

UMR 7178

Thèse

Thèse

Présentée par

Apollinaire TENGO MOUELET

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I

Spécialité : Chimie -Analytique

**PROPRIETES EXTRACTANTES DES CALIXARENES
FONCTIONNALISES AVEC DES FONCTIONS NEUTRES ET
CARBOXYLIQUES. EFFET DE LA LONGUEUR DES GROUPES
PENDANTS SUR LA SELECTIVITE D'EXTRACTION.**

Soutenue le 28 Novembre 2007 devant la commission d'examen.

**Pr. M. BURGARD
Pr. G. WIPFF
Pr. G. COTE
Pr. K. LUTZENKIRCHEN
Dr. Z. ASFARI**

**Directeur de thèse
Rapporteur interne
Rapporteur externe
Rapporteur externe
Examinateur**

Institut Pluridisciplinaire
Hubert Curien
Département des
Sciences Analytiques

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
ECOLE DE CHIMIE POLYMERES ET MATERIAUX DE STRASBOURG
LABORATOIRE DES PROCEDES DE SEPARATION

THÈSE

Présentée par

Apollinaire TENGO MOUELET

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Discipline : Chimie -Analytique

« PROPRIETES EXTRACTANTES DES CALIXARENES
FONCTIONNALISES AVEC DES FONCTIONS NEUTRES ET
CARBOXYLIQUES. EFFET DE LA LONGUEUR DES GROUPES
PENDANTS SUR LA SELECTIVITE D'EXTRACTION. »

Soutenue le 28 novembre 2007 devant la commission d'examen

Pr. M. BURGARD

Directeur de thèse

Pr. G. WIPFF

Rapporteur interne

Pr. G. COTE

Rapporteur externe

Pr. K. LUTZENKIRCHEN

Rapporteur externe

Dr. Z. ASFARI

Examineur

Dédicaces

A ma mère,

A mon père

*Madame et Monsieur TENGO que le monde
du silence n'a pas laissé indifférents.
Je vous dédie encore ce travail résultant du
fruit de votre sagesse.*

Remerciements

Avant d'exposer les résultats de cette étude, je tiens à rendre grâce à DIEU qui m'a donné la force et les capacités de surmonter toutes les épreuves le long de ma vie estudiantine, et à exprimer ma profonde et sincère gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont œuvré pour la réalisation de cet ouvrage.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de procédés de séparation (LPS) de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg, sous la direction du Professeur Michel BURGARD. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et la sollicitude constante qu'il m'a témoignée lors de l'accomplissement de ce travail.

Docteur Zouhair ASFARI, je tiens à te remercier d'avoir pris en charge, avec efficacité et ténacité, le suivi de ce travail, je t'exprime ma profonde gratitude pour le soutien scientifique que tu m'as accordé, mais surtout pour ta disponibilité toutes les fois que le besoin se faisait sentir, pour l'écoute consentie et la clarté de vos relations humaines.

Que le Professeur George WIPFF du Laboratoire de Chimie Quantique et Modélisation Moléculaire de l'Institut de Chimie de Strasbourg, le Professeur Gérard COTE du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et le Professeur Klaus LUTZENKIRCHEN de l'Institut des Transuraniens Commission Européenne de Karlsruhe (Allemagne), reçoivent par ces mots, tous mes remerciements d'avoir accepté de juger ce travail. Je vous prie de croire à ma très respectueuse reconnaissance pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement le Docteur Dominique TREBOUET, Maître de Conférences à l'IUT Louis Pasteur et le Docteur Barbara ERNST, Maître de Conférences à l'ECPM de m'avoir aidé à intégrer le groupe dès mon arrivée en France et pour leurs qualités humaines.

Je voudrais également témoigner du plaisir que j'ai eu au contact de mes compagnons de thèse et de travail : Abohachem LAGUECIR, Leila BENNOUNA, Jaouad HADDAOUI, Rachid SOUAN, Stéphane HAAG, Frédéric BRISACH, Jean-Philippe BELLENGER, Alexandre MATHIEU, Besma MELLAH, Najah CHERIAA, Elias BOU MAROUN, Saliha BOUHROUM. Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin et que j'ai involontairement oublié.

A tous mes collègues du laboratoire : Jamal AMER, Zaher ALBARAKAT, Radoslaw POMECKO, Samir SAFI, je vous dois une grande considération pour votre franche collaboration et votre esprit de convivialité présent dans nos relations le long de ce travail.

Je remercie Madame Françoise ARNAUD, Directeur de Recherche au CNRS, et son équipe : Véronique HUBSCHER, Bernadette GEIN, Sylvia MICHEL, Marco KRAEMER et Patrick GUTERL pour la sympathie qu'il mon témoignée pendant ces années de recherche.

Je tiens également à remercier M. Dominique LAKKIS responsable du SAA, Michel SCHMITT responsable de RMN et Edmond STARKBAUER responsable du magasin de l'ECPM pour leur franche collaboration. Je remercie très profondément le Dr. Lionel ALLOUCHE et le Dr. Roland GRAFF du Service de RMN, Institut de Chimie LC3 - UMR 7177 Université Louis Pasteur – CNRS, qui nous permis d'obtenir les valeurs des coefficients de diffusion par RMN DOSY.

A mes parents, qu'il me soit permis de matérialiser toute l'affection et la considération sans retenues que je vous devais. Par vos prières, vos rêves, vos conseils et votre contribution morale je suis arrivé au terme de ce travail. En particulier à mes frères et sœurs ; Serge TENGO, Eulalie TENGO, Geneviève TENGO, Angèle TENGO, Jeannine TENGO, Rigobert TENGO, à tous mes neveux et nièces et ceux qui nous ont laissé, notamment Ida TENGO, J. Claude LOLO, Edouard TENGO.

A tous mes compatriotes de Strasbourg ! Je vous suis très reconnaissant pour la considération que vous avez accordée à mon égard. Je profite donc de cette occasion pour remercier particulièrement : Blanchard KIMINO, Boniface N'DONGUI, Générose et Glaise BANTANTOU, le Doyen MIMI, Arthur MIMI, Destin NGOKA, la famille KESSY, Rebecca et Roland MAFOUANA, Philémon MABIALA, Guy KIMINO, Balex, Joni KIABELOT, Solo NSOMOTTO, Ahmed MABIALA, Roland LOUBAKI, Mlle Charline MEINO, Mlle Sonia TUZELET, Alain NGOMA, Sylvain, Djo MAFOUMBA Serge MASSENGO, Edmond NIAMAKESSI, Wilfrid PAKA-PAKA et les autres qui m'ont soutenu.

Qu'il me soit permis de remercier particulièrement, Diane Claudia OMPA , par ces motivations, son amour témoigné à mon égard et ses correspondances pertinentes, m'ayant permis de finir à bien ce travail.

A tous mes amis d'enfance ! Je vous remercie pour votre hospitalité.

A tous ceux que la recherche du savoir a conduit loin des leurs...je vous suis infiniment reconnaissant.

SOMMAIRE

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Bibliographie.....	8
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1. Calixarènes.....	I-1
I.1.1. Introduction.....	I-1
I.1.2. Historique.....	I-3
I.1.3. Structure	I-4
I.1.3.1. Calixarènes parents	I-5
I.1.3.2. Fonctionnalisation et conformation des calixarènes parents	I-5
I.1.3.3. Nomenclature.....	I-8
I.1.4. Propriétés complexantes des calixarènes	I-9
I.1.4.1. Propriétés d'inclusion	I-9
I.1.4.2. Propriétés des calixarènes parents	I-9
I.1.4.3. Propriétés des calixarènes fonctionnalisés.....	I-11
I.1.4.3.1. Modification sur le bord inférieur « Lower –rim ».....	I-11
I.1.4.3.2. Modification sur le bord supérieur « Upper –rim »	I-12
I.1.4.4. Propriétés complexantes des calixarènes neutres	I-12
I.1.4.5. Propriétés complexantes des calixarènes mixtes	I-13
I.1.4.6. Propriétés complexantes des calixarènes ionisables : acides carboxyliques	I-13
I.1.5. : Conclusion	I-15
I.2. Extraction liquide -liquide	I-16
I.2.1. Principe	I-16
I.2.2. Loi de distribution.....	I-17
I.2.2.1. Coefficient de distribution	I-17
I.2.2.2. Efficacité de l'extraction.....	I-17
I.2.3. Facteur de séparation	I-18
I.2.3. Types d'extraction liquide –liquide	I-18
I.2.3.1. Extraction par solvatation	I-19
I.2.3.2. Extraction par échange de cations.....	I-20
I.2.3.3. Extraction par chélation	I-21
I.2.3.4. Extraction par échange d'anions	I-21

I.2.3.5. Extraction synergique	I-22
I.2.4. Solvants et leur rôle	I-22
I.3. Transport à travers une membrane liquide.....	I-23
I.3.1. Principe	I-24
I.3.2. Mécanisme du transport.....	I-24
I.3.2.1. Etape limitante	I-26
I.3.3. Différents types de membranes liquides	I-26
I.3.3.1. Membrane liquide épaisse.....	I-26
I.3.3.2. Membrane liquide à émulsion.....	I-27
I.3.3.3. Membrane liquide supportée.....	I-27
I.3.3.4. Transport à travers des films liquides	I-28
I.4. Utilisation de la RMN DOSY pour la détermination des coefficients de diffusion	I-28
Bibliographie.....	I-30

Chapitre II : Synthèse des dérivés calixaréniques

II.1. Introduction	II-1
II.2. Synthèse du <i>p-ter</i> -butylcalix[4]arène 1''''	II-4
II.3. Synthèse des calixarènes comportant des fonctions esters.....	II-5
II.3.1. Synthèse <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis (éthoxycarbonylmetoxy) calix[4]arène 2'	II-5
II.3.2. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di (éthoxycarbonylpropoxy)-dihydroxycalix[4]arène 3a .	II-6
II.3.3. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl -di(éthoxycarbonylpropoxy) -di(éthoxycarbonylmethoxy) calixarène 3.	II-7
II.3.4. Synthèse du <i>p-ter</i>-butly-tétrakis (éthoxycarbonylpropoxy) calix[4]arène.....	II-8
II.3.5. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di-(metoxy-ethoxy)-dihydroxycalix[4]arène 5	II-9
II.3.6. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di(éthoxycarbonylméthoxy) -di(methoxy-ethoxy) calix[4]arène 6.....	II-10
II.3.7. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di-methoxy-ethoxy-carbonylpropoxy)-di(methoxy-ethoxy) calix[4]arène 7.....	II-11
II.4. Synthèse des calixarènes comportant des fonctions carboxyliques.....	II-12
II.4.1. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-carboxymethoxy phénol CLH	II-12
II.4.2. Synthèse du <i>p-ter</i>-butyl-carboxypropoxy phénol LLH.....	II-13
II.4.3. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis (carboxy méthoxy) calix[4]arène CLH ₄ ⁴	II-14

II.4.4. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di (carboxy méthoxy)--di (carboxy propoxy) calix[4]arène MLH ₄	II-15
II.4.5. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis (carboxy propoxy) calix[4]arène LLH ₄	II-16
II.4.6. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di (carboxy méthoxy)-di (méthoxy -éthoxy) calix[4]arène CLH ₂	II-17
II.4.7. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di (carboxy propoxy)-di (méthoxy -éthoxy) calix[4]arène LLH ₂	II-18
II.5. Synthèse des calixarènes comportant des fonctions amides.....	II-19
II.5.1. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-1-N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy phénol 9	II-19
II.5.2. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy phénol 10.....	II-20
II.5.3. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis (N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy) calix[4]arène 11'	II-21
II.5.4. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-bis (N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy)-bis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy) calix[4]arène 12	II-22
II.5.5. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy) calix[4]arène 13.....	II-24
II.5.6. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-bis (N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy)-diméthoxyéthoxy calix[4]arène 14.....	II-25
II.5.7. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-bis(N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy)-diméthoxyéthoxy calix[4]arène 15.....	II-26
II.6. Conclusion.....	II-26
Bibliographie.....	II-28

Chapitre III : Complexation et extraction des picrates alcalins par une série de calixarènes « ester »

III.1. Introduction	III-1
III.2. Complexation dans le chloroforme deutéré: RMN du proton.....	III-2
III.2.1. Extraction solide -liquide	III-2
III.2.2: Résultats et interprétations	III-3
III.2.2.1. Stoechiométrie.....	III-3
III.2.2.2. Exploitation des variations des déplacements chimiques	III-4
III.3. Complexation des picrates alcalins dans un milieu homogène (THF).....	III-11
III.4. Extraction des picrates alcalins	III-15
III.5. Conclusion.....	III-20
Bibliographie.....	III-21

Chapitre IV : Complexation, extraction et transport des alcalins par une série des calixarènes « amide »

IV.1. Introduction.....	IV-1
IV.2. Complexation des picrates alcalins dans un milieu homogène.....	IV-3
IV.2.1. Complexation dans le chloroforme deutéré: RMN du proton.....	IV-3
IV.2.1.1. Stoechiométrie	IV-4
IV.2.1.2. Exploitation des variations des déplacements chimiques	IV-4
IV.2.1.3. Discussion particulière sur les systèmes présentant la stoechiométrie (métal - ligand) 2 :1	IV-11
IV.2.2. Complexation en milieu de faible polarité : le THF	IV-13
IV.2.2.1. Equilibres dans le THF	IV-14
IV.3. Détermination de la stœchiométrie par la méthode d'extraction des thiocyanates alcalins.....	IV-21
IV.4. Extraction liquide – liquide des picrates alcalins.....	IV-29
IV.4.1. : Principe d'extraction.....	IV-29
IV.4.2. : Résultats et discussions.....	IV-29
IV.4.3. Effet calixarénique	IV-31
IV.4.4. Effet de la présence de « deux bras diamides courts ».....	IV-31
IV.4.5. Effet de la longueur du groupe pendant.....	IV-31
IV.4.6. Conclusion	IV-32
IV.5. Transport des cations alcalins à travers une membrane liquide épaisse	IV-33
IV.5.1.Introduction.....	IV-33
IV.5.2. Principe et mécanisme de transport à travers une membrane liquide	IV-33
IV.5.3. Transport des thiocyanates alcalins à travers une membrane chloroformique. ..	IV-36
IV.5.4. Modélisation du système de transport des ions sodium et potassium.....	IV-36
IV.6. Détermination des coefficients de diffusion des ligands libres et des complexes.	IV-41
IV.6.1. Présentation et discussion de l'étude des coefficients de diffusion.	IV-42
IV.6.2. Coefficient de diffusion des ligands libres.....	IV-44
IV.6.3 Coefficient de diffusion des paires d'ions.....	IV-46
IV.6.4. Corrélation entre coefficients de transfert et coefficients de diffusion.	IV-47
IV.7. Conclusion	IV-48
Bibliographie.....	IV-50

Chapitre V : Extraction du cuivre en présence et en absence d'alcalins

V.1. Effet d'espaceur dans l'extraction du cuivre par une série de calix[4]arènes di et tétra carboxyliques.	V-1
V.2. Partie expérimentale.	V-3
V.2.1. Extraction de sodium. Coextraction sodium-cuivre.	V-5
V.2.2. Extraction du cuivre en présence et en absence d'alcalin.	V-6
V.2.2.1. Effet de la nature de l'ion alcalins.	V-6
V.2.2.2. L'extraction du cuivre en présence d'ions ammonium.	V-6
V.3. CONCLUSION.	V-9
Bibliographie.	V-10

Chapitre VI : Partie expérimentale

VI.1. produit de synthèse.	VI-1
VI.2. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis (éthoxycarbonylmetoxy) calix[4]arène.	VI-1
VI.3. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di- (éthoxycarbonylpropoxy)-dihydroxycalix[4]arène.	VI-2
VI.4. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl -di (éthoxycarbonylpropoxy)-di(éthoxycarbonylmetoxy).	VI-4
VI.5. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tétrakis (éthoxycarbonylpropoxy) calix[4]arène.	VI-5
VI.6. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di-(metoxy-ethoxy)-dihydroxycalix[4]arène.	VI-7
VI.7. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di -(éthoxycarbonylméthoxy)-di-(methoxy-ethoxy) calix[4]arène.	VI-8
VI.8. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di-(methoxy-ethoxy-carbonylpropoxy)-di(methoxy-ethoxy) calix[4]arène.	VI-9
VI.9. Synthèse du 4- <i>p-ter</i> -butyl-1-éthylacétate phénol 8a.	VI-11
IV.10. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-éthylbutyrate phénol 8b.	VI-12
VI.11. Synthèse du <i>ter</i> -butyl-carboxymethoxy phénol CLH.	VI-13
VI.12. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-carboxypropoxy phénol LLH.	VI-14
VI.13. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis (carboxy méthoxy) calix[4]arène.	VI-15
VI.14. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di(carboxy méthoxy)di(carboxy propoxy)calix[4]arène.	VI-16
VI.15. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis (carboxy propoxy) calix[4]arène.	VI-17
VI.16. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di(carboxyméthoxy)-di(méthoxyéthoxy)calix[4]arène.	VI-18
VI.17. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-di(carboxy propoxy)-di(méthoxyéthoxy)calix[4]arène.	VI-20
VI.18. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-N,N-diéthylaminocarbonylmetoxy phénol 9.	VI-21
VI.19. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy phénol 10.	VI-22
VI.20. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis(N,N-diéthylaminocarbonylmetoxy)calix[4]arène.	VI-24

VI.21. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-bis (N,N-diéthylaminocarbonylmetoxy)-bis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy) calix[4]arène 12	VI-25
VI.22. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-tetrakis (N,N-diéthyl aminocarbonyl propoxy) calix[4]arène	VI-27
VI.23. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl -bis (N,N-diéthyl aminocarbonyl méthoxy)-di(methoxyéthoxy) calix[4]arène 14	VI-28
VI.24. Synthèse du <i>p-ter</i> -butyl-bis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy)-dimethoxyéthoxy calix[4]arène 15.....	VI-30
Bibliographie.....	VI-32
 CONCLUSION GENERALE.....	 1

Annexes

Matériels d'analyses utilisés	Annexe I-1
AI.1. Spectromètre UV –Visible	Annexe I-1
AI.2. Spectromètre d'Absorption Atomique	Annexe I-1
AI.3. Spectromètre de Résonance Magnétique Nucléaire.....	Annexe I-2
AII. Méthodes expérimentales.....	Annexe II-1
AII.1. Préparation des picrates alcalins.....	Annexe II-1
AII.2. Complexation des cations alcalins dans le tétrahydrofurane.....	Annexe II-1
AII.3. Complexation des picrates alcalins dans le chloroforme deutéré.....	Annexe II-1
AII.4. Préparation des thiocyanates de rubidium et de césium	Annexe II-1
AII.5. Extraction des picrates alcalins.....	Annexe II-1
AII.6. Transport des thiocyanates alcalins	Annexe II-2
AII.7. Extraction du cuivre, sodium et potassium en milieu tamponné acétate.....	Annexe II-3
AIII. Méthode de ROSE –DRAGO	Annexe III-1
AIV. Modélisation du transport	Annexe IV-1

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'extraction par solvant représente une opération industrielle largement utilisée en hydrométallurgie, en vue de la séparation, la purification et la concentration d'ions métalliques.

Très exploitée en industrie nucléaire pour le traitement de minerais d'uranium et de thorium et le recyclage des combustibles irradiés¹, son développement s'est étendu à l'exploitation de minerais pauvres, à la récupération de traces d'éléments toxiques ou précieux provenant d'effluents industriels pollués à la séparation d'éléments aux propriétés chimiques voisines (Nb –Ta, Ni –Co, W –Mo, Zr –Hf, ...)². Cette technique d'extraction n'est pas limitée à l'industrie nucléaire mais s'applique également dans l'hydrométallurgie du cuivre et du nickel.

Par ailleurs, l'extraction liquide –liquide appelée également extraction par solvant a connu une évolution technique par le développement des membranes liquides. Cette technique est basée sur le transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction. L'avantage des membranes liquides est de récupérer l'espèce transportée dans une nouvelle phase aqueuse. La phase organique dans ce cas n'est pas une phase de stockage mais seulement une phase de transit³. Cette technique a été proposée pour la récupération et la concentration de nombreux métaux à l'état de traces. Elle peut être considérée comme une « intensification de procédé » qui combine l'étape d'extraction et de dés extraction (stripping). Elle est très intéressante lorsque la membrane est très sélective. La semi perméabilité de la membrane permet alors de s'affranchir de l'étape de « lavage sélectif ».

Dans l'extraction d'ions métalliques, la molécule complexante joue le rôle d'extractant –transporteur. De nombreuses études ont mis en évidence les propriétés d'extractants et d'extractants –transporteurs des éthers-couronnes^{4, 5, 6} et des macrocycles en générale⁷.

Plus récemment une nouvelle classe de macrocycles, « les calixarènes », a attiré l'attention de chimistes, et a pris une place importante dans le domaine de la complexation associée à l'extraction de cations métalliques^{8,9,10}. Les calix[n]arènes sont des oligomères de condensation phénol –formaldéhyde¹¹, dont les degrés de condensation les plus courants vont de 4 à 8. Leur nom dérive de la ressemblance entre la forme en cône de certains tétramères et la forme des calices grecs (**Figure 1**).



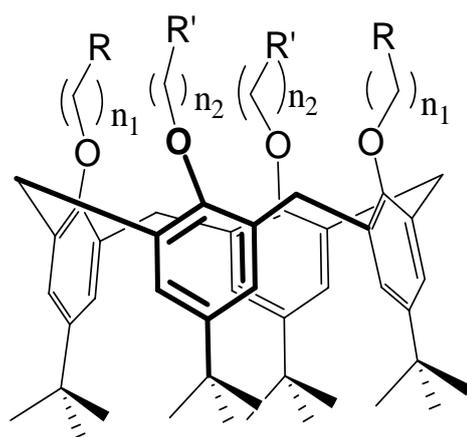
Figure 1 : *Formule générale des calixarènes*

Ce travail est une contribution aux propriétés complexantes, extractantes et de transport de dérivés calixaréniques comportant des fonctions neutres et ionisables en conformation cône. Les études antérieures menées en ce sens ont montré l'effet de l'édifice préorganisé du calixarène sur la sélectivité en extraction liquide-liquide et l'effet de la proximité des fonctions greffées sur les bras hydrocarbonés. Cette configuration génère une forte densité électronique autour des oxygènes phénoliques du calixarène favorisant ainsi un grand pouvoir complexant. L'originalité de notre travail consiste particulièrement à étudier l'effet de l'éloignement des fonctions complexantes fixées sur les bras vis-à-vis de l'encapsulation dans la cavité calixarénique, et de l'évolution des propriétés complexantes et extractantes reliées à l'apparition ou la non apparition de cette encapsulation.

D'un point de vue pratique (**Figure 2**), cette évolution des propriétés est envisagée pour une série homologue en modifiant la longueur de l'espaceur (n_i) entre le phénoxy et le site complexant (R et R') sur le bras greffé du calix[4]arène.

A cette fin, deux grandes séries de dérivés calixaréniques ont été synthétisées : des calixarènes portant des fonctions neutres (ester, amide ou amide-glycole) et des calixarènes portant des fonctions carboxyliques (calixarènes ionisables) (**Figure 3 à 5**).

Certains cas hybrides où des fonctions amide sont associées soit à des fonctions phosphoryles (**Figure 6** composé **17**), soit à des fonctions éther-couronnes (**Figure 6**



Avec R et R' : Sites complexants
n₁ et n₂ : espaceur

Figure 2: Représentation des calixarènes modifiés selon l'espaceur et le site complexant

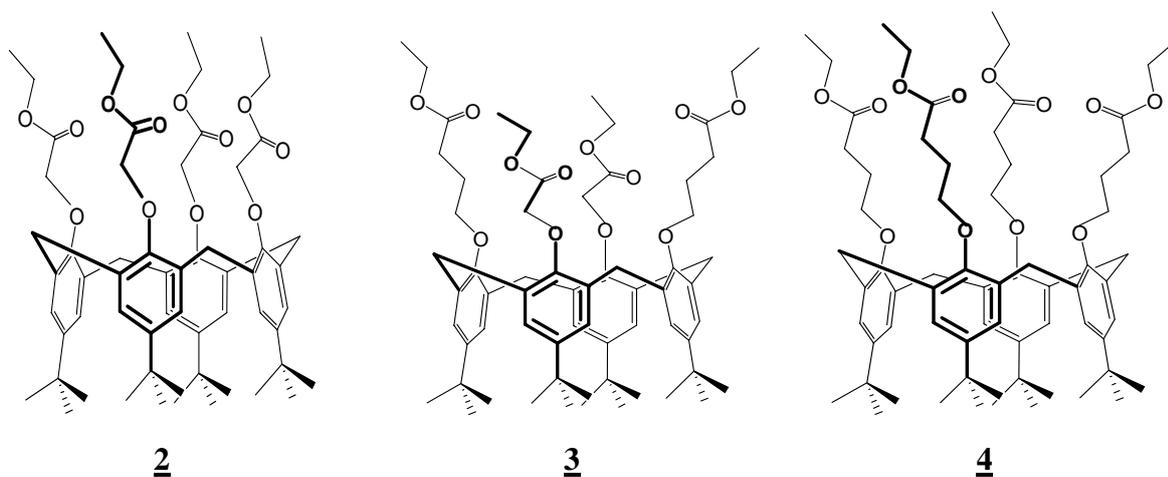


Figure 3: Dérivés calixaréniques esters étudiés

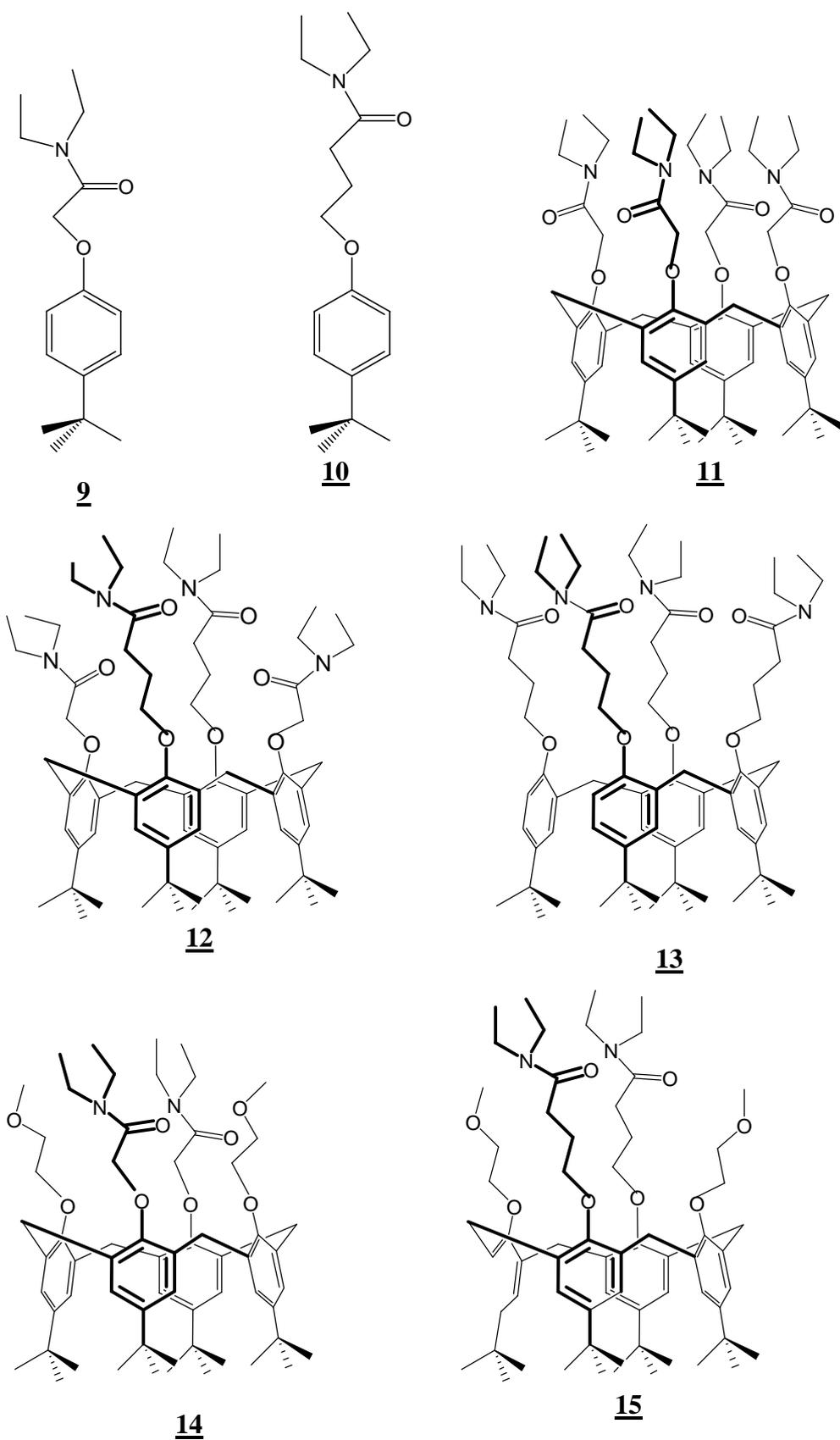


Figure 4 : Dérivés calixaréniques amides étudiés.

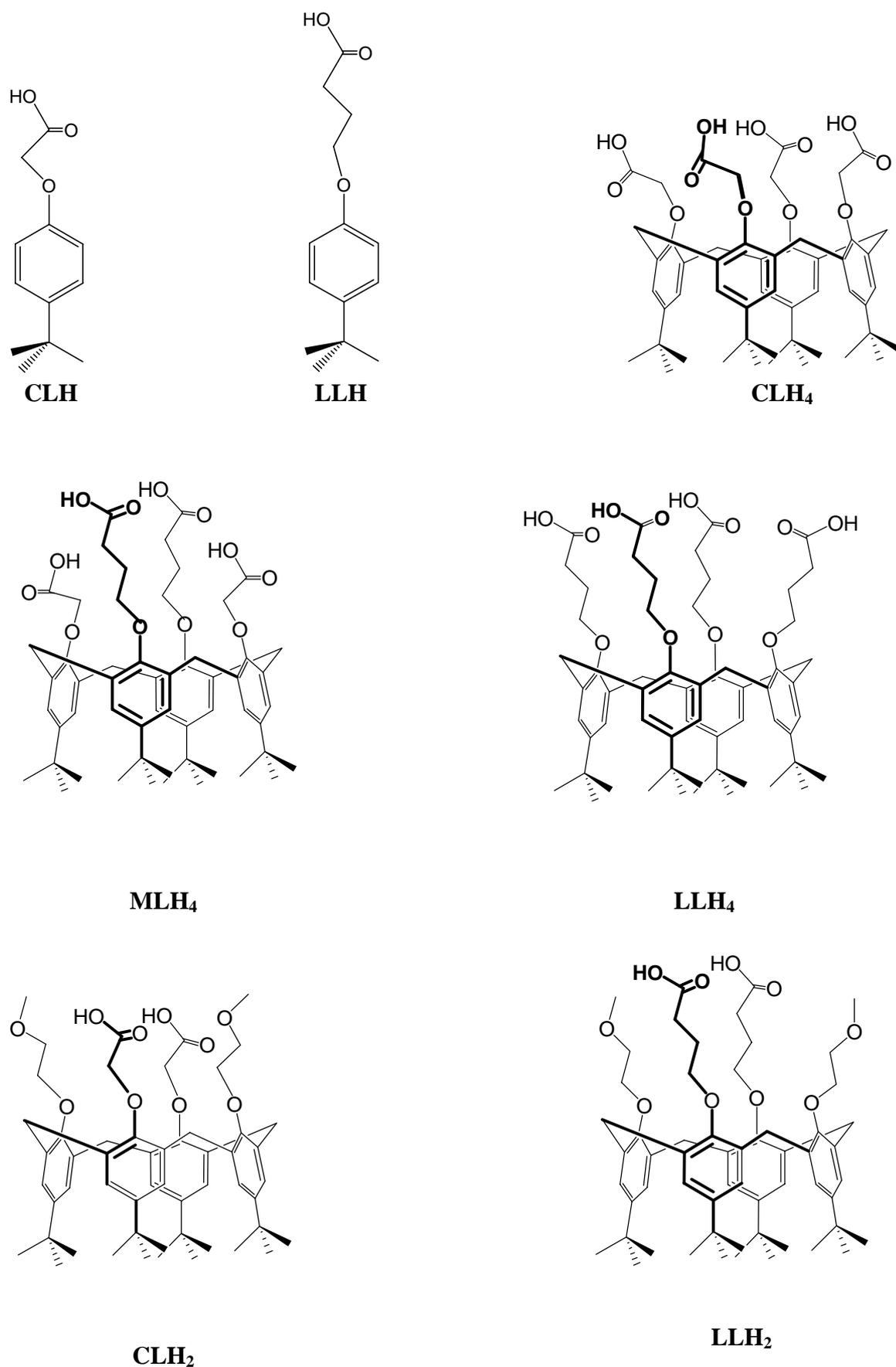


Figure 5 : Monomères et calixarènes carboxyliques étudiés.

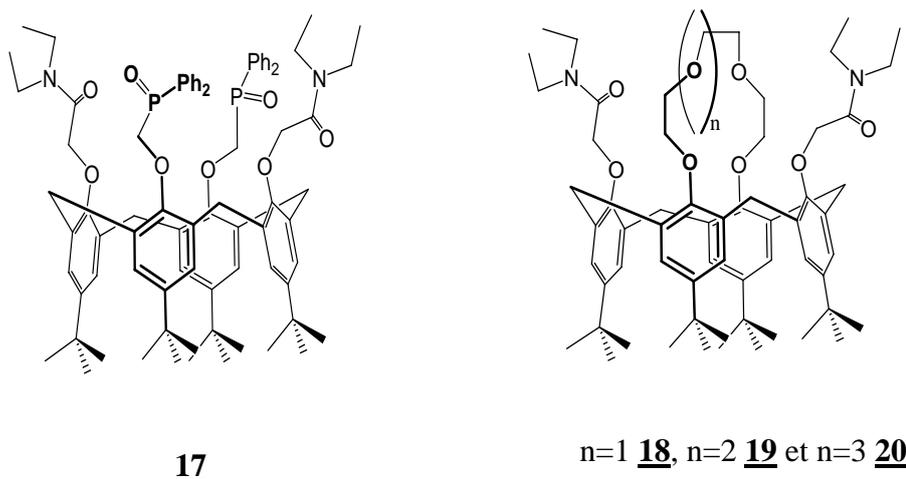


Figure 6: Calixarènes diamide déjà étudiés au laboratoire, 17 (référence 11) et 18 -20 (référence 12) voir texte.

composé 18 à 20) ont déjà fait l'objet d'études dans le laboratoire^{12,13} et notre contribution consiste à étendre ses études afin de tirer une conclusion générale sur l'importance de la nature des bras et des espaceurs sur les propriétés de complexation, d'extraction et de transport.

Ce travail est divisé en cinq chapitres et un chapitre expérimental concernant la synthèse des ligands ciblés.

Le premier chapitre présente une généralité sur la chimie des calixarènes, l'histoire de leur synthèse, leur fonctionnalisation, leurs propriétés de complexation. Il présente également des rappels sur les généralités d'extraction et de transport des alcalins dans un milieu bi et triphasique.

Le deuxième chapitre porte sur les stratégies de synthèse de différents dérivés calixaréniques étudiés.

Le troisième chapitre concerne l'étude de l'effet de la longueur de la chaîne carbonée des calixarènes modifiés avec des fonctions neutres « esters » sur la complexation et sur les propriétés extractantes des alcalins sous la forme de picrate.

Le quatrième chapitre concerne les études sur les propriétés complexantes dans un milieu homogène (tétrahydrofurane, chloroforme), sur l'extraction biphasique des picrates et thiocyanates alcalins. L'étude de transport à travers une membrane liquide épaisse en série « amide » nous permettra de discuter à partir de la RMN DOSY la corrélation entre les coefficients de diffusion translationnelle du ligand libre et complexé avec le coefficient de transfert.

Le cinquième chapitre concerne l'extraction du cuivre en présence et en absence d'alcalin dans un milieu tampon à pH fixe par des calixarènes présentant des fonctions ionisables (carboxyliques) portée par des chaînes de longueurs différentes.

Dans le chapitre VI nous donnons l'ensemble des données expérimentales reliées à la synthèse des produits.

Bibliographie

¹ A. BATHELIER, et C. MADIC,
BIST CEA N° 184, 1973, 7

² C. HANSON,
Proc. Int. Solvent Extraction Conf. ISEC 80, Liege, 1980

³ J. RYDBERG, M. COX, C. MUSIKAS, G.R. CHOPPIN
Solvent Extraction. Principles and Practice,
Second Ed. (Marcel Dekker, 2004) p 653

⁴ C.J. PEDERSEN,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, 388

⁵ R.M. IZATT et J.J. CHRISTENSEN,
J. Wiley Interscience, 1987

⁶ J.M. LEHN, B. DIETRICH et P. VIOUT,
Aspects de la chimie des composés macrocycliques,
Intereditions CNRS, 1991

⁷ B. KONIG, T. FRICKE, U. LUNING, M. HAGEN, M. MULLER and M. BAHADIR,
J. Prakt. Chem., 1999, 341 (3), 218

⁸ A. IKEDA, S. SHINKAI,
Chemical Reviews, 1997, 97 (5), 1713

⁹ W. SLIWA;
Croatica Chemica Acta, 2002, 75 (1), 131

¹⁰ S. MENEON, M.S. GIDWANI and Y. K. AGRAWWAL,
Reviews in Analytical Chemistry, 2003, 22 (1), 35

¹¹ C. GUTSCHE et R. MUTHUKRISHNAN,

J. Org. Chem., **1987**, 43, 4905

¹² M.R. YAFTIAN,

Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1998.

¹³ J. HADDAOUI,

Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2004.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Calixarènes

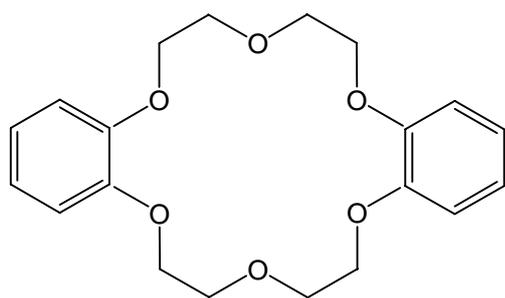
I.1.1. Introduction

En 1967, Pedersen¹ en découvrant des polyéthers macrocycles appelés éther-couronnes marque le début de la chimie supramoléculaire. Les recherches dans ce domaine connaissent un essor traduisant ainsi l'importance de l'étude des récepteurs artificiels pour comprendre le phénomène de reconnaissance moléculaire.

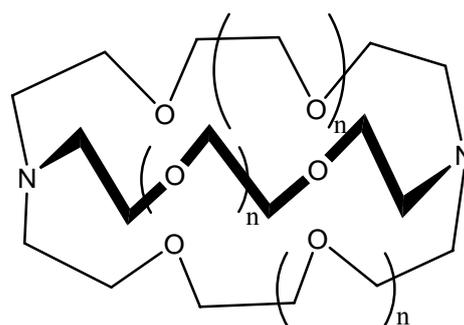
Dans l'objectif de changer les propriétés complexantes² des éther-couronnes de Pedersen, ces molécules peuvent subir plusieurs modifications structurales. Par exemple le remplacement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène par des atomes d'azote³ ou de soufre⁴ conduit à une famille appelée « coronands » connue pour leur complexation sélective des métaux de transition.

Les cryptands de Lehn⁵ sont des diaza-polyaza macrocycles ayant une architecture tridimensionnelle et formés par trois chaînes polyoxaéthyléniques se joignant par des atomes d'azote en tête de pont. Ces macrocycles définissent une cavité tridimensionnelle capable de piéger et d'encapsuler complètement les cations.

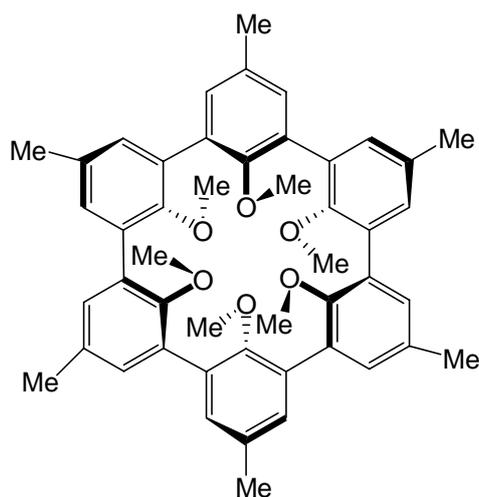
Cram⁶ a synthétisé les macrocycles plus rigides que des éthers -couronnes qui sont complètement préorganisés et forment une « cage ». Ils sont appelés « sphérands ».



dibenzo -18 –couronne -6
(Pedersen)

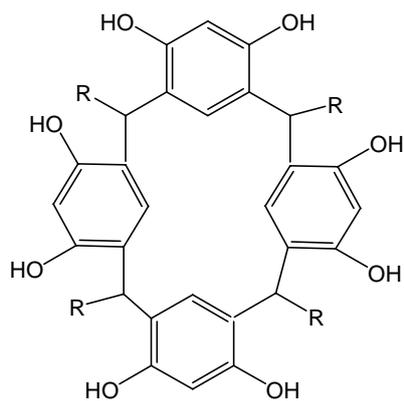


Structure générale d'un cryptand
(Lehn)

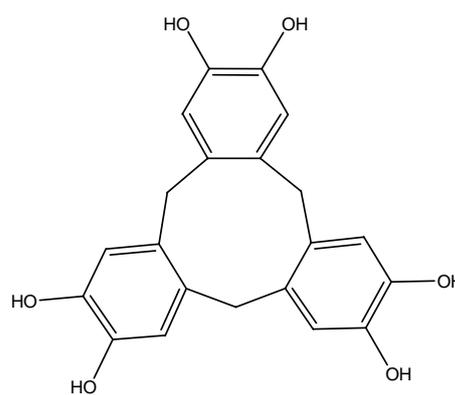


Sphérand
(Cram)

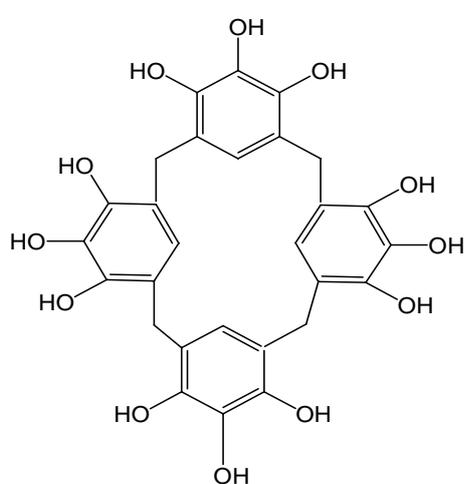
Par analogie avec les sphérands, l'étude de composés ayant une structure phénolique cyclique tels que les composés d'Högberg⁷, le cyclotrivéatrylène⁸, les dérivés du pyrogallol⁹ et les calix[4]mésitylènes, a été développée¹⁰.



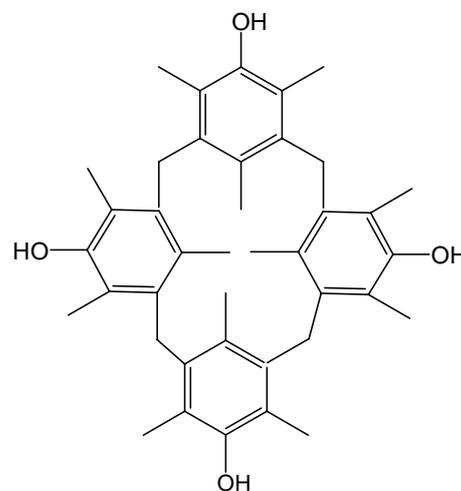
Composés d'Högberg



Cyclotrivéatrylène



Cyclophanes dérivant du pyrogallol



Calix[4]mésitylène

I.1.2. Historique

L'idée remonte de 1872 quand Von Baeyer¹¹ décrit la synthèse d'une résine phénolique par une réaction entre un phénol et le formaldéhyde en milieu aqueux saturé avec la soude. Ne pouvant isoler une substance pure, cette chimie fut reprise par Baekeland¹² (1913), en utilisant la même réaction mais en ajoutant des quantités de base contrôlées et obtient une résine résistante commercialisée sous le nom de « Bakélite ». Son succès commercial suscita un intérêt industriel et académique pour le processus condensation phénol-formaldéhyde (T.S. Carswell, 1947)¹³, (J. Gillis, 1964)¹⁴.

En 1944, A.Zinke et E. Ziegler¹⁵ diminuent les possibilités de condensation en utilisant le *p*-alkylphénol avec le formaldéhyde ; ceci favorise les réactions en position ortho du phénol. Le produit de réaction avec le *p*-*ter*-butyl phénol à une masse élevée, une faible solubilité et un point de fusion élevé. Pour l'oligomère cyclique extrait du mélange obtenu (C₁₁H₁₄O)₄, Zinke et Ziegler ont attribué la structure du tétramère cyclique (**Figure I-1**) identifié par analyse élémentaire et spectroscopie infrarouge.

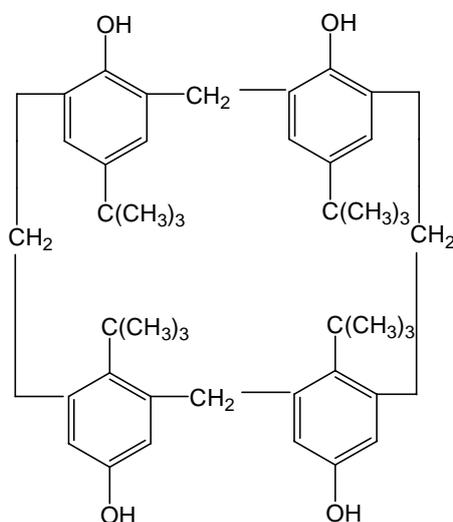


Figure I-1: Structure présumée du produit de la réaction de A. Zinke et E. Ziegler

I.1.3. Structure

Les calixarènes sont des macrocycles formés de [n] unités phénoliques ($n = 4 - 20$) reliées entre elles par des ponts méthyléniques au niveau des positions ortho de la fonction hydroxyle^{16 17 18 19 20}. Ils sont obtenus par condensation phénol –formaldéhyde en présence d’une base forte. La formule générale est représentée dans la **Figure I-2**.

Le nombre des motifs phénoliques constitutifs du macrocycle est indiqué par le chiffre correspondant placé entre les termes calix et arène.

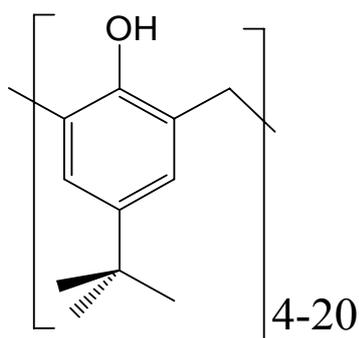


Figure I-2: Formule générale des calixarènes

Le terme calixarène attribué à ce macrocycle a été introduit pour la première fois en 1978 par Gutsche et al..²¹ Ce nom provient du grec calix signifie « vase » ou « calice », et arène qui indique la présence de noyaux aromatiques formant un cycle, et liés entre eux par des groupements méthylène en ortho (**Figure I-3**).

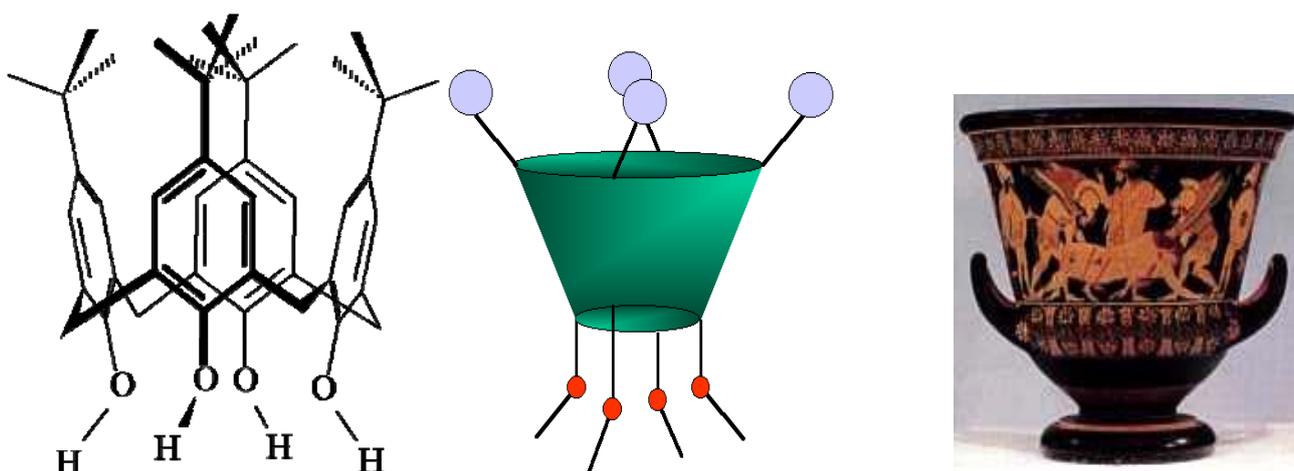


Figure I-3: Origine du terme calixarène : analogie entre la structure du tétramère et le vase grec « calix crater ».

I.1.3.1. Calixarènes parents

Les calixarènes « parents » ou non fonctionnalisés sont des macrocycles formés d'unités phénoliques pontées en position ortho des hydroxyles par des groupements méthylènes. Ils possèdent deux cavités en forme de corbeille :

Une partie inférieure hydrophile (bord étroit) délimitée par les groupements hydroxyles appelée « lower –rim »

Une partie supérieure lipophile (bord large) délimitée par les groupements *ter* –butyle en para des hydroxyles appelée « upper –rim ».

I.1.3.2. Fonctionnalisation et conformation des calixarènes parents

Fonctionnaliser un calixarène consiste à le modifier chimiquement par greffage des groupements fonctionnels, permettant ainsi la synthèse des nouvelles molécules avec diverses applications. Elle permet aussi le contrôle de la conformation de ces molécules et constitue par la suite un obstacle pour l'inversion conformationnelle qui a pour origine le pivotement d'un groupement phénoxy autour de l'axe généré par les groupements méthyléniques adjacents.

Quatre sites sont susceptibles d'être modifiés (**Figure I-4**)

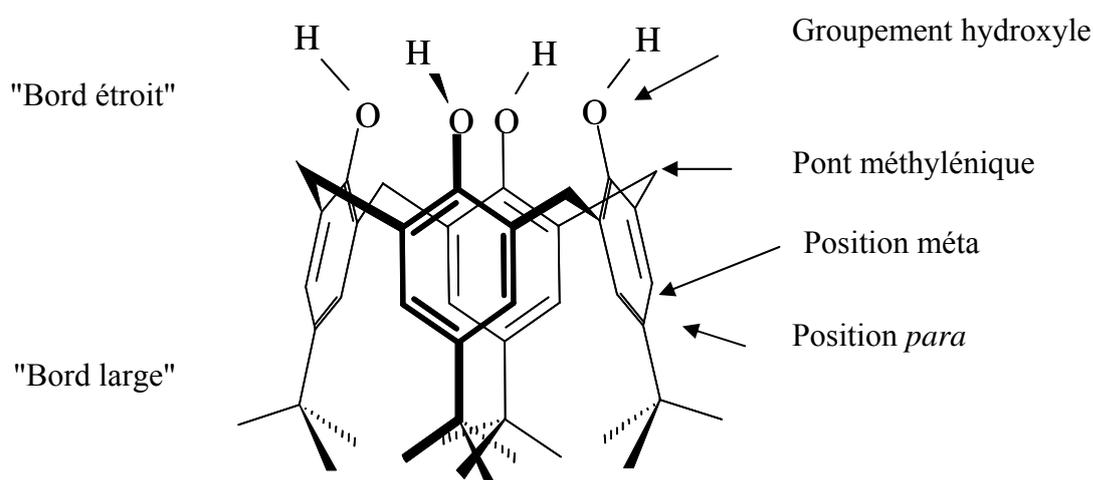


Figure I-4: Sites susceptibles d'être chimiquement modifiés sur un calix [4]arène

- Les positions *para* des unités phénoliques du calixarène, après élimination des groupements *ter* –butyle présents dans le calixarène parent^{16, 17, 18,22}.

- Les positions méta des unités phénoliques du calixarène.^{23,24}
- Au niveau des ponts méthyléniques entre noyaux phénoliques.^{16, 17, 18,22}
- Au niveau des groupements hydroxyle.^{16, 17, 18,22}

La dernière possibilité de modification est la plus répandue²⁵ car elle permet de bloquer le calixarène sous une conformation de choix et modifier les propriétés du macrocycle.

L'introduction d'un substituant, peut accroître la solubilité des calixarènes dans les diluants organiques ; elle peut même dans certains cas les rendre solubles dans l'eau. Shinkai et al.²⁶ ont synthétisé et étudié les propriétés uranophiles des calixarènes rendus hydrophiles par ajout de groupements sulfonate, tandis que Ungaro et al.²⁷ préparent les calixarènes hydrosolubles en introduisant des groupements amine ou acide.

De nombreuses études ont porté sur la conformation des calixarènes. Conforth et al.²⁸ de même qu'Andreotti et al.²⁹ d'après les structures radiographiques, ont montré qu'on peut distinguer pour le tétramère quatre conformations différentes (**Figure I-5**) appelées par Gutsche³⁰ : cône, cône partiel, 1,2 -alternée et 1,3 -alternée.

En solution, chacune des quatre conformations se distingue soit par un signal de résonance des protons des ponts méthyléniques soit par le déplacement chimique du signal des protons des groupements hydroxyles qui est proportionnel au nombre des liaisons hydrogènes au sein de la molécule du calix[4]arène. Le signal des ponts méthyléniques varie d'une conformation à une autre ;

- la conformation cône se distingue par la présence d'un système AB,
- La conformation cône partiel présente un système AB et un singulet,
- La conformation 1,2 -alternée se caractérise par la présence d'un système AB et d'un singulet,
- La conformation 1,3 -alternée se caractérise par la présence d'un singulet^{18,22}.

A l'état solide, le calix [4]arène adopte la conformation cône observée lors des structures aux rayons X. Cette conformation provient de l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les groupements hydroxyles phénoliques²².

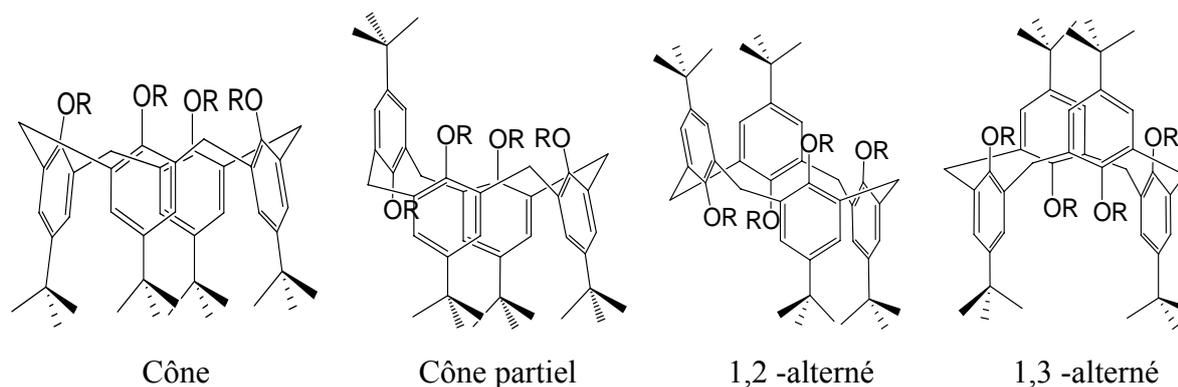


Figure I-5: Les quatre conformations observées pour un calix[4]arène

La RMN du proton du *p-ter*-butylcalix[4]arène montre une conformation cône en solution à basse température³⁰. A des températures élevées ces doublets coalescent pour donner un singulet large. Ceci est expliqué par un échange rapide entre les deux conformations cônes opposées mais identiques (**Figure I-6**).

L'inter conversion cône \longrightarrow cône du *p-ter*-butylcalix4arène a été étudiée par plusieurs équipes et le mécanisme est peu connu³⁰.

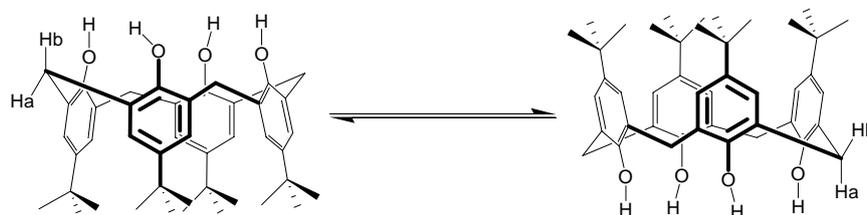


Figure I-6: Inversion de conformation

Kämmerer et coll.³¹ ont proposé la conformation 1,3-alternée comme intermédiaire avec rupture de la chaîne des liaisons hydrogènes. Gutsche et al.³² suggèrent un passage en chaîne continue par intermédiaire de 1,2-alterné dans lequel il n'y a pas de rupture de liaisons hydrogène. Shinkai et coll.³³, en déterminant les paramètres d'activations ΔH et ΔS , ont proposé un passage (cône \longrightarrow cône) sans aucun intermédiaire. Grootenhuis et coll.³⁴ ont suggéré un mécanisme (cône \longrightarrow cône partiel \longrightarrow 1,2-alterné \longrightarrow cône partiel \longrightarrow cône). Ce mécanisme a été confirmé en calculant les énergies d'activation par la méthode MMP2³⁵ et en utilisant le programme MM3³⁶.

La fonctionnalisation des oxygènes phénoliques des calixarènes modifie la rotation autour des ponts méthyléniques et la barrière d'inversion augmente avec le nombre de groupements hydroxyles fonctionnalisés³⁷.

