ M) dans le dichloroéthane à 25 °C.

Dans le cas du lithium, la pente obtenue est très inférieure à 1. Pour cet élément, nous avons testé l'équilibre de formation d'un complexe 2 : 1, l'équilibre d'extraction pouvant s'écrire dans ce cas :

$$2 \operatorname{Li}_{aq}^{+} + 2 \operatorname{SCN}_{aq}^{-} + \operatorname{L}_{org} \longrightarrow M_2 L(\operatorname{SCN})_{2 \operatorname{org}}$$

La relation entre les concentrations des espèces présentes à l'équilibre s'écrit alors :

$$Log(\frac{1}{2}[Li]_{org}) = logK + log([L]_{0,org} - \frac{1}{2}[Li]_{org}) \text{ avec } \frac{1}{2}[Li]_{org} = [Li_2L(SCN)_2]_{org}$$
 (8)

L'hypothèse est validée par l'obtention d'une droite de pente proche de 1 (entre 0,92 et 0,97) pour la fonction $\log(\frac{1}{2}[\text{Li}]_{\text{org}}) = f(\log([\text{L}]_{0,\text{org}} - \frac{1}{2}[\text{Li}]_{\text{org}}))$ (Figure 17).



Figure 17 : Extraction du thiocyanate de lithium (0,1 M) par le diamide calix[4] arène couronne-4 (5), couronne-5 (6) et couronne-6 (7) (2,5.10⁻⁴ – 10⁻³ M) dans le dichloroéthane à 25 °C.

<u>Chapitre IV</u>

La méthode d'extraction pour déterminer la stœchiométrie des complexes des cations alcalins avec les calix[4]arènes couronnes diamides **5**, **6**, et **7** confirme les stoechiométries trouvées par les méthodes spectroscopiques. Elle apparaît comme une méthode complémentaire qui met en évidence l'existence de complexes pour les cas où les spectroscopies ne fournissent pas d'éléments structuraux clairs (Tableau 6). La stoechiométrie 1 : 1 des complexes formés par les trois ligands avec le sodium a été validée avec les trois méthodes. La stoechiométrie des complexes de ligand **6** avec le lithium, le potassium et le rubidium a été vérifiée par deux méthodes : RMN et l'extraction. Ces deux méthodes ont confirmé la stoechiométrie des complexes de tous les cations alcalins avec le ligand **7**.

Tableau 6: Stoechiométrie des complexes de calix[4] arène couronne-4 (5), couronne-5 (6) etcouronne-6 (7) avec les cations alcalins déterminée par les trois méthodes.

		Li ⁺			Na ⁺			K^+			Rb^+			Cs ⁺	
méthode	5	6	7	5	6	7	5	6	7	5	6	7	5	6	7
UV-vis				1:1	1:1	1:1									
RMN	2:1	2:1	2:1	1:1	1:1	1:1		1:1	1:1		1:1	1:1			1:1
Extraction	2:1	2:1	2:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1

IV) Extraction des picrates alcalins par les calix[4]arène couronnes diamides 5-7.

IV. 1) Introduction.

Depuis leur synthèse, les calix[4]arènes couronnes font l'objet de nombreux travaux qui portent sur leur utilisation en extraction liquide-liquide et en transport à travers des membranes liquides. Plusieurs équipes ont étudié l'extraction liquide-liquide des picrates alcalins par les calix[4]arène couronnes-x (x = 4 -7). Ces études ont montré que la longueur de la couronne influence l'ordre de la sélectivité de ces ligands. Les calix[4]arènes couronnes-4 indiquent une nette préférence pour le sodium,^{11,17,18,19,20} les calix[4]arènes couronne-5 pour le potassium et le rubidium^{4,5,6,18,19} et les calix[4]arènes couronne-6 pour le césium.^{4,5,18,19,20} Le dérivé calix[4]arène couronne-7 n'extrait pas les calions alcalins.

L'efficacité de ces ligands dépend aussi de la conformation. Par exemple, le diisopropoxy calix[4]arène couronnes-6 en conformation 1,3-alternée est nettement sélective pour le césium, alors que le ligand fixé en conformation cône ne possède aucun pouvoir d'extraction vis-à-vis des cations alcalins. Cette différence est due probablement à la présence des deux groupements iso-propoxy encombrants, réduisant l'efficacité du dérivé cône. ^{18,19} Une dépendance stéréochimique identique est observée pour les calix[4]arènes couronnes-5. Une étude de la complexation d'une série de 1,3-diethox p-H-calix[4]arènes couronnes-5 dans différentes conformations a prouvé que le conformère cône partiel est le plus sélectif.^{18,21}

Lors de la complexation de césium par le 1,3-diméthoxy p-H-calix[4]arène couronne-6 un changement de conformation a été observé. Le ligand libre qui se trouve en conformation cône en solution, adopte la conformation 1,3-alternée en présence du césium. Ce changement de conformation indique que la conformation 1,3-alternée est la plus adaptée à ce cation. Les diéthoxy ou isopropoxy calix[4]arènes couronnes-6 en conformation 1,3-alternée ont une meilleure sélectivité Cs⁺/Na⁺ que le dérivé mobile diméthoxy.²² Des études de transport à travers des membranes liquides supportées ont mis en évidence que la sélectivité croit selon la séquence : cône < cône partiel < mobile <1,3-alternée.²³ Cette propriété est due à la taille de la couronne, à la préorganisation du ligand et aux interactions π qui peuvent exister entre le cation et les noyaux aromatiques inversés.²¹

<u>Chapitre IV</u> <u>Complexation, extraction et transport des cations alcalins</u>

Dans cette partie les propriétés extractantes des calix[4]arènes couronnes diamides sont étudiées vis-à-vis les cations alcalins. Ces propriétés sont comparées aux résultats publiés pour les calix[4]arènes qui contiennent des fonctions amides (tetraamide et diamide diphosphoryle) ainsi que d'autres calix[4]arène couronnes diisopropyle.

L'extraction des picrates est analogue à celle des thiocyanates et se fait par l'équilibre caractéristique des extractions par solvatation :

$$M_{aq}^{m+} + mA_{aq}^{-} + nL_{org} \longrightarrow (ML_nA_m)_{org}$$

La constante d'extraction pour cet équilibre est :

$$K_{ex} = \frac{[ML_{n}A_{m}]_{org}}{[M^{+}]_{aq}[A^{-}]_{aq}^{m}[L]_{org}^{n}}$$
(9)

L'extraction des picrates alcalins est une donnée souvent utilisée dans l'étude des propriétés extractantes de composés macrocycliques. Le choix de l'anion picrate comme coanion est principalement du à sa lipophilie. Par son spectre UV-visible, il sert également comme « marqueur » de l'extraction par formation de paires d'ions en phase organique.

VI. 2) Résultats et discussion.

Une étude de l'extraction liquide-liquide des picrates alcalins $(2,5.10^{-4} \text{ M})$ de l'eau vers une solution de ligands $(2,5.10^{-4} \text{ M})$ dans le dichloro-1,2-éthane à 25 °C est réalisée (Annexe II). Cette étude permet d'évaluer le pouvoir de transfert de phase des ligands **5**, **6** et **7**. Les essais à blanc effectués en absence de ligand ont montré que seule la présence du ligand donne lieu à une extraction. Le pourcentage de cation extrait en phase organique a pour expression :

$$E\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$
 (10)

A étant l'absorbance de la phase aqueuse après extraction, et A_0 l'absorbance de la phase aqueuse en contact avec le diluant pur.

Le tableau 7 rassemble les pourcentages d'extraction (E%) et les valeurs du logarithme des constantes d'extraction (K_{ex}) déterminés pour les ligands **5**, **6** et **7** (Figure 1, page 68). Pour la comparaison le tableau contient également les résultats obtenus pour le calix[4]arène tetraamide² (**10**) et le diamide diPO¹⁴ (**11**).

Tableau 7 : Pourcentages d'extraction (E%) et logarithmes des constantes d'extraction des picrates alcalins (2,5.10⁻⁴ M) dans l'eau par les calixcouronnes 5, 6, 7, calix[4]arène tetramide (10)^a et diamide diPO (11)^b (Figure 1, page 68) (2,5.10⁻⁴ M) dans le dichloro-1,2-éthane à 20 °C.

ligand		\mathbf{Li}^+	Na ⁺	\mathbf{K}^+	\mathbf{Rb}^+	Cs ⁺
	Е%	$10,19 \pm 0,26$	52,98 ± 0,46	4,33 ± 0,23	12,08 ± 0,59	$11,06 \pm 0,14$
5						< 1 • • • • • • •
	logK _{ex}	9,96 ± 0,22 *	7,91 ± 0,016	5,94 ± 0,027	6,48 ± 0,03	6,42 ± 0,008
	Е%	$65,09 \pm 0,71$	$70,53 \pm 0,29$	$80,52 \pm 0,36$	$68,07 \pm 0,65$	$63,55 \pm 0,28$
6						
	logK _{ex}	12,18 ± 0,053 *	8,74 ± 0,014	9,41 ± 0,026	8,63±0,03	8,49 ± 0,1
	E%	$12,63 \pm 0,21$	$23,\!67\pm0,\!22$	$36,\!46 \pm 0,\!42$	33,94 ± 0,59	$20,\!48 \pm 0,\!45$
7						
	logK _{ex}	$10,11 \pm 0,21*$	$7,04 \pm 0,07$	$7,52 \pm 0,12$	$7,28 \pm 0,02$	6,83 ± 0,02
	Е%	$62,5 \pm 1,0$	95,5 ± 0,1	73,7 ± 0,5	24,0 ± 1,0	$20,\!48 \pm 0,\!45$
10						
	logK _{ex}	8,3	11,2	8,8	6,9	6,83 ± 0,02
	Е%	64,5	58	45	20	5
11						
	logK _{ex}	8,3	8,1	7,6	6,8	6,0

* logK_{ex} déterminé pour la stoechiométrie 2 :1.

a : référence 2 (système H₂O/CH₂Cl₂)

b : référence 14

En considérant les pourcentages d'extraction, le calix[4]arène couronne-4 est très sélectif pour le sodium dans l'ordre :

$$Na^+ >> Rb^+ \approx Cs^+ \approx Li^+ > K^+$$

Alors que, le calix[4]arène couronne-5 et le calix[4]arène couronne-6 présentent une sélectivité pour le potassium dans l'ordre :

$$6: K^+ > Na^+ \approx Rb^+ \approx Li^+ \approx Cs^+$$
$$7: K^+ > Rb^+ \approx Na^+ > Cs^+ > Li^+$$

L'évolution du logarithme de la constante d'extraction de sodium par les ligands 5, 6 et 7 dans le dichloro-1,2-éthane est en accord avec l'évolution de la constante de formation du complexe dans le tétrahydrofuranne (Figure 18). Il apparaît que le diluent n'a pas d'influence significative sur la sélectivité d'extraction.



Figure 18 : Variation du logarithme de la constante d'extraction (log (K_{ex})) de sodium par les ligands 5, 6 et 7 (Figure 1, page 68) dans le dichloro-1,2-éthane en fonction du logarithme de la constante de formation (log (K_f)) lors de la complexation dans le THF.

La comparaison des propriétés extractantes des trois calix[4]arènes couronnes diamides **5**, **6** et **7**, du calix[4]arène tetraamide (**10**) et du calix[4]arène diamide diPO (**11**) visà-vis des cations alcalins (figure 19) permet de comprendre l'importance de l'association des fonctions amides et de la chaîne polyéther. L'extractabilité du lithium, sodium et potassium est meilleure avec les calix[4]arène tetraamide, diamide diPO et le calix[4]arène couronne-5 (**6**). La présence des fonctions amides dans le calix[4]arène couronne-4 (**5**) augmente la sélectivité pour le sodium par rapport au calix[4]arène tetraamide, connu pour une sélectivité élevée pour le sodium. Par exemple, la sélectivité d'extraction Na⁺ / K⁺ par le ligand **5** (E%_(Na-5) / E%_(K-5) = 12) est nettement plus élevée que celle observée pour le tetraamide (E%_(Na-I) / E%_(K-I) = 1,29). ¹³ L'extraction du rubidium et du césium est meilleure avec les ligands **6** et **7** (Figure 19). La présence d'une chaîne polyétherée suffisamment longue (n = 5 et 6) augmente le pouvoir d'extraction du calix[4]arène diamide en conformation cône vis-à-vis des deux cations alcalins. L'effet le plus significatif a été observé pour le calix[4]arène couronne-5 (**6**).



Figure 19 : Pourcentages d'extraction des picrates alcalins $(2,5.10^{-4} M)$ par les ligands **5**, **6** et **7** $(2,5.10^{-4} M)$ dans le dichloro-1,2-éthane à 20 °C. a : référence 2 (système H₂O/CH₂Cl₂) b : référence 14.

Le remplacement des groupements phosphoryles ou amides par une chaîne polyéther contenant quatre atomes d'oxygène exalte la sélectivité d'extraction de sodium. Quand ces fonctions sont remplacées par une chaîne polyétherée avec cinq atomes d'oxygène le pouvoir d'extraction du ligand vis-à-vis des cations alcalins volumineux est nettement amélioré.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus dans la littérature^{18,19,} avec les calix[4]arène couronnes diisopropyles (**8** et **9**, figure 1, page 68) permet de mettre en évidence le rôle des fonctions amides. Ces fonctions augmentent significativement l'extraction dans le cas de la conformation cône (figure 20). Les deux calix[4]arène couronne-5 (**6**) et couronne-6 (**7**) présentent une extraction préférentielle pour le potassium. Ce résultat est similaire à celui observé pour les calix[4]arènes couronne-5 dialkoxy quelle que soit la conformation.^{9,1824,25} Alors que le calix[4]arène couronne-6 en conformation 1,3-alternée est sélectif pour le césium. Shinkaï et coll.¹⁷ ont montré que le calix[4]arène couronne-4 est sélectif pour le sodium quelle que soit la conformation du ligand.



Figure 20 : Pourcentages d'extraction des picrates alcalins (2,5.10⁻⁴ M) par les ligands 6 et 7 (2,5.10⁻⁴ M) dans le dichloro-1,2-éthane à 20 °C. a : référence 18,19 (système H₂O/CH₂Cl₂) b : référence 20 (système H₂O/CH₂Cl₂).

Il est intéressant de comparer l'extraction des cations alcalins dans le milieu picrate à celle effectuée en milieu thiocyanate par les calix[4]arènes couronnes diamides **5**, **6** et **7**. Cette comparaison est réalisée en traçant la courbe de pourcentage d'extraction (E%) des picrates alcalins ([métal] = [ligand] = $2,5.10^{-4}$ M), en fonction de la concentration d'équilibre des thiocyanates alcalins (0,1 M) par les ligands (7.10⁻⁴ M) dans le chloroforme (C₁) (Figure 21). Pour un extractant donné, la variation monotone indique que la nature de l'anion et du diluent n'a pas d'influence significative sur la sélectivité d'extraction.



Figure 21: Variation du pourcentage d'extraction (E%) des picrate alcalins ([métal] = [ligand] = $2,5.10^{-4}$ M), en fonction de la concentration d'équilibre d'extraction des thiocyanates alcalins (0,1 M) par les ligands (7.10⁻⁴ M) dans le chloroforme (C₁).

