

UNIVERSITE 7 NOVEMBRE A CARTHAGE  
FACULTE DES SCIENCES DE BIZERTE

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR  
ECOLE DE CHIMIE POLYMERES ET MATERIAUX DE STRASBOURG

THÈSE

Présentée par

M<sup>elle</sup> Besma MELLAH

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE 7 NOVEMBRE A CARTHAGE

Discipline : Chimie-Physique

« INTERACTIONS ENTRE CATIONS METALLIQUES  
ET DERIVES DES OXACALIX[4]ARENES »

soutenue le 9 novembre 2006 devant la commission d'examen

DR. F. ARNAUD-NEU

PR. M. TRABELSI-AYADI

PR. M. CHAABOUNI

PR. R. LAMARTINE

PR. G. WIPFF

DR. R. ABIDI

DR. V. HUBSCHER-BRUDER

DIRECTRICE DE THESE

DIRECTRICE DE THESE

RAPPORTEUR EXTERNE

RAPPORTEUR EXTERNE

RAPPORTEUR INTERNE

EXAMINATRICE

MEMBRE INVITE

*« Nous piétinerons éternellement aux frontières de l'inconnu cherchant à comprendre ce qui restera toujours incompréhensible. Et c'est précisément cela qui fait de nous des Hommes... »*

*Isaac Asimov*

## Remerciements

La soutenance de ma thèse marque la fin de quatre années de travail au laboratoire de Chimie des Interactions Moléculaires Spécifiques (FSB- Tunisie) et laboratoire de Chimie-Physique (ECPM-Strasbourg).

J'exprime mes profondes reconnaissances pour Professeur **Malika Trabelsi-Ayadi**, Docteur **Françoise Arnaud-Neu** et Docteur **Rym Abidi** pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Messieurs **Moncef Chaabouni**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, **Roger Lamartine**, Professeur à l'Université de Lyon 1 et **Georges Wipff**, Professeur à L'université Louis Pasteur, ont accepté la charge de rapporteur et je tiens à leur présenter mes sincères remerciements. Je suis fière que vous ayez accepté de juger de mon travail.

Docteur **Véronique Hubsher-Bruder**, je t'exprime mes remerciements pour toutes aides et renseignements que tu m'as fournis tout au long de ces années.

Je remercie particulièrement Madame **Sylvia Michel**, assistante ingénieur, pour son intervention en microcalorimétrie et ses aides précieuses en paillasse.

Merci à Docteur **Haiko Herschbach** pour son aide en ESI-MS ainsi qu'au Docteur **Van Dorsselaer**, directeur du Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organique, pour m'avoir donné l'accès à ses spectromètres de masse.

Je remercie **P. M. Marcos**, Professeur à l'Université de Lisbonne (Portugal), **K. No**, Professeur à Women's University de Seoul (Corée de Sud) et **N. Komatsu**, Professeur à l'Université de Kyoto (Japon) pour les ligands, synthétisés dans leur laboratoires, qu'ils m'ont confiés.

Merci à: Docteur **Pierre Thuéry**, pour la détermination des structures cristallines,

Docteur **Michel Schmidt** pour son aide en RMN,

**Michel Burgard**, Professeur à l'ECPM, Directeur du Laboratoire des Procédés de Séparation.

**Patrick Guterl, Marco Kraemer et Bernadette Gein.**

Je remercie Docteur **Férid Mokhtar** et Docteur **Jacques Vicens** pour leurs soutiens, leurs qualités humaines et leurs conseils.

Je remercie le Ministère de l'Enseignement Supérieur et l'Ambassade de France en Tunisie pour leurs aides financières. Un grand merci à Madame **Evelyne Chebbi-Fleury**, pour toutes ses aides et au Professeur **Adèle Martiel-Gros** pour sa confiance. Merci également à Madame **Virginie Tigoulet**,

*responsable du service d'accueil des étudiants étrangers au CROUS, pour sa disponibilité et ses aides sans limite.*

*Merci à **Ammoula, Radek, Ines, Appolinaire, Zaher, Uta, Caroline, Lassaad, Lamia, Ibtissem, Stéphane, Najah, Barbara, Dominique, Poupak, Aline, Fransces, Hanène, Bochra, Vincent, Oscar, Martin, Jérôme, Emilie, Chrystel, Aline, Mamia et Lotfi** : mes collègues de travail pour l'ambiance de travail chaleureux que vous avez régné aux laboratoires tout au long de ces années.*

*Merci à mes chers amis : encore **Ammoula, Amor, Hamadi, Kaouthar, Manar, Salma, Samia, Haikel, Sonia, Doniazed et Hela**.*

*Une pensée sincère pour Madame **Huguette Muller**, la secrétaire du laboratoire de Chimie-Physique qui m'avait accueillie et aidée dans mes démarches administratives.*

*J'exprime toute ma gratitude au soutien sans faille que ma famille m'a montré tout au long de ma vie estudiantine. Je remercie profondément la famille **Annabi** pour leur amour et leur aide. Merci également à ma belle famille **Hmimida** pour leur encouragement et amour.*

*Que tous ceux que j'ai pas cité ne m'en veulent pas, je ne les oublierai pas pour autant.*

---

## ☞ SOMMAIRE ☞

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<i>Références bibliographiques</i> .....	5
<b>CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
<b>A) GENERALITES SUR LES CALIXARENES</b> .....	7
1. Définition .....	7
2. Historique .....	7
3. Nomenclature .....	8
4. Propriétés conformationnelle des calix[4]arènes .....	9
5. Différents procédés de synthèse .....	10
6. Calix[4]arènes fonctionnalisés .....	10
<b>B) LES OXACALIXARENES</b> .....	12
1. Monooxacalix[4]arènes .....	13
1.1. Etude conformationnelle .....	13
1.2. Propriétés extractantes et complexantes .....	14
2. Dioxacalix[4]arènes .....	16
2.1. Etude conformationnelle .....	16
2.2. Propriétés extractantes et complexantes .....	18
3. Trioxacalix[n]arènes .....	20
4. Tétraoxacalix[4]arènes .....	20
4.1. Etude conformationnelle .....	20
4.2. Propriétés complexantes et extractantes .....	21
<i>Références bibliographiques</i> .....	22
<b>CHAPITRE II : METHODES D'ETUDES</b>	
1. Introduction .....	28
2. Extraction liquide-liquide .....	28
2.1. Principe .....	28
2.2. Mode opératoire .....	28
3. Complexation en milieu homogène .....	29
3.1. Paramètres thermodynamiques de complexation .....	29
3.2. Spectrophotométrie d'absorption dans l'UV .....	31
3.2.1. Protocole expérimental .....	31
3.2.2. Traitement des données .....	32
3.3. Microcalorimétrie .....	33
3.3.1. Principe .....	33
3.3.2. Description fonctionnelle .....	34
a. Présentation du TAM .....	34
b. Thermostat .....	35
c. Cylindre de mesure .....	35
3.3.3. Mode opératoire .....	36

3.3.4. Traitement des données .....	37
3.4. Spectrométrie de masse à ionisation électrospray .....	37
3.4.1. Description fonctionnelle .....	37
a. Source électrospray .....	38
b. Analyseur .....	39
3.4.2. Mode opératoire .....	40
3.5. Spectroscopie RMN du proton .....	40
3.5.1. Principe .....	40
3.5.2. Mode opératoire .....	41
Références bibliographiques .....	42

## CHAPITRE III : PROPRIETES COMPLEXANTES ET EXTRACTANTES DES OXACALIXARENES

A) MONOOXACALIX[4]ARENES .....	46
1. Dérivés cétones ( <u>2</u> , <u>3</u> , <u>4</u> ) .....	46
1.1. Complexation des cations alcalins .....	46
1.1.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol .....	46
1.1.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile .....	50
1.1.3. Etude par ESI-MS .....	53
<i>Complexation de Rb<sup>+</sup> par le dérivé tert-butylcétone <u>2</u></i> .....	53
<i>Complexation de Cs<sup>+</sup> par le dérivé méthylcétone <u>4</u></i> .....	54
1.1.4. Etude par RMN du proton .....	55
<i>Complexation de K<sup>+</sup> par le dérivé tert-butylcétone <u>2</u></i> .....	55
<i>Complexation de K<sup>+</sup> par le dérivé phénylcétone <u>3</u></i> .....	58
1.1.5. Conclusion .....	59
1.2. Complexation des cations alcalino-terreux .....	60
1.2.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol .....	60
1.2.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile .....	62
1.2.3. Etude par ESI-MS .....	64
1.2.4. Etude par RMN du proton .....	65
<i>Complexation de Ca<sup>2+</sup> par le dérivé tert-butylcétone <u>2</u></i> .....	65
<i>Complexation de Ca<sup>2+</sup> par le dérivé phénylcétone <u>3</u></i> .....	67
1.2.5. Conclusion .....	68
1.3. Complexation des cations des métaux de transition .....	69
1.3.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol .....	69
1.3.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile .....	71
1.3.3. Conclusion .....	73
1.4. Complexation des cations des métaux lourds .....	73
1.4.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol .....	73
1.4.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile .....	75
1.4.3. Etude par ESI-MS .....	77
<i>Complexation de Ag<sup>+</sup> par le dérivé méthylcétone <u>4</u></i> .....	77
1.4.4. Etude par RMN du proton .....	78
<i>Complexation de Pb<sup>2+</sup> par le dérivé tert-butylcétone <u>2</u></i> .....	78
<i>Complexation de Pb<sup>2+</sup> par le dérivé phénylcétone <u>3</u></i> .....	80
1.4.5. Conclusion .....	82

<b>2. Dérivés pyridines (1, 11)</b> .....	82
2.1. Complexation des cations alcalins .....	82
2.1.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol .....	82
2.1.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile .....	84
2.1.3. Etude des systèmes $\text{Na}^+/\underline{1}$ et $\text{Rb}^+/\underline{1}$ par ESI-MS dans le méthanol et l'acétonitrile .....	86
2.2. Complexation des cations alcalino-terreux .....	87
2.2.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol .....	87
2.2.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile .....	89
2.3. Complexation des cations des métaux de transition .....	90
2.3.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol .....	90
2.3.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile .....	92
2.4. Complexation des cations des métaux lourds .....	94
2.4.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol .....	94
2.4.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile .....	96
2.5. Etude par microcalorimétrie .....	97
2.6. Conclusion .....	102
 <b>B) DIOXACALIX[4]ARENES</b> .....	 104
<b>1. Dérivés esters (5)</b> .....	105
1.1. Extraction et complexation des cations alcalins .....	105
1.2. Extraction et complexation des cations alcalino-terreux .....	107
1.2.1. Extraction biphasique .....	107
1.2.2. Etude spectrophotométrique .....	108
1.2.3. Etude par RMN du proton .....	109
1.3. Extraction et complexation des cations des métaux de transition .....	112
1.4. Extraction et complexation des cations des métaux lourds .....	113
1.5. Conclusion .....	114
 <b>2. Dérivés amides (6-9)</b> .....	 115
2.1. Extraction et complexation des cations alcalins .....	115
2.1.1. Extraction biphasique .....	115
2.1.2. Etude spectrophotométrique .....	116
2.1.3. Etude par ESI-MS .....	119
<i>Complexation de <math>\text{Rb}^+</math> par le dérivé phénylamide <u>7</u></i> .....	119
<i>Complexation de <math>\text{K}^+</math> par le dérivé n-butylamide <u>9</u></i> .....	119
2.2. Extraction et complexation des cations alcalino-terreux .....	120
2.2.1. Extraction biphasique .....	120
2.2.2. Etude spectrophotométrique .....	121
2.2.3. Etude par RMN du proton .....	124
<i>Complexation de <math>\text{Ca}^{2+}</math> par le dérivé diéthylamide <u>8</u></i> .....	124
<i>Complexation de <math>\text{Ca}^{2+}</math> par le dérivé n-butylamide <u>9</u></i> .....	126
2.2.4. Etude par ESI-MS .....	126
<i>Complexation de <math>\text{Sr}^{2+}</math> par le dérivé n-butylamide <u>9</u></i> .....	126
<i>Complexation de <math>\text{Ba}^{2+}</math> par le dérivé n-butylamide <u>9</u></i> .....	127
2.3. Extraction et complexation des cations des métaux de transition .....	128
2.3.1. Extraction biphasique .....	128
2.3.2. Etude spectrophotométrique .....	129
2.3.3. Etude par RMN du proton .....	131

---

<i>Complexation de Zn<sup>2+</sup> par le dérivé diéthylamide <u>8</u></i> .....	131
<i>Complexation de Zn<sup>2+</sup> par le dérivé n-butylamide <u>9</u></i> .....	132
2.4. Extraction et complexation des cations des métaux lourds .....	133
2.4.1. Extraction biphasique .....	133
2.4.2. Etude spectrophotométrique .....	134
2.4.3. Etude par RMN du proton .....	136
<i>Complexation de Ag<sup>+</sup> par le dérivé diéthylamide <u>8</u></i> .....	136
<i>Complexation de Cd<sup>2+</sup> par le dérivé n-butylamide <u>9</u></i> .....	138
2.5. Conclusion .....	138
<b>C) TETRAOXACALIX[4]ARENE</b> .....	140
1. Extraction et complexation des cations alcalins .....	140
2. Extraction et complexation des cations alcalino-terreux .....	140
3. Extraction et complexation des cations des métaux de transition .....	146
4. Extraction et complexation des cations des métaux lourds .....	148
5. Conclusion .....	149
<i>Références bibliographiques</i> .....	151
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	155
<b>ANNEXE I</b> .....	160
<b>ANNEXE II</b> .....	165

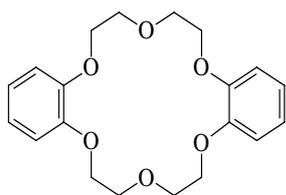
# **INTRODUCTION GENERALE**

Située aux interfaces de la chimie, de la physique et de la biologie, la chimie supramoléculaire a connu un essor considérable au cours de la seconde moitié du XXe siècle. La cohésion des assemblages supramoléculaires, constitués de différentes entités (molécules, ions, substrats biologiques), est assurée par des liaisons non covalentes (liaisons de coordination, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals...) à l'instar de ce que l'on observe dans les milieux biologiques.

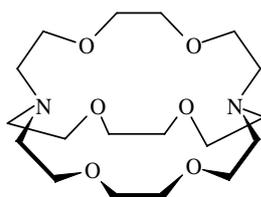
En 1967, Pedersen est à la recherche d'un anti-oxydant pour des produits pétroliers et découvre de façon imprévue les premiers exemples de récepteurs spécifiques. Ce sont des polyéthers macrocycliques : les éthers couronnes.<sup>1, 2</sup> Il note que ces éthers couronnes sont capables de former des complexes stables avec les cations alcalins et alcalino-terreux par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques avec les atomes d'oxygène.

Lehn<sup>3</sup> a synthétisé une autre classe de récepteurs macrobicycliques possédant une cavité tridimensionnelle qui peut encager parfaitement un cation. Ces récepteurs, appelés cryptands, ont été modifiés chimiquement afin d'améliorer leurs propriétés complexantes spécifiques.<sup>4</sup>

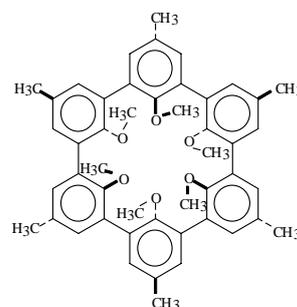
En parallèle, Cram<sup>5</sup> a synthétisé des macrocycles plus rigides que les éthers couronnes et les cryptands, connus sous le nom de sphérands. La préorganisation de ces derniers rappelle celles des systèmes enzymatiques naturels.



*Ether-couronne (Dibenzo-18C6)*

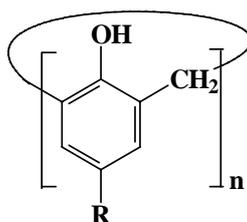


*Cryptand ([2.2.2.])*



*Sphérand*

Une autre famille de récepteurs macrocycliques comportant des groupements phénoliques est apparue plus tard, les calixarènes, qui connaissent un développement important grâce à leurs remarquables propriétés de reconnaissance moléculaire.<sup>6-9</sup>



*Figure 1 : Structure générale des calix[n]arènes*

Comme les éthers couronnes et les cryptands,<sup>10-12</sup> les calixarènes ont été utilisés dans de nombreux processus, incluant l'extraction sélective d'ions métalliques. Des métaux toxiques et radioactifs ont ainsi pu être éliminés. Plusieurs brevets ont été déposés pour de telles applications.<sup>13-15</sup>

Les oxacalixarènes, qui font l'objet de ce travail, se distinguent des calixarènes par la présence d'un ou plusieurs groupements  $-CH_2OCH_2-$  remplaçant des ponts méthyléniques et conférant à ces molécules une taille et une flexibilité plus grande que celles de leurs homologues calixarènes. Ces composés ont été jusqu'à présent peu étudiés en raison notamment des faibles rendements de synthèse. Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés extractantes et complexantes d'un certain nombre de dérivés oxacalix[4]arènes vis-à-vis d'une grande variété de cations métalliques. Cette étude permet de mettre en évidence le pouvoir sélectif des dérivés oxacalixarènes et leurs potentialités pour d'éventuelles applications dans divers domaines industriels tels que le traitement des déchets radioactifs, des eaux polluées ou la valorisation des métaux traces.

Les ligands étudiés ont été synthétisés dans trois laboratoires différents :

- ❑ le laboratoire du Dr. P. Marcos, à l'Université de Lisbonne, Portugal (ligands **1-4**),
- ❑ le laboratoire du Pr. K. No, à Sookmyung, à la Women's University de Séoul, Corée du Sud (ligands **5-9**),
- ❑ le laboratoire du Pr. N. Komatsu, à l'Université de Kyoto, Japon (ligand **10**).

Ces ligands se distinguent par un nombre  $x$  variable de ponts  $-CH_2OCH_2-$ , ( $x = 1, 2$  et  $4$ ), par leurs conformations (cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée) et par la nature des substituants sur les atomes d'oxygène phénoliques (groupement méthyles ou fonctions esters, cétones, amides et pyridines) et des substituants en position *para* (méthyl, *tert*-butyl, phényl,...) (Figure 2).

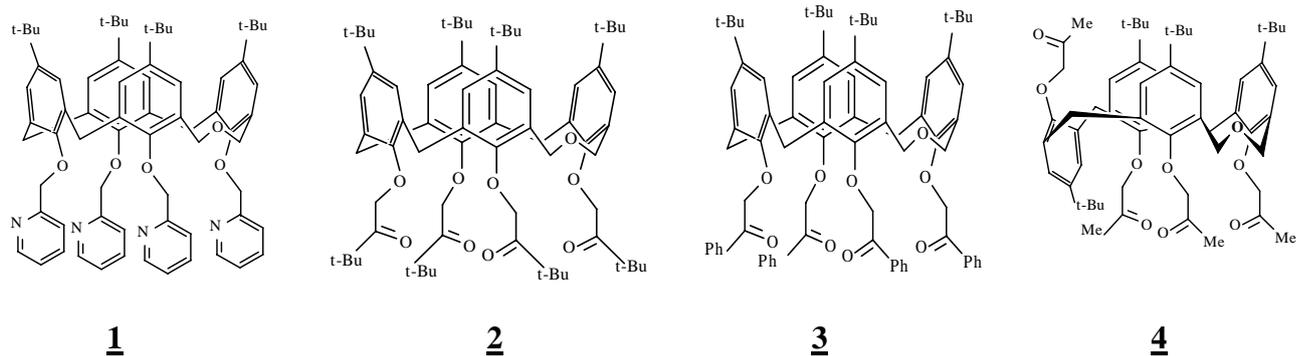
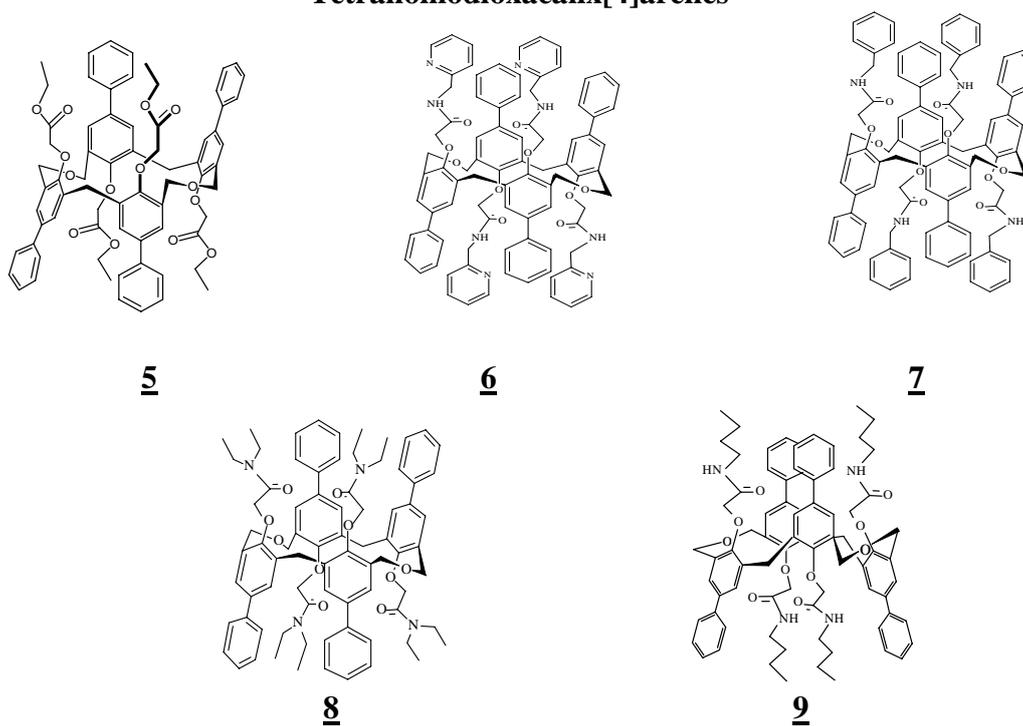
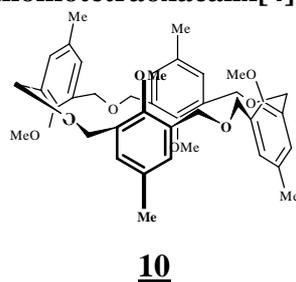
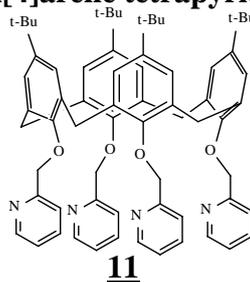
Le calix[4]arène tétrapyrindinyl **11**, également synthétisé au laboratoire du Dr. P. Marcos, a été inclus dans notre étude afin de comparer les propriétés complexantes et extractantes de l'oxacalix[4]arène tétrapyrindinyl **1** avec celles du calix[4]arène correspondant.

Dans le **premier chapitre**, nous présentons une revue bibliographique concernant l'historique des calixarènes phénoliques et fonctionnalisés. Nous nous attacherons plus particulièrement à décrire les résultats obtenus avant notre travail concernant les oxacalixarènes, leur fonctionnalisation et leurs propriétés complexantes et extractantes.

Dans le **deuxième chapitre**, nous présentons les différentes méthodes d'études utilisées dans ce travail.

Le **troisième chapitre** est consacré à l'étude des propriétés complexantes et extractantes des dérivés oxacalixaréniques vis-à-vis des cations métalliques, suivie par spectrophotométrie UV, spectroscopie RMN du proton, spectrométrie de masse en mode électrospray et par microcalorimétrie. Ce chapitre est subdivisé en trois parties. La partie A traite des dihomooxacalix[4]arènes, la partie B des tétrahomodioxacalix[4]arènes et la partie C de l'octahomotétraoxacalix[4]arène.

Une **conclusion générale** clôture ce travail.

**Dihomooxacalix[4]arènes****Tétrahomodioxacalix[4]arènes****Octahomotétraoxacalix[4]arène****Calix[4]arène tétrapyridinyl***Figure 2: Ligands étudiés*

**REFERENCES**

1. C. J. Pedersen,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
2. C. J. Pedersen,  
*Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1988**, 27, 1021.
3. J. M. Lehn,  
*J. Incl. Phenom.*, **1988**, 6, 351.
4. B. Dietrich, P. Viout, J. M. Lehn,  
*Inter Edition et Editions du CNRS*, Paris, **1991**.
5. D. J. Cram, S. Karbach, H. E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, R. C. Helgeson,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2229.
6. C. D. Gutsche  
*Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 161.
7. C. D. Gutsche,  
in «Calixarenes», J. F. Stoddart (Eds.), Monographs in Supramolecular Chemistry, No.1,  
*The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, **1989**.
8. J. Vicens, V. Böhmer (Eds.),  
in «Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds», J. E. D. Davies Ed., Topics in  
Inclusion Science, vol. 3,  
*Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, **1991**.
9. Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds.)  
*Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, **2001**.
10. a/ J. M. Lehn, F. Montavon,  
*Helv. Chim. Acta.*, **1976**, 59, 1566 ;  
b/ J. M. Lehn, F. Montavon,  
*Helv. Chim. Acta.*, **1978**, 61, 67.
11. J. M. Lehn,  
*Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 49.
12. K. G. Heumann, *Topics Curr. Chem.*, **1985**, 127, 77.
13. a/ S. Shinkai, O. Manabe, Y. Kondo, T. Yamamoto (Kanebo Ltd.), Jpn Kokai Tokkyo Koho,  
**1987**, J.P. 62,136,242 (Chem. Abs. 108:64410q) ;  
b/ Y. Kondo, T. Yamamoto, O. Manabe, S. Shinkai, (Kanebo Ltd.), Jpn Kokai Tokkyo Koho,  
**1987**, J.P. 62,210,055 (Chem. Abs. 108:116380b).
14. J. F. Dozol, H. Rouquette, R. Ungaro, A. Casnati,  
Brevet WO 94/24,138, 27 octobre **1994**.
15. Z. Asfari, J. F. Dozol, C. Hill, J. Vicens,  
Brevet français, D.77583.3 MDI., Paris, 6 novembre 1992. Devenu applicable aux USA,  
B11385.3 MDT, Paris 11 octobre **1994**.

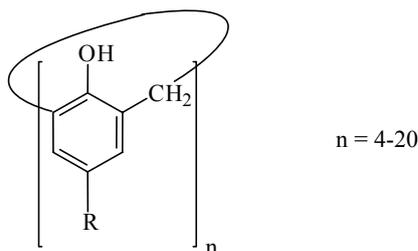
**CHAPITRE I**

**RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

## A) GENERALITES SUR LES CALIXARENES

### 1. Définition

Les calix[n]arènes sont des oligomères cycliques formés de n unités phénoliques (n =4-20), liées entre elles par des ponts méthyléniques fixés en positions *ortho* de la fonction hydroxyle<sup>1,2</sup> (figure 3).



**Figure 3 :** Formule générale des calix[n]arènes.

### 2. Historique

L'origine des calixarènes remonte à plus d'un siècle avec la découverte de von Bayer. En effet, en 1872 en cherchant à obtenir un nouveau type de colorant, ce chimiste a effectué une réaction de condensation entre le phénol et le formaldéhyde en milieu aqueux, produisant une substance résineuse, dure et non cristalline, qu'il n'a pu caractériser.<sup>3</sup>

S'inspirant de cette réaction, Léo Baekeland synthétisait en 1907 la Bakélite, premier plastique synthétique à être produit industriellement à large échelle, utilisé alors comme isolant électrique et pour la fabrication d'objets moulés.<sup>4</sup>

Plus de soixante dix ans après, Zinke et Ziegler ont pu caractériser le produit de condensation du formaldéhyde avec des phénols *para* substitués en milieu basique et montrer que cette molécule est un tétramère cyclique (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O)<sub>4</sub>.<sup>5</sup>

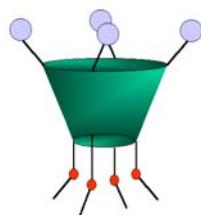
Gutsche s'est intéressé ensuite au mélange réactionnel et a pu mettre en évidence la formation d'oligomères autres que le tétramère. Il a donc pu isoler, identifier et optimiser les paramètres de la synthèse de macrocycles contenant un plus grand nombre d'unités phénoliques. Dès lors et jusqu'en 1983, les chimistes ont pensé que seuls des cyclooligomères formés d'un maximum de 4 à 8 unités phénoliques pouvaient être obtenus par condensation des alkylphénols avec le formaldéhyde. Mais à la fin de 1980, plusieurs expériences ont abouti à la synthèse du *p-tert*-butylcalix[9]arène et du *p-tert*-butylcalix[10]arène, avec la mise en

évidence par spectrométrie de masse de l'existence du *p*-*tert*-butylcalix[11]arène et du *p*-*tert*-butylcalix[12]arène.<sup>6</sup>

Des travaux supplémentaires menés par Gutsche et son équipe ont abouti à l'isolation d'une série plus large de macrocycles dont *n* varie entre 9 et 20.<sup>7</sup>

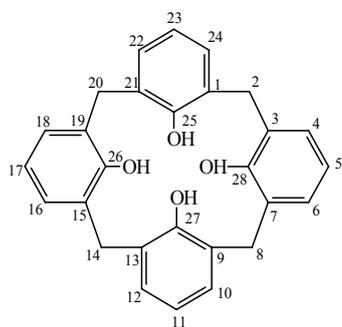
### 3. Nomenclature

Le nom « calixarène » a été introduit par Gutsche qui a montré par radiocristallographie la structure en cône du tétramère cyclique et sa ressemblance avec la forme d'un vase grec connu sous le nom de Calix Crater (figure 4); le suffixe « arène » indique la présence de noyaux aromatiques formant le cycle ; quant au nombre *n* de motifs phénoliques, il est indiqué en intercalant le chiffre correspondant entre « calix » et « arène ».<sup>8</sup> Cette conformation cône est due aux liaisons hydrogène générées par les protons des groupements OH des quatre unités phénoliques, créant ainsi un rapprochement et une inclinaison des ces derniers.

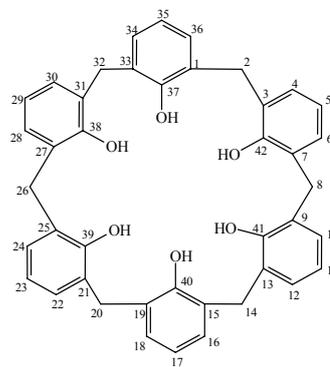


**Figure 4 :** Origine du terme « calixarène » appliqué aux oligomères de Zinke.

Pour une nomenclature plus systématique, le terme calix[*n*]arène est retenu et l'identité et la position de tous les substituants indiquées (figure 5).



25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arène



37,38,39,40,41,42-hexahydroxycalix[6]arène

**Figure 5 :** Nomenclature des calixarènes

#### 4. Propriétés conformationnelle des calix[4]arènes

Les calixarènes présentent en général une certaine mobilité conformationnelle en solution. Cette mobilité est due à deux types de rotation de l'unité phénolique : la première est la rotation de l'oxygène phénolique par rapport à l'anneau formé par les ponts méthyléniques du cycle et la deuxième est celle du substituant en *para*. Ces isomères conformationnels offrent un grand nombre de formes et de volumes pour le même calixarène.<sup>9</sup>

La conformation de ces cyclooligomères présente un exemple important de périodicité. En effet, les calixarènes les plus stables sont ceux dont  $n = 4, 8, 12, 16$  et  $20$ . Cette règle de « périodicité de 4 » est attribuée aux liaisons hydrogènes intramoléculaires.<sup>6</sup>

Les calix[4]arènes adoptent quatre conformations possibles en solution: cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée qui se distinguent par l'orientation respective des noyaux aromatiques (figure 6).<sup>10-13</sup>

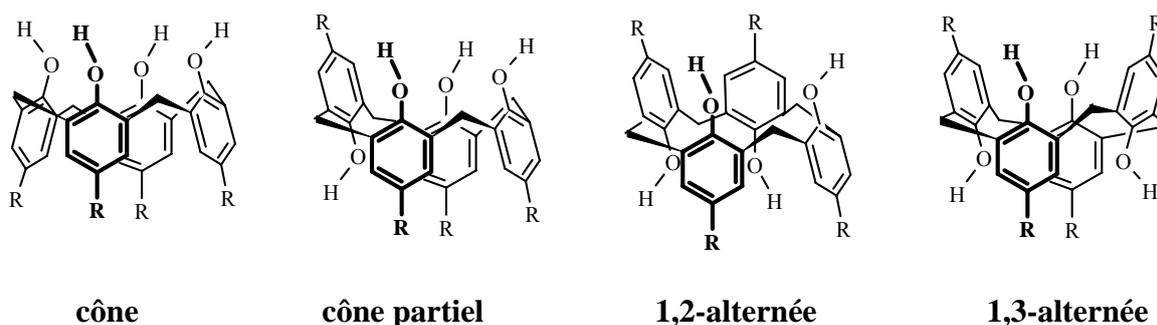


Figure 6 : Conformations possibles des calix[4]arènes.

L'étude conformationnelle établie par RMN du proton, en solution, permet de différencier ces conformations soit par le signal des protons des ponts méthyléniques, soit par le déplacement chimique du signal des protons des groupements hydroxyles. En effet, pour un calix[4]arène, le signal des ponts méthyléniques est :

- ❑ un système AB pour la conformation cône,
- ❑ deux systèmes AB pour la conformation cône partiel,
- ❑ un système AB et un singulet pour la conformation 1,2-alternée,
- ❑ un singulet pour la conformation 1,3-alternée.

## 5. Différents procédés de synthèse

Il existe plusieurs voies de synthèse des calixarènes, dont les deux principales sont la procédure « one-pot » et la méthode « step-by-step ». La procédure « one-pot » consiste à faire réagir le phénol avec le formaldéhyde en conditions basiques (figure 7). Cette voie de synthèse fournit préférentiellement des calix[n]arènes avec n pair valant généralement 4, 6 ou 8 selon les conditions de synthèse.<sup>14</sup> La méthode « step by step » fut décrite en 1981 par Kämmerer et al.<sup>10b</sup> Elle permet d'obtenir des calix[n]arènes, n étant un nombre impair, avec des meilleurs rendements. Elle consiste à construire le calixarène en partant d'une unité phénolique et en ajoutant successivement les suivantes. Par ailleurs, la substitution sur les noyaux aromatiques peut se faire individuellement pour chaque phénol.

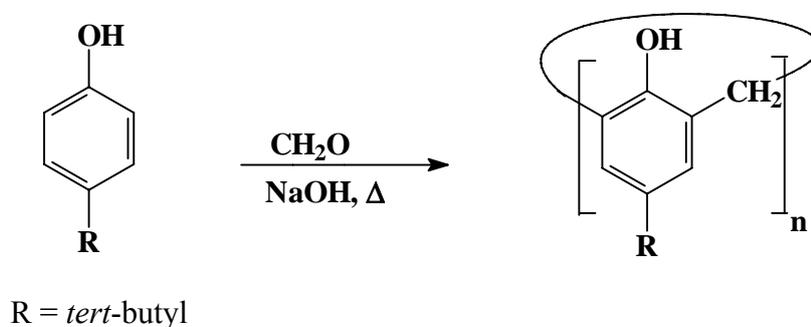


Figure 7 : Synthèse des calix[n]arènes : procédure « one-pot ».

## 6. Calix[4]arènes fonctionnalisés

La fonctionnalisation des calixarènes se fait généralement sur le « bord inférieur »,<sup>1, 2, 5, 10b</sup> le « bord supérieur »<sup>2, 5, 10b</sup> et au niveau des ponts méthyléniques (figure 8).<sup>10b</sup>

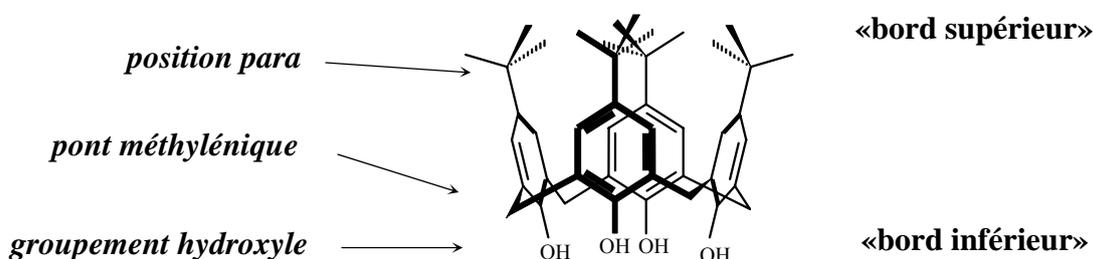


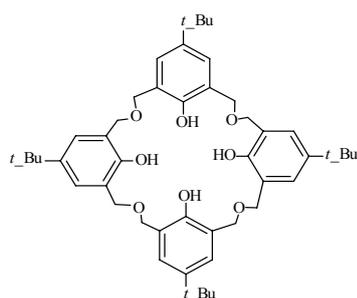
Figure 8 : Sites susceptibles d'être modifiés sur un calix[4]arène

- ☞ La fonctionnalisation au niveau du «bord inférieur» est la modification chimique la plus étudiée. La réactivité des calixarènes varie avec la nature des groupements substitués au niveau des oxygènes phénoliques.<sup>15-23</sup>
- ☞ La fonctionnalisation au niveau du «bord supérieur» en position «*para*» par rapport aux groupements hydroxyles s'effectue de deux façons différentes :
- soit par l'introduction directe des groupements en position *para*.
  - soit par une désalkylation des groupements *tert*-butyles suivie d'une nitration,<sup>24 - 27</sup> d'une sulfonation,<sup>28 - 31</sup> d'une halogénéation<sup>32 - 34</sup>, d'une acétylation, etc...

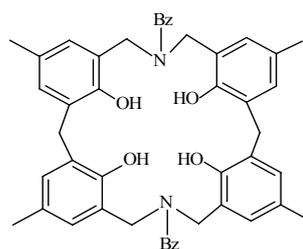
La fonctionnalisation du macrocycle à ce niveau augmente la solubilité de ce dernier dans les solvants d'études.

- ☞ Les modifications apportées au niveau des ponts méthyléniques permettent un élargissement de la cavité et une flexibilité élevée. Les calixarènes dont les ponts sont partiellement ou complètement remplacés par les groupes  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ <sup>35</sup>,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ <sup>36</sup> ou  $\text{CH}_2\text{NRCH}_2$ <sup>37</sup> sont appelés respectivement «homocalixarènes»<sup>36</sup>, «homooxalixarènes»<sup>36</sup> et «homoazacalixarènes» (les deux derniers sont appelés aussi oxalixarènes et azacalixarènes) (figure 9).<sup>38</sup>

Ces composés peuvent être considérés comme des calixarènes modifiés, bien qu'ils soient obtenus directement par condensation.



Octahomotetraoxalix[4]arène



Tétrahomodiazacalix[4]arène

**Figure 9** : Exemples d'un oxalixarène et d'un azacalixarène

## B) LES OXACALIXARENES

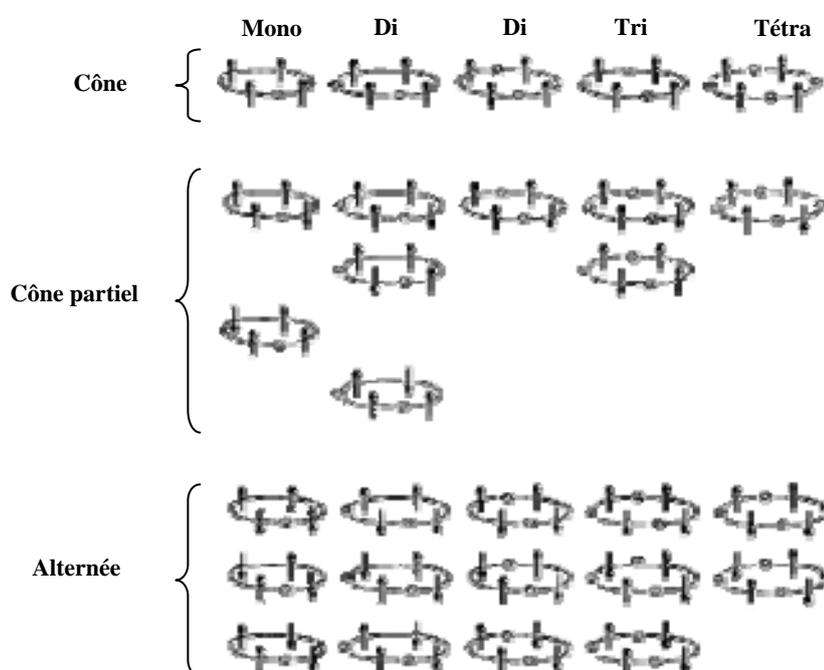
Les oxacalixarènes faisant l'objet de notre étude se différencient des calixarènes par la présence d'un ou de plusieurs groupements  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  au niveau des ponts méthyléniques.

Les composés oxacalixaréniques les plus connus dans la littérature sont les *p-tert*-butyl-2*m*-homo-*m*-oxacalix[*n*]arènes (avec  $0 \leq m \leq n$ ,  $n=3-4$ ). Ces composés ont toujours été étudiés séparément en fonction du nombre de ponts oxa mais jamais en tant qu'une classe.<sup>39</sup>

Masci et al.<sup>40</sup> se sont intéressés à l'analyse conformationnelle des dérivés tétraméthoxy *p-tert*-butyl-2*m*-homo-*m*-oxacalix[4]arènes par  $^1\text{H}$ -RMN et  $^{13}\text{C}$ -RMN afin de montrer l'effet de la conformation sur les propriétés ionophoriques de ces composés (figure 10).

Par ailleurs, Shokova et Kovalev<sup>41</sup> ont regroupé dans deux revues les différentes procédures de synthèse et les propriétés ionophoriques des différents récepteurs oxacalixaréniques.

L'étude des conformations des homooxalix[4]arènes est plus complexe que celles des calix[4]arènes en raison de leur symétrie moins élevée et de leur grande mobilité. Le nombre de conformations différentes de ces molécules dépend du nombre et de la position du groupement  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  dans le macrocycle.<sup>39</sup>

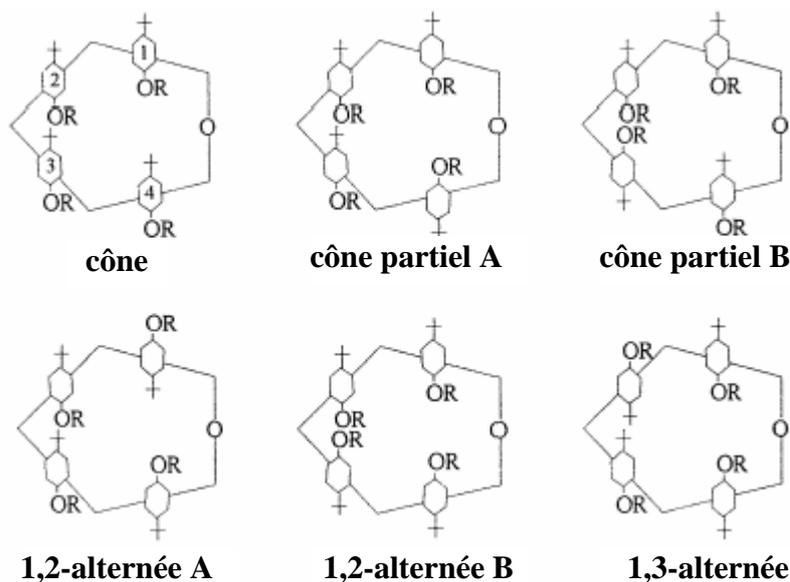


**Figure 10** : Différentes conformations possibles des *p-tert*-butyl-2*m*-homo-*m*-oxacalix[4]arènes (avec  $0 \leq m \leq 4$ ).

## 1. Monooxalix[4]arènes

### 1.1. Etude conformationnelle

Les conformations possibles adoptées par les dihomooxalix[4]arènes sont: cône, cône partiel A, cône partiel B, 1,2-alternée A, 1,2-alternée B et 1,3-alternée (figure 11).



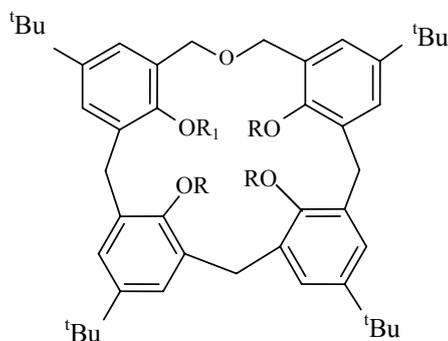
*Figure 11 : Conformations possibles des dihomooxalix[4]arènes*

Les résultats d'une étude dynamique par RMN du proton réalisée par Santos et al.<sup>42</sup> ont montré que les *p-tert*-butyldihomooxalix[4]arènes sont également mobiles à température ambiante bien que certains dérivés tétraalkyles soient fixés dans une certaine conformation. Pour les dérivés tétraéthyl et tétraallyl éthers, la conformation adoptée en solution et à l'état solide est la conformation 1,2-alternée B.<sup>43</sup>

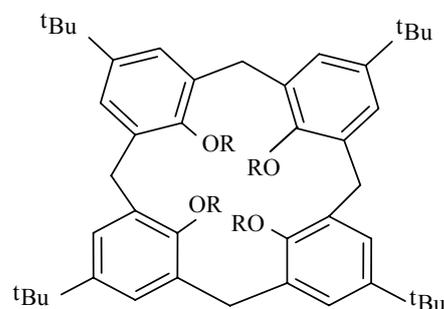
Par ailleurs, l'étude par RMN du proton du tétrabenzyl *p-tert*-butyldihomooxalix[4]arène a indiqué sa conformation cône. L'étude conformationnelle du tétrabenzyl éther *p-tert*-butyldihomooxalix[4]arène, effectuée par des calculs de dynamique et de mécanique moléculaire (MD/MM), a montré que la conformation 1,3 alternée est la conformation la plus stable d'un point de vue thermodynamique, alors que la conformation cône est la moins stable.<sup>42</sup>

## 1.2. Propriétés extractantes et complexantes

Gutsche et al.<sup>44</sup> sont les premiers à avoir isolé et caractérisé le *p-tert*-butyl dihomomonooxalix[4]arène **1**. Ils ont également montré que le produit forme un complexe 1:1 avec de petites molécules telles que CHCl<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



- 1:** R<sub>1</sub>=R= H  
**2:** R<sub>1</sub>=R= -CH<sub>2</sub>Pyr (**1**)\*  
**3:** R<sub>1</sub>=Me, R= -CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et  
**4:** R<sub>1</sub>=R= -CH<sub>2</sub>COPh (**3**)\*  
**5:** R<sub>1</sub>=R= -CH<sub>2</sub>CO<sup>t</sup>Bu (**2**)\*  
**6:** R<sub>1</sub>=R= -CH<sub>2</sub>COMe (cône partiel) (**4**)\*  
**7:** R<sub>1</sub>=R= -CH<sub>2</sub>CON(Et)<sub>2</sub>



- 33:** R= -CH<sub>2</sub>COOEt  
**77:** R= -CH<sub>2</sub>CON(Et)<sub>2</sub>

\* numérotation utilisée dans le chapitre III.

En 1991, Asfari et al.<sup>45</sup> ont préparé les complexes du ligand **1** avec le cation Eu<sup>3+</sup> à l'état solide et avec Yb<sup>3+</sup> dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Ces deux complexes ont la même composition : {[M<sub>2</sub>(**1**-3H)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>].2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>} où M représente le cation métallique. L'étude cristallographique du complexe de l'euporium a montré que les deux cations sont localisés dans la cavité du ligand. Chaque cation est hepta-coordonné, en interaction avec les atomes d'oxygène phénoliques, l'atome d'oxygène du pont, et les atomes d'oxygène de deux molécules de DMSO incluses dans le complexe.

Différents dérivés du dihomooxalix[4]arène porteurs de fonctions pyridines **2**, esters **3**, cétones **4-6** et amides **7** ont été synthétisés et étudiés par Marcos et al.<sup>39e-g, 46-50</sup>

Le pouvoir extractant, de l'eau au dichlorométhane, du dérivé pyridinyl **2** vis-à-vis des picrates des cations alcalins, alcalino-terreux, des métaux de transition et des métaux lourds montre une forte affinité pour Ag<sup>+</sup> (%E = 90) et dans une moindre mesure pour Hg<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> (%E = 70 et 40, respectivement).<sup>46</sup>

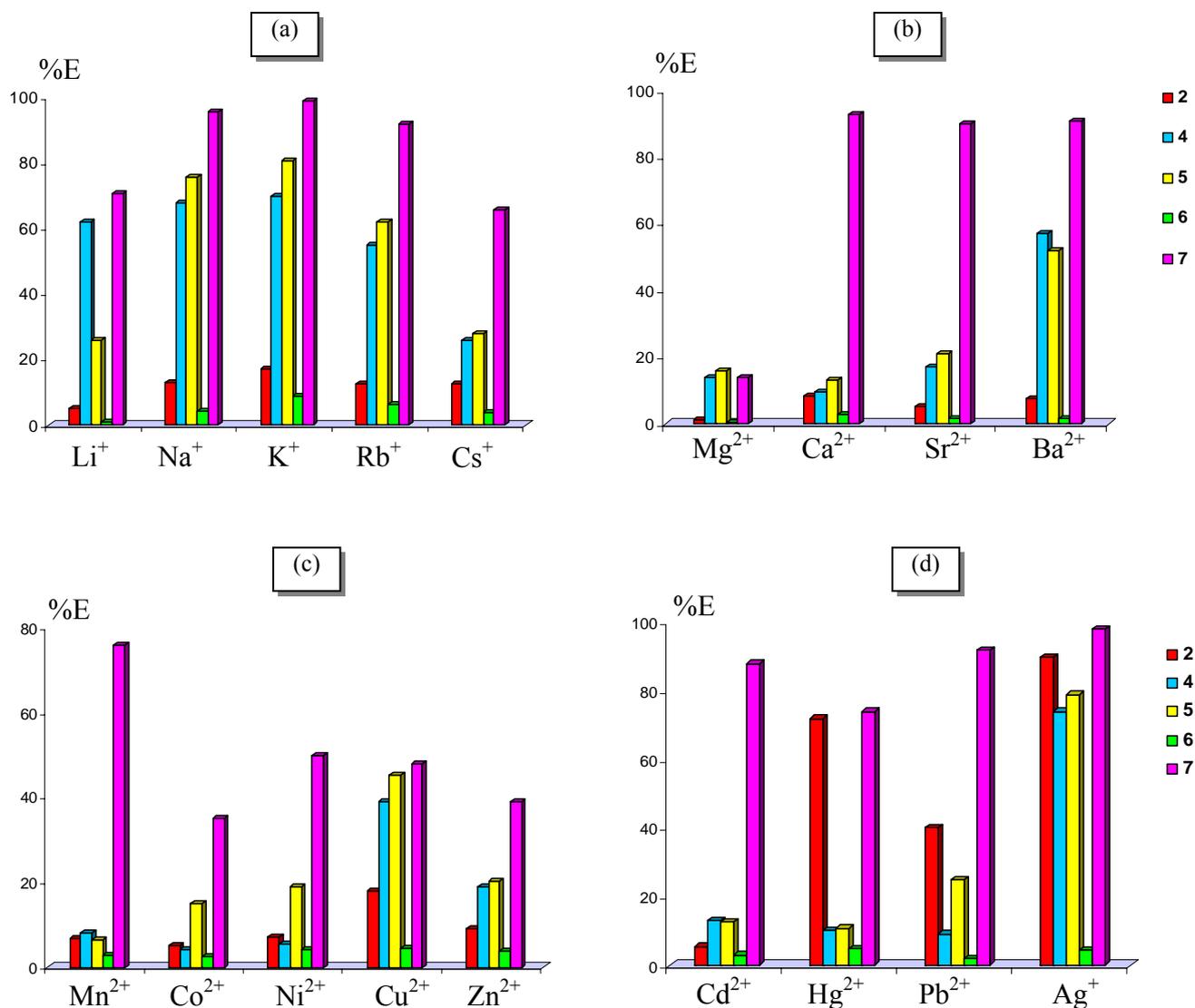
Les propriétés extractantes et complexantes du dérivé mixte méthoxy triéthylester **3**, obtenu par synthèse régio-sélective, ont été étudiées vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux.<sup>47</sup> Les pourcentages d'extraction varient entre 8 et 16% pour les cations alcalins et sont inférieurs à 7% pour les cations alcalino-terreux. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles du *p-tert*-butylcalix[4]arène tétraéthylester **33**. Le ligand **3** forme des complexes 1:1 dans le méthanol dont les constantes de stabilité varient de 2,6 à 3,1 unités logarithmiques pour les cations alcalins et de 3,0 à 4,1 unités logarithmiques pour les cations alcalino-terreux. Ces faibles niveaux d'extraction et de complexation peuvent s'expliquer par la grande flexibilité de la molécule due à la présence des ponts oxa et de seulement trois groupements esters. Les résultats d'extraction des cations des métaux de transition et des métaux lourds montrent une sélectivité pour  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ , malgré la présence de sites donneurs à caractère « dur ». L'étude de la complexation dans le chloroforme par RMN indique la formation d'une espèce 1:1 avec l'argent dans ce solvant. Il a également été montré que le ligand est un bon transporteur de ce cation.<sup>49</sup>

L'étude des propriétés extractantes de l'eau au dichlorométhane des dérivés phénylcétone **4** et *tert*-butylcétone **5** montre que ces ligands présentent une forte affinité pour les cations alcalins et dans une moindre mesure pour les cations alcalino-terreux, avec une préférence pour  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ba}^{2+}$ .<sup>48,50</sup> Parmi les cations des métaux de transition et des métaux lourds,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sont sélectivement extraits par ces deux ligands.<sup>49,51</sup>

Le dérivé méthylcétone **6** qui se différencie des autres cétones par sa conformation cône partiel s'avère être un faible extractant des cations métalliques.

Le dérivé **7** substitué par des amides tertiaires a également été étudié en extraction et complexation vis-à-vis d'une grande variété de cations métalliques.<sup>52</sup> Les résultats montrent une forte affinité pour les cations alcalins et alcalino-terreux, toutefois plus faible que celle du calix[4]arène **77** correspondant, et des sélectivités déplacées vers les cations plus volumineux, en accord avec la plus grande taille de ce ligand. Il présente également une forte affinité pour les cations des métaux lourds et de transition avec lesquels il forme des complexes 1:1, les plus stables étant ceux de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . Des titrages RMN ont permis de localiser ces cations au niveau de la cavité définie par les atomes d'oxygène phénoliques et des carbonyles. Le ligand **7** transportant les cations métalliques avec des vitesses de transport suivant l'ordre inverse des constantes de stabilité et des pourcentages d'extraction peut être considéré comme un récepteur sélectif.

La figure 12 résume les résultats d'extraction métallique par les différents ligands qui sont étudiés au chapitre III, à savoir le dérivé pyridine **2**, les dérivés cétones **4-6** et pour comparaison le dérivé amide **7**.



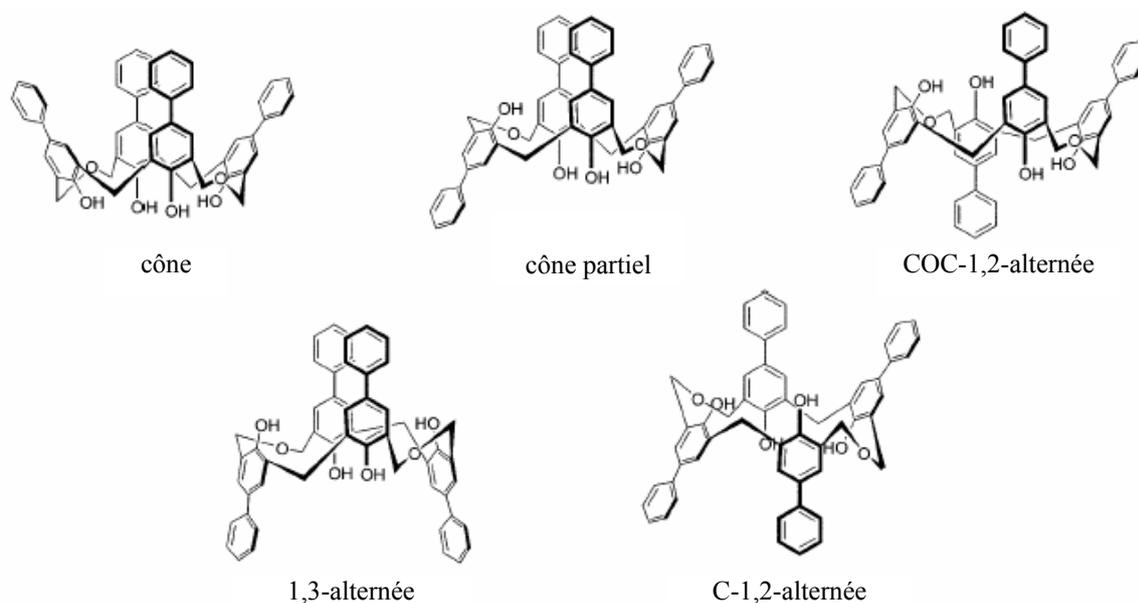
**Figure 12** : Profils d'extraction des ligands **2,4-7** dans la série des cations alcalins (a), alcalino-terreux (b), des métaux de transition (c) et des métaux lourds (d).

## 2. Dioxacalix[4]arènes

### 2.1. Etude conformationnelle

Comme les dihomooxacalix[4]arènes, les tétrahomodioxacalix[4]arènes, contenant des groupements OH libres, sont flexibles en solution et à température ambiante et adoptent cinq

conformations possibles : cône, cône partiel, COC-1,2-alternée, 1,3-alternée et C-1,2-alternée (figure 13).



**Figure 13** : Conformations possibles des tétrahomodioxacalix[4]arènes.

Masci et Saccheo<sup>53</sup> ont montré par RMN du proton la conformation majoritaire C-1,2-alternée du *p-tert*-butyltétrahomodioxacalix[4]arène tétraméthyl éther. Par la suite, No et Park ont confirmé cette conformation pour une série de tétraalkyl (propyl, butyl, hexyl) et tétraallyl éthers *p*-phényltétrahomodioxacalix[4]arènes.<sup>54</sup>

Une étude radiocristallographique menée par Thuéry et al. sur les *p*-alkyltétrahomodioxacalix[4]arènes a montré qu'ils cristallisent sous la forme cône avec ou sans molécules de solvant.<sup>55</sup> Par ailleurs, la structure cristalline du *p*-phényltétrahomodioxacalix[4]arène *n*-butylamide a mis en évidence sa conformation 1,3-alternée.<sup>56</sup> Les distances N(1)H--O5 et N(4)H--O7 sont respectivement égales à 2,08 et 2,01 Å. Les angles N(1)-H-O(5) et N(4)-H-O(7) sont de l'ordre de 169,8 et 176,8°. Ces résultats montrent l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'atome d'oxygène d'un carbonyle et l'atome d'hydrogène de deux couples de fonctions amides secondaires qui se font face, ce qui a pour effet de stabiliser le ligand en conformation 1,3-alternée (figure 14).