I.1.3.3. Nomenclature

Le nombre de noyaux aromatiques du macrocycle est inséré entre crochets entre « calix » et « arène ». La nature et la position des substituants sont données par un préfixe approprié.

A titre d'exemple, le tétramère constitué de quatre unités *p-ter*-butylphénol est appelé couramment ; *p-ter*-butylcalix[4]arène ou selon la nomenclature de IUPAC ; le 5, 11, 17, 23- tétra-*ter*-butylpentacyclo- [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,8}.1^{10,38}]- octacosane- 1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23 – dodécaène- 25, 26, 27, 28- tétraol³⁹.

La numérotation des positions sur le *p-ter*-butylcalix[4]arène ainsi que ses différentes représentations les plus usuelles sont données dans la **Figure I-7**.

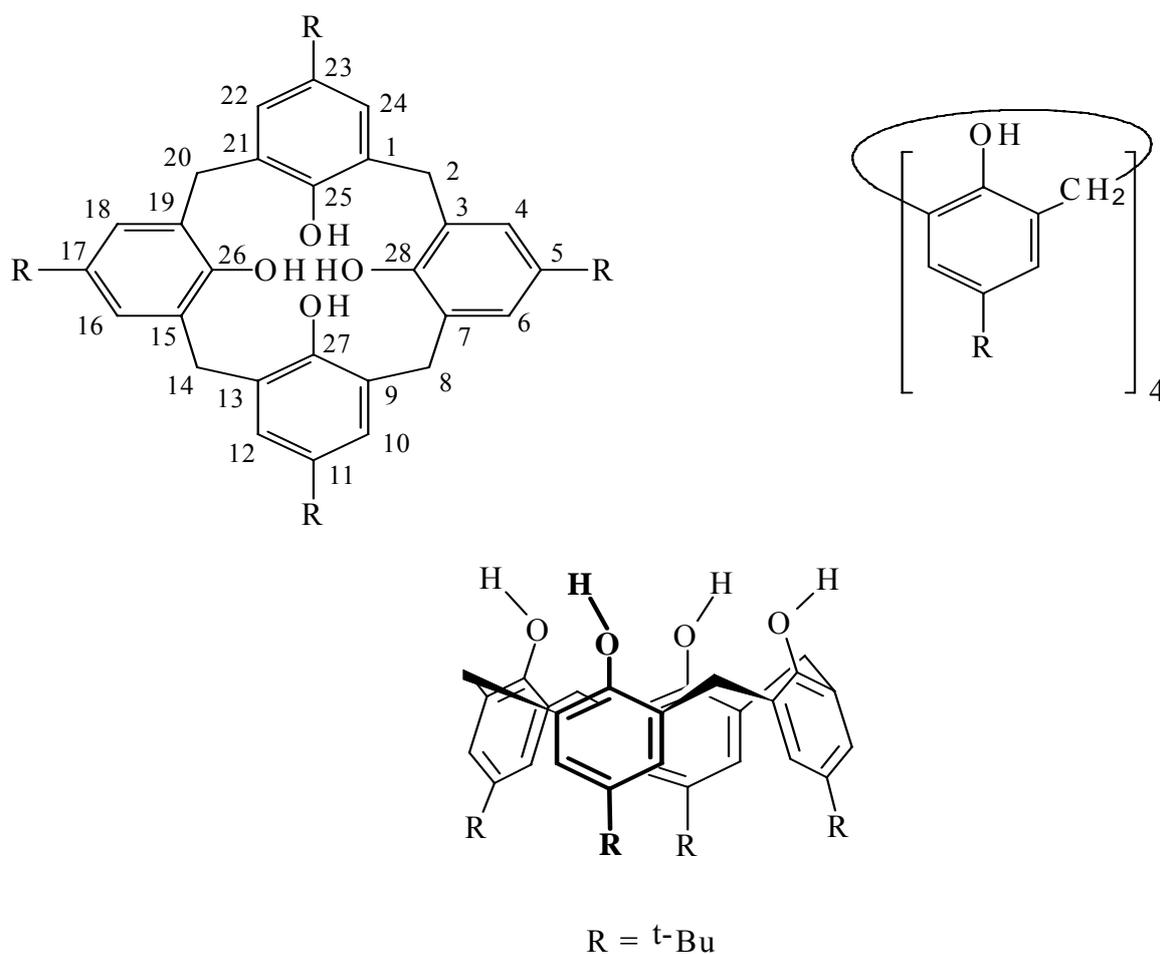


Figure I-7: Numérotation et différentes représentations du *p-ter*-butylcalix[4]arène.

I.1.4. Propriétés complexantes des calixarènes

En 1987, Cram⁴⁰ a expliqué les facteurs influençant la stabilité des complexes formés entre cations et macrocycles à travers deux principes : principe de préorganisation et de complémentarité.

Selon le principe de préorganisation, « la stabilité d'un complexe est d'autant plus forte que les changements d'organisation du substrat, du récepteur et du solvant, nécessités par l'acte de complexation, sont faibles ».

Cependant, la reconnaissance structurale entre le substrat et le récepteur est contrôlée par le principe de complémentarité qui stipule qu'un « bon récepteur doit posséder des sites de liaisons capables d'entrer en contact et attirer les sites de coordination du substrat sans générer d'interactions répulsives non liantes ».

I.1.4.1. Propriétés d'inclusion

La forme géométrique des calixarènes permet l'inclusion de bon nombre de molécules organiques, et en premier lieu les différents solvants. Des résultats d'analyses élémentaires ainsi que des structures cristallines ont révélé la présence de molécules de chloroforme par Coleman et all.⁴¹, de méthanol par Gutsche et coll.⁴², de toluène par Andreeti et all.²⁹ et de xylène par Ungaro et all.²⁷ selon différents nombres d'unités phénoliques.

I.1.4.2. Propriétés des calixarènes parents

Les calixarènes non modifiés ne présentent presque pas des propriétés complexantes, mais sont capables de complexer des cations métalliques après ionisation d'un ou de plusieurs groupements hydroxyle. Ils ont une faible solubilité dans la plupart des solvants organiques. Ceci peut être expliqué par des fortes liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les groupements hydroxyle.

D'autres molécules comme les hydrocarbures aromatiques (naphtalène, anthracène, pyrène, etc.)⁴³ Montrent des bonnes affinités vis-à-vis des calixarènes possédant de 5 à 8 unités phénoliques.

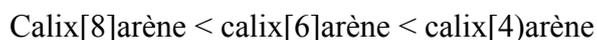
Izatt et coll.⁴⁴ ont réalisé des études sur le transport des métaux alcalins à travers une membrane liquide épaisse l'ordre de sélectivité de transport est :



Etant donné la faible acidité des protons phénoliques des calixarènes de base, ces auteurs n'ont pu observer de transport de cations qu'en utilisant des solutions d'alimentation fortement basiques ($\text{pH} > 12$). Aucun transport de cation n'a été décelé lorsque les solutions d'alimentation étaient composées de nitrate alcalin. Par contre Natatou⁴⁵ a confirmé que l'extraction liquide –liquide des cations alcalins par des calixarènes de base se faisaient également en faveur du césium (Cs^+) et pour un domaine de pH très basique, l'ordre de sélectivité est similaire à celui de Izatt ;



En définitive, les calixarènes de base sont sélectifs pour le césium comparé aux autres alcalins, l'ordre d'extrahibilité est :



L'hypothèse que le césium est complexé dans la cavité formée par les noyaux aromatiques de l'anion calixarénate explique la sélectivité du calix[4]arène. Elle a été confirmée par les travaux de J.M. Harrowfield et all.⁴⁶ qui a obtenu la structure cristalline du complexe de césium avec le *p-ter-butylcalix[4]arène* (**Figure I-8**). De même, ils ont à partir de cette structure prouvé que le complexe obtenu est de stoechiométrie 1 : 1 (ligand : métal).

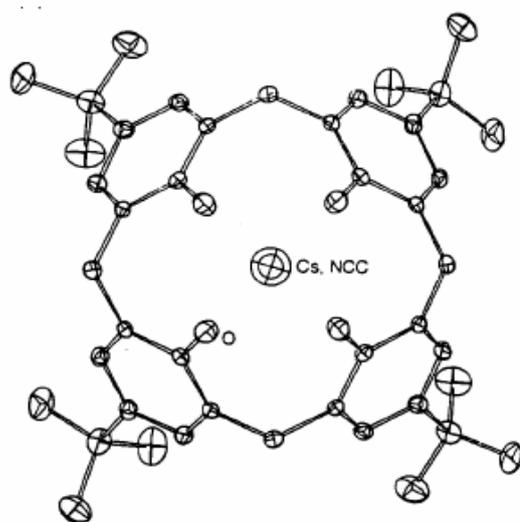


Figure I-8 : Structure cristalline du complexe de césium avec le *p-ter-butylcalix[4]arène*

I.1.4.3. Propriétés des calixarènes fonctionnalisés

I.1.4.3.1. Modification sur le bord inférieur « Lower –rim »

La possibilité d'utiliser les calixarènes comme édifices de base, préorganisés, pour construire des ligands macrocycles fonctionnalisés plus rigides ou plus flexibles selon convenance a très vite retenu l'attention des chercheurs.

Le bord inférieur des calix[4]arènes étant constitué de quatre atomes d'oxygène formant une cavité circulaire, Ungaro et al.²⁷ sont les premiers à utiliser cette propriété pour construire des récepteurs cationiques en remplaçant les hydrogènes phénoliques des calixarènes par des chaînes glycoliques. Les propriétés complexantes de ces calixarènes sont très importantes par rapport à celles présentées par des éthers –couronnes (exemple le DC18C6). De plus ces propriétés dépendent également de la nature des fonctions greffées.

Par ailleurs, les calixarènes portant des fonctions esters^{47,48,49,50}, cétones^{50,51}, amides^{52,53}, ou acides carboxyliques^{54,55} (**Figure I-9**) représentent la première classe de ligands pour les métaux alcalins.

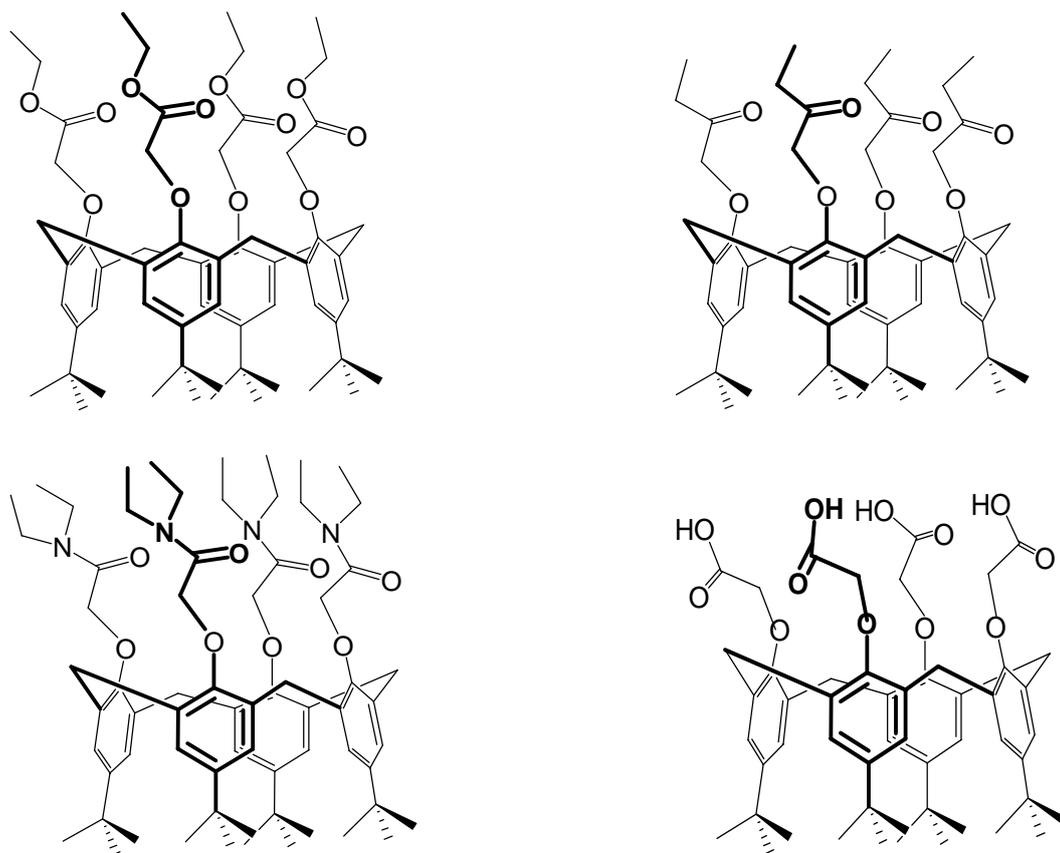


Figure I-9 : Exemples des calixarènes fonctionnalisés avec des fonctions esters, cétone et amides et acides.

Dans ces macrocycles les huit atomes d'oxygène sont préorganisés en une cavité dans laquelle le complexe thermodynamiquement stable formé présente une sélectivité pour le Na^+ . Récemment un procédé synthétique a été développé pour la synthèse sélective d'une variété de substituant R. la sélectivité Na^+/K^+ exprimée en terme de constante de stabilité dans le méthanol pour ces ligands varie entre 2 à 2500⁵⁶.

A partir des études de stabilité et d'extraction, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

- L'effet macrocycle ainsi que la convergence des quatre groupements de caractère donneur « fort » confèrent aux dérivés calix[4]arènes des propriétés complexantes et extractives en faveur du sodium (Na^+).
- Les dérivés esters du calix[6]arène extrait mieux le potassium (K^+) que le sodium (Na^+) et montrent un plateau de sélectivité pour les cations alcalins les plus volumineux. Les dérivés amides du calix[6]arène sont les meilleurs extractants des cations alcalino-terreux que des cations alcalins avec une préférence pour le calcium (Ca^{2+}) ou le strontium (Sr^{2+}) selon le substituant amide.
- Les dérivés du calix[8]arène sont les moins performants de la série en complexation quoique meilleurs que les calixarènes neutres.

I.1.4.3.2. Modification sur le bord supérieur « Upper –rim »

La désalkylation du *p-ter*-sulfonate calix[4]arène) permet d'obtenir les calixarènes solubles dans l'eau (*p-ter*-butylcalix[4]arène) avec des propriétés complexantes importantes vis-à-vis des métaux de transition et de l'uranyle. Shinkai et al.⁵⁷ ont synthétisé les calixarènes portant des fonctions sulfonate sur le bord supérieur hydrosoluble, ensuite d'autres études menées ont permis de les modifier avec des fonctions phosphate, nitro, trifluoroacétate de mercure et des aminoacides^{58,59}.

I.1.4.4. Propriétés complexantes des calixarènes neutres

De nombreuses équipes ont synthétisé des dérivés de calixarènes en substituant partiellement ou totalement les hydrogènes phénoliques par des fonctions neutres ou acide. Les calixarènes comportant les fonctions neutres présentent des remarquables propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques⁶⁰.

McKervey et Coll.^{61,62} ont substitué les hydrogènes phénoliques par des groupements ester et cétone. L'étude de l'extraction de picrates des cations alcalins, d'une phase aqueuse vers une phase organique (CH₂Cl₂) par ces composés, a montré une sélectivité d'extraction vis-à-vis du sodium. Ungaro et coll.⁶³ ont introduit des fonctions amide sur les oxygènes phénoliques afin d'améliorer le pouvoir extractant et fixer le calix[4]arène en conformation cône.

Les études de complexation et d'extraction des ions alcalins et alcalino-terreux par des calixarènes comportant des fonctions ester, cétone et amide avec une chaîne aliphatique à deux carbones ont fait l'objet d'études⁴⁷ qui ont montré pour les tétramères une sélectivité pour le sodium, et un ordre de sélectivité pour la série des alcalins : Na⁺ >> K⁺ > Rb⁺ ≈ Cs⁺. Par ailleurs, pour les hexamères une sélectivité en faveur des cations les plus volumineux (K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺) a été mise en évidence. En général l'ordre de l'efficacité d'une série de calix[4]arènes est la suivante : amides > cétones > esters. Ceci est dû au caractère donneur plus important des amides.

I.1.4.5. Propriétés complexantes des calixarènes mixtes

Dans le but de changer le comportement et d'offrir de nouvelles possibilités pour le développement d'agents complexant sélectifs, les dérivés mixtes des calixarènes homogènes ont connu un développement important^{64 65 66 67}. Yaftian^{68 69} a étudié l'effet coopératif de deux fonctions complexantes en fonctionnalisant sur le calix[4]arènes deux fonctions différentes ; amide et phosphoryle en conformation cône et cône partiel.

C'est type de fonctionnalisation s'effectue généralement en deux étapes : d'abord la distribution sélective en position 1,3 (distales) de deux fonctions identiques puis l'introduction de deux autres fonctions identiques sur les positions non substituées^{70 64 56}.

I.1.4.6. Propriétés complexantes des calixarènes ionisables : acides carboxyliques

Les calixarènes fonctionnalisés avec des groupements ionisables acide ont été caractérisés pour la première fois par Chang⁷⁰ en 1986, ils sont modifiables soit du côté « Lower-rim » soit du côté « Upper-rim » et présentent en outre deux intérêts ;

La première se caractérise par sa solubilité dans l'eau afin d'acquérir les propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques et la seconde se réfère à la synthèse des échangeurs cationiques permettant de s'affranchir du problème de la coextraction de l'anion.

Les fonctions greffées sont du type ; sulfonique³⁸, et carboxylique⁷¹.

Ungaro et coll.⁷¹ étudient l'extraction des cations divalents par des dérivés acides carboxyliques du *p-ter-butylcalix[4]arène*. Ils ont montré que ce composé est très efficace par l'extraction du plomb et des alcalino-terreux ou l'uranyle de l'eau vers une solution de dichlorométhane.

Shinkai et coll.³⁸ ont synthétisé des « super-uranophiles » en fonctionnalisant des *p-sulfonate calix[4]arène* par des terminaisons acide carboxylique et ils ont étudié les propriétés extractives des dérivés acide carboxylique et hydroxamiques de *p-ter-butylcalix[4,6]arènes* vis-à-vis des métaux de transition et l'uranium.

Ludwig et coll.⁷² étudient l'extraction de lanthanides d'une phase aqueuse (milieu perchlorate ; $2 < \text{pH} < 3,5$) vers du chloroforme contenant des dérivés acide carboxylique du *p-ter-butylcalix[4,6]arènes* (**Figure I-10**). Une stoechiométrie métal-ligand de 2:1 a été observée pour le tétramère et l'hexamère, et de 1:1 à faible concentration et en présence d'un excès de sodium. Ces études ont montré que pour la série des lanthanides, les mieux extraits se situent au milieu de la série par rapport aux légers et aux lourds (Nd, Eu > La, Er, Yb), mais les ordres et les efficacités d'extraction diffèrent. Le composé hexamère extrait mieux grâce à sa cavité plus large. L'ajout du sodium améliore l'efficacité du tétramère et diminue celle de l'hexamère.

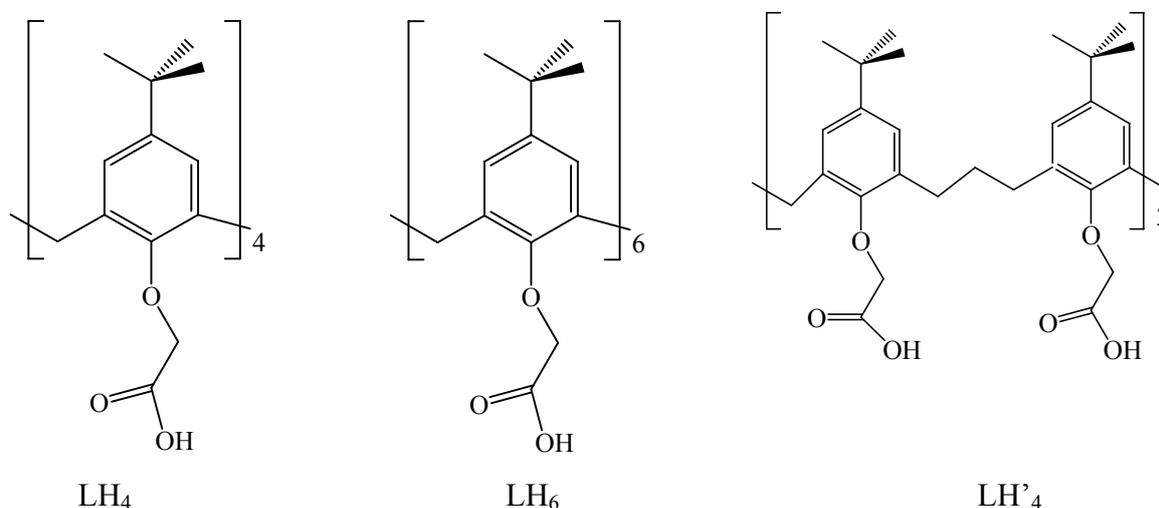
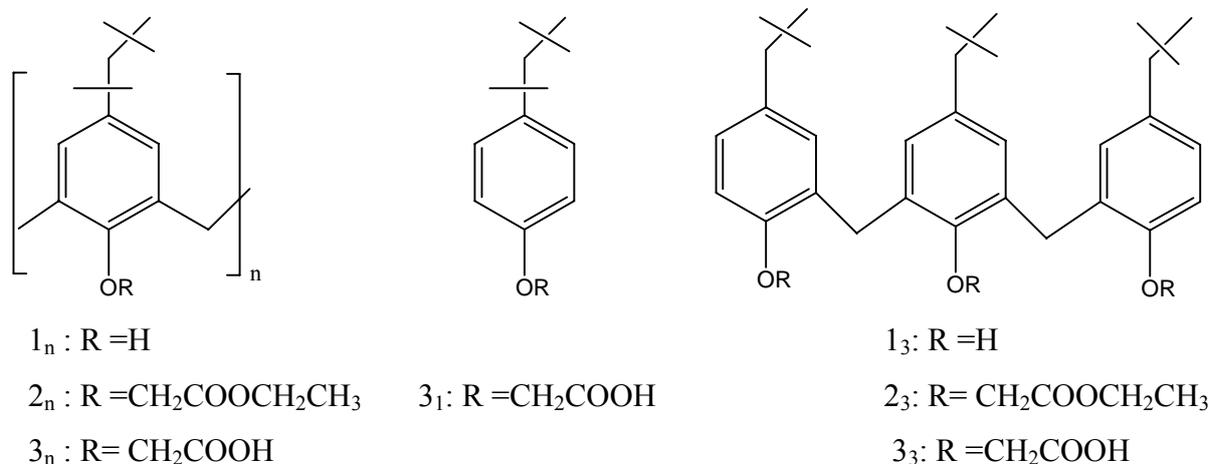


Figure I-10 : Les calixarènes carboxyliques étudiés par Ludwig et coll.⁷²

Ohto et coll.⁷³, étudient l'extraction des terres-rares par des dérivés calixarènes carboxyliques. Ils observent que ces dérivés montrent une meilleure extractibilité et une plus grande efficacité de séparation que des extractants monomères ($n = 1$) ou autres acides carboxyliques. De même, ils montrent que la sélectivité d'extraction pour les terres rares n'est

pas fonction du diamètre de la cavité de l'extractant, l'ordre d'extractabilité des terres rares par ces extractants étant : $3_6 > 3_3 > 3_4 > 3_1$.



(n = 4 et 6) en conformation cône

Figure I-11 : Structure des extractants étudiés par Ohto et coll.

Montavon et coll.⁷⁴ en étudiant l'extraction liquide –liquide du sodium et du potassium par le calix[4]arène comportant quatre fonctions acide carboxylique montrent la formation du complexe binucléaire pour les deux alcalins et la sélectivité d'extraction en faveur du sodium.

I.1.5. : Conclusion

Les propriétés complexantes, extractantes et de transport des calixarènes chimiquement modifiés dépendent de plusieurs critères tels que : la taille et la conformation des calixarènes, le nombre et la nature des sites donneurs et la nature du substituant.

Il reste aussi à signaler que l'influence de la longueur de l'espaceur entre le groupe phénoxy et les fonctions complexantes sur les propriétés ionophoriques des dérivés correspondants n'est pas négligeable à cause de la densité électronique.

En gros, la reconnaissance sélective des cations métalliques reste une thématique d'actualité et les multiples propriétés de fonctionnalisation des calixarènes génériques, ainsi que leurs versatilités structurales en font des ligands de choix pour aborder ces problématiques.

Notre contribution consiste à synthétiser des dérivés du calix[4]arènes neutres et ionisables en s'appuyant sur l'importance de l'espaceur entre les oxygènes phénoliques et le site complexant en vue de tirer une conclusion quant à l'importance de la densité électronique sur la complexation et l'extraction des cations alcalins.

I.2. Extraction liquide -liquide

I.2.1. Principe

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique basée sur les propriétés selectives des solvants. Il consiste à réaliser un transfert de matière entre deux phases non miscibles, une phase aqueuse chargée en métal et une phase organique composée de diluant contenant un ou deux extractants. La séparation des deux phases est assurée par la différence de densité.

Au cours du transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique s'accroît tandis que son potentiel en phase aqueuse diminue. A l'équilibre, les potentiels sont égaux et la concentration de l'espèce dans les deux phases ne varie plus.

Supposons M le soluté, on a:

$$\mu_M = \mu_0 + RT \ln(a_M) \quad (1)$$

$$\bar{\mu}_M = \bar{\mu}_0 + RT \ln(\bar{a}_M) \quad (2)$$

Soit

$$\mu_M = \bar{\mu}_M \quad \Rightarrow \quad \frac{\bar{a}_M}{a_M} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_0}{RT}\right) = P_M \quad (3)$$

μ_M potentiel chimique du soluté M

μ_0 potentiel chimique standard

avec $\Delta\mu_0$ enthalpie libre standard de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre

P_M constante de partition

a_M l'activité du soluté M

I.2.2. Loi de distribution

I.2.2.1. Coefficient de distribution

Soit D_M le coefficient de distribution du soluté M défini tel que:

$$D_M = \frac{\bar{C}_M}{C_M} \quad (4)$$

où C_M et \bar{C}_M designe respectivement la concentration du soluté M en phase aqueuse et organique

d'après la loi de NERNST, on peut déduire:

$$\frac{\bar{a}_M}{a_M} = \frac{\bar{f}_M \bar{C}_M}{f_M C_M}, \quad f_M \text{ et } \bar{f}_M \text{ sont les coefficients d'activités respectifs} \quad (5)$$

De ce deux relations (4 et 5) on peut donc écrire:

$$D_M = P_M * \frac{\bar{f}_M}{f_M} \quad (6)$$

Dans le cas des solutions infiniment diluées, les concentrations du soluté dans les deux phases sont proportionnelles.

$$\frac{\bar{f}_M}{f_M} \rightarrow 1 \text{ et } D_M \rightarrow P_M \quad (7)$$

I.2.2.2. Efficacité de l'extraction

L'expression de la fraction molaire p du soluté extrait dans la fraction molaire est exprimée par :

$$p = \frac{\overline{C}_M \overline{V}}{\overline{C}_M \overline{V} + C_M V} \quad (8)$$

où V et \overline{V} sont respectivement les volumes de la phase aqueuse et organique.

Le pourcentage d'extraction défini par ($E\% = p \cdot 100$), est un paramètre beaucoup utilisé.

On peut associer à $E\%$ le coefficient de distribution, on obtient alors :

$$E\% = \frac{D_M}{D_M + \frac{V}{\overline{V}}} * 100 \quad (9)$$

dans le cas où $V = \overline{V}$, la relation devient :

$$E\% = \frac{D_M}{D_M + 1} * 100 \quad (10)$$

II.2.3. Facteur de séparation

Le pouvoir d'un solvant organique à séparer deux cations M et N dans une solution s'exprime par le rapport de leur coefficient de distribution respectif D_M et D_N :

$$\alpha(M/N) = \frac{D_M}{D_N} \quad (11)$$

La séparation est d'autant plus efficace que le rapport α est différent de l'unité.

I.2.3. Types d'extraction liquide –liquide

La nature chimique des extractants et les interactions chimiques entre les solutés et les solvants permettent de classer le phénomène d'extraction en cinq catégories^{75,76}, à savoir

- l'extraction par solvation;
- l'extraction par échange de cations;
- l'extraction par chélation;
- l'extraction par échange d'anions ou par paires d'ions;
- l'extraction synergique.

I.2.3.1. Extraction par solvation

La plupart des calixarènes fonctionnalisés étudiés se comportent comme des extractants neutres possédant des atomes donneurs d'électrons (oxygène, soufre, azote) capable de former des liaisons de coordination avec le cation métallique extrait partiellement ou complètement déshydraté et de solvater en solution organique. L'espèce extraite est sous forme d'une paire d'ions complexe.



La constante d'équilibre correspondant s'écrit :

$$K_{ex} = \frac{[MA_m L_n]_{org}}{[M^{m+}]_{aq} [A^{-}]_{aq}^m [L]_{org}^n} \quad (12)$$

On peut donc définir le coefficient de distribution par :

$$D_M = \frac{[MA_m L_n]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}} = K_{ex} [A^{-}]_{aq}^m [L]_{org}^n \quad (13)$$

soit

$$\text{Log}D_M = \text{Log}K_{ex} + m\text{Log}[A^{-}]_{aq} + n\text{Log}[L]_{org} \quad (14)$$

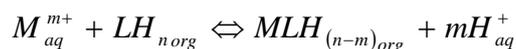
Cette relation nous montre que le coefficient de distribution augmente avec la concentration de l'extractant dans la phase organique.

I.2.3.2. Extraction par échange de cations

Cette extraction concerne les ligands comportant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur du proton (-COOH, -SO₃H, -NH₃, -SH, PO₃H₂, -NH₂, ...); tout ou une partie de l'ensemble des protons correspondant de l'extractant LH_n sont échangeables avec le cation métallique M^{m+}, puisque l'électroneutralité du complexe formé est assurée par la déprotonation du ligand.

En se basant sur l'exemple de macrocycle comportant des fonctions carboxyliques : éthers-couronnes ionisables⁷⁷, cyclophanes carboxyliques⁷⁸, calixarènes carboxyliques⁷⁹.

L'échange d'un ou plusieurs protons acides du macrocycle ionisable peut s'écrire :



La constante conditionnelle d'extraction reliant les diverses espèces en présence est :

$$K_{ex} = \frac{[MLH_{(n-m)\ org}][H_{aq}^{+}]^m}{[M^{m+}]_{aq}[LH_n]_{org}} \quad (15)$$

le coefficient de distribution devient dans ce cas :

$$D_M = \frac{[MLH_{(n-m)\ org}]}{[M^{m+}]_{aq}} = K_{ex} \frac{[LH_n]_{org}}{[H_{aq}^{+}]^m} \quad (16)$$

ou :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{ex} + \text{Log}[LH_n]_{org} + pH \quad (17)$$

Il apparaît dans cette expression que l'extraction sera d'autant plus efficace que la concentration en extractant acide sera forte et que le pH de la phase aqueuse sera élevé, pour

permettre la dissociation complète de ce dernier. Malheureusement, l'hydrolyse des cations métalliques en solution limite en général le domaine du pH.

La stabilité des complexes polynucléaires dépend en général de la force des liaisons hydrogène qui subsistent du fait de l'existence des protons qui n'ont pas été impliqués dans l'échange cationique.

I.2.3.3. Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation. Il est possible à un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou -SH) se trouvant au voisinage d'un groupement donneur contenant les atomes d'oxygène ou d'azote susceptibles de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique.

En titre d'exemple, l'extraction du cuivre par l'acétylacetone (HA), les deux atomes d'oxygène du ligand se coordinent avec le métal pour former un chélate (**figure I-12**)⁸⁰. Dans ces conditions l'équilibre d'extraction est décrit comme celui d'une extraction par échange de cations.

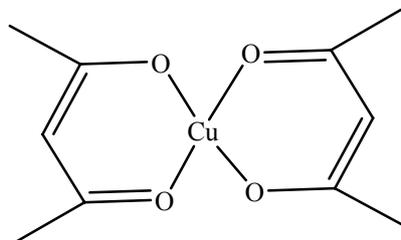
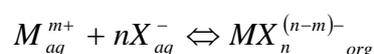


Figure I-12 : Formule structurale d'un chélate métallique (Cu-acétylacetone)

I.2.3.4. Extraction par échange d'anion

Certains milieux aqueux sont susceptibles de complexer le cation métallique pour donner des espèces anioniques.



L'anion X^- peut provenir de l'acide dans lequel se trouve le métal (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).

Les sels d'ammonium quaternaire (R_4N^+ , X^-), d'arsonium (R_4As^+ , X^-) ou de phosphonium (R_4P^+ , X^-) de hauts poids moléculaires peuvent former une paire d'ions électriquement neutre extractible par échange d'anion avec le métallo-complexe anionique.

L'extraction consiste alors en un échange d'anions.

I.2.3.5. Extraction synergique

La synergie définie par Taube⁸¹ consiste à utiliser deux extractants conduisant à un pouvoir d'extraction d'une espèce métallique supérieur à la somme des pouvoirs d'extraction des extractants pris séparément.

Si D_L désigne le coefficient de distribution du métal M avec l'extractant L et $D_{L'}$ celui correspondant à l'extractant L', $D_{L+L'}$ celui relatif à la somme de deux extractants L+L', dans les conditions expérimentales identiques, il y a phénomène de synergie si :

$$D_{L+L'} > D_L + D_{L'}$$

Les mélanges d'extractants chélatants et d'extractants échangeurs neutres sont les plus susceptibles de provoquer des synergies et sont aussi les plus étudiés.

Les complexes métalliques mixtes extraits peuvent être plus stables que les complexes métalliques formés par chacun des extractants ou avoir des constantes de distribution plus élevées que ces complexes.

Dans le cas où $D_{L+L'} < D_L + D_{L'}$, on parle de phénomène antagoniste encore appelé synergie négative.

I.2.4. Solvants et leur rôle

Les propriétés physico-chimiques des diluants ne sont pas à considérer seulement du point de vue économique et sécurité d'un procédé, mais encore de celui de leur efficacité.

Au cours du processus d'extraction les diluants interviennent par leurs propriétés physico-chimiques (**Tableau I-1**) et le choix est guidé par un compromis tenant compte des principaux critères tels que:

- Une différence de densité des deux liquides,
- Une tension interfaciale très élevée pour permettre le contact de deux phases,
- Une solubilité réciproque faible⁸².

La plupart des diluants organiques utilisés en extraction liquide-liquide sont exempts d'atomes fortement donneurs, ainsi ils ne forment pas de liaisons de coordination avec le métal et ne le solvatent pas.

Tableau I-1 : Propriétés physiques des solvants utilisés

	Poids moléculaires	Point d'ébullition (°C)	Moment dipolaire (D)	Constante diélectrique
H ₂ O	18,02	100	1,85	80
CH ₂ Cl ₂	84,93	39- 40	1,55	8,93
C ₂ H ₄ Cl ₂	99,00	83,50	1,86	10,40
CHCl ₃	119,40	61,20	1,15	4,90

I.3. Transport à travers une membrane liquide

Les techniques hydrométallurgiques appliquées à la récupération des métaux dans les effluents sont nombreuses et variées.

Les méthodes utilisant des membranes, connues depuis longtemps, offrent un champ de possibilités dans le domaine de la séparation et de la concentration d'éléments. Parmi les plus importantes figures ; l'hyperfiltration, l'ultrafiltration, la dialyse, l'électrodialyse et la piezodialyse. Les dernières décennies ont connu un regain d'intérêt dans l'étude du transfert de masse à travers les membranes et les membranes liquides n'y ont pas échappé et notamment les membranes liquides qui ont contribué à développer le concept d'extractant – transporteur.

I.3.1. Principe

La séparation de deux liquides homogènes complètement miscibles (phase d'alimentation et la phase réceptrice) par une troisième phase (membrane) non miscible et pratiquement insoluble dans les deux premières phases constitue le schéma général des membranes liquides.

Dans ce cas de figure, l'extractant est considéré comme extractant-transporteur qui a toutes les propriétés d'un catalyseur pour le transfert d'un soluté à travers la phase membranaire: contrôle de la cinétique de transfert, de la selectivité de transfert, régénération du catalyseur et utilisation de faibles quantités.

En générale, une différence apparaît entre l'extraction liquide-liquide et le transfert à travers une membrane liquide. Cette différence résulte du fait que dans l'extraction liquide-liquide, la phase organique joue le rôle de stockage du soluté, alors que dans une membrane liquide, la concentration en soluté peut rester faible par rapport à celle des phases adjacentes.

Le transport par membrane liquide met en jeu la combinaison des processus d'extraction et de dés extraction simultanés en fonction du temps.

I.3.2. Mécanisme du transport

La diffusion d'une espèce chimique est un processus irréversible dont la cinétique, dans des conditions isothermes et isobares, est décrite par la première loi de Fick:

$$J = D \frac{dC}{dx} \quad (18)$$

Cette équation montre que le flux de soluté est le produit du gradient de concentration qui existe dans la membrane d'abscisse x et qui représente la force motrice du processus, et du coefficient de diffusion du soluté D .

Les mécanismes des procédés de transport peuvent être classés en deux catégories (**Figure I-13**).

- Le transport simple (**Figure I-13a**): la membrane est un solvant simple et le transport dépend de la solubilité du soluté dans la membrane,
- Le transport facilité (**Figure I-13b**): la membrane contient un agent extractant. Le transporteur réagit réversiblement et sélectivement avec le soluté. Il joue le rôle d'un catalyseur.



Figure I-13 : Représentation schématique des mécanismes de transports simple (a) et facilité (b).

A = soluté, X = transporteur et AX = complexe soluté-transporteur

Dans le cas où le transport du soluté dépend du transfert d'une autre espèce, le mécanisme est un transfert couplé (**Figure I-14**). Le transfert couplé peut être un cotransport (symport) (**Figure I-14a**) ou un contre-transport (**Figure I-14b**). Dans le cotransport le soluté est accompagné par une autre espèce qui migre dans le même sens. Par exemple pour un ligand neutre, le soluté est accompagné par un anion. Pour le contre-transport, le soluté traverse la membrane dans le sens contraire de l'autre espèce. Ceci n'est observable que si la membrane contient un ligand échangeur de cation.

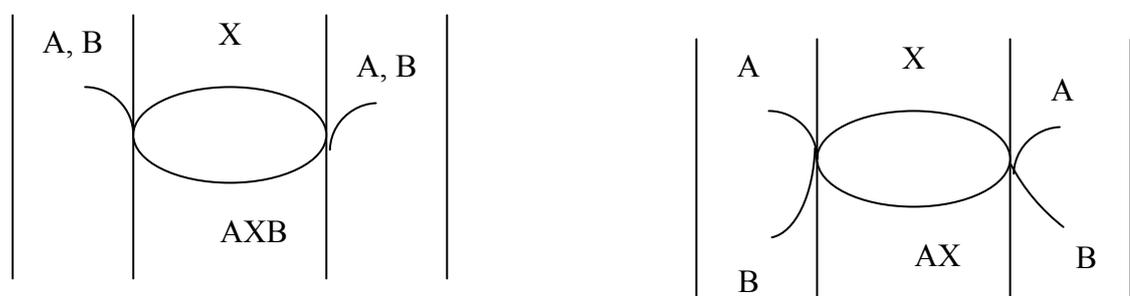


Figure I-14 : Mécanisme de transfert couplé : (a) co-transfert, (b) contre-transfert.

I.3.2.1. Etape limitante

Les étapes de complexation (première interface) et décomplexation (deuxième interface) sont considérées comme rapides tandis que la diffusion du complexe et du soluté à travers les films stagnants de la membrane est considérée comme lente (transport à diffusion limitante). En général, le transport d'alcalins par les macrocycles neutres tels que les éthers-couronnes et les calixarènes a été analysé en considérant un régime diffusionnel.^{83,84,85}

I.3.3. Différents types de membranes liquides

On distingue plusieurs types de membrane⁸⁶; les membranes liquides épaisses, supportées, émulsionnées et le transport par films liquides. Les membranes liquides épaisses sont très utilisées à l'échelle du laboratoire.

I.3.3.1. Membrane liquide épaisse

Le dispositif expérimental ou pont de Schulmann (**Figure I-15a**) est constitué d'un tube en U dans lequel on place les trois phases en contact. Ce système offre des conditions hydrodynamiques stables. Burgard et al.⁸⁷ ont modifié ce système en utilisant un cylindre tournant (**Figure I-15b**). Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est plus important comparé à celui de la phase source et réceptrice, ce qui nécessite une quantité importante d'agent transporteur.

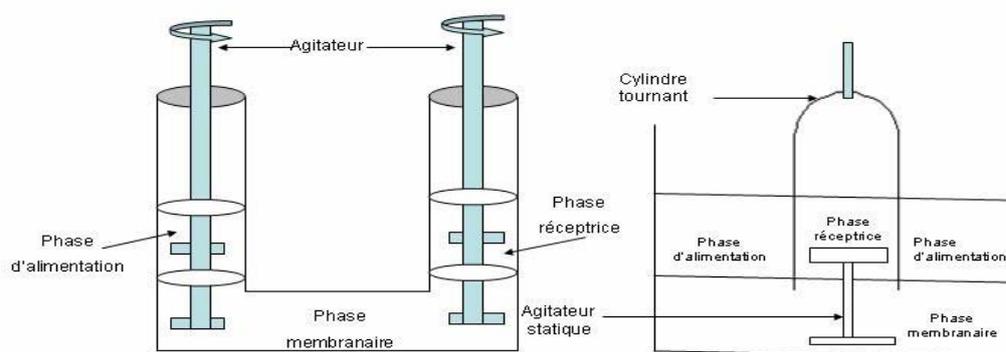


Figure I-15 : Dispositifs pour les expériences de transport à travers des membranes liquides épaisses : (a) pont de Schulmann (tube en U), (b) cellule avec cloche tournante.

I.3.3.2. Membrane liquide à émulsion

La formation d'une émulsion entre un liquide organique et une solution aqueuse est favorisée par une réduction de la tension interfaciale entre ces deux liquides non miscibles¹⁴. Ceci peut être obtenu en ajoutant un agent émulsifiant au système. Ce système a des avantages du point de vue industriel comparé à celui des membranes liquides épaisses.

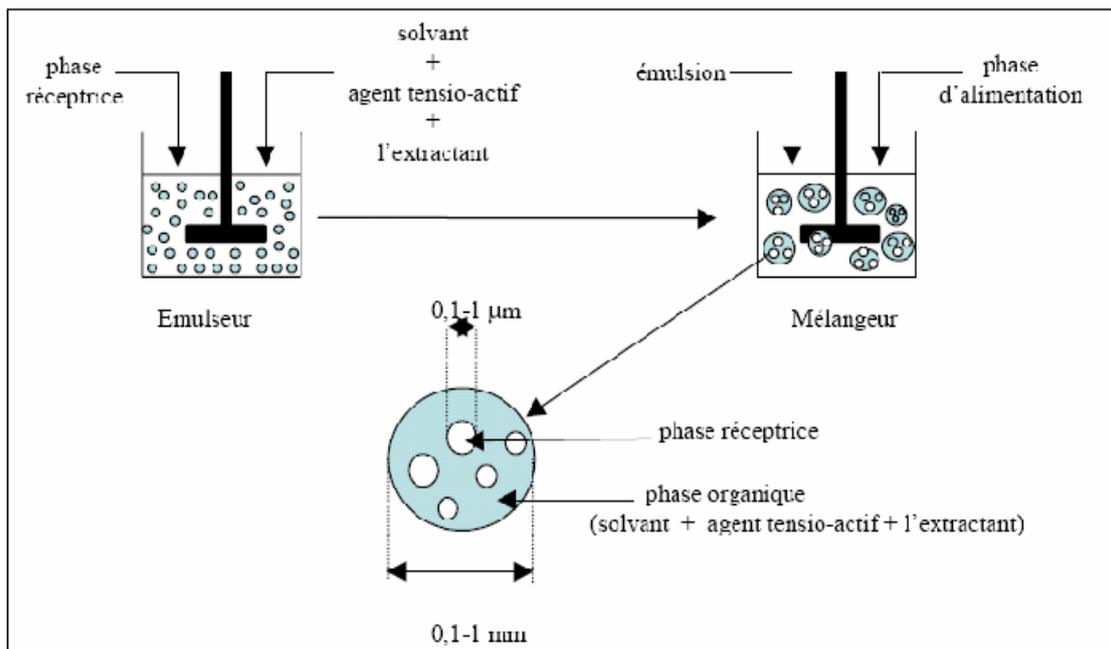


Figure I-16 : Mise en œuvre de la technique de la membrane liquide à émulsion.⁸⁸

I.3.3.3. Membrane liquide supportée

Le terme membrane liquide supportée se réfère à des membranes solides poreuses ou polymères contenant la phase organique. En imprégnant des pores fins d'un solide poreux avec un liquide approprié, des membranes hétérogènes stables peuvent être obtenues. Les surfaces des interfaces source/membrane et membrane/réceptrice peuvent être augmentées en utilisant des fibres poreuses¹². Un autre avantage de ce système est la possibilité d'utiliser une très faible quantité de transporteur d'où un gain de coût. En revanche, le volume important des phases aqueuses par rapport à celui de la membrane exige l'utilisation de ligands très lipophiles pour ces systèmes.

I.3.3.4. Transport à travers des films liquides

Le schéma simplifié d'un système de transport par des films liquides^{12,89} est donné sur la figure I-17. Le dispositif contient des compartiments remplis alternativement par la phase d'alimentation et la phase réceptrice. Des disques sont placés sur un axe tournant et sont en contact à la fois avec la phase d'alimentation (A) ou la phase réceptrice (B) et la phase organique ou membranaire. Ces disques sont couverts par un film de solution aqueuse. Le transfert du soluté s'effectue dans la phase organique. Pour ce système, le volume de la phase membranaire est habituellement plus grand que le volume des phases aqueuses, ce qui entraîne la stabilité de la membrane. Cette technique présente également l'avantage d'une surface d'échange très grande.

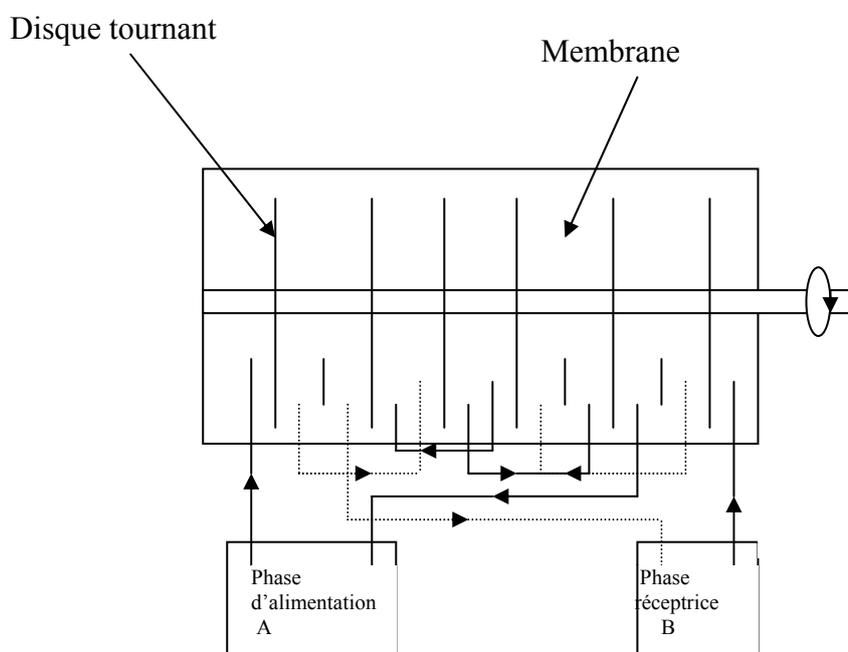


Figure I-17 : Représentation schématique du système de transport par des films liquides.

I.4. Utilisation de la RMN DOSY pour la détermination des coefficients de diffusion

Nous avons pu bénéficier d'une collaboration avec le Dr. Lionel Allouche et le Dr. Roland Graff du Service de RMN, Institut de Chimie LC3 - UMR 7177 Université Louis Pasteur – CNRS, qui nous ont fourni des résultats sur les coefficients de diffusion par RMN des ligands calixaréniques libres et complexés avec des picrates alcalins par des interactions basées sur les gradients de champs de pulsés (RMN DOSY).

Bibliographie

¹ C.J. PEDERSEN,

J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89, 7017

² L.F. LINDOY, D.H. BUSCH,

Prep. Inorg. Chem., **1971**, 6, 1

³ B. DIETRICH, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE,

Tetrahedron Lett., **1969**, 34, 2885

⁴ J.S. BRADSHAW, R.A. REECER, M.D. THOMPSON, E.D. FLANDERS, R.L.

CARRUTH, R.M. IZATT, J.J. CHRISTENSEN,

J. Org. Chem., **1976**, 41, 134

⁵ J.M. LEHN

J. Incl. Phenom., **1988**, 6, 351

⁶ D.J. CRAM, S. KARBACH, H.E. KIM, C.B. KNOBLER, E.F. MAVERICK, L.J.

ERICSON, R.C. HELGESON,

J. Am. Chem. Soc., **1988**, 110, 2229

⁷ A.G. HÖGBERG,

J. Chem. Soc. Chem., **1980**, 102, 6046

⁸ A. COOLLET

Tetrahedron ., **1987**, 43, 5725

⁹ G. GOMETTI, E. DALCANALE, A. Du VOSEL, A.M. LEVELUT

J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1990**, 163

¹⁰ S. PAPPALARDO, G. FERGUSON, J. GALLAGHER

J. Org. Chem., **1992**, 57, 7102

¹¹ A. BAEYER

Ber., **1872**, 5, 25

¹² L.H.BAEKELAND

J.Ind. Chem. (Industry), **1913**, 5, 506

¹³ T.S. CARSWELL

Interscience Publishers Inc., New York, **1947**

¹⁴ J. GILLIS and R.E. GESPER

J.Chem. Ed., **1964**, 43, 4905

¹⁵ A. ZINKE, E. ZIEGLER

Chem. Ber., **1944**, 77, 264

¹⁶ C.D. GUTSCHE

Acc. Chem. Res., **1983**, 16, 161

¹⁷ C.D. GUTSCHE

J.F. STODDART (Ed.)

The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**

¹⁸ J. VICENS, V. BÖHMER (Eds.)

Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**

¹⁹ V. BÖHMER

Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1995**, 34, 713

²⁰ D.R. STEWART, C.D. GUTSCHE

J. Am. Chem. Soc., **1999**, 121, 4136

²¹ C.D. GUTSCHE, R. MUTHUKRISHNAN

J. Org. Chem., **1978**, 43, 4905

- ²² C.D. GUTSCHE, B. DHAWAN, J.A. LEVINE, K. H. NO, L. J. BAUER
Tetrahedron, **1983**, 11, 2297 -2299.
- ²³ S. SHINKAI, T. ARIMURA, H. KAWABATA, H. MURAKAMI, K. IWAMOTO
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1991**, 2429
- ²⁴ W. VERBOOM, P.J. BODEWES, G. VAN ESSEN, P. TIMMERMAN, G.J. VAN
HUMMEL, S. HARKEMA, D.N. REINHOUDT
Tetrahedron, **1995**, 51, 499
- ²⁵ A. POCHINI, R. UNGARO
J.L. ATWOOD, J.E.D. DAVIES, D.D. MacNICOL, F. VÖGTLE (Executive Eds.)
J.M. LEHN (Chairman of the Editorial Board)
Elsevier Science Ltd., **1996**
- ²⁶ S. SHINKAI, H. KOREISHI, T. ARIMURA, et O. MANABE
J. Am. Chem. Soc., **1987**, 109, 6371
- ²⁷ R. UNGARO, V. BOCCHI, D. FOINA, A. POCHINI, G.D. ANDREETTI,
Tetrahedron, **1982**, 38, 373
- ²⁸ J.W. CORNFORTH, E.D. MORGAN, K.T. POTTS, et R.J.W. REES,
Tetrahedron, **1973**, 29, 1659.
- ²⁹ G.D. ANDREETTI, R. UNGARO, A. POCHINI
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1979**, 1005
- ³⁰ C.D. GUTSCHE,
Ed. Stoddart J.F., **1989**, *the Royal Society of Chemistry, London, Vol. 1.*
- ³¹ G. HAPPEL, B. MATHIASCH, H. KÄMMERER
Makromol. Chem., **1975**, 176, 3317

³² C.D.GUTSCHE, L.J. BAUER

J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 6052

³³ K. ARAKI, S. SHINKAI, T. MATSUDA

Chem. Lett., **1989**, 581

³⁴ S. FISHER, P.D.J. GOOTENHUIS, L.C. GROENEN, W.P. Van HOORN, F.C.J.M. Van VEGGEL, D.N. REINHOUDT, M. KARPLUS

J. Am. Chem. Soc., **1995**, 117, 1611

³⁵ J. ROYER, F. BAYARD, C. DECORET,

J. Chem. Phys., **1990**, 87, 1695

³⁶ I. THONDROF, J. BRENN, W. BRANDT, V. BÖHMER,

Tetrahedron. Lett., **1995**, 36, 6665

³⁷ T. HARADA, F. OHSETO, S. SHINKAI,

Tetrahedron. Lett., **1994**, 50, 13377

³⁸ S. SHINKAI,

J. VICENS, V. BÖHMER (Eds.)

Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, 173

³⁹ C.D. GUTSCHE, B. DHAWAN, M. LEONIS, D. STEWART,

Org. Synth. Coll., **1993**, 8, 75

⁴⁰ D.J. CRAM, G.M. LEIN,

J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 448

⁴¹ A.W. COLEMANN, S.G. BOTT, J.L. ATWOOD,

Tetrahedron. Lett., **1973**, 29, 1659

⁴² C.D. GUTSCHE, B. DHAWAN, K.H. NO, R. MUTHUKRISHNAN,
J. Amer. Chem. Soc., **1981**, 103, 3782

⁴³ C.D. GUTSCHE, I. ALAM,
Tetrahedron. **1988**, 44, 4689

⁴⁴ R.M. IZATT, J.D. LAMB, R.T. HAWKINS, B.R. BROWN, S.R. IZATT et J.J.
CHRISTENSEN,
J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 1782

⁴⁵ I. NATATOU
Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, **1995**

⁴⁶ H.M.HARROWFIELD, I. MAARK, R. WILLIAM, A.H. WHITE
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1991**, 1159

⁴⁷ M.A. McKERVEY, E.M. SEWARD, G. FERGUSON, BL. RUHL, S.J. HARRIS
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 388

⁴⁸ T. ARIMURA, M. KUBOTA, T. MATSUDA, O. MANABE and S. SHINKAI,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **1989**, 62, 1674

⁴⁹ E.M. COLLINS, M.A. McKERVEY, E. MADIGAN, M. B. MORAN
J. Chem. Soc. Perkin, Trans., **1991**

⁵⁰ G. FERGUSON, B. KAITNER, M.A. McKERVEY, E.M. SEWARD
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1987**, 584

⁵¹ F. ARNAUD-NEU, M.J. SCHWING-WEILL, K. ZIAT, S. CREMIN, S.J. HARRIS, M.A.
McKERVEY
New. J. Chem. Commun., **1991**, 15, 33

⁵² S.K. CHANG, S.K. KWON, I. CHO

Chem. Lett., **1987**, 947

⁵³ R. UNGARO, A. POCHINI, G.D. ANDREETTI

J. Incl. Phenom., **1984**, 2, 199

⁵⁴ F. ARNAUD-NEU, G. BARRETT, S.J. HARRIS, M. OWENS, M.A. McKERVEY, M.J. SCHWING-WEILL, P.J. SCHWINTE

Inorg. Chem., **1993**, 32, 2644

⁵⁵ F. ARNAUD-NEU, G. BARRETT, S. CREMIN, M. DEASY, G. FERGUSON, S.J. HARRIS, A.J. LOUGH, L. GUERRA, M.A. McKERVEY, M.J. SCHWING-WEILL, P.J. SCHWINTE

J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, **1992**, 1119

⁵⁶ M.J. SCHWING-WEILL, F. ARNAUD-NEU, M.A. McKERVEY

J. Phys. Org. Chem., **1992**, 5, 496

⁵⁷ S. SHINKAI, K. ARAKI, T. TSUBAKI, T. ARIMURA, O. MANABE,

J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, **1987**, 11, 2297

⁵⁸ M. MARKOWITZ, V. JANOUT, D.G. CASTNER et S.L. REGEN,

J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 8192

⁵⁹ F. SANSONE, S. BARBOSO, A. CASNATI, M. FABBI, A. POCHINI, F. UGOZZOLI et R. UNGARO,

Eur. J. Org. Chem., **1998**, 897

⁶⁰ 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 et E. M. SEWARD,

J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 8681

⁶¹ M.A. McKERVEY, E.M. SEWARD, G. FERGUSON, B. RUHL et S.J. HARRIS,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1985**, 388

⁶² G. FERGUSON, B. KAITNER, M.A. McKERVEY, et E.M. SEWARD,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1987**, 584

⁶³ G. CALESTANI, F. UGOZZOLI, A. ARDUINI, E. GHIDINI et R. UNGARO,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1987**, 1, 344

⁶⁴ C.B. DIELMAN, C. LOEBER, D. MATT, A. De CIAN et J. FISHER,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1995**, 3097

⁶⁵ C.B. DIELMAN, D. MATT et P. JONES,
J. Organomet. Chem., **1997**, 461, 545

⁶⁶ C. LOEBER, D. MATT, A. De CIAN et S. FISHER,
J. Organomet. Chem., **1994**, 475, 297

⁶⁷ C. LOEBER, C. WIESER, D. MATT, A. De CIAN, S. FISHER et L. TOUPET,
Bull. Soc. Chim. Fr., **1995**, 132, 166

⁶⁸ M.R. YAFTIAN, M. BURGARD, D. MATT, C. WIESER et C. DIELMAN,
J. Incl. Phenom. **1997**, 27, 127-140

⁶⁹ M.R. YAFTIAN, M. BURGARD, A. EL BACHIRI, D. MATT, C. B. WIESER et C.
DIELMAN,
J. Incl. Phenom. **1997**, 29, 137

⁷⁰ S.K. CHANG et I. CHO,
J. Chem. Soc. Perkin Trans I, **1986**, 211

⁷¹ R. UNGARO et A. POCHINI,
Chap. 3 eds. J. VICENS et V. BÖHMER,
Kluwer Academics Publishers, Dordrecht, **1991**

⁷² N.T.K. DUNG, R. LUDWIG,

New. J. Chem., **1999**, 23, 603

⁷³ K. OHTO, K. SHIRATSUCHI, K. INOUE, M. GOTO, F. NAKASHIO, S. SHINKAI, T. NAGASAKI,

Solv. Extr. Ion. Exch., **1996**, 14, 459

⁷⁴ G. MONTAVON, G. DUPLATRE, Z. ASFARI, J. VICENS,

J. Incl. Phenom., **1997**, 27, 155

⁷⁷ R.A. BARTSCH,

Solv. Extr. Ion. Exch., **1989**, 7, 829

⁷⁸ K. GLOE, H. STEPHAN, O. HEITZSCH, H. BUKOWSKY, E. UHLEMANN, R. POLLEX et E. WEBER,

J. Soc., **1993**

⁷⁹ J. SOEDARSONO,

Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg I, **1993**

⁸⁰ C. MUSIKAS et W. W. SCHULZ,

M. Dekker, Inc., **1992**, 11, 413

⁸¹ M. TAUBE et S. SIEKIERSKI,

Nukleonika, **1961**, 6, 489

⁸² J. RYDBERG, C. MUSIKAS et G.R. CHOPPIN,

Marcel Dekker, New York, **1992**

⁸³ L. JURDY, M. BURGARD, H.S. PARK et R. HEMBURGER,

Nou. J. Chim., **1983**, 7, 575

⁸⁴ J.B. BEHR, M. KIRCH et J. M. LEHN,

J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 241

⁸⁵ R. M. ZIAT, R.L. BRUENING, M.L. BRUENING, G.C. LINDTT et J.J. CHRISTENSEN,

Anal. Chem., **1989**, 61, 1140

⁸⁶ L. BOYADZHIEV, Z. LAZAROVA : liquide membrnes in « Membrane Separation technology » par R.D. NOBLE,

S.A. Stern (Eds), Elsevier, Amsterdam, 1994

⁸⁷ M. BURGARD, L. JURDY, H.S. PARK, R. HEIMBURGER,

Nouv. J. Chim., **1983**, 7, 575

⁸⁸ R.M. IZATT, J.J. CHRISTENSEN et G.A. CLARK,

Sep. Sci. Technol., **1988**, 23, (12/13), 1735 ;

⁸⁹ K. DIMITROV, S. ALEXANDROVA, L. BOYADZHIEV, S. RULLAN et M. BURGARD,

Sep. Purif. Technol., **1997**, 12, 165

CHAPITRE II :
SYNTHESE DES DERIVES CALIXARENIQUES

II.1. Introduction

Ce chapitre rapporte la synthèse d'une série des dérivés calixaréniques comportant des fonctions neutres et ionisables tétra fonctionnalisés en conformation cône. L'ensemble des molécules ont été synthétisées en une ou plusieurs étapes selon le schéma suivant (**Figure II-1**). Selon la longueur des chaînes pendantes, plusieurs dérivés ont été synthétisés (**Figure II-2**).

