

EXTRACTION DES IONS ALCALINS PAR LE MELANGE DU P-TERT-BUTYLCALIX(4)ARENE ET BENZO-15-COURONNE-5

Ibrahim NATATOU^{*}, Michel BURGARD, Zouhair ASFARI, Jacques VICENS

*Laboratoire de Chimie Minérale Analytique et des procédés de séparation
25 Rue Becquerel 67087 Strasbourg cedex 2, France .*

(Reçu le 19/06/2000 – Accepté le 29/09/2003)

Summary : The liquid - liquid extraction is a technique based on the possibility of transferring a solute (a metal for exemple) contained initially in an aqueous source phase, to an organic phase that can't be mixed with the source phase.

This phenomenon of phase transfer is linked either to the solubility of the solute in the organic phase or to the presence in the organic phase of an extractant, able to react with the solute in order to form a complex in organic phase.

The p-tert-butylcalix [4]arene is well known for its weak extractant properties towards the alkali ions for the fact of the weak acidity of the phenolic protons .

To exalt this extraction phenomenon we suggest an alternative which consists of lipophilizing the extracted cation by adding a solvent agent, the benzo-15-crown-5, in the organic phase.

Key-words : p-tert-butylcalix[4]arene, benzo-15-crown-5, alkali ions, liquid-liquid extraction

I – INTRODUCTION

Le phénomène de synergie a été découvert pour la première fois par Cunningham et coll. ^[1] lors de l'extraction des espèces métalliques (Nd³⁺, Pr³⁺) par le mélange d'acide de *thénoyl*trifluoroacétone (HTTA) et de *phosphate de tributyle* (TBP) dans le kérosène.

Chaque type d'extractant ayant ses propriétés chimiques intrinsèques, l'association de deux extractants donnant lieu à une synergie peut s'avérer très judicieuse ^[2,3,4].

Le système *p-tert-butylcalix[4]arène* / *benzo-15-couronne-5* est un mélange d'un extractant échangeur de cation le *p-tert-butylcalix[4]arène* (LH₄) et d'un extractant neutre le *benzo-15-couronne-5* (B 15C5). L'originalité de ce système vient du fait que chacun des extractants génère une cavité où des métaux peuvent être encapsulés ^[5,6,7]. Dans ce processus d'extraction le cation métallique de la phase source est échangé à l'interface par un proton du *p-tert-butylcalix[4]arène* et le *benzo-15-couronne-5* joue le rôle d'agent solvant. Ce dernier substitue les molécules d'eau de la première couche d'hydratation du cation avec ses atomes donneurs.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 - Les sels minéraux et les produits organiques

Le dichloro-1,2-éthane est fourni par SDS et lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer les agents stabilisants. Le *p-tert-butylcalix[4]arène* (Figure 1) est synthétisé au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique 1, rue Blaise Pascal BP. 296, F-67008 Strasbourg Cedex (France), conformément à la méthode décrite dans la référence ^[8]. Le *benzo-15-couronne-5* (Figure 2) de pureté supérieure à 99 % est fourni par Merck. Les produits minéraux sont répertoriés dans le tableau I.

FIGURE 1 : Structure du LH_4

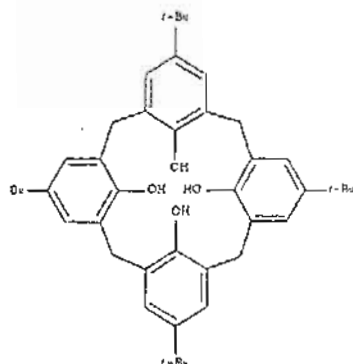


FIGURE 2 : Structure du $B15C5$

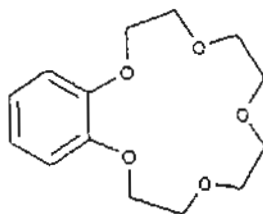


TABLEAU 1 : Liste des produits minéraux utilisés

Sels minéraux et hydroxydes	Pureté	Provenance
hydroxyde de césium	99,5 %	Janssen
hydroxyde de rubidium	99,5 %	Janssen
hydroxyde de potassium	99,5 %	Merck
hydroxyde de sodium	99,5 %	Merck
chlorure de césium	99,9 %	Fluka
chlorure de rubidium	99,5%	Merck
chlorure de potassium	99,5 %	Prolabo
chlorure de sodium	99,5 %	SDS

