# SYNTHESE, PROPRIETES COMPLEXANTES ET POUVOIR EXTRACTANT DE $\beta$ -DIPHOSPHORAMIDES HYDROPHOBES

## G. DOUCET LADEVEZE, Y. JABBARI AZAD, L. RODEHUSER, P. RUBINI, C. SELVE et J.J. DELPUECH\*

#### Laboratoire d'Etudes des Solutions Organiques et Colloīdales (LESOC) U.A. C.N.R.S. n°406, Université de Nancy I, B.P. n°239,54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY CEDEX, FRANCE

(Received in France 25 February 1985)

Abstract : New hydrophebic  $\beta$ -diphosphoramides of the type [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O)]<sub>2</sub>NR

where R = hexyl(OHIPA), dodecyl(ODIPA) or benzyl (OBIPA) have been synthesized; their hydrophobic character and their complexing and extracting abilities have been measured and compared to those of NIPA (R = methyl). It is shown that, among the four ligands, the compound ODIPA presents the best extracting properties because of its insolubility in water and its important complexing ability.

<u>Résumé</u>: De nouveaux  $\beta$ -diphosphoramides hydrophobes, du type  $[(Me_2N_2P(O))_2NR$ où R = hexyle(OHIPA), dodécyle (ODIPA) ou benzyle (OBIPA) ont été préparés ; leur caractère hydrophobe, leur pouvoir complexant et extractant vis-à-vis de perchlorates métalliques ont été mesurés et comparés à ceux du NIPA, ligand où R = méthyle. L'étude montre que le composé ODIPA est, parmi ces quatre ligands, le meilleur agent extractant puisqu'il est insoluble dans l'eau et qu'il possède les

# propriétés complexantes éprouvées des β-diphosphoramides.

#### INTRODUCTION

Les composés phosphorylés sont d'excellents agents complexants des ions métalliques et sont fréquemment employés dans les procédés d'extraction liquide-liquide (par exemple le tributylphosphate, les oxydes de trialkylphosphines, les dialkylesters de l'acide phosphorique, etc...). Ils sont notamment utilisés pour la concentration et la purification de l'uranium<sup>1</sup>. Bien que de nombreux extractants aient été proposés, la recherche de nouvelles molécules reste à l'ordre du jour afin d'améliorer les procédés existants. Les phosphoramides présentent des propriétés complexantes exceptionnelles, comme nos travaux antérieurs l'ont démontré pour le nonaméthylimidodiphosphoramide<sup>2</sup> (NIPA, de formule [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O)]<sub>2</sub>NR où R est un groupe méthyle). Ce composé est très hydrophile et ne peut donc être employé comme agent extractant. Pour le rendre hydrophobe et ne pas perdre ses propriétés complexantes, nous nous sommes proposés de greffer sur l'azote central de la molécule des chaînes alkyles : R = n-hexyle ou n-dodécyle, ou un groupe benzyle. Le caractère hydrophobe de ces composés a été mesuré par l'intermédiaire de leur coefficient de partage entre l'eau et un solvant organique, en l'occurence le nitrométhane. Ensuite nous avons testé les propriétés chélatantes de ces nouveaux ligands vis-à-vis de quelques cations tels que  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ , ainsi que leur comportement dynamique en solution (cinétiques d'échange inter et intramoléculaires). Enfin, dans une dernière étape, nous avons mesuré le pouvoir extractant des dérivés OHIPA et ODIPA pour une série de perchlorates métalliques et nous l'avons comparé à celui du NIPA et de l'OMPA (octaméthylpyrophosphoramide :  $[(Me_2N)_2P(O)]_2O)$ .

Certains résultats préliminaires de cette étude, notamment la synthèse des composés OHIPA et ODIPA, ont fait l'objet d'une note<sup>3</sup>.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

#### Préparation des ligands

Pour les synthèses desligands, les solvants utilisés sont purifiés suivant les techniques usuelles. Les microanalyses des produits 1 à 6 ont été effectuées et sont en accord avec la structure.

N,N tétraméthyl, N'hexylphosphotriamide (1)

A une solution, bien agitée et à température ambiante, de 12,12 g (0,12 mol) d'hexylamine, 12,12 g (0,12 mol) de triéthylamine et 0,66 g (0,006 mol) de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) dans 250 ml d'éther anhydre, on additionne goutte à goutte 20,5 g (0,12 mol) de chlorure de phosphobis(diméthylamide). Après 24 heures d'agitation, le précipité de chlorure de triéthylammonium est filtré et l'éther évaporé sous vide. Le produit est distillé :  $Eb_{0,1} = 110^{\circ}C$ ; Rdt 96 % (27,1 g);  $R_F$ (AcOEt85 % MeOH15 %) = 0,52;  $n_D^{22}$ =1,459; RMN <sup>1</sup>H : en accord avec la structure ; RMN <sup>31</sup>P :  $\delta$  = 21,6 ppm (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % externe) N,N,N',N' octaméthyl N" hexylimido diphosphotétramide (2) (OHIPA)

0,12 mole de produit <u>1</u> est mise en solution dans 150 ml de xylène sec. Cette solution est ajoutée goutte à goutte, sous atmosphère inerte, à 75 ml d'une solution 1,6 M de butyllithium dans l'hexane convenablement agitée. La température du mélange est portée à 50°C pendant 1 heure. On additionne rapidement 20,5 g (0,12 mol) de chlorure de phosphobis(diméthylamide). On porte à ébullition pendant 15 minutes en maintenant une bonne agitation. Après retour à l'ambiante, on filtre le chlorure de lithium et évapore le solvant sous vide. Le résidu visqueux est repris dans du chlorure de méthylène et cette solution est lavée plusieurs fois à l'eau pour éliminer l'octaméthylpyrophosphoramide formé comme sous-produit. On purifie alors sur colonne de silice (AcOEt pur puis gradient AcOEt/MeOH 98:2 à 90:10); Rdt = 35% (15,5 g); R<sub>F</sub> = 0,35 (AcOEt-MeOH 85:15); n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4789; RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) en accord avec la structure ; RMN <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% externe) :  $\delta$  = 18,5 ppm.

Le même mode opératoire que pour <u>1</u> est utilisé en remplaçant l'héxylamine par la dodécylamine. On purifie sur colonne de silice. Rdt = 95 % (36,4 g) ;  $R_F = 0,53$  (AcOEt-MeOH 85:15); f = 35-37°C (décomposition) ; RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/TMS) en accord avec la structure ; RMN <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % en référence externe):  $\delta = 21,9$  ppm.

