

Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire de l'Université de Paris VI,
Associé au C.N.R.S. N° 24 E.S.P.C.I., 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

Synthèse et propriété d'échange anionique de quelques résines de type *N*-(dialkylaminométhyl)-acrylamide

Michel Bartoli, Bernard Sebillé, Roland Audebert et Claude Quivoron

(Date de réception: 26 décembre, 1974)

RÉSUMÉ:

La copolymérisation des *N*-(dialkylaminométhyl)-acrylamides (**7a–e**) avec du divinylbenzène, conduit à des résines échangeuses d'anions. Les monomères **7a–e** ont été préparés par réaction de l'acrylamide sur des mélanges paraformaldehyde/dialkyl amine (**2**). Les propriétés d'échange anionique de ces résines modèles ont été étudiées. La cinétique de fixation des ions H^+ est lente, tandis que l'échange entre deux anions est, au contraire, rapide. L'échelle d'affinité des anions utilisés: $Cl^- < Br^- < I^- < NO_3^- < SCN^- < ClO_4^-$ est peu différente de celles observées pour les résines du type polystyrène ammonium quaternaire. Les constantes de sélectivité croissent avec le nombre de carbone de l'amine employée: alors que la sélectivité est faible pour un substituant méthyle ou éthyle elle devient comparable ou supérieure à celle des résines analytiques commerciales pour le polymère dérivé de la dihexylamine. Le caractère hydrophobe des groupements dialkylaminés se traduit par une grande stabilité de l'association anion-cation pour les anions dont l'énergie d'hydratation est faible. Cette caractéristique permet de donner une interprétation des propriétés observées.

SUMMARY:

Copolymerisation of *N*-(dialkylaminomethyl)acrylamides (**7a–e**) with divinylbenzene led to anion exchange resins. The monomers **7a–e** were prepared by reaction of acrylamide with mixtures of paraformaldehyde/dialkylamine (**2**). The anion exchange properties of the resins were studied and it was found that the rate of H^+ fixation is slow, whereas the exchange between two anions is fast. The affinity scale of the anions used was found to be: $Cl^- < Br^- < I^- < NO_3^- < SCN^- < ClO_4^-$, which is quite similar to that observed with quaternary ammonium polystyrene resins. The selectivity constants increase with the number of C atoms of the amines. The selectivity, which is low for methyl or ethyl substituents, becomes similar or higher than of commercial analytical resins for the polymer derived from dihexylamine. The hydrophobic character of the dialkylamine groups results in a high stability of anion-cation association for anions of low hydration energy. These features allow an interpretation of the observed properties.

Introduction

La sélectivité des résines échangeuses d'ions dépend de plusieurs facteurs: la température, leur composition ionique, leur gonflement (lié au degré de pontage) et la nature des groupements ionisés portés par la matrice macromoléculaire^{1,2}. Afin d'étudier plus particulièrement ce dernier point, nous avons préparé des résines anioniques porteuses de groupements *N*-(dialkylaminométhyl)-aminocarbonyl³. De telles structures présentent un caractère hydrophile dû au groupement aminocarbonyl et simultanément un caractère hydrophobe variable avec la nature du alkyle R fixé sur l'atome d'azote échangeur d'anions.

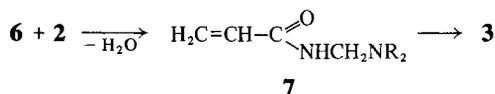
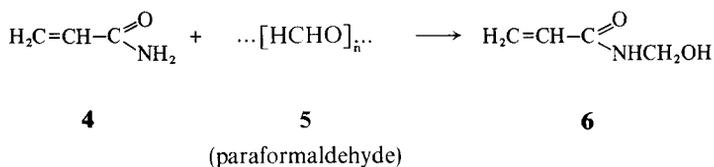
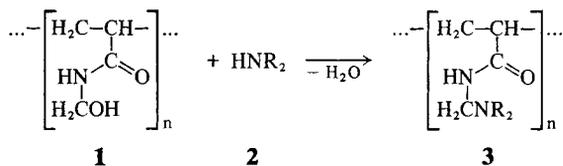
Synthèse des résines

Principe de la synthèse

L'obtention de telles résines peut être envisagée par deux voies. Une première méthode consiste à préparer les monomères, *N*-(dialkylaminométhyl)-acrylamides (**7**), puis à les copolymériser avec du divinyl-1,4 benzène. La deuxième possibilité consiste à utiliser des macromolécules linéaires de poly[(hydroxyméthylaminocarbonyl)-1 éthylène] (**1**) (polyméthylolacrylamide), sur lesquelles on fait réagir des amines secondaires (**2**). Les chaînes, où la condensation est effectuée statistiquement, sont ensuite réticulées par des diamines, par exemple la pipérazine, pour préparer les résines.