2.2 - L'extraction liquide - liquide

Les extractions sont réalisées dans une cellule de 250 ml à double paroi, thermorégulée à 25°C, équipée d'une électrode de verre

combinée AgCl, d'un agitateur en verre actionné par un moteur électrique (HEIDOLPH RZR) pouvant tourner jusqu'à 900 tours par minute et d'un thermomètre de contrôle. Le principe expérimental consiste à mettre en contact 100 ml de phase aqueuse contenant $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de MCl avec $M = \text{Cs, Rb, K, Na}$ et 100 ml de phase organique contenant LH_4 à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et B15C5 à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. La variation du pH de la phase aqueuse est assurée par ajout des bases correspondantes des métaux étudiés ($\text{CsOH, RbOH, KOH, NaOH}$). Ces deux phases sont intimement agitées pendant au moins 20 minutes (temps jugé nécessaire pour atteindre l'équilibre). Lorsque l'équilibre est atteint, l'agitation est arrêtée et les deux phases sont séparées par différence de densité. Les prélèvements de la phase organique sont effectués par l'intermédiaire d'un robinet capillaire réalisé sur la partie basse de la cellule. Une purge permettant d'éliminer le volume mort du capillaire est effectuée avant chaque prélèvement. Après une centrifugation préalable, la désextraction des métaux contenus dans la phase organique est assurée par une solution d'acide chlorhydrique à un pH de 1,5.

2.3 - Analyse des métaux :

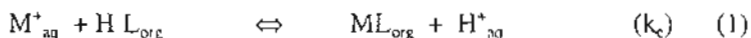
Le césium est analysé par spectrophotométrie en émission atomique avec une flamme Air-Acétylène à l'aide d'un appareil "PERKIN ELMER 2380". Le rubidium, sodium, potassium sont analysés par spectroscopie d'émission atomique avec une torche à plasma à l'aide d'un appareil "JOBIN YVON 24". L'analyse est effectuée dans les conditions standard de dosage telles qu'elles sont définies par les constructeurs.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les effets du pH sur l'extraction des ions alcalins ont été étudiés en considérant une concentration en métal égale à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ dans la phase aqueuse et une phase organique contenant une concentration

équimolaire de $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en *p-tert-butyl-calix¹⁴arène* et en *benzo 15-couronne-5*. La connaissance des constantes d'extraction des ions alcalins par LH_4 seul ^[9,10] nous a conduit à proposer une approche de l'extraction synergique en considérant les équilibres suivants :

- Extraction de l'ion alcalin par le LH_4



- formation du complexe mixte en phase organique.



- réaction synergique



Le bilan matière en agent extractant donne :



Avec LH_0 = concentration totale en *p-tert-butylcalix¹⁴arène* et

L'_0 = concentration totale en *benzo-15- couronne-5*.

A partir de l'équilibre (1) on a :

$$\text{ML} = ((k_e \cdot \text{M}^+) / \text{H}^+) \cdot \text{LH} = \text{A} \cdot \text{LH} = (\text{A} \cdot \text{LH}_0 - \text{A} \cdot \text{MLL}') / (1 + \text{A})$$

avec $\text{A} = (k_e \cdot \text{M}^+) / \text{H}^+$

A partir de l'équilibre (2) on a :

$$\text{ML} = (\text{MLL}' / k_f \cdot \text{L}') = (\text{MLL}' / k_f (\text{L}'_0 - \text{MLL}'))$$

Quand on égalise les deux expressions de ML on a alors :

$$((\text{A} \cdot \text{LH}_0 - \text{A} \cdot \text{MLL}') / (1 + \text{A})) = (\text{MLL}' / k_f (\text{L}'_0 - \text{MLL}'))$$

Cette relation est une équation du second degré en MLL' dont la racine est une fonction de k_e , k_f et du pH.

$$A k_f (MLL')^2 + (-A.LH_4 \cdot k_f - A \cdot k_f L_0' - 1 - A) MLL' + A k_f LH_4 \cdot L_0' = 0 \quad (4)$$