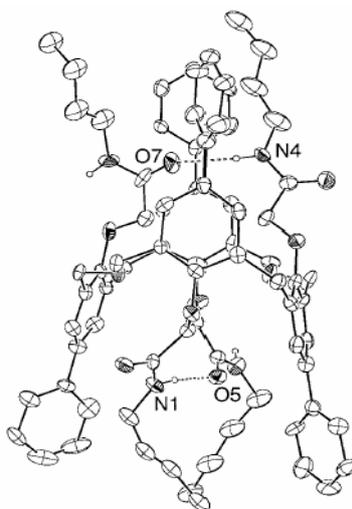
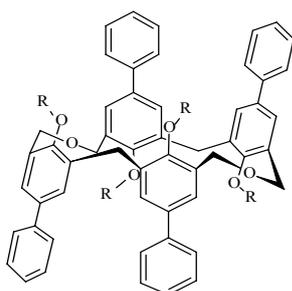


Figure 14: Structure cristalline du p-phényltétrahomodioxacalix[4]arène n-butylamide.

## 2.2. Propriétés extractantes et complexantes



**R**

**8**  $\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (**8**)\*

**9**  $\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$

**10**  $\text{CH}_2\text{CONH}(\text{C}_5\text{H}_{11})$

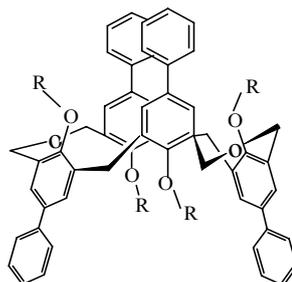
**11**  $\text{CH}_2\text{CSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

**12**  $\text{CH}_2\text{CSNH}(\text{C}_4\text{H}_9)$

**13**  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  (**5**)\*

**14**  $\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{Pyr}$  (**6**)\*

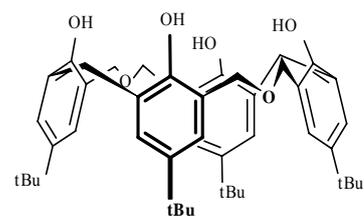
**15**  $\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{Ph}$  (**7**)\*



**R**

**16**  $\text{CH}_2\text{CONH}(\text{C}_4\text{H}_9)$  (**9**)\*

**17**  $\text{CH}_2\text{CONH}(\text{C}_5\text{H}_{11})$



**18**

\* numérotation utilisée dans le chapitre III.

No et coll.<sup>54,56-59</sup> ont synthétisé les dioxacalix[4]arènes (**8-17**) et ont étudié les propriétés extractantes de certains d'entre eux vis-à-vis de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ . Les pourcentages d'extraction (concentration du métal extrait dans la phase organique x 100 / concentration du ligand) ont été déterminés de l'eau au 1,2-dichloroéthane. L'étude des

propriétés extractantes des dérivés amides tertiaires **8** et **9** montre que ces deux ligands sont sélectifs pour  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\%E_8=37,6$  et  $\%E_9=96,6$ ) Le ligand **9** présente également une sélectivité pour  $\text{Ag}^+$  ( $\%E=98,7$ ) et les pourcentages d'extraction atteints avec ce ligand sont plus élevés qu'avec **8**.<sup>57</sup> L'étude cristallographique par rayons X du complexe **8**. $\text{Pb}(\text{Pic})_2$  solide a permis de préciser la stœchiométrie ML du complexe et de confirmer la conformation C-1,2-alternée du ligand. Le cation  $\text{Pb}^{2+}$  est en interaction avec une unité aromatique et avec les atomes d'oxygène des carbonyles de deux fonctions amides adjacentes (Figure 15).<sup>58</sup>

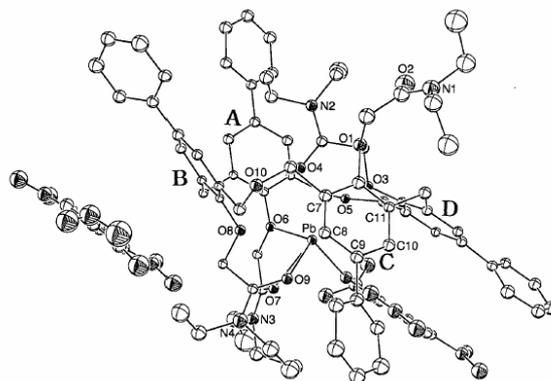


Figure 15 : Structure cristalline du complexe **8**. $\text{Pb}(\text{Pic})_2$

Parmi tous les cations étudiés, les dérivés tétrathioamides **11** et **12** n'extraient que  $\text{Ag}^+$  ( $\%E=158,6$  et  $179,0$ , respectivement). Cette sélectivité très relevée est due probablement à la présence des groupements thiocarbonyles. L'analyse des spectres de masse des systèmes  $\text{Ag}^+/\mathbf{11}$  et  $\text{Ag}^+/\mathbf{12}$  montre la formation d'espèces 2:1.<sup>56</sup>

Le dérivé ester **13** s'avère être un faible extractant des cations étudiés ( $\%E \leq 2,2$ ). Comparé au dérivé phénylamide **15**, le dérivé pyridinamide **14** présente une affinité plus élevée vis-à-vis des cations étudiés, en particulier pour  $\text{Ag}^+$  ( $\%E = 70,1$ ). Ceci pourrait être expliqué par la présence de l'atome d'azote au niveau de l'unité pyridine susceptible de participer à la complexation du cation.<sup>59</sup>

Le pouvoir extractant des dérivés amides secondaires monopentyles **10** et **17** et amide tertiaire **16** vis-à-vis de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Pb}^{2+}$  reste très faible ( $\%E \leq 4,3$ ) quelle que soit la conformation, C-1,2 ou 1,3-alternée.<sup>56-57</sup> Les faibles performances de ces composés pourraient être liées à l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les groupements NH et les atomes d'oxygène.

Le *p-tert*-butyltétrahomodioxacalix[4]arène **18** interagit avec l'ion uranyle en présence de  $\text{NEt}_3$ , pour former le complexe  $[\text{UO}_2(\mathbf{18-4H})]^{2+} \cdot (\text{HNEt}_3^+)_2 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , dans lequel le macrocycle adopte la conformation cône. Le cation uranyle est localisé au centre du bord

inférieur et son axe principal est perpendiculaire au plan formé par le cation uranyle et les quatre atomes d'oxygène déprotonés du bord inférieur ( $d_{U-O} = 2,28 \text{ \AA}$ ) (Figure 16).<sup>60</sup>

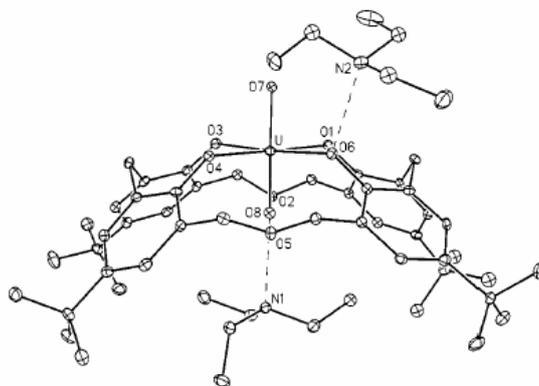


Figure 16 : Structure cristalline du complexe de l'ion uranyle avec le *p*-tert-butyltétrahomodioxacalix[4]arène.

### 3. Trioxacalix[n]arènes

Les hexahomotrioxacalix[4]arènes adoptent six conformations possibles: cône, deux cônes partiels (1 et 2), 1,2-alternée, 1,3-alternée et 1,4-alternée (Figure 10).

Peu d'études concernent les trioxacalix[4]arènes en raison de leurs faibles rendements de synthèse.

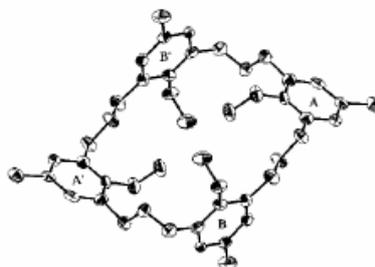
Masci et al. ont montré qu'il est difficile d'obtenir des informations directes concernant la conformation du *p*-tert-butylhexahomotrioxacalix[4]arène tétraméthoxy. Ils ont tout de même observé que les signaux relatifs aux protons  $OCH_3$  sont sensiblement décalés vers les champs forts par rapport à la valeur standard ( $\delta = 3,8 \text{ ppm}$ ) alors que les signaux de tous les autres protons sont décalés vers les champs faibles. Ceci indique, selon ces auteurs, que pour le dérivé hexahomotrioxa, la conformation cône avec une cavité bien définie, c'est-à-dire ayant des composés aromatiques presque parallèles, devrait être défavorisée.<sup>40</sup>

### 4. Tétraoxacalix[4]arènes

#### 4.1. Etude conformationnelle

Les octahomotétraoxacalix[4]arènes adoptent les mêmes conformations que les calix[4]arènes: cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée. En solution, le ligand est très mobile au point que son spectre RMN du proton montre une coalescence des pics des protons. Afin d'obtenir la structure cristalline et de définir la conformation à l'état solide, Komatsu et Chishiro ont effectué une étude cristallographique par rayons X du macrocycle tétraméthoxy *p*-méthyl-octahomotétraoxacalix[4]arène.<sup>61</sup> Ce dernier adopte la conformation 1,2-alternée à

l'état solide. Tous les groupements méthoxy sont orientés vers la cavité du macrocycle. La distance entre les faces aromatiques opposées de la couronne est de l'ordre de 8 Å et l'arrangement des noyaux aromatiques prend la forme d'un carré (figure 17).



**Figure 17:** Structure cristalline du tétraméthoxy *p*-méthyl-octahomotétraoxacalix[4]arène.

Selon Shinkai et al.<sup>61</sup> la conformation du tétraméthoxy *p*-*tert*-butylcalix[4]arène est influencée par la polarité du solvant et la nature du cation métallique. Par exemple, l'équilibre cône-cône partiel dépend de la polarité du solvant. En effet, plus le solvant est polaire, plus la conformation cône est favorisée, le cône étant plus polaire que le cône partiel.

Comme avec le dérivé hexahomotrioxa, il est difficile de déterminer la conformation du *p*-*tert*-butyloctahomotétraoxacalix[4]arène tétraméthoxy par RMN du proton. En effet, Masci et al. ont montré que la conformation cône, avec des composés aromatiques presque parallèles, est défavorisée.<sup>40</sup>

#### 4.2. Propriétés extractantes et complexantes

Vu le faible rendement de synthèse, la grande flexibilité et la symétrie réduite du tétraméthoxy *p*-méthyl-octahomotétraoxacalix[4]arène, aucune étude de ses propriétés ionophoriques n'a été établie jusqu'à présent. Nous avons alors recherché des résultats concernant des ligands homologues pouvant servir de références.

Les tétraméthoxycalix[4]arènes sont mobiles en solution, et en présence d'un métal ils se rigidifient dans une conformation fixe selon le cation. Par exemple, et d'après Iwamoto et coll.<sup>62</sup>, l'ajout de LiClO<sub>4</sub> ou NaClO<sub>4</sub> à une solution du tétraméthoxy *p*-*tert*-butylcalix[4]arène (**L**) dans le mélange CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD (4:1 v/v) montre l'apparition de nouveaux pics dans le spectre <sup>1</sup>H-RMN du ligand. Ces pics correspondent aux complexes [M.L]<sup>+</sup> dans lesquels le ligand est en conformation cône et cône partiel. Les spectres <sup>1</sup>H-RMN du ligand en conformations cône partiel et 1,3-alternée subissent des modifications lors de l'ajout de KClO<sub>4</sub> et AgClO<sub>4</sub>. Les deux cations Ag<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> sont piégés au bord supérieur grâce à des interactions avec un ou deux atomes d'oxygène et deux noyaux aromatiques.<sup>9</sup>

**RÉFÉRENCES**

1. C.D. Gutsche,  
*Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 161.
2. C. D. Gutsche,  
in «Calixarenes», J. F. Stoddart (Eds.), Monographs in supramolecular Chemistry,  
*The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, **1989**.
3. A. Baeyer,  
*Ber. Dtsch. Chem.*, **1872**, 5, 25.
4. L. H. Baekland,  
*Ind. Eng. Chem.*, **1913**, 5, 506.
5. A. Zinke, E. Ziegler,  
*Ber. Dtsch. Ges.*, **1941**, B74, 1729.
6. C. D. Gutsche, J. S. Rogers, D. R. Stewart, K. -A. See,  
*Pure Appl. Chem.*, **1990**, 62, 485.
7. D. R. Stewart, C. D. Gutsche,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4136.
8. C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan,  
*J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4905.
9. A. Ikeda, S. Shinkai,  
*Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1713.
10. a/ G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1005.  
b/ H. Kämmerer, G. Happel,  
*Makromol. Chem.*, **1972**, 162, 179.  
c/ C. D. Gutsche, L. J. Bauer,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6052.
11. N. J. L. Megson,  
*Osterr. Chem. Z.*, **1953**, 54, 317.
12. R. Ott, A. Zinke,  
*Osterr. Chem. Z.*, **1954**, 55, 156.
13. J. W. Cornforth, P. D. A. Hart, G. A. Nicholls, R. J.W. Rees, J. A. Stock,  
*Brit. J. Pharmacol.*, **1955**, 10, 73.
14. a/ C. D. Gutsche, M. Iqbal,  
*Org. Synth.*, **1989**, 68, 234.  
b/ C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart,  
*Org. Synth.*, **1989**, 68, 238.
15. C. D. Gutsche, L. G. Lin,

- Tetrahedron*, **1986**, 42, 1633.
16. V. Böhmer, W. Vogt, S. J. Harris, R. G. Leonard, E. M. Collins, M. Deasy, M. A. McKerverey, M. Owens,  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 431.
  17. A. Casnati, A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro,  
*Tetrahedron*, **1991**, 47, 2221.
  18. H. Yamamoto, T. Sakaki, S. Shinkaï,  
*Chem. Lett.*, **1994**, 469.
  19. F. Bottino, L. Giunta, S. Pappalardo,  
*J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 5407.
  20. A. Arduini, A. Casnati, L. Dodi, A. Pochini, R. Ungaro,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1597.
  21. E. M. Collins, M. A. McKerverey, E. Madigan, M. B. Moran, M. Owens, G. Ferguson, S. J. Harris,  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 3137.
  22. E. M. Collins, M. A. McKerverey, S. J. Harris,  
*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1989**, 372.
  23. F. Arnaud-Neu, G. Ferguson, S. Fuangswasdi, A. Notti, S. Pappalardo, M. F. Parisi, A. Petringa,  
*J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 7770.
  24. W. Verboom, A. Durie, R. J. M. Egberink, Z. Asfari, D. N. Reinhoudt,  
*J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 1313.
  25. E. Keleiderman, L. Derhaeg, G. J. T. Heesnik, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. Van Hulst, A. Persoons, D. N. Reinhoudt,  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1075.
  26. P. D. Beer, M. G. B. Drew, C. Hazlewood, D. Heseck, J. Hodacova, S. E. Stokes,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 229.
  27. S. Shinkaï, K. Araki, T. Tsubaki, T. Arimura, O. Manabe,  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1987**, 2297.
  28. A. Casnati, Y. Ting, D. Berti, M. Fabbi, A. Pochini, R. Ungaro, D. Sciotto, G. G. Lombardo,  
*Tetrahedron*, **1993**, 49, 9815.
  29. G. Arena, R. P. Bonomo, R. Cali, F. G. Gulino, G. G. Lombardo, D. Sciotto, R. Ungaro, A. Casnati,  
*Supramol. Chem.*, **1995**, 4, 287.
  30. C. D. Gutsche, P. F. Pagoria,  
*J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 5795.

31. A. Ardini, A. Pochini, A. Rizzi, A. R. Sicuri, R. Ungaro, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 4653.
32. R. K. Juneja, K. D. Robinson, C. P. Johnson, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3818.
33. F. Hamada, S. G. Bott, G. W. Orr, A. W. Coleman, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn.*, **1990**, 9, 195.
34. K. S. Paek, H. J. Kim, S. K. Chang, *Supramol. Chem.*, **1995**, 5, 83.
35. Y. Nakamura, T. Fujii, S. Inokuma, J. Nishimura, in « Calixarenes 2001 », Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens, (Eds.) *Kluwer Academic Publishers*, **2001**, 219.
36. a/ B. Masci, *Tetrahedron.*, **2001**, 57, 2841.  
b/ B. Dhawan, C.D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 1563.  
c/ J. D. van Loon, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1992**, 24, 437.
37. a/ C. D. Gutsche, in «Calixarenes», J. F. Stoddart (Eds.), *Monographs in supramolecular Chemistry, Royal Society of Chemistry: Cambridge, England.*, **1989**, ch. 2.  
b/ C. D. Gutsche, in «Calixarenes Revisited», J. F. Stoddart (Eds.), *Monographs in supramolecular Chemistry, Royal Society of Chemistry: Cambridge, England.*, **1998**, ch. 2.
38. B. Masci, in « Calixarenes 2001 », Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens, (Eds.), *Kluwer Academic Publishers*, **2001**, 235.
39. a/ C. D. Gutsche, B. Dhawan, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 1536.  
b/ P. Zerr, M. Mussrabi, J. Vicens, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 1879.  
c/ H. Kämmerer, M. Dahm, *Kunstst. Plast. (Solothurn Switz.)*, **1959**, 6, 20.  
d/ C. Baveaux, F. Vocanson, M. Perrin, R. Lamartine, *J. Incl. Phenom.*, **1995**, 22, 119.  
e/ P. M. Marcos, J. R. Ascenso, R. Lamartine, J. L. C. Pereira, *Supramol. Chem.*, **1996**, 6, 303.  
f/ P. M. Marcos, J. R. Ascenso, R. Lamartine, J. L. C. Pereira, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 11791.  
g/ P. M. Marcos, J. R. Ascenso, R. Lamartine, J. L. C. Pereira, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 69.  
h/ I. Dumazet, N. Ehlinger, F. Vocanson, S. Lecocq, R. Lamartine, M. Perrin, *J. Incl. Phenom.*, **1997**, 29, 175.  
i/ P. D. Hampton, Z. Bencze, W. Tong, C. E. Daitch, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 4838.  
j/ K. Araki, K. Inada, S. Shinkai, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 72.  
k/ A. Ikeda, M. Yoshimura, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 2107.

40. B. Masci, M. Finelli, M. Varrone, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 2018.
41. a/ E. A. Shokova, V. V. Kovalev, *Russ. J. Org. Chem.*, **2004**, 40, 607.  
b/ E. A. Shokova, V. V. Kovalev, *Russ. J. Org. Chem.*, **2004**, 40, 1547.
42. M. A. Santos, P. M. Marcos, J. L. Cardoso Pereira, *J. Mol. Structure Theochem.*, **1999**, 463, 21.
43. P. M. Marcos, J. R. Ascenso, R. Lamartine, J. L. C. Pereira, *Tetrahedron.*, **1997**, 53, 11791.
44. C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3782.
45. Z. Asfari, J. Harrowfield, M. Ogden, J. Vicens, A. White, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1991**, 30, 854.
46. P. M. Marcos, J. R. Ascenso, J. L. C. Pereira, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 3034.
47. P. M. Marcos, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, J. L. C. Pereira, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 6977.
48. P. M. Marcos, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, J. L. C. Pereira, *J. Phys. Org. Chem.*, **1999**, 12, 695.
49. P. M. Marcos, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, J. L. C. Pereira, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2002**, 42, 281.
50. P.M. Marcos, S. Félix, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, B. Mellah, R. Abidi, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, *Supramol. Chem.*, **2006**, 18, 285.
51. P. M. Marcos,  
Communication personnelle.
52. P.M. Marcos, S. Félix, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, J. L. C. Pereira, P. Khazaeli-Parsa, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 748.
53. B. Masci, S. Saccheo, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 49, 10739.
54. K. No, Y. J. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2002**, 23, 1629.
55. a/ P. Thuéry, M. Nierlich, J. Vicens, B. Masci, *Acta Cryst.*, **2001**, C57, 70.  
b/ P. Thuéry, M. Nierlich, J. Vicens, B. Masci, *Acta Cryst.*, **2001**, C57, 833.

- 
- c/ B. Masci, M. Gabrielli, S. L. Morfera, M. Nierlich, P. Thuéry, *Polyhedron.*, **2002**, 21, 1125.
- 56.** K. No, J. H. Lee, S. H. Yang, S. H. Yu, M. H. Cho, M. J. Kim, J. S. Kim, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3165.
- 57.** K. No, J. H. Lee, S. H. Yang, K. H. Noh, S. W. Lee, J. S. Kim, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 2403.
- 58.** K. H. No, J. S. Kim, O. J. Shon, S. H. Yang, I. H. Suh, j. G. Kim, R. A. Bartsch, J. Y. Kim, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 5976.
- 59.** K. No, J. H. Lee, S. H. Yang, K. H. Noh, S. K. Kim, J. Seo, S. S. Lee, J. S. Kim, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2003**, 47, 161.
- 60.** P. Thuéry, M. Nierlich, J. Vicens, B. Masci, H. Takemura, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 637.
- 61.** N. Komatsu, T. Chishiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2001**, 1, 1532.
- 62.** K. Iwamoto, A. Ikeda, K. Araki, T. Harada, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 9937.

**CHAPITRE II**

**METHODES D'ETUDES**

## 1. INTRODUCTION

Les propriétés extractantes et complexantes des ligands étudiés vis-à-vis des cations métalliques, ont été quantitativement déterminées par: <sup>1,2</sup>

- ❑ la mesure des pourcentages d'extraction des sels métalliques, d'une phase aqueuse vers une phase organique (dichlorométhane, chloroforme) par la méthode de Pedersen, <sup>3</sup>
- ❑ la détermination des constantes de stabilité par spectrophotométrie,
- ❑ la détermination des variations des grandeurs thermodynamiques de complexation, enthalpie ( $\Delta H$ ) et entropie ( $\Delta S$ ) de complexation, par microcalorimétrie,
- ❑ l'étude de certains systèmes par spectrométrie de masse en mode électrospray,
- ❑ l'interprétation des variations des déplacements chimiques dans les spectres de RMN du proton lors de la formation du complexe,
- ❑ l'analyse structurale des complexes cristallins par diffraction des rayons X.

## 2. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

### 2.1. Principe

L'extraction liquide- liquide est une technique qui permet de déplacer un soluté, présent au départ dans une phase liquide, vers une autre phase liquide immiscible à la première contenant un ligand. La distribution du soluté entre ces deux phases dépend de sa solubilité dans chacune d'elles et de l'affinité avec le ligand.

La détermination des pourcentages d'extraction, %E, des cations métalliques a été réalisée selon la méthode de Pedersen<sup>3</sup> qui consiste à mettre en contact une phase aqueuse contenant les ions picrates et les cations métalliques et une phase organique contenant un ligand, jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Les pourcentages d'extraction sont déterminés à partir des mesures de l'absorbance de l'ion picrate dans la phase aqueuse à 355 nm, longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de cet ion en milieu aqueux.

$$\%E = (A_0 - A) \times 100 / A_0 \quad (1)$$

$A_0$  : absorbance d'ion picrate dans la phase aqueuse en absence du ligand (blanc).

$A$  : absorbance d'ion picrate restant dans la phase aqueuse après l'extraction.

### 2.2. Mode opératoire

On prépare deux solutions :

- ❑ une solution aqueuse de concentration  $2,5 \times 10^{-4}$  M de picrate métallique.

□ une solution de dichlorométhane contenant le ligand à  $2,5 \times 10^{-4}$  M.

On prélève 5 ml de la solution aqueuse et on l'ajoute à 5 ml de la solution du calixarène. Ce mélange biphasique est maintenu sous agitation magnétique pendant 30 min dans un bain thermostaté à 20°C.

Le mélange est ensuite laissé au repos pendant 60 minutes. Après séparation des phases, on mesure l'absorbance de la phase aqueuse et on calcule les pourcentages d'extraction grâce à la relation (1). Les valeurs données dans les tableaux correspondent à la moyenne arithmétique d'au moins trois expériences.

### 3. COMPLEXATION EN MILIEU HOMOGENE

#### 3.1. Paramètres thermodynamiques de complexation

On appelle constante de stabilité, la constante relative à l'équilibre de complexation en milieu homogène dissociant. Les cations et/ou les anions impliqués dans l'équilibre sont considérés comme totalement séparés du contre ion par le solvant.

L'équilibre général de la réaction de complexation d'un métal  $M^{n+}$  par un récepteur neutre L s'écrit :



Ce schéma ne tient pas compte des molécules de solvant.

A cet équilibre, correspond une constante thermodynamique, appelé  $\beta_{xy}^\circ$ , dont l'expression est:

$$\beta_{xy}^\circ = \frac{(M_x L_y^{xn+})}{(M^{n+})^x (L)^y} = \frac{f_{(M_x L_y^{xn+})} [M_x L_y^{xn+}]}{f_{(M^{n+})}^x f_{(L)}^y [M^{n+}]^x [L]^y} \quad (3)$$

où (i) désigne l'activité des espèces, f (i) le facteur d'activité de l'espèce i et [i] la concentration de l'espèce i.

Les coefficients d'activité sont en général difficiles à déterminer<sup>4</sup> et dépendent de la nature et de la concentration des autres espèces en solution. Cependant, il est possible de fixer les coefficients d'activité par l'emploi d'un électrolyte-support qui maintient la force ionique I constante. La force ionique est généralement définie par l'équation :

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (4)$$

où  $c_i$  est la concentration et  $z_i$  la charge de l'espèce  $i$ .

D'après la loi de Debye Hückel, on a :

$$\log f_i = -\frac{Az_i\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} - CI \quad (5)$$

où  $A$ ,  $a$ ,  $B$ ,  $C$  sont des paramètres dépendant du solvant et de la taille des ions.

Les coefficients d'activité sont donc constants à force ionique constante. Ainsi il est possible, dans des conditions expérimentales données (force ionique, solvant, température, nature de l'électrolyte-support, etc.), de définir les constantes de stabilités  $\beta_{xy}$  qui s'écrivent:

$$\beta_{xy} = \frac{[M_x L_y^{xn+}]}{[M^{n+}]^x [L]^y} \quad (6)$$

En solution diluée, on peut considérer la loi de Debye Hückel dans sa forme simplifiée :

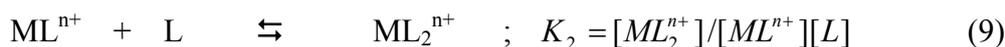
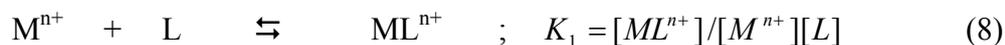
$$\log f_i = -Az_i\sqrt{I} \quad (7)$$

Le coefficient d'activité d'une espèce non chargée, telle que les ligands étudiés, peut être assimilé à l'unité et on peut considérer dans ce cas :

$$\beta_{xy} \approx \beta_{xy}^{\circ}$$

Les constantes de stabilité  $\beta_{xy}$  se réfèrent à des équilibres globaux mettant en jeu les constituants et les complexes. Il est possible d'exprimer  $\beta_{xy}$  en fonction des constantes de stabilité successives  $K$ .

Par exemple, lors de la formation de l'espèce  $ML_2^{n+}$ , l'équilibre global s'écrit sous la forme de somme de deux équilibres successifs correspondant à la formation de  $ML$ , puis de  $ML_2$  :



Aux équilibres (8) et (9) correspondent les constantes successives  $K_1$  et  $K_2$ , et la constante globale s'écrit donc :

$$\beta_{12} = K_1 K_2 = [ML_2^{n+}]/[M^{n+}][L]^2$$

et

$$\log \beta_{12} = \log K_1 + \log K_2$$

$\beta_{xy}^\circ$  est relié à l'enthalpie libre standard de complexation  $\Delta_c G^\circ$  par l'équation :

$$\Delta_c G^\circ = -RT \ln \beta^\circ \quad (10)$$

$\Delta_c G^\circ$  est relié à l'enthalpie et à l'entropie standard de complexation par l'équation :

$$\Delta_c G^\circ = \Delta_c H^\circ - T \Delta_c S^\circ \quad (11)$$

## 3.2. Spectrophotométrie d'absorption dans l'UV

### 3.2.1. Protocole expérimental

La technique spectrophotométrique est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la *loi de Beer-Lambert* qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration :

$$A = C \times l \times \varepsilon \quad (12)$$

avec: A: absorbance  
 C: concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )  
 l: longueur du chemin optique (cm)  
 $\varepsilon$ : coefficient d'extinction molaire ( $\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

Cette technique consiste à ajouter dans la cuve spectrophotométrique et progressivement une solution du cation métallique, à 2 ml de la solution du ligand de concentrations connues.

Si le spectre des complexes formés est différent de celui du ligand, des variations spectrales seront visibles lors de l'ajout de quantités croissantes de cation métallique. Ces variations peuvent se traduire par une diminution ou une augmentation de l'absorbance, un déplacement hypsochrome ou bathochrome des bandes ou l'apparition de points isobestiques qui indiquent l'existence d'un équilibre entre au moins deux espèces absorbantes en solution.

Les spectres ont été enregistrés généralement entre 220 et 320 nm dans l'acétonitrile et dans le méthanol. Une étude cinétique préliminaire, effectuée pour tous les systèmes étudiés, a permis de se placer dans les conditions optimales pour suivre la complexation.

La formation des complexes a ensuite été suivie en faisant varier le rapport  $R = C_M/C_L$  ( $C_M$  : concentration en métal et  $C_L$  : concentration en ligand) afin de favoriser la formation du plus

grand nombre d'espèces. Le rapport R atteint en fin de titrage dépend de la stabilité des complexes et de la concentration du ligand.

### 3.2.2. Traitement numérique des données

La nature des espèces formées en solution et les logarithmes des constantes de stabilité sont déterminées et calculées à l'aide de deux programmes de calcul « Letagrop » et « Specfit ». Les valeurs des logarithmes des constantes de stabilité globales apparentes dans l'acétonitrile et le méthanol sont la moyenne arithmétique d'au moins deux séries de mesures indépendantes. Ces valeurs sont assorties de leur intervalle de confiance  $\sigma_{n-1}$ , ( $\sigma_{n-1}$  étant l'écart-type sur ces moyennes). Les deux logiciels aboutissent à des valeurs de constantes de stabilité identiques compte tenu des intervalles de confiance.

#### Letagrop

Mis au point par Sillen et Warnqvist,<sup>5</sup> le programme Letagrop-Spefo permet de calculer les constantes de stabilité et les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  des espèces formées en solution. Le programme Letagrop est basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires. En minimisant la fonction  $U = \sum (A_{\text{exp}} - A_{\text{cal}})^2$ , c'est-à-dire en explorant la surface d'erreur décrite par cette fonction pour en atteindre le minimum, le programme affine les valeurs des constantes de stabilité et en même temps recalcule les valeurs de  $\epsilon$  des espèces en solution. Cette méthode de calcul itératif, appelée «pit mapping», assimile la fonction U à un paraboloïde à N+1 dimensions, N représentant le nombre de constantes à affiner.

#### Specfit

Le programme Specfit<sup>6</sup> utilise l'analyse factorielle pour réduire le nombre de données expérimentales et extraire les valeurs propres principales, avant d'ajuster les valeurs des spectres électroniques et des constantes de stabilité des espèces correspondantes, à l'aide de l'algorithme de Marquardt. Dans notre cas, les données expérimentales consistent en un ensemble de i spectres mesurés à j longueurs d'onde qui peuvent être arrangés dans une matrice Y à i rangées et j colonnes. Selon la loi de Beer-Lambert, pour un système à n espèces absorbantes, Y peut se décomposer en un produit d'une matrice des coefficients d'extinction molaire A (n × j) et d'une matrice des concentrations C(i×n). Cependant, en raison du bruit de fond et des erreurs expérimentales, cette décomposition ne représente pas totalement Y. On définit alors une matrice R (relation 13) qui doit être minimisée par des procédures d'ajustement pour permettre la détermination optimale des matrices C et A. Pour ce faire, on utilise un modèle représenté par une fonction (loi d'action des masses dans le cas d'études

d'équilibres) décrivant les concentrations de tous les composants du système dans la matrice C.

$$R = C \times A - Y \quad (13)$$

La dimension de la matrice Y est élevée. Une analyse factorielle est utilisée pour réduire le nombre de données à ajuster. Par une décomposition en valeurs singulières, la matrice Y est décomposée en un produit de trois matrices U, S et V.

$$Y = U \times S \times V \quad (14)$$

L'analyse factorielle consiste à suivre la variation du rang de la matrice Y au cours du titrage. L'apparition d'une nouvelle espèce absorbante au cours du titrage se traduit par l'augmentation d'une unité du nombre des vecteurs propres, lorsque l'absorbance n'est pas une combinaison linéaire des absorbances des espèces déjà présentes. La matrice des données expérimentales est alors réduite au nombre minimum de points nécessaires pour recalculer les données initiales, à l'aide de la matrice réduite aux vecteurs propres. Les données retenues sont ensuite normalisées par rapport à la concentration totale du mélange. Le calcul des absorbances se fait à partir des courbes normalisées et des données initiales par régression non linéaire. Puis les concentrations sont ajustées à partir de ces absorbances calculées et des données initiales, toujours par régression non linéaire. La convergence est vérifiée de façon classique à partir de la somme des carrés des écarts entre les absorbances calculées et mesurées.

### 3.3. Microcalorimétrie

#### 3.3.1. Principe

Le TAM (Thermal Activity Monitor) ThermoMetric est un microcalorimètre conçu pour suivre un grand éventail de réactions chimiques et biologiques. Il peut détecter et quantifier des phénomènes exothermiques ou endothermiques produisant des fractions d'un microwatt (une différence de température inférieure à  $10^{-6}$  °C est détectable).

Le TAM utilise le principe du « flux de chaleur » (« Heat flow » ou « Heat leakage principle »), où la chaleur produite dans un contenant (ampoule) diffuse pour établir un équilibre thermique avec son environnement. La chaleur dégagée par l'échantillon présent dans l'ampoule de réaction est canalisée à travers des couches de thermopiles très sensibles, des éléments Peltier, avant de diffuser vers l'échangeur de chaleur. Ces éléments Peltier, constitués de l'assemblage en série d'un grand nombre de jonctions semi-conductrices,

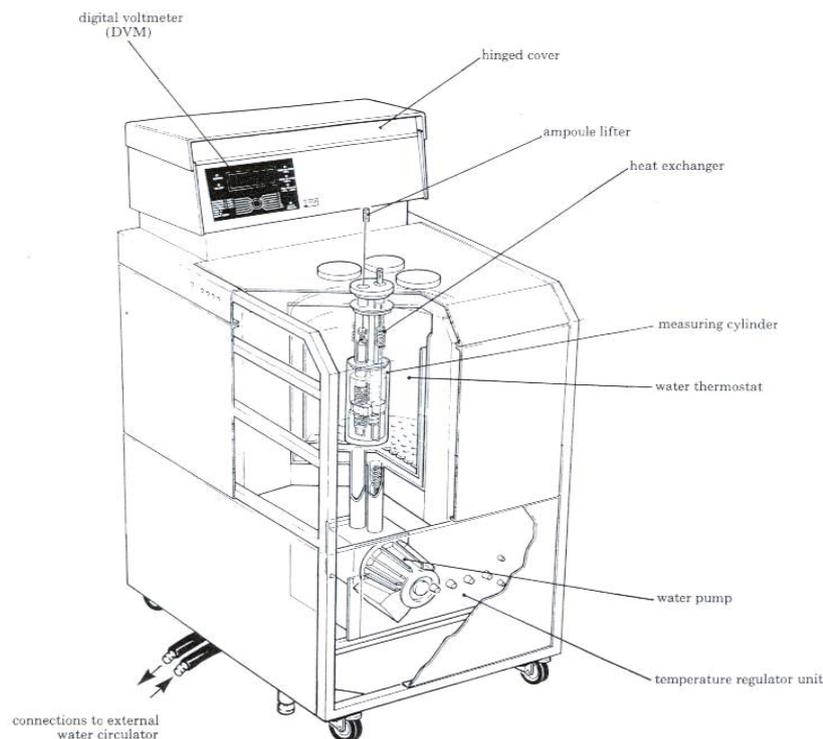
agissent comme des générateurs thermoélectriques utilisant l'effet Seebeck et convertissent l'énergie thermique en une tension proportionnelle au flux de chaleur. Les résultats sont présentés sous la forme d'un thermogramme représentant la quantité de chaleur échangée par unité de temps.

### 3.3.2. Description fonctionnelle

#### a. Présentation du TAM

Le TAM 2277 est un microcalorimètre multicanaux (Figure 18). Les mesures continues du flux de chaleur sont réalisées dans un environnement isotherme. Un système d'affichage placé devant ses systèmes de contrôles, permet de suivre en permanence l'état de l'instrument à partir d'un voltmètre digital (DVM) inclus.

Les deux fonctions principales du système sont la régulation précise du bain thermostaté et la mesure des phénomènes thermiques.



*Figure 18 : Thermal Activity Monitor.*

## b. Thermostat

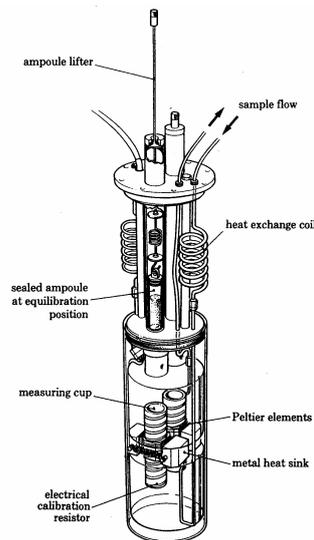
La sensibilité et la haute précision du TAM sont dues essentiellement à la stabilité de l'échangeur de chaleur qui entoure les cylindres de mesure. Cet échangeur de chaleur est constitué d'un bain d'eau de 25 L pouvant être thermorégulé dans un domaine de température compris entre 5 et 80 °C avec une précision de  $\pm 2 \times 10^{-4}$  °C.

L'eau circule en permanence par pompage dans un réservoir cylindrique en acier et s'évacue dans un réservoir externe similaire mais plus volumineux.

Deux thermorésistances, contrôlant la température de l'eau, sont situées dans le tube de connexion entre la sortie de la pompe et le réservoir interne. Les signaux de la thermorésistance utilisée, alimentent l'unité électronique de régulation de la température. Le signal est comparé à la valeur pré réglée par l'opérateur. Cette valeur qui est sélectionnée à partir d'une table fournie avec le microcalorimètre, détermine la température de travail du système.

## c. Cylindre de mesure

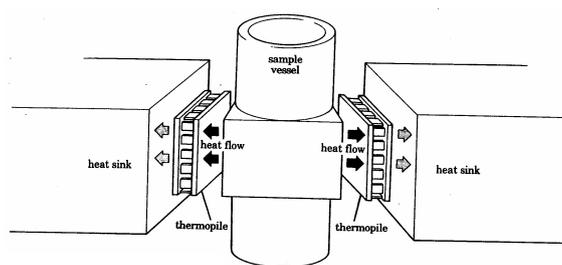
Les échantillons sont apportés au système de mesure dans les cylindres de mesure (measuring cylinder), maintenus à température constante à l'aide du bain thermostaté. Chaque cylindre, avec son amplificateur de signal individuel, constitue un canal de mesure complet (Figure 19).



*Figure 19: Cylindre de mesure.*

Quel que soit le cylindre, les mesures sont réalisées dans l'emplacement de mesure (measurement cup), entouré de deux éléments Peltier (Figure 20), en contact avec un échangeur de chaleur métallique.

Le système est conçu de telle façon que le parcours principal du flux de chaleur vers, ou partant de l'emplacement de mesure, traverse les éléments Peltier. Une résistance est placée à l'intérieur de l'emplacement de mesure, pour simuler une réaction durant une calibration électrique.



*Figure 20: Eléments Peltier.*

### 3.3.3. Mode opératoire

Avant chaque expérience, le microcalorimètre est systématiquement calibré par deux types de méthodes : statique et dynamique. Le calibrage statique permet, à partir d'une résistance électrique connue située dans la zone de mesure, d'étalonner l'appareil en quantité de chaleur. Le calibrage dynamique, programmé avant le début des injections, est basé sur le traitement mathématique du pic de chaleur mesuré. Par traitement du signal, il est possible à l'issue du calibrage de calculer à partir du signal brut, la chaleur globale dégagée avant que le système ne soit revenu à l'équilibre thermique. L'utilisation de ce calibrage dynamique permet un gain de temps important sur l'analyse et n'altère pas la validité des mesures calorimétriques.

Le titrage calorimétrique est ensuite réalisé par injections successives de 10  $\mu\text{L}$  de la solution du sel du cation métallique ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ ) de concentration comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M, dans la cellule de mesure contenant 2,7 ml de la solution du ligand ( $10^{-5}$  à  $5 \times 10^{-4}$  M). L'ensemble des mesures calorimétriques est réalisé à la température de 25 °C.

La chaleur totale  $Q_{\text{tot}}$  lors du titrage calorimétrique correspond à la somme de la chaleur de complexation, directement reliée à l'enthalpie, et de la chaleur de dilution  $Q_{\text{dil}}$  de la solution du sel métallique dans le solvant. Cette chaleur annexe doit être déterminée séparément,

systématiquement après chaque titrage calorimétrique, afin d'être soustraite de la chaleur totale dégagée.

Pour chaque essai, une expérience de dilution est donc réalisée dans les mêmes conditions, en titrant 2,7 ml du solvant par la solution du sel métallique. Les chaleurs de dilution mesurées après chaque ajout de métal sont ensuite retranchées des chaleurs totales correspondantes. La chaleur de dilution du métal est l'unique correction à prendre en compte pour déterminer la chaleur dégagée par la complexation.

La réponse du microcalorimètre est périodiquement contrôlée en mesurant la chaleur dégagée par des réactions connues : complexation de  $Ba^{2+}$  par le 18C6 dans l'eau et de  $Rb^+$  par 18C6 dans le méthanol.<sup>7</sup>

### 3.3.4. Traitement des données

Le traitement des données est effectué grâce au logiciel DIGITAM.<sup>8</sup> Les concentrations des solutions du ligand et des cations, le volume du ligand contenu dans l'ampoule de mesure ainsi que le volume des ajouts sont introduits simultanément dans ce programme. Les stœchiométries attendues des espèces sont également introduites.

Le logiciel intègre les pics obtenus lors du titrage afin de calculer la chaleur dégagée ou absorbée pour les différents ajouts. Lors du calcul, le logiciel tient compte de la dilution effectuée dans les mêmes conditions que le titrage.

Les valeurs des enthalpies de complexation et les constantes de stabilité des complexes sont calculées par ce programme.

## 3.4. Spectrométrie de masse à ionisation électrospray

### 3.4.1. Description fonctionnelle

La spectrométrie de masse consiste à identifier et mesurer la masse d'une molécule, ou plus précisément le rapport  $m/z$  de la masse divisée par la charge de l'espèce étudiée.

Un spectromètre de masse est constitué :

- ❑ d'une source, dont le rôle est de former, à partir des espèces introduites, des ions en phase gazeuse,
- ❑ d'un analyseur : les ions formés dans la source sont accélérés par une succession de lentilles portées à des potentiels adaptés et arrivent dans l'analyseur qui va les séparer en fonction de leur rapport  $m/z$ .

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray associe une source électrospray à un analyseur quadripolaire.<sup>9-10</sup> Elle est appelée E.S.I.M.S « Electro Spray Ionisation Mass Spectrometry » et qualifiée de « soft ionisation method » puisqu'elle permet d'éviter au maximum les fragmentations souvent observées avec d'autres modes d'ionisation tel que le FAB<sup>+</sup>. Ainsi, les composés peuvent être identifiés à partir de leurs masses moléculaires, et notamment les édifices dont la masse est élevée telles que les supramolécules ou les protéines.<sup>11-13</sup> tout en préservant les interactions de faibles énergies intervenant dans la formation des complexes intermoléculaires.<sup>14</sup>

#### **a. Source électrospray**

Contrairement à toutes les autres sources (bombardement atomique rapide (F.A.B), Ionisation Chimique (C.I.), Impact Electronique (E.I.) ...), l'ionisation des molécules, dans la source électrospray, se produit à pression atmosphérique et température ambiante, c'est donc la plus douce de toutes les méthodes. Le composé est généralement dissout dans une solution qui sera introduite dans la source par l'intermédiaire d'un capillaire d'environ 50 µm de diamètre. Sous l'action d'un gaz nébuliseur (N<sub>2</sub>), et celle conjuguée d'un champ électrique (phase de nébulisation), on crée un fin brouillard de gouttelettes polychargées (figure 21). Cette technique d'ionisation électrospray est très récente : elle a été mise au point à la fin des années 80.<sup>15</sup> Un bilan des connaissances actuelles sur ce sujet est décrit par Cole<sup>16</sup> et Kebarle.<sup>17-18</sup>

Ce processus se devise en trois étapes majeures :

- ❑ la production de gouttelettes chargées à partir des ions en solution,
- ❑ la fission de ces gouttelettes chargées en gouttelettes filles de plus petite taille par explosions coulombiennes successives,
- ❑ le transfert des ions en phase gazeuse.

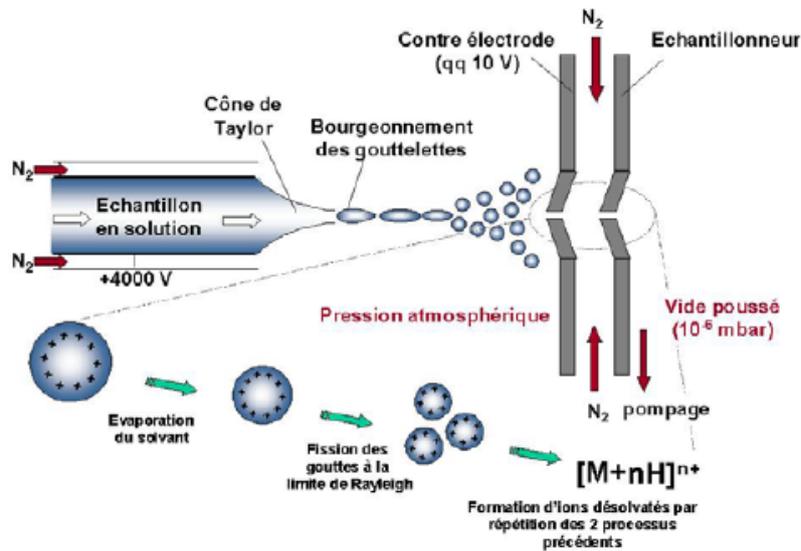


Figure 21 : Schéma illustrant le principe d'une source électrospray

## b. Analyseur

Un quadripôle est constitué de quatre barres à section cylindrique ou hyperbolique selon le schéma de la figure 22.

Contrairement aux systèmes dispersifs à double focalisation, les ions sont faiblement accélérés dans la source ionique, de l'ordre de la centaine de volts seulement. On applique sur les barres diamétralement opposées, un champ électrique continu ( $U$ ) et un champ variable ( $V \cos \omega t$ ). Les trajectoires des ions obéissent à des équations mathématiques dites équations de Mathieu, qui permettent de définir une probabilité de trouver l'ion recherché dans une certaine région de l'espace.

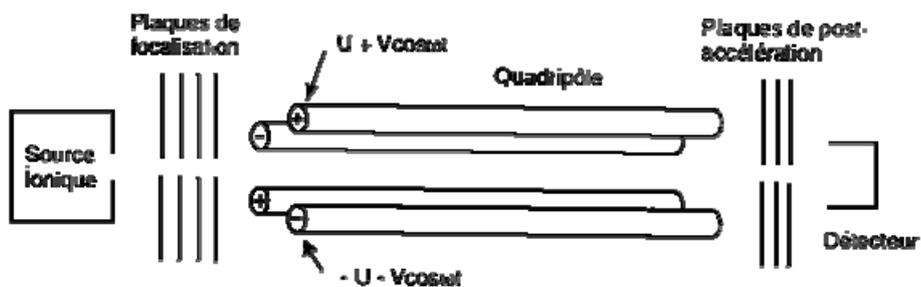


Figure 22 : Schéma illustrant le principe d'un analyseur quadripolaire

Ce système permet de séparer les ions suivant leur rapport  $m/z$  avec une résolution unitaire seulement.

### 3.4.2. Mode opératoire

Des solutions mères de ligand et de cations sont préparées dans l'acétonitrile ou le méthanol, avec des concentrations voisines de celles utilisées en spectrophotométrie ( $C_L \approx 10^{-4}M$  et  $C_M \approx 10^{-3}M$ ). Ces solutions sont ensuite mélangées suivant des rapports  $R=C_M/C_L$  bien définis (0; 1; 2; 3 et 10) et analysées immédiatement par le spectromètre de masse à ionisation électrospray.

L'instrument est au préalable calibré par des ions multiprotonés tel que l'ion myoglobine et la résolution du spectre se fait en mode positif. La source est chauffée jusqu'à 200 °C et le voltage du capillaire de sortie (cône de Taylor) varie entre 60 et 160 V.

Les échantillons sont introduits dans le spectromètre par une seringue, avec un débit de 5  $\mu\text{l}/\text{min}$ . L'enregistrement du spectrogramme se fait dans un intervalle compris entre 100 et 3000  $m/z$ .

Dans toutes nos études, nous avons systématiquement déterminé l'état de charge d'un pic du spectrogramme lorsqu'une incertitude sur la nature de l'espèce associée subsistait. Pour ce faire, nous avons établi le profil isotopique de ces pics. Chaque molécule ne conduit pas à une seule espèce, mais à un ensemble d'espèces de masses différentes dû à la distribution statistique des isotopes. Sauf cas exceptionnel, pour une espèce monochargée, la distance qui sépare deux pics isotopiques successifs est d'une unité  $m/z$ . Si cette espèce est multichargée, la charge de l'espèce sera donnée par le rapport  $1/(\text{distance entre deux pics})$ .

### 3.5. Spectroscopie RMN du proton

La RMN du proton associée à l'extraction solide-liquide est une méthode décrite dans la littérature<sup>19</sup> permettant de déterminer les stœchiométries des espèces formées et de localiser les cations métalliques dans la cavité des ligands.

#### 3.5.1. Principe

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie appliquée à un ensemble de particules atomiques qui ont un spin nucléaire non nul. C'est un phénomène par lequel un noyau de l'atome considéré absorbe les rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique en présence d'un fort champ magnétique qui oriente les « spins » nucléaires. L'excitation de ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance provoque

l'inversion de certains d'entre-eux. Après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial, mais ceci n'est pas instantané : cette relaxation dépend de deux composantes appelées spin-réseau et spin-spin.

La RMN concerne essentiellement les noyaux avec un nombre de spin égal à  $\frac{1}{2}$ . Il est possible alors d'utiliser la RMN du proton ( $^1\text{H}$ -RMN), celle du carbone ( $^{13}\text{C}$ -RMN) ou celle du phosphore ( $^{31}\text{P}$ -RMN).

La RMN du proton analyse des composés dissous dans un solvant deutéré, afin d'éviter l'interférence des signaux du solvant avec ceux des molécules étudiées. Le spectre obtenu contient un certain nombre de signaux correspondant à la moyenne de l'accumulation successive de spectres individuels des différents protons de la molécule.

Le signal d'un proton est caractérisé par son *déplacement chimique*  $\delta$  (exprimé en ppm), qui dépend essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent). Par ailleurs, les protons portés par un même carbone ou des atomes adjacents vont présenter des couplages traduits par une *multiplicité du signal*.

### 3.5.2. Mode opératoire

Le picrate du cation métallique étudié est ajouté sous forme solide en excès à une solution contenant  $10^{-3}$  M de ligand dans le chloroforme deutéré. Initialement, le picrate n'est pas soluble dans le chloroforme, mais le devient lorsqu'il est complexé par le ligand. Après 2 à 5 jours de réaction, la quantité de picrate extraite dans la solution (et donc de complexe formé) est estimée par intégration des signaux des protons des picrates et comparée à l'intégration des protons du ligand. Le rapport de ces deux intégrales permet de déterminer la stoechiométrie du complexe.

**REFERENCES**

1. M. J. Schwing-Weill, M. A. McKervey,  
in «Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds», J. Vicens, V. Böhmer  
(Eds.)  
*Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, **1991**, p.149.
2. R. Ungaro, A. Pochini,  
in «Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds», J. Vicens, V. Böhmer  
(Eds.)  
*Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, **1991**, p.127.
3. C. J. Pedersen,  
*Fed. Proc. Fed. Amer. Soc. Exp. Biol.*, **1968**, 27, 1305.
4. L. A. Bromley,  
*AIChE Journal*, **1973**, 19, 313.
5. L. G. Sillen, B. Warnqvist,  
*Arkiv. Kemi*, **1968**, 31, 377.
6. H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler,  
*Talanta*, **1985**, 32, 257.
7. F. Arnaud-Neu, R. Delgado, S. Chaves,  
*Pure Appl. Chem.*, **2003**, 75, 71.
8. D. Hallen,  
*Pure & Appl. Chem.*, **1993**, 65, 1527.
9. M. Yamashita, J. B. Fenn,  
*J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 4671.
10. M. Yamashita, J. B. Fenn,  
*J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 4451.
11. J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. K. Wong, C. M. Whitehouse,  
*Mass Spectr. Rev.*, **1990**, 9, 37.
12. C. K. Meng, M. Mann, J. B. Fenn,  
*Z. Phys. D : At., Mol. Clusters of protons or proteins*, **1988**, 10, 361.
13. J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse,  
*Science*, 246, 64.
14. J. A. Loo, R. R. Ogorzalek Loo,  
in «Electrospray ionisation mass spectrometry of peptides and proteins», R. B. Cole,  
(Ed.)  
*John Wiley & sons*, New York, **1997**.
15. J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, C.M. Whitehouse

---

*Mass Spectr. Rev.*, **1990**, 9, 37.

16. R. B. Cole,  
*J. Mass Spectrometry*, **2000**, 35, 763.
17. P. Kebarle,  
*J. Mass Spectrometry*, **2000**, 35, 804.
18. P. Kebarle, M. Peschke,  
*Anal. Chim. Acta*, **2000**, 406, 11.
19. M. Saadioui, Z. Asfari, J. Vicens,  
*Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1187.

**CHAPITRE III**

**PROPRIETES COMPLEXANTES ET  
EXTRACTANTES DES OXACALIXARENES**

Ce chapitre porte sur l'étude des propriétés extractantes et complexantes des oxacalixarènes vis-à-vis des cations alcalins, alcalino-terreux, des métaux de transition et des métaux lourds. Les oxacalixarènes étudiés sont classés en trois familles :

- ❑ les dihomooxacalix[4]arènes, comprenant trois dérivés cétones (composés 2-4) et un dérivé pyridinyle (composé 1). Le calix[4]arène tétrapyridinyle (ligand 11) a également été étudié afin de comparer ses propriétés à celles du composé 1,
- ❑ les tétrahomodioxacalix[4]arènes, comprenant un dérivé ester (5) et quatre dérivés amides (composés 6-9),
- ❑ le *p*-méthyl-octahomotétraoxacalix[4]arène tétraméthoxy (composé 10).

L'extraction des picrates métalliques par les composés di et tétraoxacalixarènes (composés 5-10) a été étudiée durant ce travail et les résultats seront discutés dans ce chapitre. Les résultats d'extraction obtenus lors d'études antérieures pour les composés 1-4, présentés dans la partie bibliographique, seront inclus dans la discussion.

La complexation des cations métalliques par les composés 1-11 a été suivie par spectrophotométrie UV dans l'acétonitrile, solvant dans lequel tous ces ligands sont suffisamment solubles. Dans le cas des dérivés 1-4 et 11, la complexation a également été suivie dans le méthanol. Les résultats obtenus pour les oxacalixarènes ont été comparés à ceux des calixarènes homologues lorsque ceux-ci ont été décrits dans la littérature. Dans certains cas, les contributions enthalpiques et entropiques à la stabilité des complexes ont été déterminées à partir de mesures microcalorimétriques.

La spectrométrie de masse à ionisation électro-spray a également été utilisée pour confirmer les stœchiométries et pour suivre l'évolution de la formation des complexes en fonction des ajouts de cations métalliques.

Les spectres de RMN du proton enregistrés après extraction des picrates métalliques solides dans le chloroforme ont permis dans certains cas d'identifier la nature des complexes formés et de localiser le cation dans la cavité du macrocycle.

## A) MONOOXACALIX[4]ARENES

Les ligands monooxacalix[4]arènes **1-4** étudiés comportent des fonctions pyridyl, *tert*-butyl, phényl et méthyl cétones et sont représentés à la figure 23. Tous ces dérivés sont en conformation cône excepté le dérivé **4** qui se trouve en conformation cône partiel.

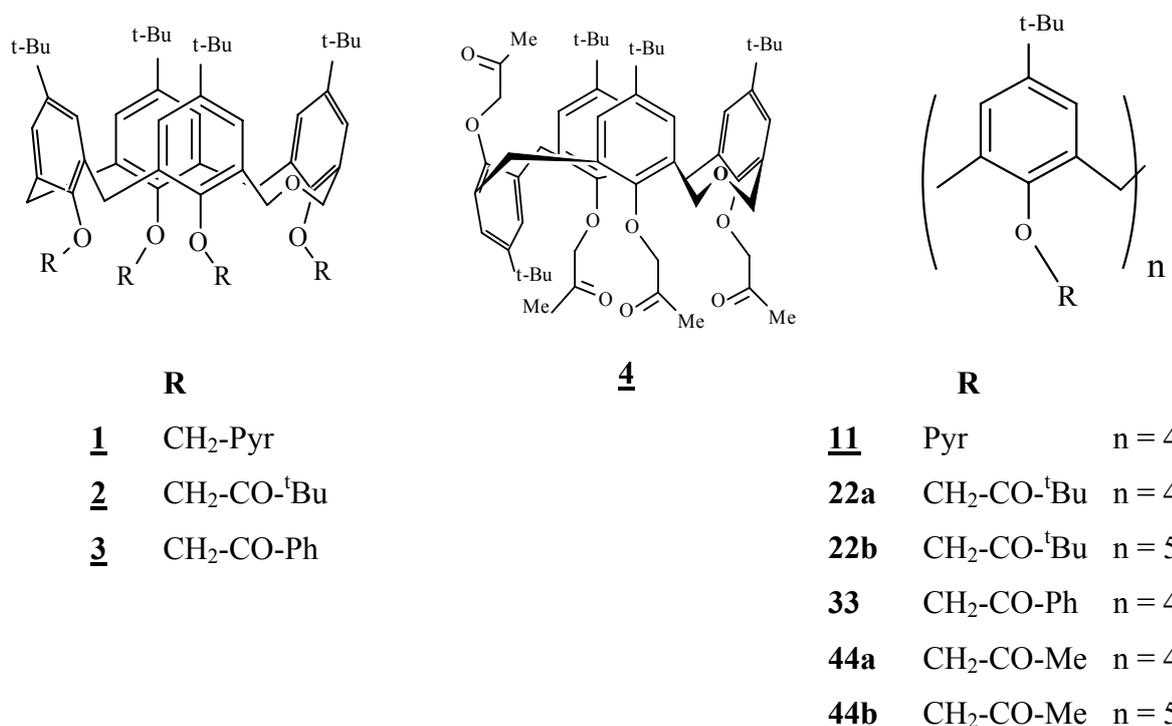


Figure 23 : Structures des monooxacalix[4]arènes étudiés et des calix[4]arènes apparentés.