Cette dernière technique rappelle la synthèse des résines échangeuses d'ions commerciales obtenues par fixation de sites complexants sur un squelette macromoléculaire. La polymérisation radicalaire du *N* hydroxyméthyl-acrylamide (**6**)⁴ permet d'obtenir le polymère correspondant **1** avec un bon rendement. La fixation de diverses amines **2** sur le polymère **1** a été réalisée selon le procédé de *Sugiyama* et *Komagawa*⁵. Bien que des conditions opératoires variées aient été utilisées³ (essai de divers mélanges eau-éthanol comme solvant réactionnel, excès variable d'amine, modification des températures de réaction et de la durée de contact des réactifs), il n'a jamais été possible d'obtenir une substitution complète des groupements hydroxyméthyle par des restes dialkylamine. Le degré de substitution décroît régulièrement avec la taille de la dialkylamine: pour les diméthyl-, diéthyl-, dipropyl- et dibutylamine, il prend respectivement les valeurs 62%, 54%, 42% et 29%. Par ailleurs,

les polymères ainsi obtenus ont perdu une grande partie de leur réactivité vis à vis des diamines et en particulier il n'a pas été possible de les réticuler par action de la pipérazine.



2, 3, 7	a	b	c	d	e	f
R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	C ₁₂ H ₂₅

En conséquence, la synthèse et la polymérisation de monomères **7**, nous a paru la méthode la plus appropriée à la préparation de résines échangeuses d'ions.

Synthèse des monomères

La synthèse est effectuée à partir de l'acrylamide (**4**), du paraformaldehyde (**5**) et d'une amine secondaire (**2**). Le *N*-(hydroxyméthyl)-acrylamide (**6**) interviendrait comme intermédiaire de réaction.

Nous avons transposé au cas des acrylamides, le mode opératoire décrit par *E. Müller* et al.^{6,7)} pour la préparation du *N*-(diéthylaminométhyl)-méthacrylamide à partir du méthacrylamide dans le tétrachlorure de carbone.

Ce mode de synthèse présente plusieurs avantages: (a) L'eau qui se forme au cours de la réaction constitue une phase non miscible au tétrachlorure de carbone, aisément séparable par décantation. (b) Les oligomères susceptibles de se former dans le cas des dérivés **7a** et **7b** sont solubles dans la phase aqueuse et non dans la phase organique. Ils sont ainsi facilement éliminés. (c) Il est possible d'estimer l'avancement de la réaction par spectroscopie IR. En effet, le spectre de la phase organique permet de suivre l'évolution des bandes caractéristiques de l'acrylamide et du dérivé aminé, en raison de la transparence du solvant.

Nous avons ainsi préparé les monomères suivants: Le *N*-(diméthylaminométhyl)-acrylamide (**7a**), le *N*-(diéthylaminométhyl)-acrylamide (**7b**), le *N*-(dipropylaminométhyl)-acrylamide (**7c**), le *N*-(dibutylaminométhyl)-acrylamide (**7d**), le *N*-(dihexylaminométhyl)-acrylamide (**7e**) et le *N*-(didodecylaminométhyl)-acrylamide (**7f**). Les caractéristiques de ces différents dérivés sont rassemblés dans le Tab. 1 (Partie expérim.). Outre l'analyse élémentaire, le dosage protométrique des fonctions aminées portées par les molécules de monomère permet d'estimer la pureté des produits obtenus. L'examen du Tab. 1 montre l'efficacité de la purification par recristallisation. Le dérivé **7a**, non recristallisable, et **7f**, qui cristallise très difficilement, présentent un défaut marqué en fonction aminée et n'ont pas été polymérisés.

Homopolymérisation

La polymérisation radicalaire des monomères préparés a été étudiée en masse et dans divers solvants en fonction de la concentration en amorceur, azo-2,2' isobutyronitrile (AIBN) (0,5 à 2%), de la température (75 et 85°C) et de la durée de la réaction (1 à 16 h).