N,N,N',N' octaméthyl, N"dodécylimido diphosphoramide (4); (ODIPA)

Le même mode opératoire que pour <u>2</u> est utilisé. Après purification sur colonne de silice : Rdt = 35%(19g);  $R_F = 0,37$  (AcOEt-MeOH 85:15) ;  $n_D^{22} = 1,4728$  ; RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>-TMS) : en accord avec la structure ; RMN <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % externe) :  $\delta = 18,9$  ppm N,N tétraméthyl, N'benzylphosphotriamide (5)

Le même mode opératoire que pour <u>1</u> est employé en utilisant la benzylamine. On purifie par recristallisation (CCl<sub>4</sub>). Rdt = 80 % (23,1 g); RMN H (CDCl<sub>3</sub>/TMS) : en accord avec la structure ; RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ; 85 % externe) :  $\delta$  = 21,9 ppm.

N,N,N',N' octaméthyl, N" benzylimido diphosphoramide (6) (OBIPA)

Le même mode opératoire que pour  $\underline{2}$  est utilisé. Après purification par chromatographie sur silice : Rdt = 20 % (9 g), huile très visqueuse ; RMN <sup>1</sup>H (CDCL/TMS) : en accord avec la structure ; RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % externe) :  $\delta$ = 19,8 ppm. NIPA et OMPA

La synthèse de ces deux composés a été effectuée suivant un procédé décrit dans la littérature<sup>5,6</sup>.

Schéma des synthèses l<sup>ère</sup> étape 2  $O:P(NMe_2)_3 + O:PCI_3 = \frac{\Delta}{2h} = 3 O:P(NMe_2)_2CI_3$ 2ème étape  $O:P(NMe_2)CI + H_2N-R + Et_3N \xrightarrow{Et_2O/DMAP} O:P(NMe_2)_2NHR + Et_3HNCI+$ 3ème étape  $O:P(NMe_2)_2NHR + BuLi \xrightarrow{xylene ou THF} O:P(NMe_2)_2NR,Li^{\Theta} + BuH + 50^{\circ}C$ 4ème étape Formules et abréviations Rdt (%) Formule  $O = P \left\{ \begin{array}{c} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \\ N - R \\ L \end{array} \right\}$ 96  $\underline{I}: R = (CH_2)_5 CH_3$  $3: R = (CH_2)_{11}CH_3$  $5: R CH_2 = 0$ 95 80

....

$$\frac{2}{4} X = N(CH_2)_5CH_3 35$$
(OHIPA)
$$\frac{4}{5} X = N(CH_2)_{11}CH_3 35$$

$$(CH_{3})_{2}N \xrightarrow{P}_{p} (CH_{3})_{2} \underbrace{4 \times 1}_{(CH_{3})_{2}N} \underbrace{4 \times 1}_{(CH_{3})_{2}N} \underbrace{4 \times 1}_{(CH_{3})_{2}} \underbrace{4 \times 1}_{(CH_$$

#### (OMPA)

a) Voie de synthèse différente

#### Préparation des complexes

Les complexes métalliques sont préparés à l'état solide à partir de perchlorates métalliques hydratés suivant une méthode décrite par Van Leeuwen et al<sup>7</sup>, sauf pour les complexes du magnésium et du zinc avec le OHIPA.

Les complexes  $Mg(OBIPA)_3(ClO_4)_2$  et  $Zn(OBIPA)_2(ClO_4)_2$  ont été synthétisés à partir des perchlorates métalliques dissous dans l'orthoformiate d'éthyle. La quantité stoechiométrique de ligand dissous dans l'éthanol absolu est ensuite ajoutée après une heure. La précipitation se produit par adjonction d'éther anhydre.

Les complexes de l'aluminium avec le OHIPA et le ODIPA et du magnésium avec le ODIPA ont été préparés de la façon suivante : le perchlorate métallique est dissous dans le triméthylorthoformiate ; après une heure le ligand dissous dans le minimum de dichlorométhane est ajouté ; le précipité est obtenu par l'action de l'éther éthylique anhydre. Pour le ODIPA la filtration est délicate car les précipités obtenus sont pâteux. Il faut répéter plusieurs fois les opérations de lavage, filtration et évaporation de l'éther avant d'obtenir un solide pulvérulent. Le complexe Mg(ODIPA)<sub>3</sub>(CIO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ne précipite qu'à froid et la filtration doit se faire à basse température.

Les complexes du magnésium et du zinc avec le OHIPA sont obtenus à partir des perchlorates métalliques et du ligand dissous dans le dichlorométhane ; on laisse une heure sous agitation ; ensuite la solution est mise sur tamis moléculaire pendant une dizaine d'heures afin d'éliminer l'eau ; le complexe est précipité à l'éther sec.

Les perchlorates métalliques sont des produits Fluka :  $Mg(ClO_4)_2$ .2H<sub>2</sub>O (puriss.) et Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O (purism) ou Alfa-Ventron :  $Zn(ClO_4)_2$ .6H<sub>2</sub>O (98,9%).

L'analyse élémentaire des différents complexes est donnée dans le tableau I.

Les solvants utilisés pour préparer les solutions des complexes nitrométhane (Fluka), dichlorométane (Prolabo) et carbonate de propylène glycol (Fluka) ont été purifiés par distillation et conservés sur tamis moléculaire au réfrigérateur. Pour les expériences RMN le nitrométhane deutérié (CEA) CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> a été employé.

Toutes les préparations des complexes et des solutions ont été effectuées dans une boîte à gants sous argon purifié.

<u>RMN</u> : les spectres d'identification des produits de synthèse ont été réalisés sur un appareil JEOL C60-HL ou Perkin-Elmer R-12 à 60 MHz.

La RMN du <sup>31</sup>P, du <sup>35</sup>Cl et du <sup>27</sup>Al a été effectuée sur un appareil BRUKER WP80 à 32,442 MHz, 7,84 MHz et 20,88 MHz respectivement.

#### Mesures cinétiques

Les études cinétiques en RMN <sup>31</sup>P se sont résumées à l'échange entre deux singulets. Les courbes théoriques ont été obtenues en utilisant le programme ECHGNC<sup>8</sup> basé sur un formalisme matriciel dû à Anderson<sup>9</sup>, Kubo<sup>10</sup> et Sack<sup>11</sup>.

