

EXTRACTION SIMULTANEE DES IONS ALCALINS PAR LES MELANGES SYNERGIQUES DES EXTRACTANTS ACIDES (P-TERT-BUTYLCALIX(4,6)ARENES) ET DES EXTRACTANTS SOLVATANTS (DC18C6, DB18C6).

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.

(Reçu le 29/03/2003 – Accepté après corrections le 26/09/2005)

Summary: The liquid - liquid extraction is a technique based on the possibility of transferring a solute 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 lipophilic complex in organic phase. In this work, the subject consists to determine the alkali ions concentration in the organic phase in function of the pH of aqueous phase. The individual extraction of alkali ions by basic calixarenes (*p-tert-butylcalix[4]arene*, *p-tert-butylcalix[6]arene*) is done in strong basicity domain's with a caesium selectivity. The simultaneous extraction of alkali ions confirms the caesium selectivity. The big fact of this subject is that *p-tert-butylcalix(4)arene* can't exchange more than one proton but the *p-tert-butylcalix[6]arene* can exchange two protons. The adding of a crown ether (dibenzo-18-crown-6 (DC18C6), dicyclohexyl-18-crown-6 (DB18C6)) in the organic phase containing the basic calixarene perturbs the extraction selectivity in favor to potassium.

Key-words: calixarenes, Crown ethers, alkali ions, liquid-liquid extraction.

Résumé : L'extraction liquide-liquide est une technique basée sur la possibilité de transférer un soluté contenu initialement dans d'une phase source, le plus souvent aqueuse, vers une phase organique non miscible avec la phase source. Ce phénomène de transfert de phase est lié soit à la solubilité du soluté dans la phase organique soit à la présence dans la phase organique d'un ou de plusieurs extractant capable de réagir avec le soluté pour former un complexe lipophile en phase organique. Dans ce travail, l'étude consiste à déterminer la concentration en ions alcalins dans la phase organique en fonction du pH de la phase aqueuse. L'extraction individuelle des ions alcalins par les calixarènes de base (*p-tert-butylcalix[4]arène(LH₄)*, *p-tert-butylcalix[6]arène(LH₆)*) s'effectue dans des domaines de forte basicité avec une sélectivité en faveur du césium. L'extraction simultanée des ions alcalins (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) confirme la sélectivité en faveur du césium. Le fait marquant de cette étude est que le *p-tert-butylcalix(4)arène* ne peut échanger plus d'un proton alors que le *p-tert-butylcalix(6)arène* peut échanger jusqu'à deux protons. L'ajout d'un éther couronne (*dicyclohexano-18-couronne-6* (DC18C6), *dibenzo-18-couronne-6* (DB18C6)) dans la phase organique contenant le calix(n)arène de base perturbe la sélectivité d'extraction en faveur du potassium.

Mots-clés : calixarènes, éthers couronnes, ions alcalins, extraction liquide - liquide.

I - INTRODUCTION

Les calix(n)arènes de base sont des oligomères phénoliques cycliques qui présentent des faibles propriétés acides qui ont été mises en évidence par des mesures de pKa en solutions homogènes mais aussi par l'étude des échanges cationiques en extraction liquide - liquide^[1,2]. Quelque soit la taille du cycle phénolique l'échange proton - ion alcalin est plus important pour

le césium. Dans ce travail nous avons cherché la confirmation de cette préférence pour le césium en effectuant une extraction simultanée des ions alcalins à partir d'un mélange ([NaCl] = [KCl] = [RbCl] = [CsCl] = 0,125 mol/l) et en suivant la concentration des ions alcalins dans la phase organique d'extraction. L'ajout d'un éther couronne dans la phase organique permet d'exalter le phénomène d'extraction. L'authenticité de ce système

synergique vient du fait que chaque extractant génère une cavité où des métaux peuvent être encapsulés. Dans ce processus d'extraction le cation métallique de la phase aqueuse est échangé à l'interface par un ou deux protons du calix(n)arène de base et l' éther couronne joue le rôle d'agent extractant solvant .