L'utilisation du méthanol et de l'acétonitrile comme solvants d'étude, nous a permis de comparer et de situer les dérivés des oxacalixarènes étudiés par rapport à des calix[4]arènes apparentés dont les structures sont également représentées à la figure 23.

1. DERIVES CETONES (**2**, **3**, **4**)

## 1.1. COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINS

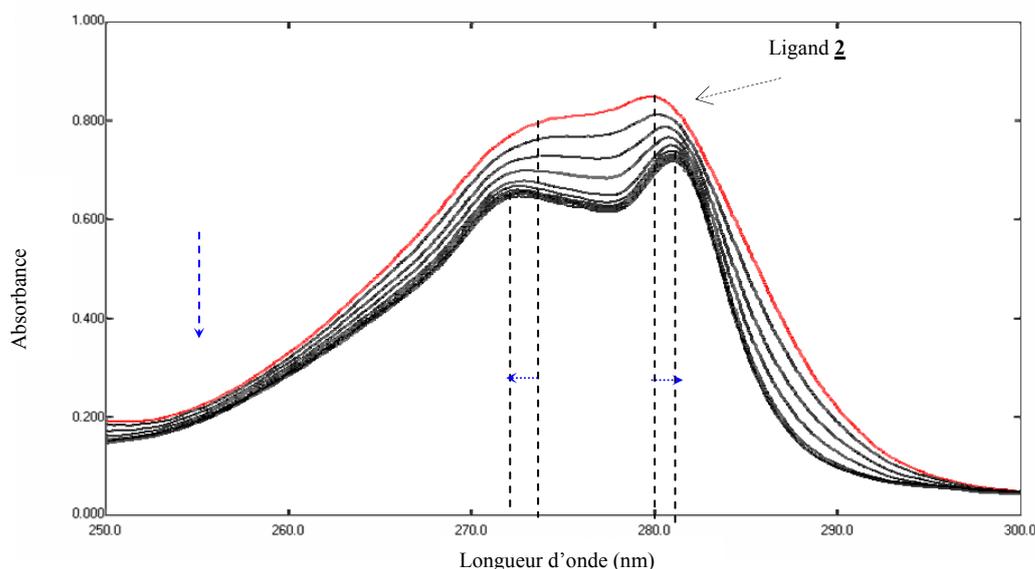
## 1.1.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol

Les spectres des dérivés cétones **2-4** et de leurs complexes ont été enregistrés entre 240 et 300 nm dans le méthanol. Les spectres des ligands **2-4** présentent un maximum d'absorption principal vers 280 nm et un second maximum moins intense vers 275 nm.

La complexation des cations alcalins par les ligands **2-4** se manifeste généralement par des variations hypsochromes des intensités, plus ou moins importantes selon le cation. En présence de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cs}^+$ , les variations spectrales sont faibles.

Les spectres relatifs à la complexation de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Rb}^+$  par le ligand **2** se manifestent par une diminution importante des absorbances jusqu'au rapport R ( $C_M/C_L$ ) voisin de 1. Un déplacement bathochrome du maximum principal ( $\Delta\lambda = 2$  nm) et hypsochrome du maximum secondaire ( $\Delta\lambda = 3$  nm) sont également observés. La figure 24 illustre la complexation de  $\text{K}^+$  par le ligand **2**. La flèche en bleu indique le sens de variation des spectres lors des ajouts du sel métallique.

Dans le cas du ligand **3**, la complexation des cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Rb}^+$  se caractérise par un rapprochement des spectres au rapport R voisin de 1, l'apparition d'un épaulement à 290 nm et la formation d'un point isobestique à 293 nm.



**Figure 24** : Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{K}^+$  par **2** dans le méthanol,

$$\theta = 25^\circ\text{C}, I = 10^{-2} \text{ M (Et}_4\text{NCl)}, (C_L = 1,9 \times 10^{-4} \text{ M}, 0 \leq R \leq 1,5).$$

L'interprétation des spectres UV à l'aide des programmes Specfit<sup>1</sup> et Letagrop<sup>2</sup> a permis de déterminer la stœchiométrie des espèces formées et de calculer leurs constantes de stabilité. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 1 et représentent la moyenne d'au moins deux expériences indépendantes.

**Tableau 1** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalins avec les ligands **2-4** dans le méthanol,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NCl$ ), à  $25^\circ C$ .

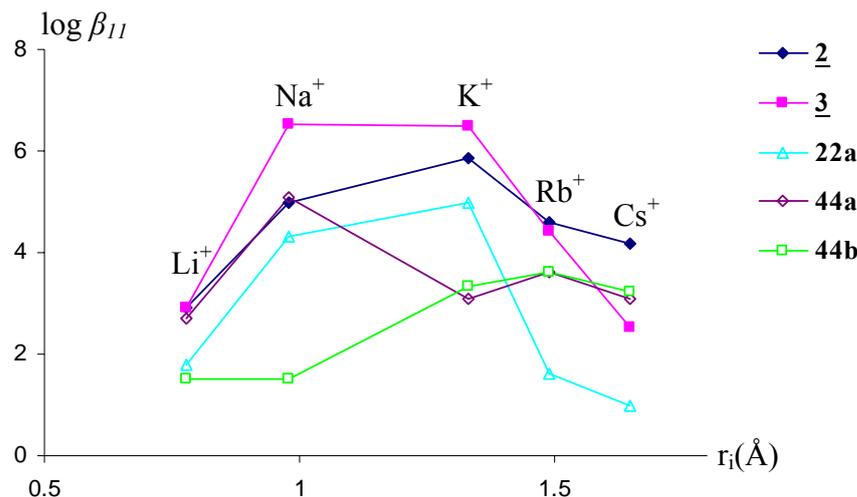
Ligands	$\log \beta_{11}$				
	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
<b>2</b>	$2,9 \pm 0,2$	$5,00 \pm 0,07$	$5,86 \pm 0,06$	$4,6 \pm 0,1$	$4,16 \pm 0,07$
<b>3</b>	$2,9 \pm 0,2$	$6,53 \pm 0,01$	$6,5 \pm 0,1$	$4,42 \pm 0,07$	$2,52 \pm 0,04$
<b>4</b>	a	a	a	a	a

a : variations spectrales faibles.

Les dérivés cétones **2** et **3** forment avec les cations alcalins des espèces de stœchiométrie 1:1. Dans le méthanol, les valeurs des logarithmes des constantes de stabilité varient entre un minimum de 2,52 pour le complexe de  $Cs^+$  avec le ligand **3** et un maximum de 6,5 pour les complexes de  $Na^+$  et  $K^+$  avec ce même ligand.

Avec le dérivé **4**, il n'a pas été possible de préciser la stœchiométrie et de déterminer les constantes de stabilité, vu les très faibles variations spectrales observées. Dans ce cas, on atteint la limite de la méthode spectrophotométrique. Etant donné les faibles pourcentages d'extraction de ces cations par ce ligand ( $1 \leq \%E \leq 8,7$ ), il est possible que ces faibles variations spectrales traduisent un faible pouvoir complexant. Ceci pourrait être expliqué par la conformation cône partiel adoptée par ce ligand et qui réduit le nombre de sites capables d'interagir avec les cations métalliques.<sup>3</sup>

Les constantes de stabilité sont faibles pour  $Li^+$  avec **2** et **3** et pour  $Cs^+$  avec **3**. Les plus fortes stabilités sont observées pour  $Na^+$  et  $K^+$  avec **3**. La figure 25 présente les profils de stabilité des complexes des cations alcalins avec les ligands étudiés et les calixarènes apparentés.



**Figure 25 :** Profils de stabilité des complexes 1:1 des cations alcalins avec les dérivés cétones **2** et **3** et les ligands apparentés **22a**, **44a** et **44b**, dans le méthanol.

Les ligands **2** et **3** montrent une sélectivité en plateau pour Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>, avec une préférence pour K<sup>+</sup> dans le cas du dérivé *tert*-butylcétone **2**. Les profils de stabilité des dérivés cétones **2** et **3** suivent ceux de l'extraction.<sup>3</sup>

Le comportement de ces deux ligands vis-à-vis de cette série de cations se situe entre celui de la tétraméthylcétone **44a**, en conformation cône et qui présente une préférence pour Na<sup>+</sup>, et celui de la pentaméthylcétone **44b**, mobile à température ambiante, qui présente une sélectivité vis-à-vis des cations plus volumineux tels que K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup>.<sup>4</sup>

La comparaison entre le dérivé oxacalixarénique **2** et son calixarène homologue **22a**, dans la même conformation cône, permet d'évaluer l'effet de la présence du groupement CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> au niveau de la structure macrocyclique. Les deux ligands présentent des profils de complexation similaires, mais avec des valeurs plus élevées de log β pour le ligand **2** avec tous les cations alcalins (Δlogβ= 0,7 – 3,2). Néanmoins, la présence d'atomes supplémentaires au niveau du cycle abaisse la sélectivité du ligand **2** vis-à-vis de K<sup>+</sup>. En effet, S = β[K.L]<sup>+</sup>/β[M.L]<sup>+</sup> passe de 2,5×10<sup>3</sup> à 18,2 pour M<sup>+</sup>=Rb<sup>+</sup>, et de 10<sup>4</sup> à 50 pour M<sup>+</sup>=Cs<sup>+</sup>. Ces différences pourraient s'expliquer par la cavité plus large du dérivé dihomooxa et donc la flexibilité plus importante de cette molécule permettant la complexation de cations plus volumineux.

La comparaison des ligands **2** (*tert*-butyl) et **3** (phényl) permet de mettre en évidence l'influence des résidus sur la fonction cétone. La *tert*-butylcétone **2** forme des complexes plus stables que la phénylcétone **3**, exception faite pour les cations Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>. Cela était prévisible

sur la base de considérations électroniques puisque les groupes phényles possèdent un caractère accepteur d'électrons (Constante de Taft  $\sigma^* = 0,75$ )<sup>5</sup> qui devrait diminuer la basicité des groupements carbonyles alors que les *tert*-butyles qui sont donneurs d'électrons ( $\sigma^* = -0,3$ ) devraient l'augmenter. Par ailleurs, les *tert*-butyles plus volumineux peuvent, par effet stérique, agrandir la cavité hydrophobe qui devient trop large pour les plus petits cations.<sup>6</sup> Apparemment c'est ce dernier effet qui prédomine sur l'effet électronique pour le ligand **2** et qui pourrait expliquer la valeur plus basse de  $\log \beta$  du complexe formé avec  $[\text{Na.2}]^+$  par rapport au complexe  $[\text{Na.3}]^+$ .

L'étude de l'extraction des picrates des cations alcalins par le ligand **3** a montré des pourcentages d'extraction compris entre 26 à 70% et plus importants que ceux trouvés pour son homologue **33**.<sup>6,7</sup> Un plateau de sélectivité est observé pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  avec le ligand **3** avec une légère préférence pour ce dernier cation (%E = 70). Ce comportement était prévisible en raison de sa cavité plus grande que celle de son homologue **33**, plus rigide, et qui présente un pic de sélectivité avec  $\text{Na}^+$  (%E = 55) comme la plupart des dérivés des calix[4]arènes. Ceci est en accord avec les résultats de Lehn et Sauvage qui ont montré que les cryptands rigides présentent des sélectivités en pics alors que les ligands plus flexibles, comme c'est le cas de nos ligands, présentent des sélectivités en plateau.<sup>8</sup>

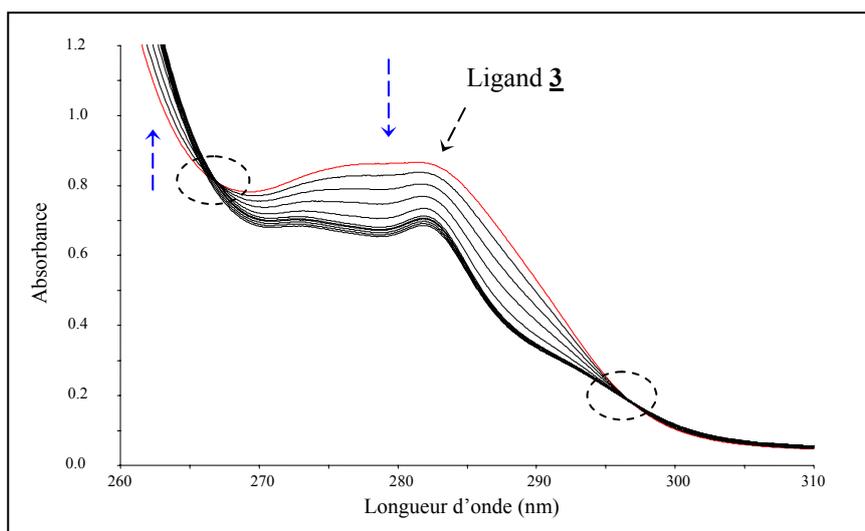
### 1.1.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile

Les spectres des dérivés cétones dans l'acétonitrile présentent la même allure que dans le méthanol.

La complexation des cations alcalins par les ligands **2-4** se manifeste par une diminution des absorbances qui est plus importante dans le cas des ligands **2** et **3**.

Un déplacement hypsochrome est observé lors de la complexation de  $\text{Li}^+$  par **2** et bathochrome avec les autres cations alcalins. Par ailleurs, un second maximum d'absorbance est observé dans le spectre des complexes formés à 274 nm pour  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , à 275 nm pour  $\text{Rb}^+$  et à 276 nm pour  $\text{Cs}^+$ . L'écart entre les spectres se réduit considérablement à partir du rapport  $R=C_M/C_L=1$  pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , alors que, pour les autres cations, la diminution des absorbances se poursuit au-delà de ce rapport.

La complexation des cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  par le ligand **3** est accompagnée de la formation de deux points isobestiques. La figure 26 illustre le cas de la complexation de  $\text{Na}^+$ , dans lequel ces points sont visibles à 268 et 295 nm.



**Figure 26 :** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Na}^+$  par **3** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,9 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 1,5$ ).

A partir des spectres, nous avons déterminé la stœchiométrie 1:1 et les constantes de stabilité des espèces formées présentées dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalins avec les ligands **2-4** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

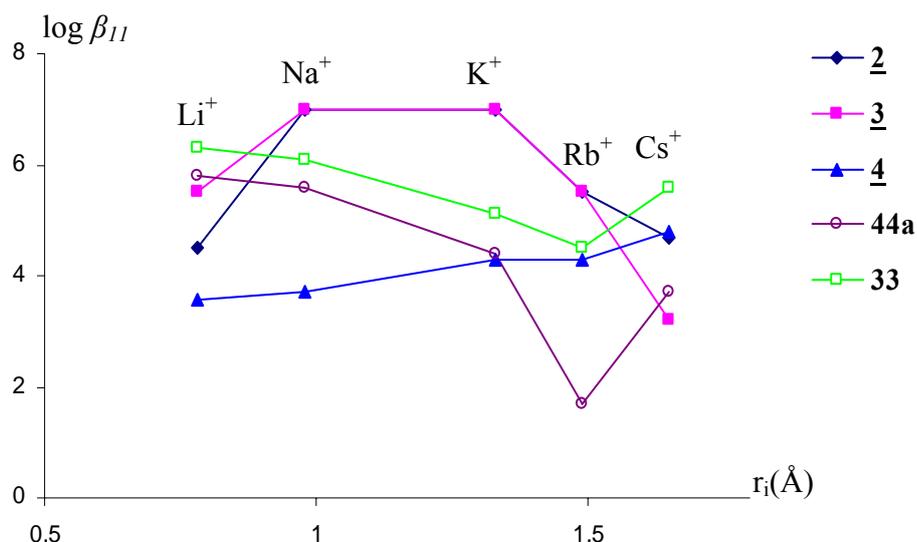
Ligands	$\log \beta_{11}$				
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
<b>2</b>	$4,5 \pm 0,1$	$\geq 7$	$\geq 7$	$5,50 \pm 0,08$	$4,67 \pm 0,02$
<b>3</b>	$5,5 \pm 0,2$	$\geq 7$	$\geq 7$	$5,50 \pm 0,07$	$3,2 \pm 0,3$
<b>4</b>	$3,58 \pm 0,02$	$3,7 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,3$	$4,78 \pm 0,01$

Comme dans le méthanol, les complexes formés par les ligands **2-4** dans l'acétonitrile sont de stœchiométrie 1:1. Les constantes de stabilité des complexes de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  avec les ligands **2** et **3** sont très élevées ( $\log \beta \geq 7$ ). Généralement, une étude potentiométrique, utilisant une réaction de compétition avec  $\text{Ag}^+$ , permet de déterminer les constantes de stabilité dans les cas de complexes très stables. Cette technique n'a pu être mise en œuvre dans ce cas puisque le complexe de  $\text{Ag}^+$  avec le ligand **3** n'est pas suffisamment stable dans l'acétonitrile ( $\log \beta =$

3,6) et le ligand **2** n'est pas suffisamment soluble pour atteindre une concentration convenable pour un titrage potentiométrique.

Les dérivés cétones **2-4** forment dans l'acétonitrile des complexes plus stables ( $\log \beta \geq 3,2$ ) que dans le méthanol en accord avec le nombre donneur du solvant.<sup>9</sup> Ce phénomène est plus marqué pour les petits cations comme  $\text{Li}^+$  que pour les cations les plus gros  $\text{Rb}^+$  et  $\text{Cs}^+$ .

La figure 27 permet de comparer les profils de stabilité des complexes avec les dérivés cétones oxacalixaréniques **2-4** et calixaréniques **33** et **44a**.



**Figure 27 :** Profils de stabilité des complexes 1:1 des cations alcalins avec les dérivés cétones **2-4** et leurs homologues **44a** et **33**, dans l'acétonitrile.

Pour les ligands **2** et **3**, les profils de stabilité montrent les mêmes tendances que dans le méthanol, à savoir des maximums de stabilité pour les complexes de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . Toutefois, la différence observée entre les deux ligands semble moins prononcée dans l'acétonitrile que dans le méthanol. On constate que le complexe de  $\text{Li}^+$  est plus stable avec le ligand **3** et celui de  $\text{Cs}^+$  plus stable avec le ligand **2**.

Le ligand **3** se comporte dans l'acétonitrile d'une façon différente de son homologue **33**, qui présente plus d'affinité vis-à-vis de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ .<sup>6</sup>

Malgré sa conformation cône partiel, le ligand **4** forme des complexes 1:1 plus stables que dans le méthanol ( $3,58 \leq \log \beta \leq 4,78$ ). Cette stabilité croît légèrement avec le rayon ionique ( $S_{\text{Cs}^+/\text{Li}^+} = 16$ ). Toutefois, les espèces ML avec ce ligand sont moins stables que celles avec les dérivés **2** et **3** en conformation cône.

### 1.1.3. Etude par ESI-MS

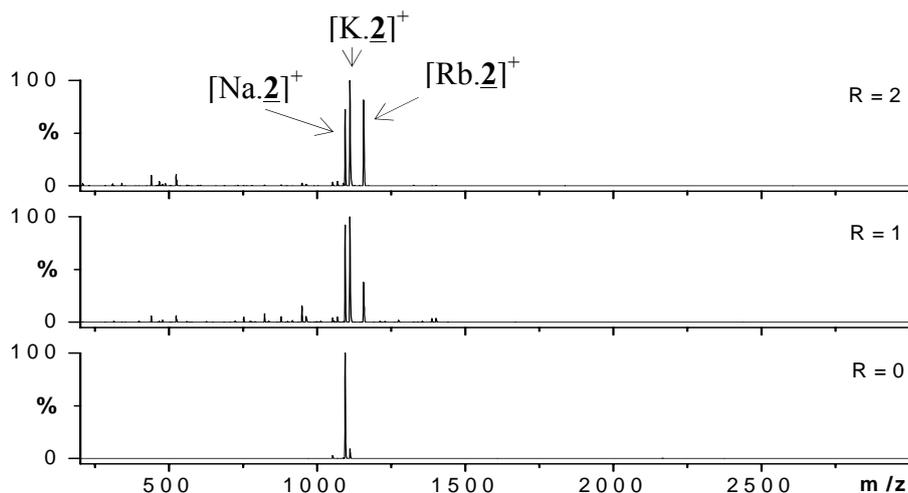
Les spectres de masse ont été enregistrés pour des rapports  $C_M/C_L$  pouvant atteindre 10. Ces spectres ont été également enregistrés pour différentes tensions appliquées au cône d'échantillonnage ( $V_c = 10, 40$  et  $70V$ ). Une tension  $V_c$  plus élevée donne plus d'énergie cinétique aux ions et permet d'observer la perte de molécules de solvant lors de chocs avec les molécules d'azote résiduelles dans l'interface. Les molécules de solvant restent souvent accrochées aux complexes lors des analyses à très faible tension ( $V_c = 10V$ ). Par ailleurs, les spectres réalisés à  $V_c$  plus élevée sont d'une aide précieuse pour leur interprétation. Ils permettent de s'assurer que les espèces observées à  $10V$  ne correspondent pas à des artefacts. Ces spectres mettent alors en évidence la formation d'un certain nombre d'espèces, comme le montrent les figures 28 et 29 qui illustrent la complexation de  $Rb^+$  par le ligand **2** dans l'acétonitrile et de  $Cs^+$  par le ligand **4** dans le méthanol. Toutefois, une courbe de distribution n'a pas pu être établie vu le nombre faible d'espèces formées.

#### *Complexation de $Rb^+$ par le dérivé tert-butylcétone **2***

Dans les deux solvants, les pics correspondant aux espèces  $[Na.\mathbf{2}]^+$  et  $[K.\mathbf{2}]^+$  ont été identifiés dans le spectre du ligand, le premier étant majoritaire. La présence de ces pics est probablement due à une contamination en sodium et en potassium due à la verrerie ou le capillaire du spectromètre de masse. Lors de l'analyse effectuée avec le système  $Na^+/\mathbf{2}$ , le pic du complexe  $[Na.\mathbf{2}]^+$  reste majoritaire à différent rapport M:L (de 1 à 2) et montre l'existence d'une affinité entre le ligand **2** et  $Na^+$ .

Le titrage par  $Rb^+$  a été suivi dans les deux solvants aux rapports 1 et 2. Dans l'acétonitrile (figure 28), un signal correspondant à la masse de  $[Rb.\mathbf{2}]^+$  est observé à  $1156,2$  m/z à partir du rapport 1. L'intensité du complexe ML augmente au fur et à mesure de l'ajout métallique, mais contrairement à ce que l'on pourrait attendre au rapport 1, le signal du complexe  $[Rb.\mathbf{2}]^+$  représente seulement 50 % des signaux  $[Na.\mathbf{2}]^+$  ou  $[K.\mathbf{2}]^+$ . Au rapport R=2, l'intensité des trois pics est à peu près équivalente. Ceci pourrait être expliqué par la grande affinité de ce ligand vis-à-vis de  $Na^+$  et  $K^+$ .

Dans le méthanol, on retrouve les mêmes pics majoritaires avec toutefois des intensités relatives légèrement différentes.



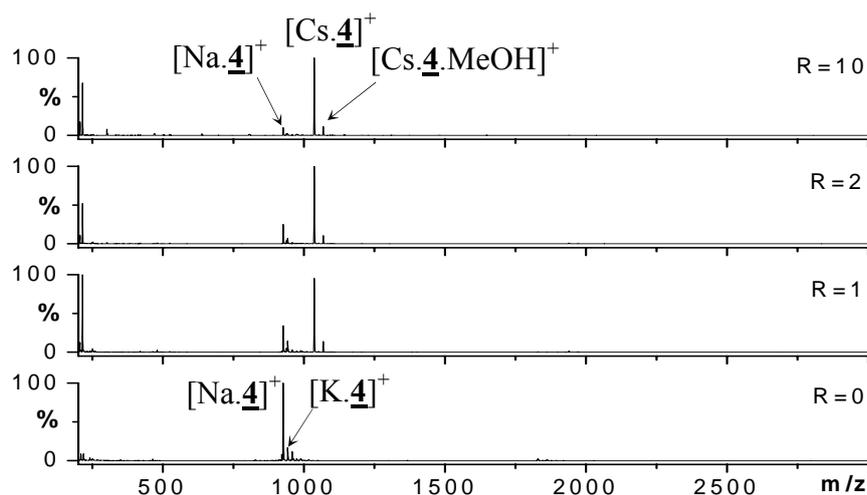
**Figure 28 :** Spectres ESI-MS relatifs à la complexation de  $Rb^+$  par 2 dans l'acétonitrile,  
 $C_L = 1,17 \times 10^{-4} M$ ,  $R = 0, 1, 2$ .

### **Complexation de $Cs^+$ par le dérivé méthylcétone 4**

Une analyse par ESI-MS a été effectuée pour le ligand 4 avec  $Cs^+$  dans les deux solvants, suivie à différents rapports R égaux à 1, 2, 3 et 10. Dans le spectre du ligand seul dans le méthanol (figure 29), on trouve les pics correspondant aux espèces  $[Na.\underline{4}]^+$  et  $[K.\underline{4}]^+$ . Dans l'acétonitrile, aucun pic supplémentaire n'a été observé lors des ajouts de  $Cs^+$ .

Dans le méthanol et à partir du  $R=1$ , le signal relatif au complexe  $[Cs.\underline{4}]^+$  à 1035,9 m/z, est majoritaire (69,2% pour  $R=10$ ). D'autres pics sont présents à 584,5 m/z; 926,2 m/z; 942,2 m/z; 1068,0 m/z; 1939,7 m/z et 1971,5 m/z et correspondent aux complexes  $[Cs_2.\underline{4}]^{2+}$  (0,1%),  $[Na.\underline{4}]^+$  (17,0%),  $[K.\underline{4}]^+$  (4,8%),  $[Cs.\underline{4}.MeOH]^+$  (7,5%),  $[Cs.\underline{4}_2]^+$  (0,7%) et  $[Cs.\underline{4}.MeOH]^+$  (0,3%), respectivement.

Ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par spectrophotométrie UV. En effet, le complexe formé en spectrophotométrie est également de stœchiométrie 1:1 mais sa stabilité dans l'acétonitrile ( $\log \beta = 4,78$ ) est plus importante que dans le méthanol.



**Figure 29** : Spectres ESI-MS relatifs à la complexation de  $\text{Cs}^+$  par **4** dans le méthanol,  $C_L = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $R=0, 1, 2, 10$ .

#### 1.1.4. Etude par RMN du proton

L'étude de la complexation dans le chloroforme par RMN du proton est basée sur l'extraction des picrates des cations métalliques solides par les ligands dissous dans  $\text{CDCl}_3$ .<sup>10</sup> L'ion picrate comporte deux protons et le rapport d'intégration entre le pic correspondant à ces protons et ceux du ligand (par exemple les protons des *tert*-butyles) permet de déterminer la stœchiométrie du complexe formé. Par ailleurs, les variations des déplacements chimiques,  $\Delta\delta$ , des protons du complexe par rapport aux protons du ligand libre ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complexe}} - \delta_{\text{ligand}}$ ), peuvent nous renseigner sur la localisation du cation dans la cavité du récepteur. Seules les variations  $|\Delta\delta| \geq 0,05$  ppm sont considérées comme significatives.

#### **Complexation de $\text{K}^+$ par le dérivé *tert*-butylcétone **2****

La conformation cône du ligand **2** a été établie en solution par RMN du proton.<sup>11</sup> Par ailleurs, nous avons réussi à isoler des cristaux de ce ligand de qualité suffisante pour permettre la résolution de sa structure cristalline par diffraction des rayons X. Cette étude a été menée au CEA de Saclay par le Dr. P. Thuéry. La structure de l'oxacalixarène **2** (figure 30) montre que la conformation de ce ligand est intermédiaire entre un cône distordu et un cône partiel aplati. L'un des noyaux aromatiques portant O1 est presque parallèle au plan moyen défini par les quatre oxygènes phénoliques O1, O3, O5 et O7. Les angles dièdres entre ce plan moyen (r.m.s. déviation 0,193 Å) et les quatre noyaux aromatiques sont 13,59 (11), 82,61(8),

65,76(9) et 76,67(80)°. L'atome d'oxygène O9 est localisé à 1,140 (4) Å du plan moyen et les deux angles de torsion C-O9-C-C<sub>arom</sub> dans le pont éther sont *anti* [170,6(3) et 176,4(3)°], le fragment C<sub>arom</sub>-CH<sub>2</sub>-O9-CH<sub>2</sub>-C<sub>arom</sub> étant ainsi presque plan, avec O9 pointant vers l'intérieur de la cavité. Les quatre substituants *tert*-butyl cétones sont tous localisés du même côté et ils sont tous à peu près parallèles entre eux. Une molécule d'acétonitrile est incluse dans la cavité de l'oxacalixarène, maintenue par des interactions CH<sub>3</sub>... $\pi$ .

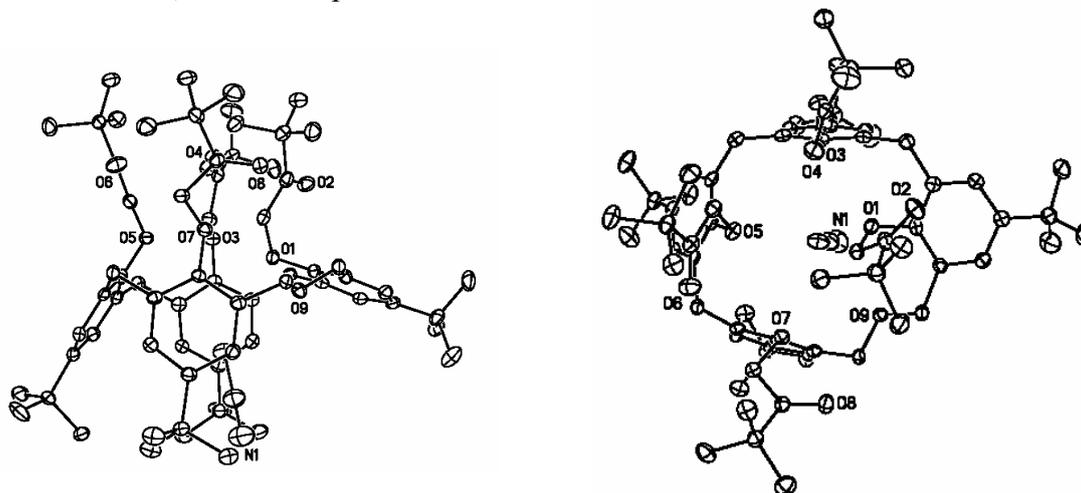


Figure 30 : Structure cristalline du ligand 2.

Les spectres de RMN du proton du ligand 2 seul et en présence de K<sup>+</sup> sont présentés sur la figure 31.

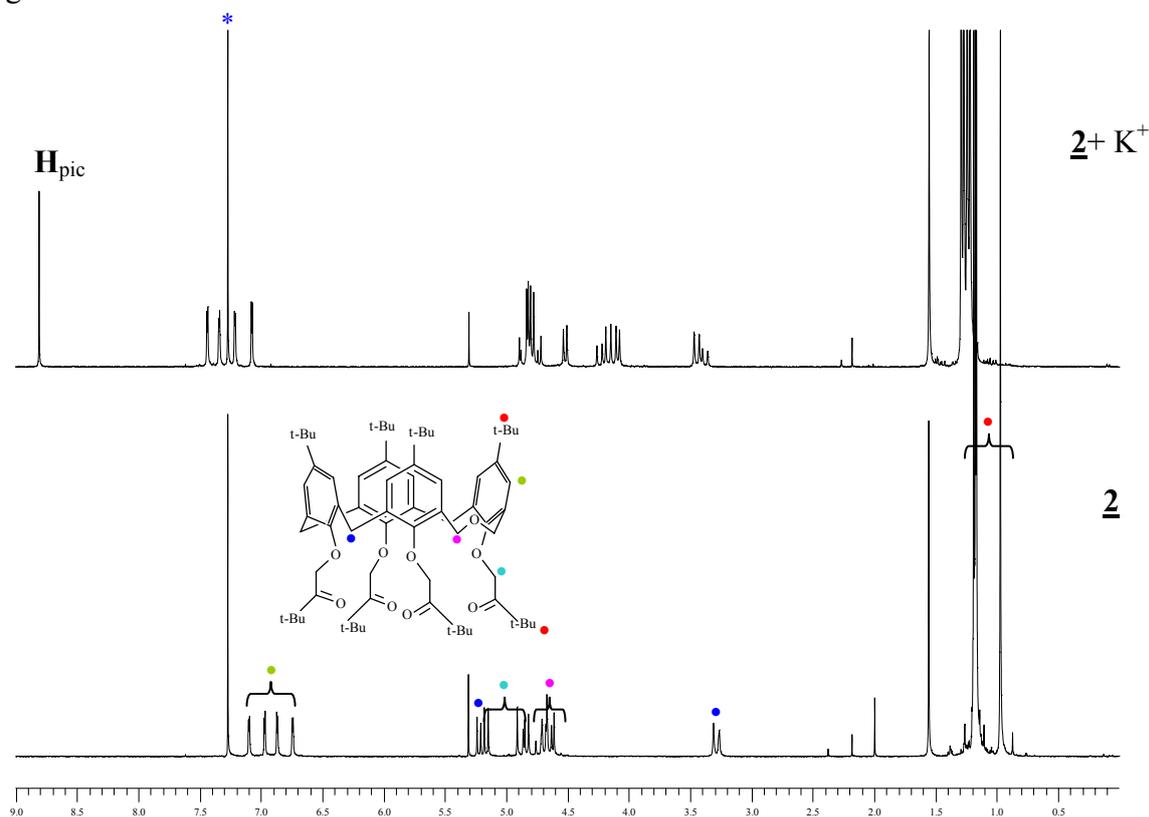
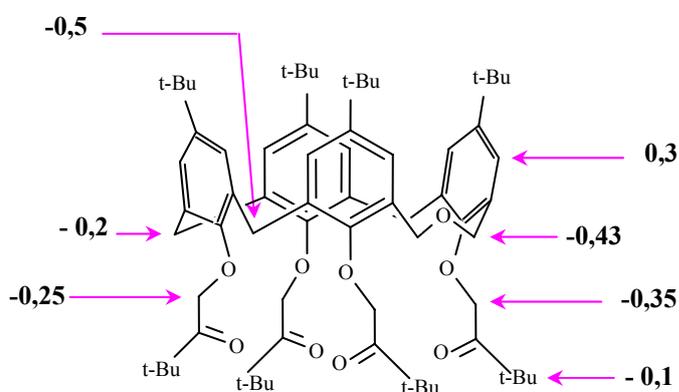


Figure 31: Spectres RMN du proton du ligand 2 et de son complexe [K. 2]<sup>+</sup> dans CDCl<sub>3</sub>.

La comparaison des intégrales des pics du picrate et des *tert*-butyles du ligand montre la formation du complexe ML. La structure du ligand est compatible avec la formation d'une telle espèce, puisque le cation métallique peut se loger au niveau du bord inférieur défini par les quatre atomes d'oxygène phénoliques et les quatre atomes d'oxygène cétoniques. On peut remarquer par ailleurs, que le spectre de RMN du proton du ligand seul, bien défini, suggère que le ligand possède une symétrie plus élevée en solution qu'à l'état solide.

Les déplacements chimiques (en ppm) relatifs aux protons du ligand **2** et du complexe  $[K. \mathbf{2}]^+$  sont présentés dans l'annexe II (tableau 1). Les variations  $\Delta\delta$  les plus importantes sont reproduites sur la figure 32.



**Figure 32 :** Principales variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la formation du complexe  $[K. \mathbf{2}]^+$ .

Ces résultats montrent que les protons les plus affectés par la complexation du cation  $K^+$  sont principalement ceux des groupements  $CH_2OCH_2$ ,  $OCH_2CO$  et  $ArCH_2Ar$ . Ces variations sont plus importantes pour les deux unités phénoliques en contact direct avec le pont dihomooxa. La complexation affecte peu les protons correspondant aux groupements *tert*-butyles ( $C(CH_3)_3$  et  $COC(CH_3)_3$ ) qui subissent des variations ( $\Delta\delta$ ) de l'ordre de 0,05 et 0,1 ppm, respectivement. Ceci suggère que le cation est en interaction avec les atomes d'oxygène phénoliques et les atomes d'oxygène cétoniques, mais localisé à proximité du pont oxa (figure 33).

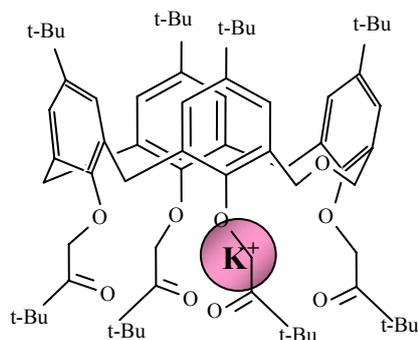


Figure 33 : Position du cation  $K^+$  dans la cavité du ligand 2.

### Complexation de $K^+$ par le dérivé phénylcétone 3

Les spectres RMN du proton du ligand 3 seul et en présence de  $K^+$  sont présentés à la figure 34.

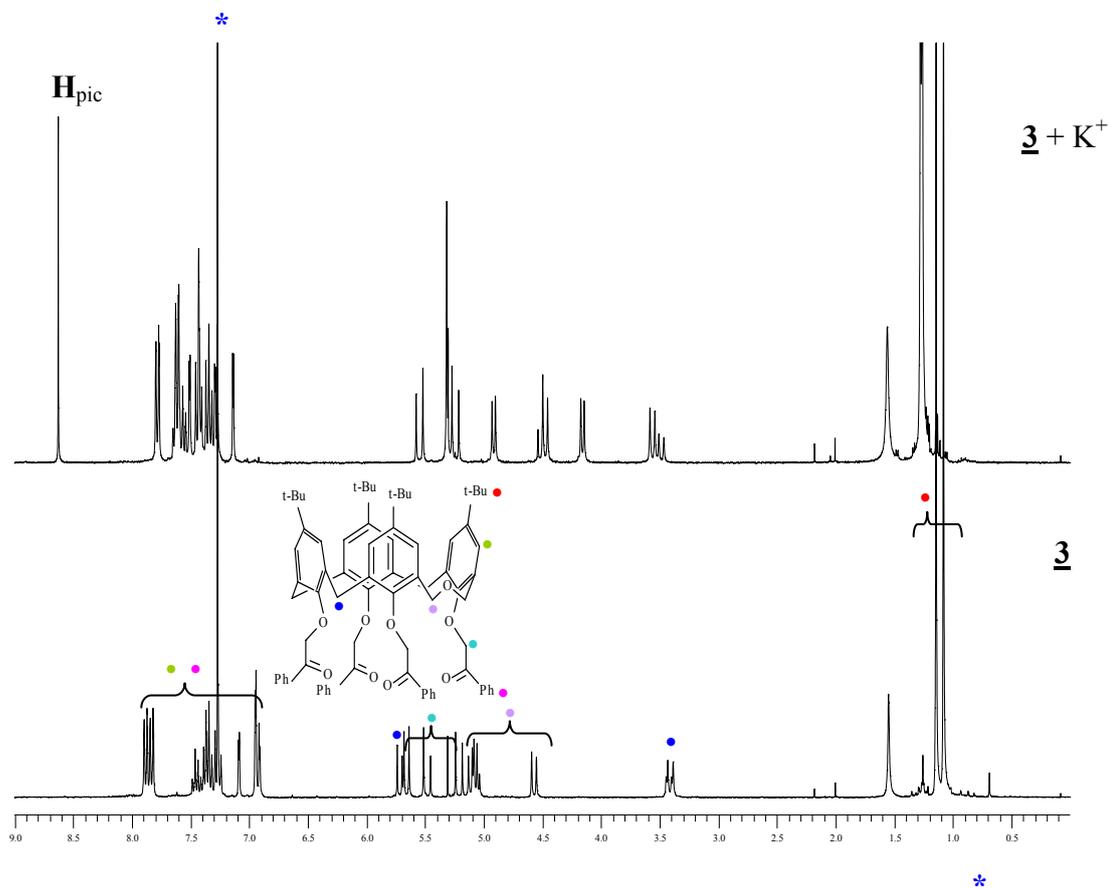
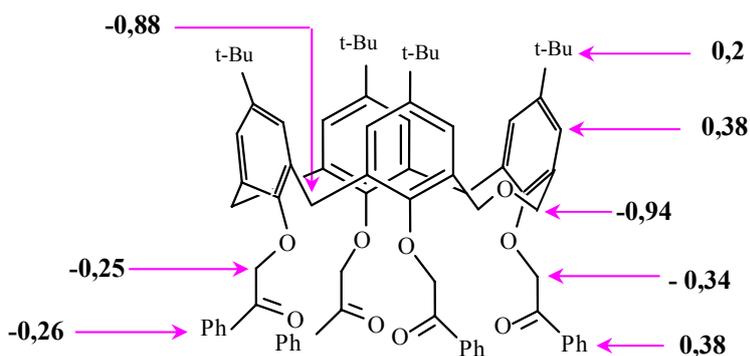


Figure 34 : Spectres RMN du proton du ligand 3 et de son complexe  $[K. \underline{3}]^+$  dans  $CDCl_3$ .

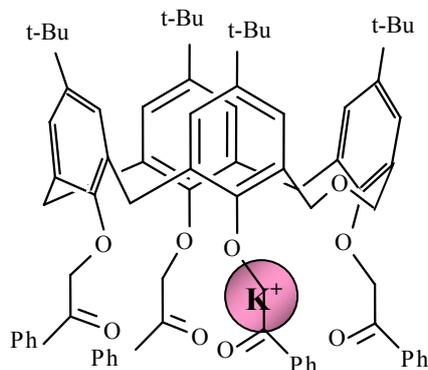
Les variations des déplacements chimiques les plus significatives sont représentées à la figure 35, l'ensemble des valeurs étant rassemblé dans le tableau 2 de l'annexe II.



**Figure 35:** Principales variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la formation du complexe mononucléaire  $[K.3]^+$ .

Le ligand **3** adopte la même conformation en cône que le ligand **2**.<sup>3</sup> L'intégration du pic du picrate indique la formation de l'espèce ML comme avec le ligand **2**.

La complexation du cation  $K^+$  entraîne une variation des déplacements chimiques des protons correspondant au groupement  $CH_2-O-CH_2$ , aux groupements  $CH_2$  des ponts méthyléniques voisins et à tous les protons liés aux unités phénoliques adjacentes au pont oxa. Comme avec le ligand **2**, le cation  $K^+$  serait localisé dans la cavité du macrocycle, en interaction avec les atomes d'oxygène phénoliques et cétoniques, mais plus proche des deux unités phénoliques adjacentes au pont dihomooxa (figure 36).



**Figure 36 :** Position du cation  $K^+$  dans la cavité du ligand **3**.

### 1.1.5. Conclusion

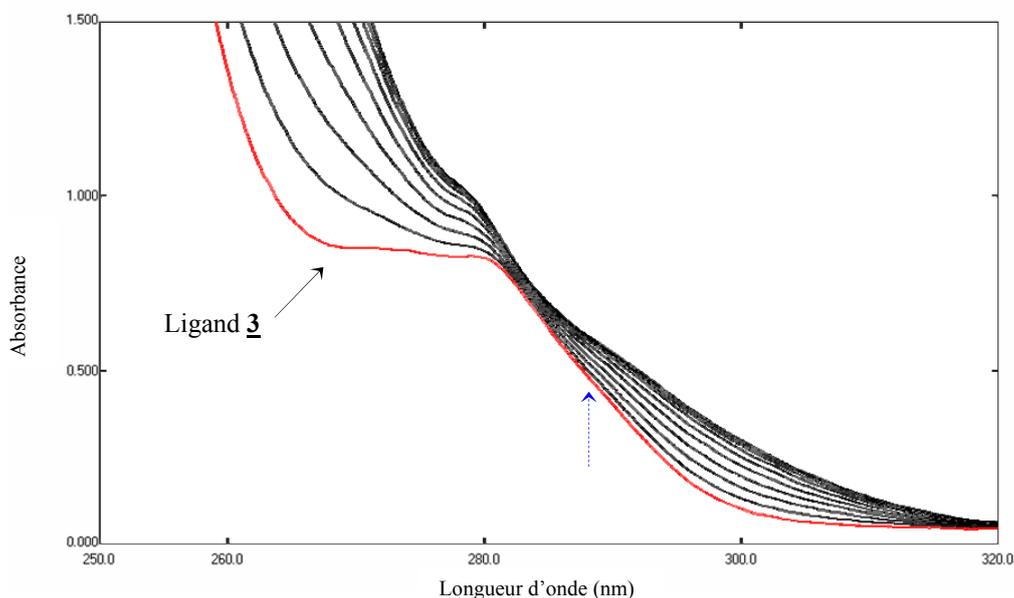
L'étude des propriétés complexantes des dérivés cétones **2**, **3** et **4** suivie par spectrophotométrie UV, ESI-MS dans le méthanol et l'acétonitrile et RMN du proton dans le

chloroforme, a montré que les deux premiers ligands en conformation cône, forment des complexes ML stables avec les cations alcalins. Les profils de stabilité qui suivent ceux de l'extraction, mettent en évidence une sélectivité en plateau pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . En général, ces dérivés dihomooxa cétones forment des complexes plus stables que leurs homologues calixaréniques, mais ils sont moins sélectifs. La RMN du proton a montré par ailleurs la localisation non symétrique du cation dans la cavité hydrophile à proximité du pont oxa. Le dérivé **4**, en cône partiel, présente par contre une faible affinité vis-à-vis des cations alcalins. Dans l'acétonitrile, la stabilité des complexes avec ce ligand augmente avec la taille du cation.

## 1.2. COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINO-TERREUX

### 1.2.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol

Avec le ligand **2**, les variations spectrales se manifestent généralement par des abaissements des absorbances et par un léger déplacement hypsochrome ( $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ) dans le cas de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ . Par contre avec le ligand **3**, on observe une variation hyperchrome lors de complexation de ces mêmes cations (figure 37). La superposition des spectres est observée pour un rapport R voisin de 1.



**Figure 37** : Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Ca}^{2+}$  par **3** dans le méthanol,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ), ( $C_L = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 1,1$ ).

Les constantes de stabilité déterminées à partir des spectres UV sont rassemblées dans le tableau 3.

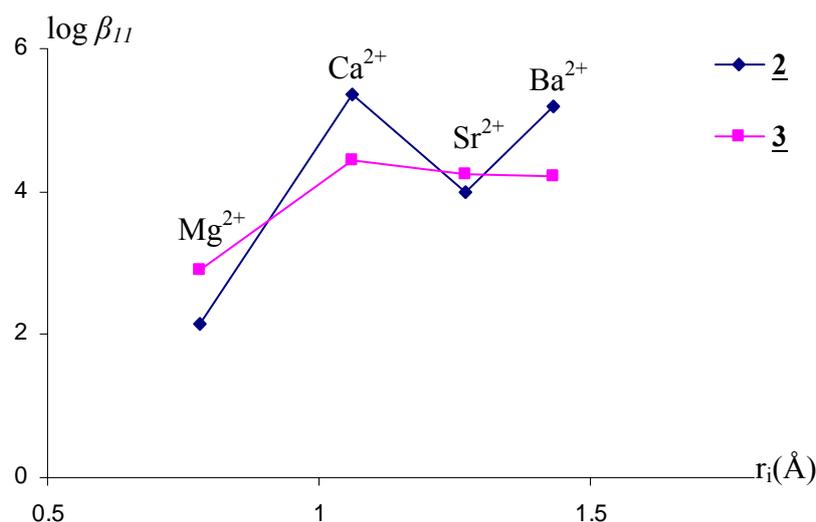
**Tableau 3** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalino-terreux avec les ligands **2-4** dans le méthanol,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NCl$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à  $25^\circ C$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
<b>2</b>	$2,16 \pm 0,09$	$5,36 \pm 0,02$	$4,0 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$
<b>3</b>	$2,9 \pm 0,2$	$4,45 \pm 0,01$	$4,24 \pm 0,04$	$4,2 \pm 0,1$
<b>4</b>	a	a	a	a

a : variations spectrales faibles.

Les complexes formés avec cette famille de cations sont de stœchiométrie 1:1. Leurs constantes de stabilité s'échelonnent entre 2,16 pour le complexe de  $Mg^{2+}$  avec le ligand **2** et 5,36 pour celui de  $Ca^{2+}$ . Ces résultats contrastent avec ceux obtenus pour les dérivés cétones calixaréniques qui présentent des faibles affinités vis-à-vis des cations alcalino-terreux dans le méthanol.<sup>12</sup> Par exemple, la valeur de la constante de stabilité du complexe  $[Ba.2]^{2+}$  dans le méthanol ( $\log \beta = 5,2$ ) est beaucoup plus importante que celle trouvée avec son homologue le *tert*-butylcétone calix[5]arène **22b** ( $\log \beta = 1,8$ ).<sup>13</sup>

L'affinité des dérivés *tert*-butylcétone **2** et phénylcétone **3**, en conformation cône, est plus importante pour les plus gros cations  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  et  $Ba^{2+}$ . On constate néanmoins que le complexe de  $Sr^{2+}$  avec le ligand **2** est nettement moins stable que ceux de  $Ca^{2+}$  et de  $Ba^{2+}$  ( $\Delta \log \beta \approx 1,3$ ). La sélectivité  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  dans le méthanol est plus importante pour le ligand **2** ( $S_{Ca^{2+}/Mg^{2+}} = 1,6 \times 10^3$ ) que pour le ligand **3** ( $S_{Ca^{2+}/Mg^{2+}} = 35,5$ ) (figure 38).



**Figure 38:** Profils de stabilité des complexes 1:1 des cations alcalino-terreux avec les dérivés cétones 2 et 3 dans le méthanol.

Il est intéressant de noter que le profil de complexation ne suit pas celui de l'extraction, puisque les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  sont fortement complexés mais faiblement extraits par ces ligands.<sup>7</sup> Ce comportement se rapproche de celui du tétrahomodioxacalix[4]arène tétraéthylester, qui montre une faible affinité d'extraction vis-à-vis de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\%E \leq 1$ ) mais forme des complexes très stables avec ces mêmes cations ( $\log \beta > 6$ ).<sup>14</sup>

Comme pour les cations alcalins, il n'a pas été possible de déterminer la stœchiométrie et la stabilité des complexes des cations alcalino-terreux avec le dérivé tétraméthylcétone 4 dans le méthanol, les variations spectrales étant non significatives.

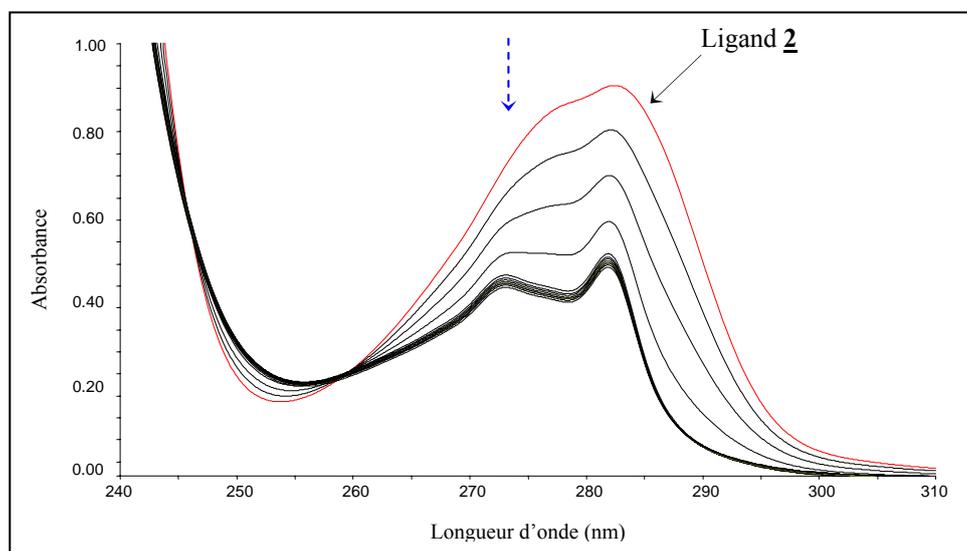
### 1.2.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile

Dans l'acétonitrile, les variations spectrales relatives à la complexation des cations alcalino-terreux sont plus importantes que dans le méthanol.

Avec le ligand 2, la complexation s'accompagne d'une diminution des absorbances et apparition de points isobestiques. Dans le cas de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ , les spectres se superposent au rapport M/L voisin de 1 (figure 39).

La complexation des cations alcalino-terreux par le ligand 3 se manifeste par contre par une augmentation des absorbances dans tous les cas sauf avec  $\text{Ba}^{2+}$  où une diminution des intensités est observée. Deux points isobestiques, à 281 et 290 nm, apparaissent également dans le cas du système  $\text{Ba}^{2+}/\underline{3}$ .

Une faible diminution des absorbances est observée pour le ligand **4** avec  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  et  $Sr^{2+}$ . Néanmoins, la complexation de  $Ca^{2+}$  conduit à des variations spectrales importantes et à l'apparition d'un point isobestique à 260 nm.



**Figure 39** : Spectres UV relatifs à la complexation de  $Ca^{2+}$  par **2** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^{\circ}C$ ,  $I = 10^{-2} M$  ( $Et_4NClO_4$ ), ( $C_L = 2,01 \times 10^{-4} M$ ,  $0 \leq R \leq 3$ )

Le tableau 4 rassemble les valeurs des constantes de stabilité des complexes 1:1 dans l'acétonitrile.

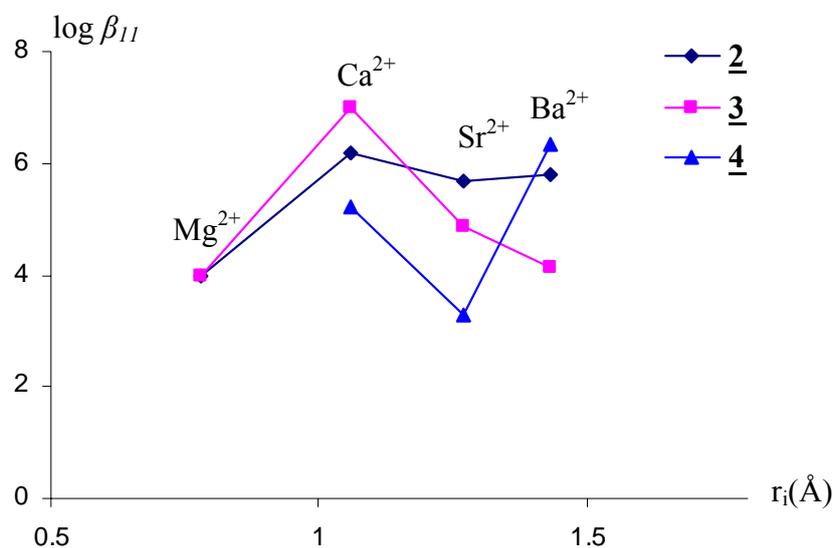
**Tableau 4** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalino-terreux avec les ligands **2-4** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NClO_4$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à  $25^{\circ}C$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
<b>2</b>	$4,0 \pm 0,2$	$6,20 \pm 0,04$	$5,68 \pm 0,03$	$5,8 \pm 0,1$
<b>3</b>	$3,98 \pm 0,08$	$\geq 7$	$4,87 \pm 0,02$	$4,15 \pm 0,02$
<b>4</b>	a	$5,22 \pm 0,06$	$3,3 \pm 0,1$	$6,33 \pm 0,07$

a : variations spectrales faibles

Dans l'acétonitrile, le ligand **2** se comporte de la même façon que dans le méthanol, présentant une forte affinité pour les plus gros cations. Le ligand **3** par contre se comporte un

peu différemment et présente un pic de sélectivité pour  $\text{Ca}^{2+}$  (figure 40). Cette sélectivité  $S_{\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}} \geq 10^3$  est plus importante que celle du ligand 2 ( $S_{\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}} = 1,6 \times 10^2$ ). Dans l'acétonitrile, les complexes ML formés par le dérivé tétraméthylcétone 4 sont plus stables que dans le méthanol et leur stabilité suit l'ordre :  $\text{Mg}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ .



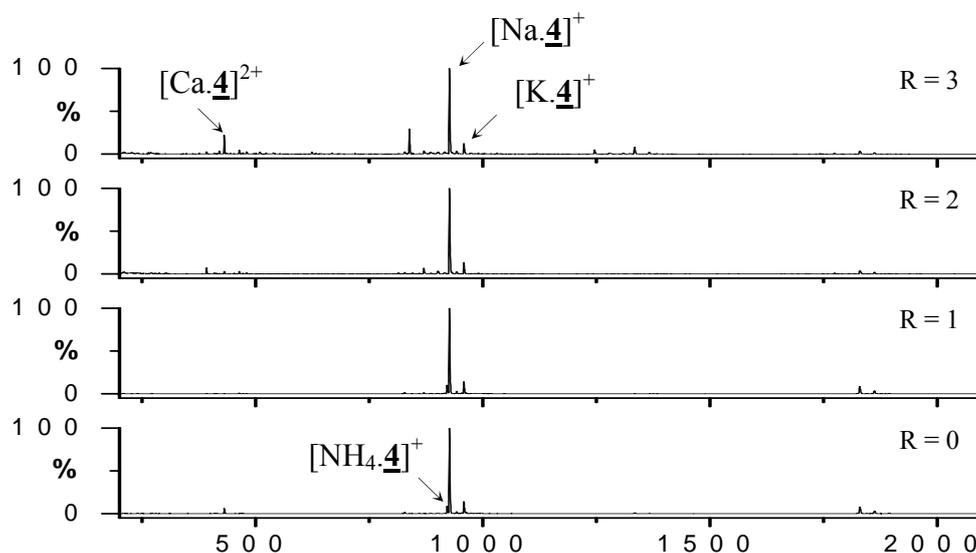
**Figure 40:** Profils de stabilité des complexes 1:1 des cations alcalino-terreux avec les dérivés cétones 2-4 dans l'acétonitrile.

Dans les deux solvants, les dérivés cétones forment des complexes ML moins stables avec les cations bivalents (alcalino-terreux) qu'avec les monovalents (alcalins). Le ligand 4, avec sa conformation cône partiel B, présente des exceptions dans l'acétonitrile ainsi que le ligand 2 dans les deux solvants avec  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ , dont les rayons ioniques ( $r_i(\text{Ca}^{2+}) = 1,06 \text{ \AA}$ ;  $r_i(\text{Ba}^{2+}) = 1,43 \text{ \AA}$ ) sont proches de ceux de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Rb}^+$  ( $r_i(\text{Na}^+) = 0,98 \text{ \AA}$ ;  $r_i(\text{Rb}^+) = 1,49 \text{ \AA}$ ) respectivement.<sup>15</sup> Ces résultats ne s'expliquent pas uniquement par des considérations électroniques mais également par d'autres facteurs tels que la taille des ligands et des cations et les paramètres de solvation.