L'échange entre les deux singulets dont le rapport des aires est égal à  $r = \frac{(L-L)_{lié}}{(L-L)_{libre}}$  est caractérisé par un vecteur population, p, et une matrice d'échange, E :

 $k_{RMN} = \tau_b^{-1}$  ( $\tau_b$ : temps de résidence moyen d'une molécule de ligand dans le site lié)

Tous les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur Texas Instruments 980A équipé d'une table traçante digitale Hewlett Packard 7210A.

#### Synthèse des nouveaux ligands

#### **RESULTATS ET DISCUSSION**

La synthèse des ligands OHIPA et ODIPA utilise une séquence réactionnelle similaire à celle du NIPA<sup>5</sup> mais modifiée<sup>3</sup>. Le ligand OBIPA a été préparé suivant la même procédure que celle décrite dans la référence 3. Les détails de la synthèse sont rapportés dans la partie expérimentale.

#### Caractère hydrophobe des ligands

Le caractère hydrophobe des ligands OHIPA, ODIPA et OBIPA a été mesuré par l'intermédiaire de leur coefficient de partage entre l'eau et le nitrométhane. Le nitrométhane a été choisi car nous l'avons utilisé pour les mesures d'extraction de cations métalliques ainsi que pour les études structurales et cinétiques. Généralement les complexes de perchlorates métalliques y sont très solubles.

Les mesures ont été effectuées à 20°C après agitation et décantation des deux phases d'égal volume. La quantité de ligand présent dans les deux phases a été dosée par RMN du <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en comparant l'aire du signal dû au ligand à celle du pic du triméthylphosphate OP(OMe)<sub>3</sub> ajouté comme standard interne.

Les résultats sont présentés dans le tableau II où ont été ajoutés ceux obtenus pour le NIPA et l'OMPA. A la lecture de ce tableau, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

a) le but poursuivi, à savoir accroître le caractère hydrophobe des ligands, est atteint puisque le ODIPA est insoluble dans l'eau (dans la limite de détection de la RMN)

b) le caractère hydrophobe des ligands augmente du OBIPA au OHIPA et du OHIPA au ODIPA. Ceci est en accord avec les incréments d'hydrophobie attribués aux groupes  $CH_2$  ou  $CH_3$  (-0,475) et à un cycle benzénique (-1,662)<sup>12</sup> pour les calculs de balance hydrophile-lipophile. Un calcul simple permet de faire le classement suivant par hydrophobie croissante :

benzyle < hexyle <<dodécyle

## (-2,137) (-2,85) (-5,7)

c) le ligand OMPA est plus hydrophobe que le NIPA; ce fait est plutôt surprenant si on considère la structure des deux molécules car l'OMPA possède un oxygène faisant pont entre les deux P, capable de liaisons "hydrogène" avec l'eau, contrairement au NIPA.

Par contre, si on considère les formes mésomères faisant intervenir l'atome central, on se rend compte que la délocalisation se fera moins bien dans le cas de l'OMPA, l'oxygène étant plus électronégatif que l'azote ; ceci conduit à des groupes phosphoryles moins chargés négativement dans le cas de l'OMPA comparé au NIPA

donc des interactions dipolaires soluté-eau moins fortes. Une autre contribution à ce comportement pourrait provenir d'un équilibre conformationnel différent pour les deux ligands conduisant également à une différence entre les moments dipolaires de ces composés en solution.

# Etude de quelques complexes cationiques de ces ligands

Il est important de connaître le comportement au point de vue de la complexation de ces nouveaux ligands et de les comparer au NIPA et à l'OMPA afin de vérifier que les modifications structurales apportées aux  $\beta$ -diphosphoramides n'ont pas changé considérablement le pouvoir extractant du motif  $\beta$ -biphosphoramide. Le pouvoir complexant des trois ligands OHIPA, ODIPA et OBIPA a été déterminé visà-vis de trois cations, un trivalent (Al<sup>3+</sup>) et deux divalents : Mg<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. Les complexes suivants ont été isolés à l'état solide : (cf. partie expérimentale)

 $AI(OHIPA)_{3}(CIO_{4})_{3}$ ;  $AI(ODIPA)_{3}(CIO_{4})_{3}$ 

 $Mg(OHIPA)_{3}(CIO_{4})_{2}$ ;  $Mg(ODIPA)_{3}(CIO_{4})_{2}$ ;  $Mg(OBIPA)_{3}(CIO_{4})_{2}$ 

 $Zn(OHIPA)_2(CIO_4)_2$ ;  $Zn(ODIPA)_2(CIO_4)_2$ ;  $Zn(OBIPA)_2(CIO_4)_2$ 

Le complexe du perchlorate d'aluminium avec le ligand OBIPA n'a pas pu être préparé. La faible taille du cation  $Al^{3+}$  (r = 0,51 Å) ainsi que le caractère volumineux du ligand portant un groupe benzyle, rigide si on le compare aux chaînes alkyles, explique certainement ce fait.

Contrairement aux ligands NIPA<sup>2a</sup> et OMPA<sup>13</sup>, les complexes entre le perchlorate de zinc et les trois ligands hydrophobes sont tétracoordinés à l'état solide. Ces trois derniers complexes se comportent différemment en solution (vide infra).

Les complexes ont été examinés en solution par RMN du proton, du phosphore-31, du chlore-35 et de l'aluminium-27, seuls ou en présence de ligand libre en excès dans la solution. Les solvants sont le nitrométhane (NM), le carbonate de propylèneglycol (PC) ou un mélange dichlorométhane-nitrométhane de 2 volumes pour 1 (appelé C<sub>2</sub>N). Ces solvants dissolvent très bien les perchlorates métalliques et sont "inertes" au point de vue de la complexation, c'est-à-dire qu'ils n'entrent pas en compétition avec les ligands dans la première couche de coordination.