La polymérisation en solution benzénique a été préconisée par *E. Müller* et al.⁶⁾ et par *Sebille*⁸⁾. Nous avons également utilisé des mélanges benzène/acétonitrile comme solvant mais c'est finalement la polymérisation en masse qui nous a donné les meilleurs résultats. La viscosité inhérente (solution 0,5% dans le benzène) des divers polymères obtenus est comprise entre 4 et 8 ml/g. Il est probable qu'au cours de la polymérisation, qui s'effectue à chaud, le monomère instable^{7,9)} se scinde pour régénérer l'amine de départ

qui peut alors jouer le rôle d'un inhibiteur de polymérisation. La faible masse moléculaire obtenue ne constitue pas un inconvénient pour l'utilisation en tant que résine échangeuse d'ions.

Préparation des résines

Les monomères *N*-(diéthylaminométhyl)-acrylamide (**7b**), *N*-(dipropylaminométhyl)-acrylamide (**7c**), *N*-(dibutylaminométhyl)-acrylamide (**7d**) et *N*-(dihexylaminométhyl)-acrylamide (**7e**) ont été copolymérisés en masse avec 6 et 8% de vinylbenzène. Ce dernier a été utilisé sous la forme d'un produit commercial (Touzart et Matignon) contenant de l'éthylvinylbenzène qui s'incorpore à la résine par copolymérisation. Les fonctions aminées ont été dosées par protométrie (dosage en retour). La comparaison des résultats obtenus avec l'analyse d'azote révèle que les produits subissent une certaine dégradation au cours de la polymérisation car ils présentent systématiquement un défaut d'amine (voir Tab. 2, Partie expérim.).

Partie expérimentale

Préparation des monomères

Dans un ballon de 500 ml, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique, et d'un dispositif permettant un balayage d'azote, on introduit successivement 250 ml de tétrachlorure de carbone, 7,5 g de paraformaldehyde (0,25 mol de HCHO), 0,3 g de méthoxy-4 phénol (inhibiteur de polymérisation) et 0,375 mol d'amine disubstituée. La température croît jusqu'à 40–50°C tandis que le trioxyméthylène passe en solution. Sa dissolution est complète en 15 min environ. Le mélange réactionnel est alors porté à 60°C et additionné de 0,25 mol d'acrylamide (17,75 g) ajoutée par petites fractions. Ce dernier constituant, bien que très peu soluble dans le tétrachlorure de carbone, disparaît progressivement du milieu par suite de sa réaction. Simultanément, l'eau formée au cours de la synthèse se rassemble au-dessus du tétrachlorure de carbone. La réaction est poursuivie à cette même température pendant 3 à 4 h. La phase organique est recueillie par décantation et le produit brut est isolé après évaporation du solvant.

Seul le *N*-(diméthylaminométhyl)-acrylamide (**7a**) déjà isolé par *Sebille*⁸⁾ a été purifié par une distillation sous vide préconisée dans le brevet de *E. Müller* et al.⁷⁾ Il a été recueilli à 91–92°C sous un vide de $\approx 0,02$ mbar.

Nous avons préféré purifier les autres dérivés par 3 recristallisations, à basse temp. (–20°C), dans l'acétonitrile. Cette opération est réalisée à l'aide d'un appareillage qui permet, après filtration du monomère, son séchage prolongé (24 h), à la température

Tab. 1. Préparation des monomères; analyses, rdt., purification et dosage de fonctions aminées

Monomère	Rdt. en %	Purification	Analyse élémentaire				Dosage des fonctions aminées	
			C	H	N	O		
7a	45	Dist. i. vac. pe _{0,02} 91-92°C	Calc.	56,22	9,44	21,86	12,48	Direct. Défaut 11%
			tr.	53,62	9,35	22	14,24	
				53,65	9,20	21,86	14,37	
7b	30	Recrystall. dans l'acétonitrile	Calc.	61,50	10,32	17,93	10,24	Direct. Défaut 0%
			tr.	60,60	10,43	18,26	10,96	
				60,91	10,32	18,36	10,74	
7c	30	Recrystall. dans l'acétonitrile	Calc.	65,17	10,94	15,20	8,68	Retour. Défaut 1%
			tr.	65,16	10,99	15,25	8,68	
					11,24			
7d	40	Recrystall. dans l'acétonitrile	Calc.	67,87	11,39	13,19	7,53	Retour. Défaut <1%
			tr.	67,27	11,41	13,28	7,92	
				67,47	11,44	13,34	7,95	
7e	25	Recrystall. dans CH ₃ CN/CCl ₄ (70:30)	Calc.	71,58	12,01	10,43	5,96	Retour. Défaut 10%
			tr.	73,42	12,98	8,40	5,23	
				73,13			5,23	
7f	15	Recrystall. dans CH ₃ CN/CCl ₄ (50:50)	Calc.	76,99	12,92	6,41	3,66	Retour. Défaut 12%
			tr.	76,90	12,94	6,27	3,91	

de 0°+5°C sous vide de pompe à palettes. Cette méthode nous a permis d'éviter la polymérisation partielle et la dégradation occasionnées par la distillation. Elle n'a pu être employée pour le dérivé **7a** en raison de son point de solidification inférieur à celui de l'acétonitrile.