### 1.2.3. Etude par ESI-MS

Les spectres ESI-MS du dérivé méthylcétone 4 seul et en présence de 0, 1, 2 et 3 équivalents de  $\text{Mg}^{2+}$  ont été enregistrés à  $V_c=10$  et  $40\text{V}$  dans l'acétonitrile et le méthanol (figure 41). Aucun complexe de  $\text{Mg}^{2+}$  n'a pu être identifié, même sous forme d'adduits avec des molécules de solvant ou avec des contre-ions. Seuls les pics correspondant aux complexes avec les cations  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  présents comme impuretés sont identifiés. Ces résultats

montrent que ce ligand n'a aucune affinité vis-à-vis de  $Mg^{2+}$  et sont en cohérence avec les faibles variations spectrales observées pour ce système dans le méthanol et les faibles taux d'extraction.

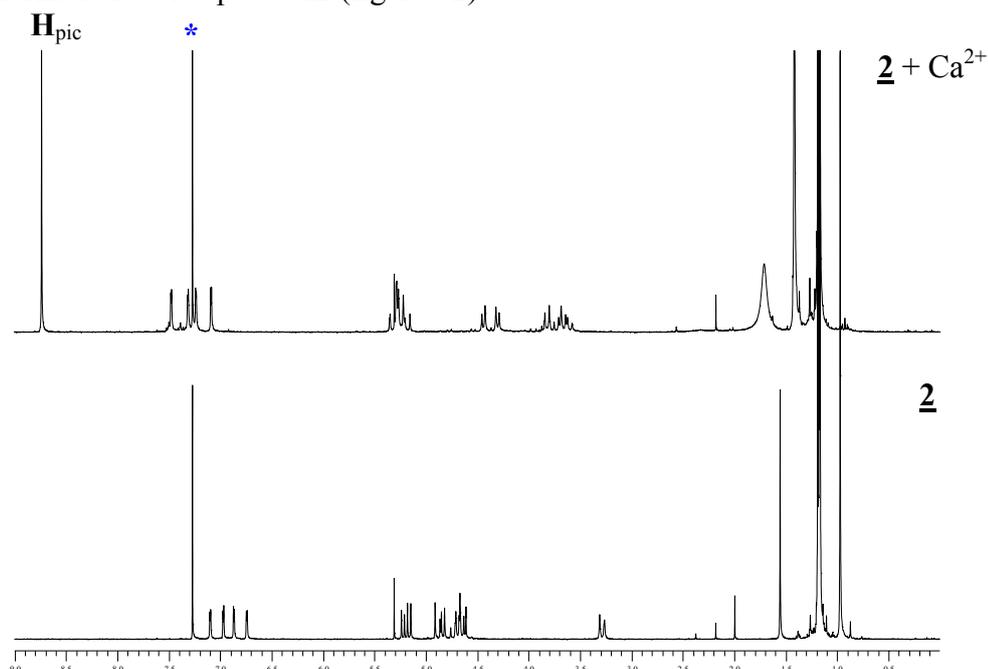


**Figure 41:** Spectres ESI-MS relatifs à la complexation de  $Mg^{2+}$  par 4 dans le méthanol,  $C_L = 1,2 \times 10^{-4} M$ ,  $R = 0, 1, 2, 3$ .

#### 1.2.4. Etude par RMN du proton

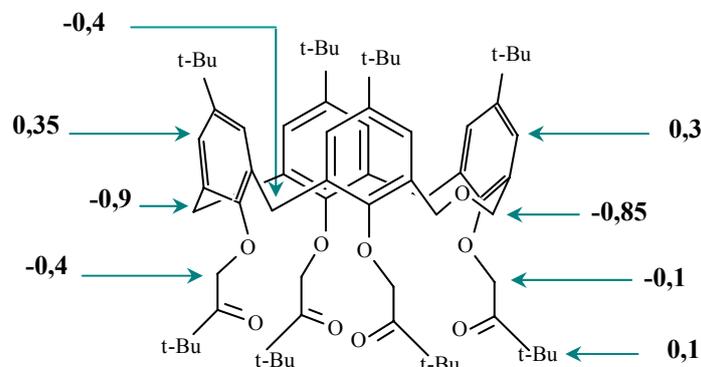
##### Complexation de $Ca^{2+}$ par le ligand 2

L'apparition du pic du picrate sur le spectre de RMN du système  $Ca^{2+}/\underline{2}$  et son intégration montrent la formation de l'espèce ML (figure 42).



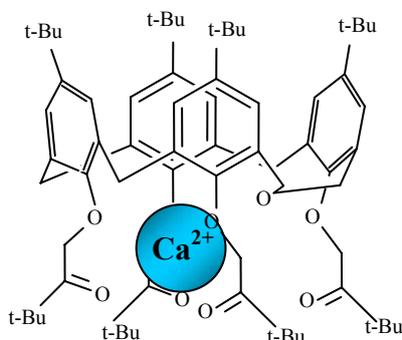
**Figure 42:** Spectres de RMN du proton du ligand 2 et de son complexe  $[Ca. \underline{2}]^{2+}$  dans  $CDCl_3$ .\*

Les valeurs des déplacements chimiques (en ppm) relatifs aux protons du ligand **2** et du complexe  $[\text{Ca}.\mathbf{2}]^{2+}$  sont réunies dans l'annexe II (tableau 3). Les principales variations des déplacements chimiques sont représentées à la figure 43.



**Figure 43:** Principales variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la formation du complexe  $[\text{Ca}.\mathbf{2}]^{2+}$ .

Les protons relatifs aux groupements  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$  et  $\text{OCH}_2\text{CO}$  faisant face au pont homooxa sont plus affectés ( $\Delta\delta = -0,9$  et  $-0,4$ , respectivement) par la complexation de  $\text{Ca}^{2+}$  que ceux qui lui sont adjacents. Par ailleurs, les protons du pont oxa subissent eux aussi une forte variation ( $\Delta\delta = -0,85$ ). Ces variations suggèrent un positionnement de  $\text{Ca}^{2+}$  proche des atomes d'oxygène phénoliques et cétoniques et de l'atome d'oxygène du pont dihomooxa qui dans le complexe serait dirigé vers l'intérieur de la cavité. Contrairement au cation monovalent  $\text{K}^+$ , le cation  $\text{Ca}^{2+}$  serait plus proche des deux unités phénoliques diamétralement opposées au pont  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  (figure 44).



**Figure 44:** Position du cation  $\text{Ca}^{2+}$  dans la cavité du ligand **2**.

### Complexation de $\text{Ca}^{2+}$ par le ligand **3**

Les spectres de RMN du proton du ligand **3** et du complexe  $[\text{Ca} \cdot \mathbf{3}]^{2+}$  sont présentés à la figure 45.

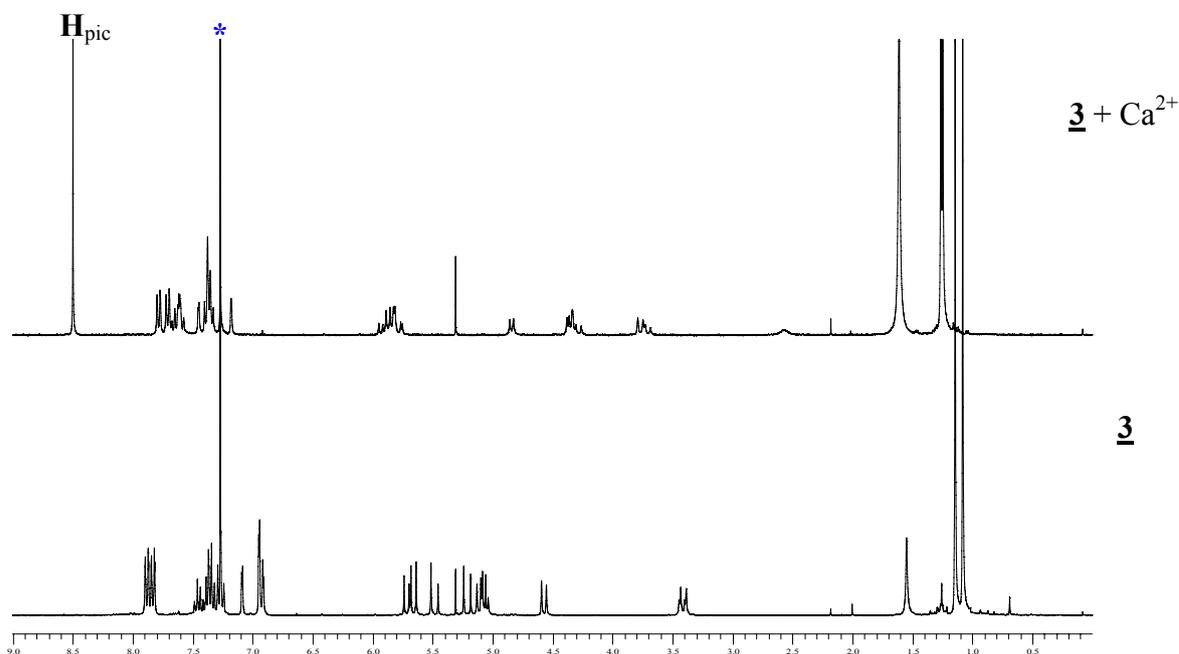


Figure 45: Spectres RMN du proton du ligand **3** et de son complexe  $[\text{Ca} \cdot \mathbf{3}]^{2+}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .

Les déplacements chimiques correspondant sont donnés en annexe II dans le tableau 4 et leurs principales variations sont représentées à la figure 46. L'intégration du pic du picrate indique la formation de l'espèce de stœchiométrie 1:1 dans le chloroforme comme dans le méthanol et l'acétonitrile.

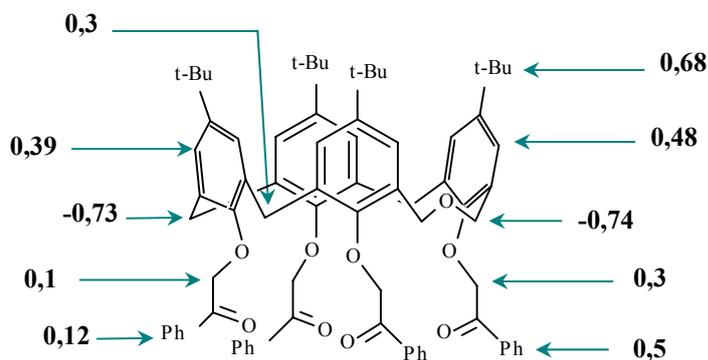
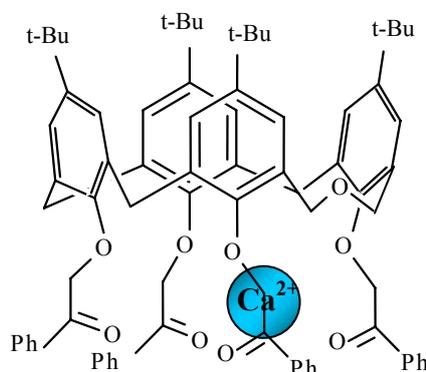


Figure 46: Principales variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la formation du complexe  $[\text{Ca} \cdot \mathbf{3}]^{2+}$ .

La complexation de  $\text{Ca}^{2+}$  par le ligand **3** entraîne des variations importantes des déplacements chimiques des protons des deux unités phénoliques adjacentes au groupement dihomooxa, des groupements *p-tert*-butyles, phényles et du pont dihomooxa ( $\Delta\delta = 0,48$ ;  $0,68$ ;  $0,5$  et  $-0,74$  ppm, respectivement). Ces résultats suggèrent une forte réorganisation de la molécule en particulier des deux unités phénoliques adjacentes au pont et du pont lui-même lors de la complexation de  $\text{Ca}^{2+}$ . Le cation serait localisé au voisinage de cette partie de la molécule (figure 47).

Par conséquent, la position du cation dans le complexe de  $\text{Ca}^{2+}$  avec les dérivés cétoniques dépend de la nature du substituant des fonctions cétones.



**Figure 47** : Position du cation  $\text{Ca}^{2+}$  dans la cavité du ligand **3**.

### 1.2.5. Conclusion

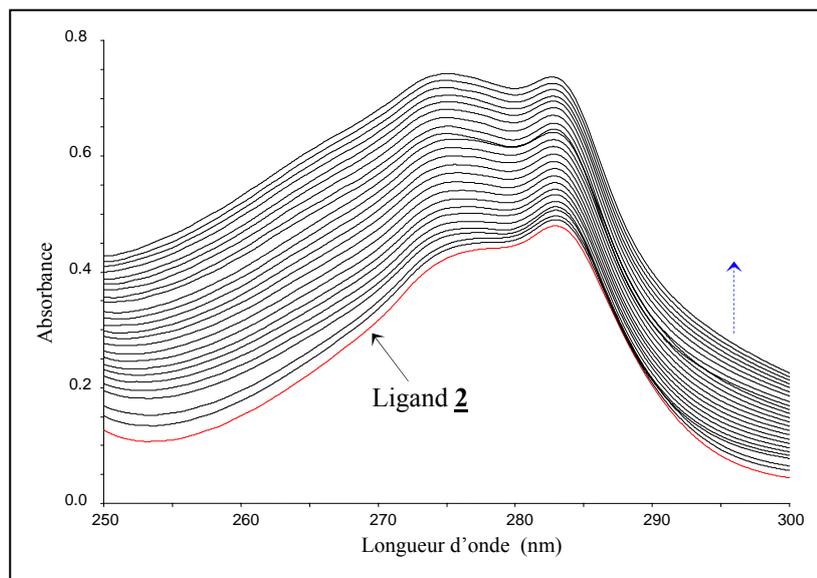
La complexation des cations alcalino-terreux montre des sélectivités pour  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  avec le dérivé cétone **2** dans les deux solvants et avec **3** dans le méthanol. Dans l'acétonitrile, le ligand **3** est sélectif pour  $\text{Ca}^{2+}$ . Le résidu sur la fonction cétone (*tert*-butyle, phényle) influence la complexation de ces cations. La spectroscopie RMN du proton met en évidence la stœchiométrie ML des espèces formées avec  $\text{Ca}^{2+}$  dans le chloroforme et montre que la position du cation dans la cavité dépendrait de la nature du substituant des fonctions cétones.

Dans le cas de  $\text{Mg}^{2+}$  avec le dérivé méthylcétone **4**, l'absence de pic correspondant au complexe sur le spectre ESI-MS dans le méthanol est en accord avec les faibles variations spectrales et les faibles pourcentages d'extraction et suggère le manque d'affinité de ce ligand vis-à-vis de ce cation. Ceci serait dû principalement à sa conformation en cône partiel, diminuant le nombre des sites donneurs disponibles pour la complexation.

### 1.3. COMPLEXATION DES CATIONS DES METAUX DE TRANSITION

#### 1.3.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol

La complexation des cations des métaux de transition par les dérivés cétones s'accompagne en général de faibles variations spectrales qui se traduisent par un abaissement des intensités sauf pour  $\text{Cu}^{2+}$  (figure 48). L'augmentation observée dans le cas du cuivre doit être corrigée de l'absorbance du sel métallique.



**Figure 48** : Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Cu}^{2+}$  par 2 dans le méthanol,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ), ( $C_L = 1,08 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 2,4$ )

**Tableau 5** : Stabilité des complexes ( $\log \beta_{xy}$ ) des métaux de transition avec les ligands 2-4 dans le méthanol,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NCl}$  ou  $\text{Et}_4\text{NNO}_3$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

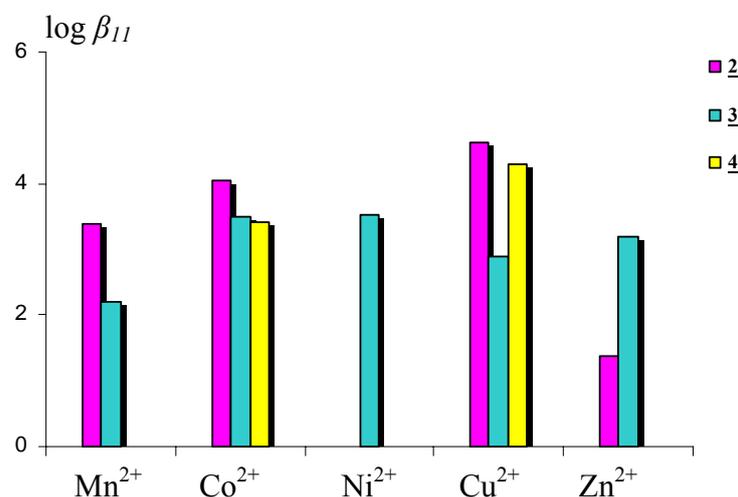
Ligands	M : L	$\log \beta_{xy}$				
		$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
<u>2</u>	1:1	$3,38 \pm 0,04$	$4,04 \pm 0,03$	-	$4,63 \pm 0,04$	$1,38 \pm 0,09$
	2:1	-	-	$7,05 \pm 0,02$	$7,4 \pm 0,2$	-
<u>3</u>	1:1	$2,2 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,2$
	1:2	-	-	-	$8,27 \pm 0,01$	-
<u>4</u>	1:1	a	$3,4 \pm 0,2$	a	$4,30 \pm 0,02$	a
	2:1	-	-	-	$7,36 \pm 0,02$	-

a : variations spectrales faibles.

L'interprétation des spectres montre la formation de divers types de complexes dont la stoechiométrie dépend du cation (tableau 5).

Seules des espèces 1:1 ont été mises en évidence dans le cas des cations  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  avec les ligands **2** et **3** et dans le cas de  $Ni^{2+}$  avec le ligand **3**. Le ligand **2** forme avec  $Ni^{2+}$  un complexe binucléaire. Ces deux ligands forment avec  $Cu^{2+}$  des complexes 1:1 accompagnés d'un complexe  $M_2L$  avec le ligand **2** et d'un complexe  $ML_2$  avec le ligand **3**. Dans le cas du ligand **4**, en conformation cône partiel, seule la complexation de  $Co^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  a pu être détectée. Un complexe 1:1 se forme avec ces deux cations accompagné dans le cas de  $Cu^{2+}$  d'un complexe  $M_2L$ .

Les valeurs des logarithmes des constantes de stabilité des complexes 1:1, comprises entre 1,38 et 4,63 sont illustrées à la figure 49.



**Figure 49:** Profils de stabilité des complexes 1:1 des cations des métaux de transition avec les dérivés cétones, dans le méthanol.

Avec le ligand **2**, le complexe 1:1 de  $Cu^{2+}$  est le plus stable, tandis qu'avec le ligand **3**, les complexes les plus stables sont ceux de  $Co^{2+}$  et de  $Ni^{2+}$ . Avec ces deux ligands, les profils de stabilité des complexes ne suivent pas la règle de Irving-Williams selon laquelle la stabilité des complexes augmente de  $Mn^{2+}$  à  $Cu^{2+}$  et diminue pour  $Zn^{2+}$  dans la première série de transition.<sup>16</sup>

La stabilité de l'espèce  $[Cu_2. \mathbf{2}]^{4+}$  est 72 fois plus faible que celle de l'espèce  $ML$  ( $\log K_{11} ([Cu. \mathbf{2}]^{2+}) = 4,63$  et  $\log K_{21} ([Cu_2. \mathbf{2}]^{4+}) = 2,77$ ). On ne constate donc aucun effet coopératif positif pour la formation de l'espèce binucléaire. Avec le ligand **4**, il se forme un complexe

$M_2L$  avec ce cation qui est 17 fois moins stable que le complexe  $ML$  ( $\log K_{11} ([Cu. \underline{4}]^{2+}) = 4,3$  et  $\log K_{21} ([Cu_2. \underline{4}]^{4+}) = 3,06$ ).

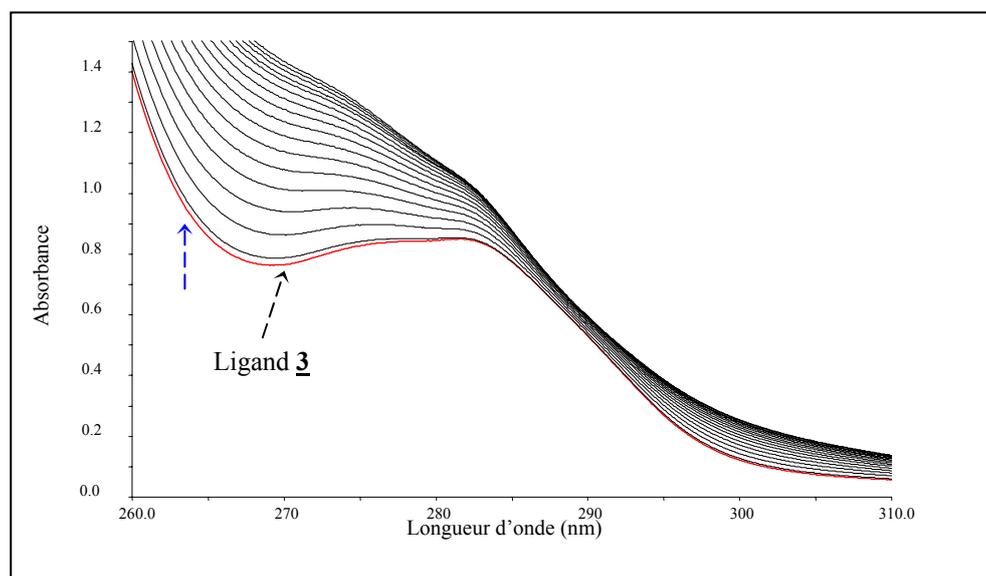
Dans le cas du ligand **3**, l'espèce  $ML_2$  formée avec  $Cu^{2+}$  est 295 fois plus stable que l'espèce  $ML$  ( $\log K_{11} ([Cu. \underline{3}]^{2+}) = 2,9$  et  $\log K_{12} ([Cu. \underline{3}_2]^{4+}) = 5,37$ ). Par conséquent, un effet coopératif positif pour la formation de l'espèce  $ML_2$  est observé ( $\Delta \log K = 2,47$ ).

La sélectivité des trois ligands pour  $Cu^{2+}$  montré par des études d'extraction se retrouve en complexation avec les ligands **2** et **4**.<sup>7</sup>

### 1.3.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile

La complexation des cations des métaux de transition dans l'acétonitrile par le ligand **2** se traduit sur les spectres par une diminution des absorbances et formation d'un point isobestique à 260 nm pour  $Zn^{2+}$ .

Les spectres de la complexation de  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  par le ligand **3** s'accompagnent aussi d'une diminution des intensités. Par ailleurs, une augmentation des absorbances est notée lors des ajouts de  $Mn^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ , jusqu'à un rapport  $C_M/C_L$  voisin de 1 (figure 50).



**Figure 50:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $Zn^{2+}$  par **3** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ C$ ,  $I = 10^{-2} M$  ( $Et_4NClO_4$ ), ( $C_L = 1,0 \times 10^{-4} M$ ,  $0 \leq R \leq 1,3$ ).

Une diminution des absorbances est observée lors de la complexation de cette série de cations par le ligand **4**, exception faite pour  $Cu^{2+}$ .

L'interprétation des spectres montre que les stœchiométries des espèces formées dans l'acétonitrile sont les mêmes que dans le méthanol, soit des espèces 1: 1 dans presque tous les cas, sauf avec le ligand **2** qui forme un complexe 2:1 de Ni<sup>2+</sup>. On retrouve des complexes supplémentaires 2:1 avec les ligands **2** et **4** et 1:2 avec le ligand **3** pour (tableau 6) Cu<sup>2+</sup>.

**Tableau 6** : Stabilité des complexes ( $\log \beta_{xy}$ ) des cations des métaux de transition avec les ligands **2-4** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M$  (Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> ou Et<sub>4</sub>NNO<sub>3</sub>), à 25°C.

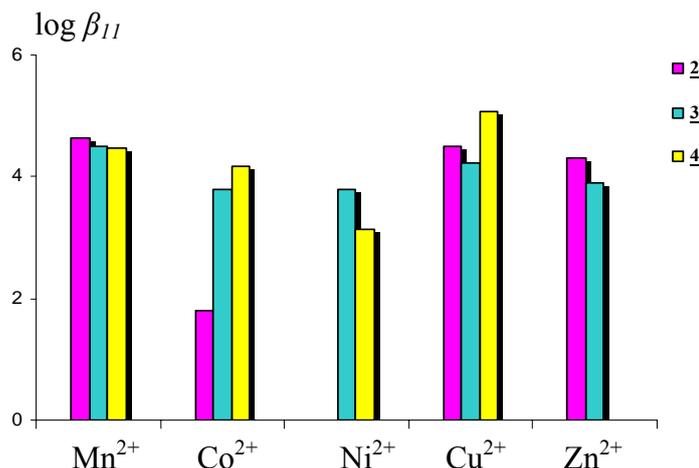
Ligands	M : L	$\log \beta_{xy}$				
		Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
<b>2</b>	<b>1:1</b>	4,63 ± 0,01	1,8 ± 0,2	-	4,5 ± 0,3	4,3 ± 0,2
	<b>2:1</b>	-	-	7,3 ± 0,2	8,5 ± 0,3	-
<b>3</b>	<b>1:1</b>	4,49 ± 0,09	3,80 ± 0,08	3,8 ± 0,2	4,23 ± 0,05	3,9 ± 0,1
	<b>1:2</b>	-	-	-	8,9 ± 0,2	-
<b>4</b>	<b>1:1</b>	4,48 ± 0,08	4,17 ± 0,04	3,14 ± 0,03	5,08 ± 0,02	a
	<b>2:1</b>	-	-	-	8,7 ± 0,2	-

a : variations spectrales faibles.

En accord avec les propriétés des deux solvants, ces complexes sont en général plus stables que dans le méthanol à l'exception du complexe de Co<sup>2+</sup> avec le ligand **2**, particulièrement peu stable ( $\log \beta = 1,8$ ).

Avec les deux ligands **2** et **3**, la stabilité des complexes 1:1 suit le même ordre : Mn<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup>, qui est différent de la séquence de Irving-Williams. En ce qui concerne le ligand **4**, cette règle n'est pas non plus respectée : si Cu<sup>2+</sup> forme le complexe 1:1 le plus stable, la stabilité des complexes diminue de Mn<sup>2+</sup> à Ni<sup>2+</sup>.

Comme dans le méthanol, la formation des complexes M<sub>2</sub>L observée avec les ligands **2** et **4** ne présente pas d'effet coopératif positif ( $\log K_{11}$  ([Cu. **2**]<sup>2+</sup>) = 4,5 et  $\log K_{21}$  ([Cu<sub>2</sub>. **2**]<sup>4+</sup>) = 4,0) et ( $\log K_{11}$  ([Cu. **4**]<sup>2+</sup>) = 5,08 et  $\log K_{21}$  ([Cu<sub>2</sub>. **4**]<sup>4+</sup>) = 3,62). Par contre, pour le ligand **3**, la stabilité des deux espèces ML et ML<sub>2</sub> est du même ordre de grandeur ( $\log K_{11}$  ([Cu. **3**]<sup>2+</sup>) = 4,23 et  $\log K_{21}$  ([Cu. **3**]<sup>4+</sup>) = 4,67) avec cependant un léger effet coopératif positif.



**Figure 51:** Profils de stabilité des complexes 1 :1 des cations des métaux de transition avec les ligands 2-4, dans l'acétonitrile.

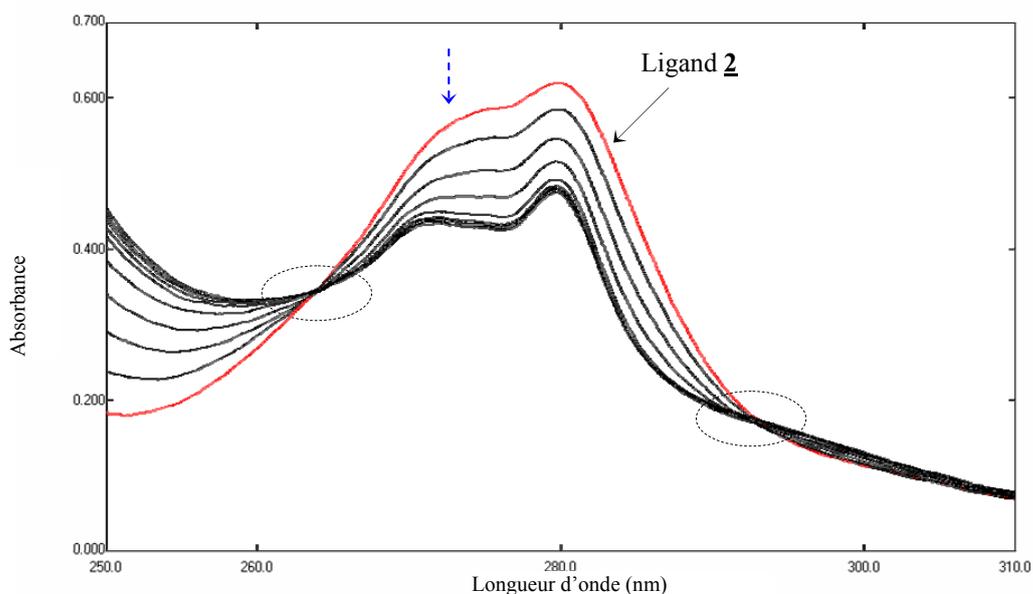
### 1.3.3. Conclusion

Les dérivés cétones forment dans le méthanol et l'acétonitrile des complexes stables avec les cations des métaux de transition dont la stœchiométrie varie avec le cation. Ceci pourrait s'expliquer par les différentes exigences stéréochimiques de ces cations qui gouvernent leur chimie de coordination. Les profils de complexation s'inversent dans le cas du ligand 3 du méthanol à l'acétonitrile. En effet, dans l'acétonitrile, les complexes les plus stables sont ceux de Cu<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup>, et dans le méthanol, ceux de Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>.

## 1.4. COMPLEXATION DES METAUX LOURDS

### 1.4.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol

La complexation des cations des métaux lourds (Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Ag<sup>+</sup>) dans le méthanol s'accompagne dans la plupart des cas d'une diminution des absorbances sauf dans le cas de Pb<sup>2+</sup> avec les ligands 3 et 4. La figure 52 illustre la complexation de Pb<sup>2+</sup> par le ligand 2. On constate que cette diminution des intensités se stabilise autour du rapport C<sub>M</sub>/C<sub>L</sub> voisin de 1. Deux points isobestiques sont observés vers 265 et 290 nm. Ces observations suggèrent la formation d'un complexe 1:1 stable.



**Figure 52:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $Pb^{2+}$  par **2** dans le méthanol,  $\theta = 25^\circ C$ ,  $I = 10^{-2} M$  ( $Et_4NNO_3$ ), ( $C_L = 1,26 \times 10^{-4} M$ ,  $0 \leq R \leq 1,2$ )

L'interprétation des spectres montre dans tous les cas la formation de complexes ML dont les logarithmes des constantes de stabilité sont donnés dans le tableau 7 et illustrés à la figure 53.

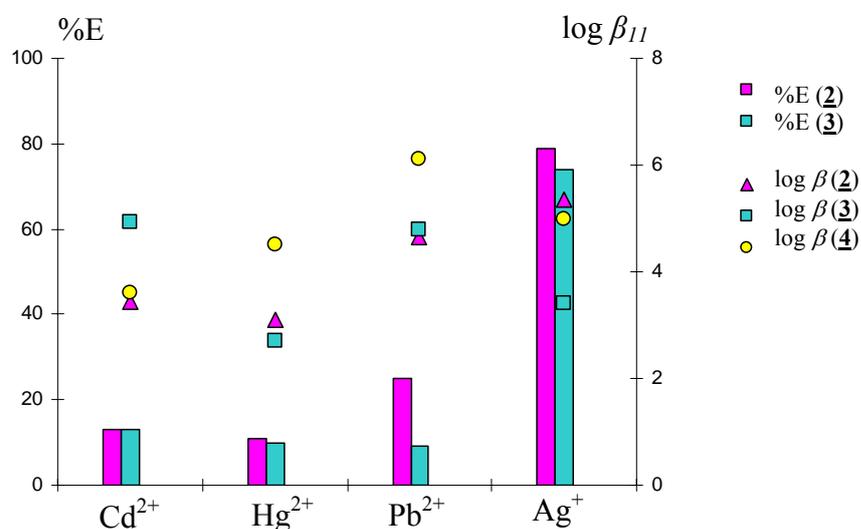
**Tableau 7 :** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des ligands **2-4** avec les cations des métaux lourds dans le méthanol,  $I = 10^{-2} M$  ( $Et_4NCl$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à  $25^\circ C$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$Cd^{2+}$	$Hg^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Ag^+$
<b>2</b>	$3,43 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,1$	$4,65 \pm 0,02$	$5,36 \pm 0,01$
<b>3</b>	$4,93 \pm 0,06$	$2,7 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,2$
<b>4</b>	$3,6 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,2$

Les profils de stabilité des trois dérivés cétones **2**, **3** et **4** sont différents. Le ligand **2** forme les complexes les plus stables avec  $Pb^{2+}$  et surtout  $Ag^+$  et le complexe le moins stable avec  $Hg^{2+}$ . Ces résultats, en accord avec les données d'extraction, mettent en évidence une sélectivité  $S_{Ag^+/Hg^{2+}}$  importante égale à  $1,82 \times 10^2$ .

Avec le dérivé phényle **3**,  $Cd^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  sont les cations les mieux complexés ( $\log \beta \approx 4,8-4,9$ ).  $Hg^{2+}$  reste le cation le moins bien complexé et les sélectivités  $S_{Pb^{2+}/Hg^{2+}}$  et  $S_{Cd^{2+}/Hg^{2+}}$  sont

respectivement égales à  $1,3 \times 10^2$  et  $1,7 \times 10^2$ . On peut remarquer que ces résultats diffèrent de ceux de l'extraction,  $\text{Ag}^+$  étant le cation le mieux extrait par ce ligand (figure 53).



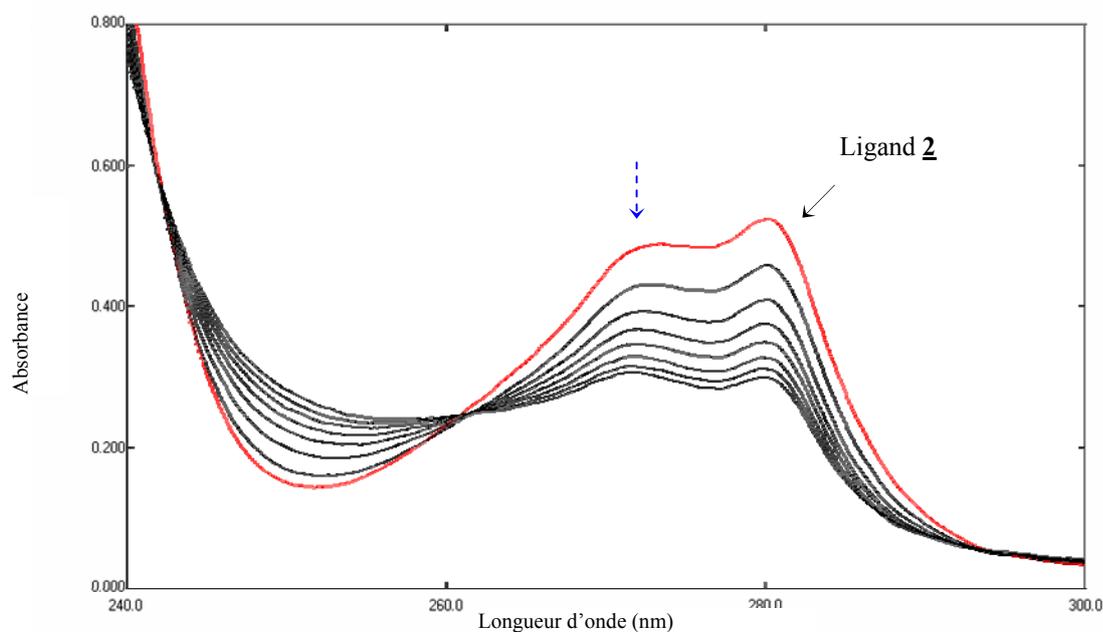
**Figure 53:** Profils d'extraction et de complexation (MeOH) des cations des métaux lourds par les ligands 2-4.

Avec les cations des métaux lourds, le dérivé méthylcétone 4 forme des complexes très stables, contrairement aux autres cations étudiés. Il présente une affinité particulièrement élevée pour les cations  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  ( $\log \beta$  égal à 6,1 et 5,0, respectivement). On note également des sélectivités dans la série; par exemple, le complexe  $[\text{Pb}.\underline{4}]^{2+}$  est 320 fois plus stable que  $[\text{Cd}.\underline{4}]^{2+}$ . Là encore on remarque des différences avec l'extraction où les pourcentages d'extraction sont faibles ( $2,0 \leq \%E \leq 4,7$ ).

#### 1.4.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile

La diminution des absorbances lors de la complexation des trois cations  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  par le ligand 2 est importante jusqu'au rapport 1 (figure 54). Le système  $\text{Pb}^{2+}/\underline{2}$  présente un point isobestique à 262 nm. Il est à noter que la diminution des intensités lors de la complexation de  $\text{Ag}^+$  par le ligand 2 est faible. Ce même type de variation est également observé dans le cas des systèmes  $\text{Ag}^+/\underline{3}$  et  $\text{Ag}^+/\underline{4}$ .

Les spectres correspondant à la complexation de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  par le ligand 3 et de  $\text{Pb}^{2+}$  par le ligand 4, présentent une augmentation des absorbances jusqu'au rapport 1. Un point isobestique est observé lors de la complexation de  $\text{Hg}^{2+}$  par le ligand 4.



**Figure 54:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Hg}^{2+}$  par 2 dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 6,65 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 1,16$ ).

**Tableau 8 :** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des ligands 2-4 avec les métaux lourds dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NNO}_3$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+$
<u>2</u>	$5,8 \pm 0,1$	$3,49 \pm 0,07$	$5,18 \pm 0,08$	$5,5 \pm 0,1$
<u>3</u>	$5,36 \pm 0,07$	$4,4 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$
<u>4</u>	$4,65 \pm 0,07$	$5,88 \pm 0,04$	$5,11 \pm 0,08$	a

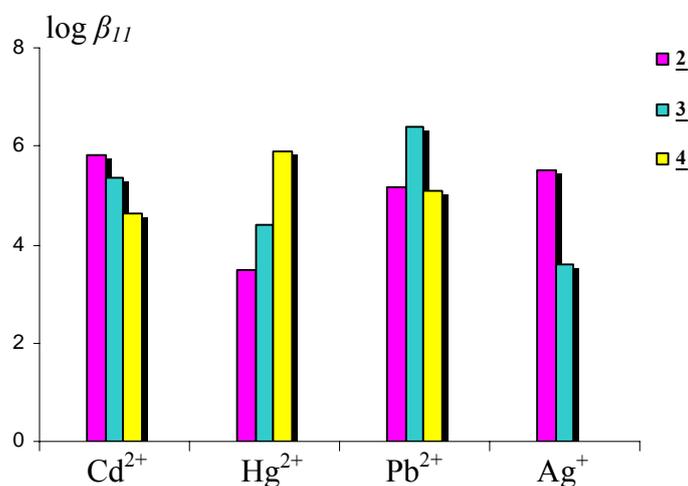
a : variations spectrales faibles.

Comme dans le méthanol, les dérivés cétones forment dans l'acétonitrile des espèces 1:1 avec les cations des métaux lourds, dont les constantes de stabilité sont réunies dans le tableau 8 et illustrées à la figure 55.

Comme on pouvait s'y attendre d'après les propriétés solvatantes de ces solvants, les constantes de stabilité sont plus élevées dans l'acétonitrile que dans le méthanol excepté pour le complexe de  $\text{Pb}^{2+}$  avec le ligand 4. Les complexes de  $\text{Ag}^+$  avec les ligands 2 et 3 ont des stabilités comparables dans les deux solvants, par contre pour le ligand 4, de faibles variations

spectrales sont observées dans l'acétonitrile. Ces résultats pourraient s'expliquer par une compétition entre le ligand et les molécules de solvant pour la complexation de  $\text{Ag}^+$ .

Le profil de stabilité des complexes avec le ligand **2** montre dans ce solvant une sélectivité en faveur de  $\text{Cd}^{2+}$ , le complexe de  $\text{Hg}^{2+}$  étant le moins stable ( $S_{\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}}$  de l'ordre de  $2 \times 10^2$ ).



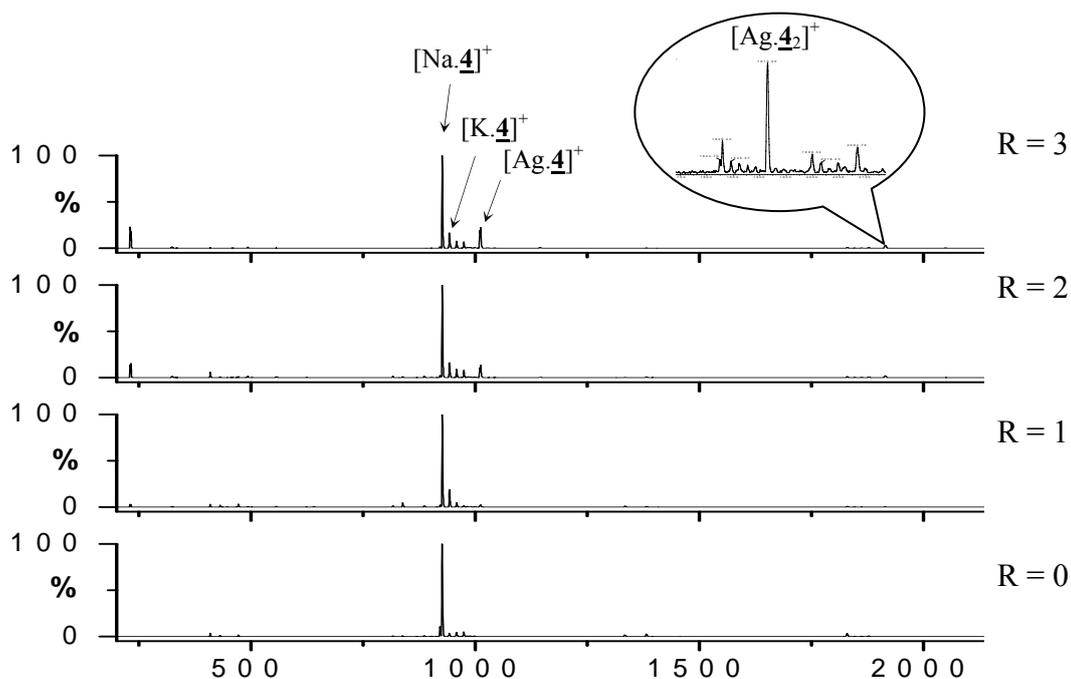
**Figure 55:** Profils de stabilité des complexes des cations des métaux lourds avec les ligands **2-4** dans l'acétonitrile.

Le dérivé phénylcétone **3** présente une affinité vis-à-vis de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  avec une sélectivité  $S_{\text{Pb}^{2+}/\text{Ag}^+}$  égale à  $6,3 \times 10^2$ . Le dérivé méthylcétone **4** forme les complexes les plus stables avec  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . Le complexe  $[\text{Hg}(\mathbf{4})]^{2+}$  est 17 fois plus stable que celui de  $[\text{Cd}(\mathbf{4})]^{2+}$ .

### 1.4.3. Etude par ESI-MS

#### *Complexation de $\text{Ag}^+$ par le dérivé méthylcétone **4***

Les spectres de masse en mode électrospray du ligand **4** seul et en présence de 1, 2 et 3 équivalents de  $\text{Ag}^+$  dans l'acétonitrile montrent la formation des complexes  $[\text{Ag}(\mathbf{4})]^+$  et  $[\text{Ag}(\mathbf{4})_2]^+$  qui apparaissent à partir du rapport égal à 1. En présence d'un excès de métal (3 équivalents), le complexe  $[\text{Na}(\mathbf{4})]^+$  qui préexiste avant l'ajout d' $\text{Ag}^+$ , demeure présent en grande quantité et  $[\text{Ag}(\mathbf{4})]^+$  représente environ 30% du  $[\text{Na}(\mathbf{4})]^+$  (figure 56). Le complexe  $[\text{K}(\mathbf{4})]^+$  est également présent.



**Figure 56:** Spectres ESI-MS relatifs à la complexation d' $\text{Ag}^+$  par **4** dans l'acétonitrile,  
 $C_L = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $R = 0, 1, 2, 3$ .

Une exploitation semi-quantitative donne, en tenant compte uniquement des pics des complexes  $[\text{Ag.4}]^+$  et  $[\text{Ag.4}_2]^+$ , les abondances relatives suivantes :

Rapport M:L	$[\text{Ag.4}]^+$ (%)	$[\text{Ag.4}_2]^+$ (%)
1:1	87	13
2:1	86	14
3:1	86	14

#### 1.4.4. Etude par RMN du proton

##### *Complexation de $\text{Pb}^{2+}$ par le dérivé tert-butylcétone **2***

La figure 57 illustre les spectres RMN du proton du ligand **2** seul et en présence du cation  $\text{Pb}^{2+}$ . L'intégration du pic du picrate montre la formation du complexe  $[\text{Pb.2}]^{2+}$ .

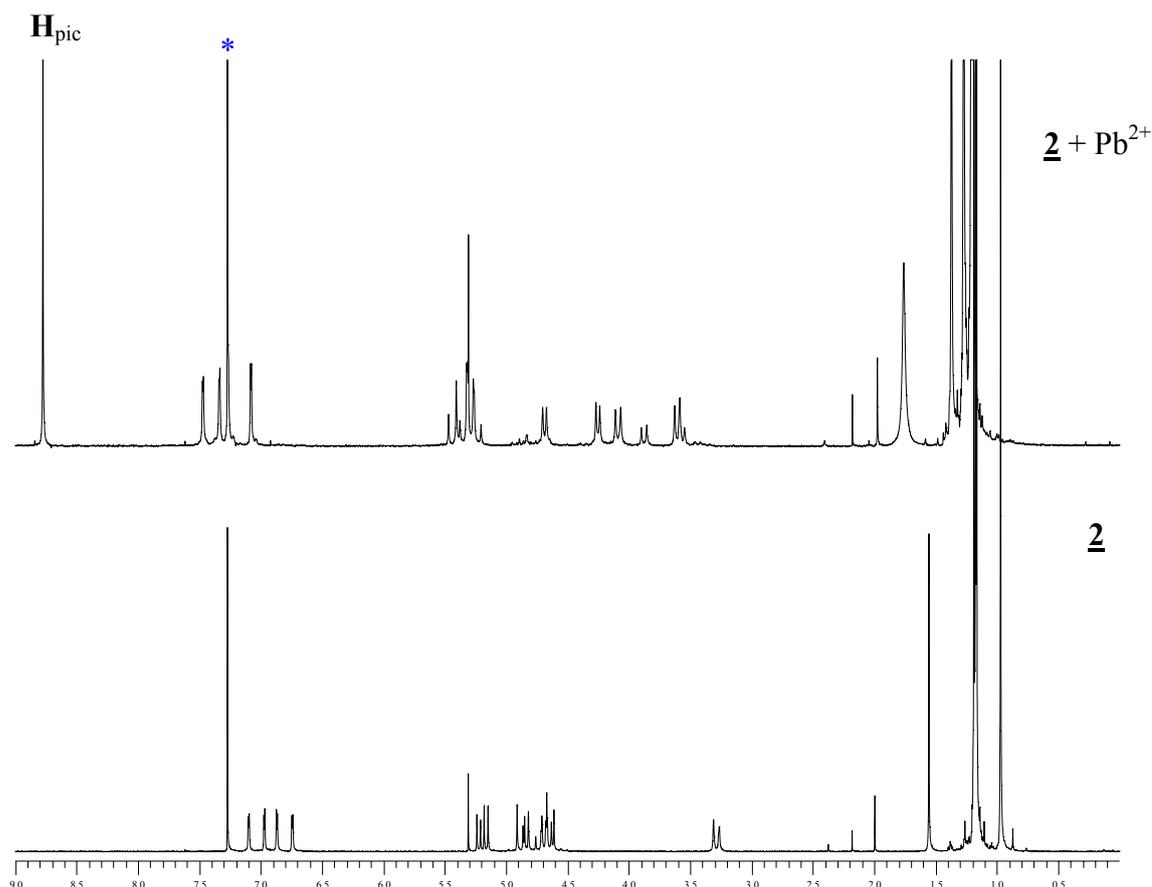


Figure 57: Spectres RMN du proton du ligand 2 et de son complexe  $[Pb. \underline{2}]^{2+}$  dans  $CDCl_3$ .\*

Les déplacements chimiques (en ppm) correspondant aux protons du ligand 2 et au complexe  $[Pb. \underline{2}]^{2+}$  sont présentés en annexe II (tableau 5).

Les principales variations des déplacements chimiques sont présentées sur la figure 58.

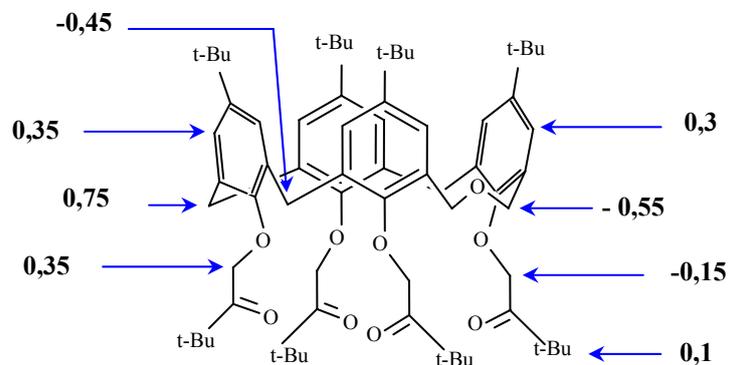


Figure 58: Principales variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la formation du complexe  $[Pb. \underline{2}]^{2+}$ .

Les déplacements chimiques des protons des groupements  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$  et des deux unités phénoliques opposées au pont  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ , sont les plus affectés par la présence du cation. Ceci suggère que le cation  $\text{Pb}^{2+}$  serait positionné au niveau du bord inférieur, en interaction avec les atomes d'oxygène phénoliques et cétoniques et avec l'atome d'oxygène du pont oxa. Le même type d'arrangement a été suggéré avec un autre cation bivalent  $\text{Ca}^{2+}$ .

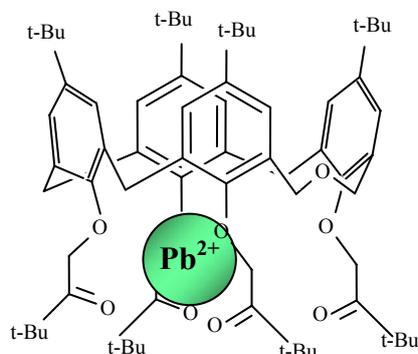


Figure 59 : Position du cation  $\text{Pb}^{2+}$  dans la cavité du ligand 2.

### Complexation de $\text{Pb}^{2+}$ par le dérivé phénylcétone 3

Les spectres de RMN du proton du ligand 3 et en présence de  $\text{Pb}^{2+}$  sont présentés à la figure 60.

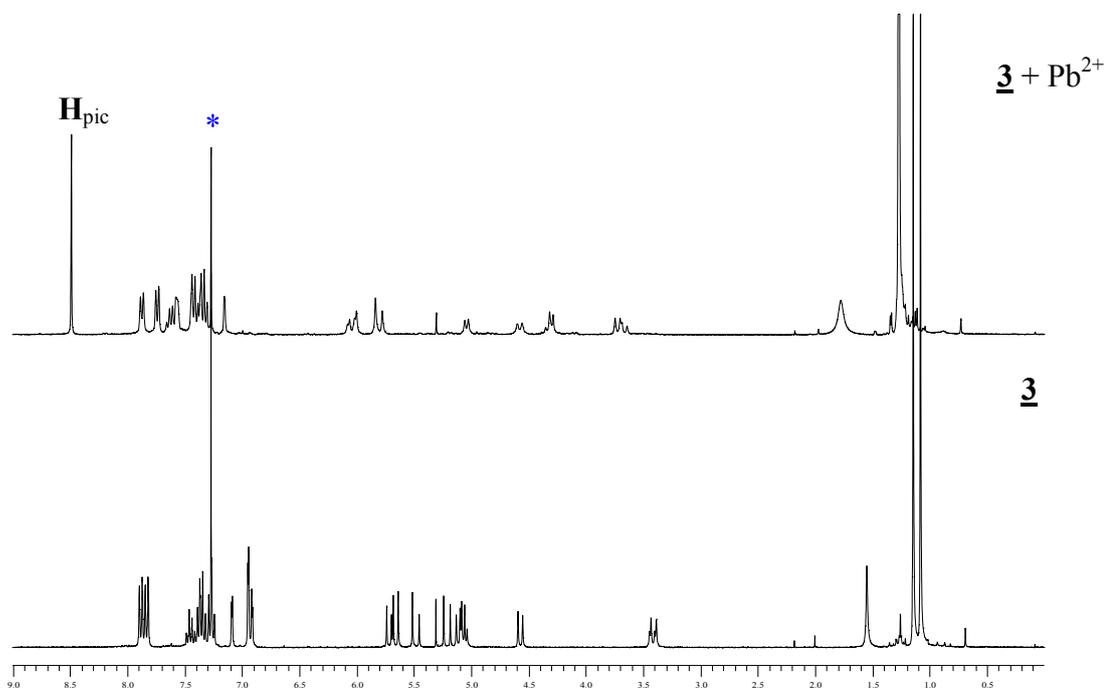
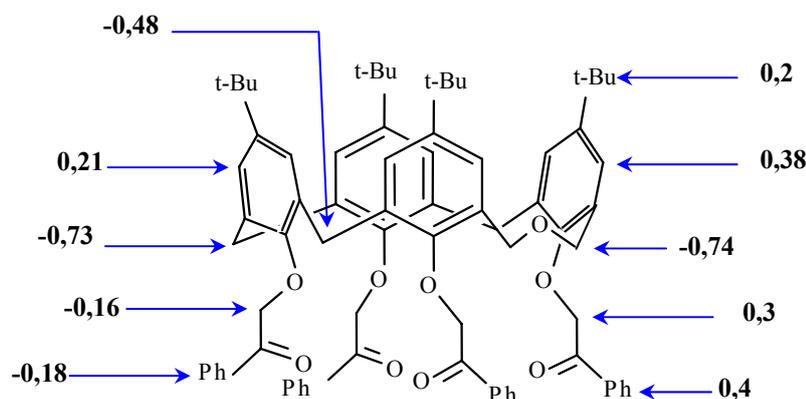


Figure 60 : Spectres RMN du proton du ligand 3 et de son complexe  $[\text{Pb. 3}]^{2+}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .

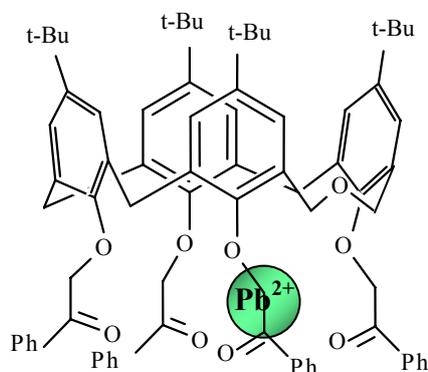
L'existence du complexe ML, déduite de l'intégration du pic du picrate, est cohérente avec la stoechiométrie trouvée par spectrophotométrie UV.

Les déplacements chimiques (en ppm) relatifs aux protons du ligand **3** et au complexe  $[Pb.3]^{2+}$  sont présentés dans le tableau 6 de l'annexe II. La figure 61 présente les principales variations des déplacements chimiques.



**Figure 61:** Principales variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la formation des complexes  $[Pb.3]^{2+}$ .

Contrairement au ligand **2**, la variation des déplacements chimiques est plus importante pour les protons des deux unités phénoliques et cétoniques adjacentes au pont dihomooxa. Par ailleurs, les protons  $ArCH_2Ar$  directement opposés au pont oxa ont subi une variation de leur déplacement chimique du même ordre de grandeur que les protons  $CH_2OCH_2$  ( $\Delta\delta = -0,73$  et  $-0,74$  ppm, respectivement). Avec ce ligand, il semble que le cation soit plutôt localisé au niveau des atomes d'oxygène cétoniques et de l'atome d'oxygène du pont oxa. Par conséquent, le cation  $Pb^{2+}$  serait piégé au niveau du bord inférieur et du côté du pont comme le montre la figure 62.



**Figure 62:** Position du cation  $Pb^{2+}$  dans la cavité du ligand **3**.

### 1.4.5. Conclusion

L'étude spectrophotométrique de la complexation des cations des métaux lourds par les dérivés cétones montre la formation d'espèces de stœchiométrie 1:1 dans le méthanol et l'acétonitrile. Cette stœchiométrie a été confirmée par ESI-MS dans le cas du système  $\text{Ag}^+/\mathbf{4}$  dans l'acétonitrile. Des complexes 1:1 ont également été mis en évidence par RMN du proton pour le système  $\text{Pb}^{2+}/\mathbf{L}$  ( $\mathbf{L} = \mathbf{2}$  ou  $\mathbf{3}$ ) dans  $\text{CDCl}_3$ . Cette technique a aussi permis de faire des hypothèses sur la localisation de ce cation dans le complexe. Celle-ci semble dépendre de la nature du résidu (*tert*-butyle, phényle) sur la fonction cétone.

Quelques sélectivités intéressantes peuvent être relevées telles que la sélectivité du ligand  $\mathbf{2}$  pour  $\text{Ag}^+$  dans les deux solvants et pour  $\text{Cd}^{2+}$  dans l'acétonitrile, et la sélectivité de  $\mathbf{3}$  pour  $\text{Pb}^{2+}$  dans l'acétonitrile et pour  $\text{Cd}^{2+}$  dans le méthanol.

## 2. DERIVES PYRIDINE ( $\mathbf{1}$ , $\mathbf{11}$ )

Le ligand  $\mathbf{1}$  se distingue de  $\mathbf{11}$  par la présence du groupement  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$  remplaçant un pont méthylénique. La présence de ce groupement confère au macrocycle  $\mathbf{1}$  une cavité plus large et plus flexible.