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Les sels minéraux et les produits organiques:

Le dichloro-1,2-éthane est fourni par SDS et lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les agents stabilisants. Le *p-tert-butylcalix[4]arène* (Figure 1) et le *p-tert-butylcalix[6]arène* (Figure 2) sont synthétisés 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 [3]. Le dicyclohexano-18-couronne-6 (Figure 3) de pureté supérieure à 97% est un mélange d'isomères(cis-syn-cis et cis-anti-cis) et le dibenzo-18-couronne-6 (Figure 4) de pureté supérieure à 98 % sont fournis par Merck. Les produits minéraux sont répertoriés dans le Tableau I.

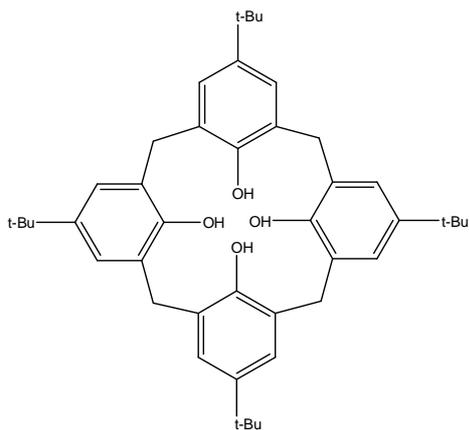


Figure 1 : Structure du LH₄.

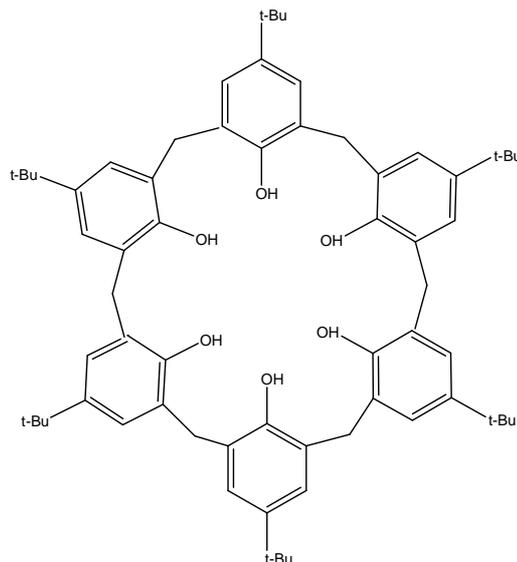


Figure 2 : Structure du LH₆

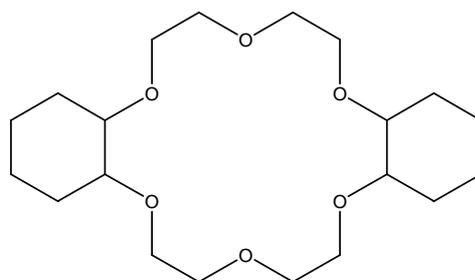


Figure 3 : Structure du DC18C6

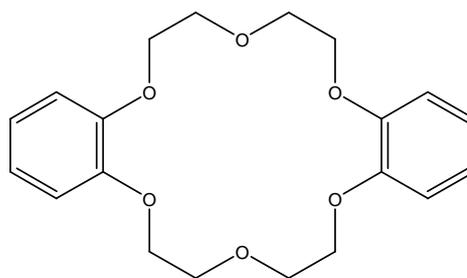


Figure 4 : Structure du DB18C6

Tableau I : 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

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 Ag / 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 0,125 mol.l⁻¹ de MCl avec M = Cs, Rb, K, Na et 100 ml de phase organique contenant les concentrations suivantes en extractants ([LH₄] = 10⁻³ mol.l⁻¹, [LH₆] = 10⁻³ mol.l⁻¹, [LH₄] = [DC18C6] = 10⁻³ mol.l⁻¹, [LH₄] = [DB18C6]=10⁻³ mol.l⁻¹, [LH₆] = [DC18C6] = 10⁻³ mol.l⁻¹, [LH₆] = [DB18C6] = 10⁻³ mol.l⁻¹). La variation du pH de la phase aqueuse est assurée par ajout déliquat d'un mélange équimolaire des bases correspondantes des métaux étudiés (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 dés extraction des métaux contenus dans la phase organique est assurée par une solution d'acide chlorhydrique à pH de 1,5.

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

Avant d'aborder l'extraction simultanée des ions alcalins (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) par les mélanges synergiques (calix(n)arènes et éthers couronnes à 6 oxygènes), nous nous intéressons d'abord à préciser les propriétés extractantes des calix(n)arènes de base vis à vis de ces ions.