VI. 3) Extraction des picrates alcalino-terreux

Les résultats de l'extraction des cations alcalino-terreux par les trois ligands 5, 6 et 7 sont présentés sur la figure 22 et comparés aux pourcentages d'extractions obtenus par le calix[4]arène tetraamide (10). Au vue de ces résultats, il apparaît que les calix[4]arènes couronnes diamides extraient faiblement le calcium, strontium et le baryum par rapport au ligand 10. Il faut noter que seul le calix[4]arène couronne-5 diamide (6) présente une extraction significative en comparaison avec les autres ligands calix couronne étudiés. Par ailleurs, ce ligand présente des propriétés extractantes singulières pour le magnésium. Aucun des ligands étudiés ne présente de similarité avec le ligand tétraamide.



Figure 22 : Pourcentages d'extraction (E%) des picrates alcalino-terreux (2,5.10⁻⁴ M) par les ligands 5, 6 et 7 (2,5.10⁻⁴ M) dans le dichloro-1,2-éthane à 20 °C. a : référence 13 (système H₂O/CH₂Cl₂).

Comme pour les cations alcalins, le calix[4]arène couronne-5 diamide (6) extrait mieux que les ligands 5 et 7, par contre, le ligand 7 présente une sélectivité pour le baryum.

VI. 3) Extraction des nitrates des terres rares.

La détermination directe des sélectivités de ces ligands (5-7) vis-à-vis des terres rares a été réalisée à partir d'expériences d'extraction d'un mélange de nitrates de terres rares. La Figure 23 présente les résultats d'extraction compétitive de 8 terres rares (Y, La, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb) par les calix[4]arène couronnes diamides 5, 6 et 7 en présence d'un sel de fond (nitrate d'aluminium).
Chapitre IV

A titre de comparaison, les résultats obtenus avec le calix[4]arène diamide diphosphoryle sont également présentés dans les mêmes conditions.¹⁴ Ces résultats montrent que les trois ligands **5**, **6** et **7** ont un pouvoir d'extraction très faible. Le niveau d'extraction ne permet pas de déceler des effets macrocycliques significatifs. L'extraction semble être meilleure pour le calion le plus volumineux (lanthane) alors que pour le calix[4]arène diamide diphosphoryle (**11**) le lanthane était l'ion le moins bien extrait.



Figure 23 : Extraction compétitive de 8 terres rares $([Y^{3+}] = [La^{3+}] = [Sm^{3+}] = [Er^{3+}] = [Gd^{3+}] = [Dy^{3+}] = [Eu^{3+}] = [Yb^{3+}] = 0,001 \text{ M})$ en présence de $Al(NO_3)_3$ (0,9 M) par le diamide calix[4]arène couronne-4 (5), couronne-5 (6), couronne-6 (7) et le calix[4]arène diamide diphosphoryle (11)¹⁴ (0,002 M) dans le dichloro-1,2-éthane à 25 °C.

V) Transport des cations alcalins à travers une membrane liquide épaisse.

V. 1) Introduction

L'extraction liquide- liquide est un processus de transfert qui met en jeu deux phases liquides. Dans un processus « membrane liquide », trois phases liquides sont mises en jeu (Chapitre II). La phase organique n'est plus une phase de stockage pour le soluté mais simplement une barrière plus ou moins perméable pour un soluté donné. Ainsi la quantité de phase organique peut être théoriquement minimisée. Ceci est particulièrement attractif dans l'utilisation d'extractants non disponibles en grande quantité. Combinant simultanément une opération d'extraction et une opération de stripping, on a longtemps pensé que les membranes liquides pouvaient devenir, à l'échelle industrielle, une technique alternative à l'extraction liquide-liquide classique. Il faut constater pratiquement qu'il n'en est rien pour des raisons tant technologiques que d'inertie dans une période de stagnation industrielle dans des domaines non liés directement à la «High Tech» (hydrométallurgie). Dans le domaine du nucléaire les études ont été poussées assez loin. En effet, l'utilisation d'extractants transporteurs sélectifs tels que les calixarènes et les éthers couronnes pour la décontamination liée à la présence de strontium et de césium paraît tout à fait possible. Indépendamment des possibilités effectives d'application, la technique « membrane liquide » reste très attractive d'un point de vue académique car elle met en jeu simultanément des réactions chimiques et des phénomènes de transport.

Il a donc paru intéressant de tester les propriétés ionophoriques des trois calix[4]arènes couronnes diamides 5, 6 et 7, en étudiant le transport facilité des cations alcalins à travers une membrane liquide épaisse de chloroforme contenant ces ligands.

La procédure envisagée est très similaire à celle utilisée dans la mise en évidence des phénomènes de transport des cations alcalins et alcalino-terreux par les ligands macrocycliques en particulier les éthers-couronnes.^{26,27,28}

L'étude du transport des cations alcalins par les calix[4]arènes couronnes diamides 5, 6 et 7 est basée sur les hypothèses données dans le chapitre II et représentées sur la figure 24. La force motrice de transfert est le gradient de concentration du sel utilisé. L'anion

Chapitre IV

thiocyanate (SCN⁻) est choisi comme « contre anion » et non l'anion picrate avec lequel l'extraction liquide-liquide a été réalisée.

L'utilisation des thiocyanates présente les avantages suivants :

- la cinétique de transfert est suivie par l'analyse très aisée du transfert de l'ion thiocyanate.
- les constantes d'extraction étant faibles, la modélisation du transfert est réalisée à l'aide d'un modèle mathématique simple où l'intégration de l'équation cinétique peut se faire avec des conditions aux limites qui ne varient pas au cours du temps (conditions de Dirichlet).

Le mécanisme de transport est décrit par les étapes suivantes :

- formation d'un complexe MLSCN à la première interface,
- diffusion du complexe à travers la membrane liquide,
- dissociation du complexe à la deuxième interface,
- diffusion en retour du ligand libre,



Figure 24 : Représentation schématique du transport des thiocyanates alcalins (MSCN) à travers une membrane liquide contenant un transporteur neutre (L).

Chapitre IV

V. 2) Modélisation du transport des thiocyanates alcalins.

L'étude du transport des thiocyanates alcalins à travers les membranes liquides épaisses contenant les calix[4]arène couronnes diamide **5**, **6** et **7** dans le chloroforme a été effectuée dans les premiers temps du transfert (loin de l'équilibre membranaire), en suivant l'évolution de la concentration du sel dans la phase réceptrice (C_{II}) et dans la phase membranaire (C_m) en fonction du temps (Figure 25). Un modèle mathématique permet de simuler la cinétique de transfert du thiocyanate alcalin dans la membrane et dans la phase réceptrice. Les conditions qui permettent d'utiliser ce modèle sont telles que la concentration d'une forte concentration reste constante, la constance est assurée par l'utilisation d'une forte concentration en sel dans cette phase, que la concentration du complexe à la première interface reste constante et que la concentration du complexe à la deuxième interface reste nulle (gradient de concentration du complexe constant entre la première et la deuxième interface). Ce modèle est décrit en annexe III et fournit une expression analytique pour décrire l'évolution de la concentration en sel dans la phase membranaire ($C_{m(t)}$) et dans la phase réceptrice ($C_{II(t)}$).

$$C_{m(t)} = \frac{C_1}{2} (1 - \exp[-\frac{2.k_{org}.S.t}{V_m}])$$
(11)

$$C_{II(t)} = \frac{k_{org}.S}{2V_{m}}.C_{1}.t - \frac{C_{1}.V_{m}}{4V_{II}} + \frac{C_{1}.V_{m}}{4V_{II}} \exp[-\frac{2.k_{org}.S.t}{V_{m}}]$$
(12)

Le modèle fournit également l'expression de la vitesse de transfert dans le régime permanent induit par le gradient de concentration $C_1 - 0 = C_1$:

$$v_{s} = \frac{k_{org} \cdot C_{1} \cdot S}{2}$$
(13)

où C₁ est la concentration du complexe à la première interface,

V_m, le volume de la membrane liquide,

V_{II}, le volume de la phase réceptrice,

S, la surface des interfaces,

korg, le coefficient de transfert,

La concentration C_1 est obtenue à partir d'une expérience d'extraction liquide-liquide effectuée dans les mêmes conditions que le transport, c'est la concentration du complexe dans la phase organique à l'équilibre.

V. 3) Résultats et discussion.

La validation du modèle est obtenue en ajustant la courbe calculée sur les points expérimentaux à l'aide du coefficient de transfert (k_{org}) dans les équations 11 et 12. A titre d'exemple, la figure 25 présente l'évolution de la concentration du thiocyanate de sodium dans la phase réceptrice et dans la phase organique en fonction du temps. Pour les premières étapes du transport, le régime n'est pas à l'état stationnaire. Ce phénomène est lié au volume important de la phase membranaire.

L'équation 13 illustre la relation directe existant, dans les premiers temps du régime stationnaire, entre la vitesse de transfert (en mol/s), la concentration C_1 et le coefficient de transfert k_{org}. Les valeurs de k_{org}, C_1 et v_s, déterminées pour le transport des cations alcalins par les ligands **5**, **6** et **7** sont présentées dans le tableau 9.

Tableau 9: Valeurs de k_{org} , C_1 et v_S obtenus au cours de transport et d'extraction des thiocyanate alcalins (0,1 M) par le diamide calix[4]arène couronne-4 (5), couronne-5 (6) et couronne-6 (7) (7 × 10⁻⁴ M) dans le chloroforme à 25 °C.

	$v_S \times 10^{10} \text{ (mol/s)}$		$C_1 \times 10^5 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$			$k_{org} \times 10^5 (dm/s)$			
M^+	5	6	7	5	6	7	5	6	7
Li ⁺	0,92	6,4	0,73	1,87	8,22	1,13	7,46	11,8	9,85
Na ⁺	2,93	7,27	2,16	4,86	10,7	4,54	9,12	10,3	7,20
K^+	1,14	7,46	3,56	2,11	12	6,35	8,2	9,42	8,5
Rb^+	0,72	6,61	3,17	1,03	10,2	5,4	10,6	9,82	8,9
Cs^+	0,49	6,14	1,46	1,01	9,89	2,72	7,4	9,4	8,15

korg : coefficient de transfert.

 C_1 : la concentration du complexe à l'équilibre.

 v_S : la vitesse de transport à l'état stationnaire.



Figure 25 : Modélisation du transport du thiocyanate de sodium à travers une membrane liquide épaisse contenant le ligand 5 (a), 6 (b) et 7 (c) $(10^{-3} M)$ dans le chloroforme (160 ml). La phase d'alimentation : 80 ml de thiocyanate alcalin (0,1 M), phase réceptrice : eau distillée (80 ml), T = 25 °C, agitation : 100 tours / min

Chapitre IV

Les vitesses de transfert des thiocyanates alcalins à l'état stationnaire par les trois ligands présentent les mêmes ordres de sélectivités que lors de l'extraction liquide-liquide des thiocyanates alcalins (Figure 26). Les valeurs des coefficients de transfert sont voisines. Pour un même ligand, ce coefficient est pratiquement indépendant de la nature du cation et confirme le caractère hydrodynamique du coefficient k_{org} et par conséquent le caractère diffusionnel du mécanisme de transfert.



Figure 26 : Variation de la vitesse de transfert des thiocyanates alcalins à l'état stationnaire (v_S) par les calix[4]arène couronnes diamides **5**, **6** et **7** en fonction de la concentration du complexe à l'équilibre d'extraction (C_1) des thiocyanates alcalins (0,1 M) par les ligands (7.10⁻⁴ M) dans le chloroforme

Le coefficient de transfert est directement lié au coefficient de diffusion par la relation : $k_{\text{org}} = \frac{D}{\delta}$ (14)

(où D est le coefficient de diffusion et δ l'épaisseur du film stagnant (couches non-agitées))

Le coefficient de diffusion est lui même relié au volume molaire de l'espèce diffusante selon une relation qui d'après la formule de Wilke-Chang²⁹ est :

$$D = \frac{1.17 \times 10^{-13} (\xi M)^{0.5} T}{V^{0.6} \eta}$$
(15)

où ξ est la constante d'association du diluant, M est la masse molaire du diluant, T la température absolue, V : volume molaire de l'espèce diffusée et η la viscosité du diluant. Selon cette relation, D est proportionnel à V^{-0,6} ainsi les valeurs voisines des coefficients de transfert permettent de supposer que les espèces diffusées ont une taille très voisine.

La vitesse de transfert peut être influencée par d'autres paramètres hydrodynamiques que la taille de l'espèce diffusante, notamment par la vitesse d'agitation des phases. La figure 27 présente la variation des coefficients de transfert de thiocyanate de potassium à travers une membrane liquide contenant le ligand **5**, **6** et **7** avec la vitesse d'agitation des phases.



Figure 27 : Variation du coefficient de transfert de thiocyanate de potassium par le ligand 5,
6 et 7 avec la vitesse d'agitation des phases.

Chapitre IV

L'épaisseur du film stagnant diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation par conséquent le coefficient de transfert augmente (k_{org} proportionnel à δ^{-1}), ainsi la vitesse de transfert augmente (v_S proportionnel à k_{org}). Pour les trois ligands une variation monotone est obtenue confirmant le régime diffusionnel pour ces systèmes.

VI) Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés ionophoriques des calix[4]arène couronnes diamides 5, 6 et 7 ont été étudiées. Ces ligands forment un complexe avec le picrate de sodium en séparant totalement le cation de l'anion dans un milieu de faible polarité (tetrahydrofurane). La stœchiométrie des complexes formés est de 1 : 1 pour le sodium, potassium, rubidium et césium, alors que pour le lithium elle est de 2 : 1. Les études RMN ont confirmé cette stœchiométrie et ont montré que les ligands encapsulent les cations dans la cavité formée par la chaîne polyéther et les deux fonctions amides.

Les études d'extraction liquide-liquide ont montré que l'effet coopératif des fonctions amides avec la chaîne polyéther dans les calix[4]arènes couronnes en conformation cône augmente significativement extractibilité de ces ligands vis-à-vis des cations alcalins et exalte la sélectivité en faveur de sodium dans le cas de ligand **5**. Les séquences d'extraction obtenues pour les trois ligands sont dans l'ordre :

5 :
$$Na^+ \gg Rb^+ \approx Cs^+ \approx Li^+ > K^+$$

6 : $K^+ > Na^+ \approx Rb^+ \approx Li^+ \approx Cs^+$
7 : $K^+ > Rb^+ \approx Na^+ > Cs^+ > Li^+$

La cinétique de transport à travers une membrane liquide épaisse est analysée à l'aide d'un modèle mathématique permettant d'évaluer les coefficients de transfert reliables au coefficient de diffusion du complexe. L'analyse confirme le régime diffusionnel du transfert des thiocyanates alcalins à travers la membrane liquide formée par les calix[4]arènes couronnes diamides dans le chloroforme. La sélectivité obtenue par ces ligands est similaire à celle observée lors de l'extraction liquide-liquide.

Bibliographie

¹ A. Arduini, A. Pochini, S. Reverberi, R. Ungaro, G. D. Andreetti et F. Ugozzoli, Tetrahedron, **1986**, 42, 2089.

² F. Arnaud-Neu, M. J. Schwing, K. Ziat, S. Cremin, S. J. Harris et M. A. McKervey, New J. Chem., **1991**, 15, 33.

³ C. Alfieri, E. Dradi, A. Pochini, R. Ungaro et G. D. Andreetti, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1983**, 1075.

⁴ E. Ghidini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, F. Ugozzoli, S. Harkema, A. A. El-Fadl et D. N. Reinhoudt, J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 6979.