La fonctionnalisation d'un calix[4]arène sur le bord inférieur peut être effectuée sur les quatre groupements hydroxyles à la fois ou sélectivement, ce qui permet d'avoir des dérivés mono, di, tri ou tétra substitués. Ce travail concerne le tétra et di substitués en position 1,3. Il existe deux types de di-substitution; la disubstitution -1,3 (distale) et la disubstitution -1, 2 (proximale). Le type de disubstitution est déterminé par les conditions réactionnelles. Shinkai et coll.¹ ont montré l'influence de la base par effet template. Le cation Li^+ et K^+ permet d'obtenir le pontage 1, 3 alors que le Na^+ conduit au pontage 1,2.

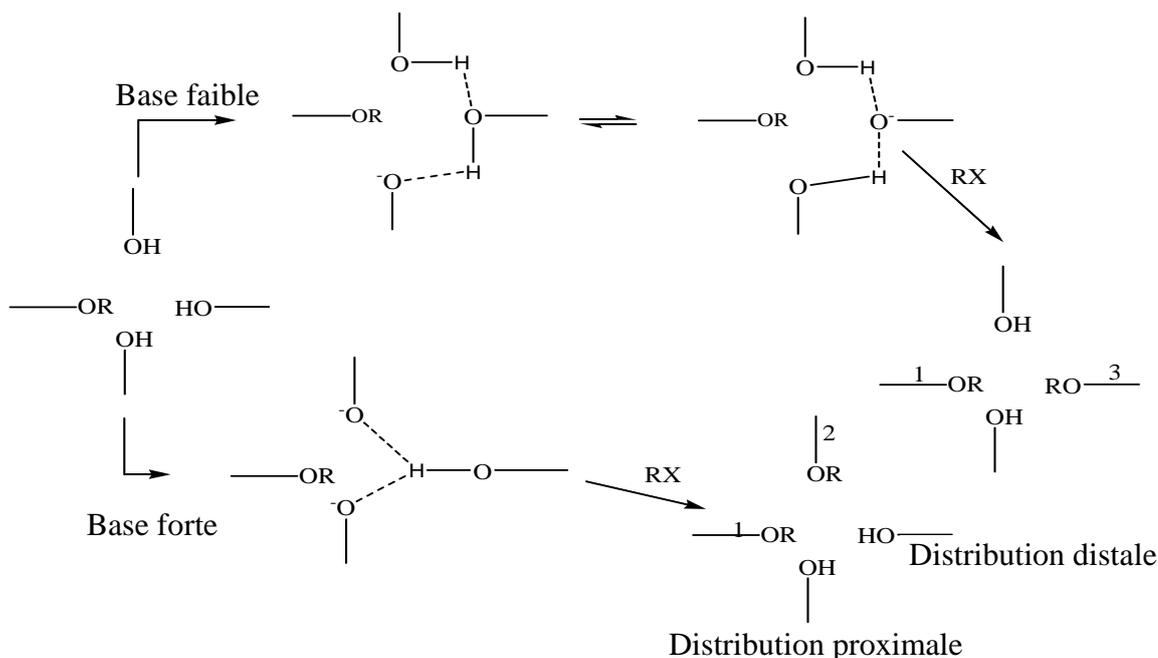


Figure II-1: Mécanismes de la distribution d'un calix[4]arène

Par ailleurs, le pontage 1,3 est obtenu en utilisant une base faible et la sélectivité peut être expliquée par la stabilité des liaisons hydrogènes distales.

L'identification des produits intermédiaires ainsi que celle des produits finaux sont effectuées par le biais : de la chromatographie sur couche mince réalisée sur plaques gel de silice Merck, de la RMN 300Hz du proton réalisée sur un spectromètre 300 MHz Bruker AM 300 (Annexe I), de l'analyse élémentaire, du point de fusion et du Spectre de masse Maldi.

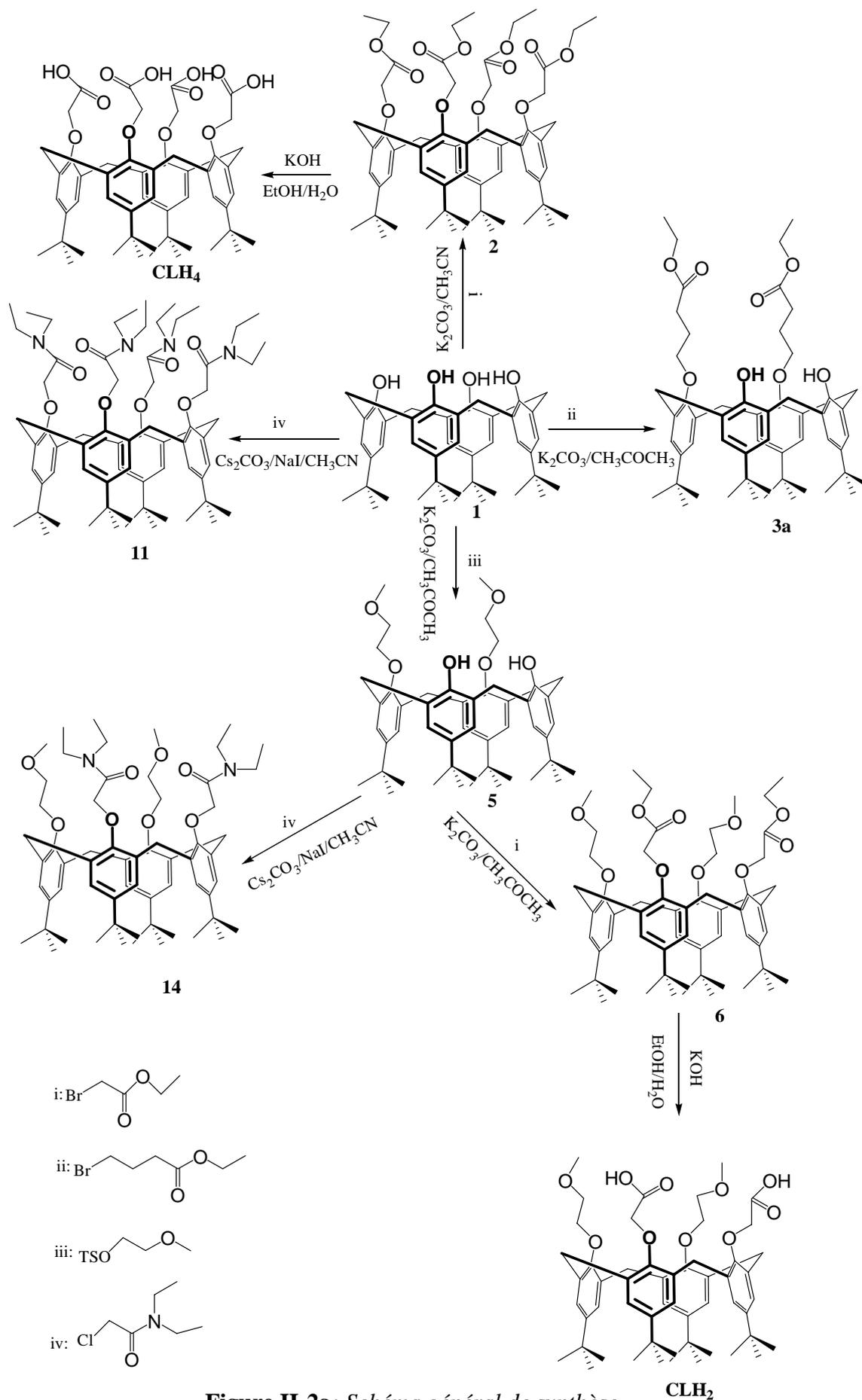


Figure II-2a: Schéma général de synthèse

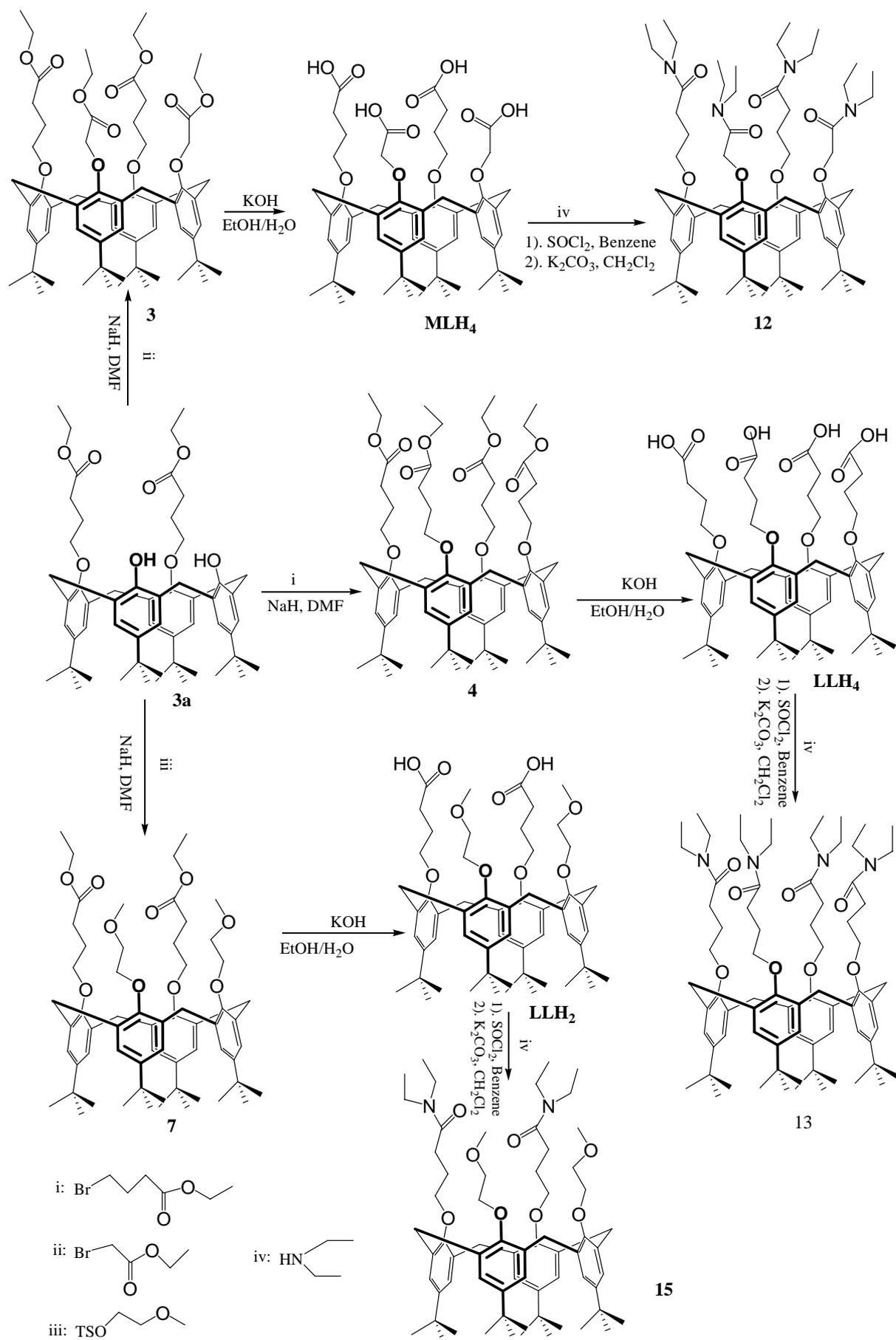
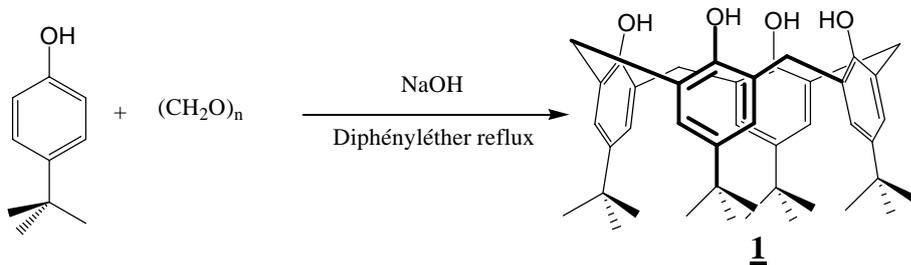


Figure II-2b: Schéma général

II.2. Synthèse du *p-ter*-butylcalix[4]arène **1**^{2, 3, 4, 5}



La synthèse du composé **1** s'effectue en deux étapes :

Dans un ballon tricol de 10L sont introduits 2,66 mol de *p-ter*-butylphénol, 3,08 mol de formaldéhyde à 37% et 0,12 mol de soude dissous dans le minimum d'eau (2 ou 3 mL). On chauffe progressivement jusqu'à 100°C pendant deux heures. Le liquide devient incolore puis jaune. Après l'apparition d'une mousse jaune, on arrête le chauffage et on laisse refroidir. La solution se solidifie petit à petit jusqu'à ce que l'agitation ne puisse plus tourner et on obtient un polymère de couleur jaune.

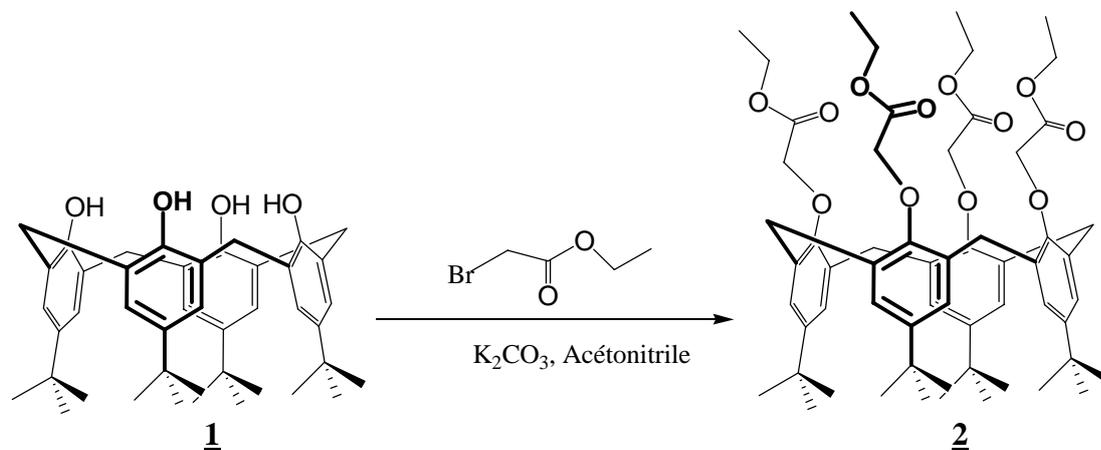
Le polymère est dissous dans un mélange 4L de diphenyléther, 150mL de xylène, 150mL de toluène. Le xylène et le toluène servent pour enlever l'eau restante dans la solution après la première réaction. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 180°C -190°C pendant deux heures. Ensuite la solution est chauffée jusqu'à 250°C pendant deux heures et la solution devient noire –brune. Puis on laisse revenir la solution à la température ambiante et on fait précipiter le produit par un ajout de 2L d'acétate d'éthyle. Le solide blanc obtenu est filtré sous büchner et lavé à l'acétate d'éthyle. On ajoute ensuite de l'acide acétique pour neutraliser le produit et pour solubiliser les impuretés fabriquées lors de la réaction afin d'avoir un produit pur.

Une poudre blanche est obtenue avec un rendement de 65%.

Le composé **1** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un singulet à 1,21 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un singulet à 7,05 ppm correspondant au **H** aromatique et d'un singulet à 10,34 ppm correspondant au **OH**. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,53 ppm et 4,23 ppm caractéristique des protons méthyléniques Ar-**CH**₂-Ar.

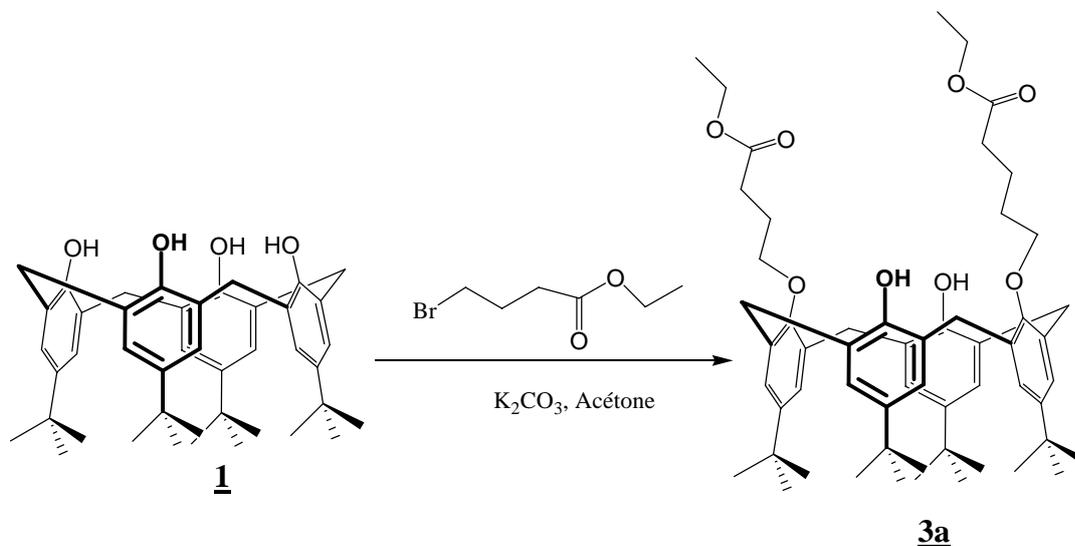
II.3. Synthèse des calixarènes comportant des fonctions ester

II.3.1. Synthèse *p-ter*-butyl-tetrakis (éthoxycarbonylmetoxy) calix[4]arène 2^{6,7}



Le composé **1** est traité par 10 équivalents d'éthyl bromo acétate en présence de 10 équivalents de K_2CO_3 dans l'acétone sous reflux pendant 24heures. Le brut réactionnel est obtenu par précipitation dans le méthanol sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 77%.

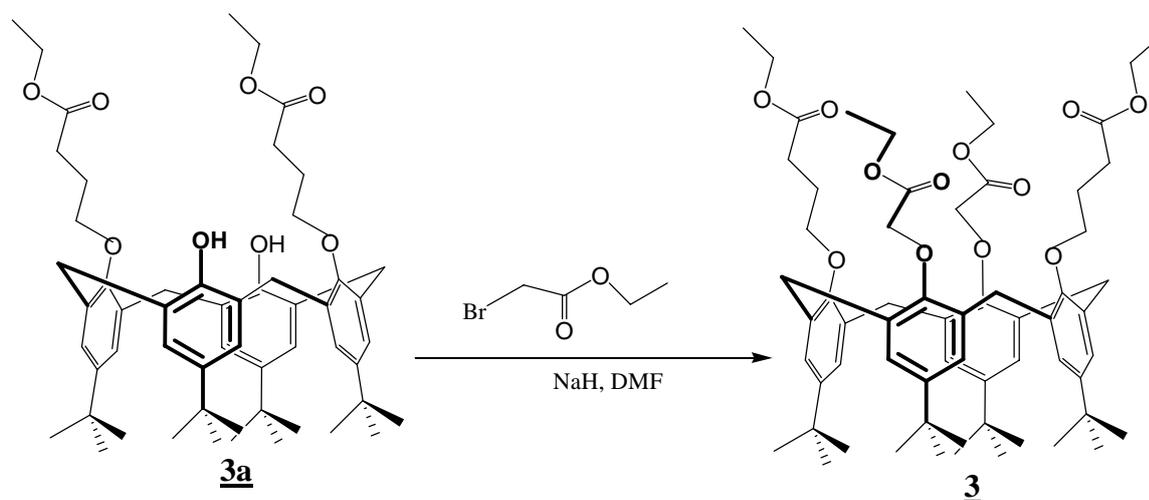
Le composé **2** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un singulet à 1,09 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,30 ppm correspondant au $-CH_2-CH_3$, d'un quadruplet à 4,20 correspondant au $-CH_2-CH_3$, d'un singulet à 4,81 ppm ($ArO-CH_2-$) et d'un singulet à 6,79 ppm correspondant au **H** aromatique, la conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,20 et 4,89 ppm, caractéristique des protons méthyléniques $Ar-CH_2-Ar$.

II.3.2. Synthèse du *p*-*tert*-butyl-di (éthoxycarbonylpropoxy)-dihydroxycalix[4]arène **3a**

Le composé **1** est traité par 10 équivalents d'éthyl 4-bromo butyrate en présence de 10 équivalents de K_2CO_3 dans l'acétone sous reflux pendant 72 heures. Le brut réactionnel est obtenu par précipitation dans le méthanol sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 65%.

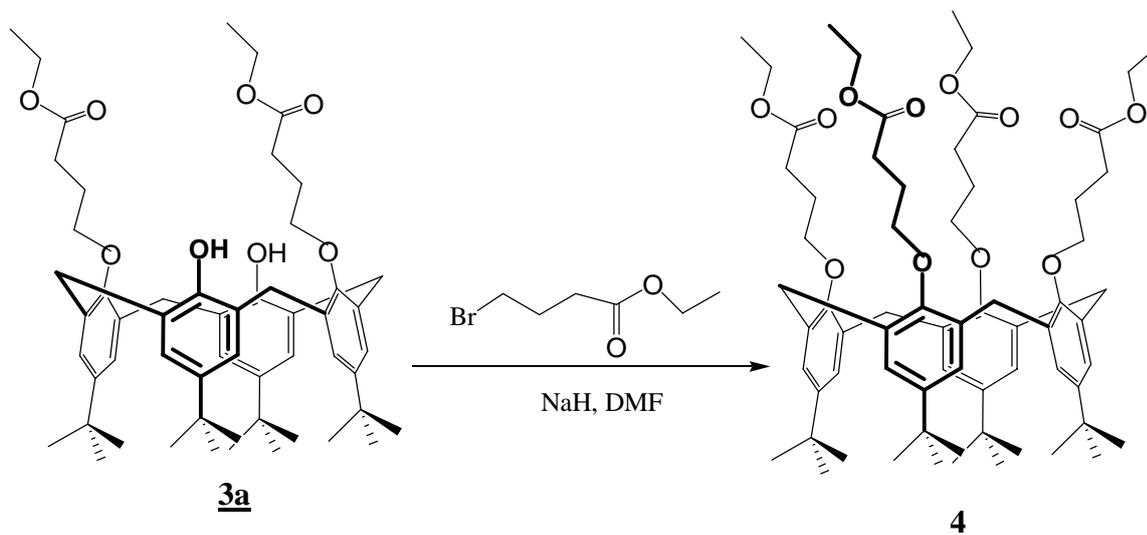
Le composé **3a** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singulets à 1,06 ppm et 1,28 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,28 ppm correspondant au $-CH_2-CH_3$, d'un quintuplet à 2,31 ppm correspondant au $-CH_2-CH_2-CH_2-$, d'un triplet à 2,86 ppm correspondant au $-CH_2-CH_2-COO-$, d'un triplet à 4,04 ppm correspondant à $Ar-O-CH_2-CH_2-$, d'un quadruplet à 4,15 ppm correspondant au $-CH_2-CH_3$, de deux singulets à 6,85 ppm et 7,04 ppm correspondant au **H** aromatique et d'un singulet à 7,70 ppm correspondant au $Ar-OH$. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,35 et 4,28 ppm, caractéristique des protons méthyléniques $Ar-CH_2-Ar$.

II.3.3. Synthèse du *p-ter*-butyl -di(éthoxycarbonylpropoxy) -di(éthoxycarbonylméthoxy) calixarène **3**.



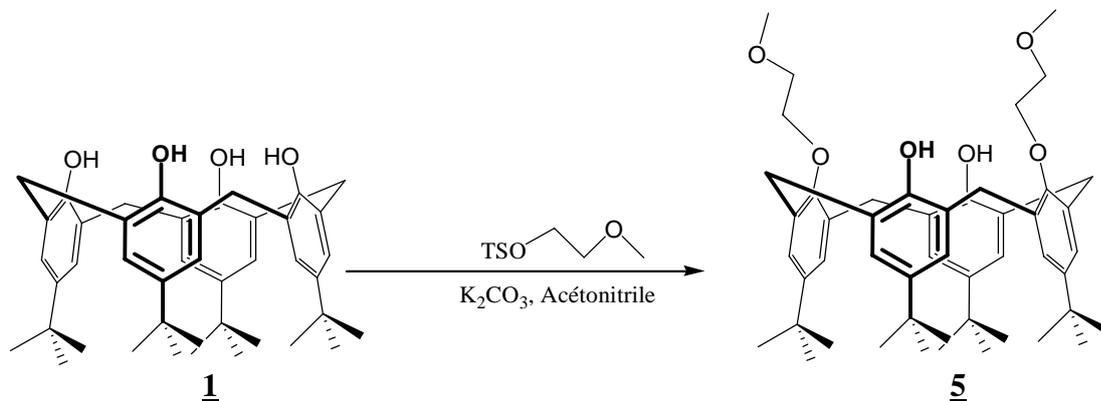
Le composé **3a** est traité par 14 équivalents de bromo éthyl acétate en présence de 20 équivalents de NaH 60% dans le DMF sous reflux pendant 5 jours. Le brut réactionnel est chromatographié sur colonne de silice (98/2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$), le composé **3** est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 52%.

Le composé **3** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singulets à 1,05 et 1,25 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,29 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un quintuplet à 2,36 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un triplet à 2,66 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$, d'un triplet à 4,03 ppm correspondant à $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un quadruplet à 4,20 ppm correspondant au $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, de deux singulets à 4,62 et 4,69 ppm correspondant au $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}-$, de deux singulets à 6,72 et 6,85 ppm correspondant au **H** aromatique et d'un singulet. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,21 et 4,23 ppm, caractéristique des protons méthyléniques $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$

II.3.4. Synthèse du *p-ter*-butly-tétrakis (éthoxycarbonylpropoxy) calix[4]arène **4**

Le composé **3a** est traité par 14 équivalents d' éthyl 4-bromo butyrate en présence de 20 équivalents de NaH 60% dans le DMF sous reflux pendant 7 jours. Le brut réactionnel est chromatographié sur colonne de silice (90/10 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$), le composé **4** est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 31%.

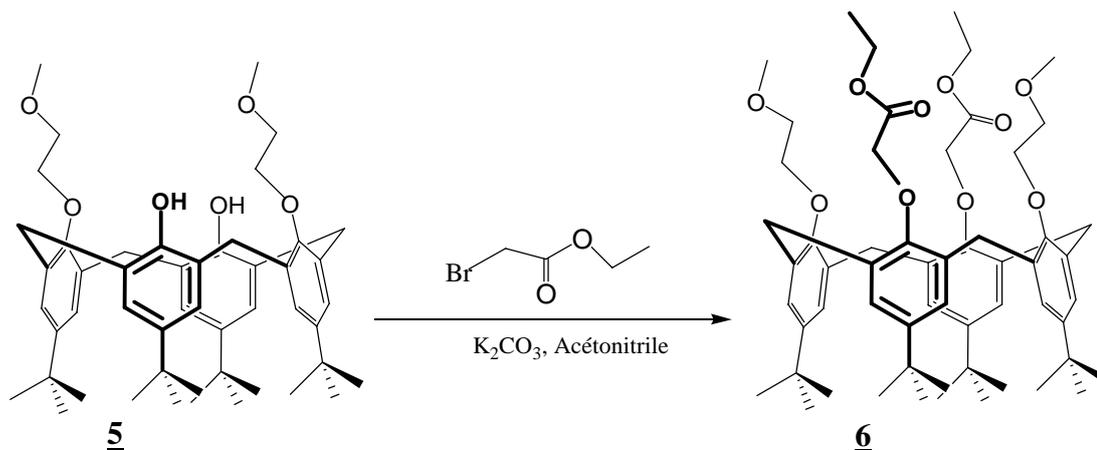
Le composé **4** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un singulet à 1,23 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,28 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un quintuplet à 2,37 ppm correspondant à $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un triplet à 2,51 ppm correspondant à $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$, d'un quadruplet à 4,12 ppm correspondant au $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un triplet à 4,17 ppm correspondant au $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-$ et d'un singulet à 6,78 ppm correspondant au **H** aromatique. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,21 ppm et 4,58 ppm caractéristique des protons méthyléniques $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$

II.3.5. Synthèse du *p-ter-butyl-di-(méthoxy-éthoxy)-dihydroxycalix[4]arène 5*

Le composé **1** est traité par 2,2 équivalents de tosylate méthoxy glycol en présence de 1,05 équivalent de K_2CO_3 dans l'acétonitrile sous reflux pendant 4 jours. Le brut réactionnel est obtenu par précipitation dans le méthanol sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 55%.

Le composé **5** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singulets à 0,98 et 1,30 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un singulet à 3,55 ppm correspondant au $-CH_2-O-CH_3$, d'un triplet à 3,90 ppm correspondant au $-CH_2-CH_2-OCH_3$, d'un triplet à 4,16 ppm correspondant au $Ar-O-CH_2-CH_2-$, de deux singulets à 6,81 et 7,06 ppm correspondant au **H** aromatique et d'un singulet à 7,31 correspondant au $Ar-OH$. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,30 et 4,36 ppm caractéristique des protons méthyléniques $Ar-CH_2-Ar$.

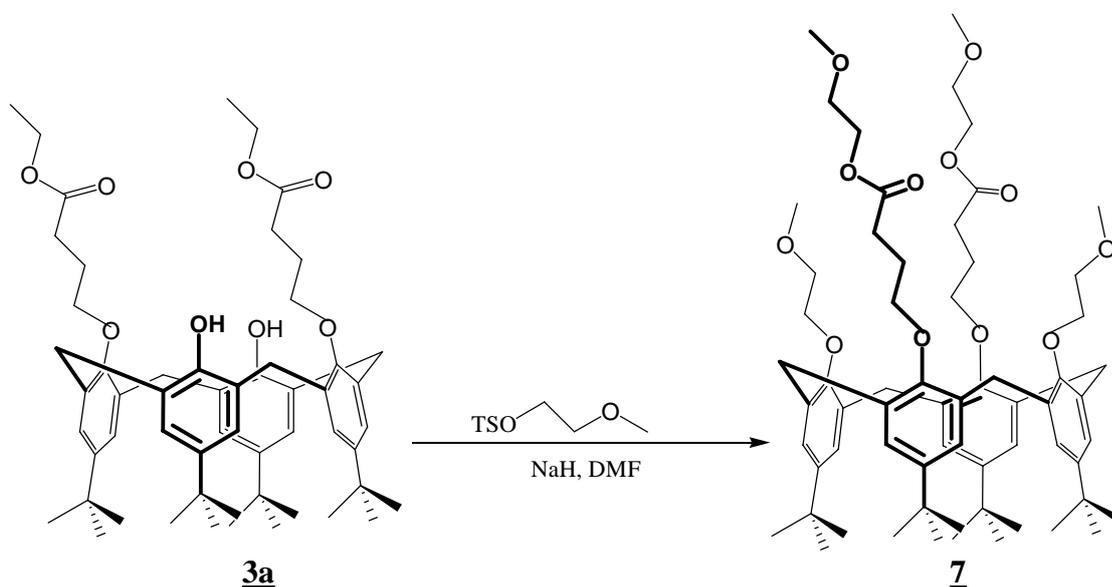
II.3.6. Synthèse du *p-ter*-butyl-di(éthoxycarbonylméthoxy)-di(méthoxyéthoxy) calix[4]arène **6**



1 équivalent du composé **5** est traité par 5 équivalents d'éthyl bromo acétate en présence de 5 équivalents de K_2CO_3 dans l'acétonitrile sous reflux pendant 72 heures. Le brut réactionnel est obtenu par précipitation dans le méthanol sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 57%.

Le composé **6** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singlets à 1,05 et 1,13 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,31 ppm correspondant au $O-CH_2-CH_3$, d'un singlet à 3,28 ppm correspondant au $-CH_2-O-CH_3$, d'un triplet à 3,87 ppm correspondant au $-CH_2-CH_2-OCH_3$, d'un quadruplet à 4,10 ppm correspondant au $-COO-CH_2-CH_3$, d'un triplet à 4,23 ppm correspondant au $Ar-O-CH_2-CH_2-O-$, d'un singlet à 4,81 ppm correspondant au $Ar-O-CH_2-COO-$, de deux singlets à 6,73 et 6,85 ppm correspondant au **H** aromatique, la conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,15 et 4,67 ppm caractéristique des protons méthyléniques $Ar-CH_2-Ar$.

II.3.7. Synthèse du *p-ter*-butyl-di-méthoxy-éthoxy-carbonylpropoxy)-di(méthoxy-éthoxy) calix[4]arène **7**

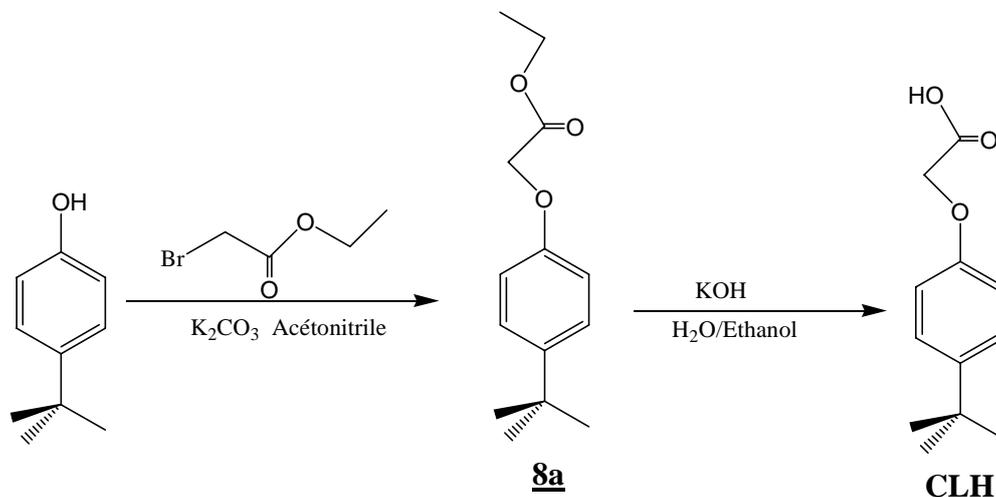


Le composé **3a** est traité par 5 équivalents de tosylate méthoxy glycol en présence de 5 équivalents de NaH (60%) dans le DMF sous reflux pendant 5 jours. Le brut réactionnel est chromatographié sur colonne de silice (éluant 94/6 CH₂Cl₂/Acétone), puis par précipitation dans le méthanol sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 63%.

Le composé **7** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singulets à 1,03 et 1,14 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un quintuplet à 2,37 ppm correspondant à CH₂-CH₂-CH₂-, d'un triplet à 2,51 ppm correspondant à -CH₂-CH₂-COO-, d'un singulet à 3,38 ppm correspondant au -CH₂-O-CH₃, d'un singulet à 3,43 ppm correspondant au -CH₂-O-CH₃, de deux triplets à 3,60 et 3,62 ppm correspondant au -CH₂-CH₂-O-CH₃, d'un triplet à 4,02 ppm correspondant à Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-, de deux triplets à 4,04 et 4,26 ppm correspondant au Ar-O-CH₂-CH₂-, de deux singulets à 6,72 et 6,85 ppm correspondant au H aromatique. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,11 ppm et 4,40 ppm caractéristique des protons méthyléniques Ar-CH₂-Ar.

II.4. Synthèse des calixarènes comportant des fonctions carboxyliques

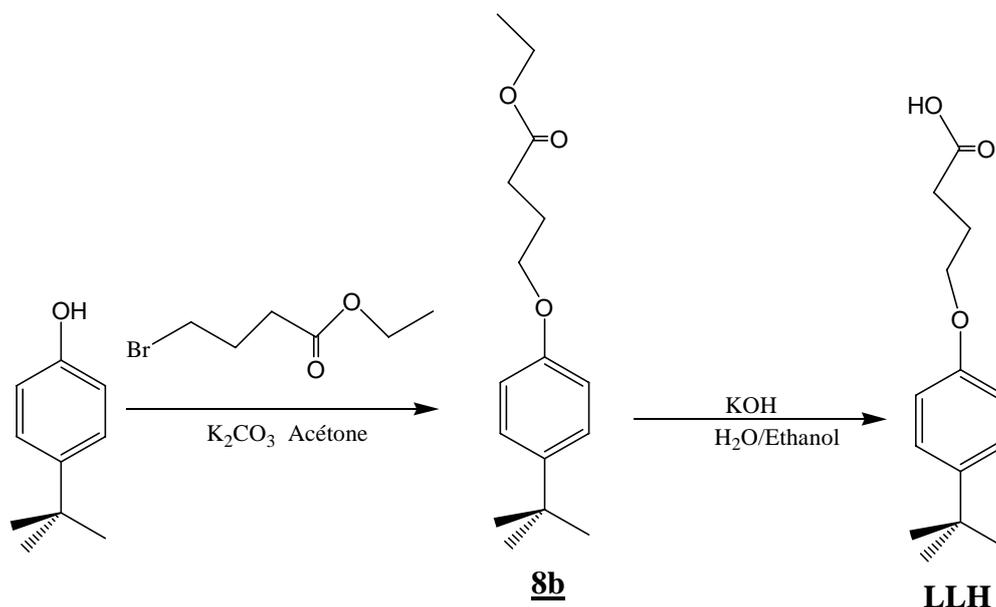
II.4.1. Synthèse du *p-ter*-butyl-carboxymethoxy phénol CLH



Le monomère *p-ter*-butylphénol est traité par 1,1 équivalent d'éthyl bromo acétate en présence de 1 équivalent de K_2CO_3 dans l'acétonitrile sous reflux pendant 2 jours. Le brut réactionnel est obtenu sous forme d'un liquide jaune avec un rendement de 77%.

L'ester obtenu **8a** est réduit en acide en présence d'hydroxyde de potassium et d'un mélange 1 :1 (éthanol/eau), le monomère **CLH** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 93%.

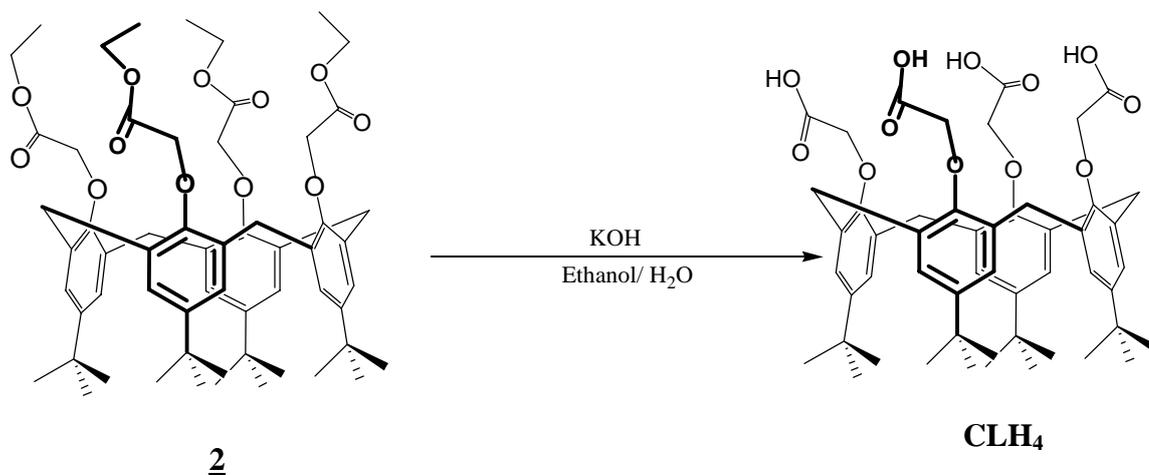
Le composé intermédiaire **8a** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un singulet à 1,32 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,28 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un quadriplet à 4,26 ppm correspondant au $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un singulet à 4,59 ppm correspondant au $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}-$, d'un système AB à 6,89 et 7,33 ppm correspondant au **H** aromatique. La structure de **CLH** autant que monomère acide est déduite de l'absence ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) du triplet et du quadriplet correspondant à l'éthyle.

II.4.2. Synthèse du *p-ter*-butyl-carboxypropoxy phénol **LLH**

Le monomère *p-ter*-butylphénol est traité par 1,1 équivalent de d'éthyl –4bromo butyrate en présence de 1 équivalent de K_2CO_3 dans l'acétone sous reflux pendant 3 jours. Le brut réactionnel est obtenu après purification sur colonne de silice sous forme d'un liquide jaune avec un rendement de 57%.

L'ester obtenu **8b** est réduit en acide en présence d'hydroxyde de potassium et d'un mélange 1 : 1 (éthanol/eau), le monomère **LLH** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 81%.

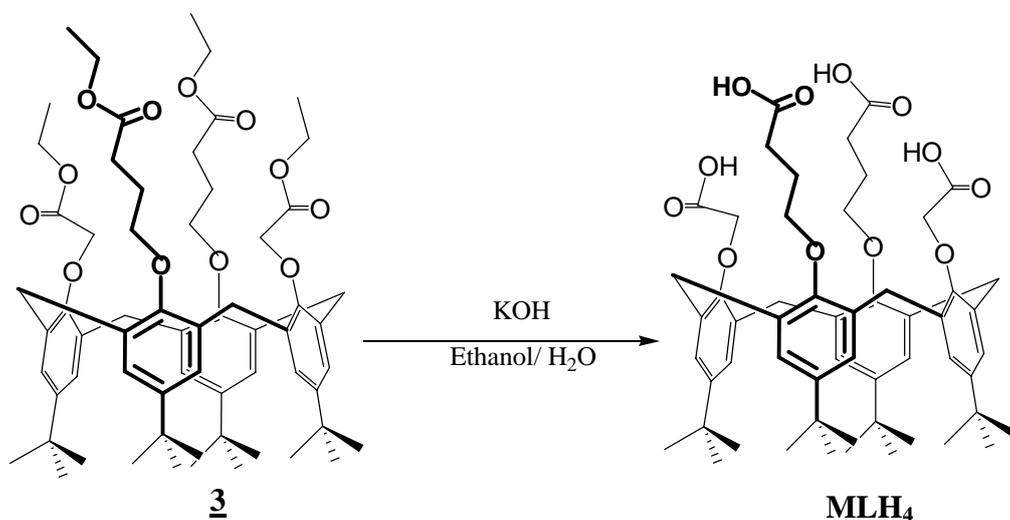
Le composé intermédiaire **8b** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un singulet à 1,31 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,27 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un quintuplet à 2,13 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un triplet à 2,52 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$, d'un triplet à 4,00 ppm correspondant au $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un quadruplet à 4,14 ppm correspondant au $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un système AB à 6,86 et 7,32 ppm correspondant au **H** aromatique. La structure de **LLH** autant que monomère acide est déduite de l'absence ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) du triplet et du quadruplet correspondant à l'éthyle.

II.4.3. Synthèse du *p-ter*-butyl-tetrakis (carboxy méthoxy) calix[4]arène **CLH₄^{4, 8}**

A partir du composé **2** en présence d'un excès de KOH et d'un mélange 1:1 (éthanol/eau) sous reflux pendant 4H à 80°C et après acidification à pH=1 et à 0°C, on obtient le produit **CLH₄** sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 65%.

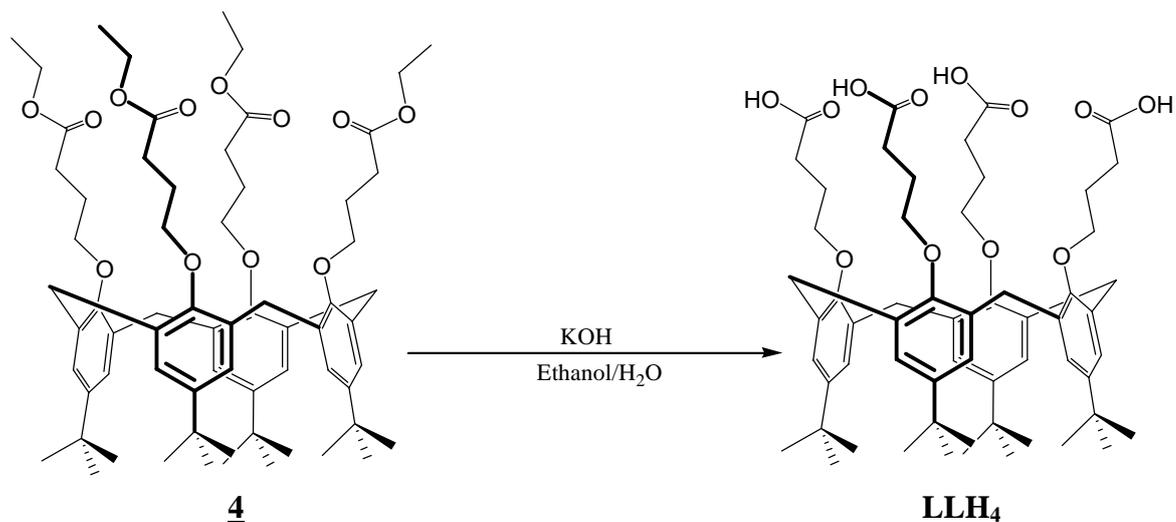
Le composé **CLH₄** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un singulet à 1,11 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un singulet à 4,58 ppm correspondant au Ar-O-CH₂- et d'un singulet à 6,92 ppm correspondant au **H** aromatique, la conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,30 ppm et 4,64 ppm caractéristique des protons méthyléniques Ar-CH₂-Ar.

II.4.4. Synthèse du *p-ter*-butyl-di (carboxy méthoxy)--di (carboxy propoxy) calix[4]arène **MLH₄**



A partir du composé **3** en présence d'un excès de KOH et d'un mélange 1:1 (éthanol/eau) sous reflux pendant 4h à 80°C et après acidification à pH=1 et à 0°C, on obtient le produit **MLH₄** sous forme d'une poudre avec un rendement de 84%.

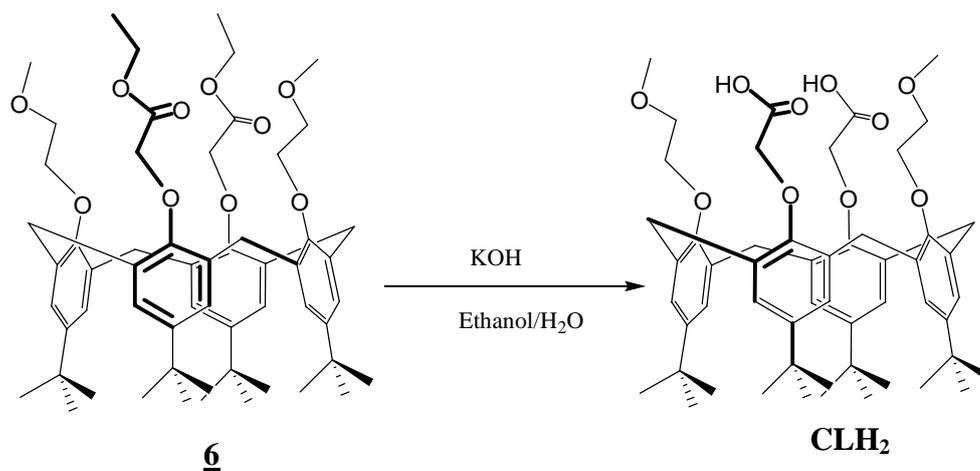
Le composé **MLH₄** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singulets à 0,84 et 1,34 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un quintuplet à 2,27 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un triplet à 2,56 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$, d'un triplet à 3,87 ppm correspondant à $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un singulet à 4,73 ppm correspondant au $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}-$, de deux singulets à 6,56 et 7,16 ppm correspondant au **H** aromatique. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,28 ppm et 4,49 ppm, caractéristique des protons méthyléniques $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$

II.4.5. Synthèse du *p-ter*-butyl-tetrakis (carboxy propoxy) calix[4]arène **LLH₄**

A partir du composé **4** en présence d'un excès de KOH et d'un mélange 1 :1 (éthanol/eau) sous reflux pendant 4h à 80°C et après acidification à pH=1 et à 0°C, on obtient le produit **LLH₄** sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 73%.

Le composé **LLH₄** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un singulet à 1,36 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un quintuplet à 2,33 ppm correspondant à $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un triplet à 2,51 ppm correspondant à $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, d'un triplet à 3,21 ppm correspondant au Ar-O- CH_2- et d'un singulet à 6,78 ppm correspondant au **H** aromatique. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,21 et 4,58 ppm caractéristique des protons méthyléniques Ar- CH_2 -Ar.

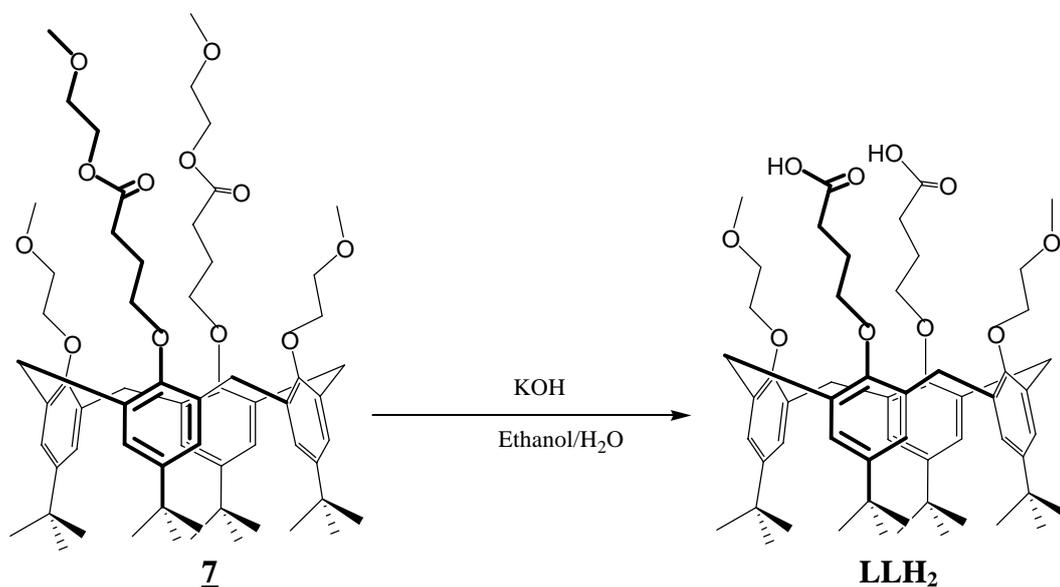
II.4.6. Synthèse du *p*-*tert*-butyl-di (carboxy méthoxy)-di (méthoxy -éthoxy) calix[4]arène **CLH₂**



A partir du composé **6** en présence d'un excès de KOH et d'un mélange 1:1 (éthanol/eau) sous reflux pendant 4h à 80°C et après acidification à pH=1 et à 0°C, on obtient le produit **CLH₂** sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 73%.

Le composé **CLH₂** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singulets à 0,84 et 1,34 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un singulet à 3,46 ppm correspondant au -CH₂-O-CH₃, d'un triplet à 3,76 ppm correspondant au -CH₂-CH₂-OCH₃, d'un triplet à 3,98 ppm correspondant au Ar-O-CH₂-CH₂-OCH₃, d'un singulet à 4,75 ppm correspondant au Ar-O-CH₂-COO-, de deux singulets à 6,58 et 7,18 ppm correspondant au **H** aromatique, la conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,23 ppm et 4,40 ppm caractéristique des protons méthyléniques Ar-CH₂-Ar.

II.4.7. Synthèse du *p-ter-butyl-di (carboxypropoxy)-di (méthoxyéthoxy) calix[4]arène LLH₂*

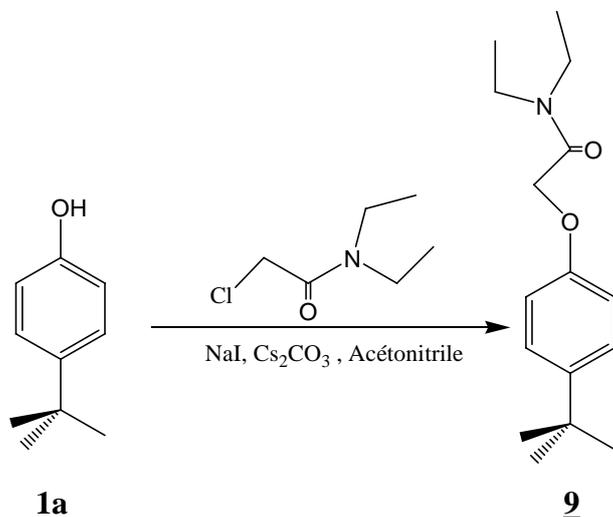


A partir du composé **7** en présence d'un excès de KOH et d'un mélange 1 : 1 (éthanol/eau) sous reflux pendant 4h à 80°C et après acidification à pH=1 et à 0°C, on obtient le produit **LLH₂** sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 65%.

Le composé **LLH₂** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singulets à 0,85 ppm et 1,31 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un quintuplet à 2,18 ppm correspondant à CH₂-CH₂-CH₂-, d'un triplet à 2,44 ppm correspondant à -CH₂-CH₂-COO-, d'un singulet à 3,46 ppm correspondant au -CH₂-O-CH₃, d'un triplet à 3,80 ppm correspondant au -CH₂-CH₂-O-, d'un triplet à 3,93 ppm correspondant à Ar-O-CH₂-CH₂-, d'un triplet à 4,04 ppm correspondant au Ar-O-CH₂-CH₂-, de deux singulets à 6,50 et 7,10 ppm correspondant au **H** aromatique. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,12 ppm et 4,43 ppm caractéristique des protons méthyléniques Ar-CH₂-Ar.

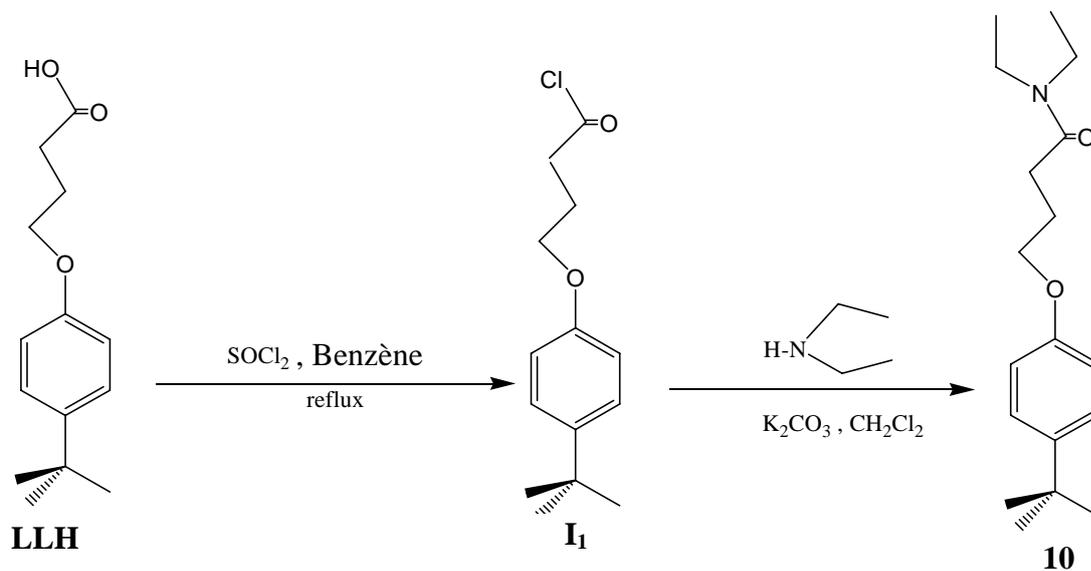
II.5. Synthèse des calixarènes comportant des fonctions amides

II.5.1. Synthèse du *p-tert*-butyl-1-*N,N*-diéthylaminocarbonylmethoxy phénol **9**



1 équivalent du monomère *p-ter*-butylphénol est traité par 1,1 équivalent de chloro-*N,N*-diéthyl acétamide, 1,1 équivalent de NaI et 0,55 équivalent de Cs₂CO₃ dans l'acétonitrile sous reflux pendant 2 jours. Le brut réactionnel est obtenu sous forme d'une pâte jaune avec un rendement de 79%.