Les courbes Morg = f (pH) issues de l'extraction simultanée des ions alcalins par LH₄ à 10⁻³ mol.l⁻¹ montrent que la sélectivité d'extraction s'échelonne suivant l'ordre Cs⁺ >, Na⁺ > Rb⁺ > K⁺. Cet ordre est perturbé par rapport à celui de l'extraction individuelle (phase aqueuse contenant un seul métal) dont les résultats sont rapportés dans un travail que nous avons déjà publié [4].

L'extraction simultanée des ions alcalins par le LH₄ (Figure 5) est fonction du pH. A pH 12,63, la concentration globale des métaux extraits dans la phase organique atteint 31,6 % de la concentration analytique en LH₄.

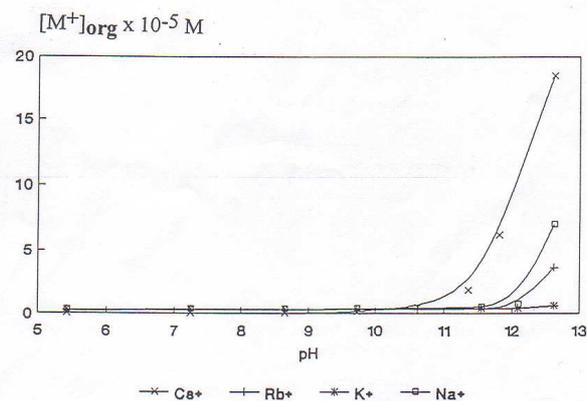


Figure 5: Extraction simultanée des ions alcalins (MCl = 0,125 mol.l⁻¹) par [LH₄] = 10⁻³ mol.l⁻¹ en fonction du pH.

A titre de comparaison, nous avons effectué l'extraction simultanée des ions alcalins par LH₆ à 10⁻³ mol.l⁻¹. La sélectivité d'extraction s'échelonne suit l'ordre Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺. La séquence

d'extractibilité trouvée est conforme à celle trouvée lors de l'extraction individuelle des ions alcalins [5]. L'extraction simultanée des ions alcalins par le LH₆ (Figure 6) est fonction du pH. A pH 12,6, la concentration globale des métaux extraits dans la phase organique atteint 133 % de la concentration analytique en LH₆. Ce fait suggère que le LH₆ est en mesure de céder deux protons dans des conditions de forte alcalinité.

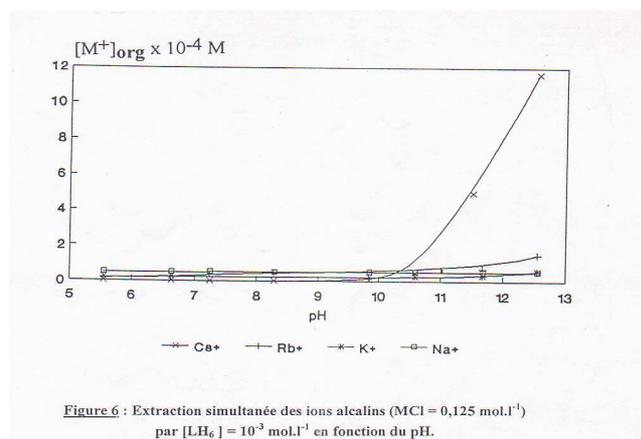


Figure 6 : Extraction simultanée des ions alcalins ($MCl = 0,125 \text{ mol.l}^{-1}$) par $[LH_6] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en fonction du pH.

Cette capacité de LH₆ à céder deux protons provient du resserrement de la cavité générée par les six groupements OH en deux regroupements de trois fonctions OH par liaison hydrogène intramoléculaire. Ces genres de conformations spécifiques aux calix(n)arènes de plus de cinq unités phénoliques ont été caractérisés dans des solvants à faible constante diélectrique [6]. Les courbes $M_{org} = f(pH)$ montrent que le LH₄ et le LH₆ sont des faibles échangeurs cationiques. Pour optimiser l'extraction, nous suggérons une alternative qui consiste à lipophiliser les cations extraits par ajout d'un deuxième extractant dans la phase organique [7,8,9,10]. L'ajout du DC18C6 à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ dans la phase organique contenant le LH₄ à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (Figure 7) révèle des résultats totalement différents.