⁵ P. J. Dijkstre, J. A. J. Brunink, K. E. Bugge, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, R. Ungaro, F. Ugozzoli et E. Ghidini, J. Am. Chem. Soc., **1989**,111, 7567.

⁶ A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, C. Bocchi, F. Ugozzoli, R. J. M. Egberink, H. Struijk, R. Lugtenberg, F. de Jong et D. N. Reinhoudt, Chem. Eur. J., **1996**, 2, 436.

⁷ C. Hill, J. F. Dozol, V. Lamare, S. Eymard, B. Tournois, J. Vicens, Z. Asfari, C. Bressot, R. Ungaro, A. Casnati, J. Incl. Phenomena, **1994**, 19, 399.

⁸ F. Arnaud-Neu, G. Ferguson, S. Fuangswasdi, A. Notti, S. Pappalardo, M. F. Parisi et A. Petringa, J. Org. Chem., **1998**, 63, 7770.

⁹ J. Guillon, J. M. Léger, P. Sonnet, C. Jarry et M. Robba, J. Org. Chem., 2000, 65, 8283.

¹⁰ H. Yamamoto et S. Shinkaï, Chem. Lett., **1994**, 1115.

¹¹ M. J. Schwing-Weill et F. Arnaud-Neu, Gazz. Chim. Ital., **1997**, 127, 687.

¹² M. Bourgoin, K. H. Wong, J. Y. Hui et J. Smid, J. Am. Chem. Soc., **1975**, 97, 3462.

¹³ A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, G. Andreetti, G. Calestani et F. Ugozzoli, J. Incl. Phenom., **1988**, 6, 119.

¹⁴ M. R. Yaftian, M. Burgard, D. Matt, C. Wiesser et C. Dieleman, J. Incl. Phenom. And Molec. Recognition in Chem., **1997**, 27, 127.

¹⁵ T. Arimura, M. Kubota, T. Matsuda, O. Manabe et S. Shinkai, Bull. Chem. Soc. Jpn., **1989**, 62, 1674.

¹⁶ N. J. Rose et R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **1959**, 81, 6138.

¹⁷ H. Yamamoto, T. Shinkai et S. Shinkai, Chem. Lett., **1994**, 469.

¹⁸ F. Arnaud-Neu et M. J. Schwing-Weill, Synthetic Metals, **1997**, 90, 157.

¹⁹ F. Arnaud-Neu, N. Deutsch, S. Fanni, M. J. Schwing-Weill, A. Casnati et R. Ungaro, Gazzetta Chim. Italiana, **1997**, 127, 693.

²⁰ A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, F. Ugozzoli, F. Arnaud, S. Fanni, M. J. Schwing, R. J. M. Egberink, F. de Jong et D. N. Reinhoudt, J. Am. Chem. Soc., **1995**, 117, 2767.

²¹ R. Ungaro, A. Arduini, A. Casnati, O. Ori, A. Pochini et F. Ugozzoli, Computational Approaches in Supramolecular Chemistry, G. Wipff Ed, Kluwer Academic, Dordrecht, **1994**, 277.

²² R. Ungaro, A. Casnati, F. Ugozzoli A. Pochini, J. –F. Dozol, C. Hill et H. Rouquette, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1994**, 33, 1506.

²³ C. Bocchi, M. Careri, A. Casnati et G. Mori, Anal. Chem., **1995**, 67, 4234.

²⁴ R. Ungaro, A. Arduini, A. Casnati, A. Pochini et F. Ugozzoli, Pure and Appl. Chem., Vol. **1996**, 68, 1213.

²⁵ F. Arnaud-Neu, G. Ferguson, S. Fuangswasdi, A. Notti, S. Pappalardo, M. F. Parisi et A. Petringa, J. Org. Chem., **1998**, 63, 7770.

²⁶ M. Burgard, L. Jurdy, H. S. Park et R. Heimburger, New. J. Chem., **1983**, 7, 575.

²⁷ T. Delloye, M. Burgard et M. J. F. Leroy, New. J. Chem., **1989**, 13, 139.

²⁸ R. M. Izatt, J. D. Lamb et R. L. Bruening, Sep. Sci. Technol., **1988**, 23, 1645.

²⁹ A. L. Hiens et R. N. Maddox : Mass Transfer, Fundamentals and Applications, Prentice-Hall, New Jersey (**1985**)

I) Généralités

Les composés macrocycles, tels que les éthers-couronnes et les calix[4]arènes, ont fait récemment l'objet de nombreuses applications dans la séparation et la récupération des cations métalliques en les utilisant comme transporteur dans les membranes liquides. Plusieurs études ont été effectuées au laboratoire sur l'utilisation des macrocycles dans les membranes liquides supportées.^{1,2,3,4,5}. Dans le cas des membranes liquides supportées, la phase organique est introduite dans les pores d'une membrane solide microporeuse. Afin de résister au solvant organique, le support doit être formé d'une matière inerte, chimiquement stable. L'inconvénient principal de ce système est le lessivage de la phase organique introduite dans les pores, ce qui a pour effet de réduire la durée de vie de la membrane liquide. Ceci est un inconvénient majeur qui contribue largement aux difficultés de développement des membranes liquides supportées dans des systèmes où l'étape de « scrubbing » peut être supprimée grâce à la très haute sélectivité de l'extraction.

Dans ce travail nous revenons à une utilisation plus simple du support microporeux. En effet, les membranes peuvent être utilisées simplement comme contacteur d'extraction liquide-liquide. La spécificité de cette technique est de fixer l'interface (aqueux / organique) au niveau de la membrane et d'éviter ainsi la dispersion des deux phases (augmenter la surface d'échange). En fonction du caractère hydrophobe ou hydrophile des fibres creuses, les pores se remplissent soit avec la phase organique soit avec la phase aqueuse (chapitre II, Figure 10). Les deux phases circulent de part et d'autre de la membrane microporeuse avec formation de l'interface à l'extrémité des pores (Figure 1).

L'objectif de ce travail est d'évaluer les performances d'un contacteur membranaire de fibres creuses microporeuses pour l'extraction liquide-liquide des cations alcalins par les macrocycles tels que les éther-couronnes et les calix[4]arènes. Notre laboratoire possède un savoir-faire concernant l'extraction sélective des cations alcalins et alcalino-terreux par ces macrocycles. La combinaison de ces complexants synthétiques sélectifs avec la technologie des fibres creuses permettrait de lier efficacité et sélectivité d'extraction. Dans un premier temps, la mise en place du système d'extraction a été effectuée avec un éther couronne commercial, le dicyclo-hexano-18-couronne 6 (DC18C6), puis le calix[4]arène couronne-5 diamide a été testé.



Figure 1 : Exemple d'un contacteur membranaire de fibres creuses

L'application des fibres creuses à l'extraction liquide-liquide (pertraction) introduit un certain nombre d'avantages par rapport aux procédés classiques (colonnes, mélangeursdécanteurs)

- L'utilisation des fibres creuses permet d'augmenter la surface d'échange. La surface d'échange est connue et est totalement indépendante des conditions opératoires. Pour les fibres creuses, cette surface est élevée pour un encombrement réduit comparé à des équipements traditionnels (Tableau 1).

Contacteur	Surface par unité de volume (m ⁻¹)		
Colonnes simples	3 à 30		
Colonnes garnies ou à plateaux	30 à 350		
Colonnes mécaniquement agitées	150 à 500		
Membrane (modules de fibres creuses)	1600 à 6500		

Tabeau 1 : Surfaces spécifiques de différents types de contacteurs.⁶

- Cette technique permet d'éviter les émulsions et de travailler avec des phases liquides possédant des densités voisines puisque l'interface est immobilisée à l'intérieur des pores de la membrane.⁷ Ce procédé trouve donc principalement des applications pour des systèmes où il est difficile d'obtenir une bonne dispersion ou quand l'émulsion engendre une séparation difficile de la phase finale. De plus, elle permet de traiter des solutions très diluées ce qui est plus difficile avec les procédés d'extraction traditionnels.

- Cette technique est simple à installer et moins coûteuse que les procédés traditionnels. En effet, elle demande une faible maintenance, limite les pertes de liquides organiques et consomme moins d'énergie.⁸ De ce fait, elle peut être considérée comme une technologie propre. Par ailleurs, le dimensionnement d'un tel procédé ne pose pas de grande difficulté.

- Les fibres creuses permettent le transfert de matière d'un soluté sans dispersion entre deux phases. En effet, ils présentent des possibilités intéressantes pour combiner dans un seul module les deux processus distincts extraction et desextraction.⁶

 Ils peuvent être connectés en série pour une application dans le procédé d'extraction qui en général est constitué de la succession d'une étape d'extraction de scrubbing et de stripping (Figure 2).



Figure 2 : Représentation schématique du procédé extraction, scrubbing, stripping.

L'utilisation des fibres creuses connaît un intérêt croissant dans plusieurs domaines. La séparation et la récupération des composés organique tels que les composés chlorés et aromatiques ont fait l'objet d'études dans le traitement des eaux usées.⁹ L'application de cette technique au secteur de la galvanisation et de l'hydrométallurgie concerne notamment la récupération de certains ions métalliques. Par exemple, Yang et coll.¹⁰ ont utilisé des fibres creuses pour l'extraction des métaux de transition (Cu, Zn et Ni) des eaux résiduaires. Yun et coll.¹¹ ont également étudié l'extraction du chrome (VI) par le tri-n-octylamine en utilisant les contacteurs membranaires.

Cette technique dite « douce » qui permet de conserver les propriétés des composés biologiques purs, s'applique par conséquent à la séparation et la purification de bioproduits tels que les acides aminés, protéines et enzyme.^{7,9,12} Dans le domaine pharmaceutique plusieurs composés importants tels que l'acide mevinolinique ont été extraits et purifiés en utilisant des modules de fibres creuses.⁹

Le secteur du nucléaire constitue également un champ d'application d'avenir pour cette technique. La récupération de l'uranium, du plutonium et des actinides permettrait de réduire l'activité et le volume des déchets nucléaires. Kathios et coll.¹³ ont étudié l'application des modules de fibres creuses de polypropylène pour traiter les déchets radioactifs. Ils ont choisi le néodyme comme un cation modèle pour l'extraction. Cet élément n'est pas radioactif mais se comporte comme l'américium trivalent. Les composés organiques DHDECMP (dihexyl-N, N-diethylcarbamoylmethylphosphonate) et CMPO (n-octyl(phenyl)-N, oxyde de N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine) ont été choisis en tant qu'extractants organiques en raison de leur sélectivité pour les actinides trivalents. Le diisopropylbenzene (DIPB) a été employé comme diluant. Geist et coll.¹⁴ ont également utilisé un module de fibres creuses pour la séparation de l'américium trivalent par un mélange synergique de l'acide bis(chlorophényle)dithiophosphinique et de tri-n-octyl phosphine oxyde dans le tert-butyl benzène.

II) Matériels et méthodes.

II. 1) Le contacteur membranaire.

Les membranes les mieux adaptées à la pertraction sont les fibres creuses car elles permettent d'augmenter considérablement les surfaces d'échange (Tableau 1). Ce sont de petits cylindres creux, d'un diamètre extérieur compris entre 1000 et 50 μ m et d'un diamètre intérieur compris entre 800 et 25 μ m. Une quantité très importante de fibres creuses sont

rassemblées dans un module. Notre module est composé de 300 fibres en polypropylène de type Celgard X-10, commercialisées par la société Hoescht Celanese.¹⁵ Il comprend trois entrées (deux pour la phase aqueuse et une pour la phase organique) et trois sorties (figure 3). Le module de fibres creuses utilisé dans cette étude est présenté sur la figure 4. Les caractéristiques du module et des fibres sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 :	Caractéristique	es des fibres	creuses Celgard	l X-10. ^{7,15}
	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	,		

Membrane					
Matériau	polypropylène				
Diamètre interne	240 µm				
Diamètre externe	300 µm				
Epaisseur de la paroi des fibres	30 µm				
Porosité	30 %				
Taille des pores	0,05 μm				
Modu	le				
Nombre de fibre	300				
Longueur	34,9 cm				
Longueur effective des fibres	25,4 cm				
Surface d'échange effective	172 cm^2				
Surface spécifique	6 cm ⁻¹				



Figure 3 : Principe de l'extraction liquide-liquide à l'aide d'un module de fibres creuses



Figure 4 : photographie du module des fibres creuses utilisées dans ce travail.

II. 2) Extractants utilisés.

La mise au point de la pertraction a été réalisée dans un premier temps pour l'extraction des cations alcalins par le dicyclohexano-18-couronne-6 (DC18C6) (Figure 5). Cet extractant qui est un produit commercial, a fait l'objet de nombreuses études pour l'extraction des cations alcalins et alcalino-terreux.^{4,16} Dans le cas des cations alcalins, ce ligand présente une sélectivité dans l'ordre : $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$. Dans un second temps, cette technique a été appliquée à l'extraction du potassium, rubidium et césium par le calix[4]arène couronne-5 (6) (Figure 5). D'après les résultats présentés au chapitre IV, ce ligand est le plus efficace pour l'extraction des cations alcalins par rapport au deux calix[4]arènes couronnes diamides 5 et 7.



Figure 5 : Composés étudiés dans ce chapitre : le dicyclo-hexano-18-couronne-6 (DC18C6) et le calix[4] arènes couronne-5 diamide (6).

II. 3) Méthodes expérimentales.

Les expériences d'extraction avec le module de fibres creuses ont été réalisées en faisant circuler la phase aqueuse à l'intérieur de la fibre tandis que la phase organique s'écoule à l'extérieur de la fibre (Figure 3). Cette configuration de circulation des phases a été choisie pour utiliser un minimum de phase organique. Le volume interne des fibres (≈ 47 ml) est supérieur à celui de la calandre (25 ml)). Avant chaque essai, une imprégnation des fibres creuses est réalisée en faisant circuler de l'eau ultra pure à l'intérieur des fibres et du chloroforme pure à l'extérieur pendant une heure. Parallèlement, la pression et les débits sont contrôlés de façon à éviter la dispersion de l'une des deux phases. En général, une différence de pression de 0,2 à 0,5 bar permet de maintenir la stabilité de l'interface.

La concentration du ligand dans la phase organique et celle du métal dans la phase aqueuse sont égales (10^{-3} M) . Pour améliorer l'extraction de potassium, un excès de nitrate de lithium (0,2 M) est ajouté dans la phase aqueuse. Il a été montré que le lithium était très

faiblement extrait par le DC18C6.¹⁷ Les volumes de la phase aqueuse et de la phase organique sont respectivement de 200 mL et de 100 mL au cours de ces expérimentations. La température est maintenue constante à 25 °C. Les deux phases circulent en circuit fermé et sont totalement recyclées dans leurs réservoirs. Le dispositif de laboratoire est représenté schématiquement sur la figure 6 et sur la figure 4.