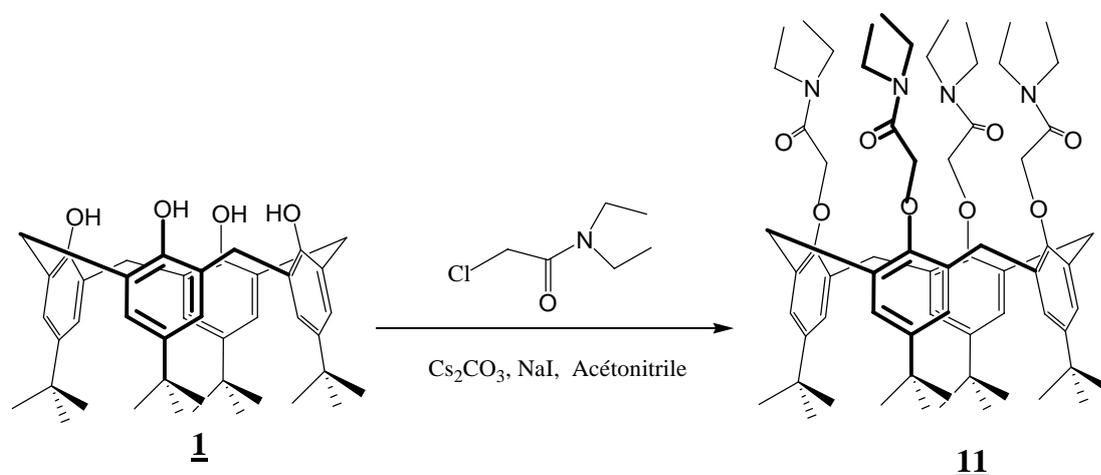
Le composé **9** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un triplet à 1,19 ppm correspondant au -N-CH₂-CH₃, d'un singulet à 1,29 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un quadruplet à 3,37 ppm correspondant au -N-CH₂-CH₃, d'un singulet à 4,63 ppm correspondant au Ar-O-CH₂-CO-, d'un système AB à 6,87 et 7,28 ppm correspondant au **H** aromatique.

II.5.2. Synthèse du *p-ter-butyl-N,N*-diéthylaminocarbonylpropoxy phénol **10**

Le composé **10** est obtenu en deux étapes ; la première consiste à préparer le chlorure d'acide à partir de 1 équivalent du composé **LLH** avec 5 équivalent de chlorure de thionyl dans le benzène pendant 4 heures à 70°C , le rendement est quantitatif.

Enfin le résultat réactionnel **I₁** est traité par 5 équivalents de diéthylamine en présence de 5 équivalents de K_2CO_3 dans le dichlorométhane sous reflux pendant 2 jours. Après purification par chromatographie (90/20 CH_2Cl_2 /Acétone), Le produit **10** est obtenu sous la forme d'un liquide jaune avec un rendement de 47%.

Le composé **10** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un triplet à 1,10 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un singulet à 1,29 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un quintuplet à 2,14 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un triplet à 2,50 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$, d'un quadruplet à 3,33 ppm correspondant au $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un triplet à 4,01 ppm correspondant au $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, d'un système AB à 6,85 et 7,30 ppm correspondant au **H** aromatique.

II.5.3. Synthèse du *p-ter*-butyl-tetrakis (N,N-diéthylaminocarbonylmetoxy) calix[4]arène**11**^{9, 10, 11}

Le composé **1** est traité par 5 équivalent de chloro-N,N-diéthyl acétamide, 5 équivalent de NaI et 5 équivalent de Cs_2CO_3 dans l'acétonitrile pendant 3 jours. Le brut réactionnel est obtenu par précipitation dans le cyclohexane sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 83%.

Le composé **11** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un singulet à 1,17 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,20 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, de deux quadruplets à 3,20 et 3,45 ppm correspondant au $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un singulet à 4,53 ppm $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-$ et d'un singulet à 7,13 ppm correspondant au **H** aromatique, la conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,34 ppm et 4,47 ppm caractéristique des protons méthyléniques $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$.

II.5.4. Synthèse du *p*-tert-butyl-bis (N,N-diéthylaminocarbonylmetoxy)-bis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy) calix[4]arène 12

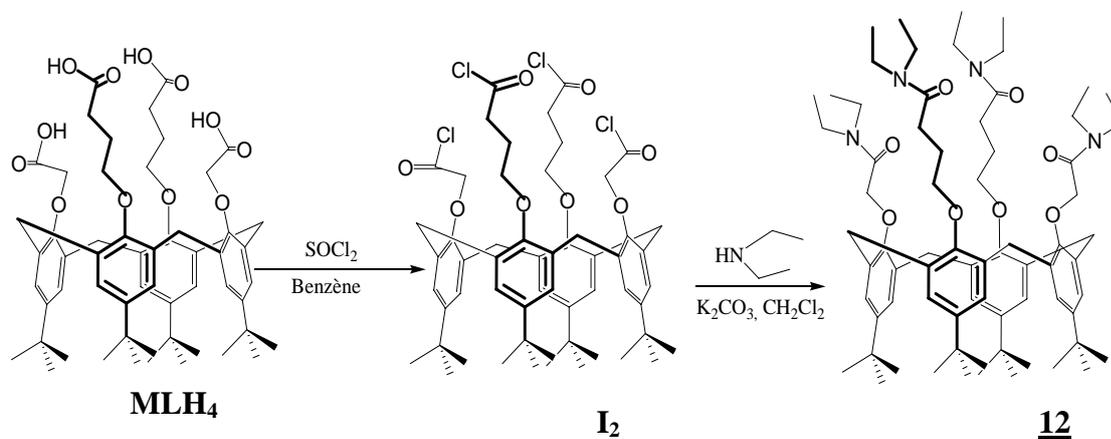


Figure II-3 : Voie de synthèse 1

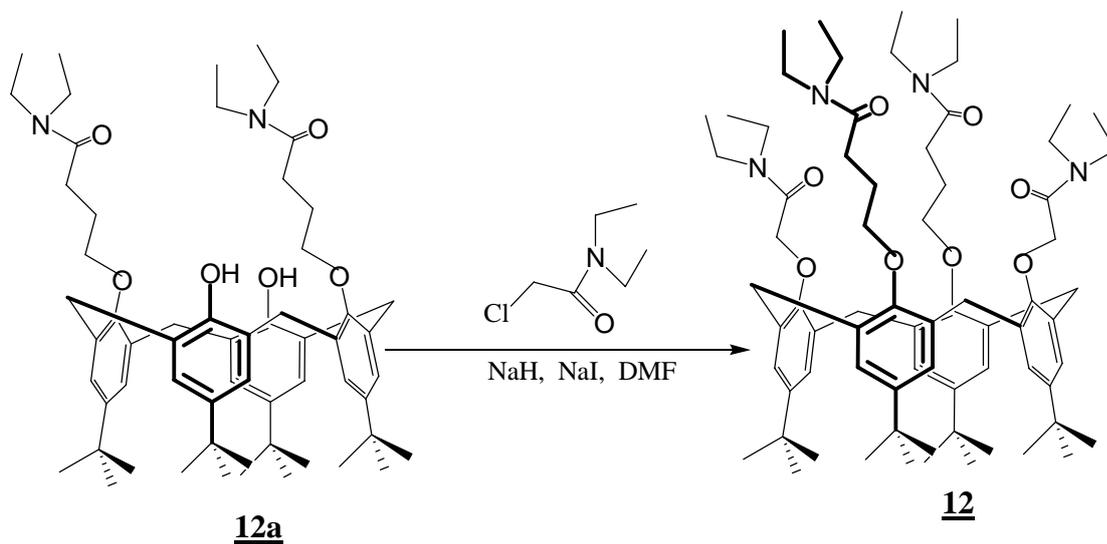


Figure II-3 : Voie de synthèse 2

Voie 1 : Synthèse à partir du ligand **MLH₄**

Le composé **12** est obtenu en deux étapes ; la première consiste à préparer le chlorure d'acide à partir de 1 équivalent du composé **MLH₄** avec 5 équivalent de Chlorure de thionyl dans le benzène pendant 24 heures à 70°C, le rendement est quantitatif.

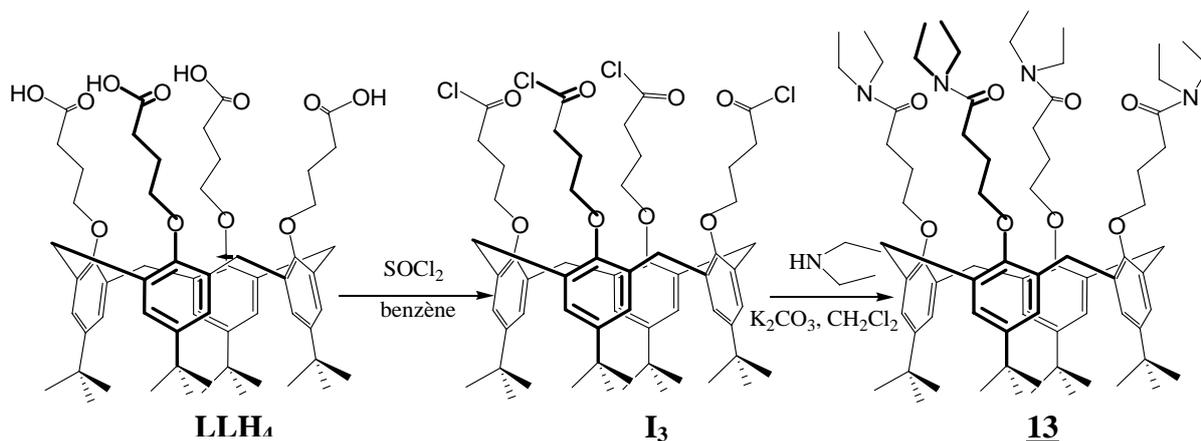
Enfin le résultat réactionnel **I₂** est traité par 10 équivalents de diéthylamine en présence de 10 équivalents de K₂CO₃ dans le dichlorométhane. Après purification par chromatographie (éluant 95/5 CH₂Cl₂/CH₃OH), Le produit **12** est obtenu par précipitation dans le méthanol avec un rendement de 42%.

Voie 2 : Synthèse à partir du ligand **3a**

Le composé **12** est obtenu en trois étapes. Le composé **3a** est réduit en acide pendant 4 heures avec un rendement de 67% puis transformé en chlorure d'acide en présence du chlorure de thionyle dans le benzène pendant 24 heures, le rendement est quantitatif. Enfin le résultat réactionnel est traité par le diéthylamine en présence de K₂CO₃ dans le dichlorométhane. Le brut réactionnel est chromatographié. 1 équivalent du produit obtenu est ensuite traité par 5 équivalents de chloro-N,N-diéthyl acétamide, 5 équivalents de NaI et 5 équivalent de NaH dans le DMF pendant 3 jours. Le produit final est obtenu par précipitation dans le cyclohexane avec un rendement de 28%.

Le composé **12** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singulets à 0,87 et 1,13 ppm correspondant au ter-butyle, d'un triplet à 1,26 ppm correspondant au -CH₂-CH₃, d'un quintuplet à 2,05 ppm correspondant au -CH₂-CH₂-CH₂, d'un triplet à 2,16 ppm correspondant au -CH₂-CH₂-CO-, d'un quadruplet à 3,31 ppm correspondant au -N-CH₂-CH₃, d'un triplet à 3,99 ppm correspondant à Ar-O-CH₂-CH₂-, d'un singulet à 4,65 ppm correspondant à Ar-O-CH₂-CO-, de deux singulets à 7,07 et 7,10 ppm correspondant au **H** aromatique. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,59 ppm et 4,31 ppm, caractéristique des protons méthyléniques Ar-CH₂-Ar

II.5.5. Synthèse du *p-ter*-butyl-tetrakis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy) calix[4]arène **13**

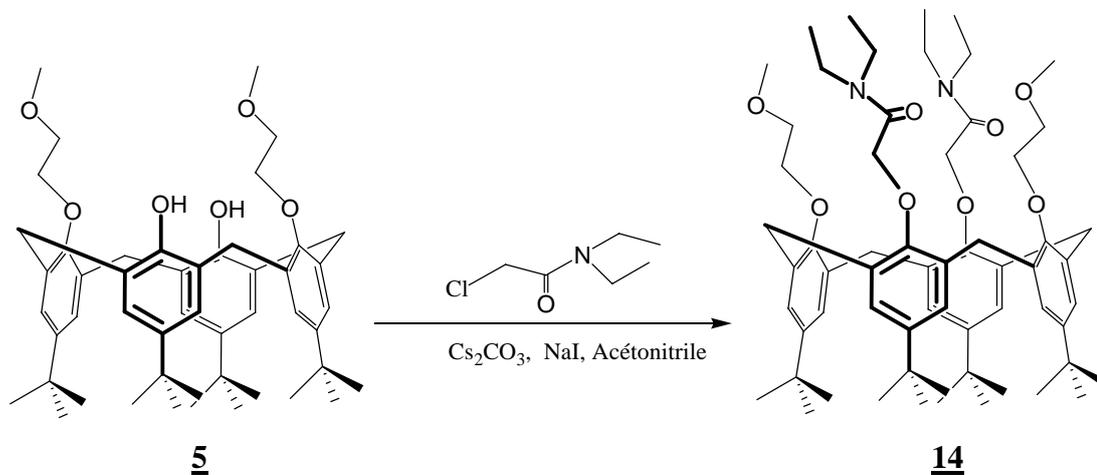


Le composé **13** est obtenu en deux étapes ; la première consiste à préparer le chlorure d'acide à partir de **LLH₄** en présence du Chlorure de thionyle dans le benzène¹² pendant 24 heures à 70°C, le rendement est quantitatif.

Enfin le résultat réactionnel **I₃** est traité par 10 équivalents de diéthylamine en présence de 10 équivalents de K₂CO₃ dans le dichloro méthane. Après purification par chromatographie, le produit **13** est obtenu sous forme d'une huile qui est recristallisé dans le chloroforme avec un rendement de 47%.

Le composé **13** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, d'un singulet à 1,23 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,28 ppm correspondant au –CH₂-CH₃, d'un quintuplet à 2,33 ppm correspondant à CH₂-CH₂-CH₂-, d'un triplet à 2,51 ppm correspondant à –CH₂-CH₂-CO-, d'un quadruplet à 4,12 ppm correspondant au -CH₂-CH₃, d'un triplet à 4,17 ppm correspondant au Ar-O-CH₂- et d'un singulet à 6,78 ppm correspondant au **H** aromatique. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,21 et 4,58 ppm caractéristique des protons méthyléniques Ar-CH₂-Ar

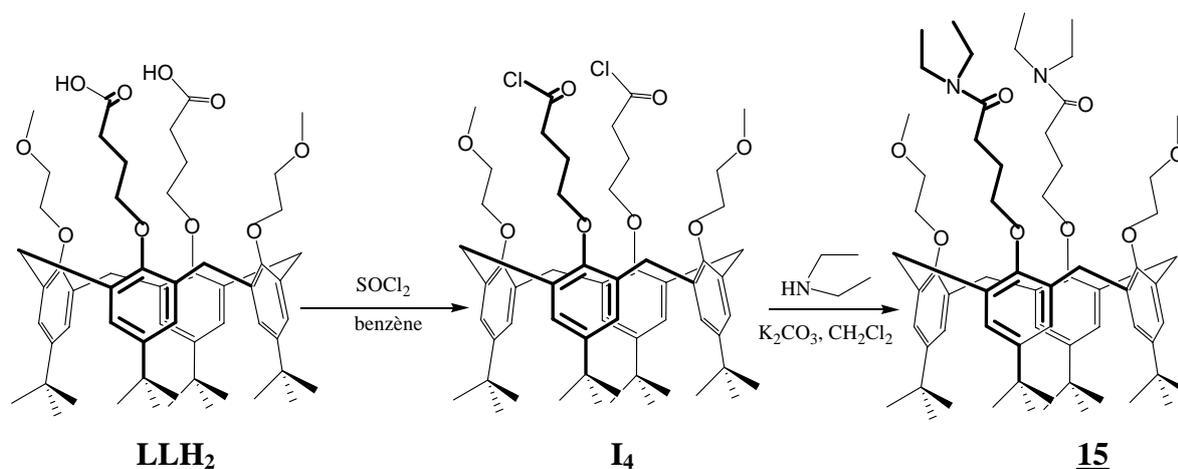
II.5.6. Synthèse du *p-p-ter-butyl-bis* (N,N-diéthylaminocarbonylmetoxy)-diméthoxyéthoxy calix[4]arène **14**



Le composé **5** est traité par 5 équivalents de chloro-N,N-diéthyl acétamide, 5 équivalents de NaI et 1,05 équivalent de Cs_2CO_3 dans l'acétonitrile pendant 3 jours. Le produit final est obtenu par précipitation dans le cyclohexane sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 53%.

Le composé **14** obtenu est caractérisé par la présence, en RMN du proton, de deux singulets à 1,07 et 1,12 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,21 ppm correspondant au $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un quadruplet à 3,17 ppm correspondant au $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, d'un singulet à 3,34 ppm correspondant à $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, de deux triplets à 4,29 et 4,52 ppm correspondant à $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, d'un singulet à 4,85 ppm correspondant à $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-$, de deux singulets à 7,02 ppm et 7,11 ppm correspondant au **H** aromatique, la conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,31 ppm et 4,44 ppm, caractéristique des protons méthyléniques $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$.

II.5.7. Synthèse du *p-ter*-butyl-bis(N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy)-diméthoxyéthoxy calix[4]arène **15**



Le composé **15** est obtenu en deux étapes ; la première consiste à préparer le chlorure d'acide à partir de 1 équivalent du composé **LLH₂** avec 5 équivalent de Chlorure de thionyl dans le benzène pendant 24 heures à 70°C, le rendement est quantitatif.

Enfin le résultat réactionnel **I₄** est traité par 5 équivalents de diéthylamine en présence de 5 équivalents de K₂CO₃ dans le dichlorométhane et en chauffe au reflux pendant 3 jours. Après purification par chromatographie (éluant 95/5 CH₂Cl₂/CH₃OH), Le produit **15** est obtenu par précipitation dans le méthanol avec un rendement de 56%.

Le composé **15** obtenu est caractérisé par la présence en RMN du proton, de deux singlets à 0,98 et à 1,12 ppm correspondant au *ter*-butyle, d'un triplet à 1,18 ppm correspondant au -CH₂-CH₃, d'un quintuplet à 2,34 ppm correspondant au -CH₂-CH₂-CH₂-, d'un triplet à 2,48 ppm correspondant au -CH₂-CH₂-CO-, d'un quadruplet à 3,31 ppm correspondant au -N-CH₂-CH₃, d'un singlet à 3,40 ppm correspondant au -CH₂-O-CH₃, de deux triplets à 3,93 et 3,95 ppm correspondants au Ar-O-CH₂-CH₂-, un triplet à 4,15 ppm correspondant au Ar-O-CH₂-CH₂-, de deux singlets à 6,65 et 6,90 ppm correspondant au **H** aromatique. La conformation cône du composé est déduite de la présence d'un système AB à 3,16 ppm et 4,38 ppm caractéristique des protons méthyléniques Ar-CH₂-Ar.

II.6. Conclusion

Nous avons mis au point la synthèse d'une nouvelle série de macrocycle du *p-ter*-butylcalix[4]arène fixé en conformation cône.

La reprise du mode opératoire proposé par Carpino et al.^{13,14} nous a permis de contrôler la régiosélectivité de la distribution (1,3- ou distale) du calix[4]arène et la sélectivité conformationnelle des composés finaux.

La régiosélectivité est due à la présence de la base (K_2CO_3 ou NaH) dans le milieu réactionnel.

Pour toutes nos synthèses, nous avons essayé d'optimiser les conditions de réaction. Les modes opératoires rédigés correspondent à la molécule cherchée et le meilleur rendement est obtenu pour chaque synthèse en faisant varier certains paramètres : nature et quantité de solvant, nature et quantité de sel, nombre d'équivalents de réactifs, temps de réaction et température.

Les composés **11** et **14** sont obtenus en présence de NaI et qui forment un complexe stable avec ce réactif qui peut modifier les propriétés complexantes du ligand. Il a donc été nécessaire, avant de déterminer les propriétés physico-chimique du ligand, de faire au préalable une extraction liquide-liquide afin d'éliminer un maximum de NaI.

Le composé **12** est obtenu par deux méthodes, la voie 1 est celle que nous avons choisie pour nos études afin d'éviter la présence de NaI.

Bibliographie

¹ K. ARAKI, K. IWAMOTO, S. SHIGEMATSU et S. SHINKAI ;
Chem. Lett., **1994**, 469

² C. GUTSCHE, R. MUTHUKRISHNAN,
J. Org. Chem., **1978**, 43, 4905

³ C.D. GUTSCHE,
(a) *Acc., Chem. Res.*, **1983**, 16, 161
(b) *Top. Curr. Chem.* **1984**, 123, 1
(c) *Prog. Macrocyclic Chem.* **1987**, 3, 93

⁴ A. ARDUINI, A. POCHINI, S. REVERBERI, R. UNGARO,
J. Chem. Soc ; Chem. Commun. **1984**, 981

⁵ C.D GUTSCHE, B. DHAWAN, K.H. NO, R. MUTHUKRISHNAN,
J. Am. Chem. Soc. **1981**, 108, 3782

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 and E.M. SEWARD,
J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 868

⁷ T. ARIMURA, M. KUBOTA, T. MATSUDA, O. MANABE and S. SHINKAI,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **1989**, 62, 1674 -1676.

⁸ S. SHINKAI, Y. SHIRAMAMA, H. SATOH, O. MANABE, T. ARIMURA, K.
FUJIMOTO and T. MATSUDA
J. Chem. Soc. Perkin Trans.II, **1989**, 1167

⁹ A. ARDUINI, E. GHIDINI, A. POCHINI, S. REVERBERI, R. UNGARO, G.
ANDREETTI, G. CALESTANI and F. UGOZZOLI,
J. Incl. Phenom. **1988**, 6, 119

¹⁰ F. ARNAUD-NEU, M.J. SCHWING –WEILL, K. ZIAT, S. CREMIN, S.J. HARRIS, M.A. McKERVEY,

New, J. Chem., **1991**, 15, 33

¹¹ G. CALESTANI, F. UGOZZOLI, A. ARDUINI, E. GHINIDI and R. UNGARO
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 344

¹² T. NAGASAKI, S. SHINKAI,

J. Chem. Soc. Perkin. Trans., **1978**, 2, 1063

¹³ J. KLOSE, M. BIENERT, C. MOLLENKOPF, D. WEHLE, C. ZHANG, L.A. CARPINO, P. HENLEIN

Chemical communications (Cambridge), **1999**, 18, 1847

¹⁴ L.A. CARPINO,

J. Am. Chem. Soc., **1993**, 115, 4397

CHAPITRE III :
ETUDE DE LA COMPLEXATION ET
EXTRACTION DES PICRATES ALCALINS PAR DES
DERIVES « ESTER »

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble de nos travaux sur la complexation d'ions alcalins par des dérivés calixaréniques comportant des fonctions ester comme groupes pendants (**Figure III-1**). Les trois constituants « tétraesters » considérés ont une conformation cône et se différencient par la longueur des chaînes greffées sur le squelette calixarénique.

Le composé **2** comporte quatre bras identiques avec un espaceur court (-CH₂-) entre l'oxygène phénoxy et la fonction ester.

Le composé **3** comporte en 1-3 deux bras avec un espaceur court (-CH₂-) et en 2-4 deux bras avec un espaceur long (-CH₂-CH₂-CH₂-) entre l'oxygène phénoxy et la fonction ester.

Le composé **4** comporte quatre bras identiques avec un espaceur long (-CH₂-CH₂-CH₂-) entre l'oxygène phénoxy et la fonction ester.

L'étude comparative des propriétés complexantes et extractantes doit permettre de montrer le rôle de la longueur de l'espaceur dans l'évolution de ces propriétés et de préciser la persistance ou non de l'encapsulation lorsque l'on substitue des bras courts par des bras plus longs.

Notons qu'en série « ester » les propriétés complexantes du composé **2** ont été déjà bien étudiées notamment par F. ARNAUD-NEU et al.¹, UNGARO et al.².

Dans ce chapitre, nous présentons les pouvoirs de complexation ;

a) en milieu monophasique

- par la RMN du proton des solutions deutéro chloroformique des ligands saturés avec les picrates alcalins afin de proposer dans certains cas la structure des complexes formés,
- par spectrophotométrie UV- visible de l'ion picrate dans un solvant de faible polarité et riche en fonction éthers : le tétrahydrofurane (THF).

b) en milieu biphasique par l'extraction des picrates alcalins dans l'eau ultra pure vers une phase dichloro éthane^{3,4}.

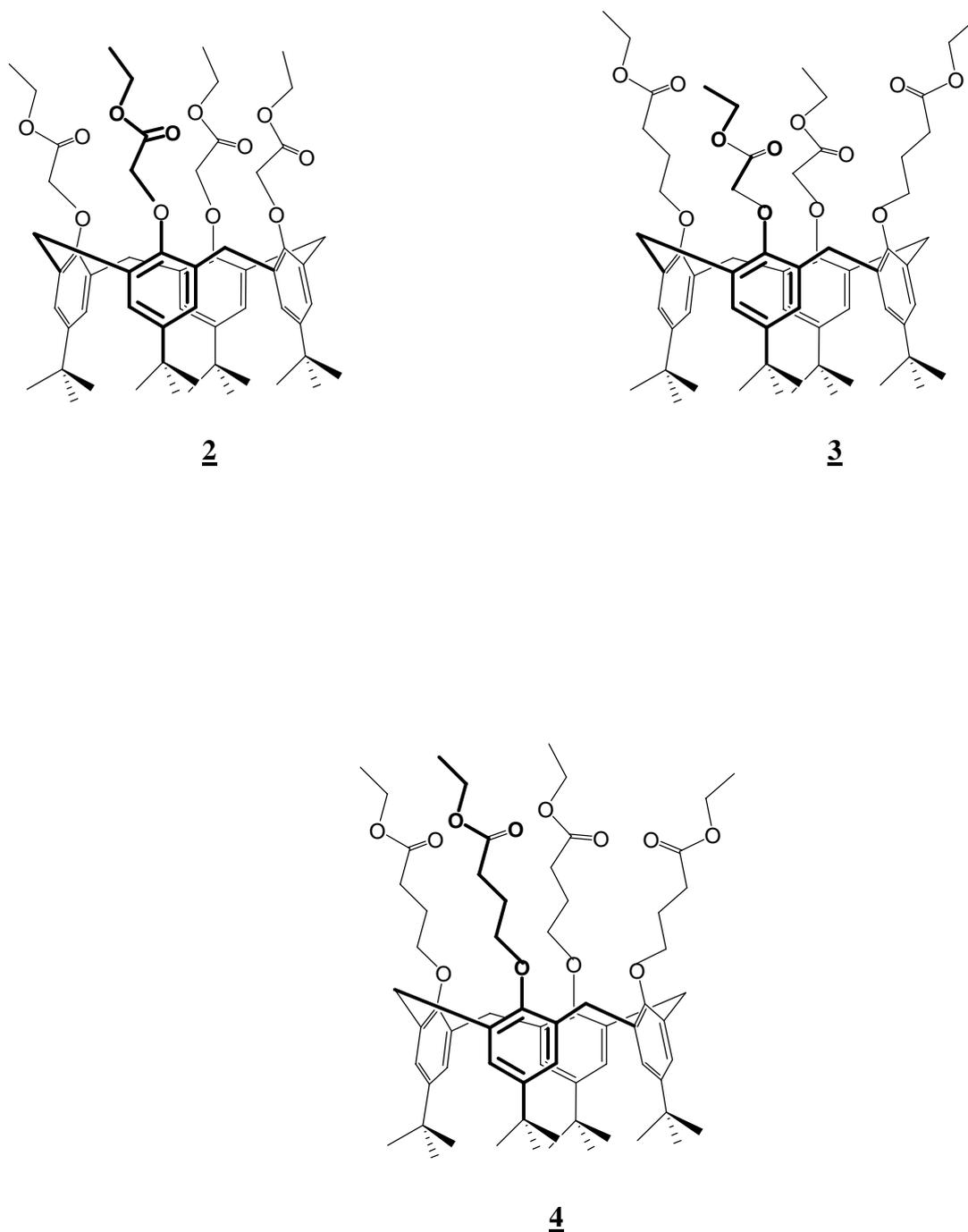


Figure III-1: *Dérivés calixaréniques esters étudiés*

III.2. Complexation dans le chloroforme deutéré: RMN du proton

III.2.1. Extraction solide -liquide

La spectroscopie de résonance magnétique du proton et du carbone (^{13}C) est une technique de choix pour l'obtention d'informations sur la structure des complexes (Annexe I).

Elle a notamment été utilisée par Kleinpeter et al. pour déterminer la stéréochimie de divers éthers-couronnes⁵ et de leurs complexes avec des cations alcalins⁶. Elle est de plus en plus utilisée comme technique complémentaire pour l'étude des propriétés complexantes de fluoroionophores⁷.

Le principe de cette étude se base sur la dissolution des cristaux de picrates d'alcalins ($M^+ \text{ pic}^-$) dans une solution de ligand $10^{-3}M$ dans CDCl_3 (annexe II). Du fait de l'insolubilité des paires d'ions non complexées il est possible, en maintenant un excès de solide, d'obtenir des solutions de paires d'ions complexées ne contenant plus de ligand non complexé⁸. Ainsi la stoechiométrie du complexe peut être obtenue directement par l'analyse d'intensité de pics RMN appropriés. L'ion picrate comprend deux protons et le rapport d'intégration entre le signal de ces protons et les signaux du ligand ($-\text{CH}_2-$ reliant les groupements phénoxy) permet de déduire le rapport stoechiométrique ($\text{pic}^- : \text{ligand}$) identique au rapport stoechiométrique métal : ligand ($M : L$). Par ailleurs la complexation est également mise en évidence par la variation des déplacements chimiques (δ) observés pour différents protons de ligand entre le ligand libre et le ligand complexé.

III.2.2: Résultats et interprétations

A titre d'exemple, la **Figure III -2** représente les spectres RMN du proton (300 MHz) du ligand **2** « libre » et complexé avec les cations Li^+ et Na^+ dans le chloroforme deutéré. On constate d'une part l'apparition du pic du picrate et d'autre part le déplacement chimique de certains protons selon la nature du complexe.

III.2.2.1. Stoechiométrie

Les spectres de solutions saturées en picrate obtenus après 6 heures d'agitation présentent les pics du picrate **Hpic**

- avec le cation lithium 9,04ppm pour **2**, à 9,04ppm pour **3** et à 9,02ppm pour **4**.
- avec le cation sodium à 8,81ppm pour **2**, à 8,81ppm pour **3** et à 8,82ppm pour **4**.

L'intégral des pics montre une stoechiométrie 2 :1 et 1 :1 respectivement pour le Li^+ et Na^+ avec le tétra ester **2** « courte chaîne », pour le « tétra mixte » **3** et « tétra longue chaîne » **4** la stoechiométrie est 1 :1 avec les deux alcalins (**Tableau III-1**)

Pour les picrates de potassium, rubidium et césium avec les trois dérivés calixaréniques aucune solubilisation n'est observée (non apparition du pic du picrate dans les spectres RMN).

Tableau III-1 : *Stoechiométries (M:L) des complexes alcalins déterminées par spectroscopie RMN du proton*

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
<u>2</u>	2 :1	1 :1	a	a	a
<u>3</u>	1 :1	1 :1	a	a	a
<u>4</u>	1 :1	1 :1	a	a	a

a : aucune variation spectrale et absence du pic du picrate

III.2.2.2. Exploitation des variations des déplacements chimiques

La complexation est également mise en évidence en considérant les déplacements chimiques des protons du ligand complexé par rapport aux mêmes protons dans la molécule du ligand libre. Les **Tableaux III-2a, III-2b et III-2c** rassemblent les données sur les déplacements chimiques (δ) observés pour les ligands libres en série ester et pour la complexation du lithium et du sodium.

Composé 2 tétra ester "courte chaîne".

Ce composé a été largement étudié dans la littérature^{9,10,11,12} et nous sert de référence dans un but comparatif.

- Cas du lithium :

Pour ce système, on observe une stoechiométrie 2 :1 (métal : ligand)

Par ailleurs on constate un seul pic provenant des deux picrates associés. Les deux molécules de picrate de lithium doivent donc être dans des positions symétriques. Des modifications de déplacements chimiques des protons –O-CH₂-CH₃ indiquent une interaction entre l'ion lithium et les carbonyles de l'ester. On peut donc proposer que deux fonctions ester participent à la complexation d'un ion lithium (**figure III-3**).

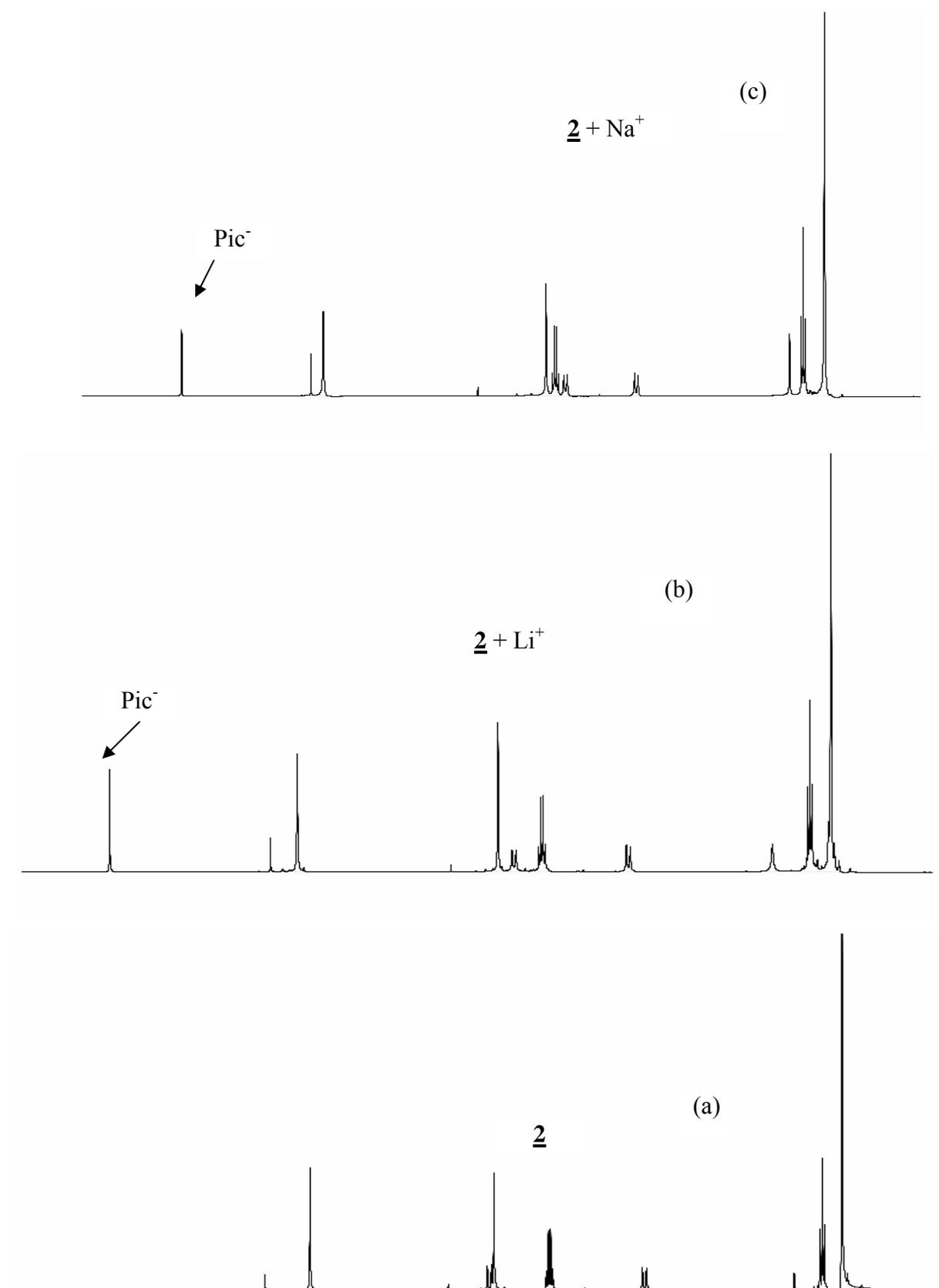


Figure III-2 : ^1H RMN du proton des ligands 2, avant (a) et après 6H de contact avec le picrate de lithium (b) et de sodium (c) dans le chloroforme deutéré.

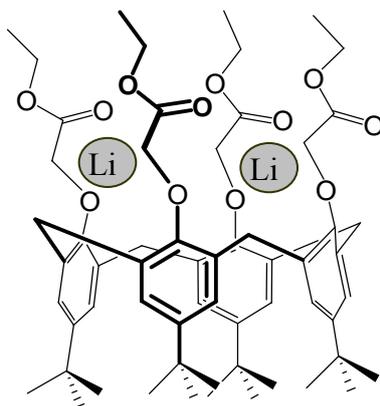


Figure III- 3: *Complexation du cation Li^+ par le ligand 2*

Cas du sodium :

La stoechiométrie 1 : 1 est confirmée¹³ ainsi que l'encapsulation qui se manifeste en particulier par des forts déplacements des protons méthyléniques proches d'une fonction phénoxy ainsi que du doublet des Ar-CH₂-Ar.

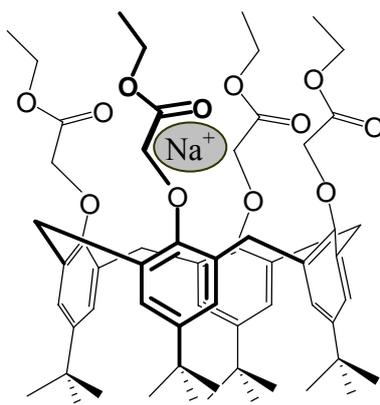


Figure III-4 : *Encapsulation du cation sodium par les tétraesters calix[4]arènes*

Composé 3 tétra ester « di courte -di longue chaîne »

Cas du lithium :

On observe une stoechiométrie 1 :1. Par ailleurs on remarque une non perturbation des protons éthyle portés par les courtes chaînes, alors que ceux correspondants aux deux bras longues chaînes présentent des modifications importantes. On peut donc suggérer que dans ce système, l'interaction ion -ligand se fait par les deux carbonyles portés par les deux longues chaînes.

Cas du sodium :

On observe également une stoechiométrie 1 :1. Les pics des protons éthyle des deux types de chaînes présentent des déplacements. Cependant les pics correspondants aux protons éthyle portés par les deux longues chaînes présentent un déplacement plus important. On peut donc suggérer que la complexation du sodium s'opère par l'intermédiaire des quatre fonctions carbonyle et donc que l'ion métallique n'est pas encapsulé dans la cavité calixarénique proprement dite.

Composé 4 tétra ester « longue chaîne »

Rappelons que le ligand 4 est analogue au ligand 2 ayant quatre bras identiques et que les deux ligands ne diffèrent que par la longueur de l'espaceur (trois groupements méthylènes au lieu d'un seul).

En comparant avec le composé 2 on peut donc noter l'effet de l'espaceur tant sur la stoechiométrie que sur les déplacements des pics.

Cas du lithium:

On constate pour le composé 4 une stoechiométrie 1 :1 alors que pour le composé 2 la stoechiométrie est 2 :1. Les pics de tous les types de protons sont déplacés en particulier au niveau des méthylènes de l'espaceur. Ainsi on peut envisager que le lithium se trouve dans la cavité calixarénique générée par les quatre bras.

Cas du sodium :

On note une grande similitude de comportement entre le lithium et le sodium, en terme de stoechiométrie (1 :1) et le déplacement des pics de tous les types de proton, et notamment des groupements méthylènes de l'espaceur. On peut donc également envisager une encapsulation du sodium dans la cavité calixarénique généré par les quatre bras.

Dans cette première approche on constate donc que la modification de l'espaceur dans les bras portant une fonction ester génère des modifications notables dans la complexation du lithium et du sodium. Il faut se rappeler que ces études sont faites en solution et la suite de l'approche nous obligera à nous rappeler que la nature du solvant joue également un rôle dans l'existence, et la stabilité des édifices moléculaires considérés.

Tableau III-2a : Déplacement chimique δ (ppm) (RMN de proton, 300 MHz, $CDCl_3$) des signaux du ligand **2** libre et complexé par les cations Li^+ et Na^+ ($\Delta\delta = \delta_{Complexe} - \delta_{Ligand}$)

Proton	δ_{ligand}	Li^+		Na^+	
		$\delta_{Complexe}$	$\Delta\delta$	$\delta_{Complexe}$	$\Delta\delta$
-C(CH ₃) ₃	1,09 (s, 36H)	1,11 (s, 36H)	+0,03	1,14 (s, 36H)	+0,04
-CH ₂ -CH ₃	1,30 (t, 12H)	1,34 (t, 12H)	+0,04	1,40 (t, 12H)	+0,10
Ar-CH ₂ -Ar	3,22 (d, 4H)	3,36 (d, 4H)	+0,14	3,41 (d, 4H)	+0,18
Ar-CH ₂ -Ar	4,89 (d, 4H)	4,62 (d, 4H)	-0,27	4,25 (d, 4H)	-0,63
-O-CH ₂ -CH ₃	4,23 (q, 8H)	4,32 (q, 8H)	+0,09	4,37 (q, 8H)	+0,13
-O-CH ₂ -COOEt	4,82 (s, 8H)	4,77 (s, 8H)	-0,04	4,47 (s, 8H)	-0,35
Ar-H	6,79 (s, 8H)	6,98 (s, 8H)	+0,19	7,12 (s, 8H)	+0,34
picrate		9,04 (s, 4H)		8,81 (s, 2H)	

Tableau III-2b: Déplacement chimique δ (ppm) (RMN de proton, 300 MHz, $CDCl_3$) des signaux du ligand **3** libre et complexé par les cations Li^+ et Na^+ ($\Delta\delta = \delta_{Complexé} - \delta_{Ligand}$)

Proton	δ_{ligand}	Li^+		Na^+	
		$\delta_{Complexé}$	$\Delta\delta$	$\delta_{Complexé}$	$\Delta\delta$
-C(CH ₃) ₃	1,01 (s, 18H)		+0,08		+0,09
-C(CH ₃) ₃	1,14 (s, 18H)	1,09 (s, 36H)	-0,05	1,10 (s, 36H)	-0,04
-O-CH ₂ -CH ₃	1,28 (t, 12H)	1,28 (t, 12H)	-0,00	1,27 (t, 12H)	-0,00
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2,35 (q, 4H)	2,32 (q, 4H)	-0,04	2,24 (q, 4H)	-0,11
-CH ₂ -CH ₂ - COOEt	2,65 (t, 4H)	2,62 (t, 4H)	-0,04	2,54 (t, 4H)	-0,11
Ar-CH ₂ -Ar	3,20 (d, 4H)	3,25 (d, 4H)	+0,05	3,34 (d, 4H)	+0,13
Ar-CH ₂ -Ar	4,66 (d, 4H)	4,55 (d, 4H)	-0,11	4,36 (d, 4H)	-0,30
-O-CH ₂ -CH ₂ -	4,03 (t, 4H)	4,03 (t, 4H)	+0,00	3,99 (t, 4H)	-0,04
-O-CH ₂ -CH ₃	4,23 (q, 8H)	4,22 (q, 8H)	-0,00	4,17 (q, 8H)	-0,05
-O-CH ₂ -COOEt	4,62 (s, 4H)	4,62 (s, 4H)	0	4,61 (s, 8H)	-0,00
Ar-H	6,72 (s, 4H)		+0,11		+0,24
Ar-H	6,85 (s, 4H)	6,83 (s, 8H)	-0,02	6,96 (s, 8H)	+0,11
picrate		9,04 (s, 2H)		8,81 (s, 2H)	

Tableau III-2c: Déplacement chimique δ (ppm) (RMN de proton, 300 MHz, $CDCl_3$) des signaux du ligand **4** libre et complexé par les cations Li^+ et Na^+ ($\Delta\delta = \delta_{Complexé} - \delta_{Ligand}$)

Proton	δ_{ligand}	Li+		Na+	
		$\delta_{Complexé}$	$\Delta\delta$	$\delta_{Complexé}$	$\Delta\delta$
-C(CH ₃) ₃	0,98 (s, 36H)	1,08 (s, 36H)	+0,10	1,09 (s, 36H)	+0,11
-CH ₂ -CH ₃	1,16 (t, 12H)	1,26 (t, 12H)	+0,10	1,26 (t, 12H)	+0,10
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1,91 (qn, 8H)	2,47 (qn, 8H)	+0,56	2,42 (qn, 8H)	+0,51
-CH ₂ -CH ₂ -COOEt	2,24 (t, 8H)	2,47 (t, 8H)	+0,23	2,42 (t, 8H)	+0,18
Ar-CH ₂ -Ar	3,11 (d, 4H)	3,14 (d, 4H)	+0,03	3,14 (d, 4H)	+0,03
Ar-CH ₂ -Ar	4,28 (d, 4H)	4,36 (d, 4H)	+0,08	4,35 (d, 4H)	+0,07
-O-CH ₂ -CH ₂ -	3,81 (t, 8H)	3,97 (t, 8H)	+0,16	3,94 (t, 8H)	+0,13
-O-CH ₂ -CH ₃	4,02 (q, 8H)	4,14 (q, 8H)	+0,12	4,18 (q, 8H)	+0,16
Ar-H	6,68 (s, 8H)	6,83 (s, 8H)	+0,15	6,92 (s, 8H)	+0,24
picrate		9,01 (s, 2H)		8,82 (s, 2H)	

III-3. Complexation des picrates alcalins dans un milieu homogène (THF)

Les travaux de Ungaro et al.^{2,8} et Shinkai¹¹ ont montré que les calix[4]arènes tétraamides, tétrabutylester et tétraéthylester avec un espaceur court (-CH₂-) sont capables de complexer les picrates alcalins de façon à séparer le cation de l'anion picrate (formation d'une paire d'ion « séparée »).

Dans un premier temps, nous avons utilisé la méthode de Smid¹⁴ pour vérifier l'effet de l'espaceur lors de la transformation des paires d'ions picrates alcalins « associées » (tight), (M⁺pic⁻), en paires d'ions « séparés », (ML_n⁺,Pic⁻). L'encapsulation est caractérisée par le déplacement bathochrome d'une bande d'absorption UV -visible (Annexe I) de l'ion picrate dans une paire d'ion avec un ion alcalin (**Figure III-5**). Ce déplacement s'explique par le passage d'une paire d'ions liés (tight ion pair) à une paire d'ions « séparés » du fait de l'encapsulation.

Les valeurs de λ_{max} de picrate de lithium, sodium, potassium, rubidium et césium sont respectivement : 344, 351, 357, 360 et 362nm⁸.

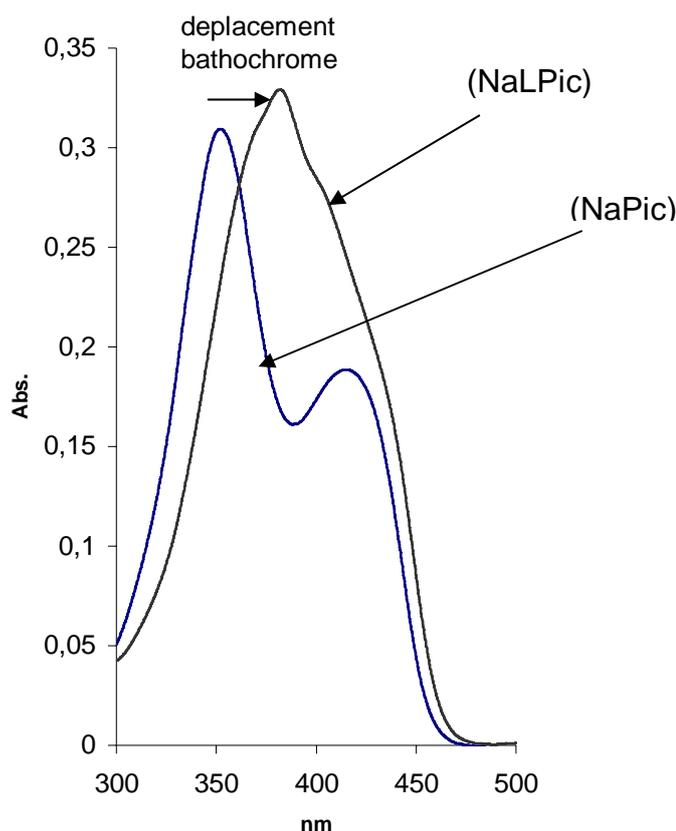


Figure III-5 : Déplacement bathochrome du picrate de sodium avec le composé **2** dans le THF à la longueur d'onde du maximum d'absorption de la paire d'ions associée (Na⁺Pic⁻) et séparée (NaL⁺,Pic⁻) en fonction du rapport Ligand sur métal r ($r = 0$ et $r = 7$).

Sur le **Tableau III-3** nous avons représenté la longueur d'onde du maximum d'absorption et le déplacement bathochrome des picrates alcalins avec les différents dérivés calixaréniques ester **2**, **3** et **4**.

Tableau III-3 : Maxima d'absorption λ (nm) des complexes de picrates alcalins en présence de ligands dans le THF. Le déplacement bathochromes $\Delta\lambda$ (nm) par rapport aux picrates alcalins libres sont indiqués entre parenthèse.

	2	3	4
Li⁺	345(0)	347(0)	345(0)
Na⁺	351(32)	353(0)	353(0)
K⁺	357(2)	357(0)	358(0)
Rb⁺	358(0)	358(0)	357(0)
Cs⁺	360(0)	361(0)	360(0)

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la **Figure III-6**, les spectres du picrate de sodium en présence des ligands **2** (a), **3** (b) et **4** (c). Ces résultats montrent bien l'effet de l'espaceur. Seul le ligand comprenant quatre bras « courte chaîne » présente un déplacement bathochrome confirmant l'encapsulation du sodium par ce ligand en le dissociant de l'anion picrate.¹⁵

On voit bien ici le rôle du solvant. En effet dans le chloroforme, nous avons avancé l'hypothèse d'une encapsulation pour le composé **4** (tétra longue chaîne) pour le sodium et le lithium. Cette encapsulation n'est pas observée dans le THF. Il est nécessaire de rappeler ici que le THF par l'intermédiaire de sa fonction éther solvate la paire d'ions associés et que la complexation par le ligand entre en compétition avec le phénomène de solvation.

On peut donc conclure que, pour le composé **4** l'encapsulation du lithium et du sodium observée dans le chloroforme ne correspond pas à une complexation forte.

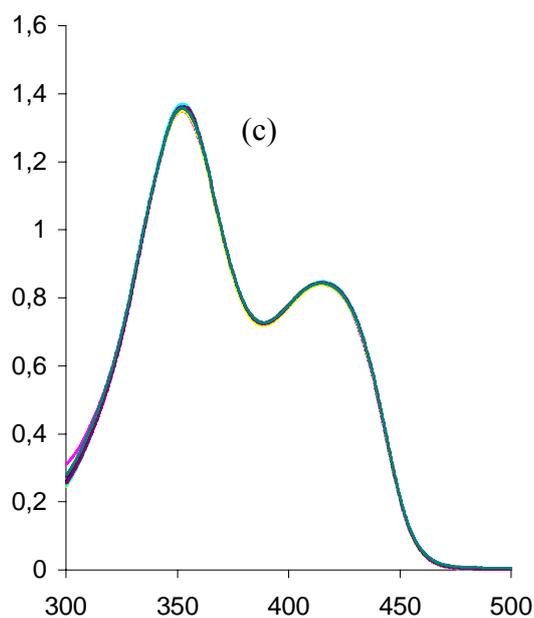
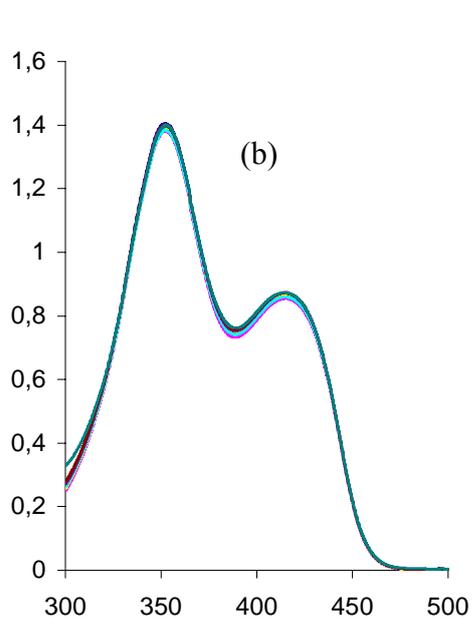
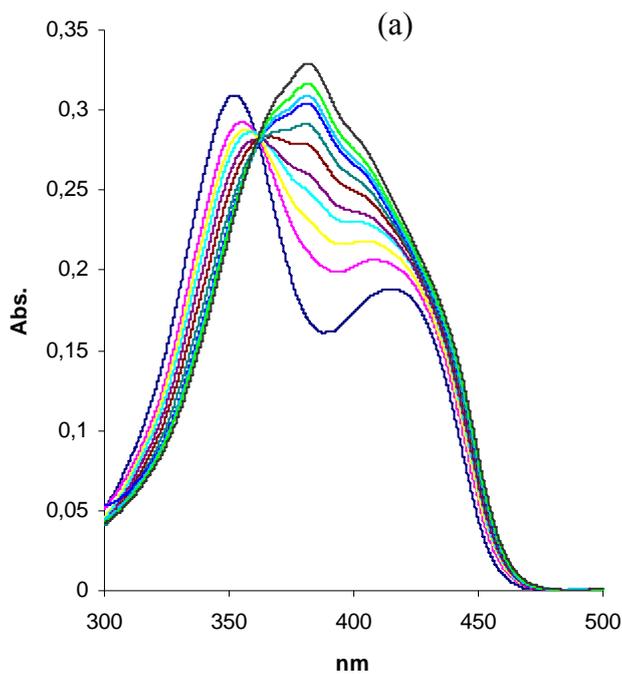


Figure III-6 : Variation de l'absorbance de la solution du picrate de sodium dans le THF à longueur d'onde du maximum d'absorption de la paire d'ions associée (Na^+Pic^-) et séparée ($\text{NaL}^+, \text{Pic}^-$) en fonction du rapport ligand/métal.

(a) : 2.Na

(b) : 3.Na

(c) : 4.Na

Détermination de la constante de formation

Dans le cas du sodium avec le ligand **2** la constante de formation K_f (déterminée selon la méthode de Rose -Drago)¹⁶ (**Annexe III**) des paires d'ions « lâches » à partir des paires d'ions serrées est définie par l'équilibre :



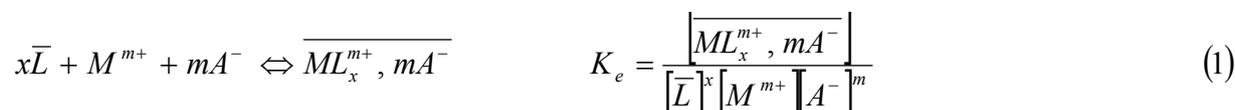
Notons, que cette méthode n'est valable que pour les complexes de stoechiométrie 1 :1, la connaissance de l'absorbance des paires d'ions associées et séparées nous permet d'obtenir la concentration du soluté libre et complexé à partir de la loi de Beer -Lambert :

$$A_i = \varepsilon_{\max} \cdot l \cdot C_i \quad \text{avec } i \text{ le composé à l'équilibre}$$

La valeur de $\text{Log}(K_f)$ obtenue lors de la formation du complexe ($\text{Na2}^+, \text{Pic}^-$) est de 3,95. Cette valeur est relativement faible comparée à celle obtenue avec des composés amides (voir chapitre IV) ; ceci peut être expliqué par la faible basicité des fonctions ester.

III.4. Extraction des picrates alcalins

L'extraction d'un cation métallique par un récepteur neutre peut s'écrire par l'équilibre général suivant :



Les grandeurs surlignées sont relatives à la phase organique.