Dans le cas des monomères obtenus à partir d'une amine lourde (dihexylamine (**2e**), didodecylamine (**2f**)), qui ne sont pas miscibles à chaud à l'acétonitrile, nous avons été contraints d'utiliser un mélange d'acétonitrile et de tétrachlorure de carbone, pour obtenir une recristallisation correcte. Ces deux monomères se présentent sous la forme de produits cireux blanchâtres.

Les analyses élémentaires, les rdts., la procédure de purification et le dosage des fonctions aminées des monomères sont donnés dans le Tab. 1.

Homopolymérisation

Les meilleurs résultats sont obtenus en chauffant le monomère à 85°C pendant 3 h sous courant d'azote en présence de 1% d'azo-2,2' isobutyronitrile. Le polymère brut est abondamment lavé à l'éther de pétrole ou à l'acétone pour éliminer toute trace d'amine puis lyophilisé à partir d'une solution benzénique. Le polymère finalement isolé se présente sous la forme d'une substance jaune pâle, très visqueuse.

Préparation des résines

Le monomère (20 g) et le divinylbenzène sont introduits dans un ballon purgé d'air, muni d'un réfrigérant et d'un système d'agitation. La temp. est portée à 80°C. Au bout d'un quart d'heure, la réaction de polymérisation est amorcée en ajoutant 1% (en poids de monomère) d'azo-2,2' isobutyronitrile. Si aucune précaution particulière n'est prise la temp. s'élève brusquement jusqu'à 115°C. Pour éviter ce phénomène susceptible d'être préjudiciable à la synthèse de la résine, nous avons maintenu la temp. aux alentours de 80°C grâce à un bain d'eau froide. La polymérisation est poursuivie pendant 1 h.

Tab. 2. Analyses d'azote des résines

Monomère	Taux de pontage en %	Taux d'azote en %		Designation de la résine
		théor.	analyse	
7b }	6	16,0	13,84-13,80	D.E.M. X6
	8	15,7	12,82-12,84	D.E.M. X8
7c }	6	13,71	10,66	D.P.M. X6
	8	13,25	9,62	D.P.M. X8
7d }	6	11,95	10,55-10,69	D.B.M. X6
	8	11,55	9,59-9,73	D.B.M. X8
7e	8	10,13	6,56-6,63	D.H.M. X8

Les résines ainsi obtenues sont abondamment lavées à l'eau et à l'éthanol pour éliminer toute trace de monomère ou de leurs produits de dégradation susceptibles de s'être formés. Elles subissent ensuite plusieurs cycles d'échanges [trois en général avec HCl (1 M) et NaOH (1 M)], jusqu'à obtention d'une capacité constante. Leur coloration est alors blanche ou très légèrement jaune. Le rendement mesuré après séchage est de 30 à 35%. Les analyses d'azote sont donnés dans le Tab. 2.

Étude des propriétés d'échange anionique

Capacité et cinétique de fixation ionique

La capacité exprimée en milliéquivalents par gramme de résine sèche peut être déterminée par dosage acidimétrique en retour des fonctions aminées ($C_{\text{mesurée}}$). Cette grandeur peut aussi être calculée à partir du taux d'azote donné par la microanalyse. Dans notre cas $C_{\text{analyse}} = (\text{pourcentage en N})/28$ (cette valeur correspond à une capacité maximale obtenue en considérant que 50% des atomes d'azote appartiennent aux fonctions amide et les 50 autres pour cent aux amines secondaires).

D'autre part, le rapport R entre la capacité mesurée et la capacité déduite de l'analyse élémentaire, nous indique que pour presque toutes les résines, 90% des sites échangeurs d'ions sont atteints (voir Tab. 3).