|   | Veleurs<br>(I)      | c            | H          | N            | P            | A1         | Hg  | Zu         | C1                 |
|---|---------------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|-----|------------|--------------------|
| AI (OUTPA) 3 (CIO4) 3                                   | trouvés<br>calculés | 35,2         | 7,8<br>7,8 | 14,2<br>14,7 | 12,3<br>13,0 | 1,9        | -   | -          | non<br>dosê<br>7,4 |
| Mg(OHIPA)3(C104)2                                       | trouvée<br>calculée | 37,9<br>37,9 | 8,4<br>8,4 | 16,2<br>15,8 | 13.7<br>14.0 | -          | 1,8 | :          | 5,3<br>5,3         |
| Zn(OHIPA)2(C104)2                                       | trouvés<br>calculés | 33,5<br>33,5 | 7,4<br>7,4 | 13,7<br>14,0 | 12,5         | :          | -   | 6,2<br>6,5 | 7.3                |
| A1(0DIPA)3(C104)3                                       | trouvés<br>calculés | 42.7<br>42,7 | 8,7<br>8,8 | 12,1<br>12,5 | 10,3         | 1,5<br>1,6 | :   | -          | 6,1<br>6,3         |
| Mg(ODIPA) <sub>3</sub> (C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | trouvée<br>calculée | 45,2<br>45,5 | 9,3<br>9,4 | 13,1<br>13,3 | 12,3         | :          | 1,5 | -          | 4.4<br>4.5         |
| Zn(ODIPA) <sub>2</sub> (Cl0 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | trouvée<br>csiculée | 39,9<br>41,0 | 8,4<br>8,4 | 11.5         | 10,3<br>10,6 | :          | -   | 5,1<br>5,6 | 6,1<br>6,1         |
| HB(OBIPA)3(CIO4)2                                       | trouvée<br>calculée | 40,2<br>39,9 | 7,0        | 15,3<br>15,5 | 13.0<br>13,7 | -          | 1.8 | -          | -                  |
| 2n(0B1PA) <sub>2</sub> (C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | trouvée<br>calculée | 35,5<br>35,5 | 6,1<br>6,1 | 13,8<br>13,8 | 12,8         | -          | -   | 6,0<br>6,4 | 6,8<br>7,0         |

<u>Tableau I</u> : Résultats des microanalyses des complexes du OHIPA, du ODIPA et du OBIPA

| ·    | NIPA <sup>a)</sup> | OMPA <sup>a)</sup> | OBIPA | OMIPA a) | ODIPA a) |
|------|--------------------|--------------------|-------|----------|----------|
| P    | 0,1                | 0,4                | 3,6   | 5,3      | œ        |
| R(Z) | 10                 | 28                 | 75    | 83       | 100      |

<u>Tableau II</u> : Coefficient de partage P entre l'eau et le nitrométhane et rendement d'extraction R dans la phase organique pour les différents composés ß-biphosphorylés :

 $P = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}}; R = \frac{m_i}{m_i}$  où  $C_{\text{org}}$  et  $C_{\text{aq}}$  désignent la

concentration en composé phosphorylé dans la phase aqueuse et organique, m<sub>i</sub> et m<sub>a</sub> leurs masses dans la phase aqueuse, avant et après extraction.

a) Réf. 3

Dans le tableau III sont indiquées les différences de déplacement chimique entre ligand lié au cation et ligand libre ajouté pour les trois composés préparés. Le signal dû aux molécules complexées apparaît systématiquement à champ faible de celui dû au ligand libre, aussi bien en RMN du proton qu'en RMN du phosphore-31. Pour le cation Al<sup>3+</sup> la résonance protonique des ligands engagés dans le complexe est dédoublée (tableau III). Ceci peut être expliqué par la diastéréotopie des groupes NMe<sub>2</sub> portés par un même atome de phosphore et qui ne sont échangeables par aucune opération de symétrie du groupe D<sub>3</sub> auquel appartiennent les complexes tris-chélatés de l'aluminium. En effet on n'observe qu'un seul pic pour tous les noyaux <sup>31</sup>P des trois ligands du complexe indiquant que ces molécules sont disposées symétriquement autour du cation. Les inéquivalences pour les ligands OHIPA et ODIPA sont intermédiaires entre celles du NIPA<sup>2a</sup> (0,010 ppm) et de l'OMPA<sup>13</sup> (0,045 ppm). Toutefois cet effet n'est observé qu'à -30°C ; à température ordinaire, un seul signal moyen est observé indiquant un processus d'inversion entre les deux énantiomères  $\Lambda$  et  $\Delta$ :  $\Lambda \pm \Delta$  conduisant à la coalescence des signaux NMe<sub>2</sub>. Cette vitesse étant beaucoup plus élevée pour un cation divalent, l'inéquivalence n'est pas observée avec le cation Mg<sup>2+</sup>. Elle a été également observée, pour Al<sup>3+</sup>, en RMN du carbone-13 où les signaux sont séparés de 0,32 ppm.

Les complexes du zinc se comportent différemment en solution suivant les ligands. Les complexes solides sont bis-chélatés. La RMN du <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} du sel Zn(OHIPA)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dissous dans C<sub>2</sub>N donne un signal unique à 27,4 ppm par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85 % dans D<sub>2</sub>O. En présence d'un excès de ligand, l'espèce Zn(OHIPA)<sup>2+</sup><sub>2</sub> disparaît alors qu'il y a formation probable du complexe Zn(OHIPA)<sup>2+</sup><sub>3</sub> donnant un signal à 23,7 ppm de la même référence. L'étude par RMN <sup>35</sup>Cl du sel Zn(OHIPA)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en solution dans le nitrométhane à température ambiante montre la présence d'un signal unique de 55 Hz de largeur à mi-hauteur. Lorsqu'on ajoute du ligand OHIPA, le signal s'affine et ne présente plus qu'une largeur de 5 Hz. Ces résultats permettent de penser que le complexe Zn(OHIPA)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> se présente <u>partiellement</u> sous forme de paire d'ions résultant de l'association du cation Zn<sup>2+</sup> avec un anion perchlorate. En effet lorsque l'anion ClO<sub>4</sub> est associé au cation métallique la symétrie de l'environnement du noyau <sup>35</sup>Cl est perturbée, la relaxation quadrupolaire de ce noyau devient rapide, entraînant un élargissement des raies en RMN du <sup>35</sup>Cl. En réalité on observe une résonance moyenne entre les anions ClO<sub>4</sub> libres et ceux associés dans une paire d'ions, l'échange étant très rapide entre ces deux sites. En présence d'un excès de ligand on favorise la formation du complexe renfermant trois molécules de OHIPA

$$Zn(OHIPA)_{3}^{2+} \rightleftharpoons Zn(OHIPA)_{2}^{2+} + OHIPA + CIO_{4}^{-}$$
  
$$Zn(OHIPA)_{2}^{2+} \rightleftharpoons Zn(OHIPA)_{2}^{2+}, CIO_{4}^{-} (paire d'ions)$$

En présence de ligand libre, la formation du complexe tris-chélaté est favorisé au détriment des paires d'ions entraînant l'affinement de la raie des anions perchlorates en RMN du chlore-35.