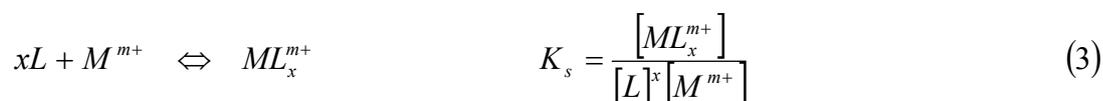
D'après Frensdorff¹⁷, l'équilibre d'extraction est la résultante de trois autres équilibres :

- La distribution du récepteur entre la phase aqueuse et la phase organique :



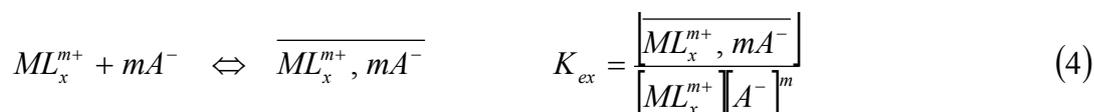
K_d représente la constante de distribution du récepteur entre les deux phases,

- La complexation dans la phase aqueuse :



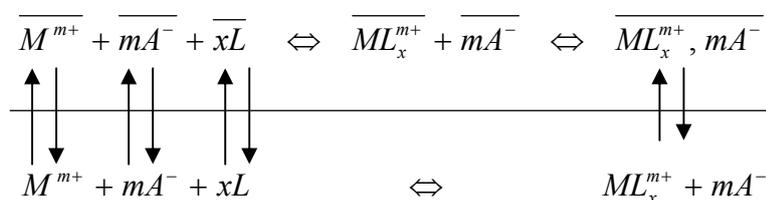
K_s représente la constante de formation du complexe en phase aqueuse,

- L'extraction de la paire d'ions à partir de l'état dissocié :



K_{ex} étant la constante d'extractibilité de la paire d'ions.

La figure suivante montre le schéma du mécanisme d'extraction :



Dans le cas d'un solvant non polaire, la dissociation du complexe (ML_x^{m+}, mA^{-}) dans la phase organique est négligeable. D'autre part, la formation de la paire d'ions dans la phase aqueuse, de constante diélectrique plus élevée, est supposée négligeable.

La constante d'équilibre globale d'extraction peut s'écrire :

$$K_e = K_d^{-1} K_s K_{ex} \quad (5)$$

Cette équation montre que le partage de l'extractant entre les deux phases liquides non miscibles, et l'extractabilité du complexe, ont une influence sur la constante d'extraction.

La fraction molaire p du cation extrait s'écrit sous la forme suivante :

$$p = \frac{[ML_x^{m+}, mA^{-}]}{C_M} \quad (6)$$

Avec p égale au pourcentage d'extraction %E divisé par 100.

Quelques approximations sont faites pour permettre d'avoir une relation entre la constante d'extraction et la fraction molaire du cation extrait :

- Il ne se forme pas de paire d'ions dans la phase aqueuse,

- On néglige la concentration du complexe (ML_x^{m+}) dans la phase aqueuse devant la concentration du métal libre (M^{m+}), ainsi que la dissociation de la paire d'ions dans la phase organique.

Les équations de la conservation de la masse permettent d'exprimer les différentes concentrations des espèces inconnues en fonction des concentrations totales connues en ligand et en métal.

$$C_L = x \left[\overline{ML_x^{m+}}, mA^- \right] + [\bar{L}] \quad (7)$$

$$C_M = \left[\overline{ML_x^{m+}}, mA^- \right] + [M^{m+}] \quad (8)$$

Dans le cas où $C_M = C_L$ et en supposant une stoechiométrie 1 : 1 du complexe formé, on peut écrire l'équation (9) ;

$$m[M^{m+}] = m[\bar{L}] = [A^-] \quad (9)$$

L'équation (1) devient :

$$K_e = \frac{p}{m^m C_L^{m+1} (1-p)^{m+2}} \quad (10)$$

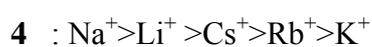
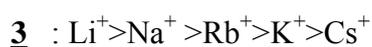
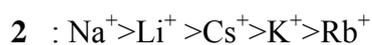
Il résulte de cette équation que l'expression de K_e est dépendante de la charge du métal, donc son unité est variable.

Les résultats des mesures d'extraction des cations alcalins (%E et log K_e) par les ligands **2**, **3** et **4** (déterminer voir annexe II) sont réunis dans le **Tableau III-4**. Les constantes d'extraction Log K_{ex} ont été calculées en supposant la stoechiométrie 1 : 1 (métal : ligand).

Tableau III-4: Pourcentage d'extraction (%E) et la constante d'extraction (LogK_{ex}) déterminée à partir de la relation 10) des picrates alcalins ($2,5 \cdot 10^{-4}M$) par les ligands **2**, **3** et **4** ($2,5 \cdot 10^{-4}M$) de l'eau vers le dichloroéthane à 25°C pendant 45min. La constante d'extraction.

		2	3	4
Li⁺	%E	11	10	6,9
	LogK_{ex}	stoechiométrie (2 : 1)	8,34	8,13
Na⁺	%E	18	9	8
	LogK_{ex}	8,72	8,28	8,21
K⁺	%E	7	7,8	4
Rb⁺	%E	6	8	5
Cs⁺	%E	10	7	7

En considérant les valeurs d'extractions, nous pouvons établir l'ordre de sélectivité de chaque ligand tel que :



L'ensemble des résultats obtenu (**Figure III-7**) montre une perte de sélectivité pour le picrate de sodium en passant du tétra courte au tétra longue chaîne, les études systématiques montrent clairement que quelque soit l'ester étudié la préférence pour le sodium est une caractéristique des édifices calix[4]arènes^{18,19,20,21}.

Pour ce système, l'encapsulation est bien établie par la littérature²² et confirmée par nos travaux. On remarque aussi que, pour le lithium, la mise en évidence de complexes de stoechiométrie bien définies n'engendre pas des propriétés extractantes remarquables par

rapport aux autres alcalins pour lesquels on peut plutôt parler de solvation que de complexation.

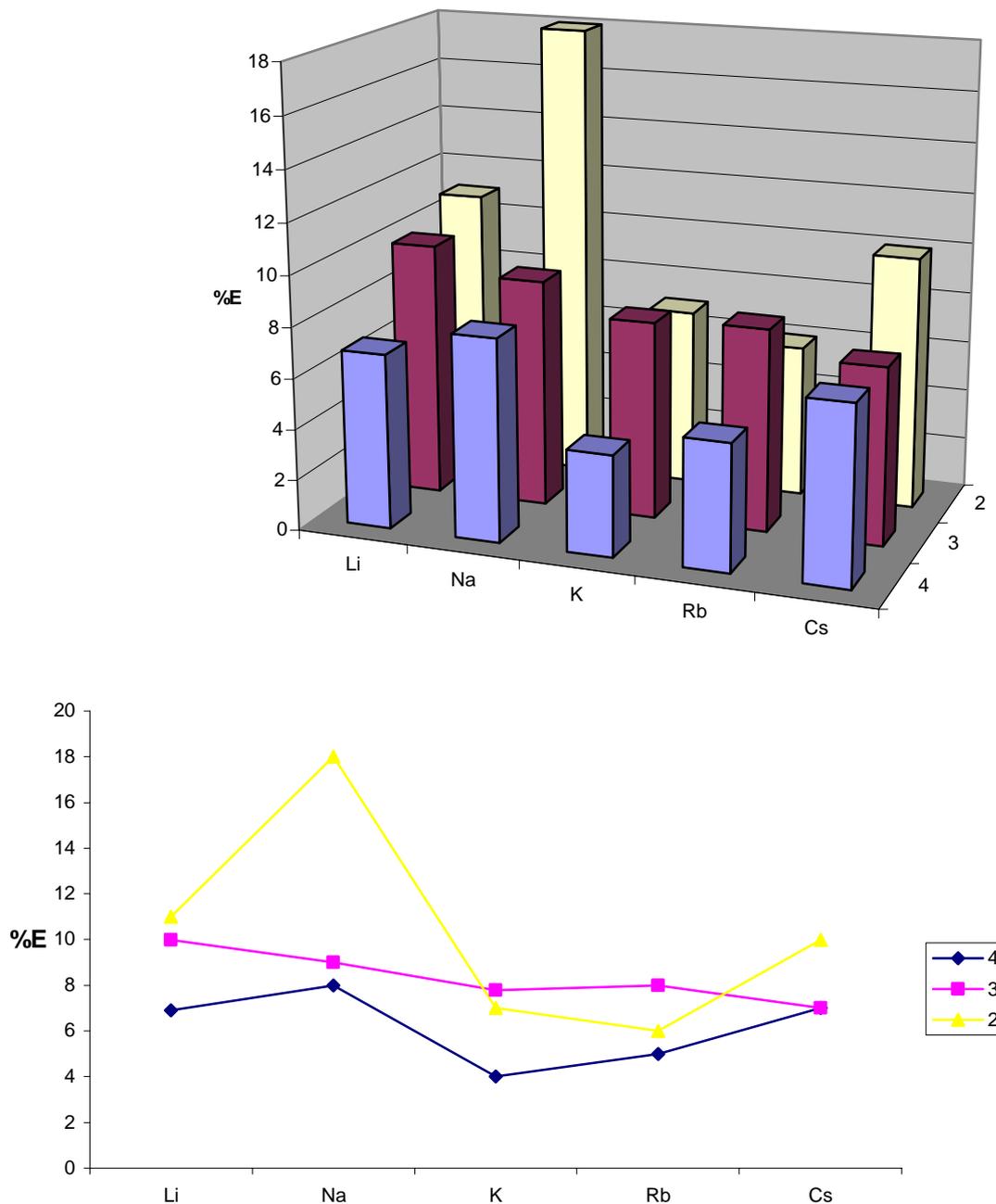


Figure III-7: Extraction des picrates alcalins ($2,5 \times 10^{-4} M$) par les ligands 2, 3 et 4 ($2,5 \times 10^{-4} M$) de l'eau vers le 1,2 dichloro éthane à $25^{\circ}C$ pendant 45min.

III.4. Conclusion

L'étude fournit les conclusions suivantes :

- 1) Les trois constituants ne forment pas de complexe défini avec les picrates de potassium, de rubidium et de césium.
- 2) la complexation du lithium et du sodium est caractérisée pour les trois composés dans le chloroforme. L'étude comparative révèle l'influence de la longueur de l'espaceur reliant la fonction ester au squelette calixarénique. La longueur de l'espaceur a une influence sur la nature des complexes formés.
- 3) Le solvant influe sur l'existence des complexes si les interactions paires d'ion picrate calixarène sont faibles.
- 4) L'encapsulation est mise en évidence dans les deux solvants uniquement pour le système sodium composé **2**, pour lequel on observe également la plus forte extraction.

Bibliographie

¹ F. ARNAUD-NEU, E.M. COLLINS, M. DEASY, G. FERGUSON, S.J. HARRIS, B. KAITNER, A.J. LOUGH, A. McKERVEY, E. MARQUES, B. L. RUHL, M. J. SCHWING-WEILL and E. M. SEWARD,
J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 8681

² R. UNGARO, V. BOCCHI, D. FOINA, A. POCHINI, G.D. ANDREETTI,
Tetrahedron, **1982**, 38, 373

³ F. ARNAUD-NEU, S. CREMIN, S.J. HARRIS, M.A. McKERVEY, M.J. SCHWING-WEILL et K. ZIAT,
J. Incl. Phenom., **1983**, 39, 409

⁴ ARNAUD-NEU, S. CREMIN, D. CUNNINGHAM, S.J. HARRIS, P. McARDLE, M.A. McKERVEY, M. McMANUS, M.J. SCHWING-WEILL et K. ZIAT,
New. J. Chem., **1991**, 15, 33-37

⁵ a) E. KLEINPETER, M. GABLER, W. SCHROTH,
Magn. Res. Chem., **1988**, 26, 380

b) E. KLEINPETER, M. GABLER, W. SCHROTH, J. MATTINEN, K. PIHLAJA,
Magn. Res. Chem., **1988**, 26, 387

⁶ a) E. KLEINPETER, S. STOSS, M. GABLER, W. SCHROTH,
Magn. Res. Chem., **1989**, 27, 676

b) I. STARKE, A. KOCH, E. KLEINPETER, H.-J. HOLDT,
J. Mol. Struct., **1995**, 356, 15

c) E. KLEINPETER, I. STARKE, D. STROHL, H.-J. HOLDT,
J. Mol. Struct., **1997**, 404, 273

⁷ a) A. CASNATI, F. SANSONE, A. SARTORI, L. PRODI, M. MONTALTI, N. ZACCHERONI, F. UGOZZOLI, R. UNGARO,
Eur. J. Org. Chem., **2003**, 8, 1475

b) K. KUBO, S. SAKAGUCHI, T. SAKURAI,
Talanta, **1999**, 49, 735

c) N. MARCOTTE, F. RODRIGUEZ, D. LAVABRE, S. FERY-FORGUES,
New J. Chem., **2004**, 28, 295

⁸ M. SAADIOUI, Z. ASFARI, J. VICENS,
Tetrahedron.Lett., **1997**, 38, 1187

⁹ M.A. McKERVEY, E.M. SEWARD, G. FERGUSON, B.L. RUHL, S.J. HARRIS,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 388

¹⁰ T. ARIMURA, M. KUBOTA, T. MATSUDA, O. MANABE and S. SHINKAI,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **1989**, 62, 1674

¹¹ E.M. COLLINS, M.A. McKERVEY, E. MADIGAN, M. B. MORAN,
J. Chem. Soc. Perkin, Trans., **1991**

¹² G. FERGUSON, B. KAITNER, M.A. McKERVEY, E.M. SEWARD,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1987**, 584

¹³ F. ARNAUD-NEU, E.M. COLLINS, M. DEASY, G. FERGUSON, S.J. HARRIS, B. KAITNER, A.J. LOUGH, A. McKERVEY, E. MARQUES, B. L. RUHL, M. J. SCHWING-WEILL and E. M. SEWARD,
J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 8681

¹⁴ M. BOURGOIN, K.H. WONG, J.Y. HUI et J. SMID ;
J. Am. Chem. Soc., **1975**, 97, 3462

¹⁵ T. ARIMURA, M. KUBOTA, T. MATSUDA, O. MANABE and S. SHINKAI

Bull.Chem. Soc. Jpn., **1989**, 62, 1674

¹⁶ N.J. ROSE et R.S. DRAGO,

J. Am. Chem. Soc., **1959**, 81, 6138

¹⁷ H.K. FRENSDORFF,

J. Amer. Chem. Soc., **1971**, 93, 4684

¹⁸ K. KIMURA, M. MATSUO, and T. SHONO,

Chem. Lett., **1988**, 615

¹⁹ R. UNGARO, A. POCHINI, and G.D. ANDREETTI,

J. Inclusion Phenom., **1984**, 2, 199

²⁰ S. K. CHANG, and I. CHO,

Chem. Lett., **1984**,4, 474

²¹ S. K. CHANG, and I. CHO,

J.Chem. Soc., Perkin Trans. **1986**, 1, 211

²² F. ARNAUD-NEU, E.M. COLLINS, M. DEASY, G. FERGUSON, S.J. HARRIS, B.

KAITNER, A.J. LOUGH, A. McKERVEY, E. MARQUES, B. L. RUHL, M. J. SCHWING-WEILL and E. M. SEWARD,

J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111,8681

CHAPITRE IV :
ETUDE DE LA COMPLEXATION, EXTRACTION
ET TRANSPORT DES CATIONS ALCALINS PAR DES
DERIVES « AMIDE »

IV.1. Introduction

Dans nos investigations des propriétés complexantes de dérivés de calix[4]arène en conformation cône, nous présentons dans ce chapitre des résultats sur la complexation de dérivés « amide » en nous intéressant à l'évolution des propriétés complexantes lorsque les fonctions amide « s'éloignent » de l'édifice calixarénique (**Figure IV-1a**).

Le calixarène présentant quatre fonctions amide dans une séquence $ArOCH_2 - CONR_2$ (composé **11**) a fait l'objet des nombreuses études qui ont montré ses remarquables propriétés de complexation, d'extraction et de transport^{1,2}. Il nous a paru intéressant d'étudier comment ces propriétés évolueraient pour les dérivés amides ne présentant que deux séquences $ArOCH_2 - CONR_2$ en position 1,3, les positions 2,4 étant occupées soit par deux fonctions amides avec une séquence $ArOCH_2 - CH_2 - CH_2 - CONR_2$ (composé **12**) soit pas deux fonctions polyétherées $ArOCH_2 - CH_2 - OCH_3$ (composé **14**).

La comparaison concerne également un dérivé tétramère comportant quatre séquences $ArOCH_2 - CH_2 - CH_2 - CONR_2$ (composé **13**), ainsi qu'un calixarène à fonctionnalité mixte diamide long –diglycol (composé **15**).

Afin de mettre en évidence l'effet macrocyclique, il nous a également paru intéressant d'effectuer dans certains cas des comparaisons avec les composés monomères correspondants.

De plus, cette étude complète un nombre de résultats sur les propriétés ionophores d'un calix[4]arène diamide (**Figure IV-1b**) comportant deux bras $ArOCH_2 - CONR_2$ en position 1,3 avec des groupements phosphoryles « P=O » en position 2,4 étudié par M. R. YAFTIAN³ (composé **17**) et des composés possédant une chaîne éther -couronne de longueur variable étudiés par J. HADDAOUI⁴ (composés **18**, **19** et **20**).

Les propriétés de complexation sont montrées

a) en milieu monophasique

- par RMN de solutions deutéro chloroformique de ligands saturés avec les picrates alcalins afin de proposer dans certains cas la structure des complexes formés,
- par spectrophotométrie UV visible de l'ion picrate dans un solvant de faible polarité et riche en fonction éthers : le tétrahydrofurane (THF).

b) en milieu biphasique, par l'extraction des picrates et thiocyanates alcalins vers une phase dichloroéthane^{5,6}.

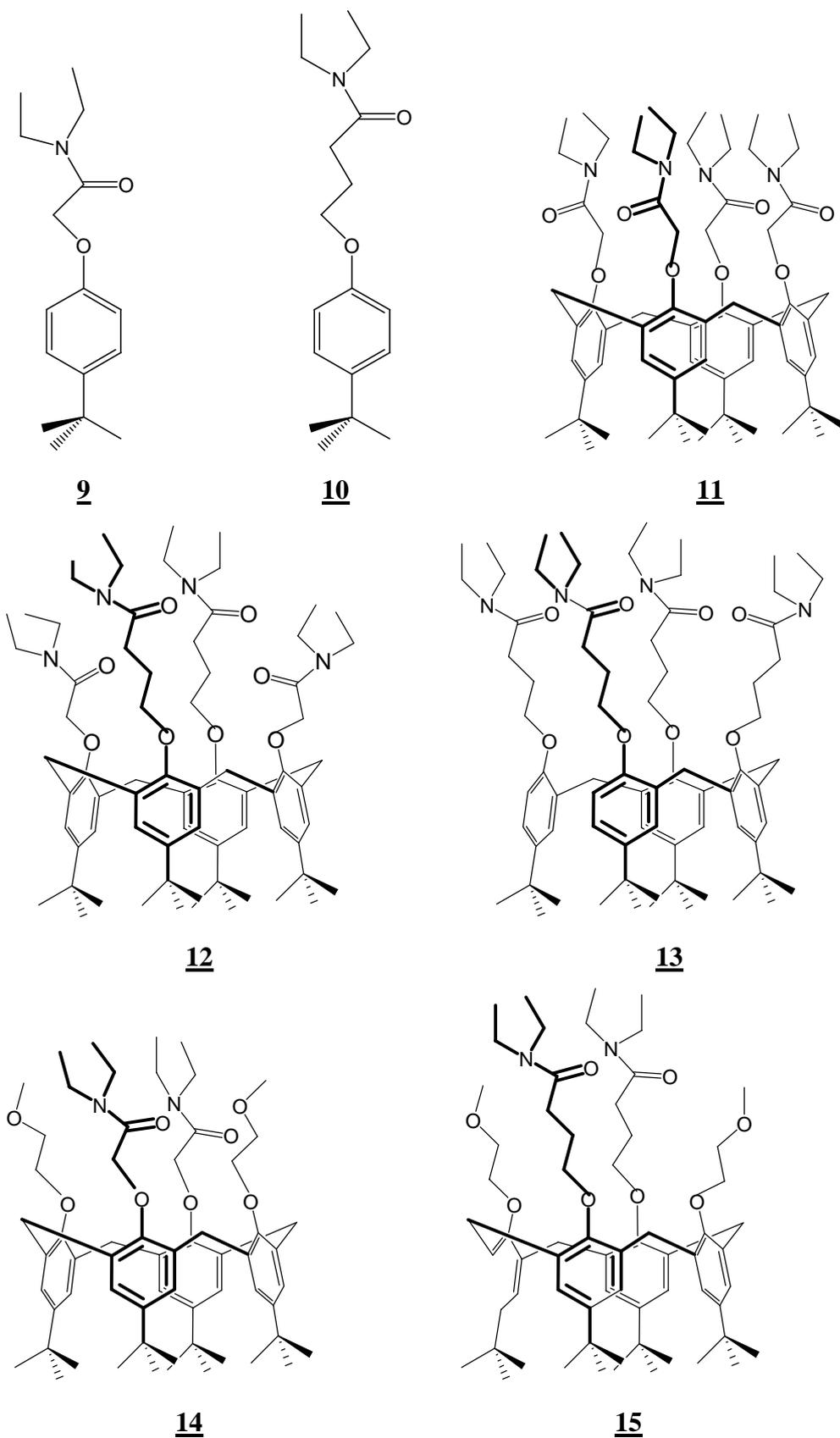
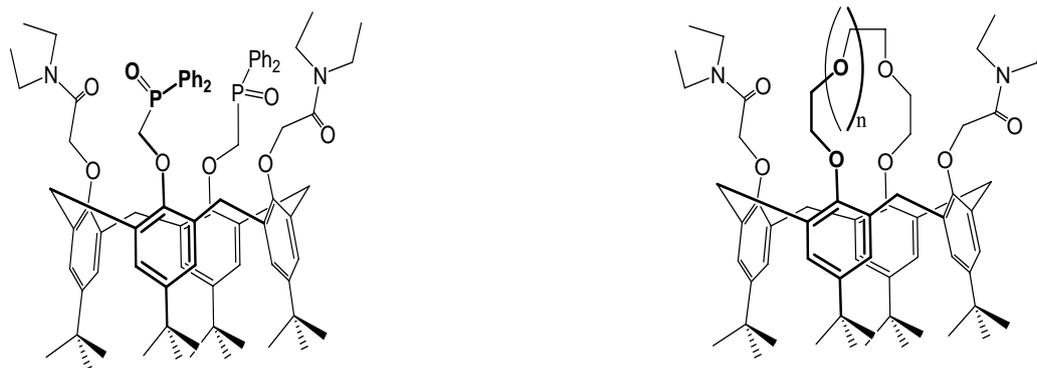


Figure IV -1a : Dérivés calixaréniques amides étudiés dans ce chapitre



dérivé « diamide –diphosphoryle »³

17

dérivés « calix-couronne diamide »⁴

18 n=1

19 n=2

20 n=3

Figure IV-1b : Dérivés calixaréniques diamides ayant fait l'objet d'études similaires antérieures.

c) en milieu triphasique, par la cinétique du transport facilité des thiocyanates à travers une membrane liquide épaisse.

Finalement nous présentons des résultats sur des mesures de coefficients de diffusion obtenus à partir des expériences de RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) des ligands et de leur complexes picrates dans l'idée d'élucider la contribution de la diffusion dans le coefficient de transfert déterminé à partir de la cinétique du transport à travers une membrane liquide.

IV.2. Complexation des picrates alcalins dans un milieu homogène

IV.2.1. Complexation dans le chloroforme deutéré: RMN du proton

La spectroscopie de RMN du proton et du carbone (¹³C) (Annexe I) est une technique de choix pour l'obtention d'informations sur la structure des complexes. Elle a notamment été utilisée par Kleinpeter et al. pour déterminer la stéréochimie de divers éthers-couronnes⁷ et de leurs complexes avec des cations alcalins⁸. Elle est de plus en plus utilisée comme technique complémentaire pour l'étude des propriétés complexantes de fluoroionophores⁹.

IV.2.1.1. Stoechiométrie

La complexation des métaux alcalins par une série de ligands amide du *p-ter*-butylcalix[4]arène **11**, **12**, **13**, **14**, **15** et des monomères correspondants **9** et **10** est suivie par RMN du proton et mise en évidence par des modifications des spectres ^1H RMN et la présence du signal caractéristique du picrate. L'approche est similaire à celle utilisée pour les dérivés ester. (**Chapitre III**).

Ces résultats sont ensuite comparés avec ceux obtenus pour les ligands à fonctionnalités mixtes possédant deux bras amides « courtes chaînes » **17**, **18**, **19** et **20**.

A titre d'exemple, les **Figures IV-2 et IV-3** représentent les spectres RMN du proton (300 MHz) du ligand **12** et **14** seuls et complexés avec les cations Li^+ et Na^+ sous forme de picrate dans le chloroforme deutéré.

Les informations obtenues par RMN du proton concerne d'une part la stoechiométrie des complexes formés (**Tableau IV-1**) obtenus à partir des rapports d'intensité de pics et d'autre part des éléments structuraux obtenus par analyse de déplacements chimiques (rassemblés dans les **Tableaux IV-2 à IV-5**) de certains protons du ligand notamment :

- Le doublet $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$ des ponts méthyléniques, Ar-H et $\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ sensibles à la déformation du squelette calixarénique par encapsulation d'un ion dans la cavité calixarénique,
- Les protons $\text{Ar-O-CH}_2\text{-}$ sensibles à la participation des oxygènes phénoxy à l'interaction calixarène-ion,
- Les protons $\text{-CO-N-CH}_2\text{-CH}_3$ sensibles à la participation des groupements carbonyles.

IV.2.1.2. Exploitation des variations des déplacements chimiques

Dans un premier temps nous présentons des résultats 'par ligand', dans un deuxième temps nous essaierons de dégager une vue synthétique qui montre l'influence des espaceurs sur les complexes formés.

Composé 11 « tétramide courte chaîne »

Ce composé a été largement étudié dans la littérature¹⁰ et nous sert de produit de référence. La complexation est mise en évidence pour tous les ions avec une stoechiométrie 1 :1 pour tous les ions sauf pour le lithium pour lequel on a une stoechiométrie métal :ligand 2 :1 (**Tableau IV-1**).

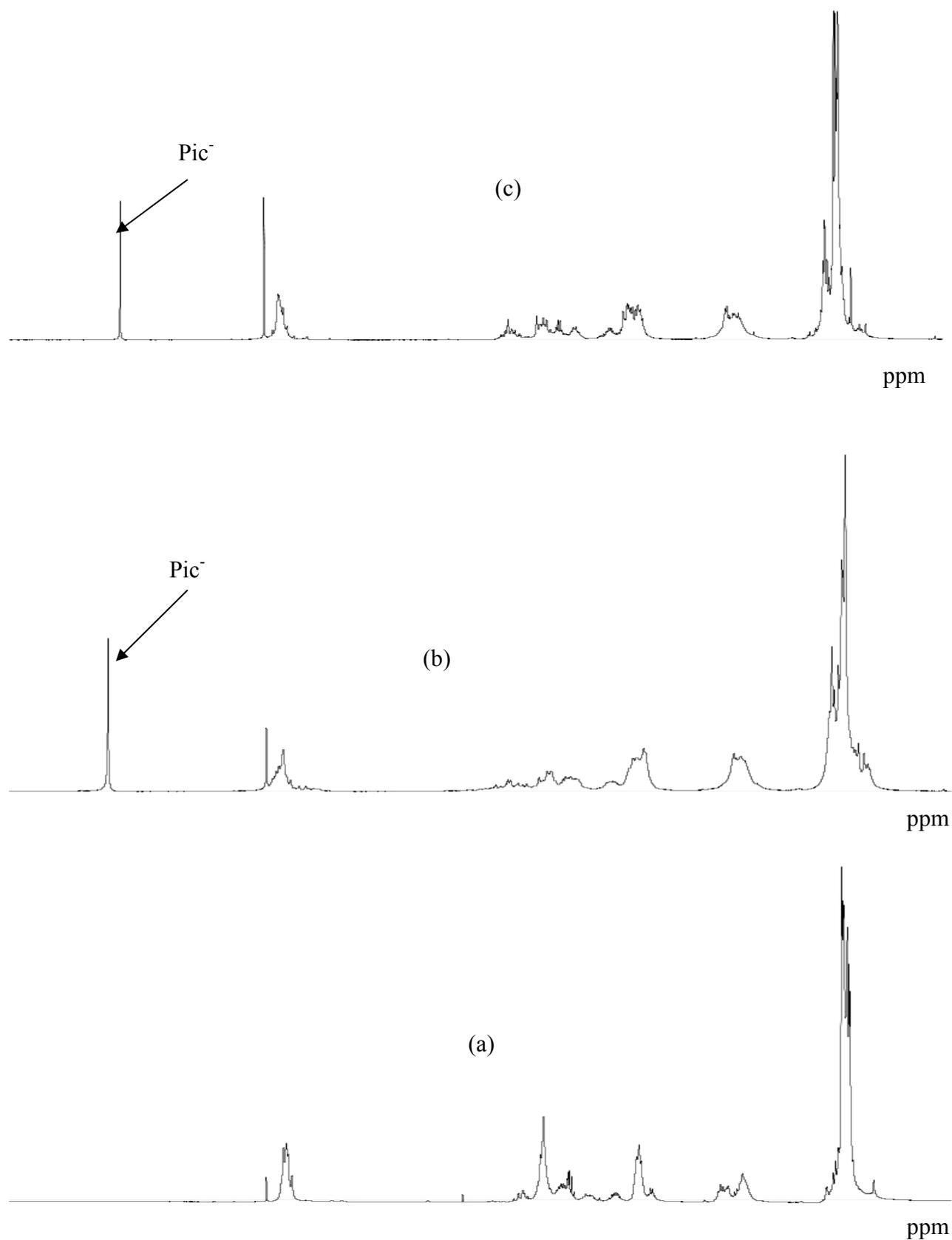


Figure IV-2: Spectres RMN de proton du ligand **12** (a), **12** + Li⁺Pic⁻ (b) et **12** + Na⁺Pic⁻ (c)

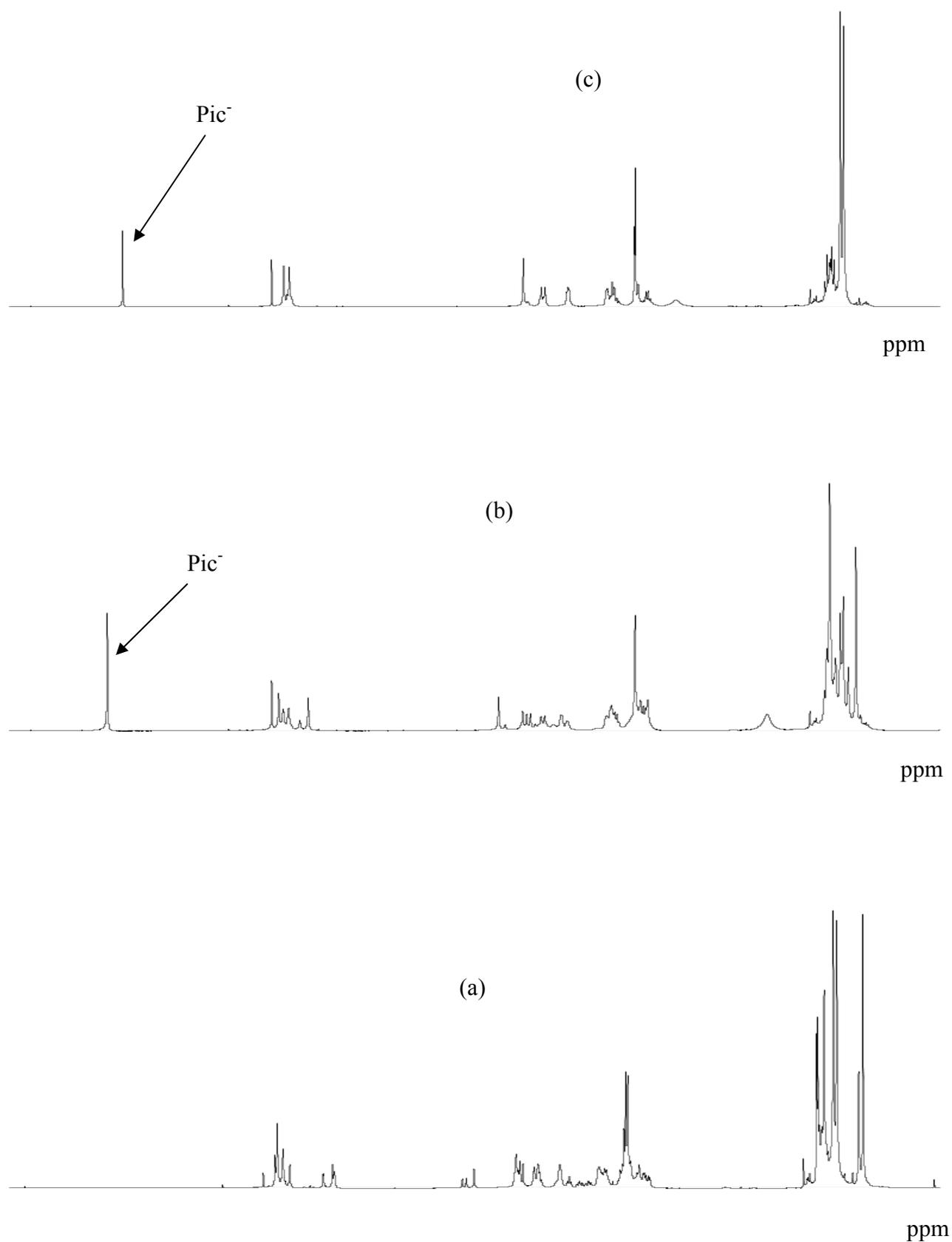


Figure IV-3: Spectres RMN de proton du ligand **14** (a), **14** + $\text{Li}^+ \text{Pic}^-$ (b) et **14** + $\text{Na}^+ \text{Pic}^-$ (c)

Tableau IV-1 : *Stoechiométries (M:L) des complexes alcalins déterminées par spectroscopie RMN 300MHz du proton.*

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
<u>9</u>	a	a	a	a	a
<u>10</u>	a	a	a	a	a
<u>11</u>	2 :1	1 :1	1 :1	1 :1	1 :1
<u>12</u>	2 :1	1 :1	½ :1	½ :1	1/3 :1
<u>13</u>	2 :1	½ :1	a	a	a
<u>14</u>	2 :1	1 :1	½ :1	½ :1	1/3 :1
<u>15</u>	1 :1	½ :1	a	a	a
<u>17</u>	1 :1	1 :1	1 :1	-	-
<u>18</u>	2 :1	1 :1	a	a	a
<u>19</u>	2 :1	1 :1	1 :1	1 :1	a
<u>20</u>	2 :1	1 :1	1 :1	1 :1	1 :1

a : aucun changement spectral et l'absence du pic du picrate

Composé 12 : « *diamide courte chaîne en 1,3 –diamide longue chaîne en 2,4* »

Les complexes sont mis en évidence pour le lithium et le sodium. La dissolution est également observée pour le potassium, le rubidium et le césium.

La stœchiométrie 2 :1 est observée pour le lithium. Le spectre montre des déplacements chimiques significatifs : $\Delta\delta$ compris entre 0,05 et 0,19ppm pour les « H », (**Tableau IV-2**), accompagnés d'élargissements que l'on peut interpréter par un échange rapide de l'ion Li⁺ entre un carbonyle d'un amide « courte chaîne » et d'un carbonyle lié à une longue chaîne.

Tableau IV-2 : Les différences de déplacements chimiques ($\Delta\delta$) observées pour le système 12-Li⁺

	$\Delta\delta$
Ar-C(CH ₃) ₃	+0,05
=N-CH ₂ -CH ₃	+0,18
-CH ₂ -CH ₂ -CON=	-0,19
Ar-CH ₂ -Ar (axial)	+0,12
=N-CH ₂ -CH ₃	+0,05
Ar-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-0,09
Ar-O-CH ₂ -CON=	-0,07
Ar-H	+0,05
Ar-H	+0,05

On remarque un déblindage faible des protons Ar-CH₂-Ar équatoriaux $\Delta\delta = +0,03\text{ppm}$ par rapport aux Ar-CH₂-Ar axiaux $\Delta\delta = +0,12\text{ppm}$ qui confirme que la complexation a lieu au niveau des carbonyles porteurs des fonctions amide.

La stoechiométrie 1:1 est observée avec le sodium. Elle correspond à une encapsulation dans la cavité calixarénique qui se manifeste par un déplacement remarquable des « H » proches des groupements « phénoxy » portant une longue chaîne ($\Delta\delta = -0,15\text{ppm}$) marquant ainsi la contribution de ces groupements à la complexation. Néanmoins cette encapsulation ne perturbe presque pas les protons méthyléniques.

Un rapport stoechiométrique métal : ligand inférieur à 1 est observé pour le potassium, le rubidium et le césium. Un tel rapport suggère l'absence d'encapsulation et la contribution de plus d'une molécule de ligand à la complexation ou solvataion des ions.

Malgré la dissolution constatée avec les cations potassium, rubidium et césium en présence du ligand 12 indiquée par la présence du pic du picrate, aucune perturbation des protons du pont méthylénique n'est constatée ($\Delta\delta = +0,03\text{ppm}$ et $-0,02\text{ppm}$) mais seuls les protons de la séquence longue chaîne (**Tableau IV -3**) subissent une perturbation (H-Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-CON-CH₂-CH₃).

Tableau IV-3 : Les différences de déplacements chimiques ($\Delta\delta$) observées pour le mélange 12-Na^+

	$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CON=}$	$-\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$	$-\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{Ar-O-CH}_2\text{-}$	Ar-H
$\Delta\delta$ (ppm)	-0,17	+0,21	-0,15	+0,12	+0,09

Composé 13 : «tétraamide longue chaîne »

Les complexes sont mis en évidence pour le lithium et le sodium. La dissolution n'est pas observée pour potassium, rubidium et césium.

La stœchiométrie 2 : 1 obtenue pour le lithium suggère la participation de deux amides à la complexation d'un ion lithium. Du fait de l'éloignement des fonctions amide on peut envisager la non participation de l'édifice calixarénique dans son ensemble, à la complexation. Cette non- participation est confirmée par les déplacements chimiques faibles des protons $\text{Ar-O-CH}_2\text{-}$ (proche du phénoxy). On constate d'une part une perturbation des protons proches du groupement carbonyle (**Tableau IV-4**) et d'autre part un fort blindage des protons $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$ ($\Delta\delta = -0,06\text{ppm}$ et $-0,10\text{ppm}$). On peut déduire de ces observations que la complexation par les fonctions amide perturbe l'édifice calixarénique.

Tableau IV-4 : Les différences de déplacements chimiques ($\Delta\delta$) observées pour le mélange 13-Li^+

	$-\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$	$-\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CON=}$
$\Delta\delta$ (ppm)	-0,18	-0,11	-0,07

Il est remarquable d'observer que le système sodium présente un rapport stoechiométrique métal : ligand inférieur à 1, suggérant une simple « solvatation » par les fonctions amide confirmée à nouveau par un faible déplacement chimique des $\text{Ar-O-CH}_2\text{-}$ proche du phénoxy ($\Delta\delta = +0,04\text{ppm}$). L'analyse du spectre $\text{Na}\cdot\mathbf{13}$ présente seulement un faible déblindage des protons $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$ équatoriaux avec un $\Delta\delta = +0,05\text{ppm}$.

La dissolution des picrates n'a pu être obtenue pour le potassium, le rubidium et le césium.

Composé 14 : « diamide courte chaîne en 1,3 di glycol en 2,4 »

Il est intéressant de noter l'analogie de comportement du point de vue des stoechiométries observées entre les composés 14 et 12 (voir **tableau IV-1**) dont la caractéristique commune est la présence de deux bras amide courtes chaînes en position 1,3.

Système lithium : Le déplacement chimique significatif des Ar-O-CH₂- ($\Delta\delta = -0,17\text{ppm}$) portant les bras amide ainsi que le fort blindage des protons du pont méthylénique axiaux ($\Delta\delta = -0,15\text{ppm}$) et un faible blindage avec les équatoriaux ($\Delta\delta = -0,02\text{ppm}$) suggèrent la participation des phénoxy à la complexation de l'ion accompagné d'une perturbation de l'édifice calixarénique.

Système sodium : La stoechiométrie 1 :1 et les déplacements chimiques importants des protons Ar-O-CH₂- ($\Delta\delta = -0,42\text{ppm}$) prouvent l'encapsulation. Il faut noter aussi pour ce système une forte rigidification du ligand par complexation qui se manifeste par l'affinement des pics en passant du ligand libre au ligand complexé ; de plus, l'encapsulation fait apparaître une symétrie locale C₄ non observée dans le ligand libre. Pour ce qui est des ponts méthyléniques, la perturbation est analogue à celle constatée en présence du lithium soit un $\Delta\delta = -0,15\text{ppm}$ pour les axiaux et $-0,02\text{ppm}$ pour les équatoriaux.

Comme pour le diamide courte chaîne 12, un rapport stoechiométrique métal : ligand inférieur à 1 est observé pour le potassium, le rubidium et le césium. Un tel rapport suggère l'absence d'encapsulation et la contribution de plus d'une molécule de ligand à la complexation ou solvataion des ions. Les mêmes caractérisations obtenues avec le ligand 12 sont observables pour le composé 14 concernant les protons du pont méthyléniques dont les Ar-CH₂-Ar axiaux ont un $\Delta\delta = +0,004\text{ppm}$ et équatoriaux ont un $\Delta\delta = -0,01\text{ppm}$.

Composé 15 : « diamide longue chaîne en 1,3 et di glycol en 2,4 »

Le composé 15 se distingue du composé 13 par la longueur des deux bras portant la fonction amide.

Système lithium : La formation d'un complexe de stoechiométrie 1 :1 se fait par les fonctions amide. Ce qui est justifié par la perturbation des protons proches du groupement carbonyle (**Tableau IV-5**) et laisse la configuration de la fonction glycole figée en présentant qu'un seul triplet au lieu de deux prévus.

Tableau IV-5 : Les différences de déplacements chimiques ($\Delta\delta$) observées pour le mélange 15-Li⁺

	-N-CH ₂ -CH ₃	-N-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CON=
$\Delta\delta$ (ppm)	-0,17	+0,07	-0,12

Système sodium : Comme pour le composé 13, le système sodium présente un rapport stoechiométrique métal : ligand inférieur à 1, suggérant une simple « solvation » par les fonctions amide concrétisée par des faibles variations des déplacements chimiques. Il est à remarquer que la participation de deux ligands pour un cation sodium change la configuration du glycole de séquence ArO-CH₂-CH₂-OCH₃, qui passe d'un triplet pour le ligand libre à deux triplets pendant la solvation. Quant aux protons des ponts méthyléniques, des variations très faible ou nulle sont constatées ($\Delta\delta = +0,04$ ppm pour les équatoriaux et $\Delta\delta = +0,00$ ppm pour les axiaux). Pour le ligand 15, on note également une non dissolution des picrates de potassium, rubidium et césium.

Le comportement analogue de 13 et 15 d'une part, 12 et 14 d'autre part montre que l'encapsulation du sodium dans l'espace du cycle calixarénique existe avec deux fonctions complexantes amide si celles-ci sont proches du cycle calixarénique.

IV-2-1-3. Discussion particulière sur les systèmes présentant la stoechiométrie (métal : ligand) 2 :1

Rappelons que la stoechiométrie est obtenue par intégration du pic du picrate par rapport à celui du pont méthylénique. Les **Figures IV-2 et IV-3** montrent un seul pic du picrate dans la stoechiométrie 2 :1 ce qui prouve que les deux picrates sont identiques.

La stoechiométrie 2 :1 apparaît dans la plupart des systèmes lithium et il est à remarquer qu'elle n'apparaît que pour les systèmes 'lithium'. Pour ces systèmes on peut considérer, comme pour les esters étudiés au chapitre III, qu'il n'y a pas d'encapsulation dans la cavité générée par les groupements phénoxy et les quatre bras pendants.

L'étude comparative souligne bien le caractère particulier du composé « diamide – diphosphoryle 17 étudié par Baaden et al.⁶. Il ressort du **Tableau IV-1** que tous les composés ayant quatre bras amides (11, 12 et 13) et les composés ayant au moins deux bras amide

IV.2.2. Complexation en milieu de faible polarité : le THF

Comme pour les calixarènes ester, après une étude RMN de la complexation des picrates alcalins dans le chloroforme, nous avons entrepris une étude de la complexation dans le THF analogue à celle présentée dans le chapitre III.

Rappelons qu'il s'agit essentiellement de caractériser l'encapsulation de l'alcalin d'une manière indirecte par l'étude du spectre UV visible (Annexe I) de la paire d'ions (M Pic).

(M Pic) dans le THF présente une bande d'absorption variable selon le métal et avec un λ max de 344, 351, 357, 360 et 362nm¹² respectivement pour le picrate de Li, Na, K, Rb et Cs. La position de ce maximum est caractéristique de la paire d'ion dite associée où le picrate reste en contact direct avec l'ion métallique (M⁺ pic⁻).

Les déplacements bathochromes obtenus (voir la méthode en annexe II) par complexation sont rassemblés dans le **Tableau IV-6**. Ils sont déduits des spectres (**Figure IV-6, IV-7, IV-8, IV-9 et IV-10**), qui seront discutés ultérieurement.

Tableau IV-6 : Maxima d'absorption λ (nm) des complexes de picrates alcalins en présence de ligands dans le THF. Le déplacement bathochromes $\Delta\lambda$ (nm) par rapport aux picrates alcalins libres sont indiqués entre parenthèse.

	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
Li⁺	356 (0)	346 (0)	345(36)	346 (35)	346,4 (0)	346(36)	345,8(0)
Na⁺	351 (0)	352 (0)	351(30)	352,2 (30)	356,6 (0)	352(31)	352,4(0)
K⁺	358 (0)	358 ((0)	356(25)	357 (26)	357 (0)	358(23)	356,6(0)
Rb⁺	356 ((0)	358 (0)	357(24)	358 (5)	358 (0)	359(3)	358,2(2)
Cs⁺	359 (0)	360 (0)	359(20)	360 (8)	359,8 (1)	359(10)	360,8(0)

Composé 11 (tétramide tétra court)

Le déplacement est observé pour tous les alcalins (**Figure IV-6**). Ceci est une confirmation du remarquable pouvoir complexant de ce ligand¹³.

Composé 12 et composé 14

Ces composés présentent tous les deux, deux bras amides courts. Ils présentent le déplacement bathochrome pour tous les alcalins (**figure IV-7 et figure IV-9**) montrant la formation d'un complexe où l'ion métallique est séparé de l'ion picrate par le ligand macrocyclique.

Composé **13** et **15**

Le déplacement bathochrome n'est pas observé dans ces systèmes (**Figure IV-8** et **Figure IV-10**). Il est noté qu'ils ne comportent pas de fonction amide portée par une chaîne courte.

Pour certains systèmes (ligand **11**, **Figure IV-6** et **14**, **Figure IV-9**) les spectres révèlent l'importance du lavage du ligand libre dans la disparition d'une bande d'absorption entre 300 et 500nm.

Cette absorption provient en fait de l'iodure de sodium qui forme avec les composés **11** et **14** le complexe NaL^+I^- lors de la synthèse et qui, du fait de la stabilité des complexes avec le sodium est difficile à décomposer.

Notons que la synthèse du composé **12** ne passe pas par cette intermédiaire. Dans ce cas le point isobestique est nettement mis en évidence pour chacun des alcalins (**Figure IV-7**).

VI.2.2.1. Equilibres dans le THF

L'étude des spectres UV visible des systèmes (MPic) décrit l'équilibre de complexation. Les spectres peuvent être exploités pour évaluer les constantes de complexation (méthode de Rose –Drago) voir annexe III.

L'apparition d'un point isobestique correspond à l'existence d'un équilibre unique du type :



Notons tout d'abord que le point isobestique n'est pas observé clairement pour le rubidium et le césium pour les ligands **11** et **14** malgré le déplacement bathochrome observé.

Nous interprétons ce fait par un problème expérimental explicité précédemment (lavage du ligand dans la synthèse).

L'utilisation de la méthode de Rose -Drago implique que le ligand libre ne présente pas de bande d'absorption dans le domaine de la bande du picrate. Les constantes de formation ($\text{Log}K_f$) ont pu être déterminées par cette méthode dans plusieurs cas impliquant la stoechiométrie 1 :1 (**Tableau IV-7**).

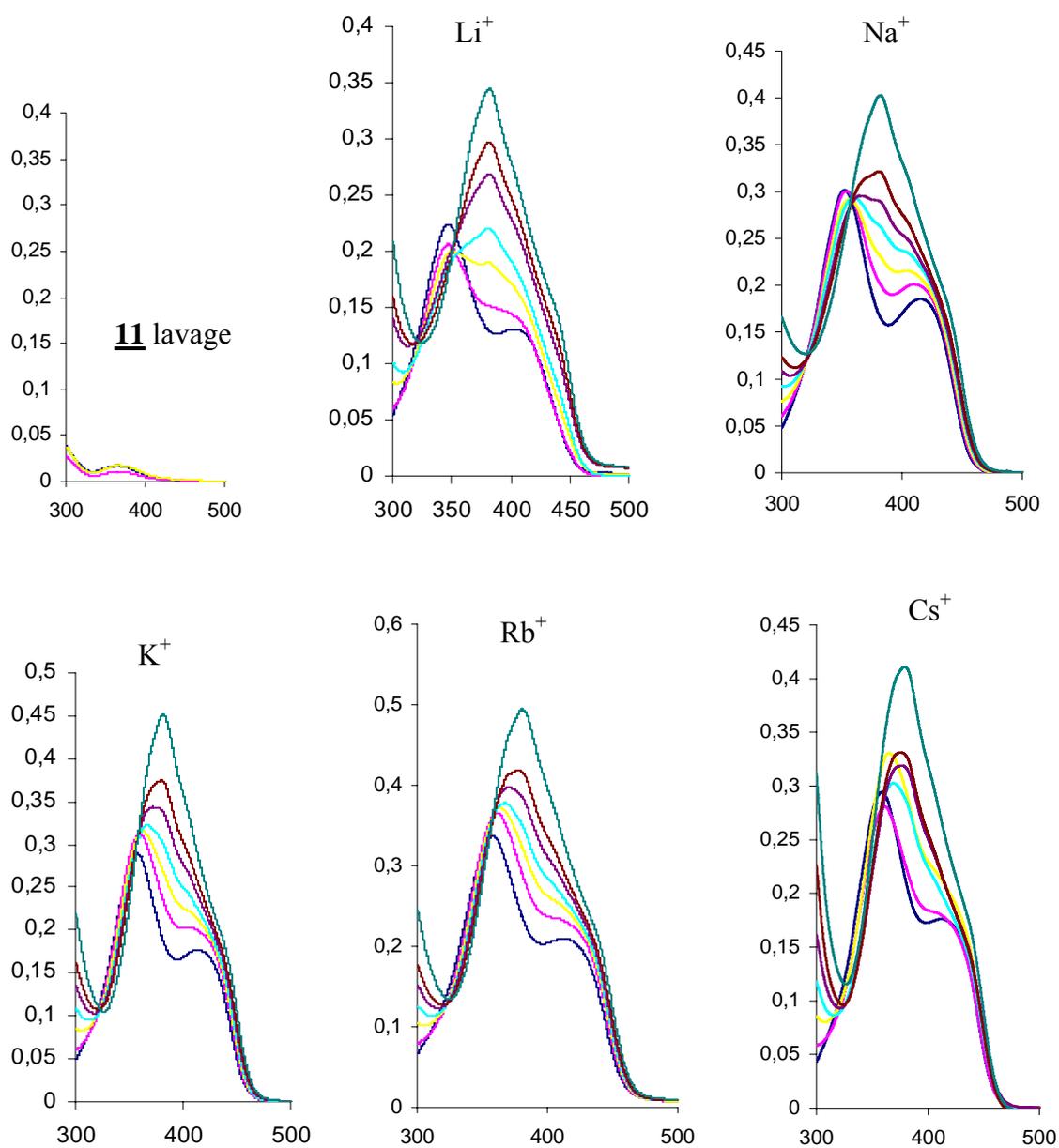


Figure IV- 6 : Complexation des picrates alcalins ($10^{-4}M$) par le ligand **11** ($10^{-4}M$) dans le THF ($r = L/M = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 ; 2$)

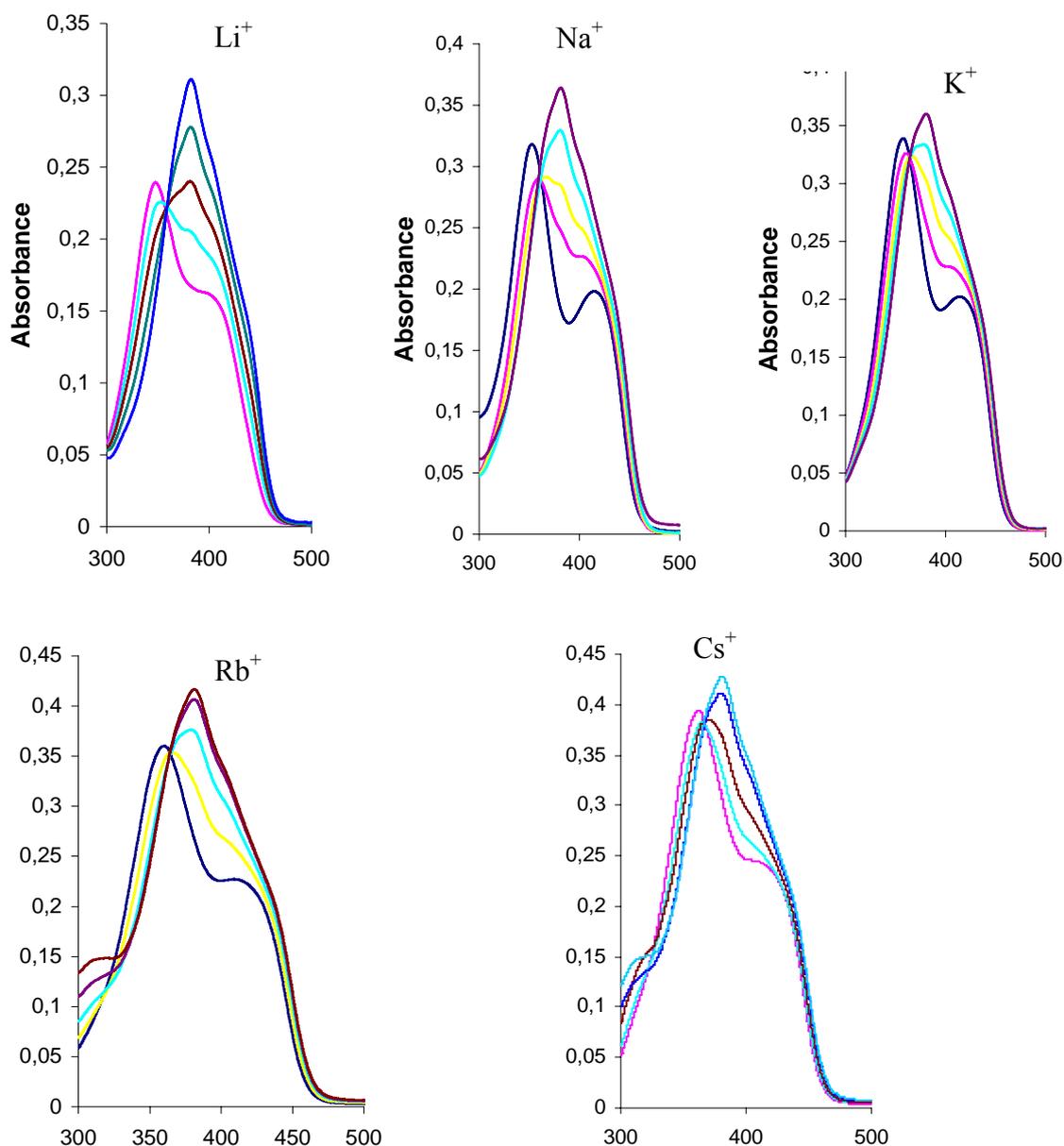


Figure IV-7: *Changement du spectre d'absorption du picrate de lithium, sodium, potassium, rubidium et césium en présence du ligand 12, pas de NaI lors de la synthèse de ce ligand.*

$$(r = \frac{[M_{pic}]}{[L]} = 0 ; 0,6 ; 1 ; 1,5 ; 2)$$

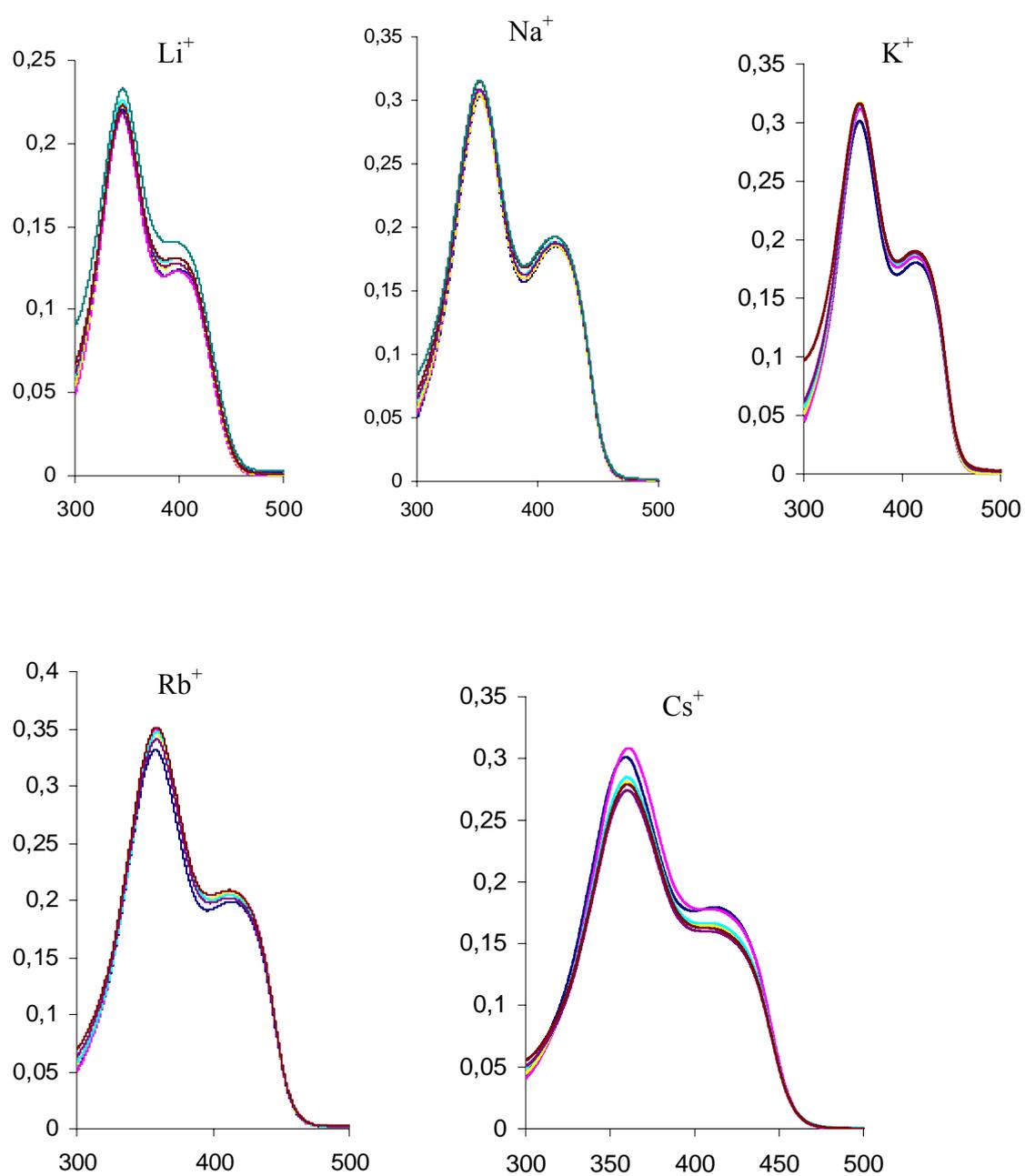


Figure IV- 8 : Complexation des picrates alcalins ($10^{-4}M$) par le ligand **13** ($10^{-4}M$) dans le THF ($r = L/M = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 ; 2$)

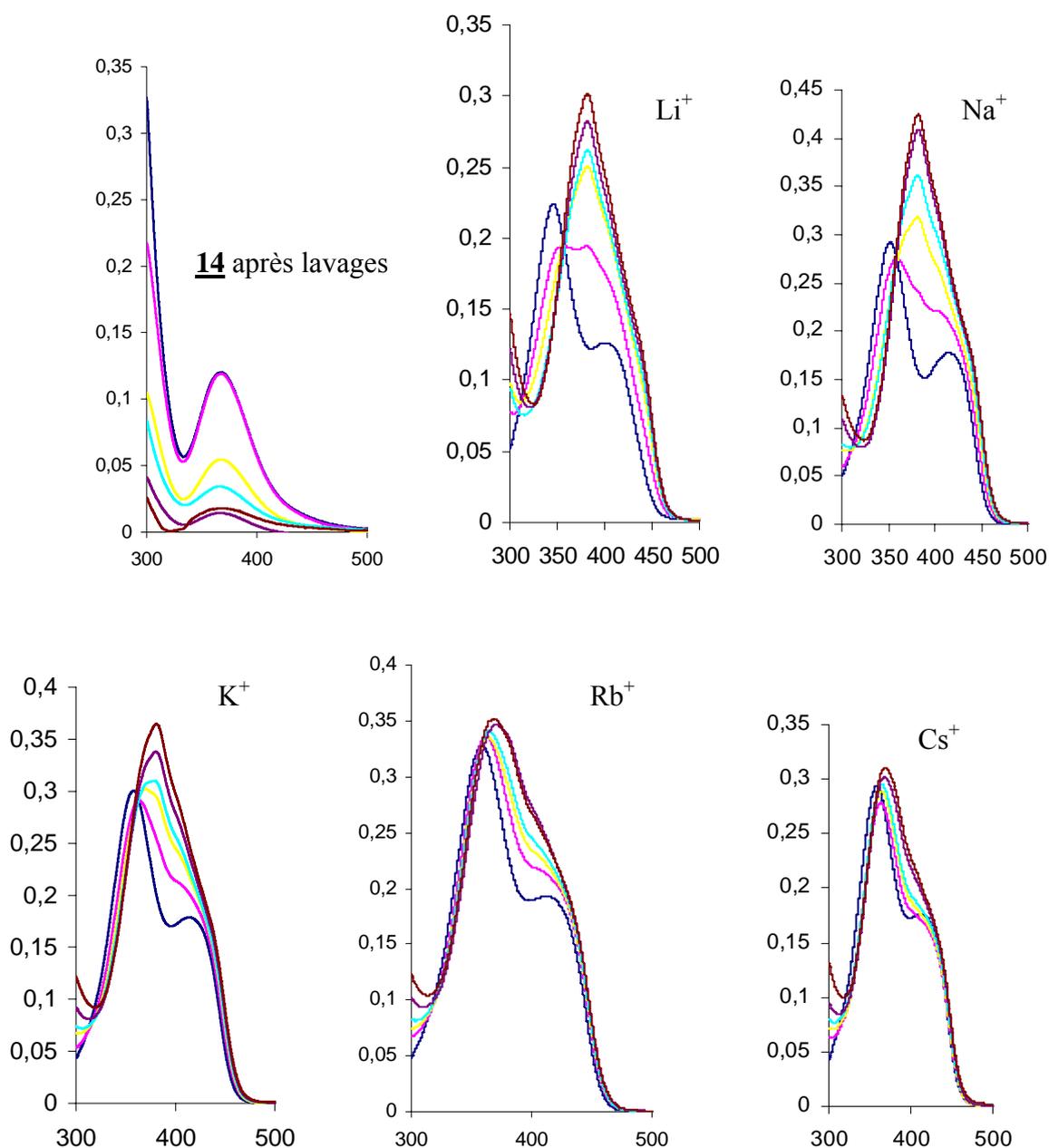


Figure IV-9 : Complexation des picrates alcalins ($10^{-4}M$) par le ligand **14** ($10^{-4}M$) dans le THF ($r = L/M = 0,2 ; 0,4 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 ; 2$).