Dans un solvant comme le méthanol, les groupements pyridines sont susceptibles de se protoner. D'après des études précédentes, on peut toutefois considérer que dans nos conditions d'étude,  $\text{pH} \approx 8,5$ , correspondant à la neutralité dans le méthanol, les groupements pyridines des ligands  $\mathbf{1}$  et  $\mathbf{11}$  ne sont pas protonés.<sup>17</sup>

### 2.1. COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINS

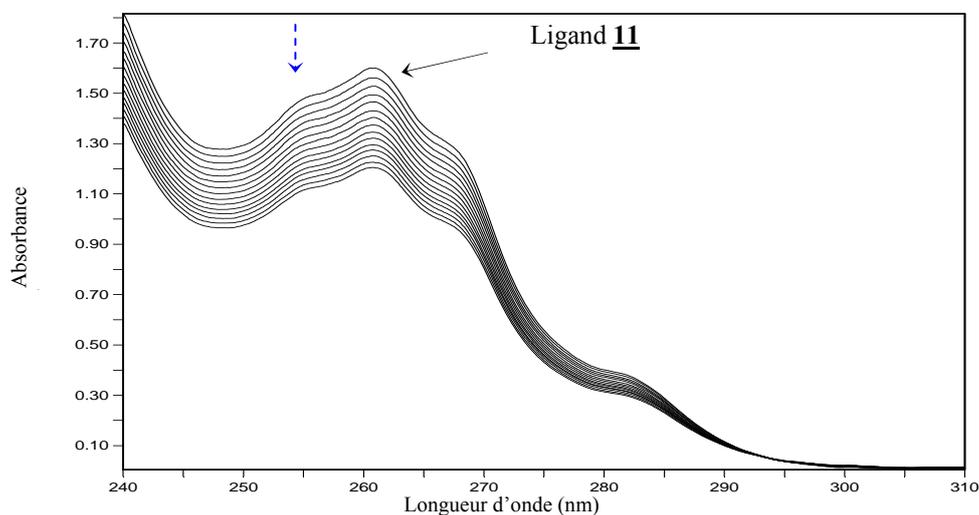
#### 2.1.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol

Les spectres des ligands  $\mathbf{1}$  et  $\mathbf{11}$  et de leurs complexes ont été enregistrés entre 240 et 300 nm dans le méthanol.

Les spectres des deux ligands  $\mathbf{1}$  et  $\mathbf{11}$  sont voisins et présentent un maximum d'absorption vers 260 nm et trois épaulements vers 255, 267 et 280 nm. La seule différence notable est la position du troisième épaulement situé à 282 nm pour le dérivé  $\mathbf{11}$ .

Les variations spectrales obtenues avec le ligand  $\mathbf{1}$  se sont avérées trop faibles pour déterminer la stœchiométrie et les constantes de stabilité des complexes. Ceci traduit vraisemblablement la faible affinité de ce ligand pour les cations alcalins, en accord avec les résultats d'extraction.<sup>18</sup>

Avec le dérivé pyridine calixarénique **11**, seule la complexation des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  a été étudiée. Elle se manifeste par des abaisssements des intensités. L'exemple de la complexation de  $\text{K}^+$  par le ligand **11** est reproduit à la figure 63.



**Figure 63:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{K}^+$  par **11** dans le méthanol,  
 $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ), ( $C_L = 9,86 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 15,4$ ).

Le tableau 9 présente les valeurs des constantes de stabilité des complexes 1:1 qui sont du même ordre de grandeur.

**Tableau 9 :** Complexation des cations alcalins par les ligands **1** et **11**, dans le méthanol,  
 $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

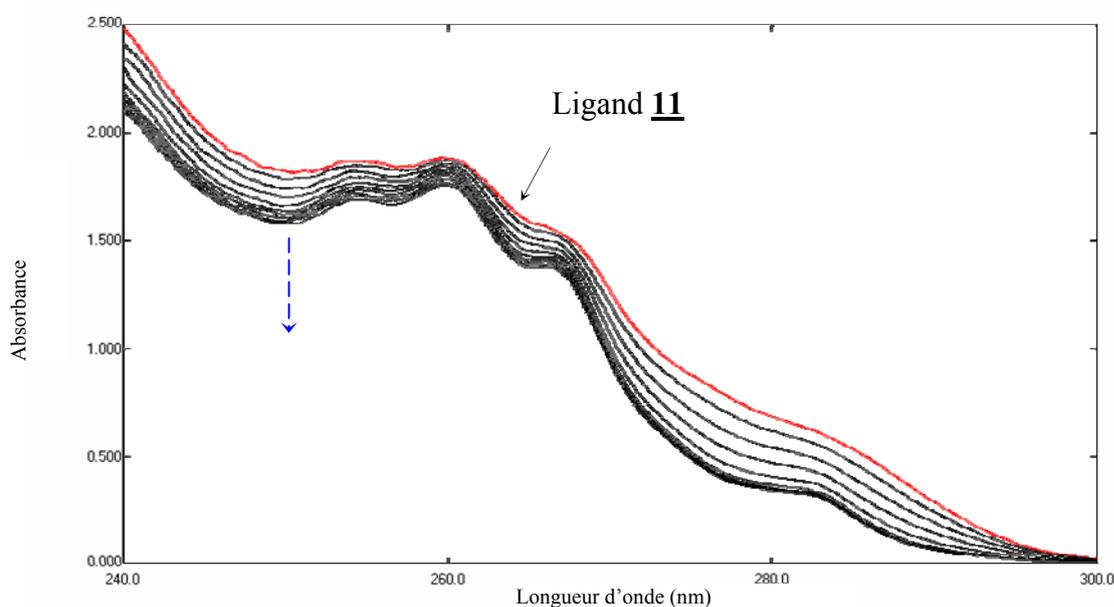
Ligands	$\log \beta_{11}$				
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
<b>1</b>	a	a	a	a	a
<b>11</b>	-	$2,98 \pm 0,03$	$3,11 \pm 0,02$	-	-

a : variations spectrales faibles.

### 2.1.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile

Les spectres des ligands **1** et **11** enregistrés dans l'acétonitrile sont similaires à ceux obtenus dans le méthanol.

La complexation des cations alcalins par le ligand **1** et de Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> par le ligand **11** se manifeste par une diminution des absorbances. Dans le cas du système Na<sup>+</sup>/**11**, cette diminution se stabilise au rapport R=C<sub>M</sub>/C<sub>L</sub> voisin de 1, au-delà duquel seule la dilution intervient (figure 64). Dans le cas de Rb<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup> avec le ligand **1**, de très faibles variations spectrales ont été observées.



**Figure 64** : Spectres UV relatifs à la complexation de Na<sup>+</sup> par **11** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,15 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 2,2$ ).

Le tableau 10 rassemble les constantes de stabilité des espèces 1:1 obtenues à partir de ces spectres et celles trouvées dans la littérature déterminées à partir de mesures potentiométriques. Nos valeurs spectrophotométriques concernant les complexes de Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> sont en accord avec ces valeurs.<sup>19</sup>

**Tableau 10** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalins avec les ligands **1** et **11** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NClO_4$ ), à 25°C.

Ligands	$\log \beta_{11}$				
	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
<b>1</b>	$3,37 \pm 0,01$	$3,9 \pm 0,1$	$3,87 \pm 0,08$	a	a
<b>11</b>	- $5,95^*$	$6,0 \pm 0,1$ $5,61^*$	$3,22 \pm 0,01$ $3,17^*$	- $2,48^*$	- -

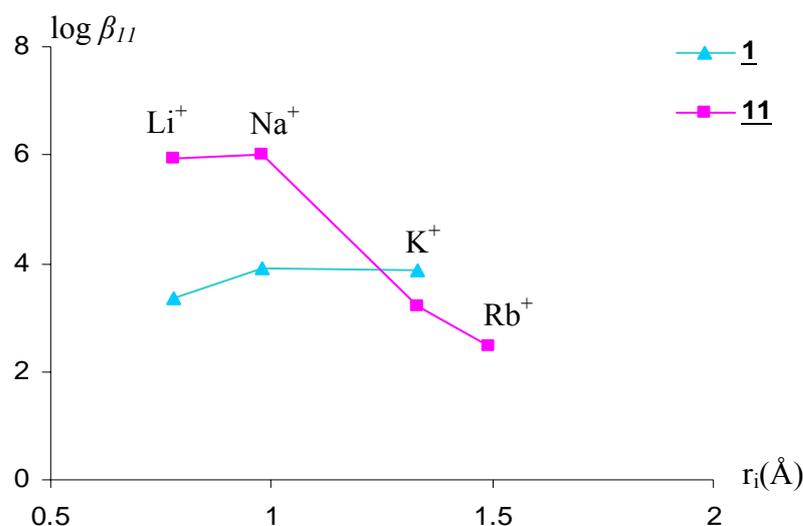
a : variations spectrales faibles.

\* valeurs de la référence 19.

Contrairement au méthanol, où aucune constante de stabilité n'a pu être déterminée avec le ligand **1**, il a été possible d'évaluer la stabilité des complexes de  $Li^+$ ,  $Na^+$  et  $K^+$  ( $3,4 \leq \log \beta \leq 3,9$ ) dans l'acétonitrile, solvant moins solvatant.

Le macrocycle **11** est sélectif vis-à-vis de  $Li^+$  et  $Na^+$  : par exemple le complexe  $[Na.11]^+$  est presque 1000 fois plus stable que  $[K.11]^+$ . Cet ordre de stabilité est cohérent avec les variations spectrales observées lors de la complexation de  $Na^+$  et  $K^+$ .

La figure 65 présente le profil de complexation par les deux ligands. Le ligand **11** forme des complexes avec  $Li^+$  et  $Na^+$  plus stables que ceux formés par le dérivé dihomooxa **1**, en raison certainement d'une meilleure adéquation de taille entre ces cations et le ligand **11**.



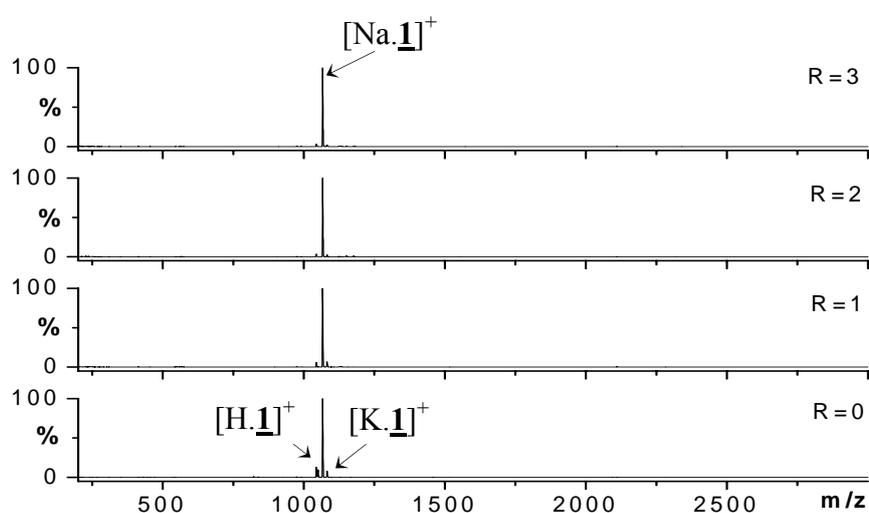
**Figure 65** : Profils de complexation des cations alcalins par les ligands **1** et **11** dans l'acétonitrile.

### 2.1.3. Etude des systèmes $\text{Na}^+/\underline{\mathbf{1}}$ et $\text{Rb}^+/\underline{\mathbf{1}}$ par ESI-MS dans le méthanol et l'acétonitrile

Les figures 66 et 67 représentent à titre d'exemple les spectres de masse du ligand 1 seul et en présence respectivement de  $\text{Na}^+$  dans le méthanol et de  $\text{Rb}^+$  dans l'acétonitrile.

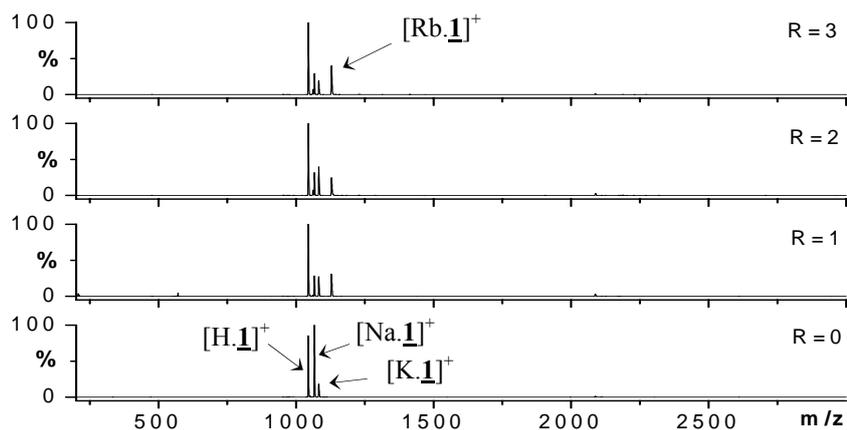
Dans les deux solvants, plusieurs pics sont observés sur le spectre du ligand seul à 1044,4 m/z, à 1066,5 m/z et à 1082,4 m/z correspondant respectivement aux espèces  $[\text{H}.\underline{\mathbf{1}}]^+$ ,  $[\text{Na}.\underline{\mathbf{1}}]^+$  et  $[\text{K}.\underline{\mathbf{1}}]^+$ . Leurs intensités relatives dépendent de la nature du solvant.

Lors de l'ajout de  $\text{Na}^+$ , la complexation de ce cation ne se manifeste que par l'abaissement de l'intensité des autres pics.



**Figure 66** : Spectres ESI-MS relatifs à la complexation de  $\text{Na}^+$  par 1 dans le méthanol,  $C_L = 1,09 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $R = 0, 1, 2, 3$ .

Les spectres ESI-MS relatifs à la complexation de  $\text{Rb}^+$  dans l'acétonitrile montre la présence d'un pic à 1128,6 m/z correspondant à la formation du complexe  $[\text{Rb}.\underline{\mathbf{1}}]^+$  avec un pourcentage de 21,4%. Le pic correspondant au ligand protoné reste majoritaire (pourcentage 53,1%) même au rapport  $R = 3$ , ce qui traduit certainement la faible affinité du ligand 1 pour  $\text{Rb}^+$  dans ce solvant, compatible avec les faibles variations spectrales observées pour ce système.



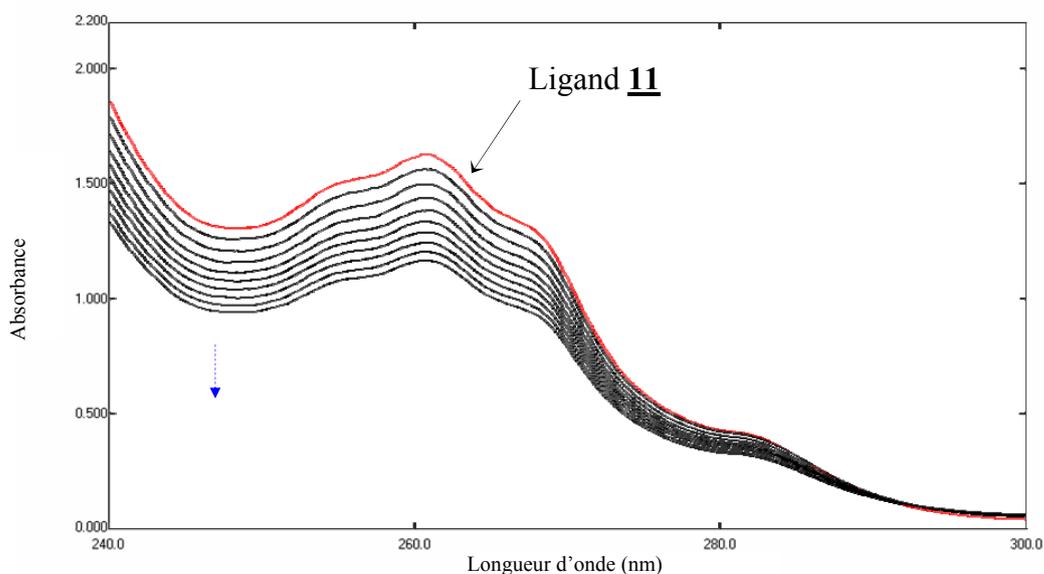
**Figure 67:** Spectres ESI-MS relatifs à la complexation de  $Rb^+$  par **1** dans l'acétonitrile,  $C_L = 1,09 \times 10^{-4} M$ ,  $R = 0, 1, 2, 3$ .

## 2.2. COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINO-TERREUX

### 2.2.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol

Dans le cas du ligand **11**, nous nous sommes limité à l'étude de ses propriétés complexantes vis-à-vis de  $Ca^{2+}$  et  $Sr^{2+}$ .

Les spectres relatifs à la complexation des cations alcalino-terreux par les dérivés pyridines **1** et **11** dans le méthanol se caractérisent par une diminution des absorbances. L'exemple de  $Ca^{2+}$  est donné sur la figure 68.



**Figure 68 :** Spectres UV relatifs à la complexation de  $Ca^{2+}$  par **11** dans le méthanol,  $\theta = 25^\circ C$ ,  $I = 10^{-2} M (Et_4NCl)$ ,  $(C_L = 9,86 \times 10^{-5} M, 0 \leq R \leq 12)$ .

L'interprétation de ces spectres a conduit aux constantes de stabilité des espèces 1:1 réunies dans le tableau 11.

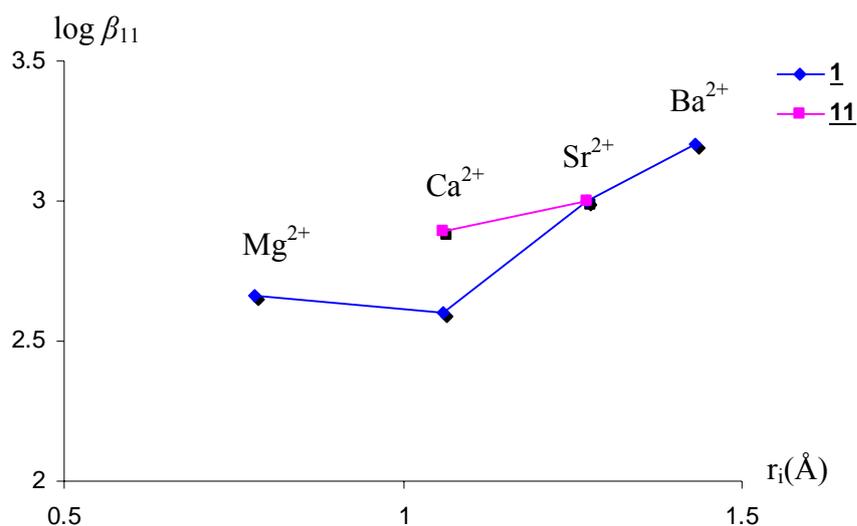
**Tableau 11** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalino-terreux avec les ligands **1** et **11** dans le méthanol,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NCl$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à  $25^\circ C$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
<b>1</b>	$2,66 \pm 0,04$	$2,60 \pm 0,07$	$3,0 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$
<b>11</b>	-	$2,89 \pm 0,06$	$3,0 \pm 0,3$	-

Contrairement aux complexes des cations alcalins, pour lesquels aucune constante de stabilité n'a pu être déterminée avec **1**, les complexes des cations alcalino-terreux ont des stabilités comprises entre 2,6 pour  $Ca^{2+}$  et 3,1 unités logarithmiques pour  $Ba^{2+}$ . Aucune sélectivité significative n'est observée.

Dans le cas du ligand **11**, les complexes  $[Ca.11]^{2+}$  et  $[Sr.11]^{2+}$  sont aussi stables que ceux formés avec  $Na^+$  et  $K^+$  ( $\log \beta_{11} \approx 3$ ).

L'étude des propriétés extractantes de ces ligands a également montré leur faible affinité vis-à-vis des cations alcalino-terreux ( $1,2 \leq \%E \leq 8,2$ ).<sup>18</sup>



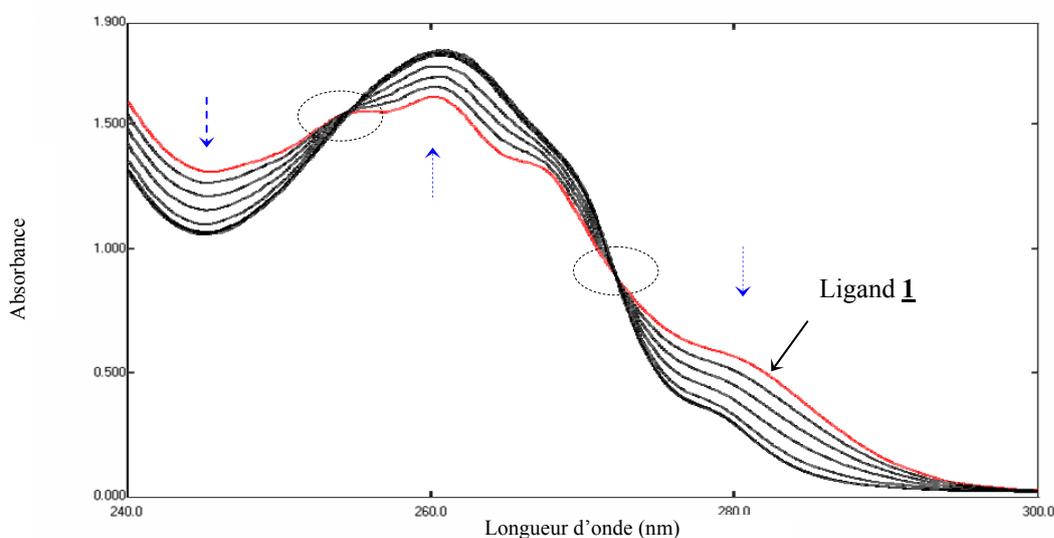
**Figure 69**: Profils de stabilité des complexes des cations alcalino-terreux avec les ligands **1** et **11** dans le méthanol.

La présence d'atomes d'azote à caractère « mou » dans ces ligands diminue fortement leur affinité par rapport à des ligands possédant des atomes d'oxygène de groupements carbonyles (sites donneurs à caractère « dur »). Par exemple, les logarithmes des constantes de stabilité des complexes de  $\text{Ca}^{2+}$  passent de 5,0 avec le composé *p-tert*-butyldihomooxalix[4]arène diéthylamide à 2,6 avec le dérivé **1**.<sup>20</sup> Une même tendance est observée en comparant le calixarène **11** au dérivé *p-tert*-butylcalix[4]arène diéthylamide.<sup>21</sup>

### 2.2.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile

Dans l'acétonitrile, les variations spectrales lors de la complexation des cations alcalino-terreux par le ligand **1** sont plus importantes que dans le méthanol.

Elles se caractérisent par une augmentation jusqu'à  $R$  voisin de 1 suivie d'une diminution des absorbances due à la dilution. Le cas de  $\text{Ca}^{2+}$  est présenté à la figure 70. Le spectre du complexe se distingue clairement de celui du ligand libre par la disparition du premier et du deuxième épaulement et par un déplacement hypsochrome de 3 nm du troisième épaulement. Ces modifications entraînent la formation de deux points isobestiques à 270 et 255 nm.



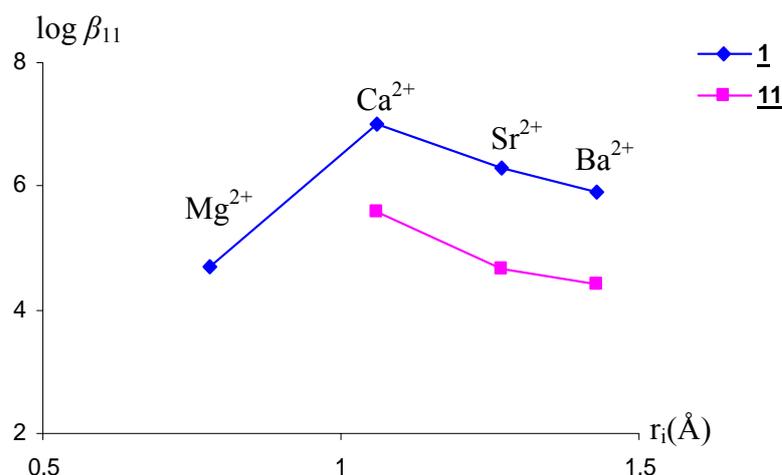
**Figure 70 :** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Ca}^{2+}$  par **1** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,12 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 2,6$ )

Les spectres correspondant à la complexation de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  par le ligand **11** sont similaires à ceux observés avec le ligand **1**. La complexation de  $\text{Sr}^{2+}$  par **11** se manifeste par un simple abaissement des intensités.

**Tableau 12** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalino-terreux avec les ligands **1** et **11** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NClO_4$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à  $25^\circ C$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
<b>1</b>	$4,71 \pm 0,04$	$\geq 7$	$6,29 \pm 0,06$	$5,9 \pm 0,3$
<b>11</b>	-	$5,6 \pm 0,2$	$4,67 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,1$

Dans l'acétonitrile, les constantes de stabilité des espèces 1:1 (tableau 12) sont beaucoup plus importantes que dans le méthanol. Pour les deux ligands, la stabilité suit l'ordre :  $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$  et montre ainsi une nette sélectivité vis-à-vis de  $Ca^{2+}$  (figure 71). On constate que la présence du pont oxa dans le ligand **1** augmente son affinité sans changer le profil de sélectivité par rapport à son homologue **11**.



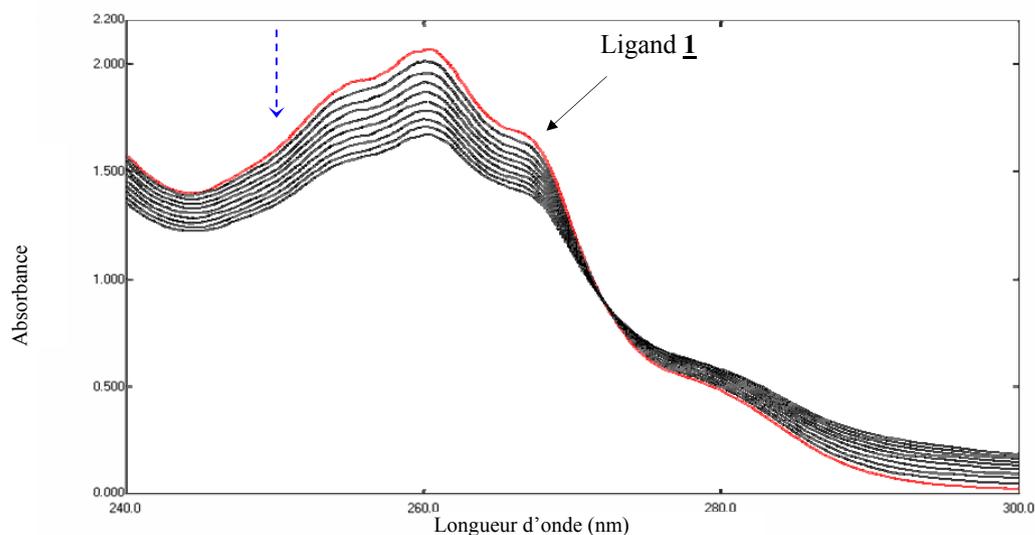
**Figure 71**: Profils de stabilité des complexes des cations alcalino-terreux avec les ligands **1** et **11** dans l'acétonitrile.

## 2.3. COMPLEXATION DES CATIONS DES METAUX DE TRANSITION

### 2.3.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol

Les spectres relatifs à la complexation des cations des métaux de transition par les dérivés pyridines **1** et **11** varient peu par rapport aux spectres des ligands libres et ne subissent qu'un

abaissement des intensités (figure 72). La seule exception concerne la complexation de  $\text{Cu}^{2+}$  par le ligand **11** qui se manifeste par une augmentation des absorbances.



**Figure 72:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Cu}^{2+}$  par **1** dans le méthanol,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ), ( $C_L = 1,21 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 1,63$ ).

Les valeurs des constantes de stabilité des complexes 1:1 sont regroupées dans le tableau 13 et illustrées à la figure 73.

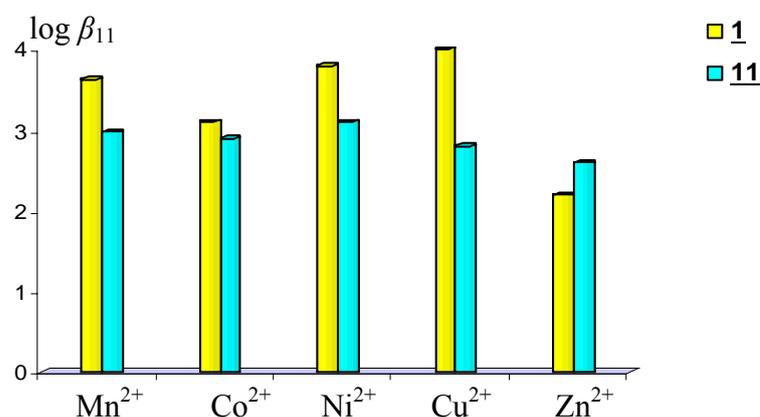
**Tableau 13:** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des métaux de transition avec les ligands **1** et **11** dans le méthanol,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NCl}$  ou  $\text{Et}_4\text{NNO}_3$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$				
	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
<b>1</b>	$3,63 \pm 0,05$	$3,1 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$
<b>11</b>	$2,98 \pm 0,07$	$2,9 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$

Dans le méthanol, les logarithmes des constantes de stabilité des complexes du ligand **1** varient entre 2,2 pour le complexe de  $\text{Zn}^{2+}$  et 4,0 pour celui de  $\text{Cu}^{2+}$  et suivent l'ordre :  $\text{Zn}^{2+} \ll \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ , qui est plus ou moins en accord avec la règle de Irving-Williams.<sup>16</sup> Par contre les complexes ML formés par le ligand **11** sont tous du même ordre de stabilité ( $\log \beta \approx 3$ ), toujours inférieure à celle des complexes avec le ligand **1** sauf pour  $\text{Zn}^{2+}$ . La séquence de stabilité des complexes avec **1** met en évidence une sélectivité de ce ligand

pour  $\text{Cu}^{2+}$  par rapport à  $\text{Zn}^{2+}$  ( $S_{\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}} = 63$  au lieu de 1,6 dans le cas du ligand **11**). C'est sans doute la présence du pont oxa qui confère au ligand **1** cette sélectivité, malgré sa grande cavité et sa flexibilité.

Les résultats d'extraction montre que  $\text{Cu}^{2+}$  est le cation le mieux extrait (%E = 18,4), en cohérence avec nos résultats de complexation.<sup>18</sup>

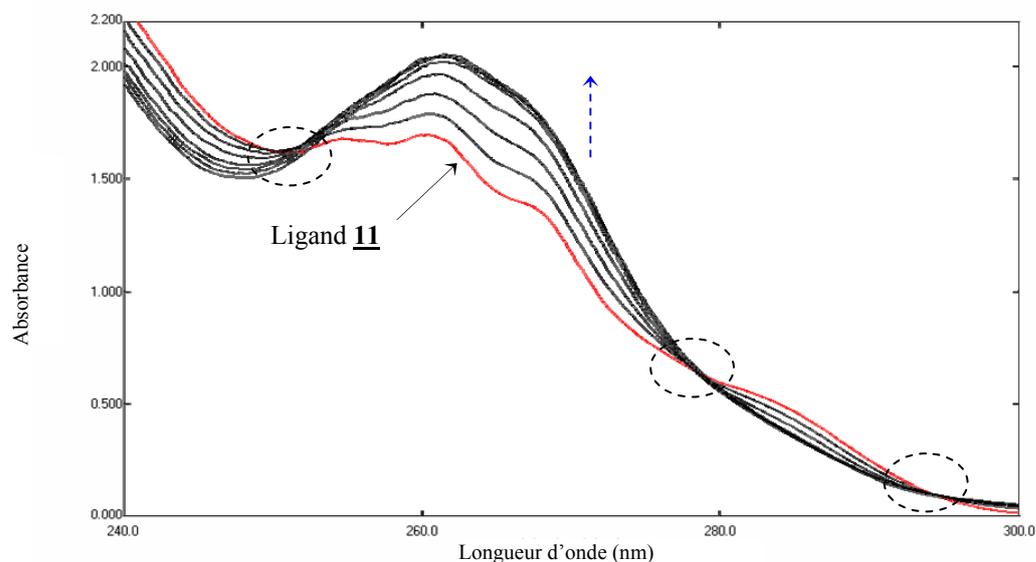


**Figure 73:** Profils de stabilité des complexes des cations des métaux de transition avec les ligands **1** et **11** dans le méthanol.

### 2.3.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile

La complexation des cations de métaux de transition par le ligand **1** entraîne une augmentation des absorbances jusqu'au rapport  $C_M/C_L$  proche de 1. Les spectres relatifs à la complexation de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  se caractérisent en plus par la disparition du premier et du second épaulement visible sur le spectre du ligand. Des points isobestiques se forment à 277 nm pour le système  $\text{Co}^{2+}/\mathbf{1}$ , à 270 et 285 nm pour le système  $\text{Ni}^{2+}/\mathbf{1}$  et à 250 et 276 nm pour le système  $\text{Zn}^{2+}/\mathbf{1}$ .

La diminution des absorbances lors de la complexation de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par le ligand **11** entraîne l'apparition d'un point isobestique à 295 nm. Avec les cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , on remarque une augmentation des intensités entre 252 et 278 nm avec formation dans le cas de  $\text{Zn}^{2+}$  de trois points isobestiques à 252, 278 et 295 nm (figure 74).



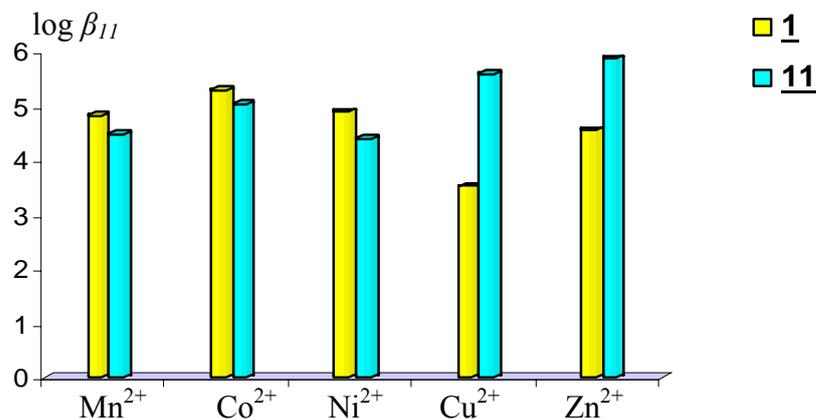
**Figure 74:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $Zn^{2+}$  par **11** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^{\circ}C$ ,  $I = 10^{-2} M$  ( $Et_4NClO_4$ ), ( $C_L = 1,16 \times 10^{-4} M$ ,  $0 \leq R \leq 1,6$ ).

Comme dans le méthanol, les dérivés pyridines forment des complexes ML dans l'acétonitrile dont les constantes de stabilité sont données dans le tableau 14 et illustrées sur la figure 75.

**Tableau 14:** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations des métaux de transition avec les ligands **1** et **11** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2} M$  ( $Et_4NClO_4$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à  $25^{\circ}C$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$				
	$Mn^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
<b>1</b>	$4,83 \pm 0,01$	$5,3 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,2$	$3,53 \pm 0,05$	$4,57 \pm 0,03$
<b>11</b>	$4,5 \pm 0,1$	$5,05 \pm 0,03$	$4,41 \pm 0,05$	$5,6 \pm 0,1$	$5,89 \pm 0,02$

Les constantes de stabilité des complexes formés par les deux ligands sont globalement plus élevées que dans le méthanol. Le dérivé dihomooxa **1** forme des complexes plus stables que ceux de son homologue **11**, sauf avec  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . Par exemple, le complexe  $[Cu.\mathbf{11}]^{2+}$  est presque 120 fois plus stable que  $[Cu.\mathbf{1}]^{2+}$ . Il est possible que la géométrie du ligand **11** soit mieux adaptée aux exigences stéréochimiques du cation  $Cu^{2+}$  dans ce solvant.



**Figure 75:** Profils de stabilité des complexes des cations des métaux de transition avec les ligands **1** et **11** dans l'acétonitrile.

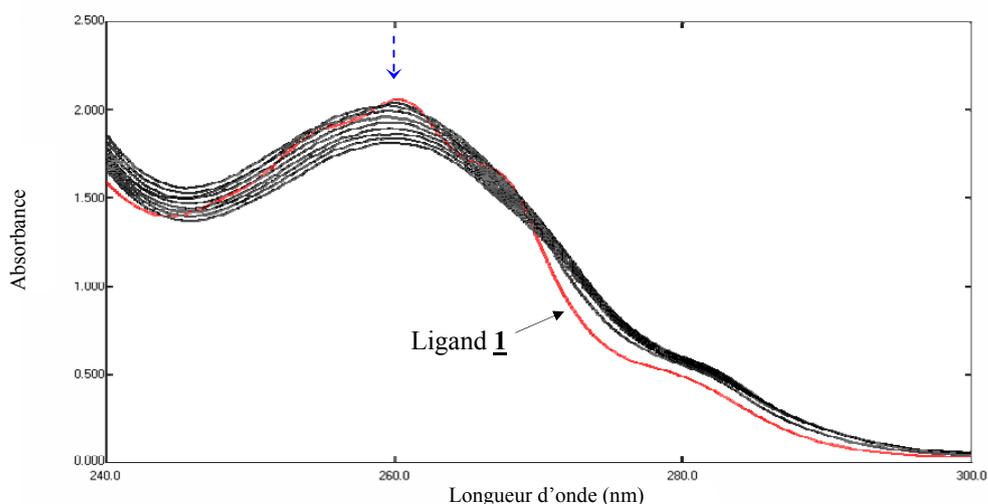
Les profils de stabilité des complexes avec les ligands **1** et **11** changent d'allure d'un solvant à un autre. En effet, dans l'acétonitrile et le méthanol, les séquences sont respectivement :



## 2.4. COMPLEXATION DES CATIONS DES METAUX LOURDS

### 2.4.1. Etude spectrophotométrique dans le méthanol

La complexation des cations des métaux lourds dans le méthanol s'accompagne dans la plupart des cas d'une diminution des absorbances. Dans le cas des systèmes  $\text{Cd}^{2+}/\underline{\mathbf{L}}$  et  $\text{Hg}^{2+}/\underline{\mathbf{L}}$  ( $\underline{\mathbf{L}} = \mathbf{1}$  ou **11**), l'allure des spectres est proche de celle du ligand libre. Par contre, les spectres relatifs aux complexes  $\text{Pb}^{2+}/\underline{\mathbf{L}}$  et  $\text{Ag}^+/\underline{\mathbf{L}}$  se distinguent de celui du ligand libre par l'absence des deux premiers épaulements (vers 255, 267 nm) (figure 76).



**Figure 76:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Ag}^+$  par **1** dans le méthanol,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,19 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 5,8$ ).

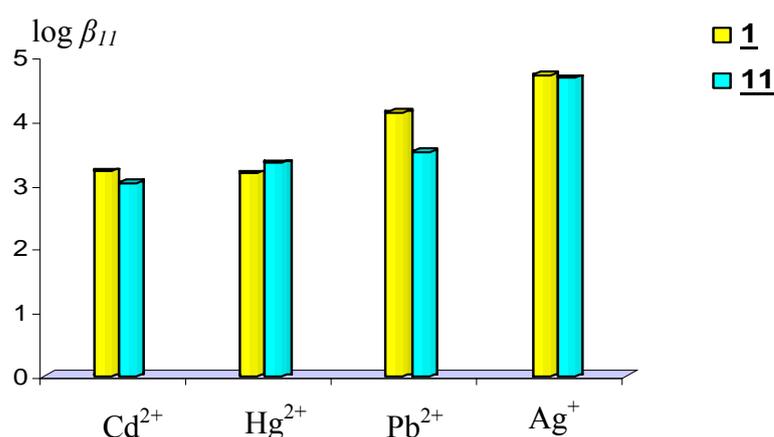
L'interprétation des spectres montre la formation d'espèces ML dont les valeurs des constantes de stabilités sont réunies dans le tableau 15.

**Tableau 15** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations des métaux lourds avec les ligands **1** et **11** dans le méthanol,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NCl$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à  $25^\circ C$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$Cd^{2+}$	$Hg^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Ag^+$
<b>1</b>	$3,2 \pm 0,2$	$3,17 \pm 0,05$	$4,12 \pm 0,06$	$4,7 \pm 0,2$
<b>11</b>	$3,01 \pm 0,03$	$3,33 \pm 0,05$	$3,5 \pm 0,1$	$4,66 \pm 0,06$

Les valeurs de  $\log \beta_{11}$  des complexes avec le dérivé dihomooxa **1** varient entre 3,17 pour  $Hg^{2+}$  et 4,7 pour  $Ag^+$ , dans le méthanol. Avec le calixarène homologue **11**, les constantes de stabilité sont du même ordre de grandeur. Les deux ligands présentent une sélectivité vis-à-vis du cation  $Ag^+$  ( $S_{Ag^+/Cd^{2+}} = 32$  pour le ligand **1** et  $S_{Ag^+/Cd^{2+}} = 45$  pour le ligand **11**).

Les profils de stabilité de ces complexes (figure 77) ne suivent pas ceux de l'extraction. En effet, le cation  $Hg^{2+}$ , le moins bien complexé, est le plus fortement extrait par les deux ligands (%E= 72 et 73, respectivement).<sup>18</sup>



**Figure 77**: Profils de stabilité des complexes des cations de métaux lourds avec les ligands **1** et **11** dans le méthanol.

En général, les ligands **1** et **11** forment dans le méthanol des complexes des cations des métaux lourds moins stables que leurs homologues avec les dérivés carbonylés

dihomooxalix[4]arène et calix[4]arène diéthylamides. Par exemple, la stabilité des complexes de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  augmente de 2,3 et 2,5 unités logarithmiques du ligand **1** au dérivé dihomooxa diéthylamide. C'est également le cas des complexes de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ , dont la stabilité augmente de 3,7 avec le ligand **11** à 5,5 avec le calix[4]arène diéthylamide. La présence de sites « mous » dans les ligands **1** et **11** ne favorise apparemment pas la complexation des cations de même caractère.

#### 2.4.2. Etude spectrophotométrique dans l'acétonitrile

Une augmentation des absorbances est observée lors de la complexation des cations des métaux lourds par le ligand **1** jusqu'au rapport  $R=C_M/C_L$  voisin de 1. Elle est accompagnée par la formation de deux points isobestiques à 255 et 275 nm dans le cas de  $\text{Cd}^{2+}$  et d'un point isobestique à 275 nm dans le cas de  $\text{Pb}^{2+}$ . Les deux premiers épaulements visibles dans le spectre du ligand disparaissent dans celui du complexe.

Les mêmes types de variations spectrales sont observés dans le cas du ligand **11** avec l'apparition de deux points isobestiques à 255 et 272 nm pour  $\text{Cd}^{2+}$  et un point à 282 nm pour  $\text{Pb}^{2+}$ . Contrairement aux cations  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ , la complexation de  $\text{Hg}^{2+}$  par le ligand **11** se traduit par un abaissement des absorbances.

Le tableau 16 rassemble les constantes de stabilité des complexes ML mis en évidence dans l'acétonitrile.

**Tableau 16** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations des métaux lourds avec les ligands **1** et **11** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}\text{M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NNO}_3$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+$
<b>1</b>	$5,7 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,2$	$4,79 \pm 0,05$
<b>11</b>	$6,0 \pm 0,1$	$6,04 \pm 0,06$	$6,5 \pm 0,3$	$4,91 \pm 0,03$

Les logarithmes des constantes de stabilité varient de 3,9 à 5,7 avec le ligand **1** et de 4,9 à 6,5 avec le ligand **11**; elles sont donc légèrement plus élevées dans l'acétonitrile que dans le méthanol. On constate d'autre part que la valeur de la constante de stabilité du complexe  $[\text{Ag}.\mathbf{11}]^+$  obtenue par spectrophotométrie ( $\log \beta = 4,91$ ) est en parfait accord avec les valeurs

déterminées par calorimétrie ( $\log \beta = 5,0$ ) et par potentiométrie ( $\log \beta = 5,18$ ) par Danil de Namor et al. <sup>22</sup> Ces auteurs ont également résolu la structure cristalline du complexe  $[\text{Ag}.\mathbf{11}]^+$  qui a permis de mettre en évidence la conformation cône du ligand dans le complexe (figure 56). <sup>22</sup>

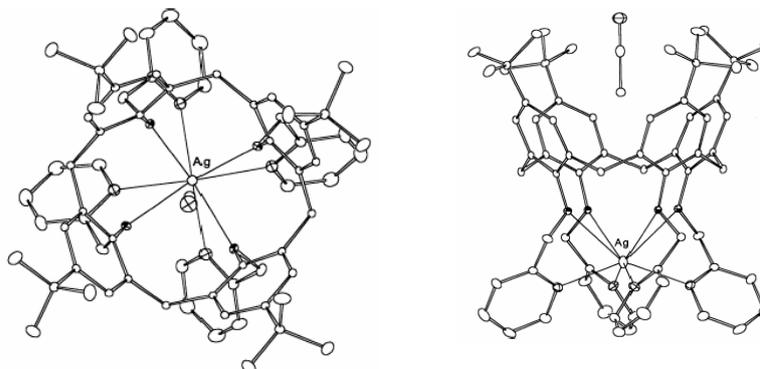


Figure 78 : Structure cristalline du complexe  $[\text{Ag}.\mathbf{11}]^+$ .

Le profil de stabilité des complexes avec le ligand **1** dans l'acétonitrile fait apparaître une sélectivité pour  $\text{Cd}^{2+}$  ( $S_{\text{Cd}^{2+}/\text{Ag}^+} = 8$ ) (figure 79), alors que dans le méthanol la sélectivité inverse est observée ( $S_{\text{Ag}^+/\text{Cd}^{2+}} = 32$ ). Le ligand **11** montre une sélectivité vis-à-vis de  $\text{Pb}^{2+}$ , le complexe  $[\text{Pb}.\mathbf{11}]^{2+}$  étant 40 fois plus stable que le complexe  $[\text{Ag}.\mathbf{11}]^+$ .

Les profils de stabilité de ces ligands dans les deux solvants ne suivent pas ceux de l'extraction.

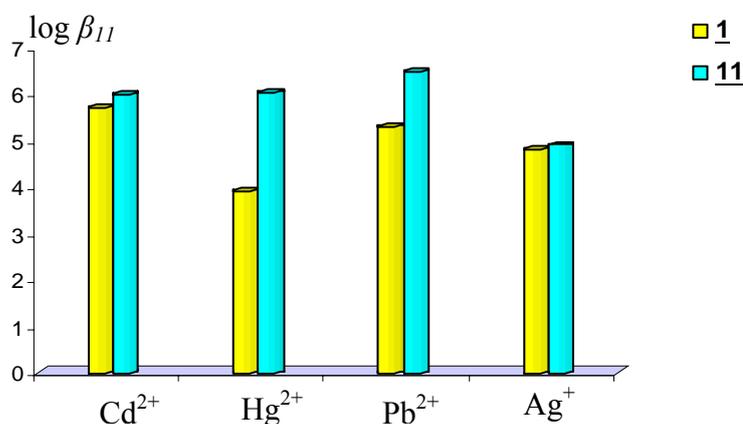


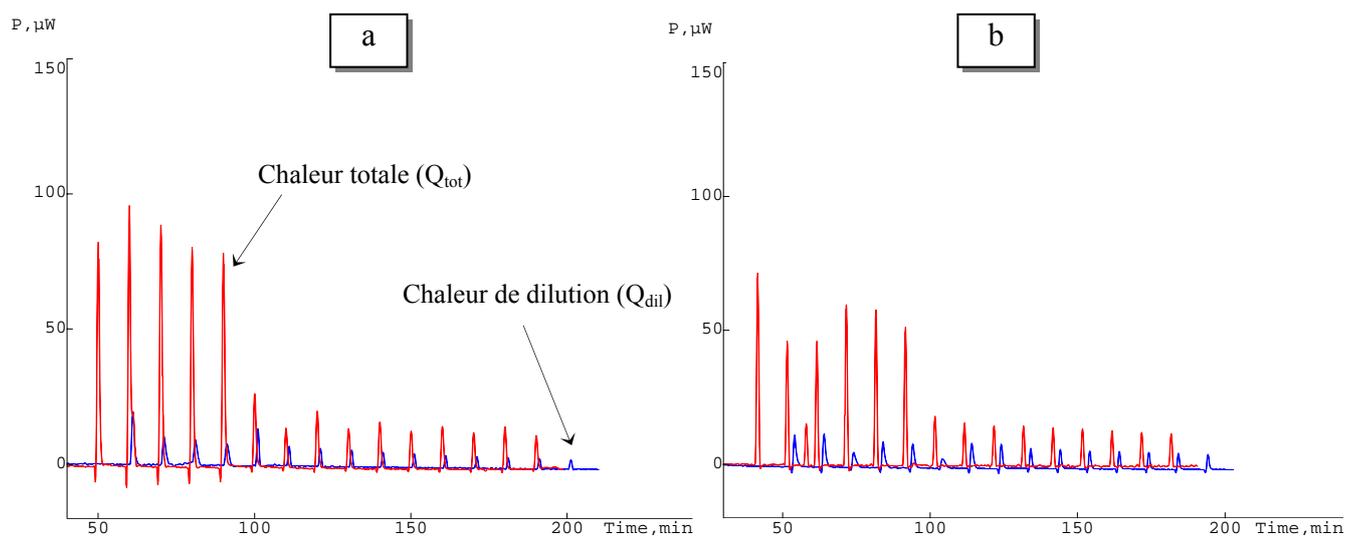
Figure 79: Profils de stabilité des complexes des cations des métaux lourds avec des ligands **1** et **11** dans l'acétonitrile.

## 2.5. Etude par microcalorimétrie

La complexation d'un représentant de chacune des séries de cations étudiées ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ ) par les ligands **1** et **11** a été suivie par microcalorimétrie dans l'acétonitrile. Cette

technique permet de déterminer l'enthalpie de complexation  $\Delta H$  et dans certaines conditions l'enthalpie libre de complexation  $\Delta G$  et de calculer l'entropie de complexation correspondante  $\Delta S$ . Ces données thermodynamiques peuvent être exploitées afin d'expliquer l'origine de la stabilisation des complexes. Selon Lehn et coll.<sup>23</sup> l'enthalpie de complexation constitue une mesure de « l'énergie d'interaction entre le cation et le ligand ou le solvant, des variations entre les répulsions des sites liants, de la solvation du ligand et de la déformation stérique due au cation ». L'entropie de complexation est principalement reliée à des « modifications conformationnelles et à la solvation relative du cation, du ligand et/ou du complexe ».

Les thermogrammes obtenus expriment la variation de la quantité de chaleur  $Q$  en fonction du temps, du volume ou du nombre de moles du cation ajouté. Lors de la complexation, la quantité de chaleur totale  $Q_{\text{tot}}$  échangée correspond à la somme de la quantité de chaleur due à la complexation, directement reliée à l'enthalpie, et de la quantité de chaleur  $Q_{\text{dil}}$  due à la dilution du cation métallique dans le solvant. Pour chaque expérience, cette chaleur de dilution a été déterminée, puis soustraite de la chaleur totale. La chaleur de dilution du ligand reste négligeable compte tenu des très faibles écarts de concentration de ligand après chaque ajout métallique. La figure 80 présente, à titre d'exemple, des thermogrammes correspondant à la complexation de  $\text{Ba}^{2+}$  par les deux ligands **1** et **11**. Chaque pic observé correspond à des injections de 10  $\mu\text{l}$  de la solution métallique. Sur cette figure est également représenté le thermogramme de la dilution de ce cation. L'effet exothermique dû à la complexation est très important par rapport à celui de la dilution.

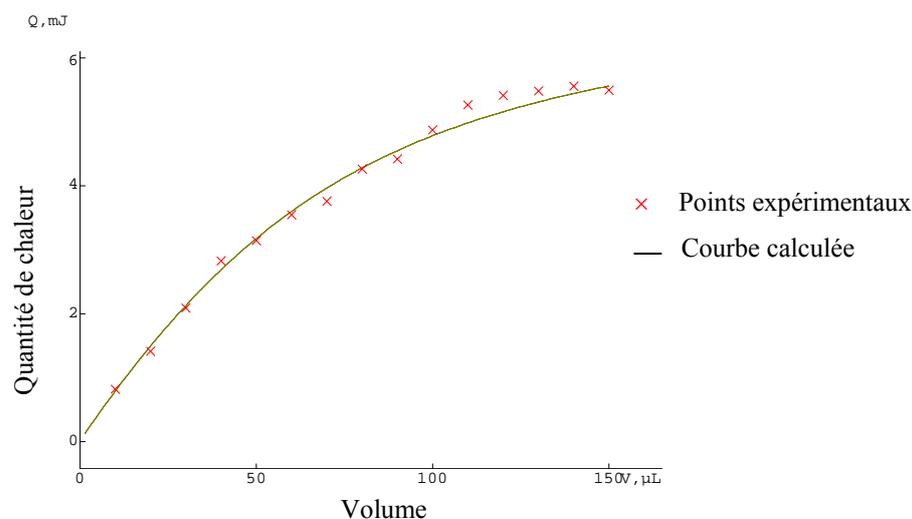


**Figure 80** : Thermogrammes correspondant à la chaleur totale (rouge) dégagée par le titrage du ligand **1** (a) et **11** (b) par  $\text{Ba}^{2+}$  et la chaleur de dilution associée (bleu).

Afin d'extraire, à partir de ces titrages, les valeurs des enthalpies de complexation et des constantes de stabilité, nous avons traité ces thermogrammes à l'aide du programme DIGITAM version 4.1<sup>24</sup> dans le cas de  $K^+$  avec les deux ligands, de  $Ba^{2+}$  avec le ligand **11** et de  $Cu^{2+}$  avec le ligand **1**. Dans les autres cas où les constantes de stabilité sont suffisamment élevées pour considérer la formation totale du complexe, les valeurs des enthalpies de complexation ont été obtenues à partir des pentes des droites donnant la quantité de chaleur cumulée corrigée de la dilution, en fonction du nombre de moles du cation métallique ajouté jusqu'à la stœchiométrie 1:1. Les valeurs des entropies de complexation sont calculées à partir de la relation  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , connaissant  $\Delta G = -RT \ln\beta$ .

La figure 81 représente les variations expérimentales et calculées de la chaleur de complexation de  $K^+$  par le ligand **1** en fonction du volume de la solution titrante.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le tableau 17. Les résultats sont en accord avec les stœchiométries et les constantes de stabilité déterminées par spectrophotométrie.



**Figure 81** : Variations expérimentales et calculées de la chaleur de complexation de  $K^+$  par le ligand **1** en fonction du volume de la solution titrante.

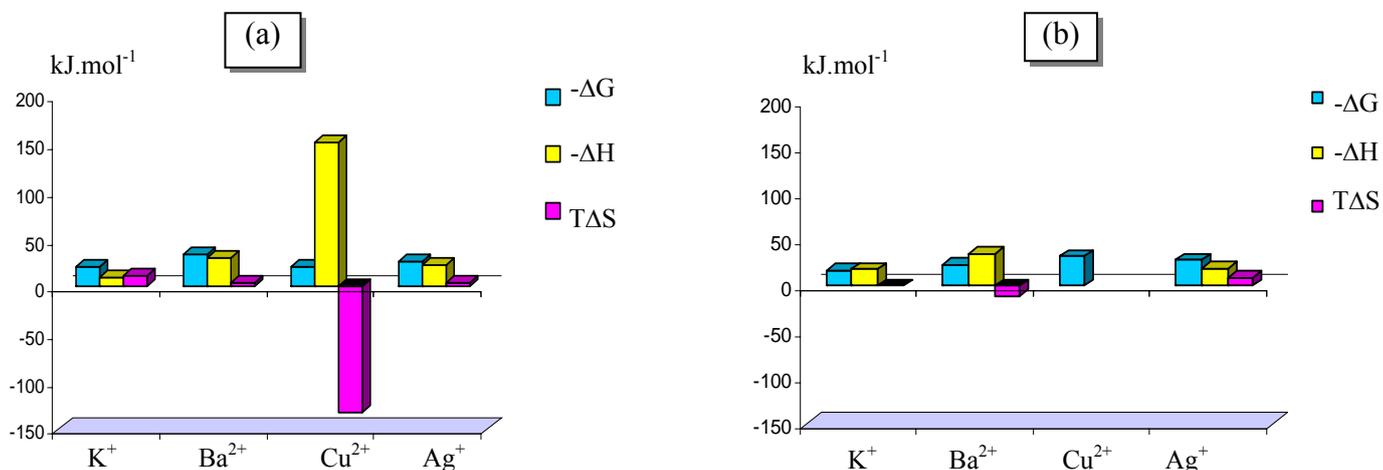
**Tableau 17:** Paramètres thermodynamiques de complexation des cations métalliques par les dérivés pyridines **1** et **11** dans l'acétonitrile à 25°C.

Ligands	Paramètres	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
<b>1</b>	log $\beta$	3,85 ± 0,02 (3,87) <sup>a</sup>	(5,9 ± 0,3) <sup>a</sup>	3,69 ± 0,02 (3,53) <sup>a</sup>	(4,79 ± 0,05) <sup>a</sup>
	- $\Delta G$ / kJ mol <sup>-1</sup>	21,9 ± 0,1	34 ± 2	21,04 ± 0,06	27,3 ± 0,3
	- $\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup>	10,1 ± 0,3	30 ± 1	152,9 ± 0,6	23 ± 1
	T $\Delta S$ / kJ mol <sup>-1</sup>	11,8 ± 0,4	4 ± 3	-131,9 ± 0,7	4 ± 1
	$\Delta S$ / J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	40 ± 1	12 ± 10	-443 ± 2	14 ± 4
<b>11</b>	log $\beta$	3,01 <sup>d</sup> (3,22) <sup>a</sup>	4,1 ± 0,1 (4,40) <sup>a</sup>	(5,6 ± 0,1) <sup>a</sup>	(4,91 ± 0,03) <sup>a</sup>
	- $\Delta G$ / kJ mol <sup>-1</sup>	17,16 <sup>d</sup> (17,90) <sup>b</sup>	23,4 ± 0,6	31,92 ± 0,02	28,0 ± 0,2 (29,06) <sup>c</sup>
	- $\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup>	18,11 <sup>d</sup> (18,47) <sup>b</sup>	34,5 ± 0,1	<sup>e</sup>	19,2 ± 0,8 (19,04) <sup>c</sup>
	T $\Delta S$ / kJ mol <sup>-1</sup>	-0,38	-11,1 ± 0,7	-	8,8 ± 1,0
	$\Delta S$ / J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	-1,3 (-1,9) <sup>b</sup>	-37 ± 2	-	29 ± 4 (33,6) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> résultats spectrophotométriques<sup>b</sup> réf. 19<sup>c</sup> réf. 22<sup>d</sup> valeur d'une seule expérience<sup>e</sup> thermogrammes non interprétables

Les résultats trouvés dans le cas des cations  $K^+$  et  $Ag^+$  avec le ligand **11** sont en parfait accord avec ceux déterminés auparavant par Danil de Namor et al.<sup>19, 22</sup>

La figure 82 donne les diagrammes d'énergie de la complexation des cations métalliques étudiés par les ligands **1** (a) et **11**(b).



**Figure 82:** Diagrammes d'énergie de la complexation des cations métalliques étudiés par les ligands **1** (a) et **11**(b).