La situation dans le cas du complexe  $Zn(OBIPA)_2(ClO_4)_2$  est différente. La stoechiométrie du complexe reste inchangée même en présence d'un excès de ligand. Ceci a été vérifié par RMN <sup>31</sup>P à basse température où deux signaux sont observés pour les ligands liés au cation et pour les molécules libres en excès. Le spectre RMN <sup>35</sup>Cl indique une faible proportion de paire d'ions (largeur du signal  $\approx$  30 Hz) en l'absence d'un excès de ligand. Toutefois, en présence de ligand libre, le signal dû aux ions  $ClO_4^-$  devient fin ( $\approx$  5 Hz). La mesure de la conductivité du complexe en solution indique que celui-ci est largement dissocié dans le nitrométhane ( $\Lambda = 134,8 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$  pour une concentration en complexe de  $10^{-2}\text{mol.1}^{-1}$  et  $\Lambda \approx 149,8$ S.cm<sup>-2</sup>.mol<sup>-1</sup> pour la même concentration en complexe mais en présence de ligand libre à la concentration de  $2.10^{-2}\text{mol.1}^{-1}$ . Dans le cas du cation  $Zn^{2+}$  il semble donc que des variations mineures de la taille du ligand provoquent un changement important dans la coordination de cet ion. Les ligands OMPA et NIPA forment des complexes tris-chélatés même à l'état solide. Le ligand OHIPA fournit un complexe bischélaté à l'état solide et tris-chélaté en solution. Par contre le substituant benzyle de l'OBIPA semble empêcher l'hexacoordination pour  $Zn^{2+}$ . Ce résultat est plutôt surprenant si on considère le fait qu'avec l'ion Mg<sup>2+</sup>, de taille plus réduite (0,66 Å contre 0,74 Å), les complexes sont tous tris-chélatés. Il est vrai qu'en plus des considérations stériques, il faut également considérer les interactions métal-ligand, bien qu'il ait été démontré que les liaisons de type électrostatiques avec ces ligandssont prédominantes<sup>14,15</sup>.

La RMN de l'aluminium-27 indique que les complexes Al(OHIPA)<sub>3</sub>(CIO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et Al(ODIPA)<sub>3</sub>(CIO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ont des déplacements chimiques voisins des complexes correspondants du NIPA et de l'OMPA (Tableau IV). Par

| ligand | OHIPA  | ODIPA  | OBIPA          |
|--------|--|--|----------------|
| Mg     | 0,12 (NM,-30°C)                                | 0,11 (NM,-30°C)  | 0,13 (NM,30°C) |
|        | 3,6 (C <sub>2</sub> N,-85°C)                   | 5,6 (NM,-29°C)   | 3,1 (NM,30°C)  |
| Zn     | 0,13(C <sub>2</sub> N,-90°C)                   | -  | 0,11 (NM,30°C) |
|        | 3,7 (C <sub>2</sub> N,-90°C)                   | 6,0 (C <sub>2</sub> N,-90°C)                                 | 9,9 (NM,30°C)  |
| Al     | 0,24 <sup>a</sup> (NM,+97°C)<br>3,5 (NM,+25°C) | 0,18 <sup>b</sup> (PC,+125°C)<br>3,6 <sup>°</sup> (PC,+35°C) | -              |

<u>Tableau III</u> : Différences de déplacement chimique en RMN du proton (lère ligne) et du phosphore -31 (2ème ligne), en ppm, entre les ligands libre et lié dans les complexes  $M(L-L)_x^{n+}$ ,  $nClO_4^{-}$ (x = 3 pour Mg et Al et x = 2 pour Zn). Entre parenthèses apparaissent les conditions dans lesquelles ont été effectuées les mesures : solvant et température.

a) Signal dédoublé : 0,015 ppm entre les deux résonances b) Signal dédoublé : 0,023 ppm entre les deux résonances

|                    | δ<br>(ppm)    | Δν <sub>1</sub> /2(Hz) | $2_{J_{31}P^{-27}A1}$<br>(Hz) |
|--------------------|---------------|------------------------|-------------------------------|
| OMPA <sup>a)</sup> | - 13,2 + 0,15 | 95 ± 2                 | 11 = 2                        |
| NIPA <sup>b)</sup> | - 13,7 ± 0,2  | 150 <sup>±</sup> 2     | 19 <sup>±</sup> 3             |
| OHIPA              | - 14,3 ± 0,2  | 240 ± 3                | -                             |
| ODIPA              | ~ 13,7 ± 0,3  | 405 <sup>±</sup> 10    | -                             |

Tableau IV : Déplacement chimique  $\delta$  (mesuré par rapport à une solution 0,02 M de Al (ClO<sub>4</sub>), dens l'eau) et largeur à mi-hauteur  $\Delta v1/2$  des signaux observés en RMN 'Al pour les complexes  $\Delta (L-L)_3$ , 3ClO<sub>4</sub> dissous dans le nitrométhane. Constantes de couplage  $J_{31p27Al}$ a) Réf. 13

b) Réf. 2a

contre la largeur de raie à mi-hauteur varie fortement d'un ligand à l'autre, augmentant avec la taille du ligand. Le noyau <sup>27</sup>Al étant quadrupolaire, ces élargissements peuvent être provoqués soit par l'augmentation du temps de corrélation de réorientation du complexe quand sa taille croît  $\text{tr}_{c} \sim a^3$ , a étant le rayon du complexe supposé sphérique), soit par un gradient de champ électrique plus important ce qui impliquerait des complexes plus dissymétriques pour les ligands plus volumineux.

#### Etude cinétique

Des travaux antérieurs<sup>2a,13</sup> ont montré que les vitesses d'échange intermoléculaire des ligands NIPA et OMPA avec leurs complexes cationiques,

(1)  $M(L-L)_{x}^{n+} + (L-L)^{*} \ddagger [M(L-L)_{x-1}(L-L)^{*}]^{n+} + (L-L)$ 

étaient particulièrement faibles indiquant une stabilité cinétique exceptionnelle de ces complexes.

Il était alors intéressant de comparer le comportement des nouveaux ligands à celui des molécules NIPA et OMPA pour les complexes d'un même cation. L'échange de ligands, décrit par l'équation (1), peut être symbolisé par :

(2) 
$$(L-L)_{h} \xrightarrow{\text{"RMN}} (L-L)_{f}$$

où (L-L)<sub>b</sub> désigne le ligand lié au cation et (L-L)<sub>f</sub> le ligand libre au sein de la solution. La RMN permet d'atteindre la vitesse de l'échange à deux conditions :

i - qu'il existe une différence de déplacement chimique entre ligand libre et ligand lié.

ii - que l'échange ne soit ni trop lent, ni trop rapide par rapport à l'échelle de temps RMN.