Figure 6 : *Représentation schématique de l'installation d'extraction liquide – liquide à membrane*

III) Etude des équilibres d'extraction des nitrates alcalins par les deux ligands DC18C6 et calixcouronne-5 (6)

Une étude préliminaire des équilibres d'extraction liquide-liquide « en statique » est réalisée de façon à pouvoir disposer de l'isotherme de distribution $([M^+]_{org} = f ([M^+]_{aq}))$ qui est la donnée essentielle de tout procédé de transfert . L'équilibre d'extraction des nitrates alcalins par un ligand L peut être décrit par l'équation d'équilibre suivante :

 $M^+_{aq} + NO_3^-_{aq} + L_{org}$ (MLNO₃)_{org}

la constante d'extraction de cette équilibre est :

<u>Chapitre V</u>

$$K_{ex} = \frac{[MLNO_3]_{org}}{[M^+]_{aq}[NO_3^-]_{aq}[L]_{org}}$$
(1)

le coefficient de partage (aussi appelé coefficient de distribution) est :

$$P = \frac{[M]_{org}}{[M^+]_{aq}}$$
(2)

sachant que $[M^+]_{\text{org}} = [MLNO_3]_{\text{org}}$ (3)

le coefficient de partage peut s'exprimer par la relation :

$$P = K_{ex} [NO_3]_{aq} [L]_{org}$$
(4)

La concentration du cation dans la phase organique en fonction de celle dans la phase aqueuse peut s'exprimer de la façon suivante :

$$[M^{+}]_{\text{org}} = \frac{[M^{+}]_{aq} K_{ex} [L_{o}]_{org} [NO_{\overline{3}}]_{aq}}{1 + [M^{+}]_{aq} K_{ex} [NO_{\overline{3}}]_{aq}}$$
(5)

avec

 $[L]_{org} = [L_{o}]_{org} - [M^{+}]_{org}$ (6)

L'analyse des cations métalliques dans la phase organique est effectuée après une désextraction. Des précautions ont été prises lors des expériences d'extraction et de désextraction pour minimiser les pertes. Le temps et la vitesse de l'agitation pour la désextraction ont été augmentés pour atteindre un bilan matière de 98 % (en une étape) pour les différents cations alcalins.

L'équation (2) permet de tracer l'isotherme de séparation pour des constantes d'extraction différentes. La constante d'équilibre est déterminée en superposant la courbe théorique et les points expérimentaux. La figure 7 présente l'isotherme d'équilibre du nitrate de potassium, rubidium et de césium par le DC18C6 (a) et par le calixcouronne-5 (b).

Dans le cas du DC18C6, l'isotherme montre que le ligand présente un pouvoir d'extraction similaire pour les trois cations alcalins avec une légère sélectivité en faveur du potassium dans l'ordre : $K^+ > Rb^+ \approx Cs^+$. La légère sélectivité en faveur de potassium est due à l'effet de complémentarité entre la taille de la cavité de l'éther couronne DC18C6 et le rayon ionique de potassium.^{18,19} L'isotherme d'extraction avec le calixcouronne-5 présente un ordre d'extraction en faveur du potassium et du rubidium dans l'ordre : $K^+ \approx Rb^+ > Cs^+$.

Les résultats d'extraction en statique des trois cations alcalins par les deux composés sont rassemblés dans le tableau 3. Les valeurs du coefficient de partage (P), du pourcentage d'extraction (E%) et du logarithme de la constante d'extraction (log (K_{ex})) obtenus sont faibles et s'expliquent par la faible lipophilie des anions nitrates (NO_3^-). Dans le cas du calix[4]arène couronne-5 (6), l'extraction des trois cations alcalins est sensiblement augmentée par rapport au DC18C6.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors de l'extraction des picrates alcalins^{16,17} montre que l'extraction des picrates alcalins est nettement meilleure que l'extraction des nitrates alcalins, cette différence est due à la forte lipophilie des anions picrates. Les nitrates ont été choisis comme contre ion par rapport aux picrates afin de travailler dans des conditions proches de l'industrie.

Tableau 3 : Coefficients de partage (P), pourcentages d'extraction (E%) et logarithmes des constantes d'équilibre d'extraction $(\log(K_{ex}))$ de nitrate de potassium, rubidium et césium par les deux ligands DC18C6 et calix[4]arène couronne-5 diamide dans chloroforme, à 25 °C.

		DC18C6		calix[4]arène couronne-5 diamide		
cation	Р	Е%	$Log(K_{ex})$	Р	Е%	Log (K _{ex})
\mathbf{K}^{+}	0,075	6,8 ± 0,12	2,60	0,096	8,93 ± 0,09	2,87
Rb ⁺	0,065	$6,2 \pm 0,08$	2,53	0,091	8,60 ± 0,12	2,81
Cs ⁺	0,062	5,7 ± 0,15	2,50	0,087	8,04 ± 0,14	2,77



Figure 7 : Variation de la concentration du nitrate de potassium (●), rubidium (▲) et césium
(■) dans la phase organique ([M]_{org}) en fonction de celle dans la phase aqueuse ([M]_{aq}) à l'équilibre d'extraction par le DC18C6 (a) et par le calixcouronne-5 diamide (b).

IV) Etude de la cinétique d'extraction des nitrates alcalins par le DC18C6 en contacteur membranaire.

Dans un premier temps, l'étude consiste essentiellement à optimiser le rendement d'extraction en fonction des conditions opératoires. Lors de l'extraction membranaire des cations alcalins par le DC18C6, la phase aqueuse contenant le nitrate alcalin (10⁻³ M) circule à l'intérieur des fibres et la phase chloroformique contenant le DC18C6 (10⁻³ M) circule dans la calandre. La figure 8 montre que la circulation des deux phases à contre courant améliore légèrement le rendement d'extraction du potassium par rapport à un système à co-courant. Dans la suite de ce travail, la circulation à contre courant sera maintenue dans toutes les expériences de pertraction.



Figure 8 : Influence du type d'écoulement sur la cinétique d'extraction de nitrate potassium (10⁻³M) en présence de 0,2M de LiNO₃ par le DC18C6 (10⁻³M) dans le chloroforme à 25 °C. avec [M⁺]_{aq} : concentration du cation alcalin dans la phase aqueuset [M⁺]ⁱ_{aq} : concentration initial du cation alcalin dans la phase aqueuse.

La figure 9 illustre l'évolution de la concentration de potassium dans la phase aqueuse en fonction du temps. Les vitesses de circulation de la phase aqueuse et de la phase organique varient respectivement de 2,5 cm.s⁻¹ à 12,3 cm.s⁻¹ et de 0,4 cm.s⁻¹ à 1,5 cm.s⁻¹. Quelque soit la phase, une augmentation de la vitesse de circulation augmente le rendement d'extraction. Cependant, cette augmentation est plus significative dans le cas d'une augmentation de la vitesse de circulation de la phase aqueuse. Le même résultat a été observé pour le rubidium et le césium.



Figure 9 : Influence du débit d'écoulement des deux phases sur la cinétique d'extraction de nitrate potassium (0,001 M) en présence de 0,2M de LiNO₃ par le DC18C6 (0,001 M) dans le chloroforme à 25 °C. v_{aq} et v_{org} sont respectivement les vitesses d'écoulement de la phase aqueuse et de la phase organique

Le tableau 4 rassemble les coefficients de diffusion des espèces étudiées. Les coefficients de diffusion du complexe en phase organique ont été calculés à partir de l'équation de Wilke et Chang (équation (15), Chapitre IV).

	\mathbf{K}^{+}	\mathbf{Rb}^+	Cs ⁺	référence
$D_{M,aq}$	1,96×10 ⁻⁹	2,07×10 ⁻⁹	2,06×10 ⁻⁹	20
D _{NO3, aq}	1,90×10 ⁻⁹	1,90×10 ⁻⁹	1,90×10 ⁻⁹	20
$D_{M \ NO3, \ aq}$	1,93×10 ⁻⁹	1,98×10 ⁻⁹	1,97×10 ⁻⁹	20
D _{M LNO3, org}	1,29×10 ⁻⁹	1,29×10 ⁻⁹	1,29×10 ⁻⁹	17

Tableau 4 : Coefficients de diffusion D $(m^2.s^{-1})$ des différentes espèces qui diffusent dans la phase aqueuse et la phase organique.

Ces coefficients sont faibles et confirme la forte résistance au transfert de l'ion métallique apportée par la phase couche organique. Ceci est confirmé par les nombreuses études qui montrent la forte résistance de la membrane liquide proprement dite dans le transfert de l'ion métallique .^{4,5} Cependant, l'observation d'un accroissement sensible de la vitesse de transfert avec la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse indique une contradiction apparente. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la configuration du module. En effet, les fibres où circulent la phase aqueuse possèdent un petit diamètre par rapport au diamètre du tube où circule la phase organique. Ceci induit que les pertes de charges sont plus importantes à l'intérieur des fibres que dans la calandre. L'augmentation du débit de la phase aqueux) vers l'extérieur des pores (côté organique) et par conséquent à une réduction d'épaisseur de la phase organique dans les pores (Figure 10).



Figure 10 : *Représentation schématique de l'influence du débit de la phase aqueuse sur l'interface (aqueuse / organique) au niveau des pores des fibres creuses lipophiles.*

La figure 11 présente la variation de la concentration du potassium, rubidium et césium dans la phase aqueuse en fonction de temps. Cette figure montre que le transfert de matière est légèrement meilleur lors de l'extraction de potassium. Ce résultat a été également observé lors de l'extraction en statique des trois cations alcalins.



Figure 11 : Cinétique d'extraction à membrane de nitrate de potassium, rubidium et de césium (10^{-3} M) en présence de 0,2M de LiNO₃ par le DC18C6 (10^{-3} M) dans le chloroforme à 25 °C.

V) Etude du transfert de matière des cations alcalins à travers la membrane en présence de DC18C6.

V. 1) Description du transfert de matière.

Rappelons que le processus de transfert d'un cation métallique M^+ d'une phase aqueuse vers une phase organique contenant un extractant (L) à travers une membrane lipophile comporte quatre étapes (Figure 12) :

- La diffusion du métal à travers la couche limite aqueuse,
- la complexation du métal par l'extractant à l'interface,

- La diffusion du complexe (métal-extractant) à l'intérieur des pores des fibres
- la diffusion du complexe à travers la couche limite de la phase organique



Figure 12 : Représentation schématique du transfert d'un soluté (M) d'une phase aqueuse vers une phase organique contenant un extractant (L) à travers une fibre creuse microporeuse.

De nombreuses études^{21,22,23,24} ont montré que lors du transfert des cations alcalins à travers une membrane liquide contenant les éthers couronnes et les calix[4]arènes la réaction de complexation à l'interface est rapide par rapport à la diffusion du métal dans les deux phases. Dans ce cas, le transfert est à diffusion limitante.

V. 2) Evaluation des coefficients de transfert.

L'analyse du transfert de matière est généralement basée sur plusieurs équations (équations de conservation, relations d'équilibre, les conditions aux limites) qui

expriment les phénomènes physiques mis en jeu. La combinaison de ces équations permet de proposer des modèles. L'ajustement de ces modèles s'effectue par comparaison avec l'expérience en affinant le coefficient de transfert de matière. Les études sont basées sur les expériences d'extraction des cations métalliques (K, Rb et Cs) en circuit fermé.

Trois modèles ont été utilisés pour évaluer le coefficient de transfert global et décrire les cinétiques d'extraction. Deux modèles ont été développés à partir des équations de bilan de matière (réservoirs et module). Dans le premier cas, le module est considéré à l'état stationnaire. La concentration du soluté varie peu avec le temps tout le long du module. Ce modèle a largement été utilisé avec les fibres creuses. ²⁵ Dans le second cas, un régime transitoire est considéré dans le module. La concentration varie avec el temps tout le long du module du module pour atteindre après un certain temps un état quasi stationnaire.⁷

La troisième approche s'appuie sur le modèle des résistances en séries. La résistance totale au transfert est décrite comme la somme de trois résistances individuelles, chacune décrivant une étape du transfert : à l'intérieur de la fibre, au travers de la membrane et à l'extérieur de la fibre. Chaque résistance locale est obtenue par des corrélations trouvées dans la littérature.

V. 2. 1) Evaluation de coefficient de transfert par le modèle des résistances en série.

La figure 13 décrit le transfert d'un soluté M à travers une fibre microporeuse hydrophobe de la phase aqueuse vers la phase organique contenant un extractant L. Le modèle des résistances en série est une application de la théorie du film stagnant. Le soluté rencontre trois résistances successives : la couche limite de la phase aqueuse, la membrane et la couche limite de la phase organique.²⁶ Pour une membrane hydrophobe avec la phase organique circulant dans la calandre, le coefficient de transfert global peut être exprimé en fonction des coefficients de transfert locaux par l'équation suivante (Annexe IV):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{d_{in}}{Pk_{m}d_{lm}} + \frac{d_{in}}{Pk_{org}d_{ext}}$$
(8)

où K représente le coefficient de transfert globale, k_{aq} le coefficient de transfert dans la couche limite côté aqueux, k_m le coefficient de transfert local dans les pores des fibre et k_{org} est le coefficient de transfert dans la couche limite côté organique. d_{in} et d_{ext} sont respectivement les diamètres interne et externe de la fibre et d_{lm} leur valeur moyenne logarithmique. P est le coefficient de partage du métal et est supposé constant dans le domaine de concentration étudié.



Figure 13 : Profil de concentration pour une extraction liquide / liquide à membrane d'un soluté M par un extractant L,

Le coefficient de transfert dans la couche limite côté aqueux (k_{aq}) dépend du régime d'écoulement qui est caractérisé par le nombre de Reynolds (Re), un paramètre sans dimension. A l'intérieur des fibres, ce critère est inférieur à 30 (régime laminaire). Dans ce cas, le coefficient de transfert k_{aq} peut être déterminé par la relation de Levêque : ^{6,27, 28}

$$\frac{2 r_{in} k_{aq}}{D_M} = 1,62 \cdot \left(\frac{4 r^2_{in} v_{aq}}{D_M L}\right)^{1/3}$$
(9)

où v_{aq} est la vitesse moyenne d'écoulement du fluide à l'intérieur des fibre, D_M le coefficient de diffusion de soluté M dans la couche limite côté aqueux et L la longueur effective des fibres creuses.

En se basant sur le modèle du film, le coefficient de transfert à l'intérieur des pores (k_m) peut être exprimé comme le rapport entre le coefficient de diffusion (D) dans la membrane et l'épaisseur effective de la membrane qui inclue à la fois la porosité et la tortuosité des pores. Ce paramètre ne dépend pas des conditions hydrodynamiques, il est seulement lié aux propriétés de la membrane et au coefficient de diffusion du soluté en phase organique présente dans les pores.^{14,29}

$$k_{m} = \frac{D_{ML} \varepsilon}{\tau r_{in} \ln\left(\frac{r_{ext}}{r_{in}}\right)}$$
(10)

où ε est la porosité de la membrane, τ la tortuosité de la membrane. r_{in} et r_{ext} sont respectivement les rayons interne et externe des fibres. D_{ML} représente le coefficient de diffusion de complexe (ML) à travers la phase organique dans les pores.

Dans la calandre, le transfert du complexe (ML) à travers la couche limite côté organique peut être exprimé de la manière suivante³⁰ :

$$\frac{2 r_{\rm h} k_{\rm org}}{D_{\rm ML}} = 0.09 (1 - \Phi) \left(\frac{2 r_{\rm h} v_{\rm org}}{v} \right)^{(0.8 - 0.16\Phi)} \left(\frac{v}{D_{\rm ML}} \right)^{1/3}$$
(11)

où v, v_{org} et Φ représentent respectivement la viscosité cinématique du milieu, la vitesse moyenne d'écoulement du fluide dans la calandre et la densité de la fibre, r_h est le rayon hydraulique de la calandre.³¹

Le tableau 5 rassemble une partie des résultats obtenus pour le transfert des trois cations alcalins à travers les fibres creuses en présence du DC18C6 (les autres résultats sont présentés en annexe IV). D'après l'équation (10), le coefficient de transfert du complexe dans les pores (k_m) est fonction du coefficient de diffusion. Ce dernier est relié au volume molaire du complexe par le biais de la relation de Wilke et Chang (équation (15), Chapitre IV).