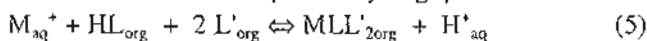
Pour chaque valeur de pH la détermination de MLL' conduit finalement au calcul de la concentration globale du métal dans la phase organique $M_{org} = f(pH)$ ajustable aux points expérimentaux correspondants en faisant varier k_f . D'un point de vue expérimental pour chaque métal nous avons considéré un système avec une concentration équimolaire en extractants :

$$[LH_4] = [B15C5] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

L'extraction du sodium par le mélange LH_4 et B15C5 (figure 3) montre une forte synergie caractérisée par une extraction qui s'amorce à partir de pH = 10 alors que dans le cas de LH_4 seul cette extraction ne devient significative qu'à partir de pH = 13^[4]. L'ajustement entre les points expérimentaux et la courbe modèle est obtenu pour des valeurs de k_f et k_{syn} regroupées dans le tableau (II).

Les extractions du Potassium et du Rubidium montrent aussi une synergie caractérisée par une extraction à partir de pH = 9 pour le potassium (figure 4) et pH = 10 pour le rubidium (figure 5) alors que dans le domaine de pH exploré l'extraction du potassium et du rubidium par le LH_4 seul est pratiquement négligeable. La modélisation des courbes $M_{org} = f(pH)$ à partir de l'hypothèse d'un complexe mixte 1-1-1 (un métal, un *p-tert-butylcalix(4)arène*, un *benzo-15-couronne-5*) s'avère impossible pour les deux métaux (potassium, rubidium).

La modélisation des courbes $M_{org} = f(\text{pH})$ est effectuée en postulant l'existence de l'équilibre synergique suivant :



Avec $HL = LH_4$ et $L' = B15C5$.

La constante de synergie correspondante a pour expression :

$$K_{syn} = (MLL'_{2org} \cdot H^{+}_{aq}) / (M_{aq}^{+} \cdot HL_{org} \cdot L'^2_{org})$$

$$= (M_{org} \cdot H^{+}_{aq}) / (M^{+}_{aq} \cdot (L_o - M_{org}) \cdot (L'_o - 2M_{org})^2)$$

Avec $L_o =$ concentration initiale en LH_4

$L'_o =$ concentration initiale en B15C5

$M_{org} =$ concentration en métal dans la phase organique

$$k_{syn} \cdot M^{+}_{aq} = (M_{org} \cdot H^{+}_{aq}) / ((L_o - M_{org}) \cdot (L'_o - 2M_{org})^2)$$

$$\text{Log}(k_{syn} \cdot M^{+}_{aq}) = \text{Log} \left\{ (M_{org} \cdot H^{+}_{aq}) / ((L_o - M_{org}) \cdot (L'_o - 2M_{org})^2) \right\}$$

$$\text{Log} \left((M_{org}) / ((L_o - M_{org}) \cdot (L'_o - 2M_{org})^2) \right) = \text{pH} + \text{Log}(k_{syn} \cdot M^{+}_{aq})$$

Le test permettant de valider la stoechiométrie 1-1-2 (1 métal, 1 *p-tert-butyl calix (4) arène*, 2 *benzo-15-couronne-5*) nous conduit à porter sur un graphique l'expression $\text{Log}(Y)$ en fonction du pH qui doit être une droite de pente 1.

$$\text{Log}(Y) = \text{Log} \left((M_{org}) / ((L_o - M_{org}) \cdot (L'_o - 2M_{org})^2) \right) = f(\text{pH})$$

Les résultats expérimentaux sont en accord avec cette hypothèse (Figures 6, 7). L'analyse des courbes $\text{Log}(Y) = f(\text{pH})$ nous a permis de déterminer les constantes k_r et k_{syn} correspondantes (Tableau II).

Le mélange LH_4 et B15C5 n'exalte pas le phénomène d'extraction dans le cas du césium. En effet, la concentration de césium en phase organique dans le cas du système $[LH_4] = [B15C5] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (Cs1 (exp). Figure 8) est pratiquement la même par rapport au système $[LH_4] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (Cs2(exp), figure 8). L'absence de synergie est confirmée par le fait de pouvoir modéliser les courbes $Cs_{org} = f(pH)$ en ne considérant que la concentration en LH_4 seul ($[LH_4] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$).