Tab. 3. Capacités mesurées et calculées. Valeurs de leur rapport R

Résine	Capacité en milliéquivalents par g		$10^2 \cdot R$
	C_{analyse}	$C_{\text{mesurée}}$	
D.E.M. X8	4,57	4,10	89,5
D.E.M. X6	4,93	4,10	83,1
D.P.M. X8	3,44	3,04	88,7
D.P.M. X6	3,80	3,32	87,5
D.B.M. X8	3,44	2,97	87,0
D.B.M. X6	3,79	3,45	90,5
D.H.M. X8	2,35	1,63	70,5

Cependant, cette capacité, indépendante de la nature de l'acide utilisé, n'est atteinte qu'après 6 heures de mise en contact de la solution ionique avec la résine. La pénétration des ions dans la résine est donc un phénomène

lent et dans le conditionnement de nos résines, la durée de mise en contact a été fixée à 12 heures. Au contraire, l'échange d'anions est un phénomène très rapide. Les ions chlorure fixés sur la résine D.E.M. X6, par exemple, sont déplacés par les ions nitrates presque immédiatement. En effet, la valeur maximale du rapport des concentrations $[Cl^-]_R/[NO_3^-]_R$ dans la phase résine, est atteinte en quelques minutes.

Stabilité

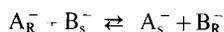
La capacité des résines n'est pas modifiée par un contact de 120 h avec l'acide chlorhydrique (0,1 M). La stabilité des résines vis à vis de la soude est également excellente. La capacité de la résine D.E.M. X8, par exemple, reste constante après une série de dix échanges successifs acide-base effectués par des régénérations à la soude concentrée (2 M).

Sélectivité

Une masse déterminée de résine est mise en équilibre avec une solution de deux anions A^- et B^- dans des proportions connues. Ces deux anions sont introduits soit sous forme d'un mélange HA et HB, soit sous forme d'un mélange d'un acide HA et d'un sel KB.

Cette étude a été réalisée en déterminant les différentes constantes apparentes d'échange des anions monovalents suivants, pris deux à deux : chlorure, bromure, iodure, nitrate, thiocyanate et perchlorate. La résine filtrée est lavée abondamment à l'eau distillée et la solution recueillie est dosée par la soude ce qui permet de connaître la concentration totale en anions (A^- et B^-) fixés. Ce résultat associé à celui du dosage argentimétrique, conduit à la détermination de la concentration de chacun des deux anions en solution. Il est alors possible de calculer la constante apparente d'échange pour un couple B^-/A^- .

En effet lorsque deux ions monovalents A^- et B^- sont en présence d'une résine échangeuse d'ion, un équilibre s'établit suivant la réaction :



Dans cette équation les indices s et R désignent respectivement les espèces dissoutes dans la solution et celles qui ont pénétré dans la phase définie par le réseau macromoléculaire.

Bien qu'il ne s'agisse pas d'un équilibre en phase homogène, la loi d'action de masse est généralement admise:

$$K^{\circ}A^{\ominus}B^{\ominus} = \frac{[A_s^{\ominus}][B_R^{\ominus}]}{[A_R^{\ominus}][B_s^{\ominus}]}$$

$[A^{\ominus}]$ et $[B^{\ominus}]$ sont les activités des espèces correspondantes dans les deux phases.

D'une façon pratique, on utilise plutôt la constante apparente $K_A^{B^{\ominus}}$ calculée en remplaçant les activités par les concentrations.

La méthode directe de détermination de $K_B^{A^{\ominus}}$ n'est cependant pas applicable pour tous les couples d'anions pris deux à deux, exception faite pour le couple I^{\ominus}/Cl^{\ominus} . En effet, pour qu'une mesure soit réalisable, il faut que les produits de solubilité des sels d'argent des anions en présence, soient très différents. Les anions Cl^{\ominus} , Br^{\ominus} , I^{\ominus} et SCN^{\ominus} , qui possèdent des sels d'argent

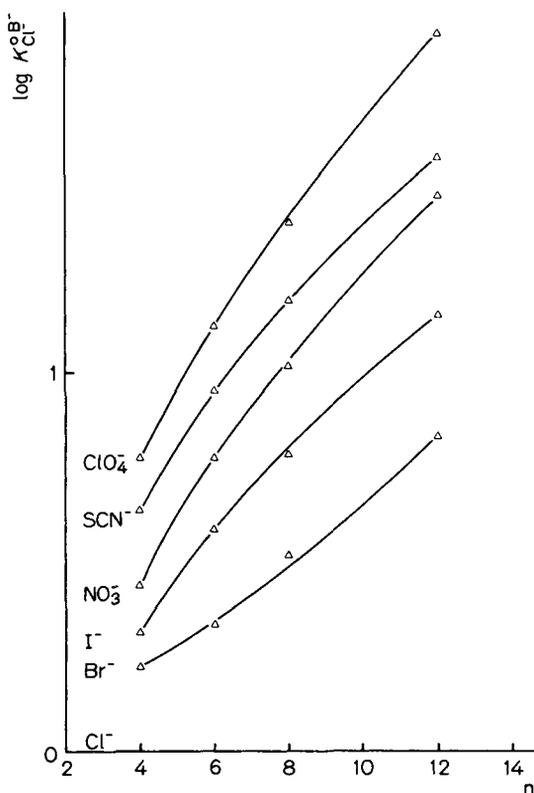


Fig. 1. Logarithmes des constantes de sélectivité $K_{Cl^{\ominus}}^{A^{\ominus}B^{\ominus}}$ en fonction de n, nombre total d'atomes de carbone du substituant dialkylaminé