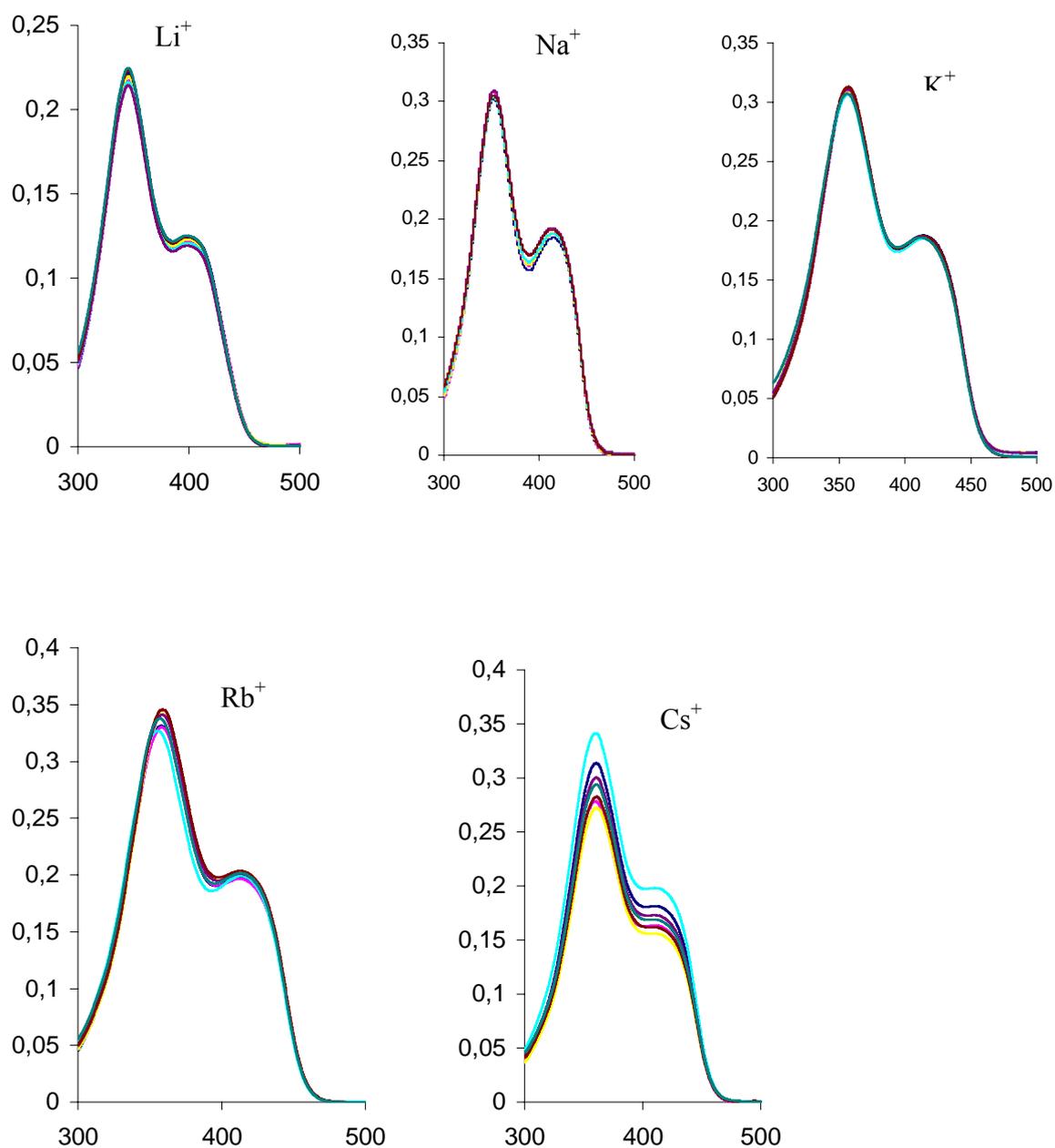


Figure IV- 10 : Complexation des picrates alcalins (10^{-4} M) par le ligand **15** (10^{-4} M) dans le THF ($r = L/M = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 ; 2$)

Tableau IV-7 : Les valeurs de $\text{Log}(K_f)$ de la série amide étudiée

	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>14</u>
Li^+	5,16	4,58	4,18
Na^+	5,88	5,02	4,17
K^+	5,27	5,61	2,92
Rb^+	-	5,85	-
Cs^+	-	5,71	-

On constate qu'elles sont dans un ordre compris entre 4 et 5. On retrouve la remarquable sélectivité du composé **11** pour le sodium. Une baisse significative de la stabilité en passant d'un système tétraamide court (composé **11**) à un système présentant deux bras amide courte chaîne (composé **12** et composé **14**) est observée.

Dans une série de ligands présentant deux bras courts portant la fonction amide **12**, **14**, **17**, **18**, **19** et **20** (**Tableau IV-8**), la stabilité des complexes avec le sodium est plus forte pour les calixarènes couronnes et le composé diamide -di PO **17**.

Tableau IV-8 : Les valeurs de la constante de formation $\text{Log}K_f$ de certains ligands avec le picrate de sodium dans le THF obtenues à 25°.

	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
K_f	5,88	5,02	a	4,17	a	5,77	5,33	5,40	5,03

a : valeur non définie.

Ceci illustre le fait que les bras glycol (composé **14**) ont une contribution plus faible à la stabilité du complexe. Ceci n'est pas étonnant lorsqu'on considère le pouvoir complexant d'une fonction éther. Il est plus intéressant de constater, de manière analogue, la faible participation des amides portés par une longue chaîne, au voisinage d'amides portés par une courte chaîne (composé **12**). On voit ici nettement l'effet de la longueur de l'espaceur dans l'évolution de la stabilité des complexes. On peut aussi remarquer que la participation des fonctions amide portées par une longue chaîne **12** est plus importante que la participation des fonctions glycole **14**.

IV.3. Détermination de la stœchiométrie par la méthode d'extraction des thiocyanates alcalins.

Il a été montré³ que les thiocyanates alcalins étaient faiblement mais significativement extraits par des solutions de macrocycliques dans un solvant chloré (chloroforme, dichloro éthane).

L'analyse de l'extraction permet en principe de déterminer la stœchiométrie en validant un schéma d'équilibre à partir des expériences d'extraction effectuées en faisant varier la concentration en ligand.

Expérimentalement on étudie le transfert d'ion métallique à partir d'une phase aqueuse contenant une concentration forte en thiocyanate alcalin (0,1N) par des solutions de ligand en concentrations faibles et variables. (10^{-4} - 10^{-3}).

L'équilibre de la réaction est défini selon l'équation suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K_{ex} = \frac{[L(MSCN)_{n,org}]}{[M^{+}]_{aq}^{2n} [L]_{org}} \quad \text{avec } [M^{+}]_{aq} = [SCN^{-}]_{aq} \quad (2)$$

Cette relation peut être transformée en :

$$\text{Log}\left(\frac{[M]_{org}}{n}\right) = \text{Log}K + \text{Log}\left([L]_{org} - \frac{[M]_{org}}{n}\right) \quad (3)$$

dans laquelle :

$$\text{Log}K = \text{Log}\left(K_{ex} [M^{+}]_{aq}^2\right) = \text{Cte} \quad (\text{car } [M^{+}]_{0,aq} \gg [M^{+}]_{org}) \quad (4)$$

$$[M]_{org} = n[MLSCN]_{org} \quad (5)$$

$$[L]_{org} = [L]_{0,org} - \frac{[M]_{org}}{n} \quad (6)$$

avec $[L]_{0,org}$ la concentration initiale du ligand dans la phase organique.

Systèmes 'lithium' :

Nous avons vu dans les études présentées ci-dessus que les complexes formés avec le lithium pouvaient avoir la stœchiométrie 1 :1 ou 2 :1 (métal : ligand).

Ceci nous incite donc à analyser les résultats expérimentaux avec les deux possibilités de stœchiométrie.

Composé 11

Supposons $n = 1$, la courbe représentée sur la **Figure IV-11** donne une droite de pente 0,9966 voisine de 1.

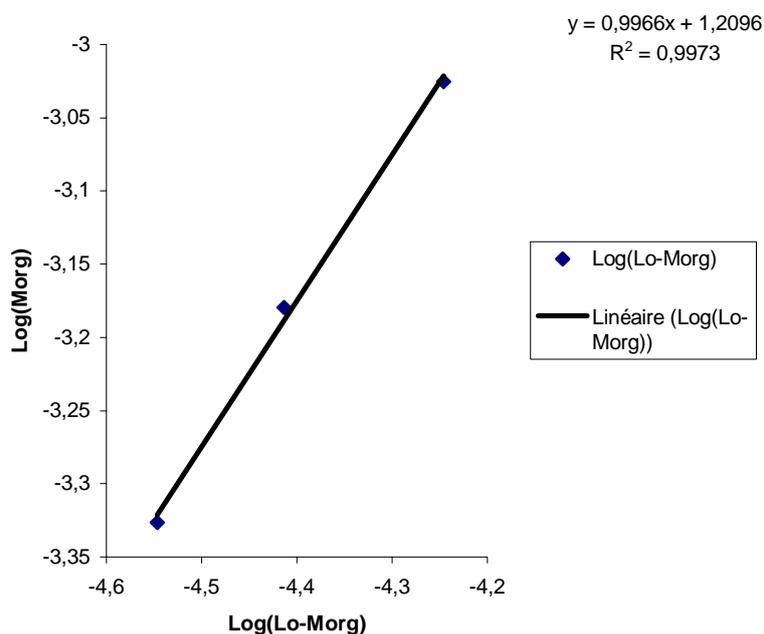


Figure IV-11 : Extraction de thiocyanate de lithium 0,1M de l'eau vers 1,2-dichloro éthane par les calixarènes amides 11 (10^{-4} - 10^{-3} M ($T=25^\circ\text{C}$, $t = 45\text{min}$))

Supposons $n = 2$, la courbe représentée sur la **Figure IV-12** donne aussi une droite de pente 0,9967 voisine de 1.

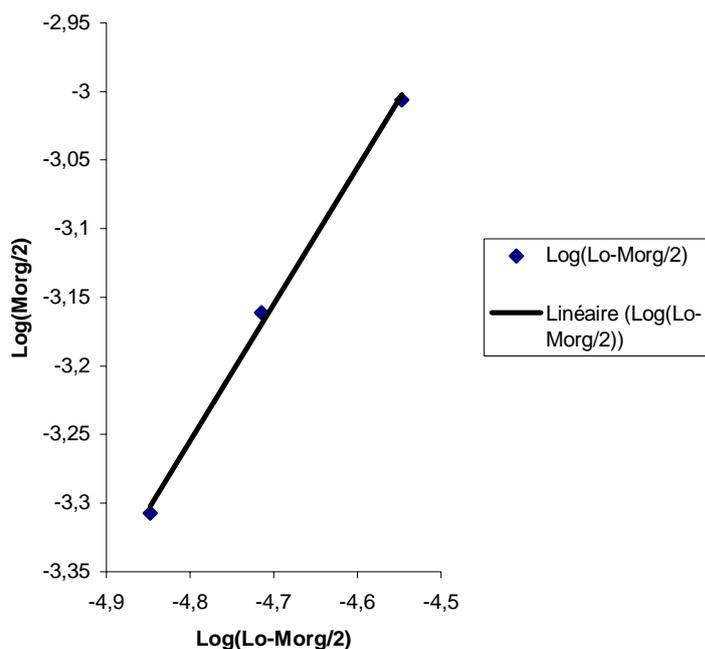


Figure IV-12 : Extraction de thiocyanate de lithium 0,1M de l'eau vers 1,2-dichloro éthane par les calixarènes amides **11** (10^{-4} - 10^{-3} M ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t = 45\text{min}$))

Ces résultats ne nous permettent pas par eux-mêmes de conclure sur la stoechiométrie exacte et montre les limites de cette méthode.

Composé **12**, **13** et **14**

Remarquons tout d'abord que pour ces trois composés la concentration M_{org} est systématiquement supérieure à la concentration initiale en ligand. Ceci écarte l'hypothèse de la stoechiométrie 1 :1 car $L_{\text{org}} - M_{\text{org}} < 0$.

L'analyse réalisée en supposant la stoechiométrie 2 :1 (**Figure IV-13**) fournit une pente de 0,84 pour **12**, 0,86 pour **13** et 0,99 pour **14**. L'accord entre la valeur de pente trouvée et attendue n'est pas satisfaisant mais acceptable pour valider la stoechiométrie 2 :1.

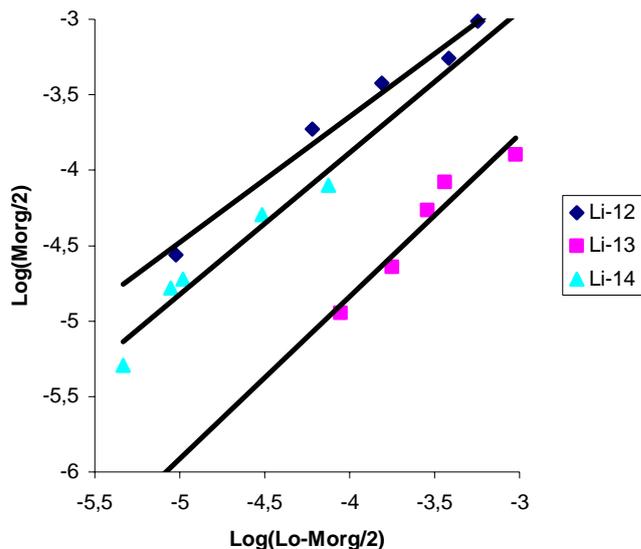


Figure IV-13 : Extraction de thiocyanate de lithium 0,1M de l'eau vers 1,2-dichloro éthane par les calixarènes amides 12, 13 et 14 (10^{-4} - 10^{-3} M($T=25^{\circ}\text{C}$, $t =45\text{min}$)).

Composé 15

Supposons $n = 1$, la courbe représentée sur la **Figure IV-14** donne une droite de pente 0,9656 voisine de 1.

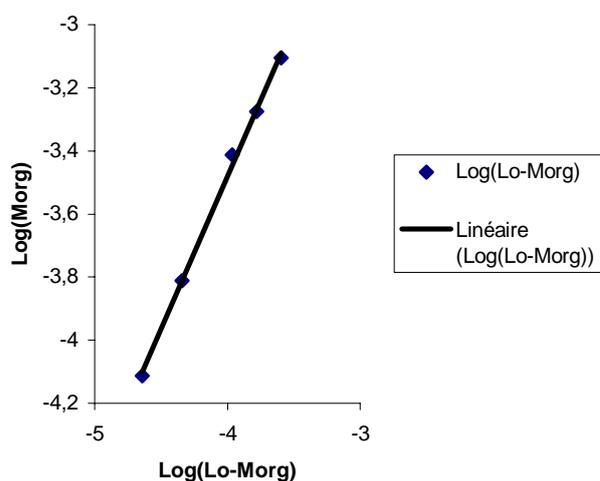


Figure IV-14 : Extraction de thiocyanate de lithium 0,1M de l'eau vers 1,2-dichloro éthane par le calixarène amide 15 (10^{-4} - 10^{-3} M($T=25^{\circ}\text{C}$, $t =45\text{min}$))

Supposons $n = 2$, la courbe représentée sur la **Figure IV-15** donne une droite de pente 0,97 voisine de 1.

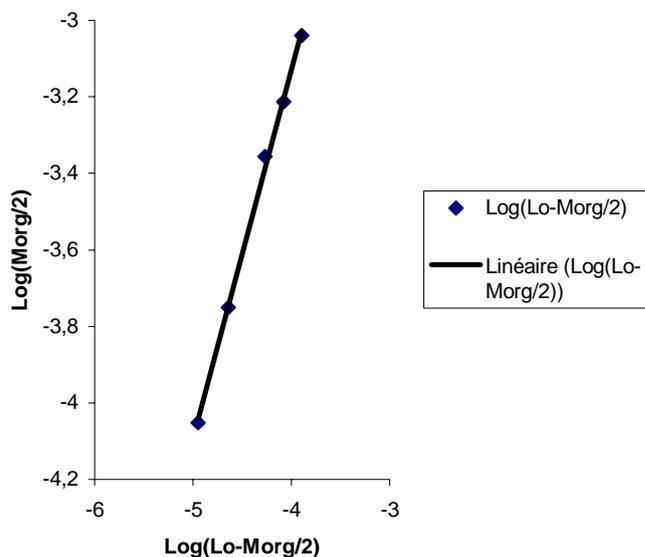


Figure IV-15 : Extraction de thiocyanate de lithium 0,1M de l'eau vers 1,2-dichloro éthane par les calixarènes amides **15** (10^{-4} - 10^{-3} M ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t = 45\text{min}$))

Ces résultats ne nous permettent pas de conclure sur la stoechiométrie exacte montrant à nouveau les limites de la méthode.

Système Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+

Dans le cas de ces quatre alcalins l'hypothèse de la formation du complexe 1 :1 est testée, en traçant la variation du $\text{Log } [M]_{\text{org}}$ en fonction du $\text{Log } ([L]_{0,\text{org}} - [M]_{\text{org}})$ (**Figure IV-16**) et cette droite adopte une pente voisine de 1 pour certains alcalins (**Tableau IV-9**).

La **Figure IV-16** représente à titre d'exemple l'extraction de thiocyanate de sodium, potassium, rubidium et césium par les ligands **11** et **14**.

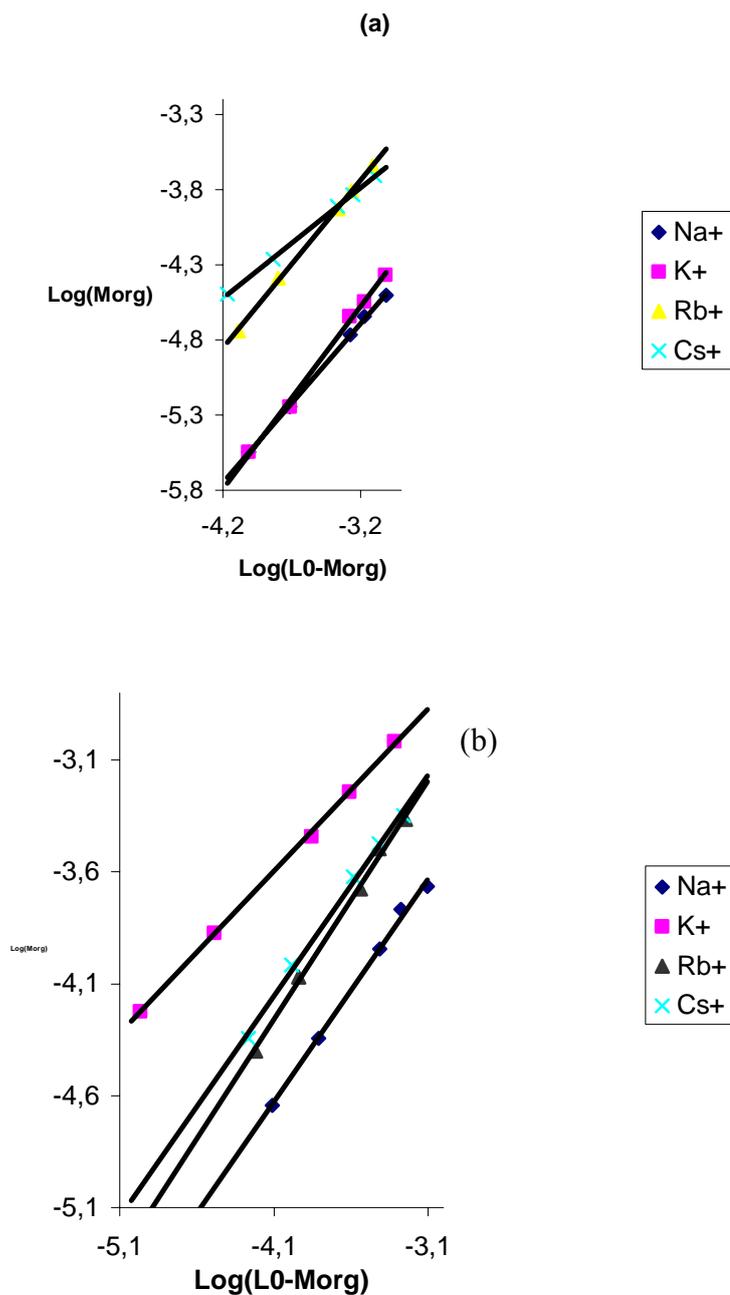


Figure IV-16 : Extraction des thiocyanates alcalins MSCN 0,1M de l'eau vers 1,2-dichloro éthane par les calixarènes amides **11** et **14** (10^{-4} - 10^{-3} M ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t = 45\text{min}$))

L'analyse des résultats expérimentaux rassemblés dans le **Tableau IV-9** confirme bien les stoechiométries obtenues en RMN du proton pour certains composés;

- Composé **11** avec l'ion Na^+ , K^+ et Rb^+ , sauf avec l'ion Li^+ et l'ion Cs^+ pour lesquels la valeur est de $0,7 < 1$
- Composé **12** avec l'ion Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+

- Composé **13** avec l'ion Li^+ et Na^+
- Composé **14** avec l'ion Li^+ , Na^+ et K^+ , sauf avec l'ion Rb^+ et Cs^+ ou la valeur est de $0,7 < 1$

Tableau IV-9 : Valeurs des pentes des droites d'extraction des thiocyanates alcalins de l'eau vers le 1,2-dichloroéthane à 25°C

	11	12	13	14	15
Li^+	1,0008*	0,843*	0,86*	0,997*	0,965
Na^+	1,0589	0,997	0,997	1,003	0,751
K^+	1,2164	0,725	0,263	0,879	a
Rb^+	1,1146	1,068	0,365	0,725	a
Cs^+	0,735	0,989	0,297	0,768	a

* : valeur obtenue en considérant la stoechiométrie 2 : 1

a : faible extraction

Le **Tableau IV-10** regroupe les stoechiométries métal : ligand obtenues à partir des trois méthodes utilisées : RMN du proton, complexation dans le THF et extraction de thiocyanates alcalins.

Tableau IV-10 : Etude comparative de la stoechiométrie de trois méthodes utilisées.

	RMN ^1H (CDCl_3) Pic^-					Complexation UV (THF) Pic^-					Extraction ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) SCN^-				
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
11	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	a	a	1 : 1 2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
12	2 : 1	1 : 1	$\frac{1}{2}$: 1	$\frac{1}{2}$: 1	$\frac{1}{3}$: 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	a	a	2 : 1	1 : 1	0,7 : 1	1 : 1	1 : 1
13	2 : 1	$\frac{1}{2}$: 1	a	a	a	a	a	a	a	a	2 : 1	1 : 1	b	b	B
14	2 : 1	1 : 1	$\frac{1}{2}$: 1	$\frac{1}{2}$: 1	$\frac{1}{3}$: 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	a	a	2 : 1	1 : 1	1 : 1	0,7 : 1	0,7 : 1
15	1 : 1	$\frac{1}{2}$: 1	a	a	a	a	a	a	a	a	1 : 1 2 : 1	0,7 : 1	b	b	b

Certains désaccords apparaissent (Tableau IV-10) qu'il faut interpréter probablement par des effets de solvant (passage du chloroforme au tétra hydrofurane et au dichloro éthane) et des effets d'anions picrates et thiocyanates.

Par la suite nous n'exploitons ces résultats que pour les systèmes où la stoechiométrie 1 :1 est mise en évidence pour les trois méthodes, notamment pour les systèmes impliquant le sodium et le potassium.

IV.4. Extraction liquide – liquide des picrates alcalins

IV.4.1. : Principe d'extraction

Les propriétés extractantes des monomères amide (**9** et **10**), des calixarènes tétra amides (**11**, **12** et **13**) et diamides -diglycol (**14** et **15**) ont été étudiées pour l'ensemble des picrates alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+) en milieu aqueux vers le 1,2-dichloro éthane à concentration et volume égaux. Les mesures d'absorption, à la longueur d'onde de 355nm, des picrates restant en solution aqueuse après extraction, nous ont permis de déterminer le pourcentage d'extraction.

IV.4.2. : Résultats et discussions

Dans cette étude, nous avons utilisé l'anion picrate (Pic^-) comme coanion, ce choix est justifié par la lipophilie de ce dernier.

Il est plus simple de déterminer la concentration d'ion métallique restant en phase aqueuse que leur concentration en phase organique où se forme la paire d'ions. En effet, les caractéristiques spectrales des paires d'ions dans la phase organique peuvent être d'une part différentes de celle de l'anion picrate dans l'eau, d'autre part, elles varient d'un cation à un autre¹⁴. La fraction molaire p de cation extrait en phase organique a pour expression :

$$p = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \quad (7)$$

A (Absorbance) est proportionnelle à la concentration de picrates de la phase aqueuse après extraction évaluée sous forme de la moyenne sur quatre essais identiques.

A_0 est proportionnelle à la concentration initiale mesurée par un essai à blanc dilué sans ligand.

Le pourcentage d'extraction est déduite à partir de p tel que :

$$E = p * 100 \quad (8)$$

Notre travail s'est focalisé sur la mise en évidence l'effet calixarénique, puis l'effet de la présence d'au moins « deux bras diamide courts » en position 1,3 et de la longueur du groupe amide pendant (ligands **11**, **12** et **13**) sur l'extraction.

Les valeurs des pourcentages d'extraction obtenues (annexe II) pour les différents systèmes (**Tableau IV-11** et **Figure IV-17**) vont nous permettre d'effectuer des comparaisons qui peuvent être interprétées chimiquement.

Tableau IV-11 : Pourcentage d'extraction (%E) de picrates alcalins ($2,5 \cdot 10^{-4}M$) par les ligands 9, 10, 11, 12, 13, 14 et 15 ($2,5 \cdot 10^{-4}M$) de l'eau vers le dichloro éthane à $25^{\circ}C$ pendant 45min.

		<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
Li⁺	%E	0,59	0,05	67,07	37,5	2	73,47	2
Na⁺	%E	1,03	0,12	94	43,7	2,38	70,03	5,12
K⁺	%E	0,98	0,56	73,85	5,13	2,85	61,1	5,15
Rb⁺	%E	0,12	0,85	27,5	32,37	3,01	42,05	4,1
Cs⁺	%E	0,065	0,025	23,6	24	4,37	54	5,17

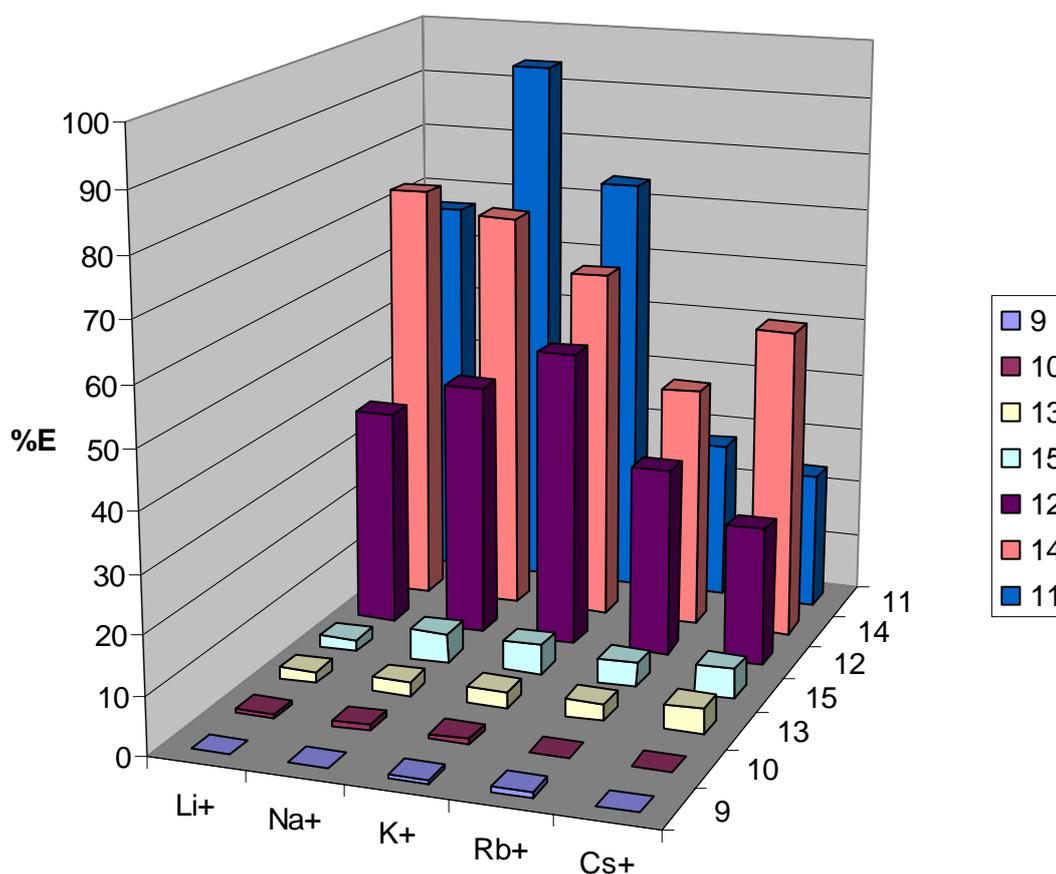


Figure IV-17 : L'histogramme de l'extraction des picrates alcalins de l'eau vers 1,2-dichloro éthane par les calixarènes amide à la même concentration et les monomères à la concentration 4 fois plus élevée ($T=25^{\circ}C$, $t=45min$).

IV.4.3. Effet calixarénique

On peut constater très clairement (**Figure IV-17**) une extraction très faible, d'une part pour les monomères **9** et **10** ainsi que pour les dérivés calixaréniques comportant pas au moins deux bras amide courts (**13** tétra amide long et **15** diamide long –diglycole).

IV.4.4. Effet de la présence de « deux bras diamides courts »

Un saut dans le pourcentage d'extraction est observé pour les calixarènes présentant au moins deux bras amides courts : **11** (tétra amide court), **12** (diamide court –diamide long) et **14** (diamide court –diglycol).

En considérant les composés **11**, **12** et **14** on constate que chaque ligand a une préférence pour un ion différent. En effet, la forte sélectivité de **11** pour le sodium est confirmée, les composés **12** et **14** présentent une préférence respectivement pour le potassium et le lithium.

On peut également voir un effet particulier de la nature des bras associés au calixarène diamide court: diamide long (**12**) et diglycole (**14**) sur la sélectivité.

IV.4.5. Effet de la longueur du groupe pendant

En considérant les trois composés présentant quatre fonctions amide **11**, **12**, **13** il est intéressant d'illustrer (**Figure IV-18**) l'effet de l'espaceur qui se répercute tant sur l'extraction que sur la sélectivité :

- Avec quatre bras court **11** on confirme la sélectivité pour le sodium,
- Avec deux bras courts **12**: on constate une diminution sensible de l'extraction de Li^+ , Na^+ et K^+ , accompagnée d'un changement de sélectivité en faveur du potassium,
- Avec quatre bras longs **13**: on constate une diminution spectaculaire de l'extraction.

L'ensemble de ces observations montrent l'importance de la présence d'au moins deux fonctions amide pour conférer à ces dérivés calixaréniques des propriétés d'ionophores.

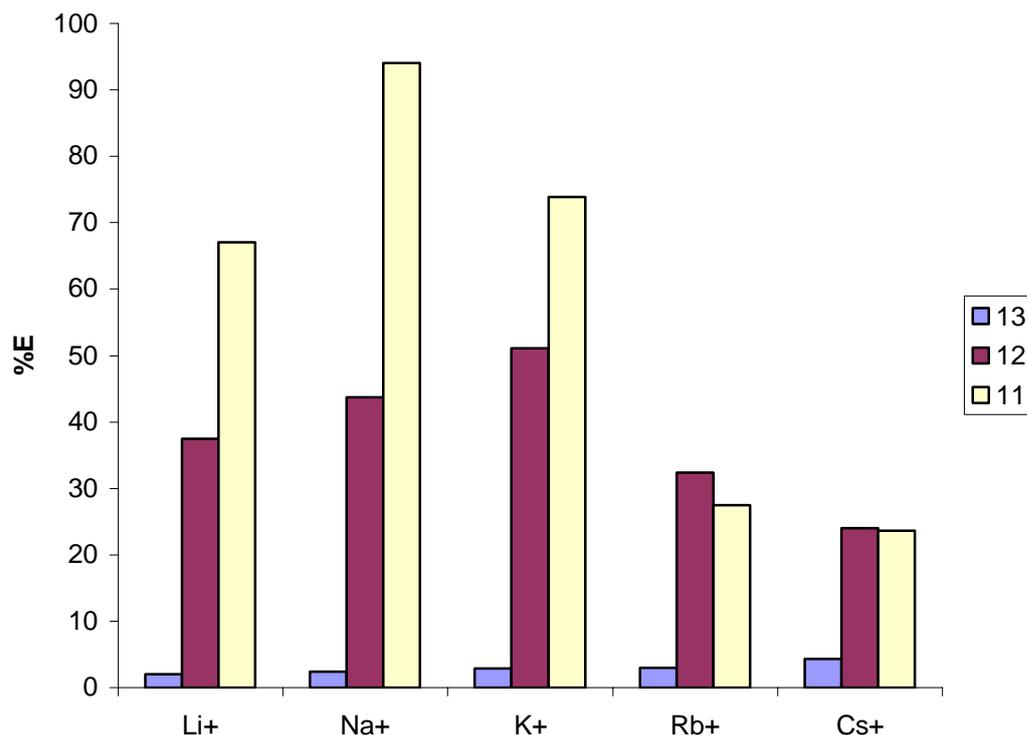


Figure IV-18 : L'histogramme de l'extraction des picrates alcalins de l'eau vers 1,2-dichloroéthane par les calixarènes tétra amides (11, 12 et 13) à la même concentration et les monomères à la concentration 4 fois plus élevée ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t=45\text{min}$)

IV.4.6. Conclusion

On peut retenir de ces études que l'extraction des picrates alcalins montre de façon spectaculaire une grande différence entre les extractants calixaréniques possédant au moins deux courtes chaînes portant la fonction amide et les extractants ne présentant pas d'espaces courts.

Dans ces systèmes il y a un effet coopératif entre l'édifice calixarénique et la fonction amide courte chaîne. Cet effet disparaît pour les autres systèmes.

Une comparaison avec les systèmes esters étudiés précédemment montre une différence de comportement associé à la basicité du site complexant proche des oxygènes phénoliques : dans les systèmes esters seuls le composé possédant quatre fonctions ester portés par un bras court présente des effets macrocycliques.

IV.5. Transport des cations alcalins à travers une membrane liquide épaisse

IV.5.1. Introduction

Les ligands macrocycliques sont connus pour leurs remarquables propriétés d'extractant transporteurs des cations métalliques dans le processus de transport à travers des membranes liquides. Cette technique a été largement utilisée pour l'étude du transport des cations alcalins et alcalino-terreux par des éthers-couronnes^{15,16,17}. Il nous a paru intéressant de tester les propriétés ionophoriques des dérivés calixaréniques en série amide, en étudiant la cinétique du transport facilité des thiocyanates alcalins à travers une membrane liquide épaisse chloroformique contenant le récepteur.

Les études ultérieures ont montré que les calixarènes tétra amide avec une séquence Ar-O-CH₂-CONR₂ sont des bons transporteurs des alcalins¹⁸. On s'appuyant sur ces travaux (composé **11**), nous allons tenter de mettre en évidence les modifications des propriétés de transport :

- par augmentation de la longueur de l'espaceur aliphatique (composé **13**)
- par substitution de deux bras amide courts par deux bras ayant une fonction de faible basicité (composé **14**)
- par substitution de deux bras amide courts par deux bras amide longs (tétraamide mixte : composé **12**).

La cinétique de transport nous permet d'évaluer le coefficient de transfert (K_{org}) du soluté qui est proportionnel au coefficient de diffusion (D).

La connaissance des paramètres hydrodynamiques par la RMN DOSY nous permettra de faire une corrélation entre les deux coefficients.

IV.5.2. Principe et mécanisme du transport à travers une membrane liquide

Le traitement théorique du phénomène de transport d'espèces métalliques à travers une interface ou entre deux liquides non miscibles nécessite la prise en considération :

- de la diffusion dans la phase aqueuse,
- de la diffusion dans la membrane,
- des réactions chimiques interfaciales.

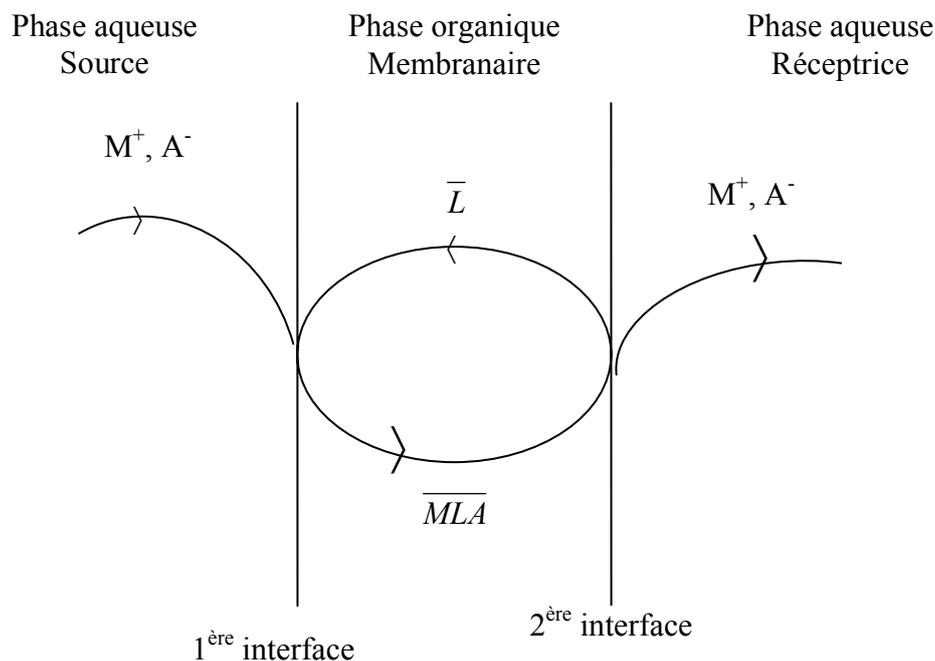


Figure IV-20: Mécanisme du transport facilité

A l'interface existent deux films de liquide non agités, les couches de Nernst, dans lesquelles la diffusion des espèces va se faire comme dans des solides.

Dans le cas d'une paire d'ions, on distingue sept étapes

- La diffusion des la paire d'ions dans la première phase stationnaire (phase aqueuse)
- La réaction avec le transporteur pour donner une espèce lipophile à l'interface
- La diffusion du complexe lipophile dans la première phase stationnaire de la membrane
- La diffusion du complexe lipophile dans la membrane
- La diffusion du complexe lipophile dans la deuxième phase stationnaire de la membrane
- La dissociation du complexe à la deuxième interface
- La diffusion de la paire d'ions dans la phase stationnaire de la phase aqueuse réceptrice et la retrodiffusion du transporteur.

La **figure IV-21** représente le schéma d'un système avec les différentes couches de Nernst ou films stagnants.

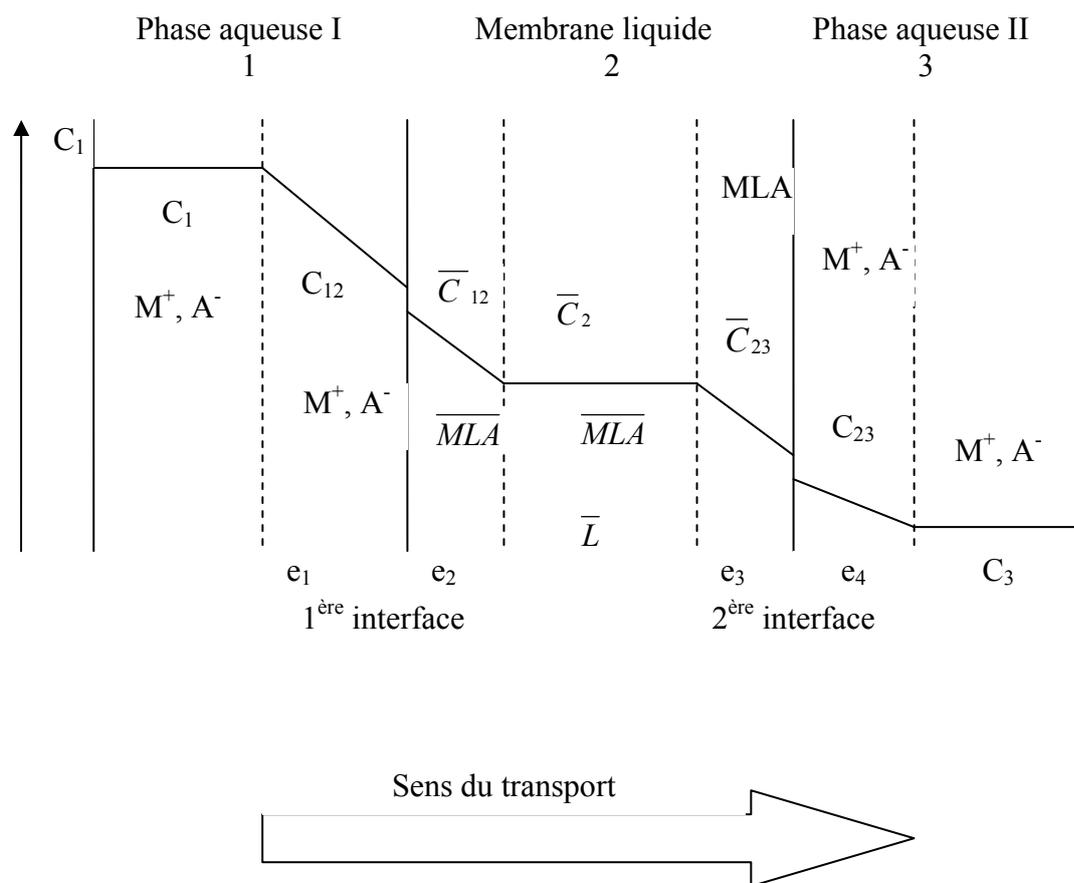


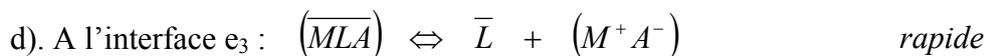
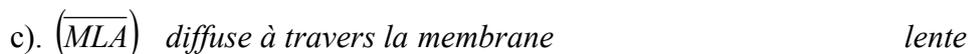
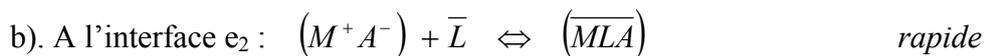
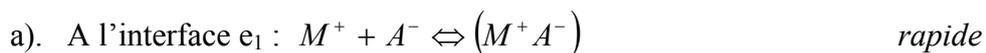
Figure IV-21: Espèces en équilibre dans les différentes couches du système étudié : cotransport de M^+ et A^- à travers une phase $CHCl_3$ par des calixarènes amides.

e_i : épaisseur de la couche stationnaire i ;

C_{12} et C_{23} : concentration en cation aux interfaces côté phase aqueuse ;

\bar{C}_{12} et \bar{C}_{23} : concentrations en cation aux interfaces, côté phase membranaire.

Les étapes du mécanisme dans notre cas c'est –à –dire d'un cation et d'un anion monochargés peuvent s'écrire :



En ce qui concerne nos systèmes, les études menées au laboratoire ont montré que la cinétique est à diffusion limitante. La diffusion des ions et du transporteur dans les couches de Nernst représente les étapes lentes et les réactions de complexation et décomplexation aux interfaces sont rapides.

Dans cette étude, nous avons utilisé l'anion thiocyanate^{19, 20} comme contre anion car son utilisation présente quelques avantages notamment :

- La cinétique de transfert est suivie par l'analyse très aisée du transfert de l'ion thiocyanate ;
- L'anion thiocyanate est moins lipophile que l'anion picrate et permet d'augmenter la concentration de la phase aqueuse et de maintenir ainsi une force ionique constante.
- Les constantes d'extraction étant faibles, la modélisation du transfert est réalisée à l'aide d'un modèle mathématique simple où l'intégration de l'équation cinétique peut se faire avec dans des conditions de gradient constant.

IV.5.3. Transport des thiocyanates alcalins à travers une membrane chloroformique.

Les propriétés ionophoriques des composés **11**, **12** et **14** vis-à-vis des cations sodium et potassium d'une phase source (I) à une phase réceptrice (II) ont été testées pour les complexes de stoechiométries 1 :1 en déterminant la concentration de la phase réceptrice et organique en thiocyanate alcalin en fonction du temps.

IV.5.4. Modélisation du système de transport des ions sodium et potassium.

En annexe IV, nous présentons le développement d'un modèle qui décrit la cinétique de transport à travers une membrane liquide épaisse qui tient compte du processus de remplissage de la membrane par les solutés. En tenant compte de la constance de la concentration du soluté dans la phase d'alimentation ($C_1 \neq C_{12} = \text{constante}$, **Figure IV-21**) et que la concentration en complexe transporté à la deuxième interface reste identiquement nulle, nous montrons que la concentration du soluté en fonction du temps dans la membrane et dans la phase aqueuse réceptrice s'écrivent respectivement :

Pour la phase membranaire :

$$C_{org}(t) = \frac{C_1}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{2K_{org}St}{V_m}\right) \right) \quad (9)$$

Et pour la phase aqueuse réceptrice (II) :

$$C_{II}(t) = \frac{K_{org}}{2V_{II}} C_1 t - \frac{C_1 V_m}{4V_m} + \frac{C_1 V_m}{4V_{II}} \exp\left(-\frac{2K_{org}St}{V_m}\right) \quad (10)$$

Où V_{II} = volume de la phase aqueuse réceptrice II,

V_m = volume de la membrane,

S = section du tube en U,

K_{org} = coefficient de transfert,

C_1 = concentration en complexe à la première interface.

Le modèle fournit également l'expression de la vitesse de transfert dans le régime permanent induit par le gradient de concentration $C_1 - 0 = C_1$:

$$V_s = \frac{K_{org} \cdot C_1 \cdot S}{2} \quad (11)$$

La concentration C_1 est obtenue expérimentalement à partir d'une expérience d'extraction liquide-liquide avec une phase aqueuse identique à la phase d'alimentation et une phase membranaire contenant la même concentration en ligand transporteur dans la membrane.

Le transport de thiocyanate de sodium et de potassium à travers une membrane liquide épaisse contenant les dérivés calixaréniques **11**, **12** et **14** dans le chloroforme a été étudié pour les premiers temps du transfert (loin de l'équilibre membranaire). En suivant l'évolution de la concentration de la phase réceptrice (C_{II}) et de la phase membranaire (C_{org}) en fonction du temps (**Figure IV-22, IV-23, IV-24 et IV-25**), le modèle mathématique (équation 9 et 10) permet de simuler la cinétique de transfert des thiocyanates alcalins dans les deux phases.

La connaissance de C_1 (concentration à la première interface) permet d'ajuster les courbes théoriques avec les expérimentaux correspondants en faisant varier le coefficient de transfert (K_{org}).

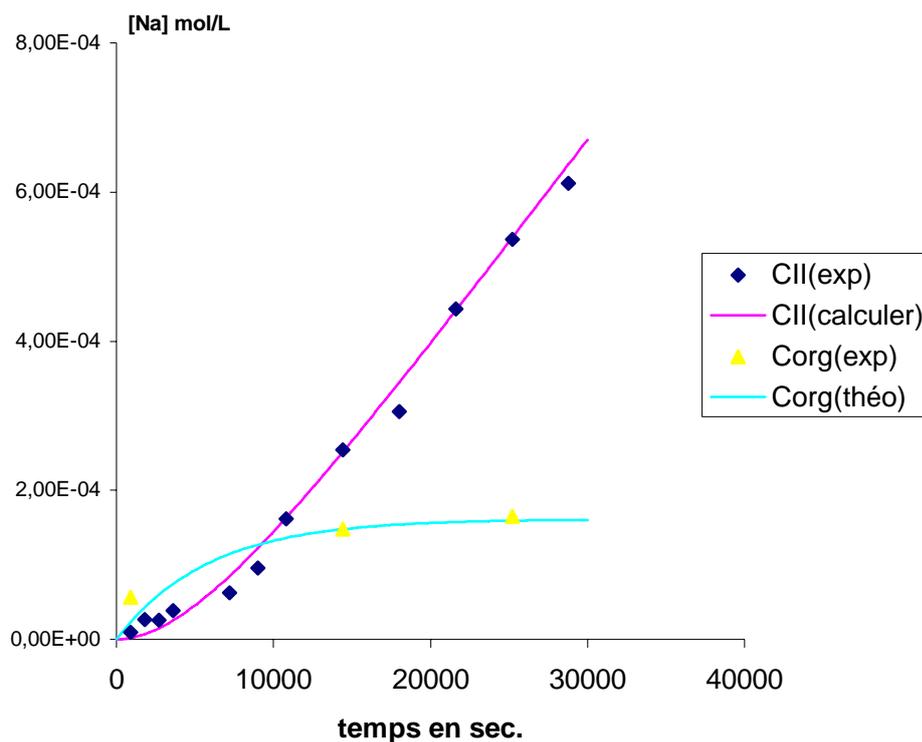


Figure IV-22 : Transport du Na^+ , phase I= NaSCN à $0,1\text{M}$, phase II = eau distillée et la phase membranaire ligand 11 dans le chloroforme à $7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ à 25°C et 100 tr/min .

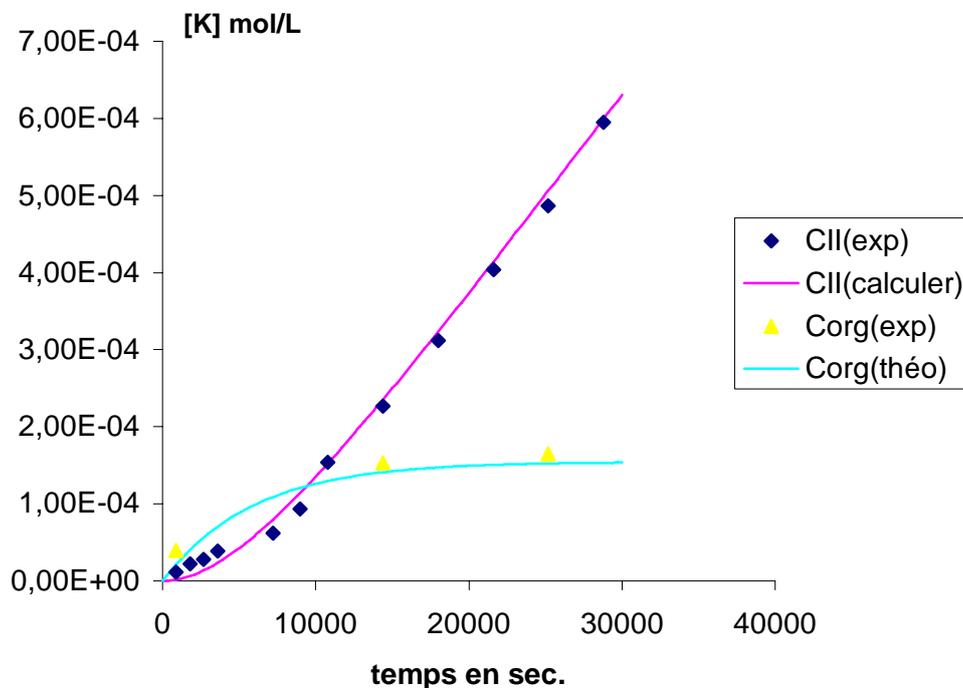


Figure IV-23 : Transport du K^+ , phase I= KSCN à $0,1\text{M}$, phase II = eau distillée et la phase membranaire ligand 11 dans le chloroforme à $7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ à 25°C et 100 tr/min .