TABLEAU II : Récapitulatif des valeurs de k_o , k_p , k_{syn} pour le système $LH_4 / B15C5$ en fonction des différents ions

	$-\log k_e$	$\log k_f$	$-\log k_{syn} = -\log (k_e.k_f)$
Cs^+	12,47	-	-
Rb^+	13,60	1,4	12,65
K^+	16	2,3	11,75
Na^+	14,05	5,78	8,27

FIGURE 3 : Modélisation de l'extraction du sodium à partir de $NaCl = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ par le système ($[LH_4] = [B15C5] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) en fonction du pH

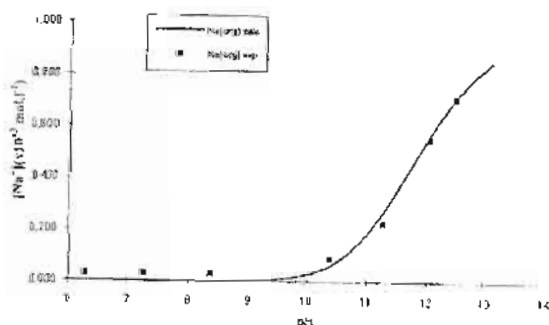


FIGURE 4 : Modélisation de l'extraction du potassium à partir de $KCl = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ par le système ($[LH_2] = [B15C5] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) en fonction du pH

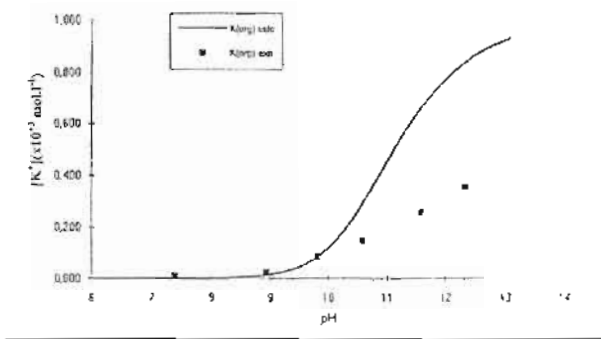


FIGURE 5 : Modélisation de l'extraction du Rubidium à partir de $RbCl = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ par le système ($[LH_2] = [B15C5] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) en fonction du pH

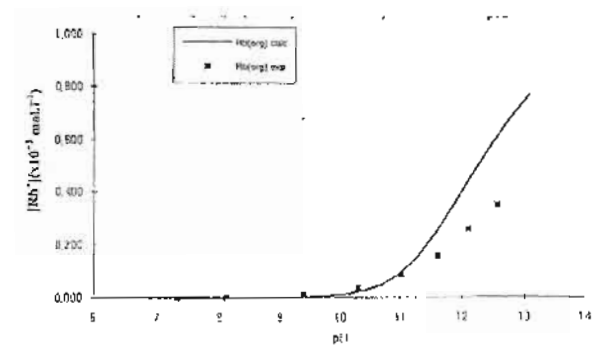


FIGURE 6 : Extraction du potassium à partir de $KCl = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ par le système ($[LH_d] = [B15CS] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) en fonction du pH

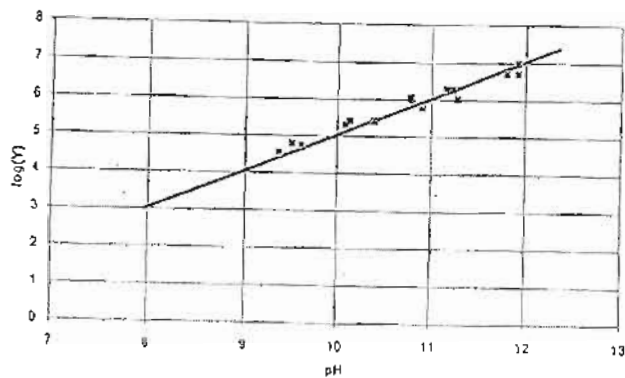


FIGURE 7 : Extraction du Rubidium à partir de $RbCl = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ par le système ($[LH_d] = [B15CS] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) en fonction du pH