Tableau 5 : Valeurs des coefficients de transfert globaux (K) et locaux (k_{aq} , k_m et k_{org}) des nitrates alcalins MNO₃ (M = K, Rb et Cs) par le DC18C6 dans le chloroforme.

	$v_{org} = 0,4 \text{ cm.s}^{-1} \text{ et } v_{aq} = 2,5 \text{ cm.s}^{-1}$				
cation	$k_{aq} (m.s^{-1})$	$k_m (m.s^{-1})$	$k_{org} (m.s^{-1})$	K (m.s ⁻¹)	
K^+	$1,85 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$6,964 \times 10^{-8}$	
Rb^+	$1,88 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-4}$	$4,98 \times 10^{-4}$	$5,732 \times 10^{-8}$	
Cs ⁺	$1,87 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,575 \times 10^{-8}$	

Le volume molaire du complexe DC18C6-M (M = K, Rb et Cs) est supposé proche de celui du ligand. De ce fait, les coefficients de transfert dans les pores (k_m) seront égaux pour les trois cations alcalins. Les coefficients de transfert du complexe dans les pores (k_m) sont faibles par rapport au deux autres. D'après ces résultats, la diffusion du complexe à l'intérieur des pores de la membrane serait le phénomène limitant du procédé. Ce qui est en accord avec l'interprétation présentée préalablement au sujet de l'augmentation du transfert de matière en fonction de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse.

V. 2. 2) Evaluation du coefficient de transfert à partir des bilans de matière à l'état stationnaire.

N. A. D'Elia²⁵ a développé un modèle à partir des bilans de matière a l'état stationnaire. Ce modèle qui fut préalablement utilisé pour l'extraction gaz-liquide dans les fibres creuses, permet d'évaluer le coefficient de transfert à partir des valeurs expérimentales. La concentration est considérée uniforme le long du module et le volume de réservoir est plus important que celui du module. Pour un écoulement à contre courant le réarrangement et

l'intégration des équations de bilan de matière (réalisé sur le module et sur les réservoirs) permettent d'aboutir à l'équation suivante (Annexe IV) :

0

$$\ln\left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right) = t \left(1 - \exp A\right) \left(\frac{E}{B + C \exp A}\right)$$
(12)

avec

$$\frac{\Delta C_0}{\Delta C} = \frac{C_{aq}^{\circ} - \frac{C_{org}^{\circ}}{P}}{\left(C_{aq} - \frac{C_{org}^{\circ}}{P}\right) - \frac{V_{aq}}{V_{org}}P\left(C_{aq}^{\circ} - C_{aq}\right)}$$
(13)

$$A = -K S (B - C)$$
 (14)

$$B = \frac{1}{Q_{aq}}$$
(15)

$$C = \frac{1}{P Q_{org}}$$
(16)

$$E = \frac{1}{V_{aq}} - \frac{1}{P V_{org}}$$
(17)

où V_{aq}, V_{org} Q_{aq} et Q_{org} représentent respectivement le volume du réservoir de la phase aqueuse et de la phase organique, le débit de la phase aqueuse et de la phase organique. C^0_{aq} et C_{aq} désignent respectivement la concentration du cation dans la phase aqueuse au temps t = 0 et au cours du temps. C⁰_{org} décrit la concentration du soluté dans la phase organique au temps t = 0. K, P et S représentent respectivement le coefficient de transfert, le coefficient partage du cation métallique et la surface d'échange.

Pour déterminer le coefficient de transfert, deux cas sont considérés :

- Dans le premier cas, le terme $\ln\left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right)$ de l'équation 12 est calculé en fonction du coefficient de transfert et du temps et sera noté $\ln \left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right)_{L_1}$.

- Dans le second cas, le terme $\frac{\Delta C_0}{\Delta C}$ de l'équation 13 est calculé en fonction des concentrations expérimentales afin de déterminer $\ln \left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right)_{exp}$.

La superposition de la courbe $\left(\ln\left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right)_{th} = f(t)\right)$ sur les points obtenus par les

concentrations expérimentales $\left(\ln\left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right)_{exp} = f(t)\right)$ permet d'estimer la valeur de coefficient

de transfert correspondant au transfert étudié.

La figure 14 présente la variation du terme $\ln\left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right)$ en fonction du temps pour l'extraction de nitrate de potassium par le DC18C6 pour différentes vitesses d'écoulement de la phase aqueuse en fixant celle de la phase organique. La vitesse d'écoulement de la phase

organique est fixée à 0,44 cm.s⁻¹



Figure 14 : Variation de $\ln\left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right)$ en fonction du temps pour l'extraction de nitrate de potassium (10⁻³ M) en présence de LiNO₃ (0,2 M) par le DC18C6 (10⁻³ M). ($v_{aq} = 2,5$; 6,2 ; 12,3 cm.s⁻¹ et $v_{org} = 0,4$ cm.s⁻¹)

Le tableau 6 présente les valeurs des coefficients de transfert déterminées pour les trois cations alcalins. Ces résultats montrent qu'une augmentation de la vitesse d'écoulement entraîne une augmentation de coefficient du transfert des cations alcalins. Le transfert des cations alcalins de la phase aqueuse vers la phase organique à travers les fibres creuses serait diffusionnelle. L'augmentation du coefficient de transfert est significative avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse. Comme il a été signalé aupréalablement, ce phénomène pourrait s'expliquer par la pression appliquée sur l'interface à l'intérieur des pores.

Tableau 6 : Valeurs des coefficients de transfert K (m.s⁻¹) calculés par l'intermédiaire des bilans de matière à l'état stationnaire des nitrates alcalins MNO_3 (M = K⁺, Rb⁺ et Cs⁺) par le DC18C6 dans le chloroforme à différentes vitesses.

	coefficient de transfert K (m.s ⁻¹)						
		$v_{\rm org} = 0.4 \ ({\rm cm.s^{-1}})$	v _{aq} = 2,5	5 (cm.s ⁻¹)			
	$v_{aq} = 2,5$	$v_{aq} = 6,2 \text{ (cm.s]}$	$v_{org} = 1,1$	$v_{org} = 1,5$			
cation	(cm.s ⁻¹)	1)	(cm.s ⁻¹)	(cm.s ⁻¹)	(cm.s ⁻¹)		
K ⁺	1,25 × 10 ⁻⁹	2,16 × 10 ⁻⁹	4,51 × 10 ⁻⁹	2,08 × 10 ⁻⁹	2,36 × 10 ⁻⁹		
Rb^+	-	-	2,5 × 10 ⁻⁹	-	-		
Cs ⁺	0,85 × 10 ⁻⁹	1,28 × 10 ⁻⁹	2,42 × 10 ⁻⁹	0,93 × 10 ⁻⁹	1,1 × 10 ⁻⁹		

V. 2. 3) Evaluation du coefficient de transfert à partir des bilans de matière à l'état non stationnaire.

La loi de conservation de matière est appliquée en considérant les débits de la phase organique (Q_{org}) et de la phase aqueuse (Q_{aq}) constants pendant le processus d'extraction. La figure 15 présente un module de fibres creuses ainsi que le sens de circulation des deux phases.



Figure 15 : Présentation schématique des flux d'écoulement d'entrée et de sortie lors d'une extraction en module de fibres creuses.

Le bilan de matière effectué sur un cation métallique se déplaçant entre les positions z et z + dz à l'intérieur des fibres s'écrit :

$$Q_{aq} \frac{\partial C_{aq}}{\partial z} + \frac{4V_m}{d_{in}L} K \left(C_{aq} - \frac{C_{org}}{P}\right) + \frac{V_m}{L} \frac{\partial C_{aq}}{\partial t} = 0$$
(18)

Le bilan de matière effectué sur un cation métallique se déplaçant à l'extérieur des fibres s'écrit :

$$Q_{\text{org}} \frac{\partial C_{\text{org}}}{\partial z} + \frac{4V_m}{d_{\text{in}}L} K \left(C_{\text{aq}} - \frac{C_{\text{org}}}{P}\right) - \frac{V_c}{L} \frac{\partial C_{\text{org}}}{\partial t} = 0$$
(19)

où C_{aq} et C_{org} représentent respectivement la concentration en métal dans la phase aqueuse et dans la phase organique, Q_{aq} et Q_{org} sont respectivement le débit de la phase aqueuse et de la phase organique. V_m est le volume des fibres creuses et V_c , le volume de la phase organique

dans le module (volume de la calandre moins le volume occupé par les fibres). L et d_{in} sont respectivement la longueur des fibres creuses et le diamètre interne des fibres. K représente le coefficient de transfert de matière global de la phase aqueuse vers la phase organique. En se référant à la figure 15, les phases aqueuses et organiques rentrent respectivement dans le module en z = 0 et en z = L. Par conséquent, les équations différentielles aux dérivées partielles (18) et (19) sont soumises aux conditions initiales et limites suivantes :

conditions initiales :

pour t = 0 et 0 < z < L $C_{aq} = C_{aq}^{i}$ et $C_{org} = C_{org}^{i}$ (21) conditions limites :

pour
$$t > 0$$
 et $z = 0$
 $z = L$
 $C_{aq} = C_{aq 0}$
 $C_{org} = C_{org L}$
(22)

 C_{aq}^{i} et C_{org}^{i} sont respectivement les concentrations initiales du cation dans la phase aqueuse et la phase organique. Les concentrations du soluté dans la phase aqueuse et la phase organique alimentant le module au cours de temps, sont respectivement $C_{aq 0}$ et $C_{org L}$.

Les bilans de matière dans les réservoirs de la phase aqueuse et de la phase organique sont respectivement donnés par les équations suivantes :

$$Q_{aq}C_{aq L} = Q_{aq}C_{aq 0} + V_{aq}\frac{d C_{aq 0}}{dt}$$
 (23)

$$Q_{\text{org}}C_{\text{org 0}} = Q_{\text{org }L} + V_{\text{org }}\frac{d C_{\text{org }L}}{dt}$$
(24)

L'intégration et le réarrangement des bilans de matière réalisés sur le module de fibres creuses et sur les deux réservoirs à l'état non stationnaire (détaillés en annexe IV), permettent d'aboutir à un système d'équations différentielles. Ce système décrit le transfert d'un cation métallique à travers les fibres de la phase aqueux vers la phase organique.
La résolution de ce système d'équations est réalisée à l'aide d'un programme en Fortran utilisant le package Pdecol. Ce programme a été mis en place par le Professeur J. M. Loureiro de l'Université de Porto. La modélisation est effectuée sur les courbes décrivant les cinétiques d'extraction du cation métallique en fibres creuses. A titre d'exemple, la figure 16 représente l'évolution de la concentration expérimentale et théorique du potassium dans la phase aqueuse au cours du temps pour différentes vitesses d'écoulement de la phase aqueuse. La superposition des valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle permet d'évaluer le coefficient de transfert du potassium à travers le contacteur membranaire en présence de DC18C6.



Figure 16 : Superposition des valeurs expérimentales (exp) de la cinétique d'extraction du nitrate de potassium par le DC18C6 en fibres creuses sur les valeurs calculées à partir des bilans de matière à l'état non stationnaire avec $v_{org} = 0.4 \text{ cm.s}^{-1}$.

Le tableau 7 rassemble les valeurs des coefficients de transfert lors de l'extraction à membrane des trois cations alcalins (K^+ , Rb^+ et Cs^+) par le DC18C6. Ces résultats révèlent la même observation mentionnée précédemment. L'augmentation des coefficients de transfert avec la vitesse d'écoulement permet de considérer que le transfert des cations alcalins à travers les fibres creuses est un régime diffusionnel.

Tableau 7 : Valeurs des coefficients de transfert à partir des bilans de matière à l'état non stationnaire K (m.s⁻¹) des nitrates alcalins MNO_3 (M = K⁺, Rb⁺ et Cs⁺) par le DC18C6 dans le chloroforme à différentes vitesse.

	coefficient de transfert K (m.s ⁻¹)				
	$v_{org} = 0.4 (cm.s^{-1})$			$v_{aq} = 2,5 \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	
	v _{aq} = 2,5	v _{aq} = 6,2	$v_{aq} = 12,3$	$v_{org} = 1,1$	$v_{org} = 1,5$
	(cm.s ⁻¹)	$(cm.s^{-1})$	$(cm.s^{-1})$	$(cm.s^{-1})$	$(cm.s^{-1})$
K^+	$3,00 \times 10^{-9}$	7,50 × 10 ⁻⁹	$5,7 \times 10^{-8}$	3,2 × 10 ⁻⁹	5,2 × 10 ⁻⁹
Rb^+	-	-	3,85 × 10 ⁻⁸	-	-
Cs^+	0,94 × 10 ⁻⁹	1,5 × 10 ⁻⁹	$4,4 \times 10^{-8}$	0,95 × 10 ⁻⁹	1,7 × 10 ⁻⁹

La figure 17 récapitule l'évolution des coefficients de transfert du potassium obtenus par les trois méthodes en fonction de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse. Les deux méthodes qui partent de l'hypothèse de l'état stationnaire fournissent des résultats très différents. Le régime d'écoulement ne semble avoir aucune influence sur le transfert. Dans le cas du modèle à l'état non stationnaire, le coefficient de transfert varie en fonction de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse.



Figure 17 : Evolution de coefficient de transfert (K) de nitrate potassium avec la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse (v_{aq}) avec $v_{org} = 0.4$ cm.s⁻¹.

Une similitude est constatée entre les valeurs calculées par la méthode supposant l'état non stationnaire et la méthode des résistances à fort débit ($v_{aq} > 12,3 \text{ cm.s}^{-1}$). Ces résultats coïncident avec ceux de la littérature.²⁸ En effet, le modèle des résistances en série serait valable pour des débits importants.

Par ailleurs, la méthode qui part de l'hypothèse de l'état stationnaire ne semble pas adapté à notre système pour des faibles vitesses d'écoulement. A faible débit, la variation de la concentration dans les réservoirs est presque nulle, mettant en évidence un état quasi stationnaire. En revanche à faible débit cette variation est plus importante (Figure 9). Dans ce cas le système est dans un état non stationnaire.

Avec la méthode des résistances en série, la résistance de la membrane est l'étape limitante quelque soit le débit ($\frac{1}{k_m}$ \rangle $\frac{1}{k_{org}}$ \rangle $\frac{1}{k_{aq}}$). En revanche, le modèle de l'état non stationnaire montre qu'il existe une variation du coefficient de transfert lorsqu'on augmente la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse. Ceci montre qu'à faible vitesse la membrane n'est pas la seule étape limitante. Il existe une couche de diffusion côté aqueux qui n'est pas négligeable.

VI) Application du module de fibres creuses à l'extraction des cations alcalins par le calix[4]arène couronne-5 diamide.

Le système d'extraction à membrane des cations alcalins a été appliqué au calix[4]arène couronne-5 diamide. L'étude de la pertraction des cations alcalins (K, Rb et Cs) par ce ligand permet de mettre en évidence l'influence de l'extractant sur le transfert des cations alcalins. La figure 18 présente la cinétique d'extraction de nitrate de potassium, de rubidium et de césium par le calix[4]arène couronne-5 diamide. Le transfert de matière est meilleur pour le potassium dans l'ordre $K^+ > Rb^+ > Cs^+$.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus avec le DC18C6 montre que le calix[4]arène couronne-5 diamide améliore le rendement d'extraction des trois cations alcalins (Figure 19).