Si ces deux conditions sont remplies, l'étude de la déformation des raies par simulation de courbes théoriques permet d'atteindre les vitesses d'échange et ce, à plusieurs températures ; l'étude en fonction de la température fournit les paramètres d'activation : enthalpie et entropie. Il est à noter que, dans l'équation (1), l'astérisque n'est qu'une distinction typographique, l'échange, dans le cas de la RMN, étant symétrique.

Comme pour le NIPA et l'OMPA, aucun échange n'a pu être détecté pour les complexes Al(OHIPA) $_3^{3+}$  et Al(ODIPA) $_3^{3+}$  jusqu'à 120°C prouvant encore une fois la grande stabilité des complexes tris-chélatés des cations trivalents.

La situation est quelque peu différente pour les complexes du cation  $Mg^{2+}$  avec les ligands ODIPA et OBIPA. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux V et VI. On remarque que la vitesse d'échange pour le OBIPA est indépendante de la concentration en ligand libre, la situation étant plus complexe dans le cas du ODIPA pour lequel, à la lecture du tableau V, aucune dépendance simple en fonction de  $C_f$  ou  $C_s$  ne peut être déduite. Néanmoins, dans le tableau V, ont été portées les constantes de vitesse  $k_e = k_{RMN} \cdot C_f^{-1}$ ; l'entropie d'activation a été calculée pour un ordre cinétique de l par rapport au ligand libre.

Dans le tableau VII ont été rassemblées les valeurs des constantes de vitesse à 25°C, de l'enthalpie et de l'entropie d'activation pour les quatre ligands : ODIPA, OBIPA, OMPA et NIPA. Les ligands OBIPA et ODIPA s'échangent beaucoup plus vite que le ligand NIPA auquel ils sont directement comparables puisqu'ils ne diffèrent que par le substituant de l'azote central de la molécule. L'enthalpie d'activation est plus faible et l'entropie d'activation du même ordre de grandeur.

Nous avons proposé précédemment un mécanisme pour l'échange de ces ligands bidentés basé sur une étude de Lanier et Pearson<sup>16</sup>, selon le schéma suivant :

Voie I :









| . (***) | C <sub>5</sub> = 0,050 M<br>C <sub>f</sub> = 0,161 M |                | $C_{g} = 0,101 \text{ M}$<br>$C_{f} = 0,304 \text{ M}$ |                | C <sub>5</sub> = 0<br>C <sup>1</sup> = 0 | C <sub>s</sub> = 0,101 M<br>C <sub>f</sub> = 0,172 M |  |
|---------|--|----------------|--|----------------|--|--|--|
|         | <sup>k</sup> RMN                                     | <sup>k</sup> e | <sup>k</sup> RMN                                       | <sup>k</sup> e | <sup>k</sup> RMN                         | <sup>k</sup> e                                       |  |
| 20,1    | 15   | 90             | 29   | 94             | 23                                       | 134  |  |
| 25,9    | 20   | 121            | 38   | 125            | 32                                       | 186  |  |
| 31,9    | 29   | 180            | -  | -              | 53                                       | 308  |  |
| 37,7    | **   | 273            | 73   | 240            | 66                                       | 384  |  |
| 43,4    | 63   | 391            | 115  | 378            | 91                                       | 529  |  |
| 51,2    | 94   | 584            | 155  | 510            | 1 30                                     | 756  |  |
| 59,0    | 140  | 870            | 220  | 724            | 185                                      | 1076   |  |
| 66,9    | 210  | 1304           | 340  | 1118           | 255                                      | 1483   |  |
| 74,9    | 310  | 1926           | 510  | 1678           | -  | -  |  |

<u>Tableau V</u>: Constantes de vitesse  $k_{RNN}(s^{-1})$  et  $k_e = k_{RNN}/C_f(s^{-1}.M^{-1})$  de l'échange  $(L-L)_b \xrightarrow{k_{RNN}} (L-L)_f$  pour le système Mg(ODIPA)<sup>2+</sup> /ODIPA pour 3 solutions de concentration en complexe C<sub>s</sub> et en ligand libre C<sub>f</sub> différentes, en fonction de la température.

| t (*C) | C <sub>s</sub> = 0,050 M<br>C <sub>f</sub> = 0,150 M | C <sub>s</sub> = 0,100 M<br>C <sub>t</sub> = 0,300 M | C <sub>s</sub> = 0,050 M<br>C <sub>f</sub> = 0,149 M |
|--------|--|--|--|
| -28,0  | 17   | 16   | 18   |
| -22,8  | 24   | 24   | 26   |
| -16,6  | 36   | 35   | 36   |
| -13,4  | 50   | 49   | 49   |
| - 8,7  | 66,5   | 67   | 65   |
| - 4,1  | 85   | 36   | 85   |
| + 0,2  | 105  | 107  | -  |

|                    | ordre ciné-<br>tique par<br>rapport au<br>ligand libre | k <sub>e</sub> (25°C)<br>s <sup>-1</sup> ou s <sup>-1</sup> .H <sup>-1</sup> | ΔH <sup>#</sup> (25°C)<br>kJ-mol <sup>-1</sup> | $\Delta S^{f}(25^{\circ}C)$<br>J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> |
|--------------------|--|--|--|---|
| NIPA <sup>a)</sup> | 0  | 4,3.10 <sup>-2</sup>   | 65,6   | -49,7   |
| ompa <sup>b)</sup> | 1  | 4,1  | 53,9   | -53,1   |
| ODIPA              | 1(?)   | 1,4,10 <sup>2</sup>  | 42,6   | -61,0   |
| OBIPA              | 0  | 4,4,102  | 35,2   | -71,1   |

<u>Tableau VII</u> : Paramètres cinétiques : ordre par rapport à la concentration en ligand libre, vitesse d'échange à 25°C, enthalpie  $\Delta H^{\frac{1}{2}}$  et entropie  $\Delta S^{\frac{1}{2}}$  d'activation à 25°C de l'échange  $(L-L)_{b} \longrightarrow (L-L)_{f}$  pour les systèmes Mg $(L-L)_{3}^{2+}/L-L$ . a) Réf. 2a b) Réf. 13