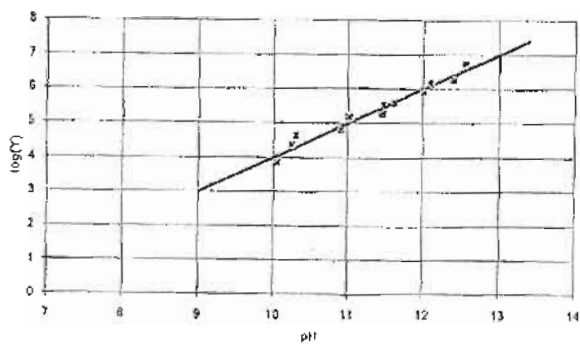
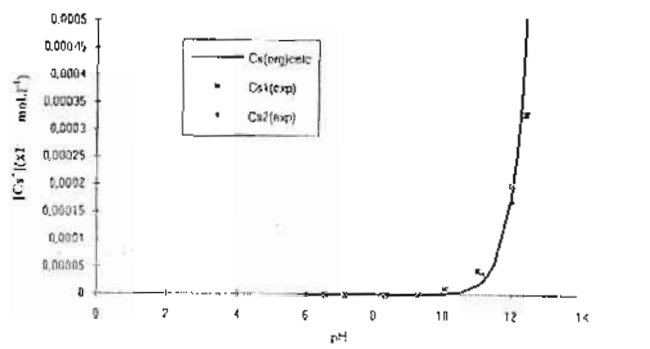


FIGURE 8 : Modélisation de l'extraction du césium à partir de $CsCl = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ par le système (LH_2 seul à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ($Cs2(\text{exp})$) et par le système ($\{LH_2\} = \{B15C5\} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ $Cs1(\text{exp})$) en fonction du pH. $Cs(\text{org})$ calc est calculée à partir de LH_2 seul.

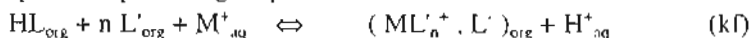


IV - CONCLUSION

Ce travail a porté sur l'étude des propriétés extractantes du mélange *p-tert-butylcalix[4]arène* et *benzo-15-courone-5*. L'extraction est décrite de manière satisfaisante à l'aide d'une part d'un équilibre qui décrit l'échange cationique par le *p-tert-butylcalix[4]arène*:



Et d'autre part, de l'équilibre de formation d'une paire d'ions complexe en phase organique suivant la réaction :



On montre que $n=1$ pour le sodium et que $n=2$ pour le potassium et rubidium. Les diverses constantes k_f ont été déterminées et mettent en

évidence l'effet du B15C5 sur la constante de formation des complexes mixtes dans la phase organique. L'ajout de B15C5 dans le système LH_4 / césium a montré que les interactions Cs-B15C5 sont très faibles voire inexistantes, ce qui suggère que l'ion césium reste en capsulé à l'intérieur du "calice" calixarénate.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - CUNNINGHAM J.G, SCARGILL P, WILLIS H. H, *AERE / C /* (1954),215.
- [2] - KINARD W.F et MC DOWELL W, *J. Inor. Nucl .Chem*, (1981),43, 2947.
- [3] - SALHI C, BURGARD M, ASFARI Z, VICENS J; *Analysis*, (1992), 20, 31.
- [4] - HALEY T.V, PEPPRAD D.F, MASONG .W , *J. Inorg. nucl. chem* (1962), 24, 1429
- [5] - HARROWFIELD J.M, MARK I, *J. Chem. Soc, chem Commun*, (1991) 1159.
- [6] - FRENSDORFF H.K, *J. Am. Chem. Soc*, (1971),1725.
- [7] - LAMB J.D, IZATT R.M, SWAIN C.S, CHRISTENSEN J. J, *J. Am. Chem. Soc* (1980), 102, 475.
- [8] - GUTSCHE C.D, DHAWAN B, HYUN N.K, MUTHUKRISHNAN R, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) 103, 3782.
- [9] - NATATOU I, BURGARD M, ASFARI Z, VICENS J, *J of inclusion Phenom and molecular recognition in chem* (1995), 22,107
- [10] - NATATOU I ; *J. Soa. Ouest-Afr. Chim.* (1996) 002, 1 - 12.