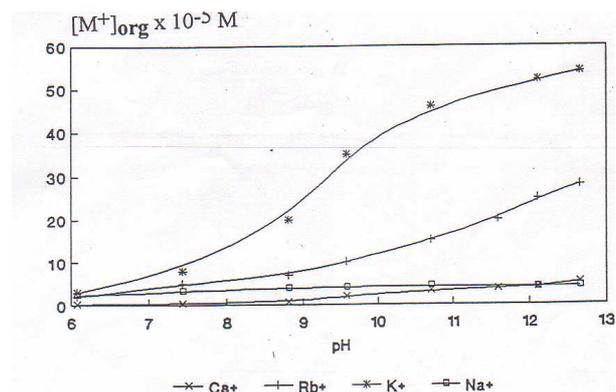


Figure 7 : Extraction simultanée des ions alcalins ($MCl = 0,125 \text{ mol.l}^{-1}$) par le mélange $[LH_4] = [DC18C6] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en fonction du pH.

La sélectivité d'extraction s'échelonne suivant l'ordre $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+$. La complémentarité de taille entre la cavité de l'éther couronne et le diamètre cationique du potassium fait que ce dernier est l'élément le mieux extrait. A pH 12,6, la concentration globale des métaux extraits dans la phase organique atteint 97 % de la concentration analytique en LH₄.

Nous avons aussi effectué l'extraction des ions alcalins par le mélange synergique $[LH_6] = [DC18C6] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Les courbes $M_{org} = f(pH)$ (Figure 8) montrent que la concentration globale des métaux extraits dans la phase organique atteint 147 % de la concentration analytique en LH₆, à pH 12,6. Ceci confirme la capacité de LH₆ d'échanger deux protons.

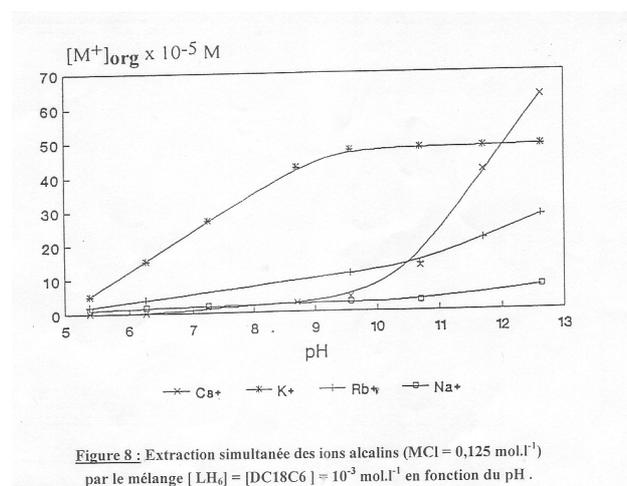


Figure 8 : Extraction simultanée des ions alcalins ($MCl = 0,125 \text{ mol.l}^{-1}$) par le mélange $[LH_6] = [DC18C6] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en fonction du pH.

Le système LH₆ / DC18C6 manifeste des effets de pH sur la sélectivité d'extraction du césium. En effet, le césium qui est très peu extrait à pH faible devient l'élément le

mieux extrait à forte alcalinité. Dans la suite du travail, nous utilisons le DB18C6 à la place du DC18C6 afin de confirmer les observations antérieures. En effet, le DB18C6 est un extractant neutre à 6 oxygènes mais plus rigide que le DC18C6 du fait de ses groupements latéraux. L'analyse des courbes $M_{org} = f(\text{pH})$ issues du système synergique $[\text{LH}_4] = [\text{DB18C6}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (Figure 9) montre que les échanges cationiques commencent dans un domaine légèrement basique et que la sélectivité d'extraction est en faveur du potassium. A pH 12,6, la concentration globale des ions alcalins dans la phase organique atteint 83 % de la concentration analytique en LH_4 .