Les voies I et II comportent une étape commune au cours de laquelle un ligand bidenté devient monodenté par rupture d'une liaison métal-ligand. La vitesse d'échange globale s'écrit :

$$k_{RMN} = \frac{k_1(k_2 + \frac{1}{2}k_3C_f)}{k_1 + k_2 + k_3C_f}$$

Selon les ordres de grandeur relatifs des constantes de vitesse, on peut distinguer quatre cas limites : a)  $k_e = k_1/2 \operatorname{si} k_3 C_f >> k_2 \operatorname{et} k_{-1}$ 

b) 
$$k_e = k_1 \sin k_2 >> k_{-1} \operatorname{et} k_3 C_f$$
  
c)  $k_e = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 \sin k_{-1} >> k_2 >> k_3 C_f$   
d)  $k_e = \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_{-1}} k_3 C_f \sin k_2 << k_3 C_f << k_{-1}$ 

Les cas a) et b) ne rendent pas compte des observations expérimentales où il a été constaté que la vitesse d'inversion était beaucoup plus rapide que la vitesse d'échange intermoléculaire. On ne retiendra que les cas c) et d).

et  $k_e = \frac{K}{2}k_3C_f$  (mécanisme I) avec  $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ 

Le NIPA dans le complexe  $Mg(NIPA)_3^{2+}$  s'échange donc selon la voie II ainsi que le OBIPA. Le caractère plus volumineux du OBIPA comparé au NIPA expliquerait son enthalpie d'activation plus faible, les intermédiaires pentacoordiné et tétracoordiné (I<sub>2</sub>) étant moins encombrés à l'intérieur du complexe. Ce raisonnement semblerait plaider en faveur du même mécanisme pour le ODIPA mais les résultats expérimentaux ne sont pas aussi nets que pour le OBIPA: Une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à C<sub>f</sub> implique que l'échange se passe selon la voie 1 ; dans ces conditions on ne voit pas comment un ligand aussi volumineux que le ODIPA, de toute façon plus encombré que le NIPA, pourrait conduire à l'intermédiaire I<sub>1</sub> où quatre ligands sont impliqués. Néanmoins on peut conclure que la substitution du groupe méthyle par un groupe benzyle ou dodécyle sur l'azote central du B-diphosphoramide conduit à un net accroissement de la valeur des vitesses d'échange intermoléculaire des ligands dans les complexes cationiques sans provoquer toutefois une labilité trop importante.

Pouvoir extractant des ligands OHIPA et ODIPA vis-à-vis de quelques cations ; comparaison avec celui du NIPA et de l'OMPA

Le pouvoir extractant des quatre ligands : NIPA, OMPA, OHIPA et ODIPA a été déterminé pour une série de cations di- et trivalents. L'extraction a été réalisée par la mise en équilibre d'une solution aqueuse contenant le sel métallique avec une phase organique non miscible renfermant le ligand organophosphoré.

Après décantation des deux phases, on mesure la quantité de métal restant dans l'eau par complexométrie à l'aide de l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA). On déduit de cette mesure le coefficient de partage P et le rendement R d'extraction du cation métallique.

$$P = \frac{m_i - m_a}{m_a} \times \frac{V_1}{V_2}$$
$$R = \frac{m_i - m_a}{m_i} \times 100$$

mi : masse initiale de sel métallique dans la phase aqueuse

ma : masse de sel métallique restant dans la phase aqueuse après extraction

V<sub>1</sub>: volume de la phase aqueuse

V<sub>2</sub> : volume de la phase organique

Pour toutes les mesures, effectuées à pH non contrôlé, les sels métalliques sont des perchlorates. Le solvant d'extraction a été choisi parmi ceux qui ont été employés lors de l'étude structurale et cinétique : le dichlorométhane et le nitrométhane. L'extraction par les ligands phosphorés dissous dans le dichlorométhane s'est avérée nettement moins performante que s'ils étaient dissous dans le nitrométhane. Pour cette raison ne sont présentés que les résultats obtenus avec ce dernier.

Nous avons fait varier le rapport  $\frac{V_1}{V_2}$  des volumes des deux phases  $(\frac{V_1}{V_2} = 1 \text{ ou } 0,5)$  ainsi que Q, le rapport du nombre initial de moles de ligand au nombre initial de moles de sel métallique (Q = 3, 4 ou 5). La température de l'expérience était de 20°C, la durée d'agitation des deux phases de 5 mn. La concentration initiale des sels métalliques a été prise de l'ordre de 2 à  $3.10^{-2}$ M pour un volume de solution aqueuse de 10 ml. Le choix des sels à extraire s'est porté sur Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Les résultats des extractions sont portés dans les tableaux VIII, IX, X et XI dont la lecture permet de tirer les conclusions suivantes :

l°) Le rendement d'extraction croît quand le rapport  $V_1/V_2$  diminue, c'est-à-dire lorsque le volume de la phase organique augmente. Ce résultat est tout-à-fait normal si on considère la relation qui définit P :

$$P = \frac{m_{org}}{m_a} \times \frac{V_1}{V_2} \quad où m_{org} = m_i - m_a$$

Si  $\frac{V_1}{V_2}$  diminue,  $\frac{m_{org}}{m_a}$  doit augmenter puisque P est une constante. Tout ceci est vrai si on néglige les coefficients d'activité. En réalité P varie également avec  $\frac{V_1}{V_2}$ .

2°) R augmente avec le rapport ligand/métal Q. En enrichissant la phase organique en ligand, on favorise la formation des complexes contenant les molécules phosphorylées et notamment le complexe  $M(L-L)_3^{n+}$  dont la structure externe est complètement hydrophobe (sauf dans le cas de l'OMPA) et dont on sait qu'il est extrêmement soluble dans le nitrométhane.

3°) Le ligand OMPA est de loin le plus mauvais agent extractant pour les quatre ions étudiés au cours de ce travail. Comme mentionné dans le paragraphe précédent, les complexes de l'OMPA sont moins hydrophobes donc plus solubles dans l'eau que dans les complexes des autres ligands. En effet l'OMPA qui possède un oxygène entre les deux atomes de phosphore est capable de liaisons hydrogène dans l'eau, même engagé dans un complexe, ce qui expliquerait les résultats obtenus.

|   |                                | R (%)    |          |       |       |  |  |
|---|--------------------------------|----------|----------|-------|-------|--|--|
| Q | v <sub>1</sub> /v <sub>2</sub> | NIPA     | OHFA     | ONTPA | ODIPA |  |  |
| 3 | 0,5<br>I                       | 84<br>87 | 13       | 84    | R 2   |  |  |
| 4 | 0,5                            | 90<br>96 | 15<br>20 | :     | -     |  |  |
| 5 | 0.5<br>I                       | 96<br>99 | 18       | - 94  | - 91  |  |  |

<u>Tableau VIII</u> : Rendement d'extraction pour le perchlorate d'aluminium.