Dans le cas du cation  $K^+$ , on constate un accord excellent entre les valeurs calorimétriques et spectrophotométriques de la constante de stabilité du complexe  $[K.1]^+$ . Les grandeurs thermodynamiques montrent que la stabilité de ce complexe est à la fois d'origine enthalpique et entropique, ces deux termes étant favorables et du même ordre de grandeur. La comparaison avec le dérivé calix[4]arène **11** montre que le terme enthalpique du complexe  $[K.1]^+$  est moins favorable ( $-\Delta H = 10,1$  au lieu de  $18,11$  kJ mol<sup>-1</sup> avec le ligand **11**). Par contre, le terme entropique, plus favorable ( $T\Delta S = 11,8$  kJ mol<sup>-1</sup> au lieu d'une valeur proche de 0 pour le ligand **11**), suggère que le ligand **1** garde une part de liberté même lorsqu'il est complexé contrairement au ligand **11**.

En ce qui concerne  $Ba^{2+}$ , la stabilité du complexe avec le ligand **1** est d'origine enthalpique et entropique. Le terme enthalpique est nettement prédominant et plus élevé que dans le cas de  $K^+$  ou même de  $Ag^+$ . Il est toutefois plus faible que pour le complexe de  $Ba^{2+}$  avec le ligand **11**. La contribution entropique est faiblement positive avec **1** alors qu'elle est franchement négative pour le complexe du ligand **11**. Comme dans le cas du cation  $K^+$ , ces paramètres indiquent la flexibilité plus élevée du dihomoxa **1** par rapport à son homologue calixarénique **11**.

Le processus de complexation du cation  $\text{Ag}^+$  par le ligand **1** est également d'origine enthalpique. Le terme entropique est encore favorable mais très faible. Le terme enthalpique est deux fois plus important que pour le complexe de  $\text{K}^+$ . Il est bien connu que le cation  $\text{Ag}^+$  interagit avec les molécules d'acétonitrile et que l'énergie correspondante doit être dépensée avant la complexation, entraînant ainsi un abaissement du terme enthalpique. Cependant, la situation inverse est observée et peut être interprétée par la force de l'interaction entre le cation  $\text{Ag}^+$  « mou » et les sites azotés « mous » du ligand. La faible contribution entropique par rapport au complexe de  $\text{K}^+$  peut être interprétée par le fait que l'ion  $\text{Ag}^+$  pourrait garder une partie de sa couche de solvation dans le complexe. Ceci ne serait pas possible dans le cas du complexe avec le ligand **11** en raison de sa plus petite taille et expliquerait le terme entropique plus favorable et le terme enthalpique moins favorable comme une conséquence de la désolvatation du cation avant de pénétrer dans la cavité hydrophile du ligand.

La complexation de  $\text{Cu}^{2+}$  est différente de celle des cations précédents. En effet, la formation de son complexe avec le ligand **1** se caractérise par une contribution enthalpique très élevée et favorable, surmontant une contribution entropique fortement négative et défavorable. Des valeurs aussi élevées des enthalpies ont été trouvées avec des dérivés apparentés et des cations de métaux de transition.<sup>25</sup> Ceci montre que la forte interaction entre  $\text{Cu}^{2+}$  et les sites accepteurs du ligand est compensée par une perte importante des degrés de liberté du ligand, qui doit répondre aux exigences de coordination de ce cation. Aucune comparaison ne peut être faite avec le dérivé calix[4]arène **11** vu les difficultés rencontrées pendant l'interprétation des thermogrammes correspondants.

## 2.6. Conclusion

L'oxacalix[4]arène pyridine **1** et son homologue **11** forment des complexes 1:1 dans le méthanol et l'acétonitrile. Cette stœchiométrie a été vérifiée par spectrométrie de masse dans le cas des systèmes  $\text{Na}^+/\mathbf{1}$  et  $\text{Rb}^+/\mathbf{1}$ . Les complexes sont généralement plus stables dans l'acétonitrile que dans le méthanol, en accord avec les propriétés solvatantes des solvants. Les deux dérivés se comportent de la même façon, le ligand **1** étant toutefois un meilleur complexant.

Dans le cas des cations « durs » (alcalins et alcalino-terreux), les deux ligands présentent de faibles affinités dans le méthanol. Cependant, dans l'acétonitrile, la stabilité des complexes est beaucoup plus élevée et quelques sélectivités intéressantes ont été relevées telles que la

sélectivité du ligand **11** vis-à-vis de  $\text{Na}^+$  dans la série des cations alcalins et des ligands **1** et **11** vis-à-vis de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la série des cations alcalino-terreux.

En ce qui concerne les cations des métaux de transition et des métaux lourds, les ligands **1** et **11** s'avèrent de forts complexants en particulier pour les cations « mous »  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , et pour les cations de caractère « intermédiaire » tels que  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Le caractère « mou » de l'atome d'azote pourrait expliquer ce comportement. La sélectivité  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  du ligand **1** dans le méthanol pourrait être due, en partie, à sa plus grande cavité. Avec les métaux lourds, les ligands **1** et **11** présentent respectivement des sélectivités pour  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans l'acétonitrile, et pour  $\text{Ag}^+$  dans le méthanol.

L'étude microcalorimétrique montre l'origine enthalpique de la complexation de  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  par le ligand **1**. Les termes enthalpique et entropique sont responsables à part égale de la stabilisation du complexe de  $\text{K}^+$ . Par contre, la stabilisation du complexe  $[\text{Cu}.\mathbf{1}]^{2+}$  résulte d'une contribution enthalpique très élevée et très favorable surmontant une contribution entropique très négative et défavorable.

## B) DIOXACALIX[4]ARENES

Nous étudions dans cette partie les propriétés extractantes et complexantes des ligands tétrahomodioxacalix[4]arènes : **5** comportant des fonctions esters, **6**, **7** et **9** des fonctions amides secondaires et **8** des fonctions amides tertiaires. Les ligands **5**, **6**, **7** et **8** présentent une conformation 1,2-alternée; le composé **9** est fixé dans la conformation 1,3-alternée. La figure 83 présente la structure de ces ligands et de leurs homologues **55a**, **55b**, **88** et **99**.

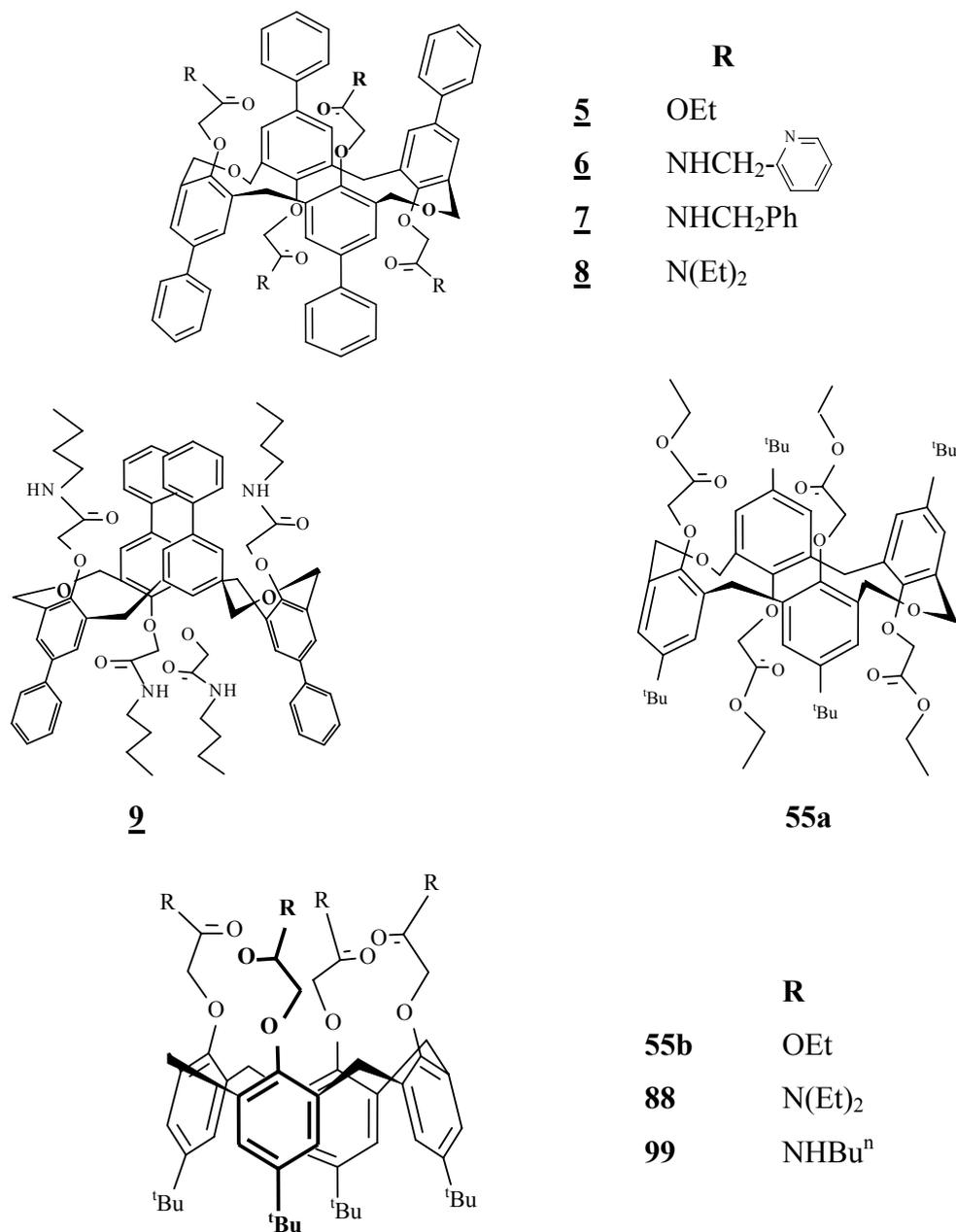


Figure 83 : Structures des dioxacalix[4]arènes étudiés et des calix[4]arènes apparentés.

Du fait de l'insolubilité dans le méthanol des dérivés dioxacalixarènes **5-9**, leurs propriétés complexantes ont été étudiées dans l'acétonitrile, solvant dans lequel ils sont solubles à de très faibles concentrations ( $C_L \approx 10^{-5} M$ ).

## 1. DERIVE ESTER (**5**)

### 1.1. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINS

Les pourcentages d'extraction %E, des picrates des cations alcalins, de l'eau vers le dichlorométhane, sont regroupés dans le tableau 18.

**Tableau 18** : Pourcentages d'extraction des picrates des cations alcalins, de l'eau vers le dichlorométhane, par le ligand **5** à 20°C.

Ligands	%E <sup>a</sup>				
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
<b>5</b>	≤ 1	1,2	5,5	2,5	3,1
<b>55a</b> *	2,1	3,0	16,2	16,8	12,6
<b>55b</b> **	7,2	29,0	4,7	3,6	5,6

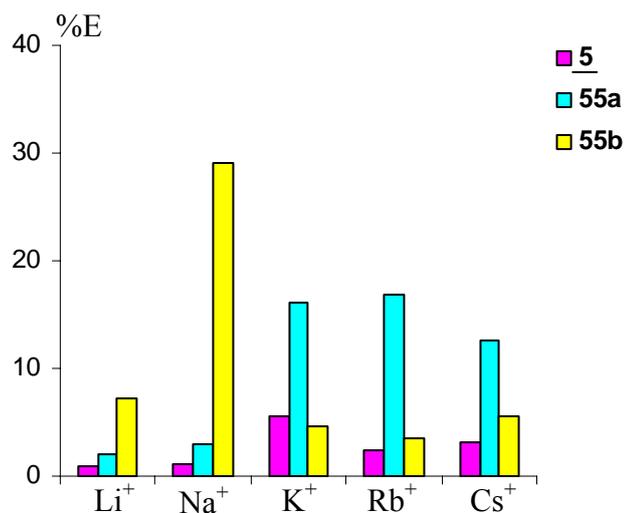
<sup>a</sup> erreur sur les pourcentages:  $\pm \sigma_{n-1} = 1$ .

\* : réf. 14

\*\* : réf. 26

Le ligand **5** présente généralement de faibles taux d'extraction des picrates des cations alcalins,  $1 \leq \%E \leq 5,5$ . Bien que faible, une légère affinité est observée vis-à-vis de K<sup>+</sup>. Le profil général de l'extraction du ligand **5** s'apparente à celui du *p-tert*-butyltétrahomodioxacalix[4]arène tétraéthylester **55a**, également en conformation 1,2-alternée, avec une préférence pour les cations de grande taille.<sup>14</sup> Par ailleurs, la substitution des groupements *tert*-butyles en *para* par des groupements phényles abaisse les taux d'extraction et plus particulièrement ceux des cations de grande taille.

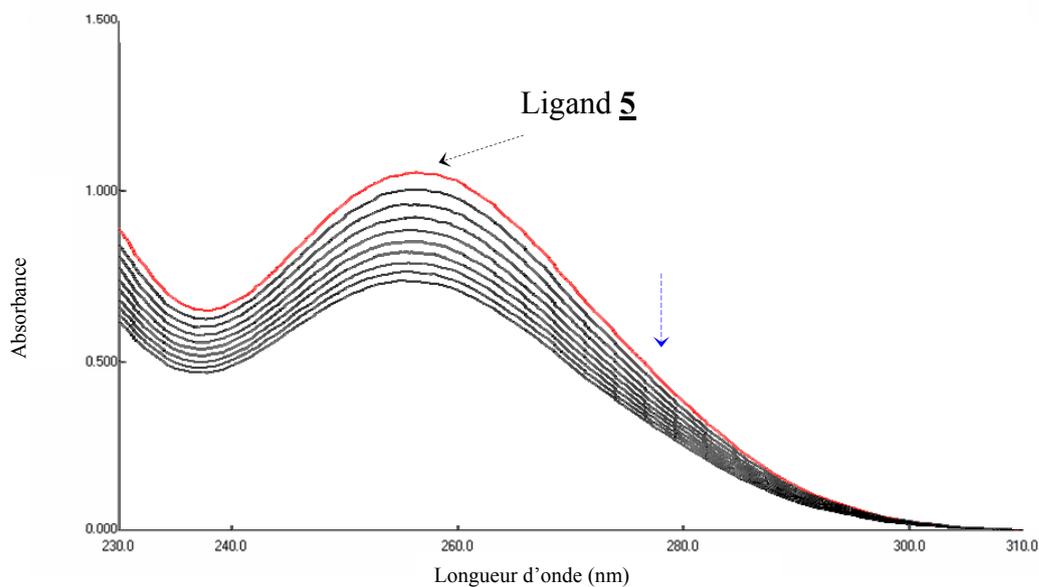
La comparaison des propriétés extractantes du ligand **5** à celles du dérivé *p-tert*-butylcalix[4]arène tétraéthylester **55b**, en cône et sélectif vis-à-vis de Na<sup>+</sup>, montre l'influence de la présence des ponts dioxa et de la conformation sur le profil d'extraction et sur la sélectivité (figure 84).



**Figure 84:** Profil d'extraction (%E) des cations alcalins par les ligands **5**, **55a** et **55b**.

Les spectres UV du ligand **5** et de ses complexes ont été enregistrés entre 230 et 310 nm. Le dérivé ester **5** présente un maximum d'absorbance à 257 nm.

La complexation des cations alcalins se manifeste généralement par un abaissement des absorbances, les spectres des complexes formés ayant la même allure que celui du ligand. L'exemple de la complexation de Rb<sup>+</sup> par le ligand **5** est présenté sur la figure 85.



**Figure 85 :** Spectres UV relatifs à la complexation de Rb<sup>+</sup> par **5** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,46 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 39$ ).

Les résultats de l'étude de la complexation dans l'acétonitrile sont regroupés dans le tableau 19.

**Tableau 19** : Stabilité des complexes 2:1 ( $\log \beta_{21}$ ) des cations alcalins avec le ligand **5** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NClO_4$ ) à 25°C.

Ligand	$\log \beta_{21}$				
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
<b>5</b>	6,61 ± 0,02	6,40 ± 0,09	7,10 ± 0,03	7,5 ± 0,1	7,10 ± 0,02

Le dérivé éthylester **5** forme des complexes binucléaires  $M_2L$  avec les cations alcalins. Leurs constantes de stabilité varient entre 6,4 et 7,5 unités logarithmiques. Elles sont légèrement plus importantes pour les cations de grande taille ( $K^+$ ,  $Rb^+$  et  $Cs^+$ ). Ce profil de stabilité est en accord avec celui de l'extraction.

La formation de l'espèce binucléaire est cohérente avec la présence de deux sites de coordination identiques de part et d'autre de l'anneau calixarénique. De telles espèces n'ont pas été trouvées avec le ligand **55a** ne possédant pas les fonctions phényles et ne formant que des espèces  $ML$ .<sup>14</sup>

## 1.2. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINO-TERREUX

### 1.2.1. Extraction biphasique

Le ligand **5** ne présente aucun pouvoir extractant vis-à-vis des cations alcalino-terreux, les pourcentages d'extraction ne dépassant pas 1,3 % (tableau 20). Ce résultat est en parfait accord avec la littérature qui rapporte le faible pouvoir extractant des dérivés esters vis-à-vis des cations alcalino-terreux.<sup>26</sup>

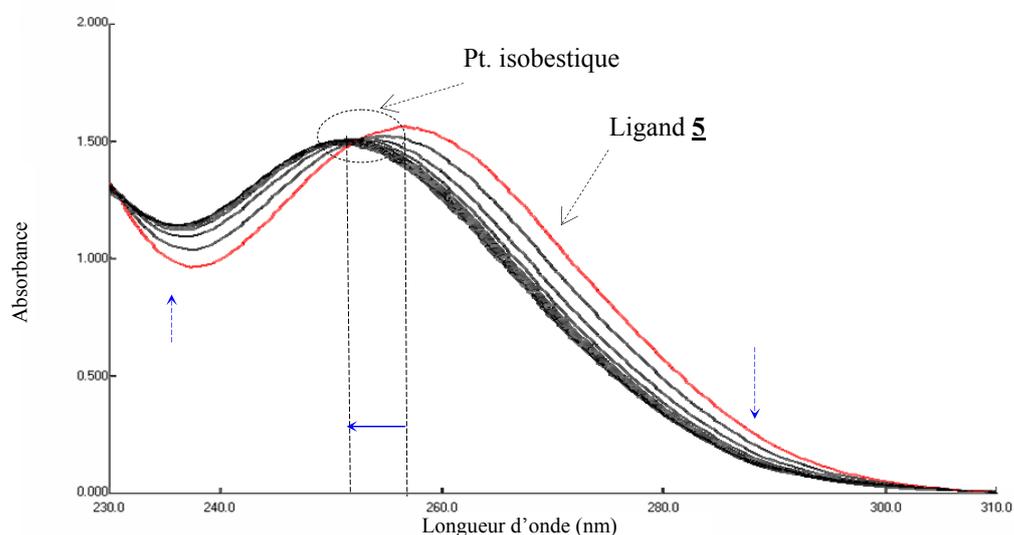
**Tableau 20** : Pourcentages d'extraction des picrates des cations alcalino-terreux, de l'eau vers le dichlorométhane, par les ligands **5**, **55a** et **55b** à 20°C.

Ligand	%E <sup>a</sup>			
	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
<b>5</b>	≤ 1	1,3	≤ 1	≤ 1
<b>55a</b>	1,5	1,0	-	1,2
<b>55b</b>	-	4,3	-	5,1

<sup>a</sup> erreur sur les pourcentages:  $\pm \sigma_{n-1} = 1$ .

### 1.2.2. Etude spectrophotométrique

Les spectres UV relatifs à la complexation des cations alcalino-terreux par le ligand **5** se caractérisent par une diminution des absorbances. Un déplacement hypsochrome de  $\Delta\lambda = 7\text{nm}$  et un point isobestique à 255 nm sont observés dans le cas du ligand **5** avec Ca<sup>2+</sup> (figure 86), Sr<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup>. Ce déplacement se poursuit jusqu'à R voisin de 1.



**Figure 86**: Spectres UV relatifs à la complexation de Ca<sup>2+</sup> par **5** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2}\text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,12 \times 10^{-5}\text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 82$ ).

L'interprétation des spectres UV a permis de déterminer la stœchiométrie des espèces formées et de calculer leurs constantes de stabilité. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 21.

**Tableau 21:** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalino-terreux avec le ligand **5** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NClO_4$ ), à 25°C.

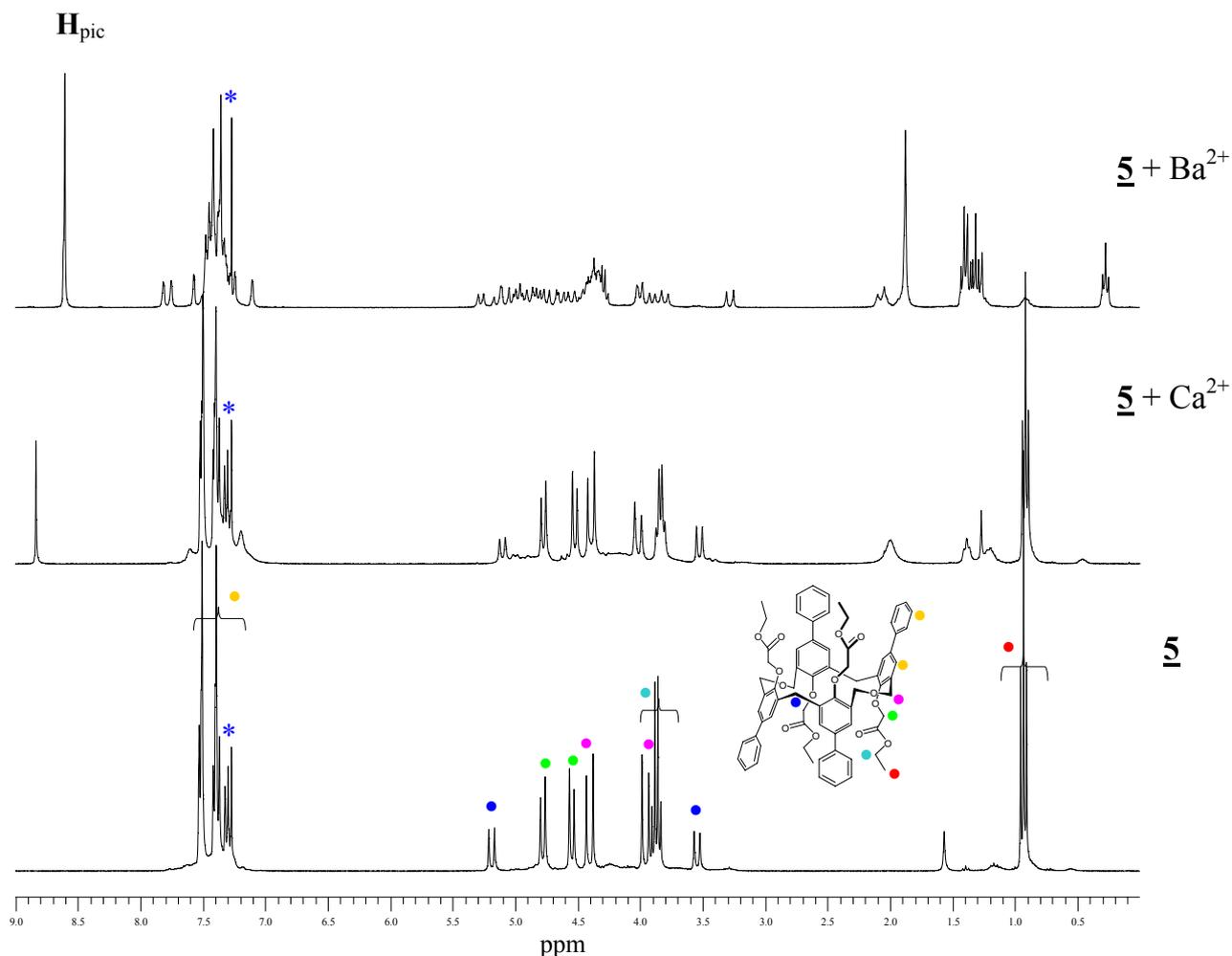
Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
<b>5</b>	$2,24 \pm 0,01$	$5,30 \pm 0,02$	$3,39 \pm 0,06$	$5,93 \pm 0,06$
<b>55a</b>	2,2	>6	-	>6

Les espèces formées lors de la complexation des cations alcalino-terreux par le dérivé ester **5** sont de stœchiométrie 1:1. Des affinités significatives apparaissent pour  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$  avec des sélectivités  $S_{Ca^{2+}/Mg^{2+}}$  et  $S_{Ba^{2+}/Mg^{2+}}$  de l'ordre de  $3,9 \times 10^3$  et de  $4,9 \times 10^3$ , respectivement.

Il est difficile de comparer les profils de stabilité des complexes des deux dérivés ester **5** et **55a**. Cependant, ces deux ligands forment des complexes stables avec les cations  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$ , rappelant le comportement du dérivé *p-tert*-butylcalix[6]arène hexaester qui présente une meilleure affinité pour les cations les plus volumineux.<sup>26</sup> La présence des groupements  $CH_2OCH_2$  au niveau des ponts méthyléniques, élargissant la taille de la cavité du ligand **5**, permet d'obtenir des propriétés complexantes comparables à celles des calixarènes de taille plus grande.<sup>14</sup>

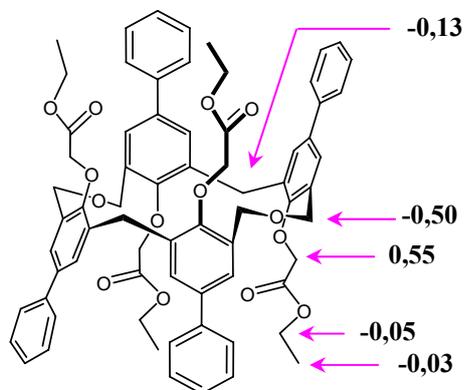
### 1.2.3. Etude par RMN du proton

Les spectres  $^1H$ -RMN du ligand **5** et de ses complexes de  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$  ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré à 300 MHz (figure 87).



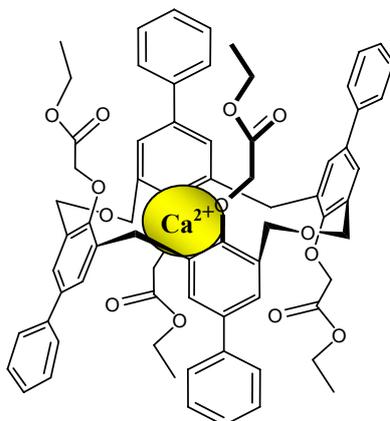
**Figure 87:** Spectres RMN du proton du ligand  $\underline{5}$  et de ses complexes  $[\text{Ca} \cdot \underline{5}]^{2+}$  et  $[\text{Ba} \cdot \underline{5}]^{2+}$ , dans  $\text{CDCl}_3$ .

Les déplacements chimiques (en ppm) relatifs aux protons du ligand  $\underline{5}$  et de son complexe de  $\text{Ca}^{2+}$  sont regroupés dans le tableau 7 de l'annexe II et les principales variations correspondantes sont représentées sur la figure 88.



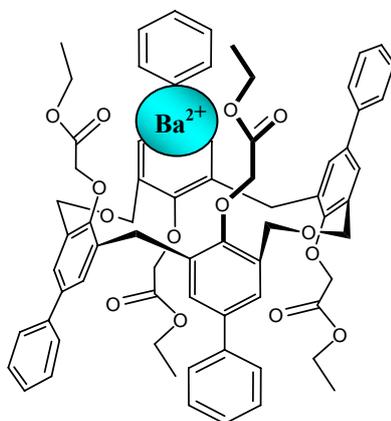
**Figure 88:** Principales variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la complexation de  $\text{Ca}^{2+}$ .

La stœchiométrie 1:1 du complexe de  $\text{Ca}^{2+}$  déterminée à partir de l'intégration du signal relatif aux protons du picrate est en accord avec celle trouvée en spectrophotométrie UV dans l'acétonitrile. Les variations relatives aux protons des fonctions éthylesters  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  sont faibles ( $\Delta\delta = -0,05$  et  $-0,03$ ). Par contre les protons des groupements  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CO}$  et  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$  semblent être plus affectés par la complexation du cation ( $\Delta\delta = -0,5$  ;  $0,55$  et  $-0,13$ , respectivement). Ces variations ainsi que la conservation de la symétrie du ligand dans son complexe, suggèrent l'emplacement du cation dans la cavité centrale du macrocycle (figure 89), en interaction avec les atomes d'oxygène phénoliques, des groupements carbonyles et/ou des ponts oxa.



*Figure 89: Position du cation  $\text{Ca}^{2+}$  dans la cavité du ligand 5.*

Contrairement au cation  $\text{Ca}^{2+}$ , la complexation de  $\text{Ba}^{2+}$  induit des modifications du spectre du ligand plus complexes, telles que la multiplicité des signaux indiquant une perte de symétrie du ligand dans son complexe. Néanmoins, le rapport de l'intégration du pic des protons du picrate par rapport à ceux du ligand a permis de déterminer la stœchiométrie 1:1 du complexe formé. En conclusion, nous pouvons suggérer une localisation non symétrique du cation dans le ligand (figure 90).

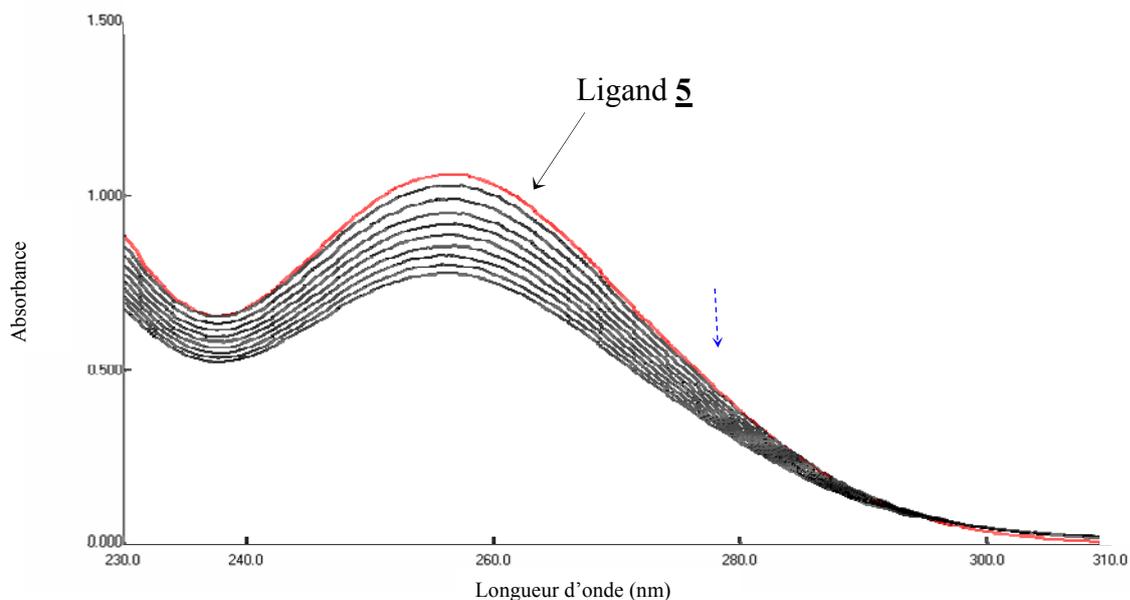


*Figure 90: Position du cation  $\text{Ba}^{2+}$  dans la cavité du ligand 5.*

### 1.3. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS DES METAUX DE TRANSITION

Aucune extraction des cations des métaux de transition n'a été détectée (%E ≤ 1).

Le suivi de la complexation de ces cations par spectrophotométrie UV se manifeste généralement par un abaissement des intensités comme le montre la figure 91 dans le cas de  $\text{Co}^{2+}$ .



**Figure 91:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Co}^{2+}$  par 5 dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,46 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 70$ ).

L'interprétation des données spectrophotométriques montre la formation de complexes ML, dont les logarithmes des constantes de stabilité sont donnés dans tableau 22.

**Tableau 22 :** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations des métaux de transition avec le ligand 5 dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NNO}_3$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

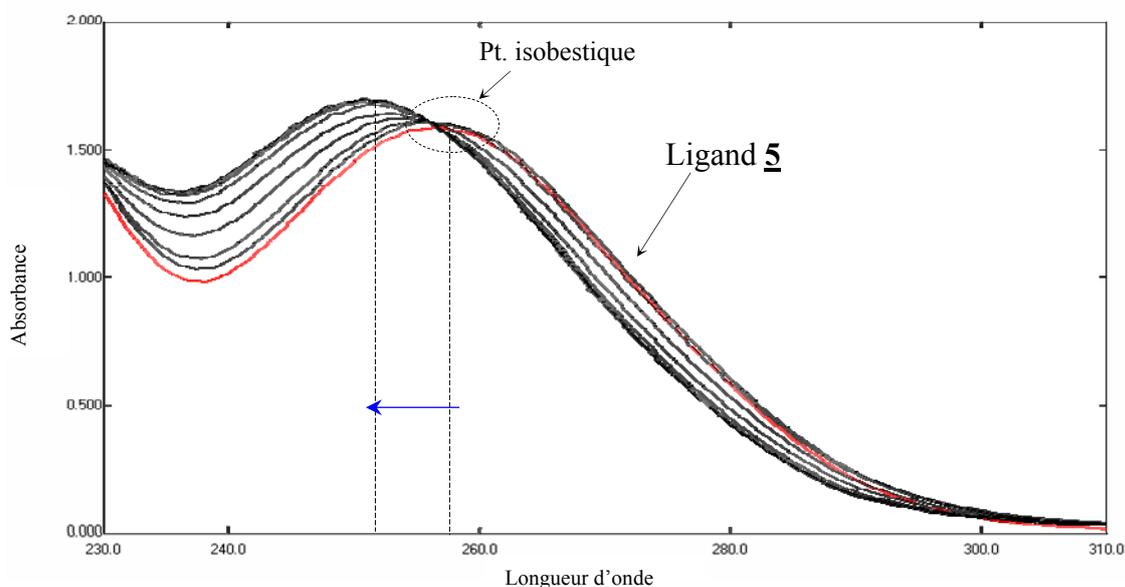
Ligand	$\log \beta_{11}$				
	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
<u>5</u>	$4,99 \pm 0,01$	$4,3 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$3,90 \pm 0,08$	$3,00 \pm 0,02$

L'affinité du ligand **5** décroît de  $Mn^{2+}$  à  $Ni^{2+}$ , puis croît pour  $Cu^{2+}$  et décroît de nouveau pour  $Zn^{2+}$ . Cette séquence révèle une sélectivité  $S_{Mn^{2+}/Zn^{2+}}$  voisine de 100. Malgré l'absence de pouvoir extractant, le ligand **5** montre un pouvoir complexant significatif vis-à-vis des cations de métaux de transition et particulièrement vis-à-vis de  $Mn^{2+}$ .

#### 1.4. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS DES METAUX LOURDS

Le ligand **5** présente un faible pouvoir extractant vis-à-vis des cations des métaux lourds ( $\%E \leq 1$ ).

Les spectres UV relatifs à la complexation des cations des métaux lourds se caractérisent par un abaissement des intensités et un déplacement hypsochrome  $\Delta\lambda$  d'environ 4 nm. Ce déplacement est observé jusqu'au rapport R proche de 1 et s'accompagne dans le cas de  $Pb^{2+}$  de la formation d'un point isobestique à 257 nm comme le montre la figure 92.



**Figure 92:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $Pb^{2+}$  par **5** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^{\circ}C$ ,  $I = 10^{-2} M (Et_4NClO_4)$ ,  $(C_L = 1,46 \times 10^{-5} M, 0 \leq R \leq 11,6)$ .

Le traitement des variations spectrales avec ces cations montre que le dérivé ester **5** forme des espèces ML dont les constantes de stabilité sont réunies dans le tableau 23.

**Tableau 23** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations des métaux lourds avec le ligand **5** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NClO_4$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à 25°C.

Ligand	$\log \beta_{11}$			
	$Cd^{2+}$	$Hg^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Ag^+$
<b>5</b>	$4,0 \pm 0,1$	$3,10 \pm 0,01$	$5,0 \pm 0,1$	$5,44 \pm 0,08$

Les constantes de stabilité varient de 3,1 à 5,44 unités logarithmiques et sont du même ordre de grandeur que celles des complexes des métaux de transition. On note une affinité pour  $Ag^+$ , le complexe  $[Ag.5]^+$  étant respectivement 28 et 219 fois plus stable que ceux de  $Cd^{2+}$  et  $Hg^{2+}$ .

### 1.5. CONCLUSION

L'étude spectrophotométrique du dérivé éthylester **5**, dans l'acétonitrile, montre la formation d'espèces  $M_2L$  avec les cations alcalins et  $ML$  avec tous les autres cations étudiés. Bien que le pouvoir extractant de ce ligand soit faible ( $\%E \leq 5,5$ ), son pouvoir complexant est élevé avec quelques sélectivités pour les cations alcalins de grande taille, pour  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  et  $Ag^+$ . Par ailleurs, les profils de stabilité des complexes des cations alcalins et alcalino-terreux avec le ligand **5** suivent ceux des complexes avec **55a**. La présence des groupements  $CH_2OCH_2$  au niveau des ponts méthyléniques augmente la taille de la cavité de ce ligand dont les propriétés se rapprochent de celles des calixarènes de grande taille.

L'étude de la complexation de  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$  par le ligand **5** suivie par RMN du proton dans le chloroforme montre la formation des complexes de stœchiométrie 1:1, en accord avec les résultats spectrophotométriques dans l'acétonitrile. Les variations des déplacements chimiques suggèrent l'inclusion du cation  $Ca^{2+}$  dans la cavité centrale du macrocycle qui conserve sa symétrie. Le cation  $Ba^{2+}$  par contre serait localisé d'une façon non symétrique.

## 2. DERIVES AMIDES (6-9)

### 2.1. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINS

#### 2.1.1. Extraction biphasique

Les pourcentages d'extraction, de l'eau vers le dichlorométhane, des picrates des cations alcalins par les dérivés amides sont regroupés dans le tableau 24 et illustrés à la figure 93.

**Tableau 24** : Pourcentages d'extraction des picrates des cations alcalins, de l'eau vers le dichlorométhane, par les ligands 6-9 à 20°C.

Ligands	%E <sup>a</sup>				
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
<u>6</u>	2,9	≤ 1	3,0	1,1	3,3
<u>7</u>	1,1	1,2	3,3	3,5	1,1
<u>8</u>	37,6	37,2	40,0	15,0	7,9
<u>9</u>	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	3,4

<sup>a</sup> erreur sur les pourcentages:  $\pm \sigma_{n-1} = 1$ .

Les ligands 6, 7 et 9, présentent généralement de faibles pourcentages d'extraction ( $1 \leq \%E \leq 3,5$ ). Le dérivé 9 possède un pouvoir extractant comparable à celui de son homologue le *p-tert*-butylcalix[4]arène tétra-*n*-butylamide **99** en conformation cône ( $0 \leq \%E(\mathbf{99}) \leq 5,2$ ). Tous ces ligands comportent des fonctions amides secondaires dont le faible pouvoir extractant a déjà été observé par ailleurs.<sup>27-29</sup>

Le ligand 8 porteur de fonctions amides tertiaires est un bon extractant de ces cations, notamment de Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>. Son pouvoir extractant plus faible que celui de son homologue calixarénique **88** en conformation cône ( $12 \leq \%E(\mathbf{88}) \leq 95,5$ ), peut être expliqué par l'existence des deux ponts CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> et par sa conformation 1,2 alternée.

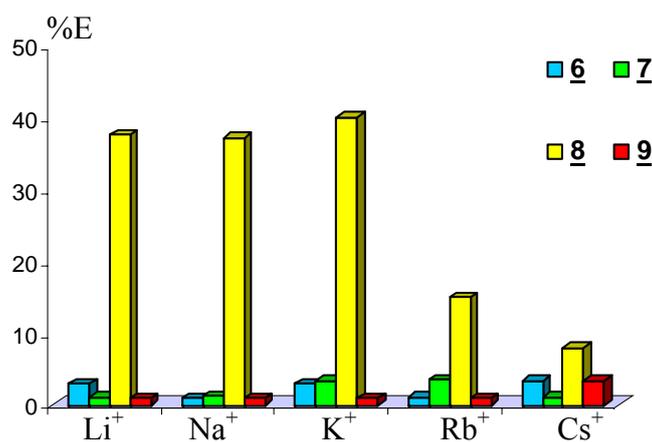


Figure 93: Profil d'extraction (%E) dans la série des cations alcalins par les ligands 6-9.

### 2.1.2. Etude spectrophotométrique

Les spectres des ligands 6-9 et de leurs complexes ont été enregistrés entre 230 et 310 nm.

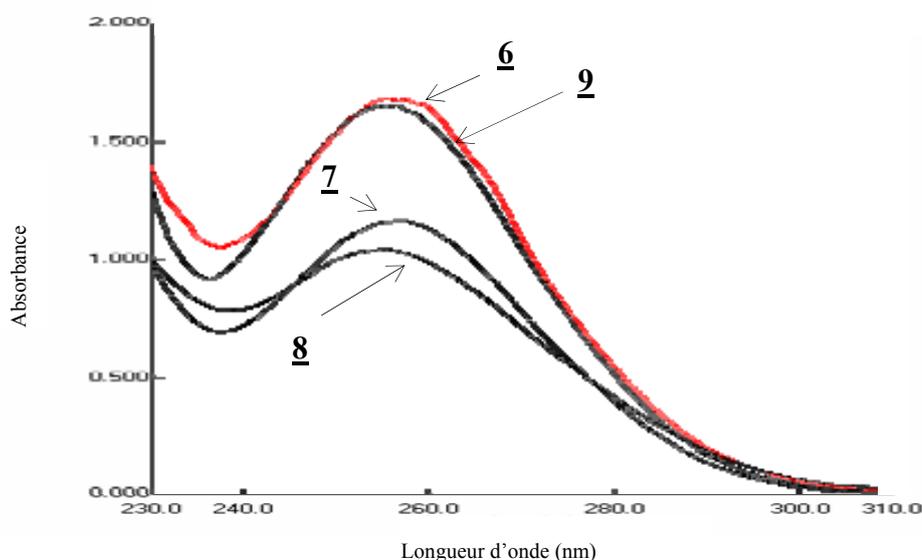
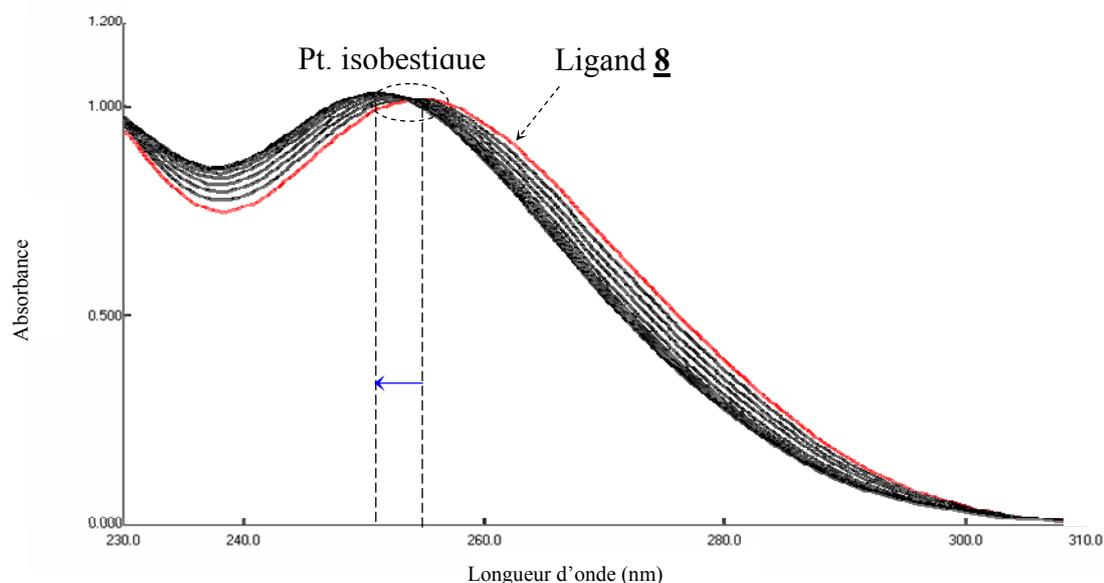


Figure 94: Spectres UV des ligands 6-9 dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ).

Les ligands 6-9 présentent des spectres d'absorption dans l'UV similaires, caractérisés par un maximum d'absorbance vers 255 nm (figure 94).

La complexation des cations alcalins par ces ligands se manifeste généralement par un abaissement des absorbances. Dans le cas du ligand 8, les variations spectrales sont accompagnées d'un déplacement hypsochrome de  $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$  jusqu'à R voisin de 1, avec formation d'un point isobestique à 255 nm dans le cas des cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Rb}^+$  (figure 95).



**Figure 95:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $Rb^+$  par **8** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ C$ ,  $I = 10^{-2} M$  ( $Et_4NClO_4$ ), ( $C_L = 1,51 \times 10^{-5} M$ ,  $0 \leq R \leq 2$ ).

Les résultats de l'interprétation des mesures spectrophotométriques sont regroupés dans le tableau 25.

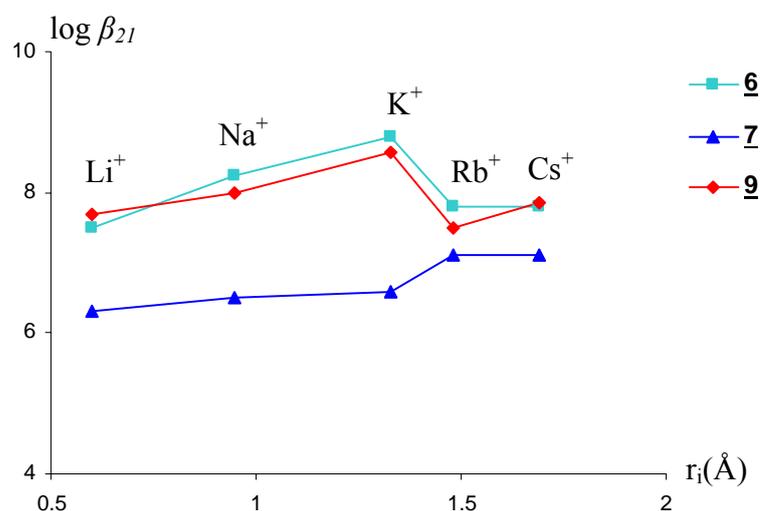
**Tableau 25:** Stabilité des complexes ( $\log \beta_{xy}$ ) des cations alcalins avec les ligands **6-9** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2} M$  ( $Et_4NClO_4$ ), à  $25^\circ C$ .

Ligands	M : L	$\log \beta_{xy}$				
		$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
<b>6</b>	<b>2:1</b>	$7,5 \pm 0,2$	$8,23 \pm 0,01$	$8,79 \pm 0,08$	$7,8 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,2$
<b>7</b>	<b>2:1</b>	$6,31 \pm 0,08$	$6,5 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,2$
<b>8</b>	<b>1:1</b>	$6,75 \pm 0,09$	$6,24 \pm 0,02$	$6,35 \pm 0,08$	$5,79 \pm 0,01$	$4,9 \pm 0,1$
<b>9</b>	<b>2:1</b>	$7,7 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,2$	$8,56 \pm 0,02$	$7,5 \pm 0,2$	$7,86 \pm 0,05$

Les espèces formées sont de stœchiométrie  $M_2L$  avec les dérivés amides secondaires **6**, **7** et **9** et  $ML$  avec le dérivé amide tertiaire **8**.

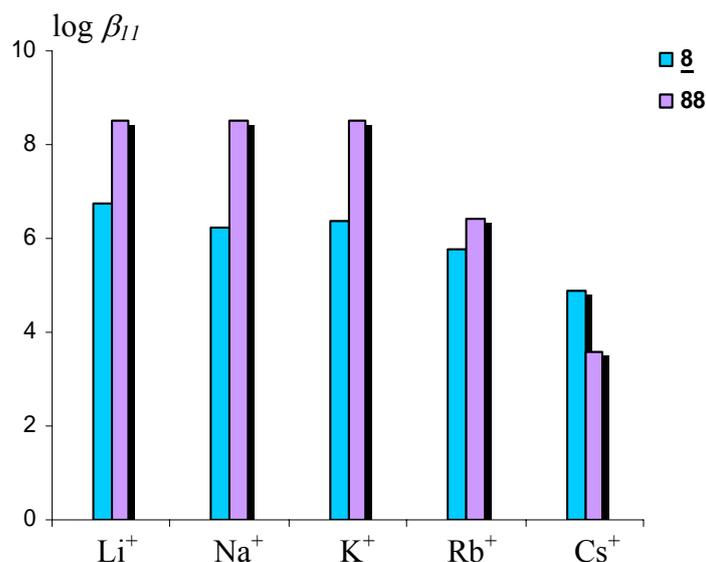
La figure 96 présente les profils de stabilité des complexes  $M_2L$  qui sont similaires pour les ligands **6** et **9** malgré leur différence de conformations et de substituants. Ils montrent une

sélectivité pour  $K^+$  ( $S_{K^+/Li^+} = 20$  pour **6** et  $S_{K^+/Rb^+} = 10$  pour **9**). Avec le ligand **7**, dont on attendait un comportement similaire à celui du ligand **6**, la stabilité des complexes est moins élevée notamment pour  $Li^+$ ,  $Na^+$  et  $K^+$ . Ceci est dû vraisemblablement à la présence de l'atome d'azote donneur dans la pyridine. Aucune sélectivité significative n'est observée pour le ligand **7** malgré une légère augmentation de stabilité dans la série.



**Figure 96:** Profils de stabilité des complexes  $M_2L$  des cations alcalins avec les ligands **6**, **7** et **9**, dans l'acétonitrile.

Le ligand **8** présente une affinité vis-à-vis des cations de petites tailles tel que  $Li^+$  ( $S_{Li^+/Cs^+} \approx 70$ ). Ce comportement nous rappelle celui du calix[4]arène diéthylamide **88**, en conformation cône, dont les stabilités des complexes de  $Li^+$ ,  $Na^+$  et  $K^+$  dépassent 8,5 unités logarithmiques (figure 97).<sup>30</sup>



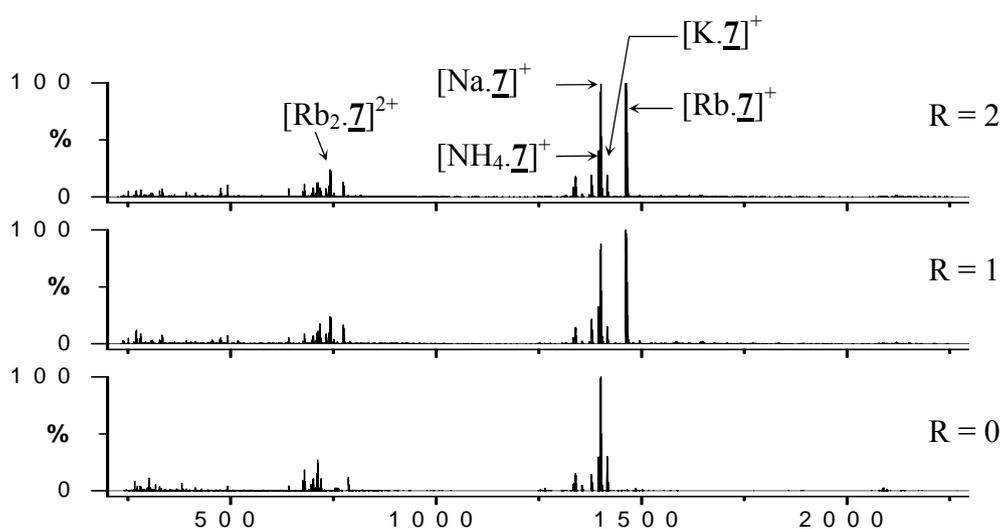
**Figure 97:** Profils de stabilité des complexes des cations alcalins avec les ligands **8** et **88**, dans l'acétonitrile.

### 2.1.3. Etude par ESI-MS

Afin de vérifier les stœchiométries mises en évidence par spectrophotométrie, nous avons suivi la complexation des systèmes  $\text{Rb}^+/\underline{7}$  et  $\text{K}^+/\underline{9}$  par spectrométrie de masse à ionisation électrospray.

#### *Complexation de $\text{Rb}^+$ par le dérivé phénylamide $\underline{7}$*

Le ligand  $\underline{7}$  libre s'ionise avec les traces de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  présents dans le matériel de mesure (figure 98). Le titrage par  $\text{Rb}^+$  met en évidence la formation de l'espèce ML à 1463,1 m/z, prédominante, et de l'espèce  $\text{M}_2\text{L}$  à 774,28 m/z, présente à 15 %. La stœchiométrie ML est majoritaire dès un équivalent de  $\text{Rb}^+$ . Toutefois, le pic correspondant au complexe  $[\text{Na}.\underline{7}]^+$  n'a pas disparu et garde la même intensité que  $[\text{Rb}.\underline{7}]^+$  même en présence de 2 équivalents de  $\text{Rb}^+$ . La faible intensité du pic de  $[\text{Rb}_2.\underline{7}]^{2+}$ , observé dès un équivalent de  $\text{Rb}^+$ , pourrait être expliquée par la perte du deuxième cation suite au bombardement de l'échantillon. En effet, la tension de cône de 40V utilisée, génère des collisions avec des molécules d'azote dans le spectromètre de masse et peut ainsi provoquer la dissociation du complexe non-covalent.

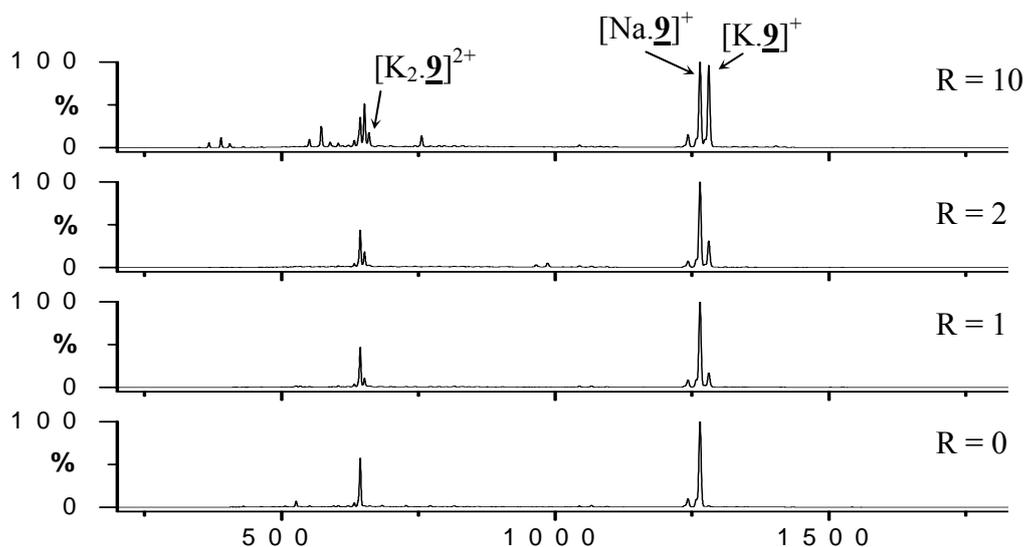


**Figure 98:** Spectres ESI-MS (40V) relatifs à la complexation de  $\text{Rb}^+$  par  $\underline{7}$  dans l'acétonitrile,  $C_L = 1,52 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $R = 0, 1, 2$ .

#### *Complexation de $\text{K}^+$ par le dérivé n-butylamide $\underline{9}$*

La complexation de  $\text{K}^+$  par le ligand  $\underline{9}$  (figure 99) montre la formation des complexes  $[\text{K}.\underline{9}]^+$  à 1280,5 m/z,  $[\text{K.H}.\underline{9}]^{2+}$  à 640,7 m/z,  $[\text{K.Na}.\underline{9}]^{2+}$  à 651,7 m/z et  $[\text{K}_2.\underline{9}]^{2+}$  à 659,7 m/z.

Au rapport 1, les complexes  $[\text{K}.\mathbf{9}]^+$  et  $[\text{K}_2\mathbf{9}]^{2+}$  commencent à apparaître. Lors de l'ajout de quantités croissantes de  $\text{K}^+$ , l'intensité des pics des complexes de  $\text{K}^+$  augmente au détriment de celle du pic de  $[\text{Na}.\mathbf{9}]^+$ . A 10 équivalents, les pics  $[\text{Na}.\mathbf{9}]^+$  et  $[\text{K}.\mathbf{9}]^+$  ont même intensité, ce qui suggère une affinité comparable du ligand pour  $\text{Na}^+$  et pour  $\text{K}^+$ . Par ailleurs, ces résultats montrent la capacité de ce ligand à former des espèces binucléaires avec un même cation ou deux cations différents.



**Figure 99:** Spectres ESI-MS (40V) relatifs à la complexation de  $\text{K}^+$  par  $\mathbf{9}$  dans l'acétonitrile,  $C_L = 1,52 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $R=0, 1, 2, 10$ .

## 2.2. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINO-TERREUX

### 2.2.1. Extraction biphasique

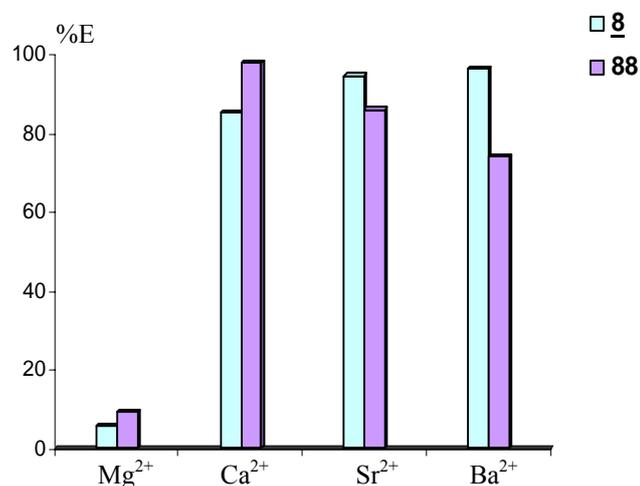
Comme le montre le tableau 26, les ligands  $\mathbf{6-7}$  et  $\mathbf{9}$  n'extraient aucun cation alcalino-terreux ( $\%E \leq 1$ ).

**Tableau 26 :** Pourcentages d'extraction des picrates des cations alcalino-terreux, de l'eau vers le dichlorométhane, par les ligands  $\mathbf{6-9}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

Ligands	%E <sup>a</sup>			
	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
$\mathbf{6, 7, 9}$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$
$\mathbf{8}$	5,6	85,4	94,7	96,3

<sup>a</sup> erreur sur les pourcentages:  $\pm \sigma_{n-1} = 1$ .