dont les caractéristiques de solubilité sont voisines¹⁰⁾ sont pour cette raison étudiés avec les anions NO_3^- ou ClO_4^- dont les sels d'argent sont très solubles.

La propriété multiplicative des constantes apparentes d'échange d'ions permet de déduire la valeur des constantes des couples d'halogénures:

$$K_A^{\circ B^-} = K_X^{\circ B^-} \cdot K_A^{\circ X^-}$$

Les différentes valeurs des constantes apparentes d'échange $K_A^{\circ B^-}$ ont été déterminées pour toutes les résines dont le taux de pontage est de 6% exception faite pour la résine D.H.M. X8 (pontée à 8%). Les valeurs expérimentales des constantes $K_A^{\circ B^-}$ sont connues avec une précision de 6%. Elles nous ont permis de déterminer les valeurs des constantes des autres couples d'anions (à 12% près). Afin de mieux comparer les sélectivités des résines entre elles, nous avons calculé les constantes apparentes d'échange $K_{\text{Cl}^-}^{\circ B^-}$ de chaque ion en prenant l'ion chlorure pour référence. Nous avons ainsi établi les courbes montrant $\log K_{\text{Cl}^-}^{\circ B^-}$ en fonction du nombre total n d'atomes de carbone du substituant dialkylaminé (Fig. 1).

Discussion

La constante de l'équilibre entre les ions A^- et B^- est liée à la variation d'enthalpie libre de la réaction d'échange.

$$\Delta G = -RT \log K_A^{\circ B^-}$$

La constante apparente $K_A^{\circ B^-}$ n'a pas de signification thermodynamique simple mais elle est d'un accès expérimental aisé et son évolution au moins qualitative est sans doute peu éloignée de celle de $K_A^{\circ B^-}$.

L'équilibre d'échange d'ion est lié à la variation de volume de la phase macromoléculaire (gonflement ou contraction de la résine). Il dépend également de la stabilité de l'association anion-cation formée au niveau du site échangeur d'ion¹¹⁻¹⁵⁾. Aussi l'enthalpie libre d'échange est la somme de deux termes: ΔG du gonflement qui dépend notamment des caractéristiques structurales de la résine (nature chimique, flexibilité, degré de pontage etc.) et ΔG de l'interaction qui caractérise l'intensité des interactions mises en jeu:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{gonflement}} + \Delta G_{\text{interaction}}$$

Le terme enthalpique interactionnel a fait l'objet de nombreuses recherches^{16,17}). Il peut être subdivisé en tenant compte respectivement de l'énergie d'attraction coulombienne $\Delta G_{\text{coul.}}$, de l'énergie de répulsion $\Delta G_{\text{rep.}}$, entre les ions, de l'attraction due à la polarisabilité des atomes $\Delta G_{\text{pol.}}$, des variations locales de la valeur de la constante diélectrique dans la phase aqueuse et dans la phase résine $\Delta G_{\text{diél.}}$, du caractère partiellement covalent de la liaison anion-cation $\Delta G_{\text{cov.}}$ et enfin de la variation de l'énergie d'hydratation des ions au cours de la formation du complexe anion-cation $\Delta G_{\text{hyd.}}$:

$$\Delta G_{\text{interaction}} = \Delta G_{\text{coul.}} + \Delta G_{\text{rep.}} + \Delta G_{\text{pol.}} + \Delta G_{\text{diél.}} + \Delta G_{\text{cov.}} + \Delta G_{\text{hyd.}}$$

Gregor et al.^{11,18}) ont analysé l'importance du terme $\Delta G_{\text{gonflement}}$. Ils ont montré que pour le remplacement d'un ion A^- par un ion B^- l'énergie correspondante s'exprime, en première approximation, par la relation:

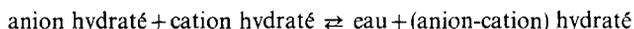
$$\Delta G_{\text{gonflement}} = -\pi(\bar{V}_{A^-} - \bar{V}_{B^-})$$