Figure 18 : Cinétique d'extraction en fibre creuse de nitrate de potassium, rubidium et de césium (0,001 M) en présence de 0,2M de LiNO₃ par le calix[4] arène couronne-5 diamide (0,001 M) dans le chloroforme à 25 °C.



Figure 19 : Cinétique d'extraction en fibre creuse de nitrate de potassium $(10^{-3} M)$ en présence de 0,2M de LiNO₃ par le calix[4] arène couronne-5 diamide et le DC18C6 $(10^{-3} M)$ dans le chloroforme à 25 °C.

Les coefficients de transfert des trois cations de la phase aqueuse vers la phase organique contenant le calix[4]arène couronne-5 diamide sont calculés par deux méthodes mentionnées précédemment (les résistances en série et bilans de matière à l'état non stationnaire). Le tableau 8 rassemble les valeurs des coefficients de transfert obtenus pour $v_{aq} = 12,3$ cm/s et $v_{org} = 0,4$ cm/s. Les coefficients de transfert calculés pour les trois cations alcalins en présence du calixcouronne-5 sont inférieurs à ceux obtenus lors de l'utilisation de DC18C6 comme extractant. Ce résultat montre que le transfert d'un cation alcalin à travers le contacteur membranaire est un régime diffusionnel. D'après la formule moléculaire du calix[4]couronne-5 le volume molaire du complexe calix[4]couronne-5-métal doit être plus élevé que celui du complexe DC18C6-métal . La diffusivité du complexe calixcouronne-5-métal dans la phase organique à l'intérieur des pores et dans la calandre est inférieur à celle du DC18C6-métal, et par conséquent, les coefficients de transfert des cations alcalins avec le calixcouronne-5 sont inférieurs à ceux obtenus avec le DC18C6.

Tableau 8: Valeurs des coefficients de transfert (K) des nitrates alcalins MNO_3 (M = K, Rb et Cs) par le calix[4]arène couronne-5 dans le chloroforme. avec $v_{org} = 0.4$ cm.s⁻¹ et $v_{aq} = 12.3$ cm.s⁻¹).

	Coefficient de transfert (K) (m.s ⁻¹)			
Méthode	K^+	Rb^+	Cs^+	
résistances en série	5,85 × 10 ⁻⁸	5,08 × 10 ⁻⁸	$4,84 \times 10^{-8}$	
les bilans matière à l'état non stationnaire	$2,50 \times 10^{-8}$	$2,10 \times 10^{-8}$	1,35 × 10 ⁻⁸	

VII) Conclusion.

Dans cette partie, l'extraction liquide-liquide à membrane a été appliquée à la récupération des nitrate de potassium, rubidium et de césium en utilisant des extractants macrocycliques.

<u>Chapitre V</u> <u>Application d'un contacteur membranaire à l'extraction liquide-liquide</u>

Une étude de l'équilibre d'extraction liquide-liquide « en statique » a été réalisée. Elle a permis de disposer de l'isotherme de distribution pour chaque métal qui est la donnée essentielle de tout procédé de transfert. Les résultats obtenus ont montré que le calix[4]arène couronne-5 diamide (6) augmente l'extraction des trois cations alcalins par rapport au DC18C6.

La mise en place du système d'extraction à membrane a été réalisée pour l'extraction des cations alcalins par le DC18C6. Ce système a été appliqué par la suite au calix[4]arène couronne-5 diamide.

Les performances sont exprimées par l'intermédiaire des coefficients de transfert. D'après les résultats obtenus, le coefficient de transfert augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse qui met en évidence le régime diffusionnel du système. L'augmentation de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse réduit l'épaisseur de la phase organique dans les pores de la membrane sous l'effet de la pression, d'où la réduction de la résistance membranaire. Les coefficients de transfert des cations alcalins obtenus avec les deux méthodes (résistance en série et les bilans de matière à l'état non stationnaire) pour le calix[4]arène couronne-5 diamide sont inférieurs à ceux obtenus avec le DC18C6. Dans le cas de potassium, les coefficients de transfert obtenus pour le ligand (6) et le DC18C6 varient respectivement de $5,85 \times 10^{-8}$ à $6,97 \times 10^{-8}$ (m.s⁻¹) et de $2,5 \times 10^{-8}$ et $5,7 \times 10^{-8}$ (m.s⁻¹) dans les mêmes conditions et en fonction de la méthode. Ceci met en évidence l'importance du volume molaire du complexe diffusant dans ce système.

Bibliographie.

- ¹ C. Sirlin, M. Burgard and M.J.F. Leroy, J. Mem. Sci., **1990**, 54, 299.
- ² M. Tromp, M. Burgard, M.J.F. Leroy et M. Provost, J. Mem. Sci., **1988**, 38, 295.
- ³ M. Tromp, M. Burgard and A. El Bachiri, Analusis, **1991**, 19, 97.
- ⁴ A. El Bachiri, A. Hagège et M. Burgard, J. Mem. Sci., **1996**, 121, 159.
- ⁵ M.R. Yaftian, M. Burgard, C.B. Dieleman et D. Mattb, J. Mem. Sci., 1998, 144, 57.

⁶ W. B. Reed, M. J. Semmens, et E. L. Cussler, "Membrane contactors" dans "Membrane Separations Technology. Principles and Applicaions", R. D. Noble et S. A. Stern, Edition, Elsevier, Amsterdam, **1995**, p. 467-498.

⁷ R.Viegas, M. Rodriguez, S. Luque, J. Alvarez, I. Coelhoso, J. Crespo, J. Membr. Sci., **1998**, 145, 129.

- ⁸ A. Alonso, C. Pantelides, J. Membr. Sci., **1996**, 110, 151.
- ⁹ A. Gabelman, S. T. Hwang, J. Membr. Sci., **1999**, 159, 61.
- ¹⁰ Z.-F. Yang, A. K. Guha et K. K. Sirkar, Eng. Chem. Res., **1996**, 35, 1383.
- ¹¹ C. H. Yun, R. Prasad, A. K. Guha et K. K. Sirkar, Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 1186.
- ¹² A. Alonso, A. Urtiga, A. Irabien and M. Ortiz, Chem. Engin. Sci., **1994**, 49, 6, 901.
- ¹³ D. J. Kathios, G. D. Jarvinen, S. L. Yarbro, B. F. Smith, J. Membr. Sci., **1994**, 94, 251.
- ¹⁴ A. Geist, M. Weigl et K. Compper, Sep. Sci. Tech., **2002**, 37, (15), 3406.
- ¹⁵ S.W. Peretti, C. J. Tompkins, J. L. Goodall et A. S. Michaels, , J. Mem. Sci., **2001**, 195, 193.
- ¹⁶ A. M. Y. Jaber, Bull. Chem. Soc. Jpn., **1980**, 53, 703.
- ¹⁷ T. Delloye, M. Burgard et M. J. F. Leroy, New, J. Chem., **1989**, 13, 139.
- ¹⁸ H. K. Frensdorff, J. Am. Chem. Soc., **1971**, 93, 600.
- ¹⁹ W. J. McDowell, G. N. Case et D. W. Aldrup, Sep. Sci. Tech., **1983**. 18. 1483.

- ²¹ L. Jurdy, M. Burgard, H. S. Park et R. Hemburger, Nou. J. Chim., **1983**, 7, 575.
- ²² J. B. Behr, M. Kirch et J. M. Lehn, J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 241.

²⁰ E. L. Cussler, Diffusion mass transfer in fluid systems, edition 2, Cambridge University Press **1997**, Chap. 6, p. 142.

²³ R. M. Izatt, R. L. Bruening, M. L. Bruening, G. C. Lindtt et J. J. Christensen, Anal. Chem., **1989**, 61, 1140.

²⁴ M. R. Yaftian, M. Burgard, D. Matt, C. Wiesser et C. Dieleman, J. Incl. Phenom. And Molec. Recognition in Chem., **1997**, 27, 127.

²⁵ N. A. Delia, "Liquide-liquide extraction in hollow fiber modules" Thèse à l'Université de Minnesota, **1985**.

²⁶ R. Prasard, K. K. Sirkar, "Membrane-based solvent extraction", dans "Membrane Handbook", K. K. Sirkar (Eds.), Chapman et Hall, New York, **1992**, 727.

²⁷ S. R. Wickramasinghe, M. J. Semmens et E. L. Cussler, J. Mem. Sci., **1992**, 69, 235.

²⁸ F. X. Pierre, I. Souchon, M. Marin, J. Mem. Sci., **2001**, 187, 239.

²⁹ R. S. Juang, H. L. Huang, J. Mem. Sci., **2003**, 213, 125.

³⁰ R. Gawronski, B. Wrzesinska, J. Mem. Sci., **2000**, 168, 213.

³¹ F. Lipniski, R. W. Field, J. Mem. Sci., **2001**, 193, 195.

Conclusion générale

Le procédé d'extraction liquide-liquide a évolué avec l'utilisation de nouveaux extractants et de nouvelles techniques permettant de combiner efficacité et sélectivité. Ce travail s'insère dans ce contexte. En effet, la première partie de ce travail concerne la synthèse des p-tert-butylcalix[4]arènes couronnes diamide (5-7). Ces molécules constituent une nouvelle série de récepteur. Dans un second temps, leurs propriétés complexantes, extractantes et ionophoriques vis-à-vis des cations alcalins ont été étudiées. Enfin, une étude préliminaire a été réalisée sur l'extraction liquide-liquide à membrane des nitrates alcalins en utilisant le dicyclohexano 18 couronne 6 (DC18 C6) et le calix[4]arène couronne 5 diamide (6) en milieu chloroformique.

La synthèse des p-tert-butylecalix[4]arènes couronnes diamide (5-7) est réalisée en deux étapes. La première étape est une fonctionnalisation d'un p-tertbutylcalix[4]arène par une chaîne polyétherée en position 1 et 3. La deuxième étape est une dialkylation des deux groupements hydroxyles restant par deux fonctions amides.

L'étude de la complexation a montré que les trois ligands forment des complexes 1 : 1 avec le sodium, potassium, rubidium et césium, alors qu'avec le lithium, ils forment des complexes 2 : 1. Cette stœchiométrie a été confirmée par des études de RMN de proton. Ces études ont également mis en évidence que les ligands encapsulent les cations dans la cavité formée par la chaîne polyétherée et les deux fonctions amides.

D'après les résultats obtenus au cours des extractions liquide - liquide, la présence des deux fonctions amides dans les calix[4]arènes couronnes (5-7) en conformation cône améliore significativement l'extractibilité de ces ligands vis-à-vis des cations alcalins. Dans le cas du ligand **5** les fonctions amides exaltent la sélectivité en faveur de sodium. Les séquences d'extraction obtenues pour les trois ligands sont dans l'ordre :

calix[4]arène couronne-4 diamide (5) : $Na^+ >> Rb^+ \approx Cs^+ \approx Li^+ > K^+$ calix[4]arène couronne-5 diamide (6) : $K^+ > Na^+ \approx Rb^+ \approx Li^+ \approx Cs^+$ calix[4]arène couronne-6 diamide (7) : $K^+ > Rb^+ \approx Na^+ > Cs^+ > Li^+$

La présence des groupements « tert-butyle » augmente la lipophilie de ces ligands. Ceci a permis de les utiliser comme extractants transporteurs dans des procédés de séparation des cations métalliques par la technique de la membrane liquide. La sélectivité de transport

Conclusion générale

des cations alcalins à travers une membrane liquide épaisse (ligands dans le chloroforme) est similaire à celle observée lors de l'extraction liquide-liquide. Les coefficients de transfert obtenus pour les trois ligands sont proches. Ces coefficients augmentent avec l'augmentation de la vitesse de l'agitation des deux phases. Le transfert à travers la membrane liquide épaisse est donc un régime diffusionnel.

Le dernier objectif de ce travail a été d'associer l'extraction liquide-liquide à membrane et les macrocycles étudiés. La fiabilité d'un tel système a été étudiée avec l'extraction de nitrates alcalins par le DC18C6 en utilisant un module de fibres creuses. Les fibres creuses permettent d'augmenter la surface d'échange et de travailler sans dispersion des deux phases. De plus, les modules de fibres creuses peuvent être connectés en série pour une éventuelle application dans le procédé d'extraction qui en général est constitué de la succession d'une étape d'extraction, de scrubbing et de stripping.

Au préalable, les isothermes d'extractions ont été tracées et ont mises en évidence que le calix[4]arène couronne-5 diamide possède un meilleur rendement d'extraction des cations alcalins par rapport au DC18C6. Le transfert de matière d'un cation métallique à travers la membrane augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse. L'augmentation de la vitesse d'écoulement à l'intérieur des fibres conduit à une augmentation de la pression appliquée sur l'interface, provoquant une réduction de la phase organique dans les pores. L'étape limitante serait la diffusion du complexe à l'intérieur des pores. Les rendements d'extractions suivent ceux obtenus en statique. En effet, le calix donne de meilleurs résultats d'extraction. Les coefficients de transfert sont plus faibles dans le cas du calix[4]arène couronne-5 diamide que dans le cas du DC18C6 ce qui met en évidence l'importance du volume molaire du complexe diffusant dans ce système.



5: 25,27-Bis(N,N-diethylaminocarbonylmethoxy)-p-tert-buthylcalix[4]arene couronne-4.
6: 25,27-Bis(N,N-diethylaminocarbonylmethoxy)-p-tert-buthylcalix[4]arene couronne-5.
7: 25,27-Bis(N,N-diethylaminocarbonylmethoxy)-p-tert-buthylcalix[4]arene couronne-6.



8: n = 2, $R = CH(CH_3)_2$ et $R_1 = H$ 9: n = 3, $R = CH(CH_3)_2$ et $R_1 = H$

8: 25,27-Bis(N,N-diethylaminocarbonylmethoxy)-p-tert-buthylcalix[4]arene couronne-5.
9: 25,27-Bis(N,N-diethylaminocarbonylmethoxy)-p-tert-buthylcalix[4]arene couronne-6.



10: 25,26,27,28-tetrakis(N,N-diethylaminocarbonylmethoxy)-p-tert-buthylcalix[4]arene.
11: 25,27-Bis(N,N-diethylaminocarbonylmethoxy)-26,28-Bis(diphenylphosphinolmethoxy)
p-tert-buthylcalix[4]arene.

<u>Annexe II</u>

1) Préparation des picrates alcalins.

Les picrates alcalins ont été obtenus à partir de solutions aqueuses chaude d'acide picrique (Fluka) auxquelles sont ajoutées les solutions d'hydroxyde métallique (LiOH, KOH, NaOH, RbOH, CsOH). Les cristaux précipités sont recristallisés dans l'eau. Ils doivent être protégés de l'humidité et de la lumière.

2) Complexation des cations alcalins dans le tétrahydrofuranne.

Dans une série de fioles jaugées de 10 mL contenant 1 mL de la solution de picrate alcalin dans le tétrahydrofurane (10^{-3} M) , des quantités variables d'une solution à 10^{-3} M de ligand (5, 6 et 7) sont ajoutées dans le même solvant. Les fioles sont remplies par le tétrahydrofurane. L'absorbance de ces solutions a été mesurée entre 300-500 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Perkin-Elmer 550S).