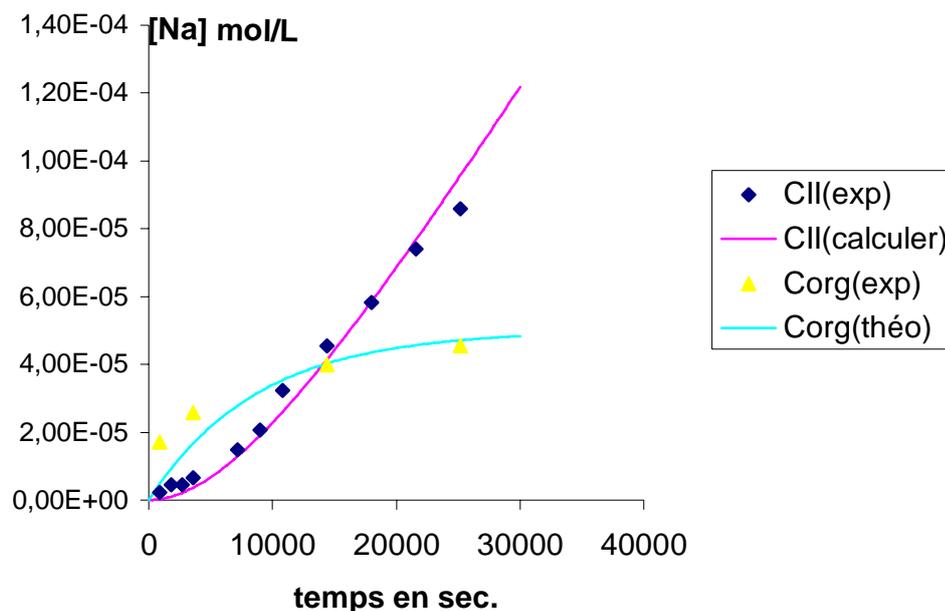


Figure IV-24 : Transport du Na^+ , phase I= NaSCN à $0,1\text{M}$, phase II = eau distillée et la phase membranaire ligand 12 dans le chloroforme à $7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ à 25°C et 100 tr/min .

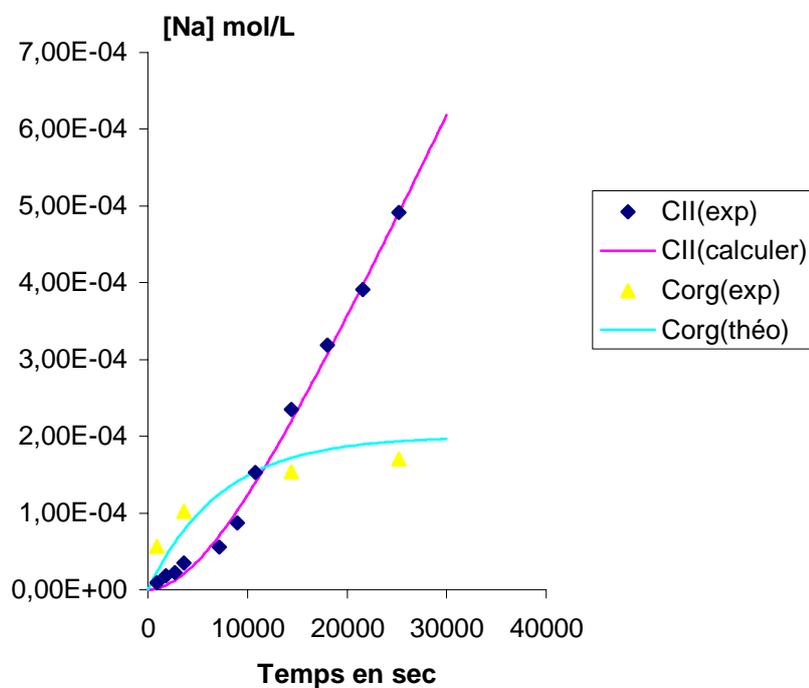


Figure IV-25 : Transport du Na^+ , phase I= NaSCN à $0,1\text{M}$, phase II = eau distillée et la phase membranaire ligand 14 dans le chloroforme à $7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ à 25°C et 100 tr/min .

Le **Tableau IV-12** rassemble les valeurs de la concentration d'équilibre C_1 obtenues après l'extraction, les valeurs de K_{org} déterminées après avoir ajuster les valeurs théoriques et expérimentales de deux courbes, les valeurs de la vitesse de transfert à l'état stationnaire V_s calculée selon la relation (11) et la concentration C_{org} du palier.

La validité de la valeur de K_{org} obtenue est confirmée par le fait que dans tous ces systèmes la valeur de C_{org} est la moitié de C_1 à cause de la symétrie du dispositif expérimental utilisé.

Tableau IV-12 : Les valeurs de V_s , K_{org} , C_1 et C_{org} dans le chloroforme

	$V_s \times 10^9$ (mol/s)		$C_1 \times 10^4$ (mol/dm ³)		$C_{org} \times 10^4$ (mol/dm ³)		$K_{org} \times 10^5$ (dm/s)	
	Na+	K+	Na+	K+	Na+	K+	Na+	K+
11	2,90	2,07	4,23	3,09	2,06	1,53	10,4	10,14
12	0,45	-	1,00	-	0,48	-	6,87	-
14	2,17	-	4,00	-	1,96	-	8,23	-

L'analyse de ces résultats montre que les coefficients de transfert du composé **11** avec le sodium et le potassium sont très voisins.

Ceci s'explique aisément par le fait que le coefficient de transport K_{org} est proportionnel au coefficient de diffusion D du soluté (relation 12), qui lui même est inversement proportionnel au rayon hydrodynamique du soluté (relation 13).

$$K_{org} = \frac{D}{e} \quad (12)$$

D est le coefficient de diffusion du complexe

e est l'épaisseur d'une couche de Nernst organique (de la membrane liquide)

L'expression du coefficient de diffusion est donnée par la relation de Stokes Einstein

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (13)$$

k est le coefficient de Boltzmann, T est la température absolue, η la viscosité dynamique du milieu et R le rayon hydrodynamique.

Si le coefficient de diffusion est mesuré et que la viscosité du solvant est connue, alors le rayon hydrodynamique peut être calculé à partir de l'équation 13. Le rayon hydrodynamique est la taille effective de la molécule détectée à partir de son mouvement.

L'identité du coefficient de transfert 'traduit' l'identité de la taille des solutés différents.

IV.6. Détermination des coefficients de diffusion des ligands libres et des complexes.

La détermination du coefficient de diffusion par des expériences RMN DOSY, nous permet d'accéder à des paramètres hydrodynamiques des ligands libres ou complexés en stoechiométrie 1 :1 (métal : ligand).

L'histogramme représenté sur la **FigureIV-26** donne l'évolution des coefficients de diffusion des ligands libres en série amide étudiée.

L'étude systématique des ligands nous montre que le tétraamide **11** a un coefficient de diffusion plus élevé que le tétraamide **13** qui est presque comparable au ligand **15** contenant deux bras glycole. Les ligands **12** et **14** ont les plus faibles coefficients de cette série amide.

Le **Tableau IV-13** regroupe les valeurs du coefficient de diffusion et du rayon hydrodynamique obtenu à partir de la relation (13).

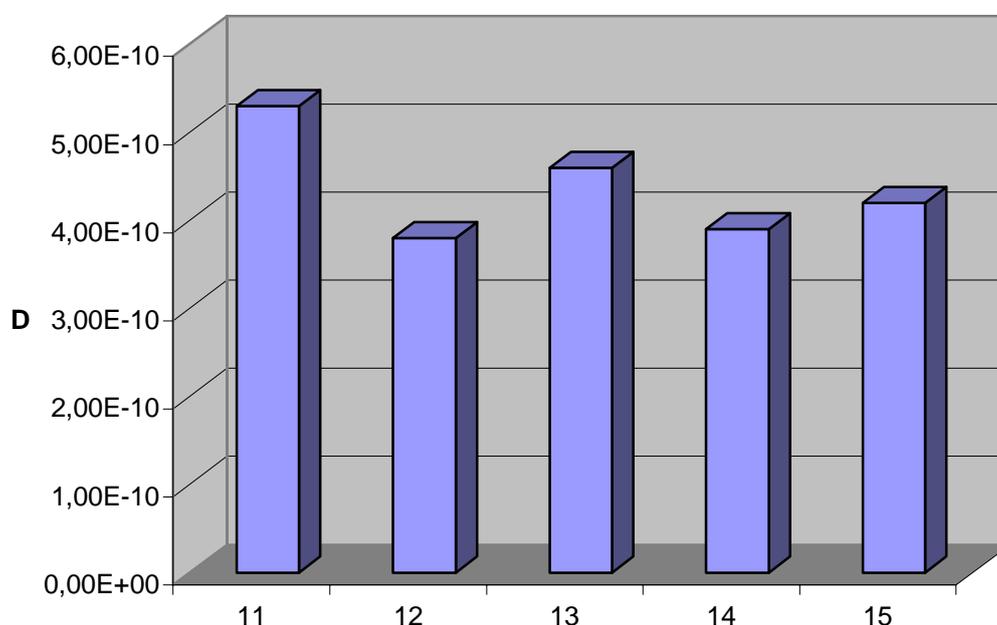


Figure IV-26 : Etude comparative des coefficients de diffusion des ligands libres dans le chloroforme deutéré.

Tableau IV-13 : Coefficient de diffusion et rayon hydrodynamique des ligands libres et complexés en stoechiométrie 1 :1 (Métal : Ligands)

Produit ou système	D m ² /s calix	Dm ² /s pic	viscosité	T	k	R _m calix(m)	R _m pic (m)
11	5,30E-10		5,47E-04	296,5	1,38E-23	7,49E-10	
11+Na⁺	4,43E-10	5,07E-10	5,42E-04	298	1,38E-23	9,09E-10	7,94E-10
11+K⁺	4,45E-10	5,76E-10	5,42E-04	298	1,38E-23	9,05E-10	6,99E-10
12	3,80E-10		5,42E-04	298	1,38E-23	1,06E-09	
12+Na⁺	4,45E-10	4,55E-10	5,42E-04	298	1,38E-23	9,05E-10	8,85E-10
13	4,60E-10		5,47E-04	296,5	1,38E-23	8,63E-10	
14	3,90E-10		5,42E-04	298	1,38E-23	1,03E-09	
14+Na⁺	4,40E-10	5,30E-10	5,42E-04	298	1,38E-23	9,15E-10	7,59E-10
15	4,20E-10		5,42E-04	298	1,38E-23	9,58E-10	
1²¹	6,80E-10		5,42E-04	283	1,38E-23	5,63E-10	5,38E-10
1+ NH₃⁺...OTso⁻	7,1E-10	7,10E-10*	5,42E-04	283	1,38E-23		5,38E-10

Avec **1** : *p*-tet-butylcalix[4]arène parent

1a : *p*-ter-butyl aminocalix[4]arène tosylate

* : Coefficient de diffusion du tosylate

IV.6.1. Présentation et discussion de l'étude des coefficients de diffusion.

Les coefficients de diffusion ont été mesurés dans le diluant deutéro chloroforme pour les ligands **11** ; **12**, **13**, **14** et **15** (Figure IV-27) ainsi que pour certaines paires d'ions complexe- picrate avec le sodium et le potassium.

A titre de comparaison nous reproduisons également un résultat présenté dans la littérature²¹ sur un ligand du calix[4]arène monoamine **1** et du complexe ammonium correspondant avec le contre ion tosylate **1a**.

Rappelons que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à un facteur de taille appelé rayon hydrodynamique si la molécule qui diffuse est assimilable à une sphère (relation 13). Si la molécule n'est pas assimilable à une sphère on peut, en première approximation la décrire comme une sphère écrasée (disque) ou une sphère allongée (ballon de rugby).

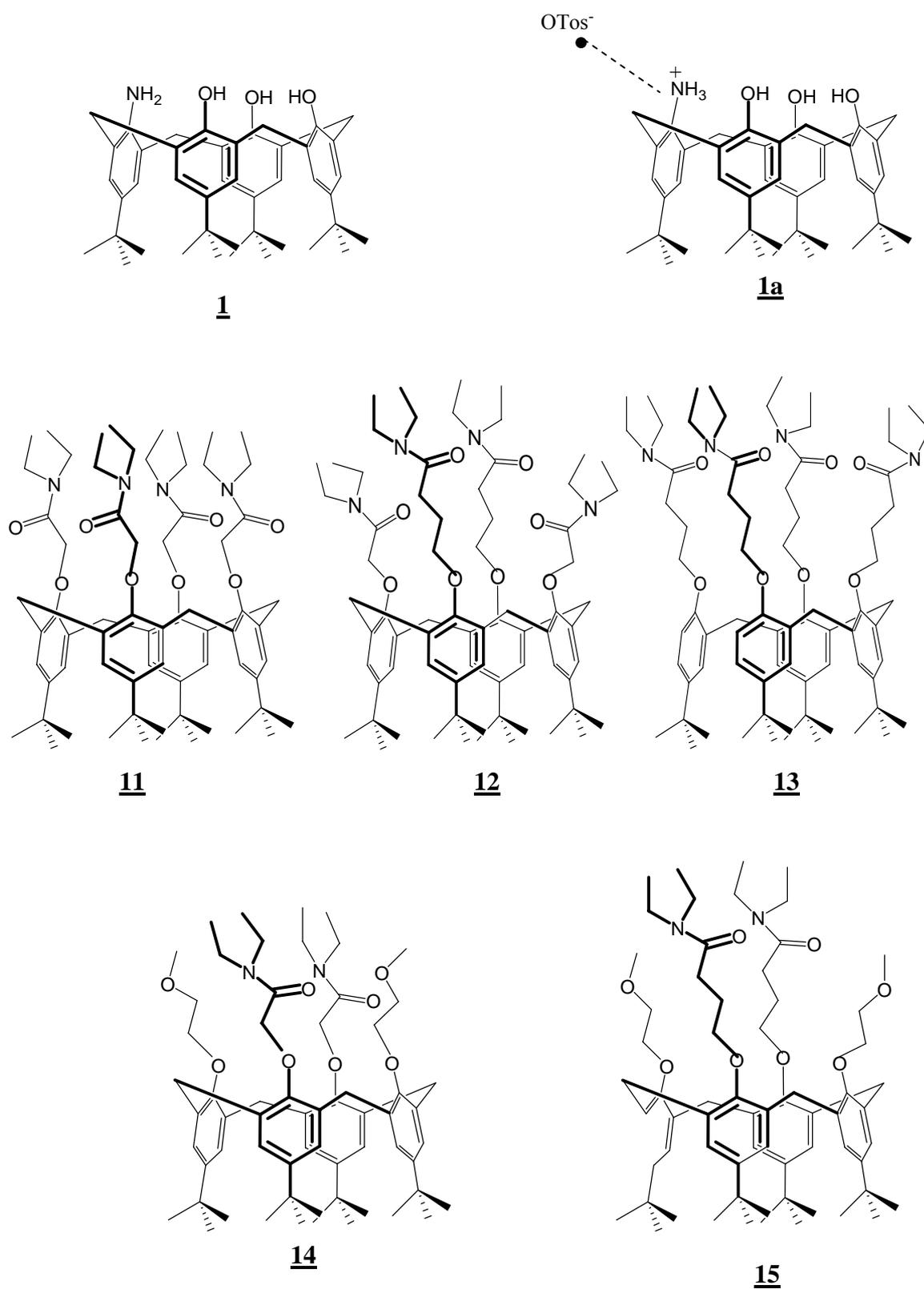


Figure IV -27 : Dérivés calixaréniques amides étudiés dans ce chapitre

Compte tenu de l'existence, dans nos molécules d'un axe (soit C_4 soit C_2 pseudo C_4) généré par l'édifice calixarénique, d'une part et l'existence de « bras » pouvant être relativement longs par rapport à la profondeur du « vase » d'autre part, nous avons considéré que l'écart à la sphéricité envisageable était celle de la sphère allongée (ballon de rugby). (**Figure IV-18**).

La taille de la molécule diffusante est alors décrite par deux paramètres

- « a » qui mesure l'allongement
- « b », le rayon de la plus grande section circulaire.

On parle alors de rayon hydrodynamique moyen (R_m) qui, dans la configuration considérée est fonction des paramètres (a et b) caractéristiques de l'ellipsoïde (**Figure IV-18**).

Ainsi il devient intéressant de tenter de dégager des tendances dans l'évolution de R_m en fonction des fragments et fonctions constitutives de la molécule diffusante.

IV.6.2. Coefficient de diffusion des ligands libres

En comparant les coefficients de diffusion (**Tableau IV-13**) des ligands libres avec leur structure moléculaire on constate très grossièrement une diminution du coefficient de diffusion avec la taille de la molécule si l'on considère que la fonctionnalisation sur les phénoxy entraîne un accroissement du volume molaire et donc du rayon hydrodynamique moyen (R_m).

$$D \mathbf{1} > D \mathbf{11} > (D \mathbf{12}, D \mathbf{13}, D \mathbf{14} \text{ et } D \mathbf{15})$$

Ceci est globalement vérifié dans la série des trois tétra amides (**11**, **12** et **13**) :

$D \mathbf{11} > (D \mathbf{13} > D \mathbf{12})$, où l'on voit qu'à la substitution des bras amide plus longs correspond une diminution du coefficient de diffusion.

Cependant cette logique ne semble pas s'appliquer en considérant

- le couple (**12**, **13**) où le coefficient de diffusion du **13** est significativement supérieur à celui de **12**.
- le couple (**14**, **15**) où l'on constate que la substitution de bras amide plus long entraîne une augmentation du coefficient de diffusion. Il faut voir là probablement un effet de non rigidité et flexibilité qui peuvent affecter les bras mais aussi l'évasement de l'entité calixarénique et notamment au niveau de l'écartement des groupements ter - butyle.

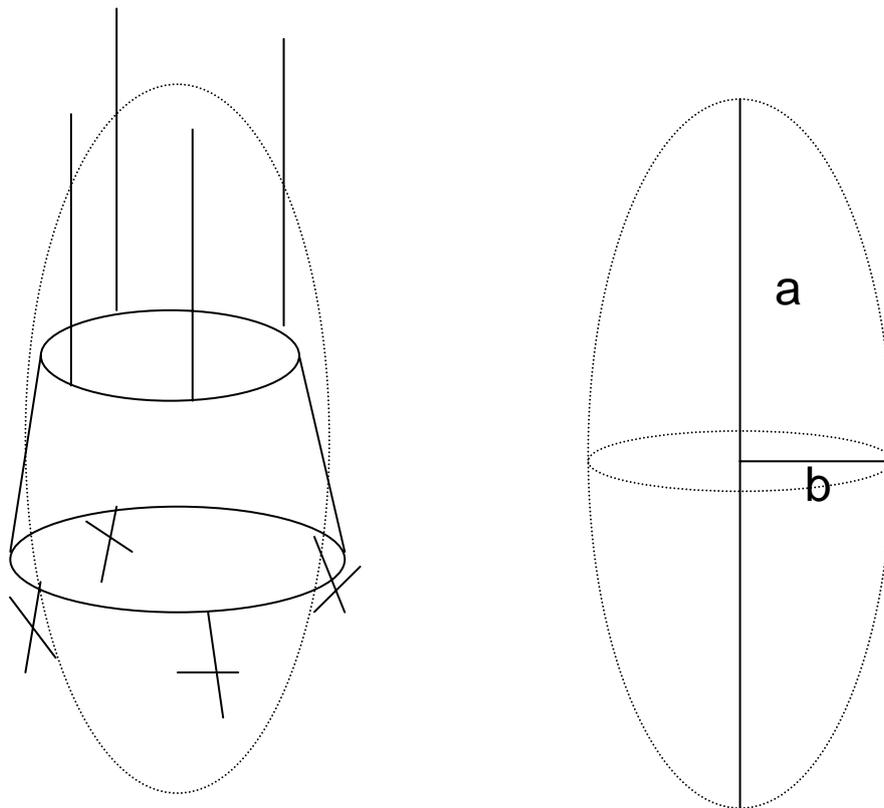


Figure IV-18 : *Dérivé calixarénique vu comme un ellipsoïde de révolution allongé (prolate)*

$$\text{volume} : \frac{4}{3} * \pi * a * b^2$$

$$\text{coefficient de diffusion} : \frac{k_B * T}{6\pi\mu Rm}$$

$$Rm = \left[\frac{(a^2 - b^2)^{0,5}}{\text{Ln}\left(\frac{a + (a^2 - b^2)^{0,5}}{b}\right)} \right]$$

Par ailleurs on constate en considérant l'évolution dans les couples (**12**, **14** et **13**, **15**) que la contribution au coefficient de diffusion des bras amide longs et des bras glycole sont pratiquement équivalents.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il n'est pas possible d'assimiler ces solutés à des sphères et qu'il faut envisager des écarts à la sphéricité décrit par les paramètres 'a' et 'b' de l'ellipsoïde (**Figure IV-18**). Les groupements fonctionnels ont un effet direct sur le paramètre 'a' et un effet indirect sur l'écartement des groupements *ter*-butyle qui contribue au paramètre 'b'.

IV.6.3 Coefficient de diffusion des paires d'ions.

Les mesures de coefficient de diffusion ont été effectuées d'une part sur les protons de l'entité calixarénique (**Tableau IV-13** : voir colonne « D m²/s calix ») et d'autre part sur les protons picrates (**Tableau IV-13** : voir colonne « D m²/s pic »). Pour les systèmes considérés la comparaison des deux mesures permet de montrer très nettement que l'entité calix et l'entité picrate font partie du même soluté. (R_m calix voisin de R_m pic). Tous les systèmes pour lesquels la stoechiométrie 1 : 1 est bien établie rentrent dans cette catégorie.

Le fait le plus remarquable est la constance du coefficient de diffusion (entre 4,40 et 4,45 10^{-10} m²/s) pour tous les complexes indépendamment de la nature et longueur des chaînes présentes. (Composé **11** avec sodium et potassium, composé **12** et **14** avec sodium). On sait que l'encapsulation de l'ion alcalin génère un vase rigide de symétrie locale C₄. Les résultats montrent que l'évasement est le même pour les quatre complexes étudiés. L'invariance de R_m peut alors s'expliquer par l'invariance de 'b'.

Enfin on remarque que pour un ligand donné l'évolution du coefficient de diffusion en passant du ligand libre au ligand complexé ne varie pas systématiquement dans le même sens. On observe une augmentation de R_m pour les systèmes avec le ligand **11** et une diminution pour les systèmes avec les ligands **12** et **14**. Une évolution similaire est observée avec le système calix[4]arène ammonium tosylate **1a**.

On comprend aisément que la complexation génère une augmentation de R_m par la contribution de l'ion picrate ou tosylate.

La diminution de R_m observée pour les systèmes **12** et **14** ne peut s'expliquer que par la diminution significative de 'b'.

Dans cette discussion nous n'avons pas envisagé d'interactions moléculaires –soluté solvant qui peuvent également influencer le rayon hydrodynamique ainsi que la forme de l'espèce diffusante.

L'ensemble de la discussion tend à montrer que l'on peut rendre compte de l'influence de la géométrie et de la taille du soluté sur le rayon hydrodynamique en considérant ces systèmes comme des ellipsoïdes allongés (prolate). La longueur des groupes pendants influencerait le rayon hydrodynamique surtout par l'intermédiaire du paramètre 'a' alors que l'encapsulation et la flexibilité des molécules auraient un effet sur le rayon hydrodynamique par l'intermédiaire du paramètre 'b'. Notons que pour l'ellipsoïde allongé, R_m est plus sensible à une variation de 'b' que de 'a'.

Ceci tend à montrer qu'une partie importante dans l'« entrave » à la mobilité du soluté dans le solvant est apportée par les entités *t*butyle - phényle.

IV.6.4. Corrélation entre coefficients de transfert et coefficients de diffusion.

La connaissance des coefficients de diffusion doit nous permettre, en principe de discuter les coefficients de transfert du transport à travers une membrane liquide.

Rappelons que dans la théorie des films stagnants, le coefficient de transfert est défini par la loi de Fick (relation 12). Normalement on devrait observer une relation entre les coefficients de transfert et les coefficients de diffusion.

Le modèle du transport utilisé suppose l'identité du coefficient de diffusion du complexe et du ligand libre. Or l'étude de la diffusion montre que l'on pouvait avoir un écart entre le coefficient de diffusion du complexe et celui du ligand libre.

Nous rassemblons dans le **Tableau IV-14** les données hydrodynamiques que nous avons obtenu en RMN DOSY et les coefficients de transfert.

Tableau IV-14 : Coefficient de transfert, coefficient du ligand libre et complexé pour les systèmes sodium et potassium en stoechiométrie 1 :1 avec les ligands en série amide.

	<u>11</u>		<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺		Na ⁺	
K _{org} x 10 ⁶ (m/s)	10,4	10,15	6,87	-	8,23	-
D _C x 10 ¹⁰ (m ² /s)	4,43		4,45	-	4,40	-
D _L x 10 ¹⁰ (m ² /s)	5,30		3,80	4,60	3,90	4,20

On remarque que les coefficients de transfert déterminés pour les transports de thiocyanate de sodium et de potassium avec le ligand **11** sont très voisins (10,4 et 10,15 10⁻⁵ dm/s). Ce résultat est logique si l'on considère d'une part l'identité des coefficients de diffusion et si l'on admet l'identité des épaisseurs l (même agitation).

Par ailleurs on constate des valeurs de coefficients de transfert différents pour le transport de thiocyanate de sodium par les ligands **12** et **14**. (6,87 et 8,23 10⁻⁵dm/s). A ce stade une interprétation simple devient hasardeuse. L'évolution observée n'est corroborée ni par l'évolution des coefficients de diffusion des complexes ni par celle des ligands libres.

Plusieurs questions se posent :

- Le modèle est-il trop simple?

En effet il ignore tout phénomène de tensio-activité des espèces diffusantes (ligand libre et complexe).

- Par ailleurs, ne faudrait il pas envisager un effet du ligand sur l'épaisseur du film stagnant de la phase organique qui est sensible à la viscosité du milieu ?

Les études faites ne permettent pas de répondre à ces questions. Des éléments de réponse pourront être apportés par l'apport d'éléments de simulation basés sur la mécanique moléculaire.

Ainsi on remarque qu'une tentative d'explicitation des coefficients de transfert soulève plus de questions qu'elle n'apporte de réponses vraiment satisfaisantes.

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés ionophoriques des calixarènes en série amide ont été étudiées. Il ressort de ses études d'une part, que l'effet du macrocycle est nettement

observable par comparaison des monomères **9** et **10** avec les calixarènes amides correspondants ; d'autre part, on constate qu'en milieu monophasique tous les composés tétraamides ou contenant au moins deux bras amides courts présentent une stoechiométrie 2 :1 pour les systèmes lithium à l'exception du composé « diPO » **17** où la stoechiométrie 1 :1 est observée. Pour le système sodium la stoechiométrie 1 :1 est obtenue que pour les composés ayant au moins deux espaceurs courts. Une solvatation est observée pour les systèmes potassium, rubidium et césium pour les composés n'ayant que deux bras courts.

En milieu de faible polarité, le phénomène d'encapsulation n'est observé que pour les systèmes comportant au moins deux espaceurs courts avec les cations lithium, sodium et potassium.

L'extraction en milieu biphasique des thiocyanates, ne nous permet pas de confirmer avec certitude la stoechiométrie pour le système lithium avec le composé **11** et **15**.

En considérant les trois composés présentant quatre fonctions amides **11**, **12** et **13**, il est intéressant d'illustrer l'effet de l'espaceur qui se répercute tant pour l'extraction que sur la sélectivité des picrates alcalins: le composé **11** est sélectif pour le sodium, le composé **12** est sélectivité pour le potassium et avec le composé **13** on constate une diminution spectaculaire de l'extraction et l'absence d'encapsulation lorsque les quatre fonctions sont associées à un espaceur long.

Enfin, en milieu triphasique, la cinétique de transport à travers une membrane liquide épaisse est analysée à l'aide d'une méthode mathématique permettant d'évaluer le coefficient de transfert. On remarque que pour les systèmes sodium le coefficient de transfert sont plus élevés pour le ligand ayant une petite taille ($K_{org}(\mathbf{11}) > K_{org}(\mathbf{14}) > K_{org}(\mathbf{12})$).

La mesure du coefficient de diffusion par RMN DOSY ouvre une nouvelle voie qui permet d'approfondir l'étude des propriétés de transfert par une meilleure connaissance des facteurs qui déterminent la « mobilité » de l'espèce complexante.

Bibliographie

¹ A. ARDUINI, A. POCHINI, S. REVERBERI, R. UNGARO, G. D. ANDREETTI et F. UGOZZOLI,

Tetrahedron, **1986**, 42, 2089

² F. ARNAUD-NEU, M. J. SCHWING, K. ZIAT, S. CREMIN, S. J. HARRIS et M. A. McKERVEY,

New J. Chem., **1991**, 15, 33

³ M.R. YAFTIAN,

Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg I, **1998**

⁴ J. HADDAOUI,

Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg I, **2004**

⁵ F. ARNAUD-NEU, S. CREMIN, S.J. HARRIS, M.A. McKERVEY, M.J. SCHWING-WEILL et K. ZIAT,

J. Incl. Phenom., **1983**, 39, 409

⁶ ARNAUD-NEU, S. CREMIN, D. CUNNINGHAM, S.J. HARRIS, P. McARDLE, M.A. McKERVEY, M. McMANUS, M.J. SCHWING-WEILL et K. ZIAT,

New. J. Chem., **1991**, 15, 33

⁷ a) E. KLEINPETER, M. GÄBLER, W. SCHROTH,

Magn. Res. Chem., **1988**, 26, 380

b) E. KLEINPETER, M. GÄBLER, W. SCHROTH, J. MATTINEN, K. PIHLAJA,

Magn. Res. Chem., **1988**, 26, 387

⁸ a) E. KLEINPETER, S. STOSS, M. GÄBLER, W. SCHROTH,

Magn. Res. Chem., **1989**, 27, 676

b) I. STARKE, A. KOCH, E. KLEINPETER, H.-J. HOLDT,

J. Mol. Struct., **1995**, 356, 15

c) E. KLEINPETER, I. STARKE, D. STRÖHL, H.-J. HOLDT,

J. Mol. Struct., **1997**, 404, 273

⁹ a) A. CASNATI, F. SANSONE, A. SARTORI, L. PRODI, M. MONTALTI, N.

ZACCHERONI, F. UGOZZOLI, R. UNGARO,

Eur. J. Org. Chem., **2003**, 8, 1475

b) K. KUBO, S. SAKAGUCHI, T. SAKURAI,

Talanta, **1999**, 49, 735

c) N. MARCOTTE, F. RODRIGUEZ, D. LAVABRE, S. FERY-FORGUES,

New J. Chem., **2004**, 28, 295

¹⁰ F. ARNAUD-NEU, M.J. SCHWING –WEILL, K. ZIAT, S. CREMIN, S.J. HARRIS, M.A.

McKERVEY,

New J. Chem., **1991**, 15, 33

¹¹ M. BAADEN, G. WIPFF, M.R. YAFTIAN, M. BURGARD et D. MATT

Perkin Trans., **2000**, 2, 1315

¹² M. BOURGOIN, K.H. WONG, J.Y. HUI et J. SMID ;

J. Am. Chem. Soc., **1975**, 97, 3462

¹³ A. ARDUINI, E. GHIDINI, A. POCHINI, R. UNGARO, G. ANDRETTI, G.

CALESTANI et F. UGOZZOLI,

J. Incl. Phenom., **1988**, 6, 119

¹⁴ K. ZIAT,

Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg I, **1992**

¹⁵ M. BURGARD, L. JURDY, H.S. PARK et R. HEIMMBURGER,

Nouv. J. Chim., **1983**, 7, 575

¹⁶ R. ZIAT, J.D. LAMB et R.L. BRUENING,

Sep. Sci. Technol., **1988**, 23, 1645

¹⁷ L.A. FREDERICK, T.M. FYLES, N.P. GURPRASAD et D.M. WHITFIELD,

Can. J. Chem., **1981**, 59, 1724

¹⁸ 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(6), 748

¹⁹ M.A. Mc KERVEY, E.M. SEWARD, G. FERGUSON, B. RUHL et S.J. HARRIS,

J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1985**, 388

²⁰ G. FERGUSON, B. KAITNER, M.A. McKERVEY et E.M. SEWARD,

J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1985**, 584

²¹ O. MAYZEL, O. ALEKSIUK, F. GRYNSZPAN, S. BIALI and Y. COHEN,

J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1995**, 1183 -1184

CHAPITRE V :
EXTRACTION DU CUIVRE EN PRESENCE ET EN
ABSENCE D'ALCALINS PAR DES DERIVES
« IONISABLES »

V.1. Effet d'espaceur dans l'extraction du cuivre par une série de calix[4]arènes di et tétra carboxyliques.

Dans ce chapitre nous présentons des résultats sur l'extraction du cuivre dans une série de calixarènes carboxyliques (**figure V-1**) en tentant de mettre en évidence l'influence de la longueur de l'espaceur.

Les composés considérés sont :

a) trois « calixarènes tétra carboxyliques »

- un composé qui présente quatre bras identiques courts (espaceur $-\text{CH}_2-$) que nous appelons **CLH₄**.

- un composé qui présente deux bras courts (espaceur $-\text{CH}_2-$) en 1,3 et deux bras longs (espaceur $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) en 2,4 que nous appelons **MLH₄**.

- un composé qui présente quatre bras longs identiques (espaceur $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) que nous appelons **LLH₄**.

b) deux calixarènes di-carboxyliques en 1,3 comportant deux bras identiques polyéthylène glycol en 2,4.

- le dérivé courte chaîne avec l'espaceur $-\text{CH}_2-$: composé **CLH₂**

- le composé correspondant à une longue chaîne avec l'espaceur $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: composé **LLH₂**.

Ces composés comportant des fonctions acides font partie de la classe des calixarènes 'ionisables'.

De façon générale les calixarènes 'ionisables' sont très attractifs du point de vue de l'extraction liquide-liquide par la possibilité de combiner l'échange d'ion avec un effet macrocyclique qui peut moduler l'extraction et la sélectivité.^{1,2,3}

De plus les dérivés carboxyliques notamment le composé **CLH₄** ont montré leur capacité d'extraire les ions alcalins^{4,5}, les ions alcalino terreux,^{6,7} les lanthanides^{8,9,10} l'ion uranyle^{11,12,13,14,15} et certains métaux de transition.^{16,17,18}

L'originalité de ces systèmes réside dans l'observation de la coextraction d'alcalin présent dans le milieu comme élément constitutif du sel de fond qui génère une exaltation de l'extraction des lanthanides, de l'uranyle et du cuivre.^{9,10,14,16,17,19}

L'étude ne porte que sur les propriétés extractantes dans un milieu tamponné.

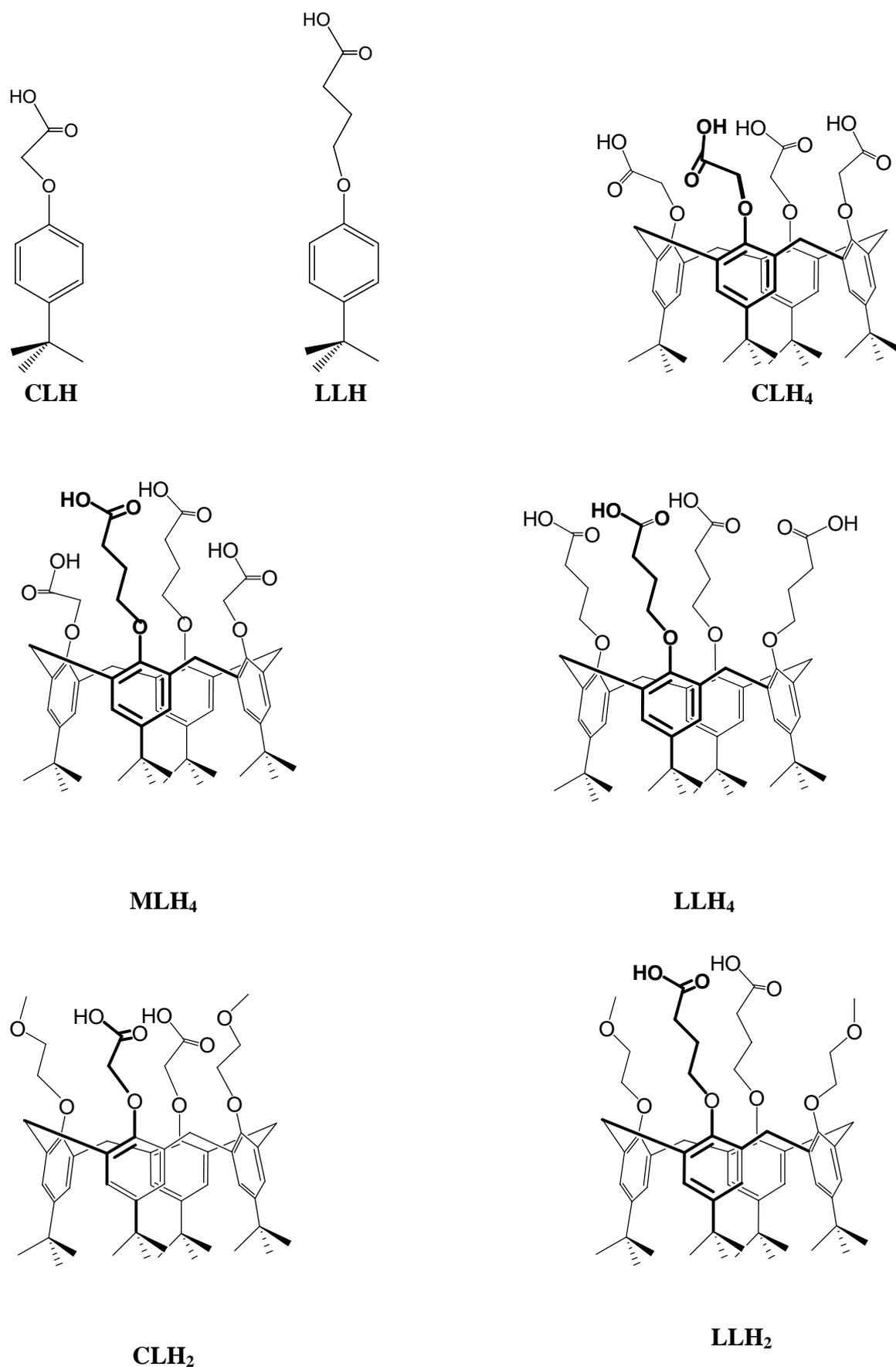


Figure V-1 : Monomères et calixarènes carboxyliques étudiés.

V.2. Partie expérimentale.

Les études d'extraction liquide –liquide des ions alcalins par des dérivés calixarènes ionisables dans le 1,2-dichloro éthane ont déjà fait l'objet des plusieurs travaux.^{20,21} Ils montrent l'existence d'un complexe de stoechiométrie 1 :1 (métal : ligand) pour Na⁺, K⁺, Rb⁺ et Cs⁺ et 2 :1 avec le Li⁺ à pH acide avec apparition d'une troisième phase précipité. Par ailleurs Montavon observe une redissolution de cette phase accompagnée de la formation de complexes binucléaires 2 :1.

L'étude systématique consiste à déterminer à pH fixe (Annexe II) le nombre des cations susceptibles d'être complexés par un ligand en phase organique. Nous caractérisons l'extraction par un rapport (r) défini tel que :

$$r_M = \frac{[M^{n+}]_{org}}{[L^i H_j]_0} \quad ([M^{n+}]_{org} \text{ concentration du métal dans la phase organique,}$$

$$[ALH_j]_0 \text{ concentration initiale du ligand.}$$

A : nature de l'espaceur du ligand,

j : le nombre des groupements carboxyliques)

L'ensemble des valeurs du rapport entre le cuivre II en phase organique et les différents ligands ionisables étudiés (les analyses ont été effectuées en utilisant le Spectromètre d'Absorption Atomique ; voir annexe I), en présence et en absence d'alcalins en milieu tamponné acétate sont regroupées dans le **Tableau V-1**.

L'histogramme représentée sur la **Figure V-2** obtenu à partir du **Tableau V-1**, présente de façon générale l'extraction du cuivre en présence du sel de fond alcalin ou ammonium.

Tableau V-1: Les valeurs de r lors d'extraction du cuivre par la série calixarénique ionisable de l'eau vers le dichloroéthane en présence et en absence des alcalins en milieu tamponé.

	H_4N^+	R_4N^+	Na^+	K^+
CLH	0,0029	0,00854242	0,0034	0,0043
LLH	0,0007	0,0089956	0,008	0,00075
CLH₄	0,25365	0,04706261	0,24433	0,25365
MLH₄	0,13009	0,01058172	0,15573	0,13009
LLH₄	0,11377	0,02252298	0,13312	0,12872
CLH₂	0,15807	0,00922219	0,15573	0,13242
LLH₂	0,11377	0,00854242	0,11377	0,11144

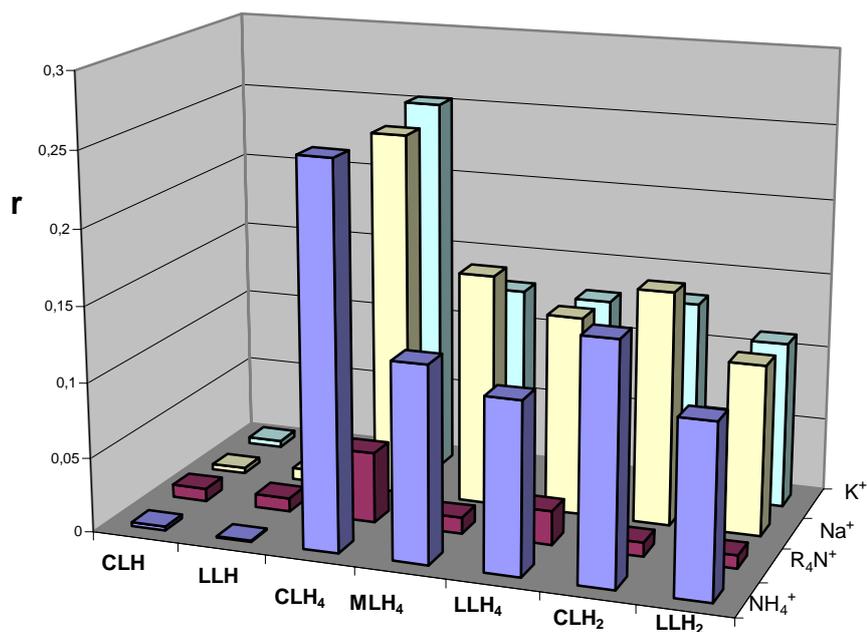


Figure V-2 : Extraction du cuivre ($10^{-4}M$) en milieu acétate de l'eau vers le 1,2-dichloroéthane en présence et en présence d'alcalins à pH fixe, $C_L = 5 \times 10^{-4}M$

V.2.1. Extraction de sodium. Coextraction sodium-cuivre.

La première série d'études (**Figure V-3**) montre que les composés considérés extraient le sodium. La comparaison avec les monomères montre bien l'exaltation de l'extraction par un effet calixarénique.

Elle montre également que l'extraction du cuivre est accompagnée d'une coextraction de l'ion sodium. Il apparaît ici, comme dans les systèmes étudiés dans la littérature^{22,23} qu'en fait cette extraction simultanée est due à un effet calixarénique.

En effet, on peut considérer que l'espèce qui extrait le métal de transition est déjà un complexe qui peut s'écrire : $LH_{n-1}M_{n'}$, avec $n = 4$ et $n' = 1, 2$ (n représente le nombre des noyaux aromatiques du calixarène, notons que n peut être aussi égale à 6 et n' représente la stoechiométrie du métal) et M étant l'ion alcalin²⁴.

Par ailleurs l'extraction du cuivre est la plus forte pour le composé **CLH₄**.

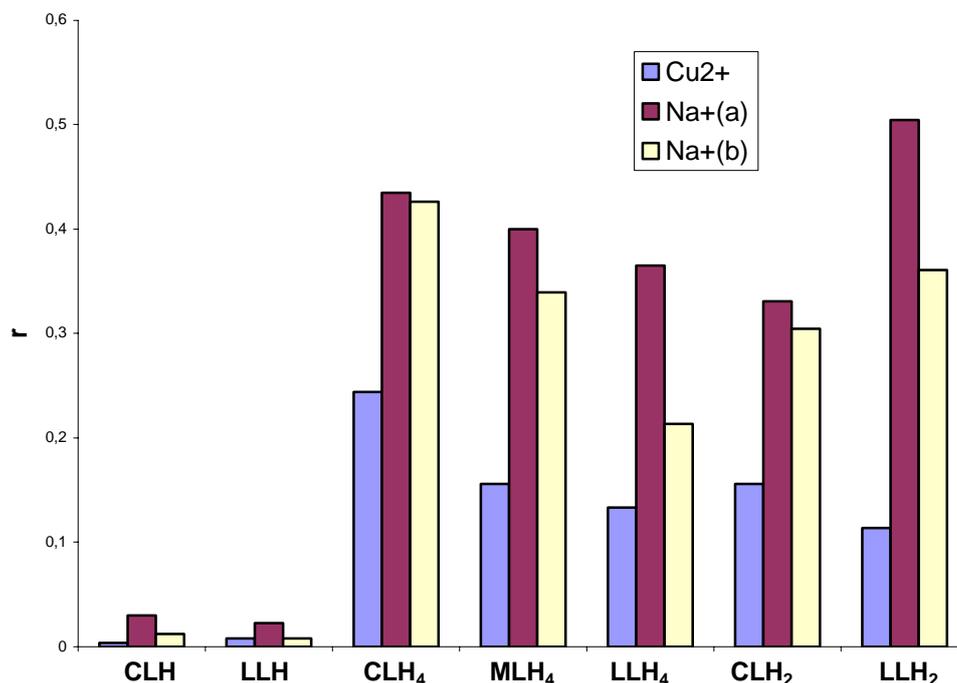


Figure V-3 : la co-extraction du cuivre ($10^{-4}M$) et du sodium $0,5M$ en milieu acétate de l'eau vers le 1,2-dichloro éthane à $pH = 4,45$ $C_L = 5 \times 10^{-4}M$.

(a) sodium seul et (b) co-extraction (sodium en présence du cuivre).

V-2-2. Extraction du cuivre en présence et en absence d'alcalins.

Deux séries d'expérience ont été réalisées qui montrent l'effet de la nature de l'ion monovalent présent comme sel de fond.:

- extraction en présence des alcalins (Na^+ et K^+) **Figure V-4**,
- extraction en présence d'ammoniums (NH_4^+ et NR_4^+) **Figure V-5**.

V.2.2.1. Effet de la nature de l'ion alcalin.

La **Figure V-4** montre une étude comparative de l'extraction du cuivre en présence de sodium et de potassium. On constate des comportements tout à fait similaires. On remarque que la nature de l'alcalin joue un rôle secondaire dans l'extraction du cuivre.

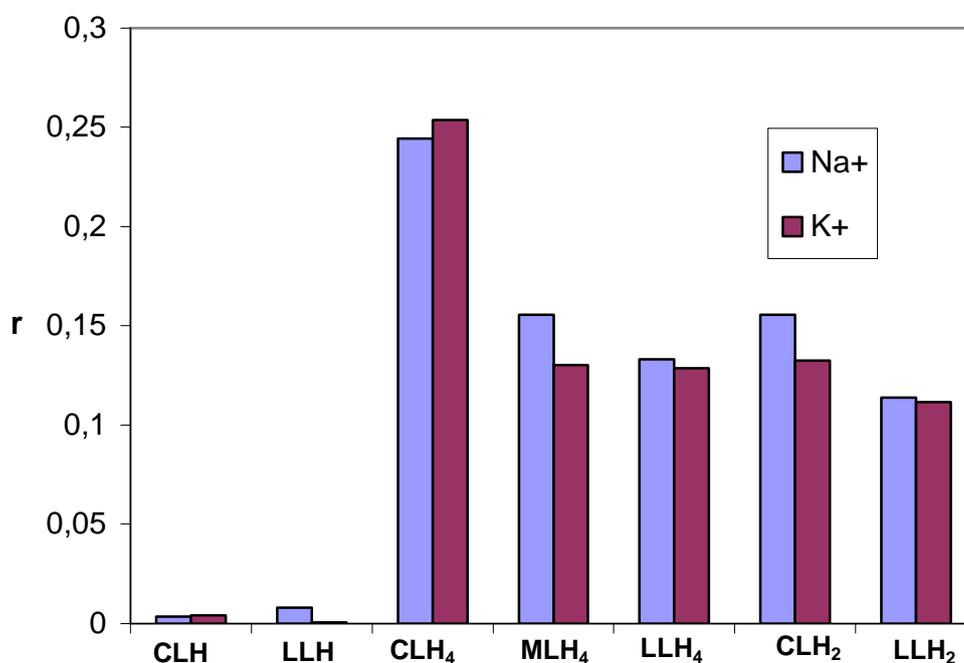


Figure V-4 : Extraction du cuivre ($10^{-4}M$) en milieu acétate de l'eau vers le 1,2-dichloro éthane en présence d'alcalins ($0,5M$) à $pH = 4,61$ et $C_L = 5 \times 10^{-4}M$

V.2.2.2. L'extraction du cuivre en présence d'ions ammonium.

L'extraction du cuivre a également été étudiée en présence de NH_4^+ et de NR_4^+ (**Figure V-5**) avec $R : -\text{CH}_3$.

On remarque qu'en présence de NH_4^+ on observe une extraction du cuivre similaire à celle observée pour le sodium et le potassium.

Par contre cette extraction est très fortement réduite en présence d'un ammonium quaternaire. Tout se passe comme si en présence de l'ammonium quaternaire on avait un comportement proche de celui des monomères, c'est-à-dire une disparition de l'effet calixarénique. Ceci nous permet de démontrer l'importance de l'encapsulation d'un ion de petite taille ou d'alcalin dans l'extraction du cuivre.

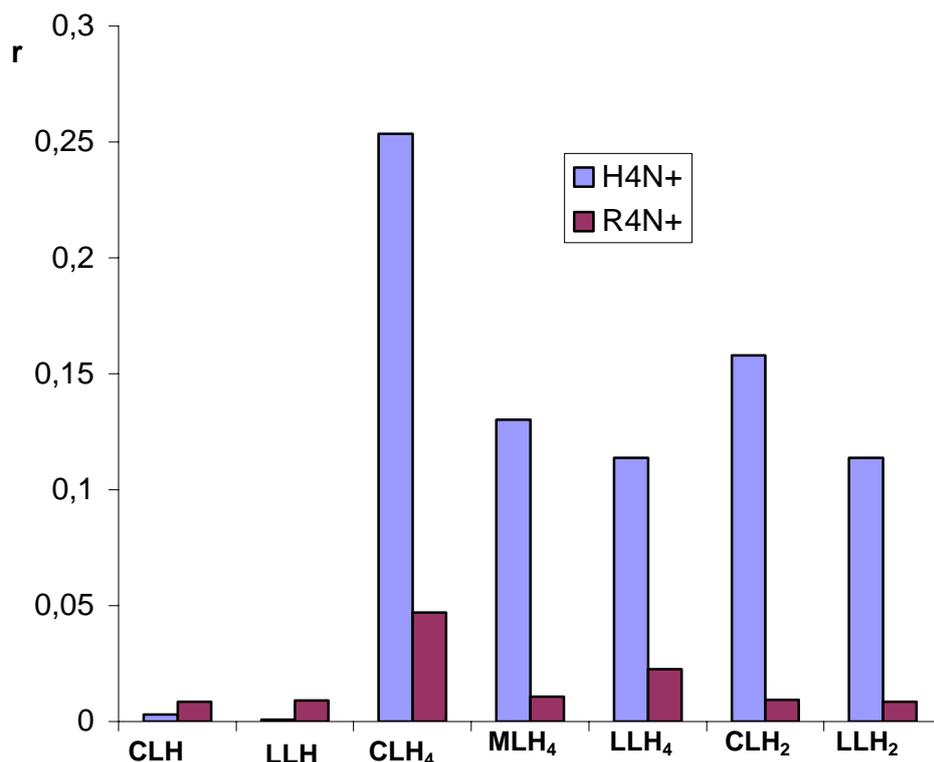


Figure V-5 : Extraction du cuivre ($10^{-4}M$) en milieu acétate de l'eau vers le 1,2-dichloro éthane en présence d'ammoniums à $pH = 4,53$ et $C_L = 5 \times 10^{-4}M$.

Nos résultats sont similaires à ceux obtenus par Ohto et al.²⁵ qui ont étudié l'extraction du cuivre en présence d'alcalin avec des calixarènes de même type. Ils proposent un mécanisme (**Figure V-6**) qui montre la manière dont la préorganisation générée par l'encapsulation d'un alcalin influe sur la chélation de l'ion cuivrique. Ils ont également remarqué que l'extraction du Cu^{2+} était accompagnée d'une coextraction de sodium. Ce même type de complexe mixte a été observé lors d'extraction des terres rares par Montavon et coll.²⁶ et Arnaud-Neu et coll.²⁷ en présence des alcalins Na^+ et K^+ par des acides carboxyliques calix[4]arène (**CLH₄** et **CLH₂**).

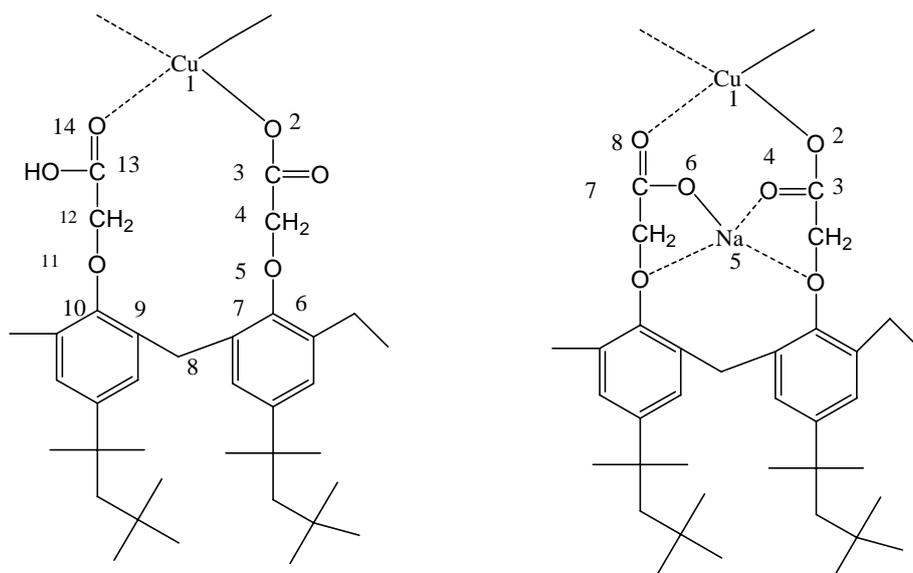
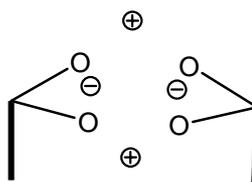


Figure V-6 : Structure du complexe de cuivre en absence et en présence d'ion alcalin (Na^+)

Par ailleurs, des calculs de la mécanique moléculaire effectués par Wipff et Varnek (communication personnelle) suggèrent un schéma de structure de complexes avec le cuivre en présence d'alcalins en considérant l'existence d'un quadripôle électrostatique de charge formé d'une part par deux fonctions carboxylate, et d'autre part des cations métalliques (**Figure V-7**). La charge positive « extérieure » peut être soit un alcalin (dans l'extraction d'alcalin) soit appartenir à un cation différent (par exemple un ion cuivrique).

Charge positive « extérieure »



Charge positive intérieure (ion monovalent encapsulé.)

Figure V-7 : Structure du quadripôle formé par des anions carboxylates et les ions métalliques.

Y a il un effet d'espaceur dans l'extraction du cuivre ?

En considérant l'ensemble des trois séries de mesure (**Figure V-2**), il est clair que l'extraction du cuivre est la plus forte avec le composé **CLH₄** qui comporte quatre espaceurs courts.

Il est également remarquable pour ce ligand que l'ion alcalin est encapsulé en formant l'entité du complexe la plus stable.

Pour une série analogue **CLH₄**, **MLH₄** et **LLH₄** (**Figure V-1**) on constate une tendance à la diminution de l'extraction du cuivre avec la diminution du nombre d'espaceurs courts.

La tendance observée pour les deux dérivés **LH₂** (**CLH₂** et **LLH₂**) va dans le même sens. Ainsi on peut envisager que l'extraction du cuivre est liée à la stabilité du complexe alcalin-calixarène et à l'efficacité de la préorganisation générée par la présence de l'alcalin dans la cavité calixarénique.

Un effet de préorganisation semble encore existé pour les espaceurs longs.

V.3. CONCLUSION

La comparaison des propriétés extractantes des monomères d'une part et des dérivés calixaréniques d'autre part met clairement en évidence « un effet macrocyclique » dans ces extractions.

Il est également montré l'importance de la coextraction d'un ion monovalent susceptible d'être encapsulé dans la cavité calixarénique.

On observe des effets d'espaceurs : la substitution progressive de bras courts par des bras longs tend à diminuer l'extraction du cuivre.

L'étude montre aussi que l'effet de préorganisation est atténué mais subsiste pour des espaceurs longs. (**LLH₄** et **LLH₂**).