Par contre, le dérivé **8** montre un pouvoir d'extraction important en particulier pour  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ . Le profil d'extraction de ce ligand ainsi que celui du *p-tert*-butylcalix[4]arène tétradiéthylamide **88** sont proches malgré la différence de conformation et la présence des deux ponts homooxa dans le ligand **8** (figure 100).<sup>27</sup>



**Figure 100:** Profils d'extraction (%E) des cations alcalino-terreux par les ligands **8** et **88**.

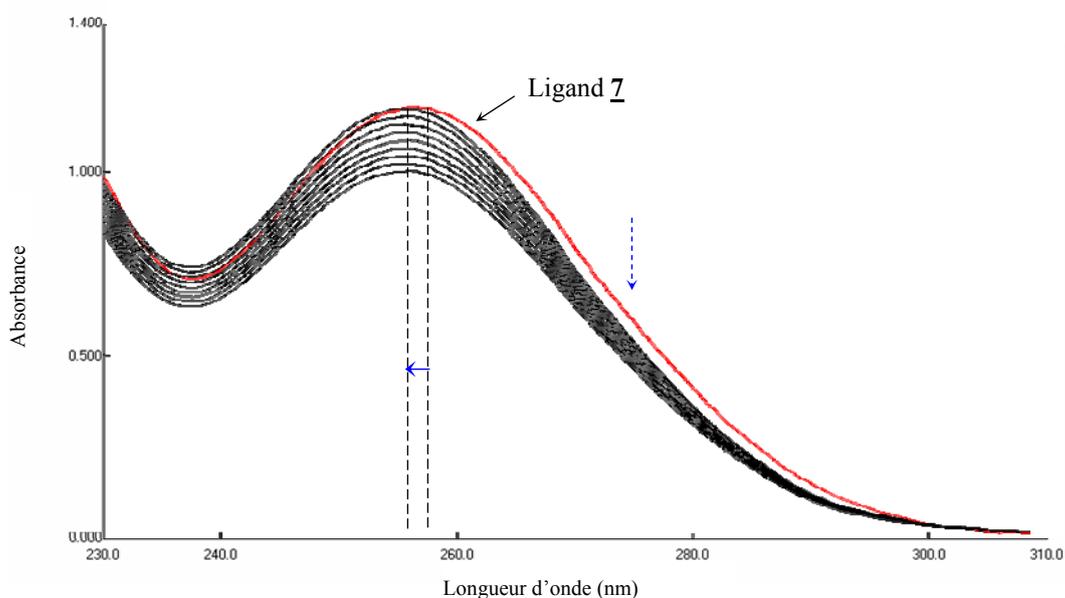
Le dérivé **8** se montre sélectif pour  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  alors que le ligand **88** présente plutôt une préférence pour  $\text{Ca}^{2+}$ .  $\text{Mg}^{2+}$  est le cation le moins bien extrait par les deux ligands.

### 2.2.2. Etude spectrophotométrique

Les spectres UV relatifs à la complexation des cations alcalino-terreux par les ligands **6-9** se caractérisent par une diminution des absorbances sauf dans le cas de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  avec le ligand **8** où une augmentation des absorbances est observée.

La diminution des intensités s'accompagne d'un déplacement hypsochrome  $\Delta\lambda = 3$  nm dans le cas des ligands **6** et **8** et  $\Delta\lambda = 1$  nm pour le ligand **7** avec  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  (figure 101). Ces déplacements hypsochromes s'arrêtent à  $R=C_M/C_L$  proche de 1.

La complexation des cations alcalino-terreux par le ligand **8** se caractérise en plus par l'apparition d'un point isobestique vers 252 nm.



**Figure 101:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $Ba^{2+}$  par 7 dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^{\circ}C$ ,  $I = 10^{-2} M (Et_4NClO_4)$ ,  $(C_L = 1,52 \times 10^{-5} M, 0 \leq R \leq 36)$ .

A partir de ces spectres, nous avons déterminé les stœchiométries et les logarithmes des constantes de stabilité des espèces formées (Tableau 27).

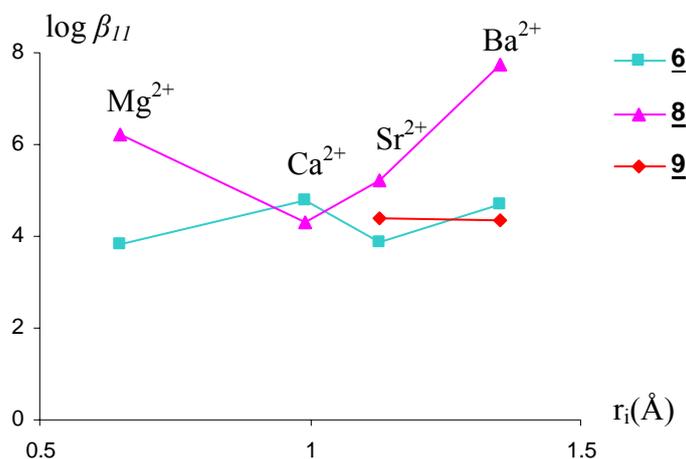
**Tableau 27:** Stabilité des complexes ( $\log \beta_{xy}$ ) des cations alcalino-terreux avec les ligands 6-9 dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M (Et_4NClO_4)$ , à  $25^{\circ}C$ .

Ligands	M : L	$\log \beta_{xy}$			
		$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
<u>6</u>	<b>1:1</b>	$3,8 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,2$	$3,85 \pm 0,08$	$4,69 \pm 0,01$
<u>7</u>	<b>1:1</b>	$3,4 \pm 0,1$	-	$4,6 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$
	<b>2:1</b>	-	$6,5 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$	-
<u>8</u>	<b>1:1</b>	$6,2 \pm 0,1$	$4,29 \pm 0,08$	$5,21 \pm 0,01$	$7,74 \pm 0,07$
<u>9</u>	<b>1:1</b>	-	-	$4,4 \pm 0,1$	$4,35 \pm 0,01$
	<b>2:1</b>	$6,5 \pm 0,2$	$8,95 \pm 0,05$	$7,6 \pm 0,2$	-

La complexation des cations alcalino-terreux par les ligands 6 et 8 conduit à la formation d'espèces de stœchiométrie 1:1. Par contre, les dérivés phénylamide 7 et n-butylamide 9 forment des espèces de stœchiométrie différente selon le cation. En effet, pour les systèmes

$\text{Mg}^{2+}/\underline{7}$ ,  $\text{Ba}^{2+}/\underline{7}$  et  $\text{Ba}^{2+}/\underline{9}$ , des espèces 1:1 se forment, tandis que des espèces 2:1 apparaissent lors de la complexation de  $\text{Ca}^{2+}$  par le ligand 7 et de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  par le dérivé 9. Avec ces deux ligands, deux complexes, ML et  $\text{M}_2\text{L}$ , se forment en solution en présence du cation  $\text{Sr}^{2+}$ . Les constantes de stabilité,  $\log K_{21}$ , relatives à la formation de  $\text{M}_2\text{L}$  à partir de ML sont égales à 3,6 et 3,2 respectivement pour les ligands 7 et 9 et sont inférieures aux valeurs correspondantes de  $\log \beta_{11}$ . Ceci montre l'absence d'effet coopératif pour la formation des complexes  $\text{M}_2\text{L}$ .

Dans le cas du ligand 9, nous remarquons que la nature des espèces formées dépend de la taille du cation. En effet, ce ligand forme une l'espèce  $\text{M}_2\text{L}$  avec les cations les moins volumineux et présente une sélectivité pour  $\text{Ca}^{2+}$ . Pour  $\text{Sr}^{2+}$ , deux complexes 1:1 et 2:1 coexistent, et pour le cation le plus volumineux  $\text{Ba}^{2+}$  seule l'espèce 1:1 se forme.



**Figure 102:** Profils de stabilité des complexes 1:1 des cations alcalino-terreux avec les ligands 6, 8 et 9.

La figure 102 montre les profils de stabilité des espèces mononucléaires formées avec les ligands 6, 8 et 9. Mis à part  $\text{Ca}^{2+}$ , les complexes avec le ligand diéthylamide 8 sont beaucoup plus stables que ceux obtenus avec le dérivé 6 et des sélectivités assez importantes apparaissent pour  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  avec 8 ( $S_{\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}} = 10^2$ ;  $S_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}} = 2,8 \times 10^3$ ). La complexation des cations alcalino-terreux dépend fortement de la nature du substituant et de la conformation du ligand. Ces résultats confirment que le pouvoir complexant des amides tertiaires est plus important que celui des amides secondaires.<sup>28</sup>

En général, l'affinité des calix[4]arènes amides vis-à-vis des cations alcalino-terreux, déjà connue dans la littérature, est plus importante que celle des dérivés esters et cétones. Ceci est vérifié dans le cas des ligands **5** et **8**, excepté pour  $\text{Ca}^{2+}$ .<sup>31</sup>

### 2.2.3. Etude par RMN du proton

Les spectres de RMN du proton des systèmes étudiés ( $\text{Ca}^{2+}/\mathbf{8}$  et  $\text{Ca}^{2+}/\mathbf{9}$ ) ont été enregistrés à 300 MHz dans  $\text{CDCl}_3$ .

#### Complexation de $\text{Ca}^{2+}$ par le dérivé diéthylamide **8**

La figure 103 présente les spectres de RMN du proton du dérivé tétradiéthylamide **8** et de son complexe de  $\text{Ca}^{2+}$ .

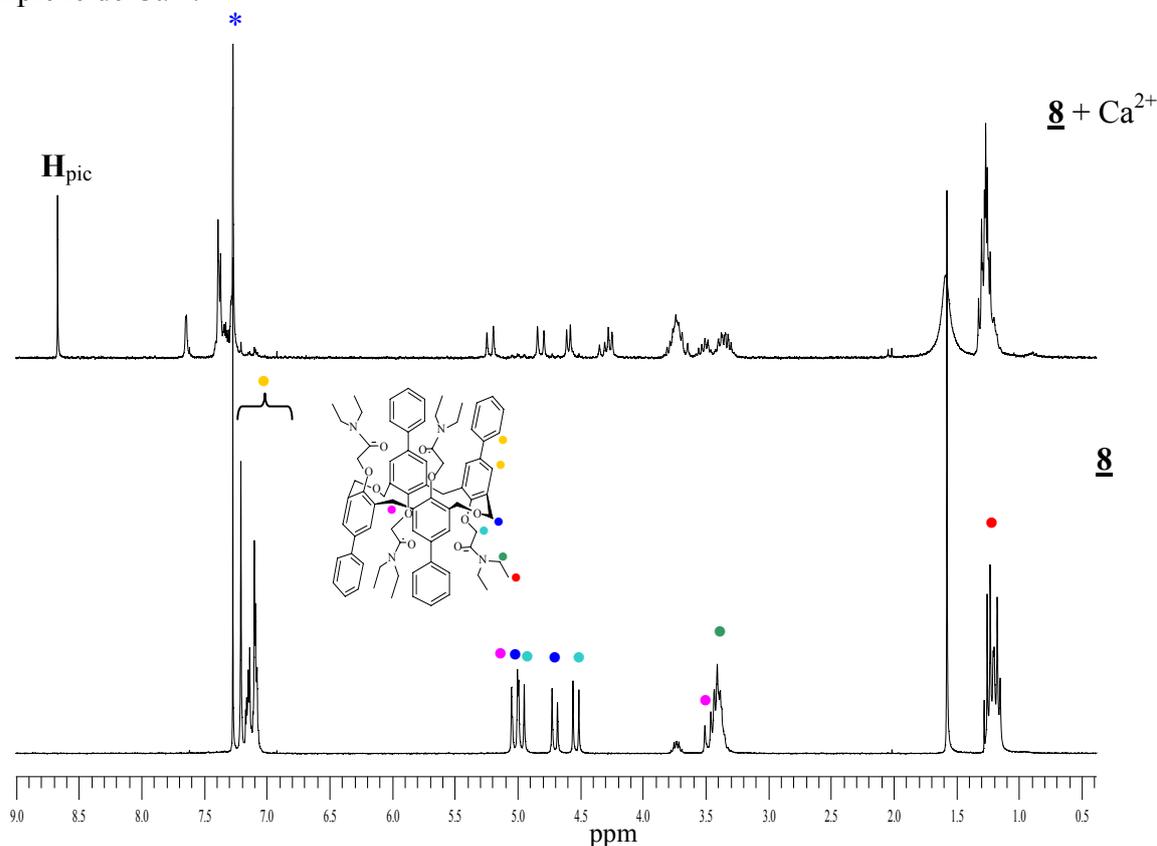
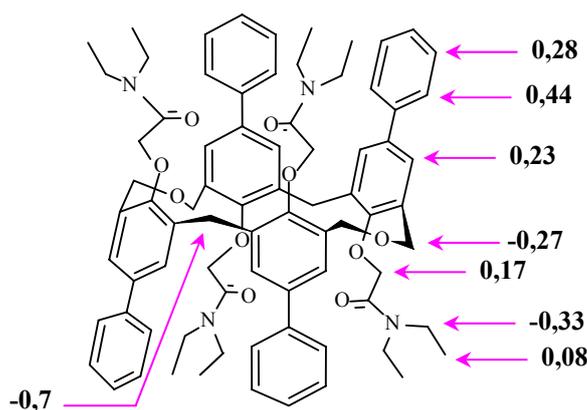


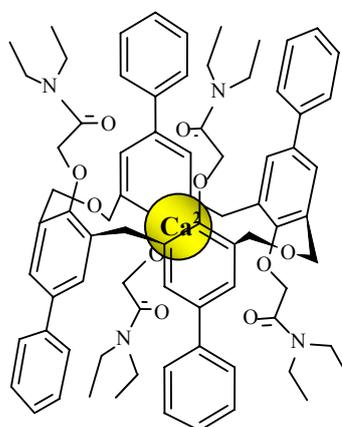
Figure 103: Spectres de RMN du proton du ligand **8** et de son complexe  $[\text{Ca. } \mathbf{8}]^{2+}$ , dans  $\text{CDCl}_3$ .

Les déplacements chimiques (en ppm) relatifs aux protons du ligand **8** et de son complexe  $[\text{Ca. } \mathbf{8}]^{2+}$  sont regroupés dans le tableau 8 de l'annexe II. La figure 104 présente les principales variations des déplacements chimiques ( $\Delta\delta$ ).



**Figure 104:** Principales valeurs des variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la formation du complexe  $[\text{Ca}.\mathbf{8}]^{2+}$ .

Le rapport de l'intégration du signal du picrate à ceux du ligand permet de conclure à la formation d'un complexe 1:1 de  $\text{Ca}^{2+}$ . Ceci est en accord avec les résultats trouvés dans l'acétonitrile par spectrophotométrie UV. Par ailleurs, les variations des déplacements chimiques ( $\Delta\delta$ ) indiquées sur la figure 104, donnent une idée de l'emplacement du cation dans la cavité du ligand. En effet, la complexation du cation  $\text{Ca}^{2+}$  conduit à des variations des déplacements chimiques touchant presque tous les protons de la molécule. Les systèmes AB dont certains se superposent sur le spectre du ligand, se distinguent mieux et sont mieux résolus sur le spectre du complexe. Les variations importantes des déplacements chimiques des protons relatifs aux groupements  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$  et  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  ( $\Delta\delta = -0,7$  et  $-0,27$ , respectivement) suggèrent la localisation du cation  $\text{Ca}^{2+}$  au centre de la molécule en interaction avec les atomes d'oxygène phénoliques, des carbonyles et des ponts oxa (figure 105). Cette configuration du cation dans le ligand **8** rappelle celle proposée dans le cas du dérivé apparenté éthylester **5**.

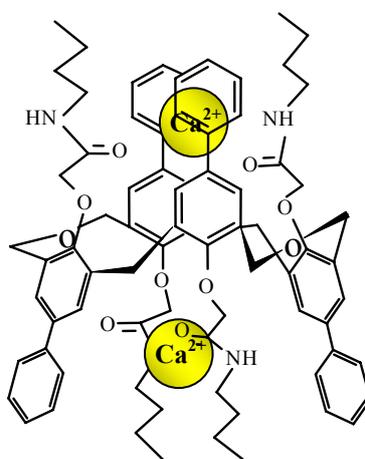


**Figure 105:** Position du cation  $\text{Ca}^{2+}$  dans la cavité du ligand **8**.

### ***Complexation de $\text{Ca}^{2+}$ avec le dérivé *n*-butylamide 9***

Les déplacements chimiques (en ppm) relatifs aux protons du ligand 9 sont regroupés dans le tableau 9 de l'annexe II. Le rapport des intégrations du signal des protons du picrate et des signaux des protons aromatiques du ligand montre la formation de l'espèce  $\text{M}_2\text{L}$ . La complexation de  $\text{Ca}^{2+}$  affecte tous les protons de la molécule avec élargissement de certains signaux. Ainsi, il nous a été difficile de donner des précisions sur la localisation et la coordination des cations dans la molécule.

Néanmoins, vu la structure du ligand et la formation d'un complexe binucléaire, il est très vraisemblable que chaque cation  $\text{Ca}^{2+}$  soit localisé dans une des deux cavités du macrocycle, définies par deux substituants phényles en *para* et deux bras amides (figure 106).

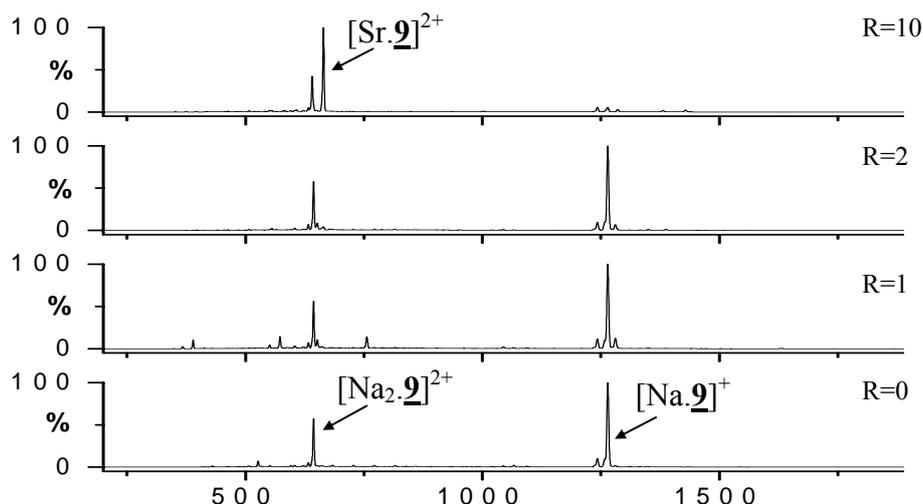


**Figure 106:** Position des cations  $\text{Ca}^{2+}$  dans la cavité du ligand 9.

### **2.2.3. Etude par ESI-MS**

#### ***Complexation de $\text{Sr}^{2+}$ par le dérivé *n*-butylamide 9***

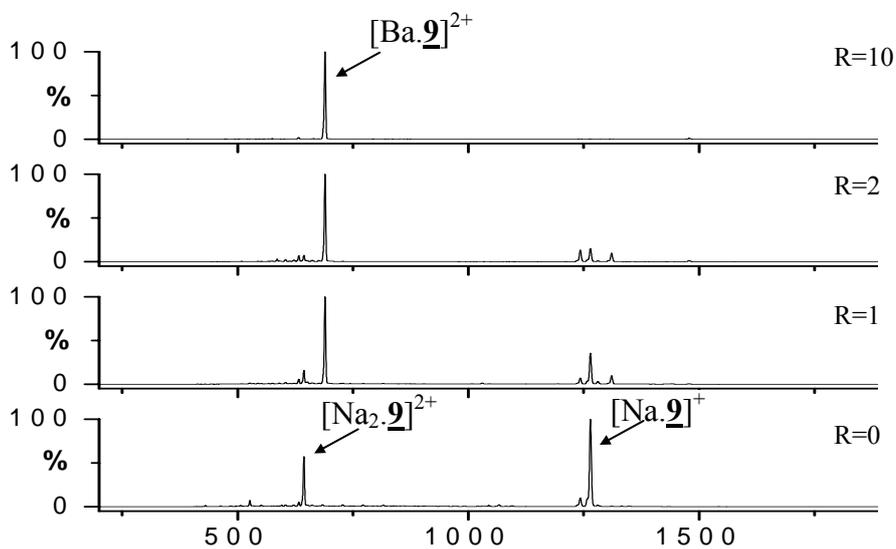
L'étude de la complexation de  $\text{Sr}^{2+}$  par le ligand 9 montre la formation de l'espèce  $[\text{Sr}\cdot\mathbf{9}]^{2+}$  à partir de R égal à 2, avec un signal très faible. Pour le rapport 10, le signal correspondant au complexe de  $\text{Sr}^{2+}$  devient net et majoritaire et le pic correspondant au complexe  $[\text{Na}\cdot\mathbf{9}]^+$  déjà présent dans le ligand libre disparaît (figure 107).



**Figure 107:** Spectres ESI-MS (40V) relatifs à la complexation de  $\text{Sr}^{2+}$  par **9** dans l'acétonitrile,  $C_L = 1,52 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $R = 0, 1, 2, 10$ .

### Complexation de $\text{Ba}^{2+}$ par le dérivé *n*-butylamide **9**

La complexation de  $\text{Ba}^{2+}$  se traduit par l'apparition d'un pic à 689,4 m/z correspondant au complexe  $[\text{Ba.9}]^{2+}$ . Ce pic devient majoritaire et unique à partir du rapport 10 (figure 108).



**Figure 108:** Spectres ESI-MS (40V) relatifs à la complexation de  $\text{Ba}^{2+}$  par **9** dans l'acétonitrile,  $C_L = 1,52 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $R = 0, 1, 2, 10$ .

Ces résultats confirment la formation des complexes 1:1 trouvés par spectrophotométrie pour les cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ . Par contre, le complexe  $[\text{Sr}_2\mathbf{9}]^{4+}$  n'a pas été identifié sur les spectres de masse.

## 2.3. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS DES METAUX DE TRANSITION

### 2.3.1. Extraction biphasique

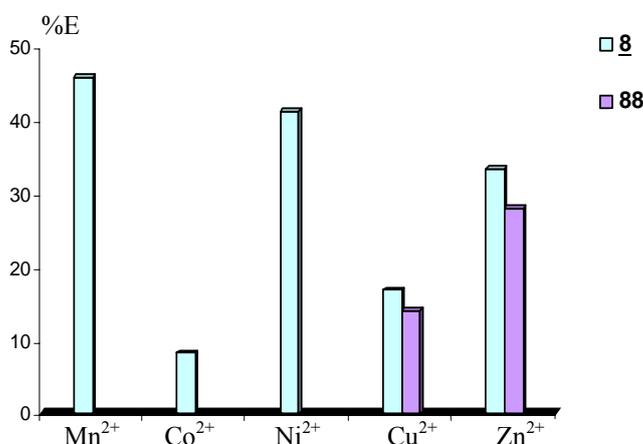
Comme les cations alcalino-terreux, les cations des métaux de transition ne sont pas extraits par les dérivés amides secondaires **6**, **7** et **9** (tableau 28).

**Tableau 28:** Pourcentages d'extraction des picrates des métaux de transition, de l'eau vers le dichlorométhane, par les ligands **6-9** à 20°C.

Ligands	%E <sup>a</sup>				
	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
<b>6, 7, 9</b>	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
<b>8</b>	45,8	8,3	41,1	16,8	33,3

<sup>a</sup> erreur sur les pourcentages:  $\pm \sigma_{n-1} = 1$ .

Par contre, avec l'amide tertiaire **8**, les pourcentages d'extraction varient entre 8,3% pour Co<sup>2+</sup> et 45,8% pour Mn<sup>2+</sup>. Les cations les mieux extraits dans la série sont Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> avec des sélectivités pouvant atteindre la valeur de 5 par rapport à Co<sup>2+</sup>. Les pourcentages d'extraction de Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec le ligand **88** (%E<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> = 14 et %E<sub>Zn<sup>2+</sup></sub> = 28).<sup>32</sup>

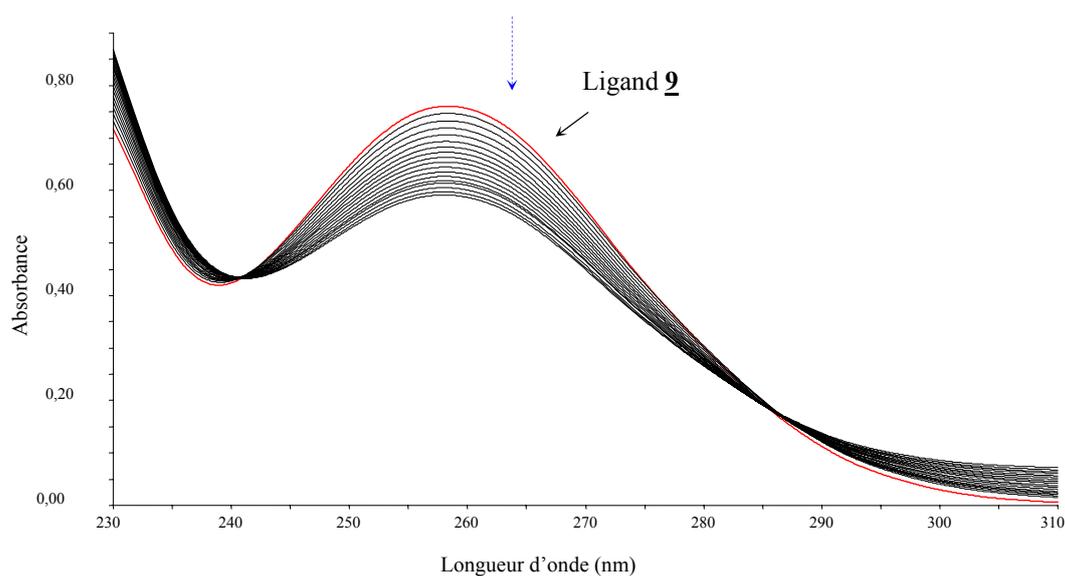


**Figure 109:** Profils d'extraction (%E) des cations des métaux de transition par les ligands **8** et **88**.

### 2.3.2. Etude spectrophotométrique

La complexation des cations des métaux de transition par les dérivés tétrahomodioxa **6**, **7** et **9** se manifeste par des abaissements des intensités. Les spectres des complexes formés ont les mêmes allures que ceux des ligands en question. Les spectres relatifs à la complexation de  $\text{Cu}^{2+}$  par le ligand **9** sont présentés sur la figure 110.

Avec le dérivé amide tertiaire **8**, on constate une augmentation des intensités lors de la complexation de cette série de cations. Un déplacement hypsochrome ( $\Delta\lambda = 3$  nm) est observé dans tous les cas et un point isobestique apparaît en présence de  $\text{Co}^{2+}$  (à 258 nm),  $\text{Cu}^{2+}$  (à 263 nm) et  $\text{Zn}^{2+}$  (à 258 nm).



**Figure 110:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Cu}^{2+}$  par **9** dans l'acétonitrile,  
 $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2}$  M ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,28 \times 10^{-5}$  M,  $0 \leq R \leq 38$ ).

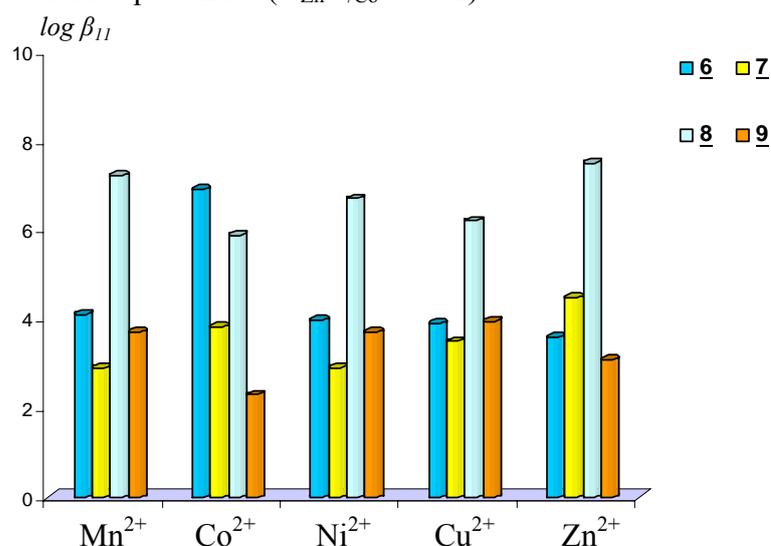
Les constantes de stabilité déterminées à partir des données spectrales sont rassemblées dans le tableau 29 et illustrées à la figure 111.

**Tableau 29:** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations des métaux de transition avec les ligands **6-9** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NClO_4$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à  $25^\circ C$ .

Ligands	$\log \beta_{11}$				
	$Mn^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
<b>6</b>	$4,1 \pm 0,2$	$6,90 \pm 0,04$	$3,97 \pm 0,03$	$3,9 \pm 0,2$	$3,59 \pm 0,03$
<b>7</b>	$2,9 \pm 0,2$	$3,82 \pm 0,08$	$2,9 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$	$4,47 \pm 0,06$
<b>8</b>	$7,21 \pm 0,06$	$5,87 \pm 0,04$	$6,7 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,2$	$7,49 \pm 0,04$
<b>9</b>	$3,7 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$	$3,95 \pm 0,07$	$3,09 \pm 0,01$

Les complexes avec les ligands **6**, **7** et **9**, porteurs de fonctions amides secondaires, sont tous du type ML et sont caractérisés par des constantes de stabilité comprises entre 2,3 et 6,9 unités logarithmiques. Le dérivé pyridine **6** se montre sélectif pour  $Co^{2+}$  ( $S_{Co^{2+}/Cu^{2+}} = 1000$ ) et le dérivé phényle **7** pour  $Zn^{2+}$  ( $S_{Zn^{2+}/Ni^{2+}} = S_{Zn^{2+}/Mn^{2+}} = 37$ ). Comme pour les alcalins, et mis à part le cas du  $Co^{2+}$ , on retrouve des profils de sélectivité similaires avec les ligands **6** et **9** (figure 111).

Le dérivé amide tertiaire **8** forme des complexes ML très stables, les logarithmes des constantes de stabilité étant compris entre 5,87 et 7,49. Ceci peut être attribué à la basicité des amides tertiaires plus importante que celle des amides secondaires. Comme le ligand **7**, le ligand **8** présente une affinité pour  $Zn^{2+}$  ( $S_{Zn^{2+}/Co^{2+}} = 42$ ).

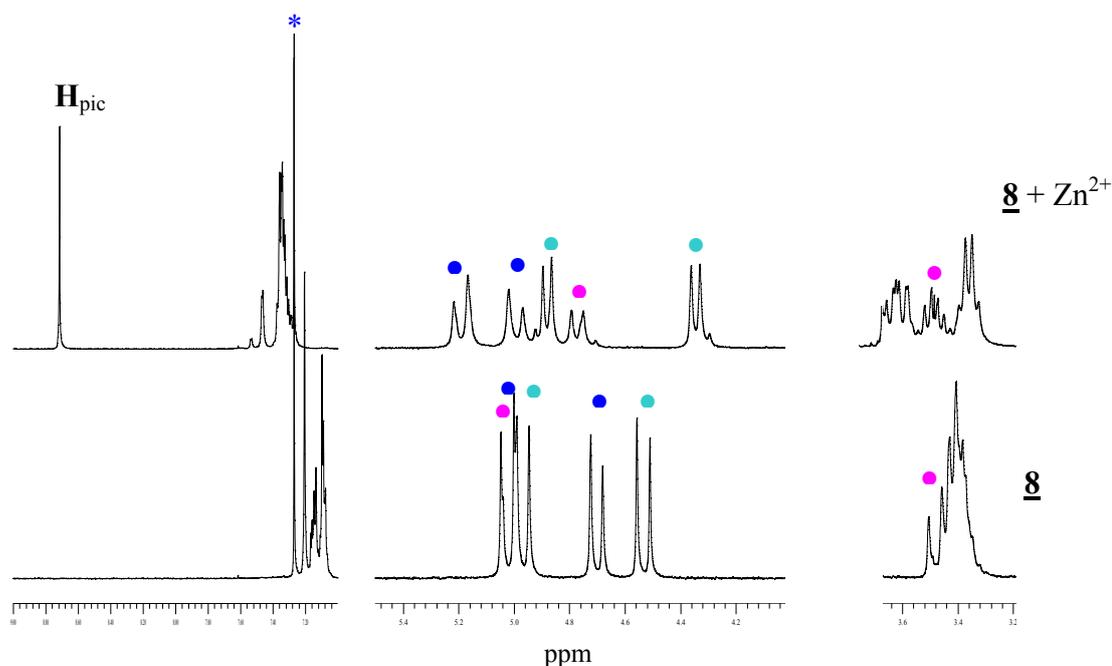


**Figure 111:** Profils de stabilité des complexes des cations des métaux de transition avec les ligands **6-9**, dans l'acétonitrile.

### 2.3.3. Etude par RMN du proton

#### Complexation de $Zn^{2+}$ par le dérivé diéthylamide **8**

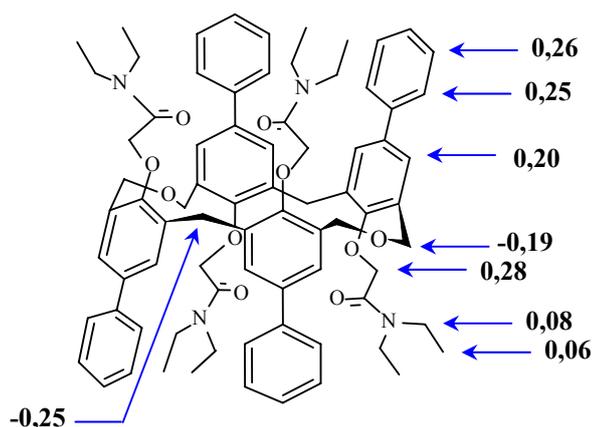
La figure 112 présente les spectres de RMN du proton du dérivé tétradiéthylamide **8** et de son complexe de  $Zn^{2+}$ .



**Figure 112:** Spectres RMN du proton du ligand **8** et de son complexe  $[Zn. \mathbf{8}]^{2+}$ , dans  $CDCl_3$ .

Avec le cation  $Zn^{2+}$ , le dérivé diéthylamide **8** forme un complexe 1:1. Cette stœchiométrie est identique à celle trouvée en spectrophotométrie UV dans l'acétonitrile.

Les déplacements chimiques (en ppm) relatifs aux protons du complexe  $[Zn. \mathbf{8}]^{2+}$  sont regroupés dans le tableau 8 de l'annexe II. Les variations des déplacements chimiques ( $\Delta\delta$ ) les plus importantes sont présentées sur la figure 113.



**Figure 113:** Principales variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la formation du complexe  $[\text{Zn}.\mathbf{8}]^{2+}$ .

Comme pour  $\text{Ca}^{2+}$ , la complexation de  $\text{Zn}^{2+}$  induit des variations assez importantes des déplacements chimiques des protons des groupements  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CO}$ ,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$  et des protons benzéniques. En effet, la grande distance entre les deux systèmes AB des ponts méthyléniques observés à 3,47 et 5,02 ppm sur le spectre du ligand libre diminue suite à la complexation de  $\text{Zn}^{2+}$ . En plus, les systèmes AB relatifs aux protons des ponts oxa (observés initialement à 4,53 et 4,96 ppm) se déplacent vers les champs forts et se sont resserrés ( $J=14,1$  à 9,6). Par ailleurs, la plupart des signaux, plus particulièrement ceux des systèmes AB, s'élargissent après complexation. Toutes ces variations rappellent celles observées par No et coll. <sup>33</sup> lors de l'étude de la complexation de  $\text{Pb}^{2+}$  par ce même ligand (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ). Comme ces auteurs, nous n'avons pas pu interpréter ces variations afin de localiser le cation dans la molécule.

### **Complexation de $\text{Zn}^{2+}$ par le dérivé n-butylamide **9****

Le spectre de RMN du proton du complexe de  $\text{Zn}^{2+}$  avec le dérivé n-butylamide **9** est difficilement interprétable en raison de l'élargissement considérable de la plupart des signaux notamment des systèmes AB, suggérant une coalescence du système  $\text{Zn}^{2+}/\mathbf{9}$ . Ces modifications peuvent indiquer un échange du cation entre les cavités de deux ligands ou encore entre les deux cavités d'un même ligand (figure 114). Cet échange est vraisemblablement intermédiaire à l'échelle de temps de la RMN.

Néanmoins, nous avons pu préciser la stœchiométrie 1:1 du complexe de  $\text{Zn}^{2+}$  par le calcul du rapport de l'intégration des signaux des protons des picrates et des protons du ligand.

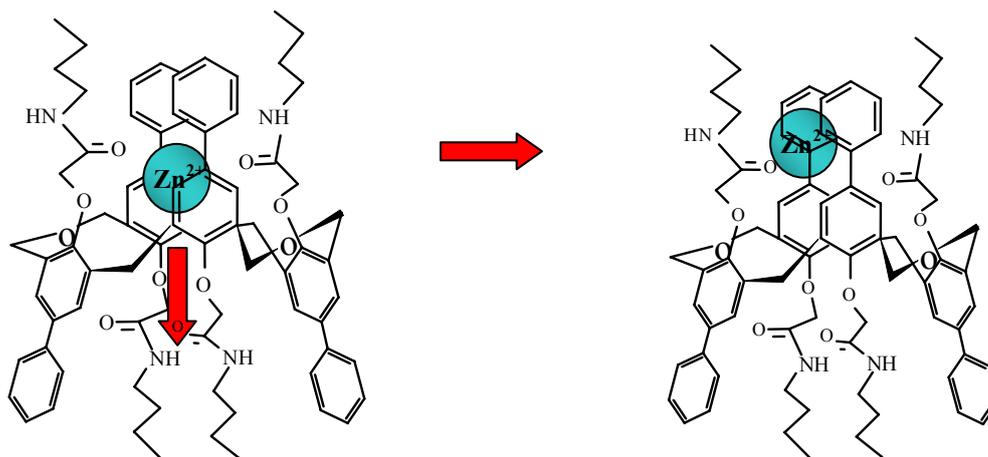


Figure 114: Echange inter et/ou intramolécule du cation  $Zn^{2+}$  dans la cavité du ligand **9**.

## 2.4. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS DES METAUX LOURDS

### 2.4.1. Extraction biphasique

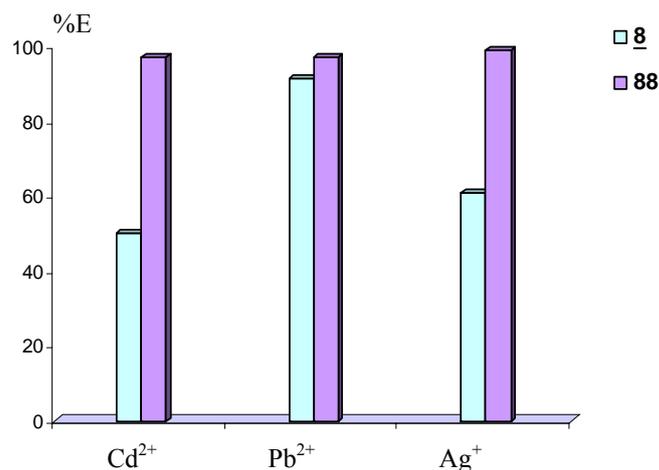
Les ligands **6**, **7** et **9** n'extraient pas ou que très peu les trois cations des métaux lourds étudiés (tableau 30).

**Tableau 30:** Pourcentages d'extraction des picrates des cations des métaux lourds, de l'eau vers le dichlorométhane, par les ligands **6-9** à 20°C.

Ligands	%E <sup>a</sup>		
	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
<b>6</b> , <b>7</b>	≤ 1	≤ 1	≤ 1
<b>8</b>	49,9	91,3	60,9
<b>9</b>	≤ 1	≤ 1	4,3

<sup>a</sup> erreur sur les pourcentages:  $\pm \sigma_{n-1} = 1$ .

Seul le dérivé diéthylamide **8** présente un pouvoir extractant important (%E ≥ 49) avec une nette préférence pour Pb<sup>2+</sup>.



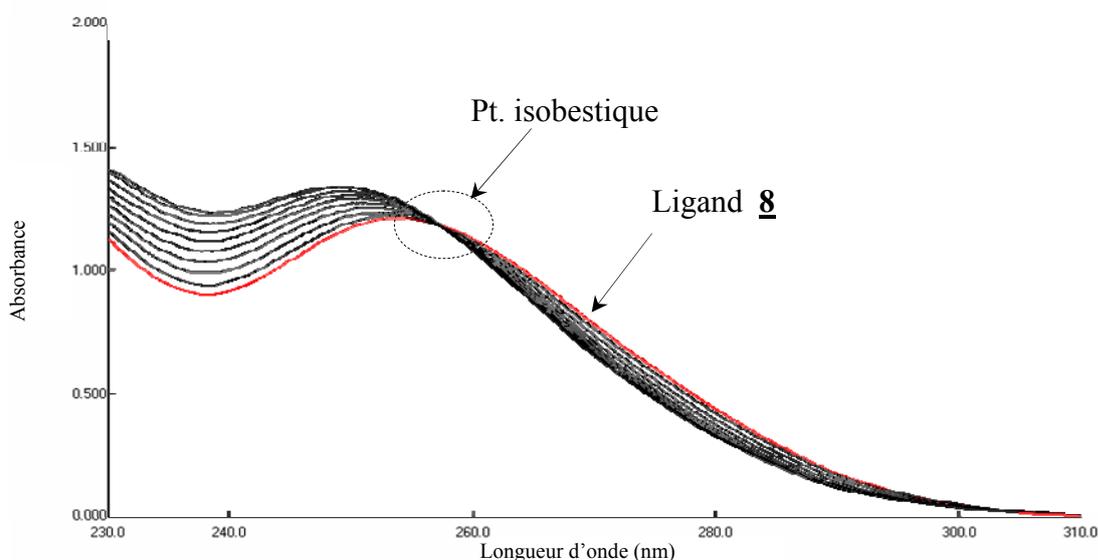
**Figure 115:** Profils d'extraction (%E) des cations des métaux lourds par les ligands **8** et **88**.

Les pourcentages d'extraction des cations des métaux lourds par le ligand **8** et par son homologue **88** sont présentés sur la figure 115. Contrairement au ligand **88** qui ne discrimine aucun de ces cations, le ligand **8** est moins efficace mais beaucoup plus sélectif. Ces résultats peuvent être expliqués par la présence des deux ponts oxa élargissant la cavité du macrocycle et par sa conformation 1,2-alternée, deux facteurs contribuant à l'éloignement des sites donneurs et à l'affaiblissement des interactions.

#### 2.4.2. Etude spectrophotométrique

Les spectres relatifs à la complexation des cations des métaux lourds se caractérisent par un abaissement des absorbances dans le cas de Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> et Ag<sup>+</sup>, avec les ligands **6**, **7** et **9** et de Pb<sup>2+</sup> avec le ligand **7**.

Généralement, la complexation de Pb<sup>2+</sup> par les ligands **6**, **8** et **9** se manifeste par un effet hyperchrome et un déplacement hypsochrome de 7, 3 et 2 nm, respectivement. Ce dernier s'achève généralement au rapport R proche de 1. Dans le cas du ligand **8** ce déplacement hypsochrome s'accompagne en plus de la formation d'un point isobestique vers 260 nm dans le cas du système Pb<sup>2+</sup>/**8** et vers 258 pour Cd<sup>2+</sup>/**8** et Hg<sup>2+</sup>/**8** (figure 116).



**Figure 116:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Hg}^{2+}$  par **8** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,59 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 2,5$ ).

L'interprétation des données spectrophotométriques par le programme de calcul nous a permis de déterminer la formation de complexes 1:1 dont les constantes de stabilité sont regroupées dans le tableau 31.

**Tableau 31:** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations des métaux lourds avec les ligands **6-9** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NNO}_3$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

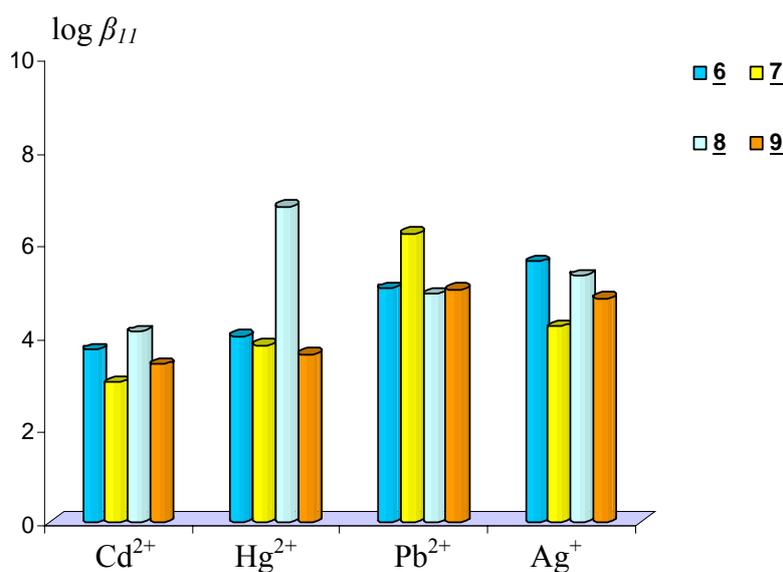
Ligands	$\log \beta_{11}$			
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+$
<b>6</b>	$3,7 \pm 0,2$	$3,99 \pm 0,04$	$5,03 \pm 0,01$	$5,6 \pm 0,2$
<b>7</b>	$3,0 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$
<b>8</b>	$4,10 \pm 0,09$	$6,79 \pm 0,01$	$4,9 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,2$
<b>9</b>	$3,38 \pm 0,06$	$3,6 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$

Les logarithmes des constantes de stabilité des complexes varient entre 3 et 6,2 pour les dérivés amides secondaires et entre 4,1 et 6,8 pour le dérivé amide tertiaire (figure 117). Les dérivés **6**, **7** et **9** présentent une grande affinité pour  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  dont les complexes sont 10 à 1000 fois plus stables que ceux de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ . La sélectivité du ligand **6** pour  $\text{Ag}^+$ , de

caractère « mou », peut s'expliquer par la présence des atomes d'azote des groupements pyridines.<sup>34</sup> Les ligands **7** et **9**, par contre, présentent une sélectivité pour  $\text{Pb}^{2+}$ .

Les complexes de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  avec le dérivé amide tertiaire **8** sont plus stables que ceux formés avec les dérivés amides secondaires. La stabilité des complexes des cations  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  sont du même ordre de grandeur que celle des complexes formés avec le ligand **6**.

Malgré sa grande efficacité d'extraction vis-à-vis du cation  $\text{Pb}^{2+}$  (%E=91,3), le ligand **8** présente une sélectivité de complexation dans l'acétonitrile pour  $\text{Hg}^{2+}$  ( $S_{\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}} = 78$ ,  $S_{\text{Hg}^{2+}/\text{Cd}^{2+}} = 500$ ).



**Figure 117:** Profils de stabilité des complexes des cations des métaux lourds par les ligands **6-9**.

### 2.4.3. Etude par RMN du proton

#### *Complexation de $\text{Ag}^+$ par le dérivé diéthylamide **8***

La figure 118 présente les spectres de RMN du proton du ligand **8** et de son complexe de  $\text{Ag}^+$ .

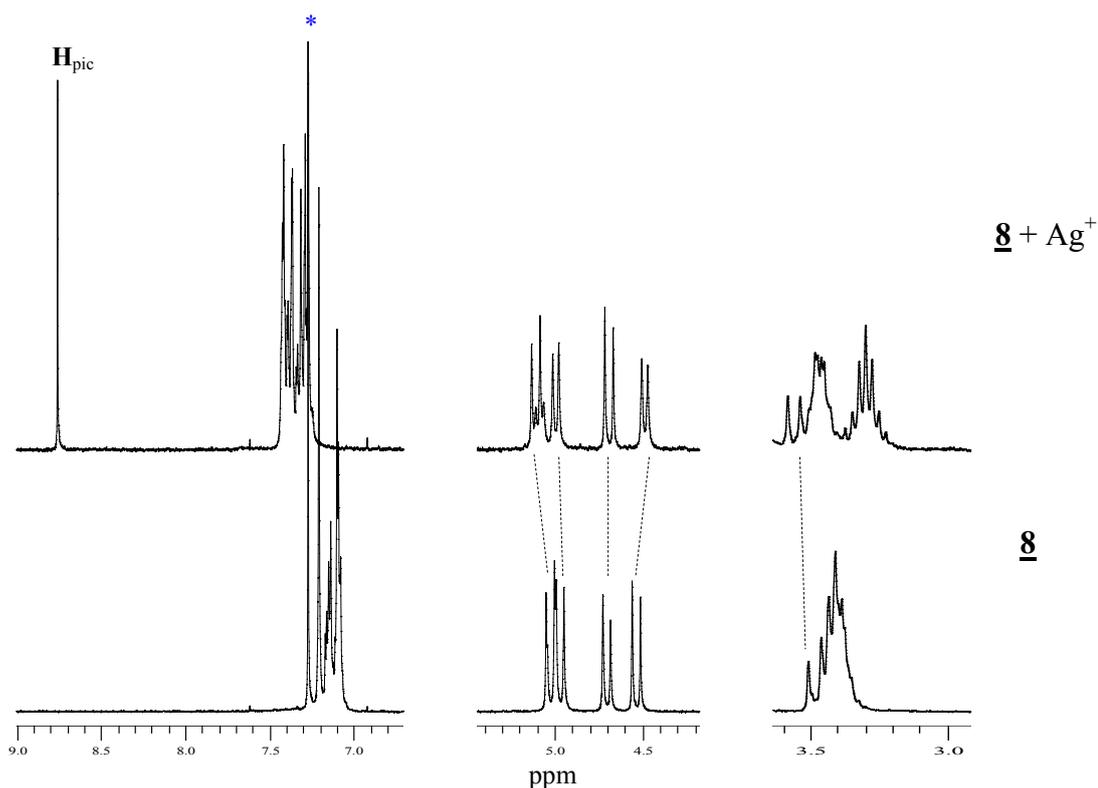


Figure 118: Spectres de RMN du proton du ligand **8** et de son complexe  $[\text{Ag} \cdot \mathbf{8}]^+$ , dans  $\text{CDCl}_3$ .

Les déplacements chimiques (en ppm) relatifs aux protons du ligand **8** et de son complexe  $[\text{Ag} \cdot \mathbf{8}]^+$  sont regroupés dans le tableau 8 de l'annexe II. Les principales variations des déplacements chimiques ( $\Delta\delta$ ) dues à la complexation de  $\text{Ag}^+$  sont représentées sur la figure 119.

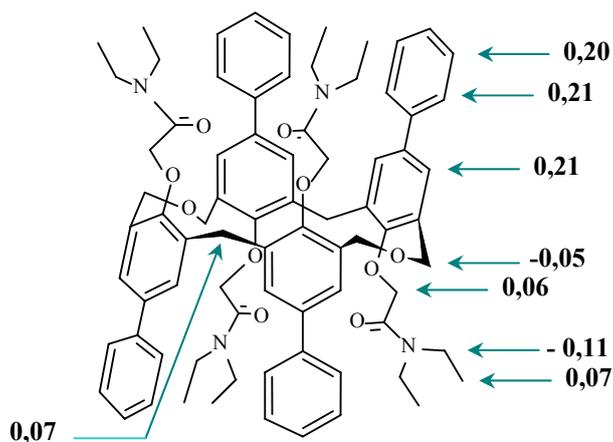


Figure 119: Principales variations des déplacements chimiques  $\Delta\delta$  correspondant à la formation du complexe mononucléaire  $[\text{Ag} \cdot \mathbf{8}]^+$ .

L'intégration des pics des protons du picrate et du ligand montre la formation d'un complexe 1:1.

Les protons des groupements *p*-phényles et de N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sont les plus affectés par la complexation du cation Ag<sup>+</sup>. Par contre, ceux des groupements ArCH<sub>2</sub>Ar et CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> semblent ne pas être trop touchés. Ces deux observations ainsi que la symétrie du ligand dans son complexe permettent de proposer la localisation du cation dans la cavité centrale du ligand en interaction avec les atomes d'oxygène carbonyles et phénoliques (figure 120). Les atomes d'oxygène des ponts oxa semblent ne pas intervenir dans le piégeage du cation.

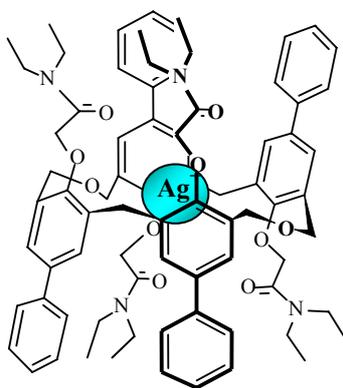


Figure 120: Position du cation Ag<sup>+</sup> dans la cavité du ligand **8**.

### Complexation de Cd<sup>2+</sup> par le dérivé *n*-butylamide **9**

La complexation de Cd<sup>2+</sup> par le ligand **9** induit un élargissement des signaux indiquant une coalescence et donc une mobilité du cation comme pour Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. Cet échange paraît un peu moins rapide que celui avec Zn<sup>2+</sup>. Malgré la difficulté d'interprétation du spectre, il a été possible de déterminer la stœchiométrie 1:1 du complexe de Cd<sup>2+</sup>. Cette stœchiométrie est identique à celle trouvée par spectrophotométrie UV dans l'acétonitrile.

### 2.3. CONCLUSION

L'étude de l'extraction biphasique montre le faible pouvoir extractant des dérivés pyridine (**6**), phényl (**7**) et *n*-butyl (**9**) amides. Le dérivé diéthylamide **8** par contre, peut présenter de des pourcentages d'extraction très élevés ( $5,6 \leq \%E \leq 96$ ) laissant apparaître d'importantes sélectivités pour Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>. Toutefois, le pouvoir extractant du ligand **8** reste inférieur à celui du calixarène homologue **88**, en conformation cône. Ceci peut être attribué à la

différence de conformation ou encore à l'élargissement de la cavité du macrocycle par la présence des deux ponts oxa.

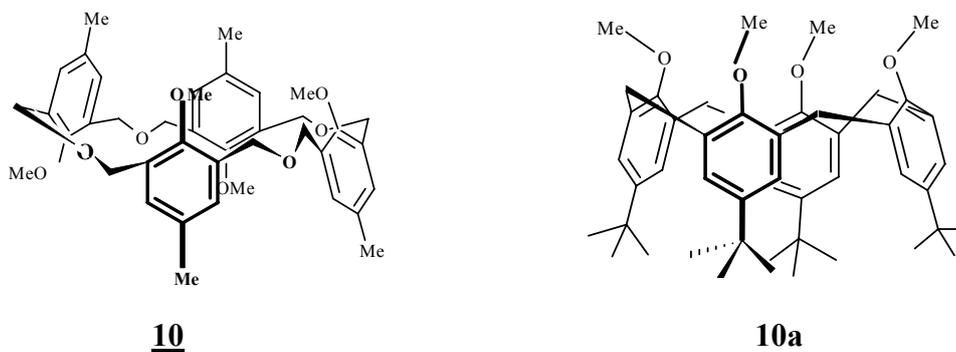
L'étude spectrophotométrique montre la formation des espèces  $M_2L$  et/ou  $ML$  avec les ligands **6**, **7** et **9** selon le cation. Par exemple, pour les systèmes  $Sr^{2+}/\underline{7}$  et  $Sr^{2+}/\underline{9}$ , les espèces  $ML$  et  $M_2L$  se forment simultanément. La stœchiométrie 2:1 des complexes de  $Rb^+$  par le ligand **7** et de  $K^+$  par le ligand **9** est confirmée par ESI-MS. Cette technique a également permis de mettre en évidence l'existence d'une espèce supplémentaire de stœchiométrie 1:1 dans le cas du système  $Rb^+/\underline{7}$ . La RMN du proton montre également la formation de l'espèce  $[Ca_2.\underline{9}]^{4+}$  et de l'espèce  $[Zn.\underline{9}]^{2+}$  dans le chloroforme.

Par ailleurs, le ligand **8** forme des complexes  $ML$  avec tous les cations dans l'acétonitrile. Des sélectivités ont été observées pour  $Li^+$  ( $S_{Li^+/Cs^+} \approx 70$ ),  $Ba^{2+}$  ( $S_{Ba^{2+}/Ca^{2+}} = 2,8 \times 10^3$ ),  $Zn^{2+}$  ( $S_{Zn^{2+}/Co^{2+}} = 42$ ) et  $Hg^{2+}$  ( $S_{Hg^{2+}/Cd^{2+}} = 500$ ). La stœchiométrie 1:1 des complexes dans le chloroforme a été montrée par RMN du proton dans le cas des cations  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ag^+$ . Les variations des déplacements chimiques lors de la complexation ont permis de proposer la localisation des cations  $Ca^{2+}$  et  $Ag^+$  au centre du macrocycle.

### C) TETRAOXACALIX[4]ARENE

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés extractantes et complexantes du *p*-méthyl octahomotétraoxacalix[4]arène tétraméthoxy **10** comportant des fonctions méthoxy au bord inférieur et des groupements méthyles au bord supérieur.<sup>35</sup> Ce ligand, en conformation 1,2-alternée à l'état solide, doit être mobile en solution étant donné la petite taille des substituants méthyles sur les atomes d'oxygène phénoliques et sur les positions *para*. Les résultats obtenus pour le *p*-*tert*-butylcalix[4]arène tétraméthoxy **10a** sont également présentés et comparés à ceux du composé **10**. Le dérivé calixarène doit montrer également une certaine mobilité en solution, cependant une étude par RMN du proton dans le mélange CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD (4:1) a montré qu'il est bloqué en conformation cône en présence de Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>.<sup>36</sup>

Deux approches ont été utilisées pour quantifier les interactions avec les différents cations métalliques étudiés : l'extraction biphasique des picrates métalliques de l'eau vers le dichlorométhane, à 20°C, et la détermination de la stœchiométrie des complexes formés et de leurs constantes de stabilité dans un milieu homogène, l'acétonitrile, par spectrophotométrie d'absorption UV, entre 250 et 300 nm. L'acétonitrile a été choisi comme solvant d'étude en raison de la très faible solubilité de ce ligand dans le méthanol.



#### 1. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINS

Les valeurs des pourcentages d'extraction %E des picrates des cations alcalins sont regroupées dans le tableau 32. Elles représentent la moyenne d'au moins trois séries

d'expériences. Les résultats sont illustrés dans la figure 124 qui permet la comparaison avec les valeurs de **10a**.

**Tableau 32** : Pourcentages d'extraction des picrates des cations alcalins, de l'eau vers le dichlorométhane, par le ligand **10** à 20°C.