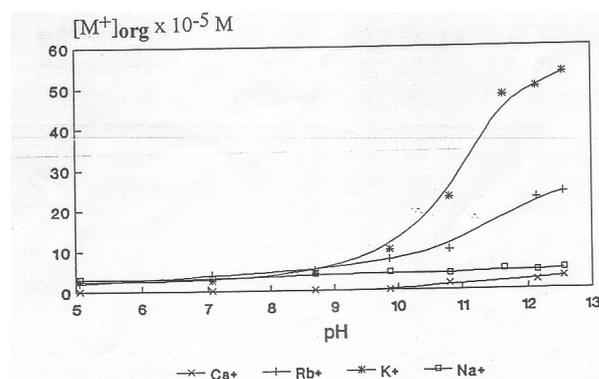


Figure 9 : Extraction simultanée des ions alcalins ($M_{Cl} = 0,125 \text{ mol.l}^{-1}$) par le mélange $[\text{LH}_4] = [\text{DB18C6}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en fonction du pH.

Ce pourcentage exprime la capacité de LH_4 d'échanger un seul proton quelle que soit la basicité de la phase aqueuse. Le mélange synergique $[\text{LH}_6] = [\text{DB18C6}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (Figure 10) montre une sélectivité d'extraction du césium en fonction du pH. Le Césium qui est l'élément le plus faiblement extrait jusqu'à pH 10 devient l'élément le mieux extrait à pH 12,67. La concentration globale des métaux extraits dans la phase organique atteint 136 % de la concentration analytique en LH_6 . Ce pourcentage confirme la capacité de LH_6 d'échanger plus d'un proton contrairement au LH_4 qui ne peut échanger qu'un seul proton.

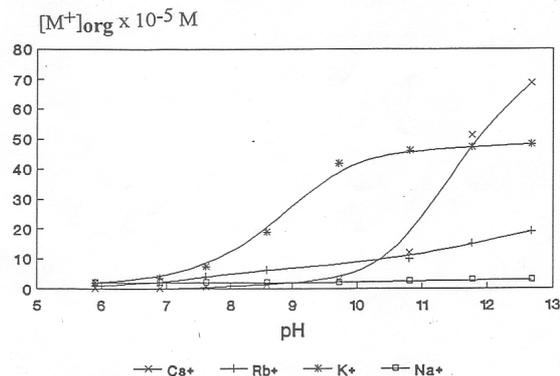


Figure 10 : Extraction simultanée des ions alcalins ($M_{Cl} = 0,125 \text{ mol.l}^{-1}$) par le mélange $[\text{LH}_6] = [\text{DB18C6}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en fonction du pH.

IV – CONCLUSION

L'extraction simultanée des ions alcalins (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) par le *p*-tert-butylcalix[4]arène et le *p*-tert-butylcalix[6]arène montrent que ces derniers sont des faibles échangeurs cationiques. La sélectivité d'extraction est en faveur du césium. A la différence du *p*-tert-butylcalix[4]arène le *p*-tert-butylcalix[6]arène peut échanger jusqu'à deux protons.

L'ajout d'un éther couronne de la série 18-6 (DC18C6, DB18C6) provoque une forte exaltation de l'extraction suivie d'une importante variation de la sélectivité d'extraction en faveur du potassium.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Izatt R. M, Lamb J.D, Hawkins R.T, Brown P.R, Christensen J.J.. J.Am.Chem. Soc (1983) 105, 1782.
- [2] Izatt S.R, Hawkins R.T, Izatt R..M, Christensen J.J. ; J. Am. Chem. Soc.; (1985) 107, 63.
- [3] Gutsche C.D, Dhawan B, Hyun N.K, Muthkrishnan R.; J. Am. Chem. Soc.; (1981) 103, 3782.
- [4] Natatou I, Burgard M, Asfari Z, Vicens J.. Jou of Inclu Phen, and Mol recognition in Chem.; (1995) 22, 107.
- [5] Salhi C, Burgard M, Asfari Z, Vicens J; Analysis; (1992), 20, 31.
- [6] Gutsche C.D.; Acc.Chem. Res.; (1983) 16; 161

[7] Cunningham J.G, Scargill P, Willis H.H.
AERE / C (1954), 215
[8] Kinard W.F et Mc Dowell W.. J.Inor nucl.
Chem.; (1981) 43; 2947.

[9] Haley T.V, Peppard D.F, Masong W;
J.Inorg.nucl. Chem.; (1962) 24, 1429
[10] Natatou I, Burgard M, Asfari Z, Vicens J.;
J. Soc. Ouest-Afr. Chim.; (1997) 004, 51 - 60.