| - |                                | R (%)    |          |       |       |  |
|---|--------------------------------|----------|----------|-------|-------|--|
| q | v <sub>1</sub> /v <sub>2</sub> | HIPA     | ONPA     | OHIPA | ODIPA |  |
| 3 | 0,5<br>1                       | 66<br>76 | 11<br>17 | 89    | 80    |  |
| 4 | 0,5                            | 74<br>83 | 16<br>23 | -     | -     |  |
| s | 0,5                            | 81<br>87 | 17<br>25 | 96    | 96    |  |

Tableau IX : Rendement d'extraction pour le perchiorate de sinc.

|   |          |          |          | R (%)   | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
|---|----------|----------|----------|---------|---------------------------------------|
| Q | ¥1/Y2    | NIPA     | OMPA     | OHIPA   | ODIPA                                 |
| 3 | 0.5<br>I | 43<br>53 | 16       | -<br>56 | -<br>52                               |
| • | 0,5<br>1 | 53<br>65 | 17<br>20 | -       | -                                     |
| 5 | 0,5<br>1 | 62<br>73 | 18       | - 69    | -<br>66                               |

<u>Tableau X</u> : Rendement d'extraction pour le perchlorate de magnésium.

| Q | ¥1/¥2 | HIPA | OHPA | OHIPA | ODIPA |
|---|-------|------|------|-------|-------|
|   | 0,5   | 55   | 31   | · · · |       |
| 3 | 1     | 63   | 37   | 80    | 80    |
|   | 0.5   | 66   | 41   | -     | •     |
| • | 1     | 73   | 46   | -     | •     |
|   | 0,5   | 73   | 45   | -     | -     |
| 5 |       | 80   | 54   | 97    | 96    |

Tableau XI : Rendement d'extraction pour le perchlorate de calcium.

4°) Les ligands OHIPA et ODIPA présentent des pouvoirs d'extraction voisins. Ceci vient du fait que le solvant d'extraction est le nitrométhane dans lequel les complexes de ces ligands sont très solubles, comme ceux du NIPA. La situation serait certainement autre dans un solvant moins dissociant, un alcane par exemple ; l'hydrophobie du ligand serait alors un facteur plus déterminant.

5%) Les rendements d'extraction obtenus avec les trois composés possédant un azote entre les deux phosphores : NIPA, OHIPA et ODIPA sont excellents pour des rapports Q faibles. Il reste à tester leur pouvoir extractant dans des solvants beaucoup moins polaires que le nitrométhane tels que ceux évoqués plus haut. 6°) Le magnésium est un peu moins bien extrait que les trois autres cations.

#### CONCLUSION

Ce travail a montré que le ligand nonaméthylimidodiphosphoramide au pouvoir complexant élevé, pouvait être rendu hydrophobe en remplaçant le méthyle central par un groupe benzyle, hexyle ou dodécyle. L'étude des complexes en solution des cations Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> avec ces derniers ligands a mis en évidence un pouvoir complexant comparable à celui du produit initial. Cette propriété combinée à leur hydrophobie en font de bons candidats pour une utilisation en tant qu'agents d'extraction liquide-liquide. D'excellents résultats ont été obtenus pour l'extraction des ions Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> avec les ligands dilués dans du nitrométhane.

Des trois composés, le N,N,N',N'-octaméthyl, N"-dodécyl-imidodiphosphoramide présente les meilleures caractéristiques pour un extractant.

Une étude a été entreprise concernant l'extraction de sels d'uranyle par ces ligands.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>R.R. Schoun and W.J. McDowell in "Actinide Separations", ACS Symposium Series 117, J.D. Navratil and W.W. Schulz Eds, 71-87 (1980)
- <sup>2</sup>a) P.R. Rubini, L. Rodehüser and J.-J. Delpuech, Inorg. Chem., 18, 2962-2967 (1979)
- b) K. Bokolo, J.-J. Delpuech, L. Rodehüser and P.R. Rubini, *Inorg. Chem.*, 20, 992-997 (1981)
   c) L. Rodehüser, P.R. Rubini, K. Bokolo and J.-J. Delpuech, *Inorg. Chem.*, 21, 1061-1067 (1982)
- d) P.R. Rubini, K. Bokolo, L. Rodehüser and J.-J. Delpuech, Nouv. J. Chim., 6, 259-263 (1982)
- <sup>3</sup>G. Doucet Ladevèze, L. Rodehüser, P. Rubini, C. Selve et J.-J. Delpuech, Tetrahedron Letters, 23, 643-646 (1982)

<sup>4</sup>K. Bokolo, J.-J. Delpuech, G. Doucet Ladevèze, Y. Jabbari Azad, L. Rodehüser, P. Rubini, C. Selve, Phosphorus and Sulfur, 18, 315-318 (1983)

- a) P. Lester, Chem. Abstracts, 49, 6300 g (1955)
  b) M. Pianka and B. D. Owen, J. Appl. Chem., 5, 525 (1955)
  c) R.L. Arceneaux, J.G. Frick Jr., E.K. Leonard and J.D. Reid, J. Org. Chem., 24, 1419 (1959)
  d) A. Debo, Chem. Abstracts, 54, 24397e (1960)
- <sup>6</sup>A.D.F. Toy and E.N. Walsh, Inorg. Synth., 7, 73 (1963)

<sup>7</sup>P.W.N.M. Van Leeuwen and W.L. Groeneveld, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3, 145 (1967)

- <sup>8</sup>M.L. Martin, J.-J. Delpuech and G.J. Martin in "Practical NMR Spectroscopy", Heyden, London (1979)
- <sup>9</sup>P.W. Anderson, J. Phys. Soc. Jpn, 9, 316 (1954)
- <sup>10</sup>R. Kubo, *ibid.*, 9, 935 (1954)
- <sup>11</sup>R.A. Sack, Mol. Phys., 1, 163 (1958)
- <sup>12</sup>I.J. Lin and L. Marszall, Prog. Collott and Polym. Sci., 63, 99-104 (1978)
- <sup>13</sup>G. Doucet Ladevèze, L. Rodehüser, P.R. Rubini et J.-J. Delpuech, Nouv. J. Chim., 8, 93-98 (1984)
- <sup>14</sup>G.M. Woltermann and J.R. Wasson, Chem. Phys. Lett., 16, 92-97 (1972)
- <sup>15</sup>M.D. Joesten, M. Sakhawat Hussain and P.G. Lenhert, Inorg. Chem., 9, 151-161 (1970)
- <sup>16</sup>R.G. Pearson and R.D. Lanier, J. Am. Chem. Soc., **86**, 765 (1964)