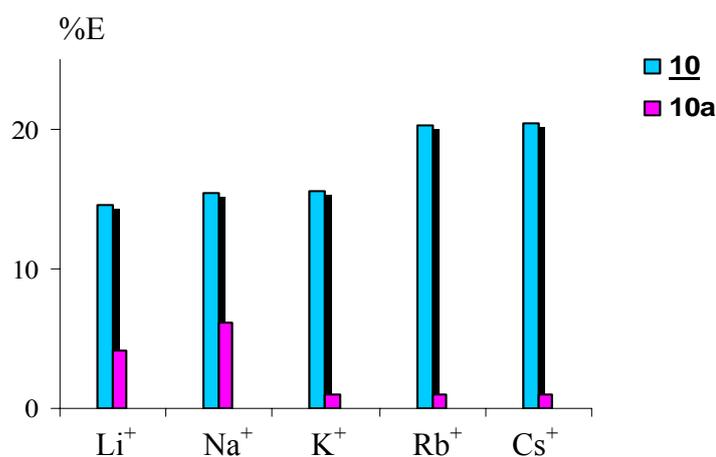
Ligand	%E <sup>a</sup>				
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
<b>10</b>	14,6	15,4	15,6	20,3	20,5

<sup>a</sup> erreur sur les pourcentages:  $\pm \sigma_{n-1} = 1$ .

Comme le montre le tableau 32, les pourcentages d'extraction des cations alcalins varient de 14,6 à 20,5%.

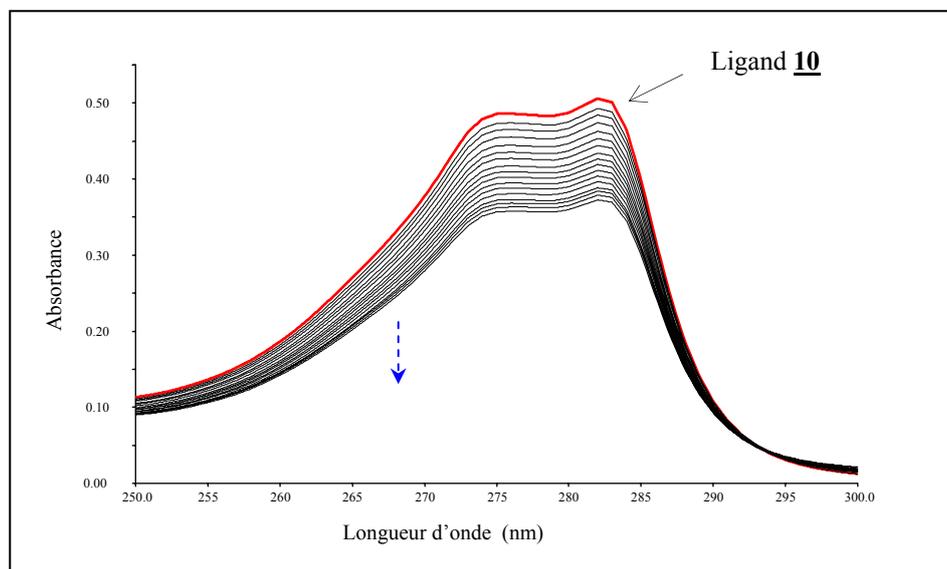
La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour le calix[4]arène **10a**,<sup>37</sup> a montré des profils d'extraction différents pour les deux ligands (figure 121). Quel que soit le cation alcalin, les pourcentages d'extraction déterminés avec le ligand **10** sont supérieurs à ceux obtenus avec le ligand **10a** et augmentent avec le rayon ionique. Avec le dérivé calix[4]arène, seuls les plus petits cations Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> sont faiblement extraits (%E<sub>Li<sup>+</sup></sub> = 4,1; %E<sub>Na<sup>+</sup></sub> = 6,2).

Cette différence d'affinité pourrait être expliquée par la taille plus large du dérivé oxacalixarénique **10** due à la présence des quatre ponts CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>.



**Figure 121** : Profils d'extraction (%E) des cations alcalins par les ligands **10** et **10a**.

La complexation des cations alcalins par le ligand **10** se manifeste généralement par un abaissement des intensités des maximums d'absorption du ligand à 283 et 275 nm. La figure 122 représente les variations spectrales relatives à la complexation de  $\text{Li}^+$  par le ligand **10** dans l'acétonitrile.



**Figure 122:** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Li}^+$  par **10** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), ( $C_L = 1,07 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 16$ ).

Les logarithmes des constantes de stabilités des complexes formés sont rassemblés dans le tableau 33.

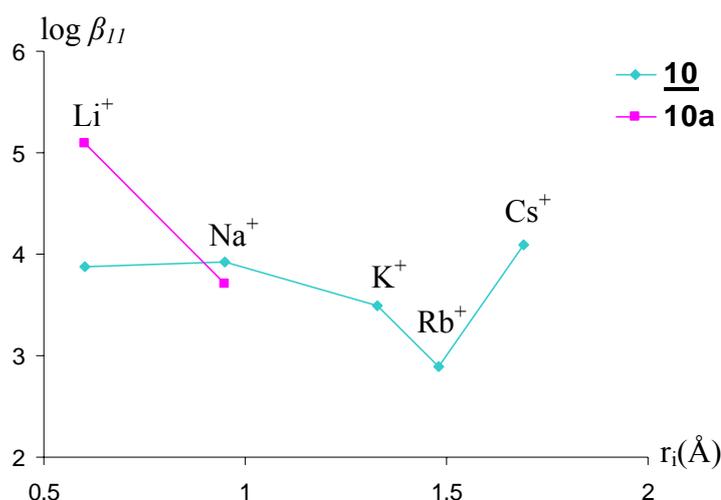
**Tableau 33:** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalins avec le ligand **10** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

Ligand	$\log \beta_{11}$				
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
<b>10</b>	$3,87 \pm 0,05$	$3,92 \pm 0,02$	$3,49 \pm 0,04$	$2,9 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,1$

La complexation des cations alcalins par le dérivé méthoxy **10** conduit à la formation de complexes ML. Les constantes de stabilité des complexes formés avec  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cs}^+$  sont du même ordre de grandeur, avec une valeur légèrement plus élevée avec le cation  $\text{Cs}^+$ . La figure

123 permet la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus avec le ligand **10a** pour lequel seules les valeurs des complexes de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  ont pu être déterminées.<sup>37</sup>

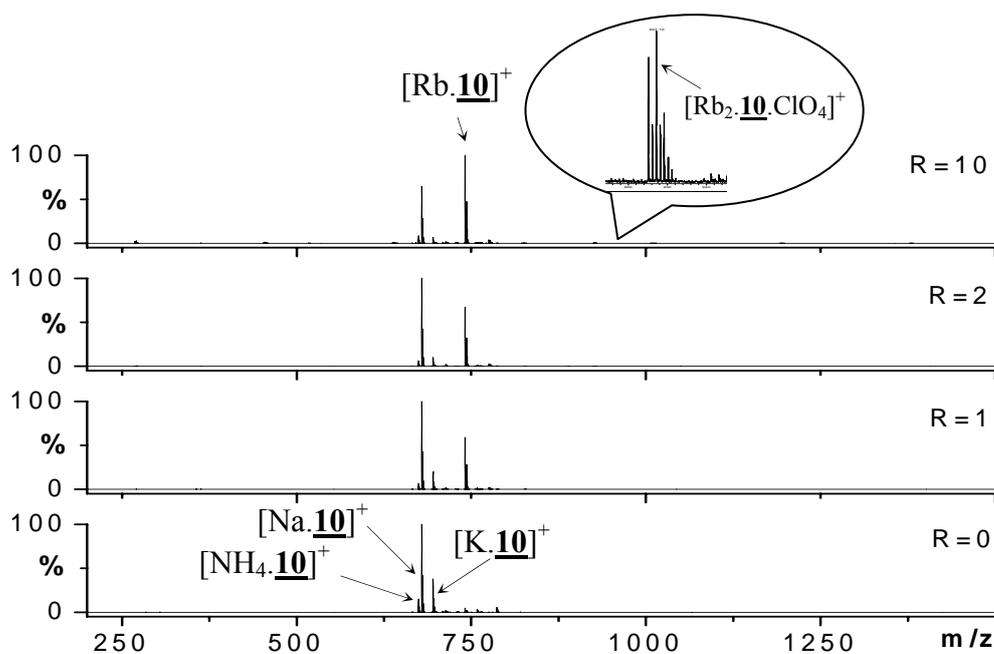
La stabilité du complexe  $[\text{Li}.\mathbf{10a}]^+$  est 17 fois plus stable que celui de  $[\text{Li}.\mathbf{10}]^+$  alors que les complexes  $[\text{Na}.\mathbf{10a}]^+$  et  $[\text{Na}.\mathbf{10}]^+$  sont de même ordre de grandeur. Ceci pourrait être expliqué par un effet de taille. Le ligand **10** est plus grand que le ligand **10a** et par conséquent peut complexer les cations les plus volumineux. Ceci explique en particulier la différence de stabilité des complexes de  $\text{Li}^+$  avec ces deux ligands.



*Figure 123 : Profil de stabilité des complexes des cations alcalins avec les ligands **10** et **10a** dans l'acétonitrile.*

Les spectres de masse à ionisation électrospray du ligand **10** seul et en présence de 1, 2 et 10 équivalents de  $\text{Rb}^+$  dans l'acétonitrile sont présentés à la figure 124.

Des pics attribuables aux complexes  $[\text{NH}_4.\mathbf{10}]^+$ ,  $[\text{Na}.\mathbf{10}]^+$  et  $[\text{K}.\mathbf{10}]^+$  apparaissent sur le spectre du ligand seul et sont dus à la présence d'impuretés. Dès l'ajout de  $\text{Rb}^+$ , un pic relatif au complexe  $[\text{Rb}.\mathbf{10}]^+$  apparaît à 741 m/z, confirmant les résultats spectrophotométriques. Ce signal devient majoritaire en fin de titrage. Nous observons également un faible signal attribué au complexe  $[\text{Rb}_2.\mathbf{10}.\text{(ClO}_4)]^+$  représentant moins de 2% de l'espèce ML.



**Figure 124:** Spectres ESI-MS relatifs à la complexation de  $Rb^+$  par **10** dans l'acétonitrile,  $R = 0, 1, 2, 10$ .

## 2. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINO-TERREUX

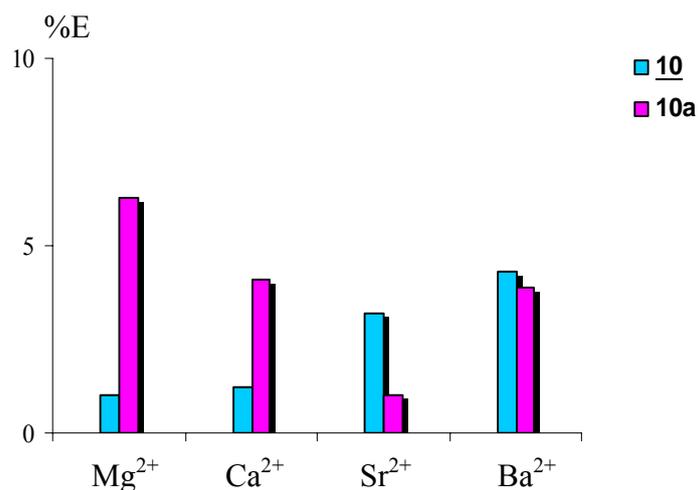
Les pourcentages d'extraction des cations alcalino-terreux par le ligand **10** sont présentés dans le tableau 34 et à la figure 125.

**Tableau 34 :** Pourcentages d'extraction des picrates des cations alcalino-terreux, de l'eau vers le dichlorométhane, par le ligand **10** à 20°C.

Ligand	%E <sup>a</sup>			
	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
<b>10</b>	≤ 1	1,2	3,2	4,3

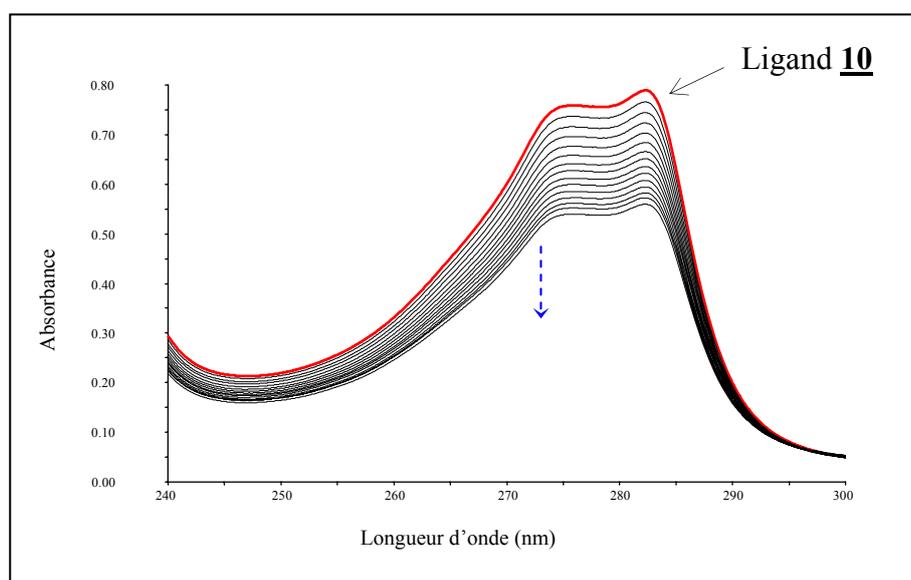
<sup>a</sup> erreur sur les pourcentages:  $\pm \sigma_{n-1} = 1$ .

L'affinité du ligand **10** pour les cations alcalino-terreux est faible ( $0 \leq \%E \leq 4,3$ ) mais elle augmente avec le rayon ionique. Le ligand **10a** est aussi un faible extractant de ces cations mais dans ce cas le profil d'extraction est différent, la tendance étant plutôt une diminution des pourcentages d'extraction dans la série.



**Figure 125** : Profils d'extraction (%E) des cations alcalino-terreux par les ligands **10** et **10a**.

Les spectres UV obtenus lors de la complexation des cations alcalino-terreux par le ligand **10** montrent un abaissement des absorbances, le spectre des complexes formés avec les cations Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup> restant similaire à celui du ligand libre (figure 126).



**Figure 126** : Spectres UV relatifs à la complexation de Sr<sup>2+</sup> par **10** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  (Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>), ( $C_L = 1,18 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $0 \leq R \leq 7,6$ ).

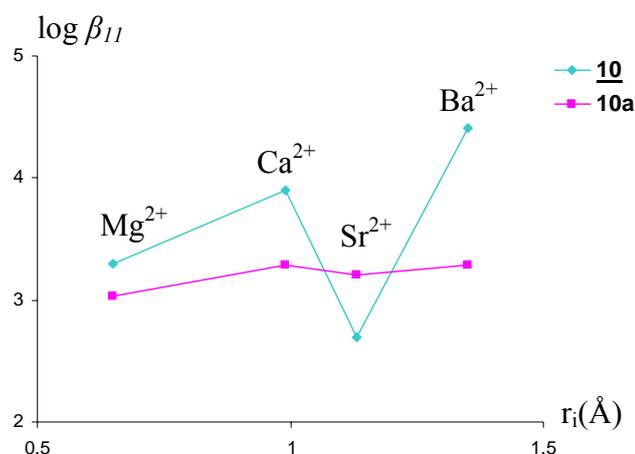
Le tableau 35 regroupe les constantes de stabilité déterminées pour les complexes ML avec **10**. Ces valeurs sont comparées à celles déterminées pour **10a** dans la figure 127.<sup>37</sup>

**Tableau 35** : Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations alcalino-terreux avec le ligand **10** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2}M$  ( $Et_4NClO_4$  ou  $Et_4NNO_3$ ), à  $25^\circ C$ .

Ligand	$\log \beta_{11}$			
	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
<b>10</b>	$3,3 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$	$4,41 \pm 0,04$

Les valeurs des constantes de stabilité des complexes avec le ligand **10**, comprises entre 2,7 et 4,41, montrent une sélectivité vis-à-vis de  $Ba^{2+}$ . Le complexe  $[Ba.10]^{2+}$  est 3 fois plus stable que le complexe  $[Ca.10]^{2+}$ . La variation de stabilité dans la série n'est pas monotone, le complexe  $[Sr.10]^{2+}$  étant significativement le moins stable.

Ce profil de stabilité est différent de celui des complexes avec le ligand **10a** pour lesquels toutes les constantes de stabilité sont de l'ordre de 3,1 unités logarithmiques.

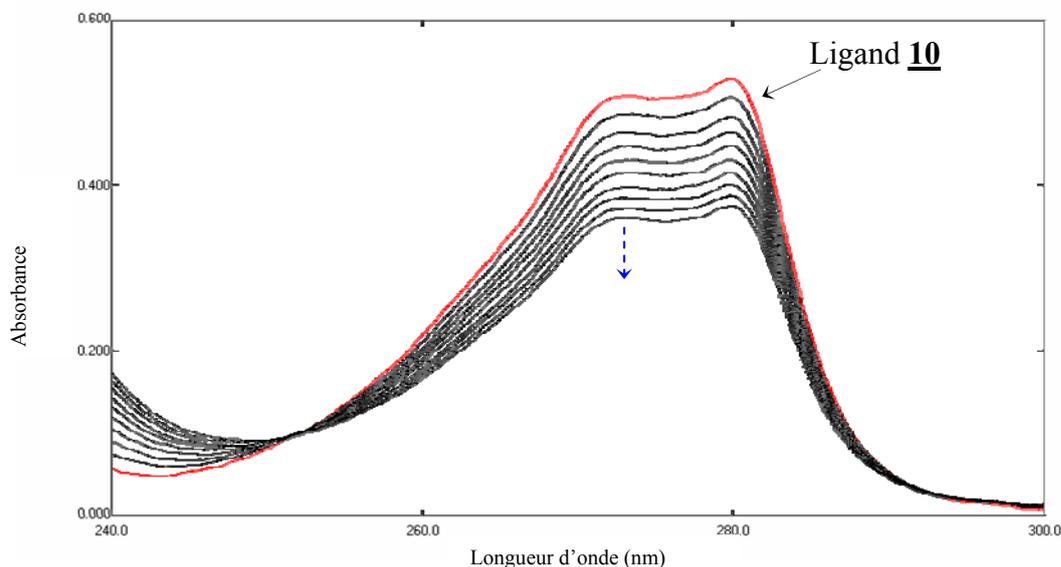


**Figure 127** : Profils de stabilité des complexes des cations alcalino-terreux avec les ligands **10** et **10a** dans l'acétonitrile.

### 3. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS DES METAUX DE TRANSITION

Le ligand **10** s'avère être un très faible extractant des cations des métaux de transition étudiés ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ ), les pourcentages d'extraction obtenus étant dans tous les cas inférieurs à 1.

La complexation des métaux de transition par le ligand **10** se manifeste par un abaissement des intensités sauf dans le cas de  $\text{Cu}^{2+}$  où une augmentation puis une diminution des absorbances sont observées. La figure 128 présente les spectres relatifs à la complexation de  $\text{Mn}^{2+}$  dans l'acétonitrile.



**Figure 128** : Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Mn}^{2+}$  par **10** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M (Et}_4\text{NClO}_4)$ ,  $(C_L = 1,07 \times 10^{-4} \text{ M}, 0 \leq R \leq 8,8)$ .

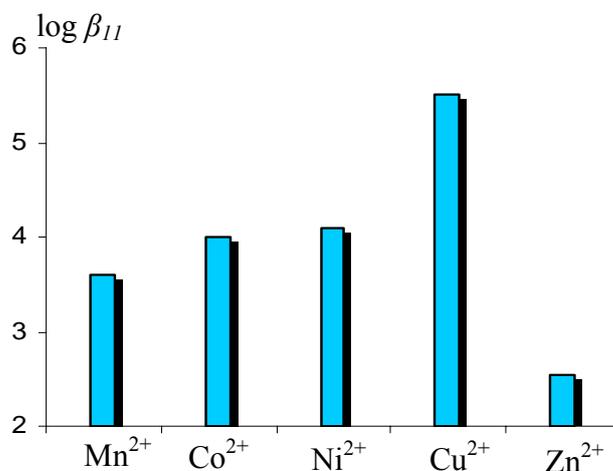
Ces variations spectrales s'interprètent par la formation de complexes 1:1 dont les constantes de stabilité sont données dans le tableau 36 et illustrées à la figure 129.

**Tableau 36**: Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations des métaux de transition avec le ligand **10** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2} \text{ M (Et}_4\text{NClO}_4 \text{ ou Et}_4\text{NNO}_3)$ , à  $25^\circ\text{C}$ .

Ligand	$\log \beta_{11}$				
	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
<b>10</b>	$3,6 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,2$	$2,54 \pm 0,06$

Les constantes de stabilité sont comprises entre 2,54 et 5,5 unités logarithmiques. La séquence de stabilité dans la série suit la loi de Irving-Williams : la stabilité augmente de  $\text{Mn}^{2+}$  à  $\text{Cu}^{2+}$  et diminue pour  $\text{Zn}^{2+}$ . Cette séquence met en évidence une sélectivité  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  ( $S_{\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}}$ ).

$9,1 \times 10^2$ ). Il est intéressant de noter que ce ligand est un bon complexant de ces cations bien qu'il n'en extrait aucun dans nos conditions expérimentales.



**Figure 129** : Profil de stabilité des complexes des cations des métaux de transition avec le ligand **10** dans l'acétonitrile.

#### 4. EXTRACTION ET COMPLEXATION DES CATIONS DES METAUX LOURDS

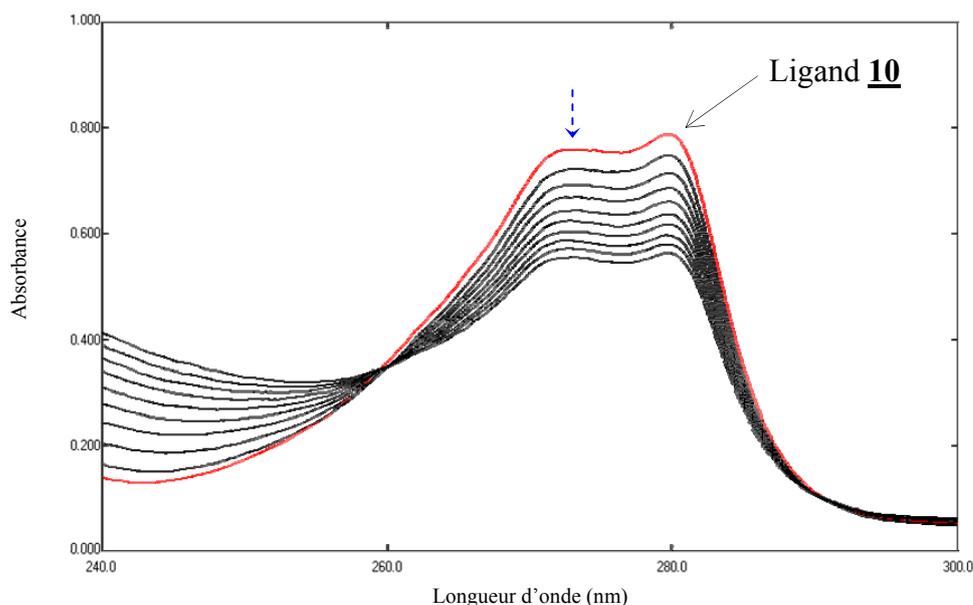
Les pourcentages d'extraction des cations des métaux lourds par le ligand **10**, présentés dans le tableau 37, sont compris entre 8,9 et 14,1, valeurs plus importantes que celles obtenues avec les autres cations bivalents. L'affinité de ce ligand est du même ordre de grandeur pour les cations  $Cd^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  et décroît pour  $Ag^+$ .

**Tableau 37**: Pourcentages d'extraction des picrates des cations des métaux lourds, de l'eau vers le dichlorométhane, par le ligand **10** à 20°C.

Ligand	%E <sup>a</sup>		
	$Cd^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Ag^+$
<b>10</b>	13,5	14,1	8,9

<sup>a</sup> erreur sur les pourcentages:  $\pm \sigma_{n-1} = 1$ .

La complexation de  $Hg^{2+}$  est représentée sur la figure 130. Une diminution de l'intensité des deux maximums d'absorption est observée au fur et à mesure de l'ajout de  $Hg^{2+}$ . Le même type de variation est observé pour les autres cations de cette série.



**Figure 130 :** Spectres UV relatifs à la complexation de  $\text{Hg}^{2+}$  par **10** dans l'acétonitrile,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NNO}_3$ ), ( $C_L = 7,49 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $0 \leq R \leq 1,5$ ).

Les espèces formées avec cette série de cations sont de stœchiométrie 1:1. Le tableau 38 rassemble leurs constantes de stabilité.

**Tableau 38:** Stabilité des complexes 1:1 ( $\log \beta_{11}$ ) des cations des métaux lourds avec le ligand **10** dans l'acétonitrile,  $I = 10^{-2} \text{ M}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NNO}_3$ ), à  $25^\circ\text{C}$ .

Ligand	$\log \beta_{11}$			
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+$
<b>10</b>	$3,5 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$	$3,43 \pm 0,01$

Le dérivé méthoxy octahomotétraoxa présente une sélectivité vis-à-vis du cation  $\text{Hg}^{2+}$ . Le complexe  $[\text{Hg}.\mathbf{10}]^{2+}$  est 200 fois plus stable que celui de  $[\text{Ag}.\mathbf{10}]^+$ . Par ailleurs, la stabilité des complexes des cations  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  est du même ordre de grandeur.

## 5. Conclusion

L'étude des propriétés complexantes du ligand **10** dans l'acétonitrile montre la formation de complexes de stœchiométrie 1:1 avec tous les cations étudiés. La stœchiométrie 2:1 n'est

cependant pas exclue vu les résultats de spectrométrie de masse concernant la complexation de  $\text{Rb}^+$ . Les complexes sont relativement stables et, en général, plus stables que ceux avec le calixarène homologue **10a** ce qui suggère que les atomes d'oxygène du pont participent à la complexation. Quelques sélectivités ont été mises en évidence notamment pour  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ . Les résultats obtenus pour les cations alcalins et alcalino-terreux ne permettent pas d'expliquer les séquences de sélectivité par un effet de taille. Il semble que la flexibilité soit le facteur prépondérant de la stabilité des complexes.

L'étude du transfert biphasique des picrates des cations métalliques montre que le dérivé octahomotétraoxacalix[4]arène tétraméthoxy présente un faible pouvoir extractant en particulier vis-à-vis des cations des métaux de transition.

---

---

**REFERENCES**

1. H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta*, **1985**, 32, 257.
2. L. G. Sillen, B. Warnqvist, *Arkiv. Kemi*, **1968**, 31, 377.
3. P. M. Marcos, S. Félix, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, B. Mellah, R. Abidi, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, *Supramol. Chem.*, **2006**, 18, 147.
4. S. Bell, J. Browne, V. McKee, M. A. McKervey, J. Malone, M. O'Leary, A. Walker, F. Arnaud-Neu, O. Boulangeot, O. Mauprivez, M. J. Schwing-Weill, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 489.
5. D. D. Perrin, B. Dempsey, E. P. Serjeant, *pKa Prediction for Organic Acids and Bases* ; Chapman and Hall : London, **1981**.
6. F. Arnaud-Neu, E. M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, B. Kaitner, A. J. Lough, M. A. McKervey, E. Marques, B. L. Ruhl, M. J. Schwing-Weill, E. M. Seward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8681.
7. P. M. Marcos, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, J. L. C. Pereira, *J. Phys. Org. Chem.*, **1999**, 12, 695.
8. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 6700.
9. V. Gutmann, *"The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions"* Plenum Press, New York, **1978**.
10. M. Saadioui, Z. Asfari, J. Vicens, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1187.
11. S. Felix, J. R. Ascenso, R. Lamartine, J. L. C. Pereira, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8539.
12. a/ A. Danil de Namor, S. Chahine, D. Kowalska, E. Castellano, O. Piro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12824.  
b/ M. J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu, M. A. McKervey, *J. Phys. Org. Chem.*, **1992**, 5, 496.
13. S. Bollender, *Diplôme D'Etudes Approfondies*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1997**.
14. F. Arnaud-Neu, S. Cremin, D. Cunningham, S. Harris, P. McArdle, M. McKervey, M. McManus, M. J. Schwing, K. Ziat,

- 
- J. Incl. Phenom. Mol. Recogn.*, **1991**, 10, 329.
15. a/ V. M. Goldschmidt,  
*Skifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I, Mat.-Naturv. Kl*, **1926**.  
b/ I. Marcus,  
*Ion Properties*, Marcel Dekker, New York, **1997**, 46.
16. H. Irving, R. J. P. Williams,  
*J. Chem. Soc.*, **1953**, 3192.
17. F. Arnaud-Neu, G. Ferguson, S. Fuangswasdi, A. Notti, S. Pappalardo, M. Parisi, A. Petringa,  
*J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 7770.
18. P. M. Marcos, B. Mellah, J. R. Ascenso, S. Michel, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu,  
*New J. Chem.*, **2006**, sous presse.
19. A. F. Danil de Namor, E. E. Castellano, L. E. P. Salazar, O. E. Piro, O. Jafou,  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 285.
20. P. M. Marcos, S. Felix, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, J. L. C. Pereira, P. Khazaeli-Parsa, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu,  
*New J. Chem.*, **2004**, 28, 748.
21. F. Arnaud-Neu, M. J. Schwing-Weill, K. Ziat, S. Cremin, S. J. Harris, M. A. McKervey,  
*New J. Chem.*, **1991**, 15, 33.
22. A. F. Danil de Namor, O. E. Piro, L. E. Pulcha Salazar, A. F. Aguilar-Cornejo, N. Al-Rawi, E. E. Castellano, F. J. Sueros Velarde,  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94, 3097.
23. E. Kauffmann, J-M. Lehn, J. P. Sauvage,  
*Helv. Chim. Acta*, **1976**, 59, 1099.
24. D. Hallen,  
*Pure Appl. Chem.*, **1993**, 65, 1527.
25. A. F. Danil de Namor, A. F. Aguilar-Cornejo, R. Soualhi, M. Shehab, K. B. Ouazzani, L. Mandi,  
*J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 14735.
26. R. M. Izatt, K. Pawlak, J. Bradshaw, R. L. B. Brueining,  
*Chem. Rev.*, **1991**, 91, 1721.
27. F. Arnaud-Neu, M. J. Schwing-Weill, K. Ziat, S. Cremin, S. J. Harris, M. A. McKervey,  
*New J. Chem.*, **1991**, 15, 33.
28. F. Arnaud-Neu, S. Barbosa, F. Berny, A. Casnati, N. Muzet, A. Pinalli, R. Ungaro, M. J. Schwing-Weill, G. Wipff,  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1999**, 2, 1727.

- 
29. S. K. Chang, I. Cho,  
*Chem. Lett.*, **1987**, 947.
  30. F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S. Fanni, D. Marrs, W. McGregor, M. A. McKervey, M. J. Schwing-Weill, V. Vetrogon, S. Wechsler,  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1995**, 2, 453.
  31. F. Arnaud-Neu, M-J. Schwing-Weill,  
*Synthet. Met.*, **1997**, 90, 157.
  32. M. J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu, M. A. McKervey,  
*J. Phys. Org. Chem.*, **1992**, 5, 496.
  33. K. H. No, J. S. Kim, O. J. Shon, S. H. Yang, I. H. Suh, j. G. Kim, R. A. Bartsch, J. Y. Kim,  
*J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 5976.
  34. K. No, J. H. Lee, S. H. Yang, K. H. Noh, S. K. Kim, J. Seo, S. S. Lee, J. S. Kim,  
*J. Incl. Phenom. Macroc. Chem.*, **2003**, 27, 167.
  35. N. Komatsu, T. Chishiro,  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 1, 1532.
  36. K. Iwamoto, A. Ikeda, K. Araki, T. Harada, S. Shinkai,  
*Tetrahedron*, **1993**, 49, 609.
  37. L. Baklouti, J. Cherif, R. Abidi, F. Arnaud-Neu, J. Harrowfield, J. Vicens,  
*Org. Biomol. Chem.*, **2004**, 2, 2786.

## **CONCLUSION GENERALE**

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse portent sur des dérivés des oxacalix[4]arènes présents sous différentes conformations (cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée) et porteurs de fonctions cétones, pyridines, méthoxy, esters et amides. L'étude de leurs interactions vis-à-vis d'une grande variété de cations métalliques : cations alcalins et alcalino-terreux, cations des métaux de transition et des métaux lourds a été menée selon différentes approches:

- 1) l'extraction biphasique des picrates métalliques de l'eau vers le dichlorométhane,
- 2) la détermination de la stoechiométrie et de la stabilité des complexes formés en milieu homogène, le méthanol et/ou l'acétonitrile, et dans certains cas des enthalpies et des entropies de complexation,
- 3) le suivi de la complexation par spectrométrie de masse en mode électrospray afin de vérifier la stoechiométrie des complexes formés,
- 4) la RMN du proton dans le chloroforme permettant d'accéder à la stoechiométrie des complexes dans ce milieu et de localiser le cation métallique dans le complexe.

Les objectifs de cette étude sont d'établir les propriétés d'extraction et de complexation de ces nouveaux dérivés qui se distinguent des calixarènes par la présence dans leur squelette macrocyclique de ponts oxa (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-) et donc par une cavité et une flexibilité plus grandes et de mettre en évidence l'apport de ces ponts sur ces propriétés et sur la sélectivité de ces ligands.

#### *Dérivés monooxacalix[4]arènes (1-4)*

Dans cette série de composés, le dérivé pyridine (**1**) et deux dérivés cétones porteurs de substituants *tert*-butyles (**2**) et phényles (**3**), en conformation cône, et le dérivé méthyl cétone (**4**) en cône partiel ont été étudiés.

Avec les cations alcalins et alcalino-terreux, les résultats spectrophotométriques de la complexation montrent que quel que soit le cation, les complexes formés avec les ligands en conformation cône sont de stoechiométrie 1:1. Ces résultats ont été confirmés dans certains cas par spectrométrie de masse. La stabilité des complexes est plus importante dans l'acétonitrile que dans le méthanol en accord avec les propriétés solvatantes de ces deux solvants. Les profils de stabilité des complexes avec **2** et **3** mettent en évidence des sélectivités en plateau pour Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> et pour Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup>. La RMN du proton a montré

par ailleurs la localisation non symétrique de  $K^+$  et  $Ca^{2+}$  dans la cavité hydrophile du macrocycle.

La présence du pont oxa dans ces composés modifie légèrement la stabilité des complexes. Par exemple, le dérivé **2** forme dans le méthanol des complexes nettement plus stables que le calixarène correspondant. La sélectivité est déplacée en faveur des cations les plus gros par rapport aux calixarènes. Par ailleurs, la nature des résidus sur la fonction cétone influence la stabilité des complexes, ceux avec le dérivé phényle étant souvent les plus stables, mais ne modifie pas la sélectivité. D'autre part, la présence des fonctions pyridines diminue généralement la stabilité des complexes. La sélectivité de **1** pour  $Ca^{2+}$  a toutefois été observée. Le dérivé méthylcétone **4**, en cône partiel, présente par contre une faible affinité vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux en particulier dans le méthanol. Ceci se traduit par de faibles variations spectrales et par l'absence du complexe de  $Mg^{2+}$  sur le spectre ESI-MS. Cette faible affinité serait principalement due à sa conformation en cône partiel, qui diminue le nombre des sites donneurs disponibles pour la complexation.

Les dérivés cétones forment dans le méthanol et l'acétonitrile des complexes stables avec les cations des métaux de transition dont la stœchiométrie varie avec le cation. Dans les deux solvants, des complexes 1:1 sont observés dans tous les cas sauf avec le ligand **2** qui forme un complexe 2:1 avec  $Ni^{2+}$ . Dans le cas de  $Cu^{2+}$ , les espèces 1:1 sont accompagnées d'une espèce 2:1 avec les ligands **2** et **4** et d'une espèce 1:2 avec le dérivé **3**. Ces stœchiométries pourraient s'expliquer par les différentes exigences stéréochimiques de ces cations qui gouvernent leur chimie de coordination. Les profils de stabilité s'inversent dans le cas du ligand **3** du méthanol à l'acétonitrile. En effet, dans l'acétonitrile, les complexes ML les plus stables sont ceux de  $Cu^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  et dans le méthanol, ceux de  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . Le ligand **1** s'avère également un fort complexant de ces cations et montre une sélectivité  $Cu^{2+}/Zn^{2+}$  dans le méthanol.

Avec les métaux lourds, la stœchiométrie 1:1 des complexes avec les dérivés cétones a été établie par spectrophotométrie et par spectrométrie de masse dans le cas du système  $Ag^+/\mathbf{4}$  dans l'acétonitrile et par RMN du proton dans le cas du système  $Pb^{2+}/\mathbf{L}$  ( $\mathbf{L} = \mathbf{2}$  ou  $\mathbf{3}$ ). Cette dernière technique a montré également la position différente du cation dans les deux cas, qui semble dépendre de la nature du résidu (*tert*-butyle, phényle) sur la fonction cétone.

Quelques sélectivités intéressantes ont été observées telles que la sélectivité du ligand **2** pour  $Ag^+$  dans le méthanol et pour  $Cd^{2+}$  dans l'acétonitrile, et la sélectivité de **3** pour  $Pb^{2+}$  dans

l'acétonitrile et pour  $\text{Cd}^{2+}$  dans le méthanol. Le ligand **1** présente des sélectivités dans l'acétonitrile vis-à-vis de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  et vis-à-vis de  $\text{Ag}^+$  dans le méthanol.

L'étude microcalorimétrique effectuée dans quelques cas a permis d'accéder à l'origine enthalpique de la stabilité des complexes des cations  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  avec le ligand **1**. La stabilisation du complexe de  $\text{K}^+$  est à la fois d'origine enthalpique et entropique. Par contre, la complexation de  $\text{Cu}^{2+}$  résulte d'une contribution enthalpique très forte et très favorable surmontant une contribution entropique très négative et défavorable.

### *Dérivés dioxacalix[4]arènes (5-9)*

Les dérivés dioxacalix[4]arènes étudiés comportent des fonctions esters (**5**), des fonctions amides secondaires (**6**, **7** et **9**) et des fonctions amides tertiaires (**8**). Ces ligands présentent deux types de conformation : 1,2-alternée pour les ligands **5**, **6**, **7** et **8** et 1,3-alternée pour le ligand **9**.

L'étude spectrophotométrique du dérivé éthylester **5**, dans l'acétonitrile, montre la formation de l'espèce  $\text{M}_2\text{L}$  avec les cations alcalins et de l'espèce  $\text{ML}$  avec les cations alcalino-terreux, des métaux de transition et des métaux lourds. La stoechiométrie  $\text{ML}$  du complexe de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  déterminée par RMN du proton dans le chloroforme est cohérente avec celle définie par spectrophotométrie dans l'acétonitrile. Bien que le pouvoir extractant de ce ligand soit faible ( $\%E \leq 5,5$ ), le pouvoir complexant semble être plus important avec l'apparition d'une sélectivité pour  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ . Les propriétés de ce ligand, comparables à celles des calixarènes de grande taille, seraient dues à la présence des ponts oxa qui augmentent la taille de la cavité des ligands. Les variations des déplacements chimiques des spectres RMN du proton suggèrent l'inclusion du cation  $\text{Ca}^{2+}$  dans la cavité centrale du macrocycle tout en gardant la symétrie du ligand, contrairement au cation  $\text{Ba}^{2+}$  qui est piégé d'une façon asymétrique.

Les dérivés pyridinamide (**6**), phénylamide (**7**) et n-butylamide (**9**) présentent un faible pouvoir extractant, contrairement au dérivé diéthylamide **8** dont les pourcentages d'extraction, compris entre 5,6 et 96 laissent apparaître des sélectivités, en particulier pour  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . Même s'il est important, le pouvoir extractant du ligand **8** reste généralement inférieur à celui de son homologue calixarénique **88**. Ceci peut être attribué à l'élargissement de la cavité du macrocycle par la présence des deux ponts oxa et à l'effet de la différence conformationnelle.

L'étude spectrophotométrique montre la formation des espèces  $M_2L$  et/ou  $ML$  avec les ligands **6**, **7** et **9** selon le cation. La stœchiométrie 2:1 des complexes de  $Rb^+$  avec le ligand **7** et de  $K^+$  avec le ligand **9** est confirmée par ESI-MS. Dans le cas du ligand **9**, la formation de l'espèce  $M_2L$  avec  $Ca^{2+}$  et de  $ML$  avec  $Zn^{2+}$  est en accord avec la RMN du proton dans le chloroforme. La localisation de ces cations n'a pas pu être proposée vu l'élargissement des signaux attribué plutôt à des échanges inter et intramoléculaire.

Le ligand **8** forme des complexes  $ML$  avec tous les cations. Des sélectivités pour  $Li^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  ont été relevées et peuvent atteindre la valeur de  $10^3$  dans certains cas. La stœchiométrie 1:1 a également été observée par RMN du proton dans le cas des cations  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ag^+$ . Les variations des déplacements chimiques ont permis de suggérer la position des cations  $Ca^{2+}$  et  $Ag^+$  au centre de la couronne.

D'une manière générale, le dérivé ester **5** et les dérivés amides secondaires **6**, **7** et **9** sont moins efficaces que le dérivé amide tertiaire qui présente un fort pouvoir extractant et complexant.

#### ***Dérivé tétraoxacalix[4]arènes tétraméthoxy (10)***

L'étude du transfert biphasique des picrates des cations métalliques montre que le dérivé **10** présente un pouvoir extractant faible en particulier vis-à-vis des cations alcalino-terreux et des métaux de transition. Par contre, ce ligand est plus efficace pour les cations alcalins et des métaux lourds.

L'étude des propriétés complexantes du ligand **10** dans l'acétonitrile, montre la formation du complexe de stœchiométrie 1:1 avec tous les cations étudiés. La stœchiométrie 2:1 n'est cependant pas exclue vu les résultats de spectrométrie de masse concernant la complexation de  $Rb^+$ . Les complexes sont relativement stables et en général plus stables que ceux du calixarène homologue **10a** ce qui suggère que les atomes d'oxygène du pont participent à la complexation. Des sélectivités pour  $Cs^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  ont été mises en évidence. La flexibilité du ligand, plutôt qu'un effet de taille, permettrait d'expliquer les résultats obtenus pour les alcalins et alcalino-terreux.

# **ANNEXE I**

## 1. Solvants

Deux solvants ont été utilisés comme milieux d'étude des propriétés complexantes des ligands :

- ❑ l'acétonitrile (Riedel-de Haën, analytical reagent, teneur en eau < 0,1%)
- ❑ le méthanol (Carlo Erba, 99,9%, teneur en eau < 0,1%)

Ces solvants ont été choisis du fait de l'insolubilité des calixarènes étudiés dans l'eau.

Nous avons utilisé le dichlorométhane (Fluka, teneur en eau < 0,01%) pour l'extraction liquide-liquide et le chloroforme deutéré pour l'étude de RMN du proton.

## 2. Ligands étudiés

Les ligands étudiés dérivent du *p-tert*-butyloxacalix[4]arène, du *p*-phényloxacalix[4]arène et du *p*-méthyloxacalix[4]arène, et se présentent sous la forme de solides blancs. Ils sont rappelés dans le tableau suivant:

Ligands	Nom	Formule	Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Conformation
<u>1</u>	<i>p-tert</i> -butyldihomooxacalix[4]arène tétrapyridinyl	C <sub>69</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> H <sub>78</sub>	1043,40	cône
<u>2</u>	<i>p-tert</i> -butyldihomooxacalix[4]arène tétra( <i>tert</i> -butylcétone)	C <sub>69</sub> O <sub>9</sub> H <sub>98</sub>	1071,52	cône
<u>3</u>	<i>p-tert</i> -butyldihomooxacalix[4]arène tétraphénylcétone	C <sub>72</sub> O <sub>9</sub> H <sub>82</sub>	1091,43	cône
<u>4</u>	<i>p-tert</i> -butyldihomooxacalix[4]arène tétraméthylcétone	C <sub>57</sub> O <sub>9</sub> H <sub>74</sub>	903,20	cône partiel B
<u>5</u>	<i>p-phényl</i> - tétrahomodioxacalix[4]arène tétraéthylester	C <sub>70</sub> O <sub>14</sub> H <sub>68</sub>	1133,30	C-1,2 alternée
<u>6</u>	<i>p-phényl</i> - tétrahomodioxacalix[4]arène tétrapyridinylamide	C <sub>86</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub> H <sub>76</sub>	1381,59	C-1,2 alternée

<u>7</u>	<i>p</i> -phényl-tétrahomodioxacalix[4]arène N-phénylamide	C <sub>90</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> H <sub>80</sub>	1377,64	C-1,2 alternée
<u>8</u>	<i>p</i> -phényl-tétrahomodioxacalix[4]arène N,N-diéthylamide	C <sub>78</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> H <sub>88</sub>	1241,57	C-1,2 alternée
<u>9</u>	<i>p</i> -phényl-tétrahomodioxacalix[4]arène N-butylamide	C <sub>78</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> H <sub>88</sub>	1241,57	1,3 alternée
<u>10</u>	<i>p</i> -méthyl-octahomotétraoxacalix[4]arène tétraméthoxy	C <sub>40</sub> O <sub>8</sub> H <sub>48</sub>	656,81	cône
<u>11</u>	<i>p</i> -tert-butylcalix[4]arène tétrapyrindinyl	C <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> H <sub>76</sub>	1013,38	cône

Ils ont été utilisés à des concentrations telles que leurs maximums d'absorbance ne dépassent pas 1,5 unités.

### 3. Sels métalliques

Les sels métalliques utilisés dans le méthanol sont des chlorures ou des nitrates :

#### Alcalins

LiCl (Fluka, Microselect)  
NaCl (Merck, p.a)  
KCl (Merck, p.a)  
RbCl (Merck, p.a)  
CsCl (Fluka, purum)

#### Alcalino-terreux

MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck, p.a)  
CaCl<sub>2</sub> (Merck, p.a)  
SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck, p.a)  
BaCl<sub>2</sub> (Merck, p.a)

#### Métaux de transition

Cu(II)Cl<sub>2</sub> (Fluka)  
ZnCl<sub>2</sub> (Merck, p.a.)  
Co(II)Cl<sub>2</sub> (Fluka)  
Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Fluka)  
MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Merck)

#### Métaux lourds

Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Merck)  
Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck)  
AgNO<sub>3</sub> (Acros)  
HgCl<sub>2</sub> (Prolabo)

Dans l'acétonitrile où les chlorures sont très peu solubles, les sels métalliques utilisés sont sous forme soit de perchlorates soit de nitrates :

<b>alcalins</b>	<b>Alcalino-terreux</b>	<b>Métaux de transition</b>	<b>Métaux lourds</b>
LiClO <sub>4</sub> (Fluka, purum)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Merck, p.a.)	Cu(II)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Fluka)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (Merck)
NaClO <sub>4</sub> (Fluka, purum)	SrClO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (Alfa Aesar)	Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Alfa products)	Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Merck)
KClO <sub>4</sub> (Prolabo)	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (Fluka, purum)	Co(II)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Fluka)	AgNO <sub>3</sub> (Acros)
RbClO <sub>4</sub> (Sigma)	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Prolabo)	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (Merck)	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (Prolabo)
CsClO <sub>4</sub> (Alfa Aesar)		Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Merck)	

Tous ces sels ont été séchés sous vide pendant au moins 24 h avant utilisation. La concentration des solutions des sels hydratés est déterminée par un dosage complexométrique en présence d'un indicateur coloré approprié.<sup>1</sup>

Pour l'extraction, l'anion trinitrophénolate appelé aussi anion picrate, a été choisi pour sa lipophilie élevée et ses propriétés spectrales. Les cations sont donc utilisés sous forme de picrates de sels métalliques. Ces picrates sont synthétisés à partir d'un mélange de solutions aqueuses d'acide picrique (Fluka puriss) et des solutions d'hydroxyde métallique.<sup>2-3</sup>

#### 4. Electrolyte-support

La force ionique a été maintenue constante par l'emploi de perchlorate de tétraéthylammonium Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (Fluka, purum), de chlorure de tétraéthylammonium Et<sub>4</sub>NCl (Fluka, purum) ou de nitrate de tétraéthylammonium Et<sub>4</sub>NNO<sub>3</sub> (Acros) à 10<sup>-2</sup> M, selon le solvant et les sels métalliques utilisés. Ces sels ont été séchés sous vide pendant au moins 24 h avant utilisation.

#### 5. Matériels utilisés

- ❑ Les spectres RMN du proton ont été enregistrés à 300 MHz à l'aide d'un spectromètre Bruker SY 300. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS et exprimés en ppm.
- ❑ Les analyses spectrophotométriques UV ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN ELMER lambda 11, piloté par ordinateur et un programme UV WINLAB

<sup>1</sup> Méthodes d'Analyse Complexométriques avec le Titriplex, 3rd ed., ed. E. Merck, Grafis, Darmstadt, **1992**.

<sup>2</sup> M. Kirch, Thèse de doctorat d'état, ULP Strasbourg, **1980**.

<sup>3</sup> Slim, Ramadan, El Sadar, *J. Biol. Chem.*, **1958**, 227, 881.

version 2 et d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-2101-PC à double faisceau muni du programme d'exploitation UVPC. Ces deux appareils sont équipés d'un dispositif de thermorégulation maintenant à  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  la température des cuves spectrophotométriques en quartz de trajet optique généralement égal à 1 cm.

- ❑ Les spectres de masse en mode électrospray ont été enregistrés sur un spectromètre Quattro II, Micromass, Altrincham, UK.
- ❑ Le microcalorimètre utilisé lors de l'étude thermodynamique est le TAM (Thermal Activity Monitor) 2277 de Thermometric.

## **ANNEXE II**

**Tableau 1** : Déplacements chimiques (en ppm) du dihomooxacalix[4]arène tétra(*tert*-butyl)cétone **2** et de son complexe de K<sup>+</sup> dans CDCl<sub>3</sub>.

H correspondant	$\delta$ ( <b>2</b> )	$\delta$ [K . <b>2</b> ] <sup>+</sup>
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (36H-2s)	1,15-1,20	1,20-1,22
COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (36H-2s)	1,15-1,20	1,25-1,30
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	3,22	3,43
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	3,32	3,45
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	4,61	4,12
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	4,65	4,22
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	4,71	4,25
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	4,81	4,55
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	4,90	4,75
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,15	4,81
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,22	4,92
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	6,75	7,01
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	6,92	7,21
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	7,01	7,31
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	7,12	7,43
Pic( H )	-	8,82 ( <b>2H</b> )

**Tableau 2:** Déplacements chimiques (en ppm) du dihomooxacalix[4]arène tétraphénylcétone **3** et de son complexe de  $K^+$  dans  $CDCl_3$ .

H correspondant	$\delta$ ( <b>3</b> )	$\delta$ [ <b>K . 3</b> ] <sup>+</sup>
$C(CH_3)_3$ (36H-2s)	1,05-1,12	1,25-1,27
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	3,39	3,45
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	4,54	3,62
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	5,03	4,15
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	5,06	4,40
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	5,08	4,45
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,19	4,90
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,45	5,22
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,64	5,3
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,70	5,5
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	6,89	7,15
ArH <sub>mé</sub> ta (4H-2d)	6,92	7,31
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	7,06	7,35
COArH (12H-m)	7,46-7,20	7,45-7,58
COArH (8H-4d)	7,86-7,83 7,81-7,79	7,60-7,65 7,81-7,85
Pic( H )	-	8,61 ( <b>2H</b> )

**Tableau 3:** Déplacements chimiques (en ppm) du dihomooxalix[4]arène tétra(*tert*-butyl)cétone **2** et de son complexe de Ca<sup>2+</sup> dans CDCl<sub>3</sub>.

H correspondant	$\delta$ ( <b>2</b> )	$\delta$ [Ca. <b>2</b> ] <sup>2+</sup>
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (36H-2s)	1,15-1,20	1,15-1,2
COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (36H-2s)	1,15-1,20	1,4 -1,42
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	3,20	3,60
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	3,30	3,65
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	4,61	3,7
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	4,65	3,80
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	4,70	4,30
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	4,80	4,40
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	4,90	5,20
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,15	5,25
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,22	5,30
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	6,75	7,10
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	6,90	7,20
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	7,00	7,30
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	7,10	7,45
Pic( H )	-	8,70 (4H)

**Tableau 4:** Déplacements chimiques (en ppm) du dihomooxacalix[4]arène tétraphénylcétone **3** et de son complexe de Ca<sup>2+</sup>, dans CDCl<sub>3</sub>.

H correspondant	$\delta$ ( <b>3</b> )	$\delta$ [Ca . <b>3</b> ] <sup>2+</sup>
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (36H-2s)	1,05-1,12	1,30-1,70
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	3,39	3,70
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	4,54	3,80
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	5,03	4,30
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	5,06	4,35
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	5,08	4,80
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,19	5,30
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,45	5,75
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,64	5,80
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,70	5,90
ArH <sub>mé debate</sub> (2H-d)	6,89	7,20
ArH <sub>mé debate</sub> (4H-2d)	6,92	7,40
ArH <sub>mé debate</sub> (2H-d)	7,06	7,45
COArH (12H-m)	7,46-7,20	7,60-7,70
COArH (8H-4d)	7,86-7,83 7,81-7,79	7,73-7,75 7,80-7,83
Pic( H )	-	8,50 ( <b>4H</b> )

**Tableau 5** : Déplacements chimiques (en ppm) du dihomooxalix[4]arène tétra(*tert*-butyl)cétone **2** et de son complexe de Pb<sup>2+</sup> dans CDCl<sub>3</sub>.

H correspondant	$\delta$ ( <b>2</b> )	$\delta$ [Pb . <b>2</b> ] <sup>2+</sup>
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (36H-2s)	1,15-1,20	1,10-1,15
COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (36H-2s)	1,15-1,20	1,25-1,35
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	3,20	3,55
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	3,30	3,60
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	4,60	3,85
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	4,65	4,10
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	4,70	4,25
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	4,80	4,70
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	4,90	5,25
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,15	5,30
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,22	5,40
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	6,75	7,05
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	6,90	7,25
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	7,00	7,30
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	7,10	7,45
Pic( H )	-	8,75 (4H)

**Tableau 6:** Déplacements chimiques (en ppm) du dihomooxalix[4]arène tétraphénylcétone **3** et de son complexe de Pb<sup>2+</sup> dans CDCl<sub>3</sub>.

H correspondant	$\delta$ ( <b>3</b> )	$\delta$ [Pb . <b>3</b> ] <sup>2+</sup>
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (36H-2s)	1,05-1,12	1,25-1,27
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	3,39	3,70
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	4,54	3,80
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	5,03	4,30
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (2H-d)	5,06	4,55
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	5,08	4,60
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,19	5,05
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,45	5,75
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,64	5,80
OCH <sub>2</sub> CO (2H-d)	5,70	6,05
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	6,89	7,10
ArH <sub>mé</sub> ta (4H-2d)	6,92	7,30
ArH <sub>mé</sub> ta (2H-d)	7,06	7,40
COArH (12H-m)	7,46-7,20	7,50-7,60
COArH (8H-4d)	7,86-7,83 7,81-7,79	7,68-7,70 7,80-7,85
Pic( H )	-	8,75 ( <b>4H</b> )

**Tableau 7:** Déplacements chimiques (en ppm) du tétrahomodioxacalix[4]arène tétraéthylester **5** et de ses complexes de Ca<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup> dans CDCl<sub>3</sub>.

H correspondant	$\delta$ ( <b>5</b> )	$\delta$ [Ca . <b>5</b> ] <sup>2+</sup>
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (12 H-t)	0,93 ( <i>J</i> =15Hz)	0,90
ArCH <sub>2</sub> Ar (2 H-d)	3,54 ( <i>J</i> =14Hz)	3,51
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (8 H-q)	3,86 ( <i>J</i> =21Hz)	3,81
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (4 H-d)	4,54 ( <i>J</i> =12Hz)	4,04
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (4 H-d)	4,77 ( <i>J</i> =12Hz)	4,39
OCH <sub>2</sub> CO (4 H-d)	3,95 ( <i>J</i> =15Hz)	4,50
OCH <sub>2</sub> CO (4 H-d)	4,40 ( <i>J</i> =15Hz)	4,77
ArCH <sub>2</sub> Ar (2 H-d)	5,18 ( <i>J</i> =14Hz)	5,05
ArH <sub>méta</sub> + H <sub>Phy</sub> (28 H-m)	7,29-7,52	7,30-7,49
Pic( H )	-	8,82 (4H)

**Tableau 8** : Déplacements chimiques (en ppm) du tétrahomodioxacalix[4]arène tétraéthylamide **8** et de ses complexes de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  dans  $\text{CDCl}_3$ .

H correspondant	$\delta$ ( <b>8</b> )	$\delta$ [ <b>Ca</b> . <b>8</b> ] <sup>2+</sup>	$\delta$ [ <b>Zn</b> . <b>8</b> ] <sup>2+</sup>	$\delta$ [ <b>Ag</b> . <b>8</b> ] <sup>+</sup>
NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (12H-t)	1,17	1,25	1,23	1,19
NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (12H-t)	1,23	1,26	1,23	1,24
NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (16H-2q)	3,40	3,73	3,48	3,29 3,46
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d) (Système AB)	3,47 ( <i>J</i> =3,9 Hz)	3,66	3,47	3,56
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (4H-d) (Système AB)	4,53 ( <i>J</i> =12 Hz)	4,26	4,34	4,48
OCH <sub>2</sub> CON (4H-d) (Système AB)	4,70 ( <i>J</i> =12 Hz)	4,59	4,98	4,68
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (4H-d) (Système AB)	4,96 ( <i>J</i> =12 Hz)	4,81	4,87	4,99
OCH <sub>2</sub> CON (4H-d) (Système AB)	5,04 ( <i>J</i> =12 Hz)	5,21	5,17	5,10
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d) (Système AB)	5,02 ( <i>J</i> =3,9 Hz)	4,32	4,77	5,08
H <sub>Phy</sub> (12H-m)	7,08	7,36	7,33	7,28
ArH <sub>méta</sub> (8H-m)	7,15	7,38	7,35	7,36
H <sub>Phy</sub> (8H-d)	7,20	7,64	7,46	7,41
Pic( H )	-	8,66 ( <b>4H</b> )	8,71 ( <b>4H</b> )	8,75 ( <b>2H</b> )

**Tableau 9** : Déplacements chimiques (en ppm) du tétrahomodioxacalix[4]arène tétra-n-butylamide **9**, dans CDCl<sub>3</sub>.

H correspondant	$\delta$ ( <b>9</b> )
CH <sub>3</sub> (12H-t)	0,91
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (16H-m large)	1,36
NH (4H- t large)	1,7
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	3,53 ( <i>J</i> =14 Hz)
NCH <sub>2</sub> (8H-q)	3,87
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (4H-d)	3,94 ( <i>J</i> =16 Hz)
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (4H-d)	4,39 ( <i>J</i> =16 Hz)
OCH <sub>2</sub> CON (4H-d)	4,53 ( <i>J</i> =11 Hz)
OCH <sub>2</sub> CON (4H-d)	4,76 ( <i>J</i> =11 Hz)
ArCH <sub>2</sub> Ar (2H-d)	5,17 ( <i>J</i> =14 Hz)
H <sub>Phy</sub> + H <sub>méta</sub> (28H-m)	7,35-7,52
Pic( H )	-