π est la pression de gonflement de la résine et \bar{V}_{A^-} et \bar{V}_{B^-} les volumes molaires partiels des ions A^- et B^- hydratés qui peuvent souvent être assimilés aux volumes des ions hydratés¹⁸). Le raisonnement de Gregor conduit à identifier l'ordre de sélectivité des ions avec le rang de classement par taille des ions hydratés. Il a permis de bien justifier les ordres de sélectivité et l'influence du taux de pontage observés pour les résines cationiques. Dans le cas des résines anioniques, cet effet est insuffisant pour expliquer l'ordre de sélectivité obtenu^{12-14,19}). Les ions Cl^- , Br^- , I^- qui ont des volumes hydratés peu différents (estimés d'après leur conductivité limite équivalente¹³) devraient se fixer sur la résine de la même façon, ce qui n'est pas le cas (voir Fig. 1). Les effets interactionnels d'origine électrique ont été proposés pour justifier la sélectivité de résines échangeuses d'ions^{2,19,20}). Bien que ceux-ci soient exaltés par la diminution de la constante diélectrique moyenne lorsqu'on passe du milieu aqueux à la phase résine¹³), la contribution de ce type d'interaction est sans doute très faible dans le cas des produits que nous avons préparés. En effet, les termes $\Delta G_{\text{coul.}}$, $\Delta G_{\text{rep.}}$, $\Delta G_{\text{pol.}}$, sont d'autant plus petits que la distance anion-cation est plus élevée. Or, précisément celle-ci ne peut être que grande, compte-tenu du très important volume du site cationique. Si celui-ci n'est pas exactement connu, et même difficilement estimable, on peut néanmoins, le rapprocher du rayon ionique des ions R_4N^+ qui varie de 3,5 à 4,9 Å pour la série R = méthyle, éthyle, propyle et butyle¹⁷).

De même, le terme $\Delta G_{\text{diél.}}$ lié à la variation locale de la constante diélectrique diminue rapidement (en r^{-4}) avec la distance anion-cation, r ,¹⁷⁾

Le terme $\Delta G_{\text{cov.}}$ est plus difficile à estimer, il fait intervenir le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique des ions mis en jeu¹⁶⁾. Ces derniers paramètres ne varient sans doute qu'assez faiblement dans la série homologue de cations étudiés. Or les échelles d'affinité dépendent considérablement (voir Fig. 1) de la taille du substituant alkyle du site échangeur: il faut en conclure que pour la variété des résines étudiées, ce n'est pas dans l'interaction du type covalent qu'il faut rechercher l'origine de la sélectivité.

La variation d'énergie liée à la libération d'eau dans un équilibre:



et son importance dans le phénomène d'échange d'ion ont été soulignés par plusieurs auteurs^{13, 21)}.

Le calcul du bilan énergétique de l'équilibre ci-dessus, proposé par *Gurney*,²²⁾ et par *Frank*²²⁾, a été repris par *Friedman* et al.¹⁷⁾ qui ont montré que dans le cas de la formation d'halogénures de tétraalkylammonium, c'est le terme d'hydratation qui est le plus important dans l'enthalpie libre de formation de complexe anion halogénure-cation tétraalkylammonium. En transposant ces résultats au cas des résines que nous avons préparées, il apparaît que pour une résine donnée ce seront les ions les moins fortement hydratés qui seront les plus retenus sur la résine.

Quelques valeurs d'enthalpie d'hydratation ΔH ont été publiées^{23, 24)} (Tab. 4).

L'ordre de sélectivité observé (Fig. 1) correspond à celui des enthalpies d'hydratation.

Tab. 4. Enthalpie d'hydratation de quelques anions

Ion	Rayon ionique en Å	$\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$	
		A ^{a)}	B ^{b)}
Cl ⁻	1,81	296	363,4
Br ⁻	1,91	271,7	336,2
I ⁻	2,16	239,5	295,2
ClO ₄ ⁻	2,45	—	235,7

a) cf. 23).

b) cf 24).

L'importance de l'association anion-cation est d'autant plus marquée que la taille des ions est plus importante aussi, il est logique d'observer un accroissement de la sélectivité avec la taille du substituant alkyle du site échangeur (Fig. 1).

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de *Bury* et *Justice*²⁵⁾ qui ont montré (voir Tab. 5) que les sels de tétraalkylammonium donnent des associations de stabilité croissante avec les ions Br^- , I^- , ClO_4^- .