3) Complexation des picrates alcalins dans le chloroforme deutérié

Dans un tube RMN, 0,016 g des ligands en solution sont introduits dans 0,5 ml de CDCl₃. Un excès de picrate alcalin est ajouté. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante et est analysé par RMN de proton.

4) Préparation des thiocyanates de rubidium et de césium

Les thiocyanates de rubidium et de césium sont préparés par neutralisation de l'hydroxyde de rubidium et du carbonate de césium avec une solution de thiocyanate d'ammonium puis recristallisation dans l'eau.

5) Extraction des picrates alcalins et alcalino-terreux

Dans un tube fermé, 10 mL d'une solution aqueuse de picrate alcalin $(2,5\times10^{-4} \text{ M})$ sont mis en contact avec 10 mL de la phase organique $(2,5\times10^{-4} \text{ M})$ de ligand dans le dichloro-1,2-éthane). Le tube est plongé dans un bain thermostaté à 25 °C, puis agité pendant 20 minutes. Les phases sont séparées et la concentration de picrate restant dans la phase aqueuse

est dosée par la spectrophotométrie UV-Vis (355 nm, 14400 L mol⁻¹ cm⁻¹). Le pourcentage d'extraction est calculé à partir des concentrations de départ et finale du picrate dans la phase aqueuse. Les essais à blanc effectués en absence de calixcouronne ont révélé que seule la présence du calixcouronne donnait lieu à une extraction. Le pourcentage de cation extrait en phase organique a l'expression suivante :

$$E\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

A étant l'absorbance de la phase aqueuse après extraction et A_0 l'absorbance de la phase aqueuse en contact avec le diluant organique pur.

6) Extraction des terres rares

Les expériences d'extraction sont réalisées avec des volumes égaux (10 mL) de la phase organique et de la phase aqueuse introduits dans des tubes fermés. Ces derniers sont plongés dans un bain thermostaté à 25 °C. Les phases sont agitées durant 30 minutes (temps suffisant pour atteindre à l'équilibre). La séparation totale des phases est obtenue par centrifugation avant la désextraction par une solution d'acide nitrique (0,025 M). Les terres rares présentes dans la solution aqueuse de désextraction sont dosées à l'aide d'un spectromètre Varian-Liberty 220 ICP/AES.

7) Transport des thiocyanates alcalins

Les expériences de transport sont effectuées dans un tube en U en verre (Figure 1). Ce système est adapté aux membranes où le diluant est plus dense que l'eau (ici le chloroforme). Ce tube est plongé dans un bain thermostaté à 25 °C. Le tube est rempli par 160 mL d'une solution de ligand $(7 \times 10^{-4} \text{ M})$ dans le chloroforme. 80 mL d'une solution aqueuse de thiocyanate alcalin (0,1 M) est introduite dans le compartiment de gauche (phase d'alimentation) et 80 mL d'eau distillée dans le compartiment de droite (phase réceptrice). Les agitateurs sont placés de manière à ce que les interfaces soient au milieu du segment du verre qui relie les deux pales. Ces agitateurs sont soumis à une rotation modérée (100 tours min⁻¹) à l'aide de moteurs synchrones (Heidolph RZR 2000). L'apparition de cations dans la phase réceptrice est suivie en dosant l'ion thiocyanate accompagnant simultanément le cation. La phase réceptrice est régulièrement prélevée (2 mL) et les échantillons sont dilués par une

solution de $Fe(NO_3)_3$ (0,02 M) dans l'acide nitrique (0,2 M) pour le dosage spectrophotométrique UV-Vis (480 nm, 4400 L mol⁻¹ cm⁻¹).



Figure 1. Montage expérimental pour l'étude transport des thiocyanates alcalins.

Pour maintenir la position des interfaces lors des prélèvements de la phase réceptrice, 2 mL de la phase d'alimentation sont également prélevés. La variation de volume de la phase réceptrice est prise en compte dans les calculs. La concentration de thiocyanate alcalin dans la membrane est déterminée en prélevant 2 mL de la phase organique, suivi par une désextraction avec 5 mL d'eau distillée. Les thiocyanates alcalins sont dosés selon la méthode mentionnée précédemment. De plus, pour déterminer la concentration d'extraction à l'état équilibre (C₁), 10 mL de la solution de thiocyanate alcalin (0,1 M) et le même volume de la solution de ligand dans le chloroforme sont placés dans un tube fermé. Celui-ci est plongé dans un bain thermostaté à 25 °C, puis agité pendant 20 minutes. Les deux phases sont séparées et 5 mL de la phase organique est désextraite par l'eau distillée. La quantité de métal extrait est dosée comme précédemment.

Modélisation du transport des cations alcalins à travers une membrane liquide épaisse

Le flux de transfert d'un soluté sur une distance δ avec un gradient de concentration de ΔC peut être défini selon la première loi de Fick :

$$J = \mathbf{k}(\Delta \mathbf{C}) \qquad (\mathbf{k} = \mathbf{D}/\delta) \tag{1}$$

 $(J : flux; k : coefficient de transfert; D : coefficient de diffusion; \delta : épaisseur des couches non-agitées dans le système de transport).$

L'application de la loi générale de conservation de la matière pour l'espèce diffusée :

vitesse d'entrée - vitesse de sortie = vitesse d'accumulation

conduit dans le cas de la membrane liquide à l'équation suivante :

$$S_1 J_1 - S_2 J_2 = V_m \frac{dC_m}{dt}$$
 (2)

avec,

$$S_2 J_2 = V_{II} \frac{dC_{II}}{dt}$$
(3)

où S_1 et S_2 sont les surfaces des interfaces 1 et 2. J_1 et J_2 représentent respectivement les flux des espèces diffusées à travers les couches non-agitées de la membrane aux première et deuxième interfaces. C_m est la concentration du soluté dans la phase organique. V_m est le volume de la membrane. En introduisant le coefficient de transfert k_{org} et les gradients de concentrations pour l'expression du flux, l'équation (2) peut être réécrite de la manière suivante :

$$S_{1}.k_{org1}.(C_{1i} - C_m) - S_{2}.k_{org2}.(C_m - C_{2i}) = V_m \frac{dC_m}{dt}$$
 (4)

dans laquelle C_{1i} et C_{2i} sont les concentrations interfaciales et C_m la concentration dans la membrane (Figure 1).

Pour le système expérimental utilisé (tube en U, voir annexe II), les surfaces des interfaces sont équivalentes ($S_1 = S_2 = S$) et pour des raisons de symétrie, on peut considérer que $k_{org1} = k_{org2} = k_{org}$.

Notons que le modèle développé ci-dessous est valable dans des conditions expérimentales où la concentration initiale du soluté dans la phase aqueuse d'alimentation est considérée comme constante ($C_I(t) = \text{constante}$). Pour les premiers temps, C_{1i} peut être considéré comme la concentration du complexe à l'état d'équilibre (C_1). Cette concentration peut être déterminée à partir d'une expérience d'extraction réalisée dans les mêmes conditions que le transport.



Figure 1 : Représentation schématique du profil de concentration dans le processus de transport.

En supposant la concentration zéro pour le complexe à la deuxième interface $(C_{2i} = 0)$, l'équation (4) peut être simplifiée :

$$S.k_{org}(C_1 - 2C_m) = V_m \frac{dC_m}{dt}$$
(5)

L'intégration de cette équation conduit à l'expression de la concentration du complexe dans la phase organique :

$$\int_{0}^{C_{m}} \frac{dC_{m}}{C_{1} - 2C_{m}} = \int_{0}^{t} \frac{Sk_{org}}{V_{m}} dt$$
(6)

$$C_{m(t)} = \frac{C_1}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2k_{\text{org.}}S.t}{V_m}\right) \right]$$
(7)

A partir des équations (3) et (4), on peut définir :

$$k_{\rm org}.C_{\rm m} = \frac{V_{\rm II}}{S}.\frac{dC_{\rm II}}{dt}$$
(8)

où V_{II} est le volume de la phase réceptrice. En combinant les équations (5) et (6), on obtient une expression pour la concentration du soluté dans la phase réceptrice :

$$C_{II(t)} = \frac{k_{org}.S}{2V_{II}}.C_{1}.t - \frac{C_{1}.V_{m}}{4V_{II}} + \frac{C_{1}.V_{m}}{4V_{II}}exp\left(-\frac{2S.k_{org}.t}{V_{m}}\right)$$
(9)

La partie linéaire de l'équation (8) donne la variation de la concentration de l'espèce diffusée en fonction du temps à l'état stationnaire :

$$C_{\text{IIstationnaire}} = \frac{k_{\text{org.}}S}{2V_{\text{II}}} \cdot C_1 \cdot t - \frac{C_1 \cdot V_{\text{m}}}{4V_{\text{II}}}$$
(10)

la pente de l'équation ci-dessus est proportionnelle à la vitesse de transfert :

$$v_{\rm S} = \frac{k_{\rm org}.C_{\rm l}.S}{2} \tag{11}$$

Ce modèle est valable aussi longtemps que la concentration en complexe à la première interface reste constante (C_1) et que la concentration de ce complexe à la deuxième interface reste identiquement nulle.

La validité de ce modèle peut être examinée en ajustant les courbes résultantes des équations (7) et (8) aux données expérimentales correspondantes. Cet ajustement s'effectue en faisant varier la valeur de k_{org} .

I) Evaluation du coefficient de transfert par le modèle des résistances en série.

La figure 1 décrit le transfert d'un soluté M à travers une fibre micoporeuse hydrophobe de la phase aqueuse vers la phase organique contenant un extractant L. Le modèle des résistances en série est une application de la théorie du film stagnant. Le soluté rencontre trois résistances successives : la couche limite de la phase aqueuse, la membrane et la couche limite de la phase organique.¹ Pour une membrane hydrophobe avec la phase organique circulant dans la calandre, le flux molaire global du soluté dans la phase aqueuse pour une unité de longueur du module s'écrit :

$$J = K_{aq} \left(\pi d_{in} N_{f} \right) \left(C_{aq} - \frac{C_{org}}{P} \right)$$
(1)



Figure 1 : Profil de concentration pour une extraction liquide / liquide à membrane d'un soluté M par un extractant L,

Les flux molaires pour chaque étape sont :

- le flux dans la couche limite côté aqueux :

$$J_{aq} = k_{aq} \left(\pi d_{in} N_{f} \right) \left(C_{aq} - C_{aq int} \right)$$
(2)

- le flux à l'intérieur des pores :

$$J_{m} = k_{m} (\pi d_{lm} N_{f}) (C_{\text{org int}} - C_{m})$$
(3)

- le flux dans la couche limite côté organique :

$$J_{\text{org}} = k_{\text{org}} \left(\pi d_{\text{ext}} N_{\text{f}} \right) \left(C_{\text{m}} - C_{\text{org}} \right)$$
(4)

où K le coefficient de transfert globale, k_{aq} le coefficient de transfert dans la couche limite côté aqueux, k_m le coefficient de transfert local dans les pores des fibre, k_{org} le coefficient de transfert dans la couche limite côté organique. d_{in} et d_{ext} sont respectivement les diamètres interne et externe de la fibre et d_{lm} leur valeur moyenne logarithmique. P est le coefficient de partage du métal et est supposé constant dans le domaine de concentration étudiée. C_{aq} , C_{aqint} , C_{org} int, C_m et C_{org} sont respectivement la concentration du soluté dans la phase aqueuse, la concentration du complexe soluté-extractant à l'interface côté aqueux, la concentration du complexe à l'interface côté organique, la concentration du complexe à la sortie des pores côté organique et la concentration du complexe dans la phase organique. D'après la figure 1, il parait que

$$J = J_{aq} = J_m = J_{org}$$
 de plus $P = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{C_{org int}}{C_{aq int}}$ (5)

$$(C_{aq} - \frac{C_{org}}{P}) = (C_{aq} - C_{aq int} + C_{aq int} + \frac{C_m}{P} - \frac{C_m}{P} - \frac{C_{org}}{P})$$
 (6)

sachant que :
$$C_{aq int} = \frac{C_{org int}}{P}$$
 (7)

l'équation 6 peut s'écrire :

$$(C_{aq} - \frac{C_{org}}{P}) = (C_{aq} - C_{aq int}) + \frac{1}{P}(C_{org int} - C_m) + \frac{1}{P}(C_m - C_{org})$$
 (8)

Après réarrangement des équations 1, 2, 3, 4 et 8 le coefficient de transfert global peut s'écrire :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{d_{in}}{Pk_{m}d_{lm}} + \frac{d_{in}}{Pk_{org}d_{ext}}$$
(9)

I. 1) Coefficients de transfert déterminés par la méthode des résistances en série

Tableau 1 : Valeurs des coefficients de transfert globaux (K) et locaux (k_{aq} , k_m et k_{org}) denitrate de potassium par le DC18C6 dans le chloroforme.

	$v_{org} = 0.4 \text{ cm.s}^{-1}$			
	k_{aq} (m.s ⁻¹)	$\mathbf{k_m} \ (\mathbf{m.s^{-1}})$	$k_{org} (m.s^{-1})$	K (m.s ⁻¹)
$v_{aq} = 2,5 \text{ cm.s}^{-1}$	$1,85 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$	6,964 × 10 ⁻⁸
$v_{aq} = 6.2 \text{ cm.s}^{-1}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$	6,971 × 10 ⁻⁸
$v_{aq} = 12,3 \text{ cm.s}^{-1}$	$3,14 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$	6,975 × 10 ⁻⁸

	$v_{org} = 0,4 \text{ cm.s}^{-1}$			
	k_{aq} (m.s ⁻¹)	$\mathbf{k_m} (\mathbf{m.s^{-1}})$	$k_{org} (m.s^{-1})$	K (m.s ⁻¹)
$v_{aq} = 2,5 \text{ cm.s}^{-1}$	$1,88 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-4}$	$4,98 \times 10^{-4}$	$5,732 \times 10^{-8}$
$v_{aq} = 6,2 \text{ cm.s}^{-1}$	$2,54 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-4}$	$4,98 \times 10^{-4}$	$5,737 \times 10^{-8}$
$v_{aq} = 12,3 \text{ cm.s}^{-1}$	$3,2 \times 10^{-3}$	2,17 × 10 ⁻⁴	$4,98 \times 10^{-4}$	$5,739 \times 10^{-8}$

Tableau 2 : Valeurs des coefficients de transfert globaux (K) et locaux (k_{aq} , k_m et k_{org}) denitrate de rubidium par le DC18C6 dans le chloroforme.

Tableau 3 : Valeurs des coefficients de transfert globaux (K) et locaux (k_{aq} , k_m et k_{org}) de nitrate de césium par le DC18C6 dans le chloroforme.

	$v_{\rm org} = 0.4 \ {\rm cm.s^{-1}}$			
	k_{aq} (m.s ⁻¹)	$\mathbf{k}_{\mathbf{m}} \left(\mathbf{m.s^{-1}} \right)$	$k_{org} (m.s^{-1})$	K (m.s ⁻¹)
$v_{aq} = 2,5 \text{ cm.s}^{-1}$	$1,87 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,575 \times 10^{-8}$
$v_{aq} = 6.2 \text{ cm.s}^{-1}$	$2,53 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,580 \times 10^{-8}$
$v_{aq} = 12,3 \text{ cm.s}^{-1}$	$3,18 \times 10^{-3}$	2,18×10 ⁻⁴	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,582 \times 10^{-8}$

II) Evaluation des coefficients de transfert à partir des équations de bilan de matière à l'état stationnaire.