Tab. 5. Constante de stabilité de quelques sels de tétraalkylammonium

Cation	Anion	Constante de stabilité	
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}^- \\ \text{I}^- \end{array} \right.$	1,12 1,42	
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}^- \\ \text{I}^- \\ \text{ClO}_4^- \end{array} \right.$	1,31 1,92 2,2
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}^- \\ \text{I}^- \end{array} \right.$	1,48 2,62
		$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}^- \\ \text{I}^- \\ \text{ClO}_4^- \end{array} \right.$

Pour un anion donné, la constante de stabilité augmente avec la taille de l'ion tétraalkylammonium de même que le rapport des constantes si on compare les ions deux à deux.

Si le site échangeur possède un groupement hydrophile (fonction hydroxy par exemple) il subsiste des interactions fortes ion-eau et la variation de l'énergie d'hydratation dans la formation de l'association est plus faible avec une telle résine. L'échelle des sélectivités est plus étroite et l'effet d'hydratation n'est plus nécessairement le facteur prépondérant ce qui peut expliquer un ordre d'élution des ions différent. Ces résultats se retrouvent si on considère les résines de type benzylhydroxyethyl-diméthylammonium ou celles qui sont dérivées de la *N*-méthyl *N*-époxypropyl-alkylamine²⁶⁾.

Nous remercions le Dr. *J. C. Justice* du Laboratoire d'Électrochimie de l'Université de Paris VI pour les fructueuses critiques qu'il a bien voulu apporter au cours de la préparation du manuscrit.

- 1) B. Tremillion, «Les séparations par les résines échangeuses d'ions». Gauthiers-Villars, Paris 1965
- 2) J. Aveston, D. A. Everest, R. A. Wells, J. Chem. Soc. **1958**, 231
- 3) M. Bartoli, Thèse de 3ème cycle, Université de Paris (1973)
- 4) H. Komogawa, T. Sekiya, Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.) **63**, 1631 (1960); C. A. **56**, 13084h (1962)
- 5) H. Sugiyama, H. Komogawa, J. Polym. Sci. A **4**, 2281 (1966)
- 6) D. B. P. 1 102 157 (1954), Bayer AG, C. A. **56**, 4624h; E. Müller, K. Dinges, W. Graulich, Makromol. Chem. **57**, 27 (1962)
- 7) F. P. 1250491 (1959), Bayer AG; Inv.: E. Müller, W. Graulich
- 8) B. Sebillé, C. R. Acad. Sci. Paris C **269**, 1513 (1969)
- 9) A. Einhorn, Liebigs Ann. Chem. **343**, 207 (1905)
- 10) G. Charlot, «Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale», Masson, Paris 1961
- 11) H. P. Gregor, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2370 (1948); **73**, 642 (1951)
- 12) G. E. Boyd, S. Lindenbaum, G. E. Myers, J. Phys. Chem. **65**, 577 (1961)
- 13) B. Chu, D. C. Whitney, R. M. Diamond, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1405 (1962)
- 14) J. A. Marinsky, J. Phys. Chem. **71**, 1572 (1967)
- 15) F. Helfferich, «Ion-exchange», McGraw-Hill, New York 1962
- 16) R. G. Pearson, «Hard and soft acid and bases», Dowden, Hutchinson et Ross, Stroudsburg USA, 1973
- 17) P. S. Ramanathan, C. V. Krishnan, H. L. Friedman, J. Solution Chem. **1**, 237 (1972) et ref. citées
- 18) H. P. Gregor, J. I. Bregman, J. Colloid Sci. **6**, 323 (1951); H. P. Gregor, M. Frederick, Ann. N. Y. Acad. Sci. **57**, 87 (1953)
- 19) H. P. Gregor, J. Belle, R. A. Marcus, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1984 (1954); **77**, 2713 (1955)
- 20) J. L. Pauley, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1422 (1954)
- 21) R. M. Diamond, J. Phys. Chem. **67**, 2513 (1963)
- 22) R. W. Gurney, «Ionic processes in solution», New York 1953; H. S. Frank, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **228**, 364 (1965)
- 23) J. E. Randles, Trans. Faraday Soc. **52**, 1573 (1956)
- 24) H. F. Halliwell, S. C. Nyburg, Trans. Faraday Soc. **59**, 1126 (1963); J. Chem. Soc. **1960**, 4603
- 25) M. C. Justice, J. C. Justice, C. R. Acad. Sci. Paris C **262**, 608 (1966); R. Bury, J. C. Justice, J. Chim. Phys. **64**, 1491 (1967)
- 26) C. Bruneau, J. Lescq, C. Quivoron, Bull. Soc. Chim. France **1973**, 552: 558