N. A. D'Elia² a développé un modèle à partir des bilans de matière à l'état stationnaire. Ce modèle qui fut préalablement utilisé pour l'extraction gaz-liquide dans les fibres creuses, permet d'évaluer le coefficient de transfert à partir des valeurs expérimentales. La concentration varie peu avec le temps le long du module et le volume du réservoir est plus important que celui du module.

Pour un écoulement à contre courant, le bilan de matière appliqué à un cation métallique contenu dans une longueur différentielle dz de la fibre s'écrit :



Ce qui équivaut en terme mathématique à l'équation suivante :

$$0 = - \frac{\pi d_{in}^2}{4} v_{aq} \frac{dC}{dz} - K \pi d_{in} (C_{aq} - C_{aq}^*)$$
(10)

où d_{in} représente le diamètre interne des fibres, v_{aq} est la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse à l'intérieur des fibres, C_{aq} et C_{aq}^* désignent respectivement la concentration du cation dans la phase aqueuse et la concentration du cation en équilibre, et K représente le coefficient de transfert de la phase aqueuse vers la phase organique.

Cette équation est soumise aux conditions limites suivantes :

à z=0 $C_{aq} = C_{aq}^{0}$ (11) z=L $C_{aq} = C_{aq}$

 C_{aq} et C_{aq}^{0} représentent respectivement les concentrations en métal de la phase aqueuse dans le module et à l'entrée du module. La concentration C_{aq}^{*} varie avec la longueur du module (L) et s'écrit :

$$C_{\text{org}} = P C_{\text{aq}}^*$$
(12)

où P et C_{org} sont le coefficient de partage du métal entre les deux phase et la concentration en métal de la phase organique dans le module.

Le bilan de matière appliqué au module s'écrit :



Ce qui équivaut en terme mathématique à l'équation suivante :

$$(C_{\text{org}} - C_{\text{org}}^{0}) = \frac{Q_{\text{aq}}}{Q_{\text{org}}} (C_{\text{aq}} - C_{\text{aq}}^{0})$$
(13)

 Q_{aq} et Q_{org} représentent respectivement les débits de la phase aqueuse et de la phase organique. C_{org}^{0} est la concentration en métal dans la phase organique à l'entrée du module. La combinaison des équations (12) et (13) donne :

$$C_{aq}^{*} = \frac{1}{P} \left[C_{org}^{0} + \frac{Q_{aq}}{Q_{aq}} \left(C_{aq} - C_{aq}^{0} \right) \right]$$
(14)

Le réarrangement des équations (10) et (14) et l'intégration permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$\frac{C_{aq} - C_{aq}^{*}}{C_{aq}^{0} - C_{aq}^{*0}} = e^{-4 \text{ K L } Q_{aq}} \left[\frac{1}{Q_{aq}} + \frac{1}{P Q_{org}} \right]$$
(15)

le bilan de matière sur les deux réservoirs est :

$$\begin{bmatrix} Flux \\ d'accumulation \\ (organique) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Flux de perte \\ (aqueux) \end{bmatrix}$$

Mathématiquement, ce bilan s'écrit :

$$V_{\text{org}} \frac{dC_{\text{org}}}{dt} = -V_{aq} \frac{dC_{aq}}{dt}$$
(16)

où V_{aq} , V_{org} représentent respectivement le volume du réservoir de la phase aqueuse et de la phase organique.

Cette équation est soumise aux conditions initiales suivantes :

pour
$$t > 0$$
 $C_{aq} = C_{aq}^{0}$ et $C_{aq}^{*} = C_{aq}^{0*}$

 C_{aq}^{oi} la concentration du cation dans la phase aqueuse au temps t = 0, C_{aq}^{oi*} est la concentration du cation dans la phase aqueuse au temps t = 0 en équilibre.

après intégration on trouve :

$$C_{aq}^{o\,i\,*} - C_{aq}^{o\,*} = \frac{V_{aq}}{P V_{org}} (C_{aq} - C_{aq}^{o\,i})$$
 (18)

où C_{aq}^{o*} représente la concentration du cation dans la phase aqueuse en équilibre à l'entrée du module.

enfin, le bilan de matière dans le réservoire de la phase aqueuse est :

$$\begin{bmatrix} Flux \\ d'accumulation \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Flux d'entrée et \\ de sortie \end{bmatrix}$$

ce bilan est exprimé mathématiquement par :

$$V_{aq} \frac{dC_{aq}}{dt} = Q_{aq} (C_{aq} - C_{aq}^{o})$$
(19)

cette équation est soumise à la condition initiale :

pour
$$t = 0$$
 $C_{aq} = C_{aq}^{oi}$ (20)

la réécriture des quatre bilans de matière, équation (14), (15), (18) et (19), permet d'aboutir à l'équation :

$$\ln\left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right) = t \left(1 - \exp A\right) \left(\frac{E}{B + C \exp A}\right)$$
(21)

avec

$$\frac{\Delta C_{0}}{\Delta C} = \frac{C_{aq}^{0i} - \frac{C_{org}^{0i}}{P}}{\left(C_{aq} - \frac{C_{org}^{0i}}{P}\right) - \frac{V_{aq}}{PV_{org}} \left(C_{aq}^{0i} - C_{aq}\right)}$$
(22)

$$A = -K S (B - C)$$

$$(23)$$

$$B = \frac{1}{Q_{aq}}$$
(24)

$$C = \frac{1}{P Q_{org}}$$
(25)

$$E = \frac{1}{V_{aq}} - \frac{1}{P V_{org}}$$
(26)

 Q_{aq} et Q_{org} représentent respectivement les débits de la phase aqueuse et de la phase organique. V_{aq} , V_{org} représentent respectivement le volume du réservoir de la phase aqueuse et de la phase organique. C_{aq}^{oi} désigne la concentration en métal dans la phase aqueuse au temps t = 0. C_{org}^{oi} décrit la concentration en métal dans la phase organique au temps t = 0. P et S représentent respectivement le coefficient de partage du cation métallique et la surface d'échange.

III) Evaluation du coefficient de transfert à partir des équations de bilan de matière àl'état non stationnaire.

La loi de conservation de matière est appliquée en considérant les débits de la phase organique (Q_{org}) et de la phase aqueuse (Q_{aq}) constants pendant le processus d'extraction. La figure 2 présente un module de fibres creuses ainsi que le sens de circulation des deux phases. La réalisation des bilans de matière sur un tronçon de fibre creuse et sur les réservoirs en supposant l'état non stationnaire (la concentration varie avec le temps tout le long du module) permet d'obtenir des équations pour décrire le transfert de matière d'un cation métallique à l'intérieur de la fibre (phase aqueux) et à l'extérieur dans la calandre (phase organique).



Figure 2 : Présentation schématique des flux d'écoulement d'entrée et de sortie lors d'une extraction en module de fibres creuses.

Le bilan de matière appliqué aux cations métalliques se déplaçant entre les positions z et z + dz à l'intérieur des fibres s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \text{flux d'entrée à } z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{flux de sortie à } z + dz \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{flux de transfert} \\ \text{dans la phase} \\ \text{organique} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \text{'accumulation} \end{bmatrix}$$

Ce qui équivaut en terme mathématique à l'équation suivante :

$$Q_{aq} \cdot (C_{aq})_{Z} = Q_{aq} \cdot (C_{aq})_{Z + dZ} + N_{f} \pi d_{in} K (C_{aq} - \frac{C_{org}}{P}) dZ + N_{f} \pi \frac{d_{in}^{2}}{4} \frac{dC_{aq}}{dt} dZ (27)$$

avec $C_{org} = P C_{aq}^{*}$ (28)

où C_{aq}^* désigne la concentration du cation dans la phase aqueuse en équilibre à l'interface.

sachant que le volume total des fibres est :

$$V_{\rm m} = N_{\rm f} \pi \frac{d_{\rm in}^2}{4} L \tag{29}$$

l'équation (27) peut s'écrire :

$$Q_{aq} \cdot \frac{(C_{aq})_{z+dz} - (C_{aq})_{z}}{dz} + \frac{4V_{m}}{d_{in}L}K(C_{aq} - \frac{C_{org}}{P}) + \frac{V_{m}}{L}\frac{dC_{aq}}{dt} = 0$$
(30)

lorsque dz tend vers 0 l'équation (30) s'écrit :

$$Q_{aq} \frac{\partial C_{aq}}{\partial z} + \frac{4V_m}{d_{in}L} K \left(C_{aq} - \frac{C_{org}}{P}\right) + \frac{V_m}{L} \frac{\partial C_{aq}}{\partial t} = 0$$
(31)

A l'extérieur des fibres creuses (phase organique), le bilan de matière est décrit par :

le bilan de matière est exprimé mathématiquement par l'équation :

$$Q_{\text{org}} (C_{\text{org}})_{z+dz} = Q_{aq} (C_{\text{org}})_{z+dz} - \frac{4V_m}{d_{\text{in}}L}K (C_{aq} - \frac{C_{\text{org}}}{P})dz + \frac{V_c}{L}\frac{dC_{aq}}{dt}dz$$
 (32)

par une démarche semblable, le bilan de matière dans la calandre s'écrit :

$$Q_{\text{org}} \frac{\partial C_{\text{org}}}{\partial z} + \frac{4V_{\text{m}}}{d_{\text{in}}L} K \left(C_{\text{aq}} - \frac{C_{\text{org}}}{P}\right) - \frac{V_{\text{c}}}{L} \frac{\partial C_{\text{org}}}{\partial t} = 0$$
(33)

où C_{aq} et C_{org} représentent respectivement la concentration de métal dans la phase aqueuse et dans la phase organique, Q_{aq} et Q_{org} sont respectivement le débit de la phase aqueuse et de la phase organique. V_m est le volume des fibres creuses et V_c , le volume de la phase organique dans le module (volume de la calandre moins le volume occupé par les fibres). L et d_{in} sont respectivement la longueur des fibres creuses et le diamètre interne des fibres. K représente le coefficient de transfert de matière global de la phase aqueuse vers la phase organique. En se référant à la figure 4, les phases aqueuses et organiques rentrent respectivement dans le module en z = 0 et en z = L. Par conséquent, les équations différentielles partielles (31) et (33) sont soumises aux conditions initiales et limites suivantes :

conditions initiales :

pour
$$t=0$$
 et $0 < z < L$ $C_{aq} = C_{aq}^{i}$ et $C_{org} = C_{org}^{i}$ (34)

conditions limites :

pour
$$t > 0$$
 et $z = 0$
 $z = L$
 $C_{aq} = C_{aq 0}$
 $C_{org} = C_{org L}$
(35)

 C_{aq}^{i} et C_{org}^{i} sont respectivement les concentrations initiales du cation dans la phase aqueuse et la phase organique. Les concentrations du soluté dans la phase aqueuse et la phase organique alimentant le module au cours de temps, sont respectivement $C_{aq 0}$ et $C_{org L}$.

Les bilans de matière dans les réservoirs de la phase aqueuse et de la phase organique sont respectivement donnés par les équations suivantes :

$$Q_{aq}C_{aq L} = Q_{aq}C_{aq 0} + V_{aq}\frac{dC_{aq 0}}{dt}$$
(36)

$$Q_{\text{org}}C_{\text{org 0}} = Q_{\text{org }}C_{\text{org }L} + V_{\text{org }}\frac{d C_{\text{org }L}}{dt}$$
(37)

d'après les conditions initiales (équations (36) et (37)) :

à
$$t=0$$
 $C_{aq 0} = C_{aq}^{i}$ $C_{org L} = C_{org}^{i} = 0$ (38)

En introduisant les variables sans dimension suivantes :

$$x = \frac{z}{L}$$
, cordonnée axiale (L étant la longueur du module) (39)

$$f_a = \frac{C_{aq}}{C_{aq}^i}$$
, concentration réduite d'ion dans la phase aqueuse (40)

$$f_o = \frac{C_{org}}{P C_{aq}^i}$$
, concentration réduite d'ion dans la phase organique (41)

$$\theta = \frac{t}{t_{am}},$$
temps réduit avec $t_{am} = \frac{V_m}{Q_{aq}}$
(42)

les équations (31), (33), (36) et (37) peuvent être exprimées respectivement par :

$$\frac{\partial f_{a}}{\partial \theta} + \frac{\partial f_{a}}{\partial x} + N_{d} (f_{a} - f_{o}) = 0$$
(43)

$$\frac{\partial f_{o}}{\partial \theta} - \frac{t_{am}}{t_{oc}} \frac{\partial f_{o}}{\partial x} - \frac{N_{d}}{\xi} (f_{a} - f_{o}) = 0$$
(44)

$$\frac{d f_{a 0}}{d \theta} = \frac{t_{am}}{t_{aa}} \left(f_{a L} - f_{a 0} \right) = \frac{V_m}{V_{aq}} \left(f_{a L} - f_{a 0} \right)$$
(45)

$$\frac{\mathrm{d} \mathbf{f}_{\mathrm{s} \mathrm{L}}}{\mathrm{d} \theta} = \frac{\mathrm{t}_{\mathrm{am}}}{\mathrm{t}_{\mathrm{oo}}} \left(\mathbf{f}_{\mathrm{s} 0} - \mathbf{f}_{\mathrm{s} \mathrm{L}} \right) = \frac{\mathrm{V}_{\mathrm{c}}}{\mathrm{V}_{\mathrm{org}}} \frac{\mathrm{t}_{\mathrm{am}}}{\mathrm{t}_{\mathrm{oc}}} \left(\mathbf{f}_{\mathrm{s} 0} - \mathbf{f}_{\mathrm{s} \mathrm{L}} \right)$$
(46)

Quatre paramètres de temps ont été introduits dans ces équations :

$$t_{am} = \frac{V_m}{Q_{aq}}$$
, (pour la phase aqueuse) (47)

$$t_{oc} = \frac{V_c}{Q_{org}}$$
, (pour la phase organique) (48)

$$t_{aa} = \frac{V_{aq}}{Q_{aq}}$$
, (réservoir de la phase aqueuse) (49)

$$t_{oo} = \frac{V_{org}}{Q_{org}}$$
, (réservoir de la phase organique) (50)

Deux autres paramètres ont également été introduits dans ces équations : ξ facteur de capacité et N_d le nombre d'unités de transfert de matière. Leurs définitions sont respectivement :

$$\xi = \frac{P V_c}{V_m} \quad \text{et} \quad N_d = \frac{t_{am}}{t_d} \quad \text{avec} \quad t_d = \frac{d_{in}}{4 K}$$
(51)

Le système d'équation aux dérivés partielles (47), (48), (49) et (50) dépend de cinq paramètres sans dimension : le paramètre d'équilibres (ξ), le paramètre de transfert de matière (N_d), un rapport de temps (t_{am} / t_d) et deux rapports de volume (V_m / V_{aq} et V_c / V_{org}). Ainsi, le procédé d'extraction est contrôlé par ces paramètres

La résolution de ce système d'équations est réalisée à l'aide d'un programme en fortran utilisant le package Pdecol. Ce programme a été mis en place par le Professeur J. M. Loureiro de l'Université de Porto. La modélisation est effectuée sur les courbes représentant la cinétique de transfert des cations alcalins à travers les fibres creuses. Les coefficients de transfert sont obtenus en superposant les valeurs expérimentales de la cinétique de transfert et les valeurs du modèle.

¹ A. Gabelman, Sun-Tak Hwang, J. Mem. Sci., **1999**, 159, 61.

² N. A. Delia, "Liquide-liquide extraction in hollow fiber modules" Thèse à l'Université de Minnesota, **1985**.