Bibliographie

- ¹ C.D. GUTSCHE : in Stoddart (ed.) : Calixarenes Revisited,
The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998
- ² J. VICENS and V. BÖHMER (eds.),
Kluwer Academic, Dordrecht, 1991
- ³ V. BÖHMER :
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 713
- ⁴ G. MONTAVON, G. DUPLÂTRE, N. BARAKAT, M. BURGARD, Z. ASFARI and J. VICENS,
J. Incl. Phenom., 1997, 27, 155.
- ⁵ J. SOEDARSONO, M. BURGARD, Z. ASFARI and J. VICENS,
Solv. Ext. Ion. Exch., 1995, 13, 755
- ⁶ R. UNGARO and A. POCHINI,
J. Incl. Phenom., 1984, 2, 199
- ⁷ N. BARAKAT, M. BURGARD, Z. ASFARI, J. VICENS, G. MONTAVON and G. DUPLÂTRE,
Polyhedron 1998, 17, 3649
- ⁸ R. LUDWIG, K. INOUE and T. YAMAMOTO,
Solv. Ext. Ion. Exch., 1993, 11, 311
- ⁹ J. SOEDARSONO, A. HAGEGE, M. BURGARD, Z. ASFARI and J. VICENS,
Ber. Bunseng. Phys. Chem., 1996, 100, 477
- ¹⁰ K. OHTO, M. YANO, K. INOUE, T. YAMAMOTO, M. GOTO, F. NAKASHIO S. SHINKAI and T. NAGASAKI,
Anal. Sci., 1995, 11, 893

¹¹ S. SHINKAI, H. KOREISHI, K. UEDA, T. ARIMURA and O. MONABE,
Chem. Soc., **1987**, 109, 6371

¹² S. SHINKAI, Y. SHIRAMAMA, H. SATOH and O. MONABE,
J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II, **1989**, 1167

¹³ T. NAGASAKI, S. SHINKAI and T. MATSUDA,
J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I, **1990**, 2617

¹⁴ T. NAGASAKI and S. SHINKAI,
J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II, **1991**, 1063

¹⁵ K. ARAKI, N. HASHIMOTO, H. OTSUKA, T. NAGASAKI and S. SHINKAI,
Chem. Lett., **1993**, 829

¹⁶ T. NAGASAKI and S. SHINKAI,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **1992**, 65, 471

¹⁷ N. IKI, N. MOROHASHI, F. NARUMI, T. FUJIMOTO, T. SUZUKI and S. MIYANO,
Tet. Lett., **1999**, 40, 7337

¹⁸ K. OHTO, K. SHIRATSUCHI, K. INOUE, M. GOTO, F. NAKASHIO, S. SHINKAI and
T. NAGASAKI,
Solv. Extr. Ion. Exch., **1996**, 14, 459

¹⁹ K. OHTO, Y. MASAYUKI, K. INOUE, T. NAGASAKI, M. GOTO, F. NAKASHIO and
S. SHINKAI,
Polyhedron, **1997**, 16, 1256

²⁰ J. SOEDARSONO,
Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg I, **1993**

²¹ G. MONTAVON,

Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1996

²² A. ARDUINI, A. POCHINI, S. REVERBERI et R. UNGARO,

Tetrahedron, 1986, 42, 2089

²³ T. ARIMURA, M. KUBOTA, T. MATSUDA, O. MANABE et S. SHINKAI,

Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, 62, 1674

²⁴ T. NAGASAKI et S. SHINKAI,

J. Chem. Soc. Perkin. Trans., 1991, 25, 1063

²⁵ K. OTHO, K. SHIRATSUCHI, K. INOUE, M. GOTO, F. NAKASHIO, S. SHINKAI et T. NAGASSAKI,

Solv. Extr. Ion. Exch., 1996, 14, 459

²⁶ G. MONTAVON, G. DUPLÂTRE, Z. ASFARI, J. VICENS,

New. J. Chem., 1996, 20, 1061

²⁷ G. MONTAVON, G. DUPLÂTRE, Z. ASFARI, J. VICENS,

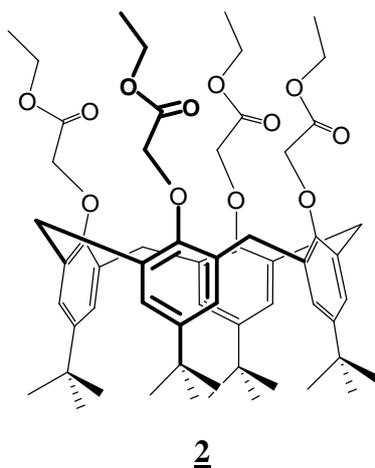
New. J. Chem., 1996, 20, 1061

CHAPITRE VI :
PARTIE EXPERIMENTALE

VI.1. produit de synthèse

Les produits et les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification. Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Büchi 535 dans des capillaires scellés. Les analyses chromatographies CCM ont été réalisées sur plaques gel de silice Merck (Silica gel 60 F254 1.0575.0001). Les chromatographies sur colonne ont été faites sur gel de silice Merck Si 60. Les éluants sont spécifiés dans la description des synthèses. Les spectres de RMN du proton ont été réalisés sur un spectromètre 300 MHz Bruker AM 300. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS et celui du chloroforme est de 7,26 ppm. Les spectres de masse MALDI positif ont été tracés sur un appareil Bruker Daltonics flexAnalysis. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service de Microanalyse de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

VI.2. Synthèse du *p-ter-butyl-tetrakis (éthoxycarbonylméthoxy) calix[4]arène*¹



2

5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 26, 27, 28-tetrakis (éthoxycarbonylméthoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 500mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 9,70g (15mmol) de *p-ter-butylcalix[4]arène* en solution dans l'acétone (400mL) avec 20,70g (150mmol) de K₂CO₃ sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes et à température ambiante. On rajoute ensuite 25,05g (150mmol) d'éthyl bromo acétate et on chauffe à reflux pendant 24 heures. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K₂CO₃ est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na₂SO₄, filtrée puis concentrée. Le composé 2 est récupéré après précipitation dans le méthanol sous la forme d'une poudre blanche.

Masse du produit obtenue: 11,50g
Rendement: 77%
Formule Brute: $C_{60}H_{80}O_{12}$
Masse Molaire: 993,29g/mol
Point de fusion : 154-155°C

Spectre de masse Maldi positif $m/z = 993,5$ (MH^+)

Microanalyse pour $C_{60}H_{80}O_{12}$:

Calculé : C = 72,54% H = 8,12%

Trouvé : C = 72,28% H = 8,03%

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 1,09$ ppm (s, 36H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 1,30$ ppm (t, 12H, $J = 7,6$ Hz CH_2-CH_3)

$\delta = 3,20$ ppm (d, 4H, $J = 13,9$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

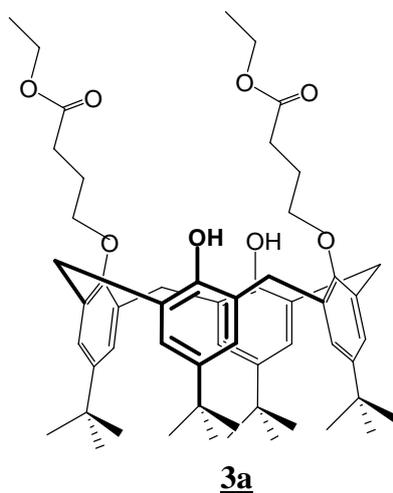
$\delta = 4,20$ ppm (q, 8H, $J = 6,2$ Hz $-O-CH_2-CH_3$)

$\delta = 4,81$ ppm (s, 8H, Ar-O- CH_2 -)

$\delta = 4,89$ ppm (d, 4H, $J = 13,0$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 6,79$ ppm (s, 8H, Ar-**H** en méta)

VI.3. Synthèse du *p-ter-butyl-di-* (éthoxycarbonylpropoxy)-*di*hydroxycalix[4]arène.



5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 27-di- (éthoxycarbonylpropoxy)-*26, 28-dihydroxycalix[4]arène.*

Dans un ballon de 500mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 9,70g (15mmol) de *p-ter-butyl calix[4]arène* en solution dans l'acétone (400mL) et 20,70g (150mmol) de K_2CO_3

sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes. On rajoute ensuite 26,26g (150mmol) d'éthyl-4 bromo butyrate et on chauffe à reflux pendant 3 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K_2CO_3 est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée. Le composé **3a** est récupéré après précipitation dans le méthanol sous la forme d'une poudre blanche.

Masse du produit obtenue: 8,58g
Rendement: 65%
Formule Brute: $C_{56}H_{76}O_8$
Masse Molaire: 877,21g/mol
Point de fusion : 179 -180°C

Spectre de masse Maldi positif $m/z = 887,5$ (MH^+)

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 1,06$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 1,28$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 1,28$ ppm (t, 6H, $J=7,5Hz$ $-CH_2-CH_3$)

$\delta = 2,31$ ppm (qn, 4H, $J=6,8Hz$ $-CH_2-CH_2-CH_2-$)

$\delta = 2,86$ ppm (t, 4H, $J=7,3Hz$ $-CH_2-CH_2-COO-$)

$\delta = 3,35$ ppm (d, 4H, $J= 13,0Hz$, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 4,04$ ppm (t, 4H, $J= 4,5Hz$ Ar-O- CH_2-)

$\delta = 4,15$ ppm (q, 4H, $J= 3.2Hz$ $-O-CH_2-CH_3$)

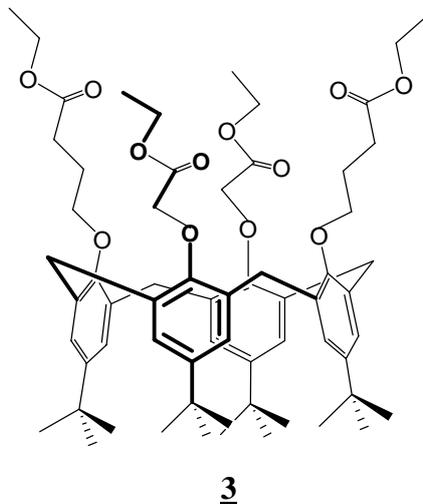
$\delta = 4,28$ ppm (d, 4H, $J=13,0Hz$, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 6,85$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

$\delta = 7,04$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

$\delta = 7,70$ ppm (s, 2H, Ar-OH)

VI.4. Synthèse du *p-ter-butyl -di (éthoxycarbonylpropoxy)-di (éthoxycarbonyl- méthoxy) calix[4]arène*.



5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 27-di- (éthoxycarbonylpropoxy)-26, 28-di(éthoxycarbonylméthoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 1,75g (2mmol) de diéthylbutyrate *p-tert*-butyl calix[4]arène **3a** en solution dans le diméthylformamide (70mL) avec 0,96g (40mmol) de NaH (60%) sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes. et sous température ambiante. on rajoute ensuite 4,67g (28mmol) d'éthyl bromo acétate et on chauffe à reflux pendant 3 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K₂CO₃ est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na₂SO₄, filtrée puis concentrée. Le composé **3** est récupéré par chromatographie sur colonne de silice (éluant : 98% dichlorométhane et 2% acétone) sous la forme d'une huile.

Masse du produit obtenue:	1,08g
Rendement:	52%
Formule Brute:	C ₆₄ H ₈₈ O ₁₂
Masse Molaire:	1049,40g/mol
Spectre de masse MALDI positive m/z = 1049,5 (MH ⁺)	
Microanalyse pour C ₆₄ H ₈₈ O ₁₂ :	
Calculé : C = 73,24% H = 8,46%	
Trouvé : C = 73,21% H = 8,48%	

Spectre RNM ^1H dans le CDCl_3 à 300MHz

$\delta = 1,05$ ppm, (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3-$)

$\delta = 1,25$ ppm (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3-$)

$\delta = 1,29$ ppm (t, 12H, $J=3,2\text{Hz}$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$\delta = 2,36$ ppm (qn, 4H, $J=7,3\text{Hz}$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)

$\delta = 2,66$ ppm (t, 4H, $J=7,3\text{Hz}$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}$)

$\delta = 3,21$ ppm (d, 4H, $J=12,8\text{Hz}$, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 4,03$ ppm (t, 4H, $J=7,1\text{Hz}$ Ar-O- CH_2-CH_2-)

$\delta = 4,20$ ppm (q, 8H, $J=9,0\text{Hz}$ $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

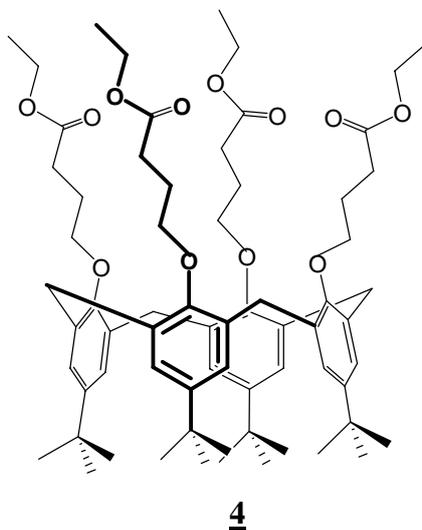
$\delta = 4,62$ ppm (s, 4H, Ar-O- CH_2-COO)

$\delta = 4,23$ ppm (d, 4H, $J=13,0\text{Hz}$, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 6,72$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

$\delta = 6,85$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

VI.5. Synthèse du *p-ter-butyl-tétrakis (éthoxycarbonylpropoxy) calix[4]arène*.



5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 26, 27, 28-tétrakis (éthoxycarbonylpropoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 250mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 2,63g (3mmol) de diéthylbutyrate *p-tert-butyl calix[4]arène* **3a** en solution dans le DMF (100mL) avec 1,44g (60mmol) de NaH (60%) sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes et à température ambiante. On rajoute ensuite 8,69g (42mmol) d'éthyl-4 bromo butyrate et on

chauffe à reflux pendant 7 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K_2CO_3 est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée. Le composé **4** est récupéré par chromatographie sur colonne de silice (éluant : 90% dichlorométhane et 10% acétone) sous la forme d'une huile.

Masse du produit obtenue: 1,03g
Rendement: 31%
Formule Brute: $C_{68}H_{96}O_{12}$
Masse Molaire: 1105,50g/mol
Spectre de masse Maldi positive m/z = 1106,47 (MH^+)

Microanalyse pour $C_{68}H_{96}O_{12}$:

Calculé : C = 73,88% H = 8,75%

Trouvé : C = 73,57% H = 8,76%

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 1,23$ ppm (s, 36H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 1,28$ ppm (t, 12H, $J=3,7$ Hz $-CH_2-CH_3$)

$\delta = 2,37$ ppm (qn, 8H, $J=6,8$ Hz $-CH_2-CH_2-CH_2-$)

$\delta = 2,51$ ppm (t, 8H, $J=7,1$ Hz $-CH_2-COO$)

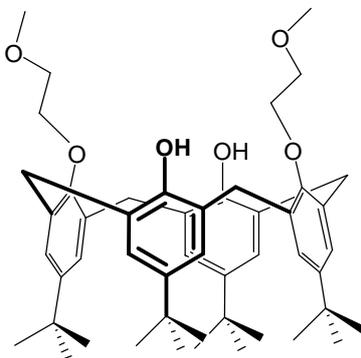
$\delta = 3,21$ ppm (d, 4H, $J=12,4$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 4,12$ ppm (q, 8H, $J=2,8$ Hz $-O-CH_2-CH_3$)

$\delta = 4,17$ ppm (t, 8H, $J= 2,1$ Hz Ar-O- CH_2-)

$\delta = 4,58$ ppm (d, 4H, $J=12,4$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 6,78$ ppm (s, 8H, Ar-**H** en méta)

VI.6. Synthèse du *p-ter-butyl-di-(méthoxy-éthoxy)-dihydroxycalix[4]arène*.5*5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 27-di-(méthoxy-éthoxy)-26, 28-dihydroxycalix[4]arène.*

Dans un ballon de 500mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 8,49g (15mmol) de *p-tert-butyl calix[4]arène* en solution dans l'acétone (350mL) avec 2,18g (15,75mmol) de K_2CO_3 sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes à température ambiante. On rajoute ensuite 7,59g (33mmol) de tosylate de méthyl-glycol et on chauffe à reflux pendant 4 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K_2CO_3 est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée. Le composé 2 est récupéré par sous la forme d'une poudre.

Masse du produit obtenue: 6,36g
 Rendement: 55%
 Formule Brute: $C_{50}H_{68}O_6$
 Masse Molaire: 765,09g/mol
 Point de fusion : 214 -215°C
 Spectre de masse Maldi positif $m/z = 765,6$ (MH^+)
 Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 0,98$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 1,30$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 3,30$ ppm (d, 4H, $J=13,2$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 3,55$ ppm (s, 6H, $-CH_2-O-CH_3$)

$\delta = 3,90$ ppm (t, 4H, $J=4,7$ Hz $-CH_2-CH_2-OCH_3$)

$\delta = 4,16$ ppm (t, 4H, $J=4,9$ Hz Ar-O-CH₂-CH₂-)

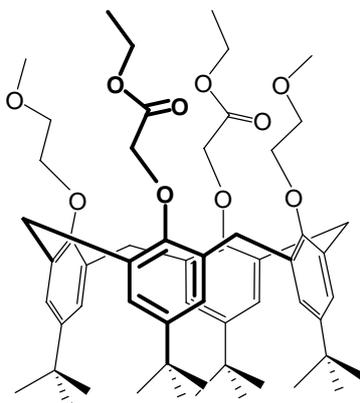
$\delta = 4,36$ ppm (d, 4H, $J=13,2$ Hz, Ar-CH₂-Ar) système AB

$\delta = 6,81$ ppm (s, 4H, Ar-H en méta)

$\delta = 7,06$ ppm (s, 4H, Ar-H en méta)

$\delta = 7,31$ ppm (s, 2H, Ar-OH)

VI.7. Synthèse du *p-ter-butyl-di-(éthoxycarbonylméthoxy)-di-(méthoxy-éthoxy) calix[4]arène*²



6

5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 27-di -(éthoxycarbonylméthoxy)-26, 28-di-(méthoxy-éthoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 8,49g (1mmol) du diglycol *p-tert-butyl calix[4]arène* **5** en solution dans l'acétone (70mL) avec 2,88g (5mmol) de K₂CO₃ sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes à température ambiante. On rajoute ensuite 9,20g (5mmol) d'éthyl bromo acétate et on chauffe à reflux pendant 3 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K₂CO₃ est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na₂SO₄, filtrée puis concentrée. Le composé **6** est récupéré par sous la forme d'une poudre blanche.

Masse du produit obtenue:	1,64g
Rendement:	57%
Formule Brute:	C ₅₈ H ₈₀ O ₁₀
Masse Molaire:	937,27g/mol
Point de fusion :	138 -139°C

Spectre de masse Maldi positif $m/z = 937,6$ (MH^+)

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 1,05$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 1,13$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 1,31$ ppm (t, 6H, $J=6,2$ Hz $-O-CH_2-CH_3$)

$\delta = 3,15$ ppm (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 3,28$ ppm (s, 6H, $-CH_2-O-CH_3$)

$\delta = 3,87$ ppm (t, 4H, $J=4,7$ Hz $-O-CH_2-CH_3$)

$\delta = 4,10$ ppm (t, 4H, $J=7,5$ Hz Ar- $O-CH_2-CH_2-$)

$\delta = 4,23$ ppm (q, 4H, $J=6,2$ Hz $-O-CH_2-CH_3$)

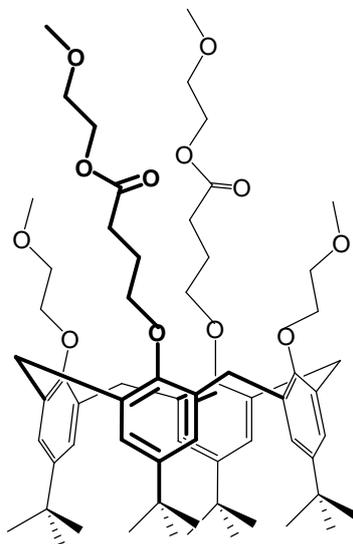
$\delta = 4,67$ ppm (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 4,81$ ppm (s, 4H, ArO- CH_2-COO-)

$\delta = 6,73$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

$\delta = 6,85$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

VI.8. Synthèse du *p-ter-butyl-di-(méthoxy-éthoxy-carbonylpropoxy)-di(méthoxy-éthoxy) calix[4]arène.*



7

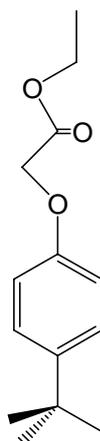
5, 11, 17, 23-tétra-tet-butyl-25, 27-di -(méthoxy-éthoxy-carbonylpropoxy)-26, 28-di-(méthoxyéthoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,88g (1mmol) de diéthyl butyrate *p-tert-butyl calix[4]arène* **3a** en solution dans le diméthylformamide (70mL) avec 0,69g (5mmol) de NaH (60%) sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes à température ambiante. on rajoute ensuite 1,15g (5mmol) du tosylate de méthyl glycol et on chauffe à reflux pendant 5 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K_2CO_3 est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée. Le composé **7** est récupéré par chromatographie sur colonne de silice (éluant : 94% dichlorométhane et 6% acétone) puis précipite dans le méthanol, on obtient une poudre blanche.

Masse du produit obtenue: 1,67g
Rendement: 63%
Formule Brute: $C_{64}H_{92}O_{12}$
Masse Molaire: 1053,43g/mol
Point de fusion : 152 -153°C
Spectre de masse Maldi positif $m/z = 1053,8$ (MH^+)

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 1,03$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)
 $\delta = 1,14$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)
 $\delta = 2,37$ ppm (qn, 4H, $J=8,8Hz$ $-CH_2-CH_2-CH_2-$)
 $\delta = 2,51$ ppm (t, 4H, $J=7,5Hz$ $-CH_2-CH_2-COO-$)
 $\delta = 3,11$ ppm (d, 4H, $J=12,6Hz$, Ar- CH_2 -Ar) système AB
 $\delta = 3,38$ ppm (s, 6H, $-CH_2-O-CH_3$)
 $\delta = 3,16$ ppm (s, 6H, $-CH_2-O-CH_3$ ester)
 $\delta = 3,60$ ppm (t, 4H, $J=4,7Hz$ $-CH_2-CH_2-COO-$)
 $\delta = 3,86$ ppm (t, 4H, $J=5,6Hz$ Ar-O- CH_2-CH_2-)
 $\delta = 3,96$ ppm (t, 4H, $J=7,3Hz$ $-CH_2-CH_2-COO-$)
 $\delta = 4,02$ ppm (t, 4H, $J=5,4Hz$ Ar-O- CH_2-CH_2-)
 $\delta = 4,26$ ppm (t, 4H, $J=4,7Hz$ Ar-O- CH_2-CH_2-)
 $\delta = 4,40$ ppm (d, 4H, $J=12,4Hz$, Ar- CH_2 -Ar) système AB
 $\delta = 6,72$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)
 $\delta = 6,85$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

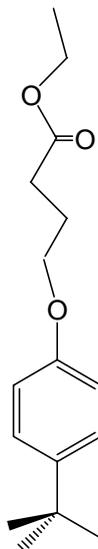
VI.9. Synthèse du *p-ter-butyl-1-éthylacétate phénol* **8a****8a***4-ter-butyl-1-éthylacétate phénol*

Dans un ballon de 500mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 15,01g (100mmol) du *p-tert-butyl*phénol en solution dans l'acétone (350mL) avec 13,82g (100mmol) de K_2CO_3 sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes et sous température ambiante. On rajoute ensuite 18,37g (110mmol) d'éthyl bromo acétate et on chauffe à reflux pendant 2 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K_2CO_3 est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée. Le composé **8a** est récupéré sous la forme d'une huile.

Masse du produit obtenue :	14,91g
Rendement:	63%
Formule Brute:	$C_{14}H_{20}O_3$
Masse Molaire:	236,31g/mol

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

- $\delta = 1,31$ ppm (s, 9H, -C (CH_3)₃)
- $\delta = 1,34$ ppm (t, 3H, $J=7,1$ Hz -O- CH_2 - CH_3)
- $\delta = 4,3$ ppm (q, 2H, $J=4,1$ Hz -O- CH_2 - CH_3)
- $\delta = 4,61$ ppm (s, 2H, Ar-O- CH_2 -CO-)
- $\delta = 6,87$ ppm (d, 2H, $J=8,8$ Hz m- ArH) système AB
- $\delta = 7,33$ ppm (d, 2H, $J=9,0$ Hz O- ArH) système AB

IV.10. Synthèse du *p-ter*-butyl-éthylbutyrate phénol **8b****8b***4-ter-butyl-1-éthylbutyrate phénol*

Dans un ballon de 500mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 15,01g (100mmol) du *p-tert*-butylphénol en solution dans l'acétone (350mL) avec 13,82g (100mmol) de K_2CO_3 sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes et sous température ambiante. On rajoute ensuite 21,46g (110mmol) de bromo éthyl butyrate et on chauffe à reflux pendant 3 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K_2CO_3 est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée. Le composé **8b** est récupéré sous la forme d'une huile.

Masse du produit obtenu :	19,31g
Rendement:	73%
Formule Brute:	$C_{16}H_{24}O_3$
Masse Molaire:	264,36g/mol

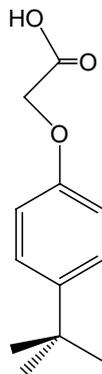
Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

- $\delta = 1,31$ ppm (s, 9H, -C (CH_3)₃)
- $\delta = 1,27$ ppm (t, 3H, $J=7,1$ Hz - CH_2-CH_3)
- $\delta = 2,13$ ppm (qn, 2H, $J=5,3$ Hz - $CH_2-CH_2-CH_2-$)
- $\delta = 2,52$ ppm (t, 2H, $J=7,1$ Hz - $CH_2-CH_2-CH_2-COO-$)
- $\delta = 4,00$ ppm (t, 2H, $J=6,0$ Hz Ar-O- $CH_2-CH_2-CH_2-$)
- $\delta = 4,17$ ppm (q, 2H, $J=7,1$ Hz -O- CH_2-CH_3)

$\delta = 6,85$ ppm (d, 2H, $J=8,8$ Hz m ArH₂) système AB

$\delta = 7,32$ ppm (d, 2H, $J=8,8$ Hz O ArH₂) système AB

VI.11. Synthèse du *ter*-butyl-carboxyméthoxy phénol CLH



CLH

4-ter-butyl-1-carboxyméthoxy phénol

Dans un ballon de 250mL muni d'un condensateur on place 12,50g (53mmol) du composé **8a**, 8,54g (152,6mmol) d'hydroxyde de potassium et (150mL) d'un mélange 1 :1 (eau : éthanol). On agite en chauffant à 80°C pendant 4 heures. Après avoir refroidi jusqu'à température ambiante, la solution est acidifiée avec le HCl concentré jusqu'à un pH 1-2. Un précipité apparaît, on refroidit à 0°C. Après 30 minutes, le mélange est filtré sous vide. Le produit retenu sur le filtre est rincé plusieurs fois à l'eau distillée et séché sous vide.

Masse du produit obtenue :	10,26g
Rendement:	93%
Formule Brute:	C ₁₂ H ₁₆ O ₃
Masse Molaire:	208,26g/mol
Point de fusion :	87 -88°C

Spectre RNM ¹H dans le CDCl₃ à 300MHz

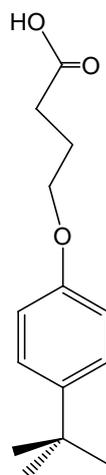
$\delta = 1,32$ ppm (s, 9H, -C (CH₃)₃)

$\delta = 4,68$ ppm (s, 2H, Ar-O-CH₂-CO-)

$\delta = 6,89$ ppm (d, 2H, $J=8,8$ Hz m ArH) système AB

$\delta = 7,35$ ppm (d, 2H, $J=8,8$ Hz O ArH) système AB

$\delta = 10,87$ ppm (s, 1H, -COOH)

VI.12. Synthèse du *p-ter-butyl-carboxypropoxy* phénol LLH

LLH

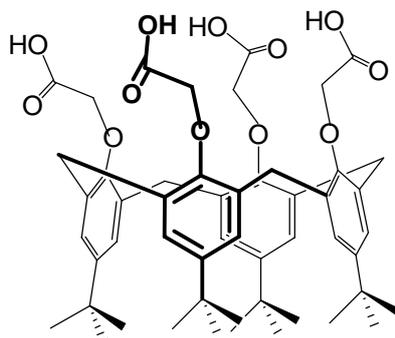
4-ter-butyl-1-carboxypropoxy phénol

Dans un ballon de 250mL muni d'un condensateur on place 16,81g (63,59mmol) du composé **8b**, 8,54g (152,6mmol) d'hydroxyde de potassium et (150mL) d'un mélange 1 :1 (eau : éthanol). On agite en chauffant à 80°C pendant 4 heures. Après avoir refroidi jusqu'à température ambiante, la solution est acidifiée avec le HCl concentré jusqu'à un pH 1-2. Un précipité apparaît, on refroidit à 0°C. Après 30 minutes, le mélange est filtré sous vide. Le produit retenu sur le filtre est rincé plusieurs fois à l'eau distillée et séché sous vide.

Masse du produit obtenu :	12,16g
Rendement:	81%
Formule Brute:	C ₁₄ H ₂₀ O ₃
Masse Molaire:	236,21g/mol
Point de fusion :	78 -79°C

Spectre RNM ¹H dans le CDCl₃ à 300MHz

- δ = 1,31 ppm (s, 9H, -C (CH₃)₃)
- δ = 2,13 ppm (qn, 2H, J=6,2Hz -CH₂-CH₂-CH₂-)
- δ = 2,60 ppm (t, 2H, J= 7,1Hz -CH₂-CH₂-CH₂-COO-)
- δ = 4,02 ppm (t, 2H, J=6,0Hz Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-)
- δ = 6,86 ppm (d, 2H, J=8,8Hz m ArH) système AB
- δ = 7,32 ppm (d, 2H, J=8,8Hz O ArH₂) système AB

VI.13. Synthèse du *p-ter-butyl-tetrakis (carboxy méthoxy) calix[4]arène*³CLH₄*5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 26, 27, 28-tetrakis (carboxy méthoxy) calix[4]arène.*

Dans un ballon de 250mL muni d'un condensateur on place 13,40g (13,50mmol) du composé **2**, 8,54g (152,6mmol) d'hydroxyde de potassium et (150mL) d'un mélange 1 : 1 (eau : éthanol). On agite en chauffant à 80°C pendant 4 heures. Après avoir refroidi jusqu'à température ambiante, la solution est acidifiée avec le HCl concentré jusqu'à un pH 1-2. Un précipité apparaît, on refroidit à 0°C. Après 30 minutes, le mélange est filtré sous vide. Le produit retenu sur le filtre est rincé plusieurs fois à l'eau distillée et séché sous vide.

Masse du produit obtenue:	7,76g
Rendement:	65%
Formule Brute:	C ₅₂ H ₆₄ O ₁₂
Masse Molaire:	881,07g/mol
Point de fusion :	78-79°C

Spectre de masse Maldi positif m/z = 881,5 (MH⁺)

Microanalyse pour C₅₂H₆₄O₁₂ :

Calculé : C = 70,80% H = 7,92%

Trouvé : C = 70,03% H = 7,67%

Spectre RNM ¹H dans le CDCl₃ à 300MHz

δ = 1,11 ppm (s, 36H, -C(CH₃)₃-)

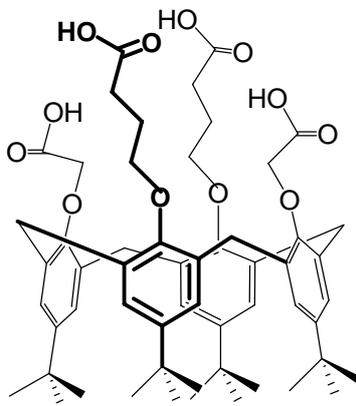
δ = 3,30 ppm (d, 4H, J=12,8Hz, Ar-CH₂-Ar) système AB

δ = 4,58 ppm (s, 8H, Ar-O-CH₂-)

δ = 4,64 ppm (d, 4H, J=13,0Hz, Ar-CH₂-Ar) système AB

δ = 6,92 ppm (s, 8H, Ar-H en méta)

VI.14. Synthèse du *p-ter-butyl-di (carboxy méthoxy) -di (carboxy propoxy) calix[4]arène.*



MLH₄

5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 27-di (carboxy méthoxy)-26,28 -di (carboxy propoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL muni d'un condensateur on place 1,96g (1,87mmol) du composé **3**, 1,75g (31,36mmol) d'hydroxyde de potassium et (70mL) d'un mélange 1 :1 (eau :éthanol). On agite en chauffant à 80°C pendant 4 heures. Après avoir refroidi Jusqu'à température ambiante, la solution est acidifiée avec le HCl concentré Jusqu'à un pH 1-2. Un précipité apparaît, on refroidit à 0°C. Après 30 minutes, le mélange est filtré sous vide. Le produit retenu sur le filtre est rincé plusieurs fois à l'eau distillée et séché sous vide.

Masse du produit obtenue:	1,48g
Rendement:	84%
Formule Brute:	C ₅₆ H ₇₂ O ₁₂
Masse Molaire:	937,18g/mol
Point de fusion :	258 – 259°C

Spectre de masse Maldi positif m/z = 959,38 (M + Na⁺)

Microanalyse pour C₅₆H₇₂O₁₂ :

Calculé : C = 71,77% H = 7,74%

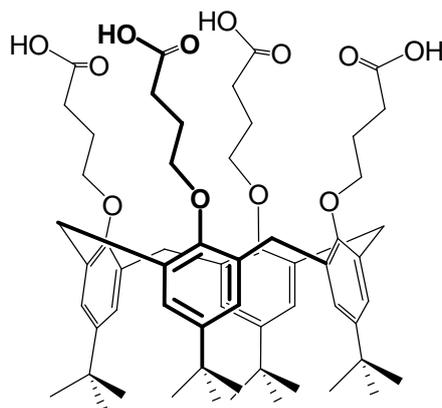
Trouvé : C = 71,69% H = 7,41%

Spectre RNM ¹H dans le CDCl₃ à 300MHz

δ = 0,84 ppm (s, 18H, -C(CH₃)₃-)

- $\delta = 1,34$ ppm (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3-$)
 $\delta = 2,27$ ppm (qn, 4H, $J=6,2\text{Hz}$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)
 $\delta = 2,56$ ppm (t, 4H, $J=7,5\text{Hz}$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$)
 $\delta = 3,28$ ppm (d, 4H, $J=13,0\text{Hz}$, Ar- CH_2 -Ar) système AB
 $\delta = 3,87$ ppm (t, 4H, $J=3,4\text{Hz}$ Ar-O- CH_2-CH_2-)
 $\delta = 4,73$ ppm (s, 4H, $J=7,1\text{Hz}$ Ar-O- $\text{CH}_2-\text{COO}-$)
 $\delta = 4,49$ ppm (d, 4H, $J=13,0\text{Hz}$, Ar- CH_2 -Ar) système AB
 $\delta = 6,56$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)
 $\delta = 7,16$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

VI.15. Synthèse du *p-ter-butyl-tetrakis (carboxy propoxy) calix[4]arène.*



LLH₄

5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 26, 27, 28-tetrakis (carboxy propoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL muni d'un condensateur on place 2,50g (2,1mmol) du composé **4**, 0,59g (10,5mmol) d'hydroxyde de potassium et (70mL) d'un mélange 1 :1 (eau :éthanol). On agite en chauffant à 80°C pendant 4 heures. Après avoir refroidi jusqu'à température ambiante, la solution est acidifiée avec le HCl concentré jusqu'à un pH 1-2. Un précipité apparaît, on refroidit à 0°C. Après 30minutes, le mélange est filtré sous vide. Le produit retenu sur le filtre est rincé plusieurs fois à l'eau distillée et séché sous vide.

Masse du produit obtenue:	1,49g
Rendement:	73%
Formule Brute:	C ₆₀ H ₈₀ O ₁₂

Masse Molaire: 993,29g/mol

Point de fusion : 245 -246°C

Spectre de masse Maldi positif $m/z = 1015,6 (M + Na^+)$

Microanalyse pour $C_{60}H_{82}O_{12}$:

Calculé : C = 72,55% H = 8,12%

Trouvé : C = 72,17% H = 8,19%

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 1,23$ ppm (s, 36H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 2,33$ ppm (qn, 8H, $J=8,4$ Hz $-CH_2-CH_2-CH_2-$)

$\delta = 2,51$ ppm (t, 8H, $J=8,8$ Hz $-CH_2-COO-$)

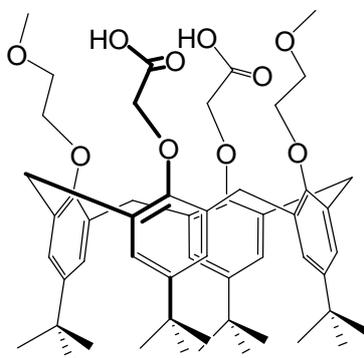
$\delta = 3,21$ ppm (d, 4H, $J=12,4$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 4,17$ ppm (t, 8H, $J=6,8$ Hz Ar-O- CH_2-)

$\delta = 4,58$ ppm (d, 4H, $J=12,2$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 6,78$ ppm (s, 8H, Ar-**H** en méta)

VI.16. Synthèse du *p-ter-butyl-di (carboxy méthoxy)-di (méthoxy -éthoxy) calix[4]arène*.



CLH₂

5, 11, 17, 23-p-tert-butyl-25, 27-di (carboxy méthoxy)-26, 28-di (méthoxy -éthoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL muni d'un condensateur on place 0,38g (0,4mmol) du diglycol -diéthyl acétate *p-tert-butylcalix[4]arène* **6**, 0,20g (1mmol) d'hydroxyde de potassium et 40mL d'un mélange 1 : 1 (eau : éthanol). On agite en chauffant à 80°C pendant 4 heures. Après avoir refroidi jusqu'à température ambiante, la solution est acidifiée avec le HCl concentré jusqu'à un pH 1-2. Un précipité apparaît, on refroidit à 0°C. Après 30 minutes,

le mélange est filtré sous vide. Le produit retenu sur le filtre est rincé plusieurs fois à l'eau distillée et séché sous vide.

Masse du produit obtenue: 0,28g
Rendement: 73%
Formule Brute: $C_{54}H_{72}O_{10}$
Masse Molaire: 881,16g/mol
Point de fusion : 245-246°C
Spectre de masse Maldi positive $m/z = 881,40$ (MH^+)

Microanalyse pour $C_{54}H_{72}O_{10}$:

Calculé : C = 71,59% H = 8,24%

Trouvé : C = 71,26% H = 8,47%

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 0,84$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 1,34$ ppm (s, 18H, $-C(CH_3)_3-$)

$\delta = 3,23$ ppm (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 3,46$ ppm (s, 6H, $-CH_2-O-CH_3$)

$\delta = 3,76$ ppm (t, 4H, $J=3,4$ Hz $-CH_2-CH_2-O-$)

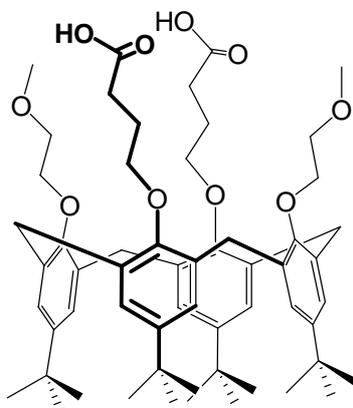
$\delta = 3,98$ ppm (t, 4H, $J=4,7$ Hz ArO- CH_2-CH_2-)

$\delta = 4,40$ ppm (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 4,75$ ppm (s, 4H, Ar-O- CH_2-COO-)

$\delta = 6,58$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

$\delta = 7,18$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

VI.17. Synthèse du *p-ter-butyl-di (carboxy propoxy)-di (méthoxy -éthoxy) calix[4]arène*.LLH₂

5, 11, 17, 23-tétra-ter-butyl-25, 27-di (carboxy propoxy)-26, 28-di (méthoxy -éthoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL muni d'un condensateur on place 0,38g (0,4mmol) du diglycol – diglycol butyrate *p -tert -butylcalix [4]arène*, 0,20g (1mmol) d'hydroxyde de potassium et 40mL d'un mélange 1 :1 (eau :éthanol). On agite en chauffant à 80°C pendant 4 heures. Après avoir refroidi jusqu'à température ambiante, la solution est acidifiée avec le HCl concentré jusqu'à un pH 1-2. Un précipité apparaît, on refroidit à 0°C. Après 30 minutes, le mélange est filtré sous vide. Le produit retenu sur le filtre est rincé plusieurs fois à l'eau distillée et séché sous vide.

Masse du produit obtenue:	0,24g
Rendement:	65%
Formule Brute:	C ₅₈ H ₈₀ O ₁₀
Masse Molaire:	937,27g/mol
Point de fusion :	242-243°C

Spectre de masse Maldi positif m/z = 937,6 (MH⁺)

Microanalyse pour C₅₈H₈₀O₁₀ :

Calculé : C = 74,33% H = 8,60%

Trouvé : C = 74,37% H = 8,46%

Spectre RNM ^1H dans le CDCl_3 à 300MHz

$\delta = 0,85$ ppm (s, 18H, -C(CH $_3$) $_3$ -)

$\delta = 1,31$ ppm (s, 18H, -C(CH $_3$) $_3$ -)

$\delta = 2,45$ ppm (qn, 4H, $J=7,5\text{Hz}$ -CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -)

$\delta = 2,49$ ppm (t, 4H, $J=7,5\text{Hz}$ -CH $_2$ -CH $_2$ -COOH)

$\delta = 3,12$ ppm (d, 4H, $J=12,4\text{Hz}$ Ar-CH $_2$ -Ar) système AB

$\delta = 3,46$ ppm (s, 6H, -CH $_2$ -O-CH $_3$)

$\delta = 3,81$ ppm (t, 4H, $J=5,1\text{Hz}$ -CH $_2$ -CH $_2$ -OCH $_3$)

$\delta = 3,92$ ppm (t, 4H, $J=5,3\text{Hz}$ Ar-O-CH $_2$ -CH $_2$ -OCH $_3$)

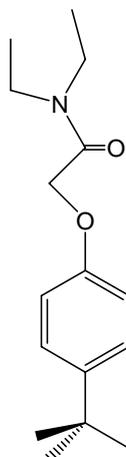
$\delta = 4,03$ ppm (t, 4H, $J=2,6\text{Hz}$ ArO-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -)

$\delta = 4,44$ ppm (d, 4H, $J=12,4\text{Hz}$ Ar-CH $_2$ -Ar) système AB

$\delta = 6,50$ ppm (s, 4H, Ar-H en méta)

$\delta = 7,10$ ppm (s, 4H, Ar-H en méta)

VI.18. Synthèse du *p-ter-butyl-N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy phénol* **9**



9

4-ter-butyl-1-N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy phénol

Dans un ballon de 500mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 7,51g (50mmol) du *p-tert*-butylphénol en solution dans l'acétonitrile (350mL) avec 8,96g (27,5mmol) de Cs_2CO_3 sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes à température ambiante. On rajoute ensuite 8,23g (55mmol) de chloro-N,N-diéthyl, 8,24g (55mmol) de NaI et on chauffe à reflux pendant 2 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le

dichlorométhane et le K_2CO_3 est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée. Le composé **9** est récupéré sous la forme d'une huile.

Masse du produit obtenu : 10,40g
 Rendement: 79%
 Formule Brute: $C_{16}H_{25}O_2N$
 Masse Molaire: 263,38g/mol
 Spectre de masse FAB positive $m/z = 264,17$ (MH^+)

Microanalyse pour $C_{16}H_{25}O_2N$:

Calculé : C = 71,47% H = 9,07% N = 5,32%

Trouvé : C = 71,36% H = 9,01% N = 5,16%

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 1,19$ ppm (t, 6H, $J=7,0$ Hz N- CH_2 - CH_3)

$\delta = 1,29$ ppm (s, 9H, -C (CH_3) $_3$)

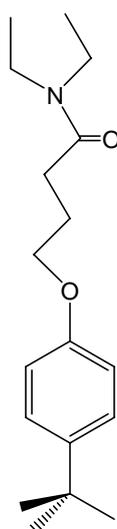
$\delta = 3,37$ ppm (q, 4H, $J=4,3$ Hz -N- CH_2 - CH_3)

$\delta = 4,63$ ppm (s, 2H, Ar-O- CH_2 -CO-)

$\delta = 6,87$ ppm (d, 2H, $J=8,8$ Hz *m* ArH) système AB

$\delta = 7,28$ ppm (d, 2H, $J=8,8$ Hz *O* ArH) système AB

VI.19. Synthèse du *p-ter*-butyl-*N,N*-diéthylaminocarbonylpropoxy phénol **10**



10

4-ter-butyl-1-N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy phénol

Dans un ballon de 250mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 5,17g (22mmol) du *p-ter*-butyl-1-carboxypropoxy phénol **LLH** et 13,08g (110mmol) de SOCl_2 dans 100ml de benzène, le système est placé au reflux pendant 4 heures à 70°C, après évaporation à sec, on obtient le chlorure d'acide **I₁** avec un rendement quantitatif.

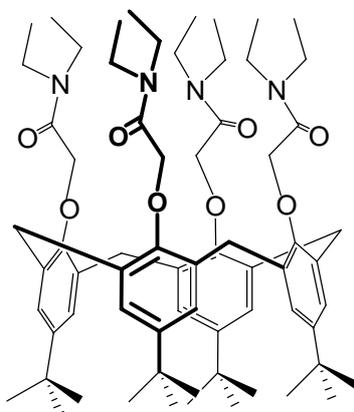
Le composé **I₁** obtenu est mis en solution dans le CH_2Cl_2 avec 15,20g (110mmol) de K_2CO_3 , on laisse agiter pendant 30 minutes sous azote et à température ambiante. On rajoute ensuite 8,04g (110mmol) de du diéthyl amine et on chauffe à reflux pendant 3 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et le K_2CO_3 est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée. Le composé **10** est récupéré après purification par colonne (100% CH_2Cl_2) sous forme d'une huile.

Masse du produit obtenu : 3,01g
Rendement: 47%
Formule Brute: $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$
Masse Molaire: 291,43g/mol
Spectre de masse Maldi positif $m/z = 292, 10 (\text{MH}^+)$
Microanalyse pour $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$:

Calculé : C = 74,18% H = 10,03% N = 4,81%
Trouvé : C = 74,10% H = 9,96% N = 4,66%

Spectre RNM ^1H dans le CDCl_3 à 300MHz

$\delta = 1,10$ ppm (t, 6H, $J=7,1\text{Hz}$ -N- CH_2 -**CH₃**)
 $\delta = 1,29$ ppm (s, 9H, -C (**CH₃**)₃)
 $\delta = 2,14$ ppm (qn, 2H, $J=6,9\text{Hz}$ - CH_2 -**CH₂**- CH_2 -)
 $\delta = 2,50$ ppm (t, 2H, $J=7,1\text{Hz}$ - CH_2 -**CH₂**-CO-)
 $\delta = 3,33$ ppm (q, 4H, $J=7,3\text{Hz}$ -N-**CH₂**- CH_3)
 $\delta = 4,01$ ppm (t, 2H, $J=5,8\text{Hz}$ Ar-O-**CH₂**- CH_2 -)
 $\delta = 6,85$ ppm (d, 2H, $J=6,6\text{Hz}$ *m* Ar**H₂**) système AB
 $\delta = 7,30$ ppm (d, 2H, $J=6,9\text{Hz}$ *O* Ar**H₂**) système AB

VI.20. Synthèse du *p-ter*-butyl-tetrakis (N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy) calix[4]arène 11⁴
**11**
5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 26, 27, 28-tetrakis (N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 500mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 10,65g (16,4mmol) du *p-ter*-butylcalix[4]arène en solution dans l'acétonitrile (350mL) avec 26,72g (82mmol) de Cs₂CO₃ sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes à température ambiante. On rajoute ensuite 12,26g (82mmol) de chloro-N,N-diéthyl acétamide, 12,3g (82mmol) de NaI et on chauffe à reflux pendant 72 heures. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et Cs₂CO₃ est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na₂SO₄, filtrée puis concentrée. Le composé 11 est récupéré après précipitation dans le cyclohexane sous la forme d'une poudre jaune.

Masse du produit obtenu : 15,03g
 Rendement: 83%
 Formule Brute: C₆₈H₁₀₀O₈N₄
 Masse Molaire: 1101,56g/mol
 Point de fusion : 268-269°C
 Spectre de masse Maldi positif m/z = 1102,62 (MH⁺)

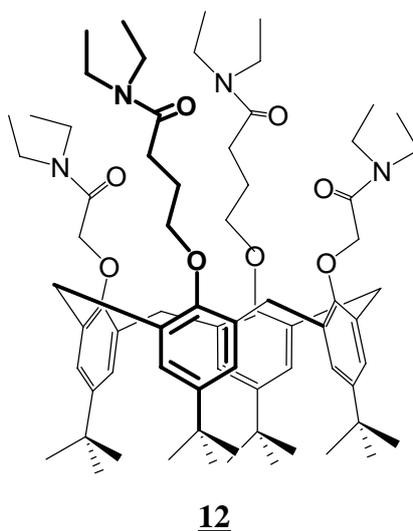
Microanalyse pour C₆₈H₁₀₀O₈N₄ :

Calculé : C= 65,3%	H= 8,05%	N= 4,48%
Trouvé : C= 64,9%	H= 7,88%	N= 4,49%

Spectre RNM ¹H dans le CDCl₃ à 300MHz

- $\delta = 1,17$ ppm (s, 36H, -C (CH₃)₃)
 $\delta = 1,20$ ppm (t, 24H, $J=7,2$ Hz -N-CH₂-CH₃)
 $\delta = 3,20$ ppm (q, 8H, $J=6,2$ Hz -N-CH₂-CH₃)
 $\delta = 3,34$ ppm (d, 4H, $J=12,8$ Hz, Ar-CH₂-Ar) système AB
 $\delta = 3,45$ ppm (q, 8H, $J=7,5$ Hz -N-CH₂-CH₃)
 $\delta = 4,53$ ppm (s, 8H, Ar-O-CH₂-CO-)
 $\delta = 4,47$ ppm (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar-CH₂-Ar) système AB
 $\delta = 7,13$ ppm (s, 4H, Ar-H en méta)

VI.21. Synthèse du *p-ter*-butyl-bis (N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy)-bis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy) calix[4]arène 12



5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 27-bis (N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy)-26, 28-bis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 1,88g (2mmol) du tétra-ter-butyl-di (carboxy méthoxy) -di (carboxy propoxy) calix[4]arène **MLH₄** et 1,19g (10mmol) de SOCl₂ dans 50ml de benzène, le système est placé au reflux pendant 24 heures à 70°C, après évaporation à sec, on obtient le chlorure d'acide **I₂** avec un rendement quantitatif.

Le composé **I₂** obtenu est mis en solution dans le CH₂Cl₂ (70mL) avec 1,38g (10mmol) de K₂CO₃, on laisse agiter pendant 30 minutes sous azote et à température

ambiante. On rajoute ensuite 0,07g (10mmol) de du diéthylamine et on chauffe à reflux pendant 5 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K_2CO_3 est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée. Le composé **12** est récupéré par chromatographie sur colonne de silice (éluant : 95% dichlorométhane et 5% méthanol) sous la forme d'une poudre après précipitation dans le méthanol.

Masse du produit obtenu : 0,97g
 Rendement: 42%
 Formule Brute: $C_{72}H_{108}O_8N_4$
 Masse Molaire: 1157,67g/mol
 Point de fusion : 153 -154°C

Spectre de masse Maldi positif $m/z = 1157,7$ (MH^+)

Microanalyse pour $C_{72}H_{108}O_8N_4$:

Calculé : C = 74,70% H = 9,40% N = 4,84%

Trouvé : C = 74,63% H = 9,23% N = 4,67%

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 0,87$ ppm (s, 18H, -C (**CH**₃)₃)

$\delta = 1,13$ ppm (s, 18H, -C(**CH**₃)₃)

$\delta = 1,26$ ppm (t, 24H, $J=6,8$ Hz -N-CH₂-**CH**₃)

$\delta = 2,05$ ppm (qn, 4H, $J=7,5$ Hz -CH₂-**CH**₂-CH₂-)

$\delta = 2,16$ ppm (t, 4H, $J=6,2$ Hz -CH₂-**CH**₂-CO-)

$\delta = 3,31$ ppm (q, 16H, $J=5,8$ Hz -N-**CH**₂-CH₃)

$\delta = 3,59$ ppm (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar-**CH**₂-Ar) système AB

$\delta = 3,99$ ppm (t, 4H, Ar-O-**CH**₂-CH₂-)

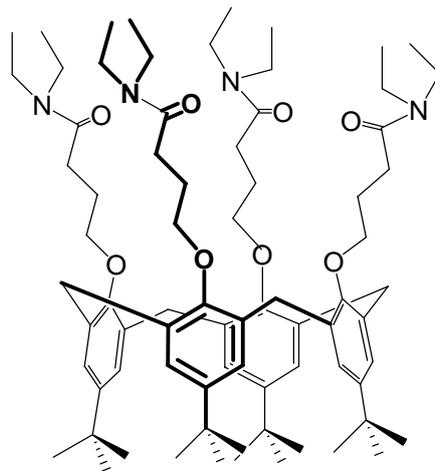
$\delta = 4,31$ ppm (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar-**CH**₂-Ar) système AB

$\delta = 4,65$ ppm (s, 4H, Ar-O-**CH**₂-CO-)

$\delta = 7,07$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

$\delta = 7,10$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

VI.22. Synthèse du *p-ter-butyl-tetrakis* (N,N-diéthylaminocarboxypropoxy) calix[4]arène **13**



13

5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 26, 27, 28-tetrakis (N,N-diéthylaminocarboxypropoxy) calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 1,99g (2mmol) du *p-ter-butyl-tetrakis* (carboxy propoxy) calix[4]arène **LLH₄** et 1,19g (10mmol) de SOCl₂ dans 50ml de benzène, le système est placé au reflux pendant 24 heures à 70°C, après évaporation à sec, on obtient le chlorure d'acide **I₃** avec un rendement quantitatif.

Le composé **I₃** obtenu est mis en solution dans le CH₂Cl₂ (70mL) avec 1,33g (10mmol) de K₂CO₃, on laisse agiter pendant 30 minutes sous azote et à température ambiante. On rajoute ensuite 0,07g (10mmol) de du diéthyl ammonium et on chauffe à reflux pendant 5 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K₂CO₃ est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na₂SO₄, filtrée puis concentrée. Le composé **13** est récupéré après séparation par chromatographie sur colonne de silice (90% dichlorométhane et 10% méthanol) sous la forme d'une huile.

Masse du produit obtenu :	1,14g
Rendement:	47%
Formule Brute:	C ₇₆ H ₁₁₆ O ₈ N ₄
Masse Molaire:	1213,78g/mol

Point de fusion : 111 -112°C

Spectre de masse Maldi positive $m/z = 1235,77 (M + Na^+)$

Microanalyse pour $C_{72}H_{116}O_8N_4$:

Calculé : C = 75,21% H = 9,63% N = 4,62%

Trouvé : C = 74,99% H = 9,78% N = 4,81%

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 1,23$ ppm (s, 36H, -C (CH_3)₃)

$\delta = 1,28$ ppm (t, 24H, $J=7,0$ Hz -N- CH_2 - CH_3)

$\delta = 2,33$ ppm (qn, 8H, $J=7,5$ Hz - CH_2 - CH_2 - CH_2 -)

$\delta = 2,51$ ppm (t, 8H, $J=7,1$ Hz - CH_2 - CH_2 -COO-)

$\delta = 3,21$ ppm (d, 4H, $J=12,4$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

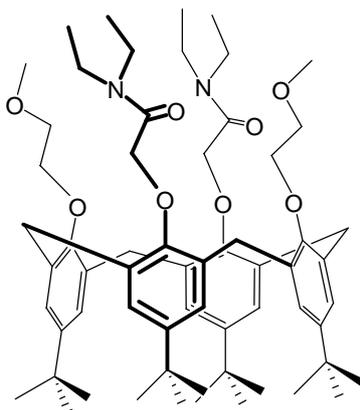
$\delta = 4,12$ ppm (q, 16H, $J=4,8$ Hz -N- CH_2 - CH_3)

$\delta = 4,17$ ppm (t, 8H, $J= 5,2$ Hz Ar-O- CH_2 - CH_2 -)

$\delta = 4,58$ ppm (d, 4H, $J=12,4$ Hz, Ar- CH_2 -Ar) système AB

$\delta = 6,78$ ppm (s, 8H, Ar-**H** en méta)

VI.23. Synthèse du *p-ter-butyl-bis (N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy)-diméthoxyéthoxy calix[4]arène 14*



14

5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 27-bis (N,N-diéthylaminocarbonylméthoxy)-26, 28-diméthoxyéthoxy calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,76g (1mmol) du diglycol-*p*-*tert*-butylcalix[4]arène **5** en solution dans l'acétonitrile (70mL) avec 0,80g (1,05mmol) de Cs₂CO₃ sous atmosphère d'azote, agiter pendant 30 minutes à température ambiante. On rajoute ensuite 0,748g (5mmol) de chloro-N,N-diéthyl acétamide, 0,75g (5mmol) de NaI et on chauffe à reflux pendant 3 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et Cs₂CO₃ est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na₂SO₄, filtrée puis concentrée. Le composé **14** est récupéré par sous la forme d'une poudre blanche.

Masse du produit obtenu : 0,52g
 Rendement: 53%
 Formule Brute: C₆₂H₉₀O₈N₂
 Masse Molaire: 991,41g/mol
 Point de fusion : 246 – 247°C
 Spectre de masse Maldi positif m/z = 991,64 (MH⁺)

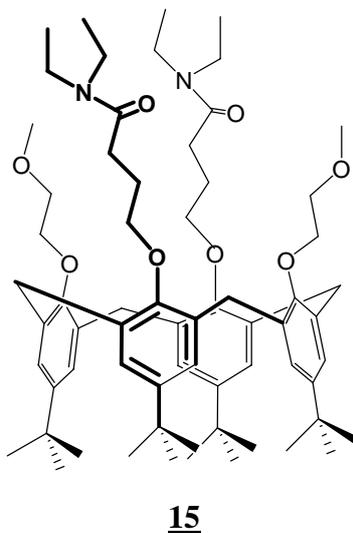
Microanalyse pour C₆₂H₉₀O₈N₂ :

Calculé : C = 75,11% H = 9,15% N = 2,83%
 Trouvé : C = 75,26% H = 9,07% N = 2,89%

Spectre RNM ¹H dans le CDCl₃ à 300MHz

δ = 1,07 ppm (s, 18H, -C(CH₃)₃)
 δ = 1,12 ppm (s, 18H, -C(CH₃)₃)
 δ = 1,21 ppm (t, 12H, J=7,3Hz -N-CH₂-CH₃)
 δ = 3,17 ppm (q, 4H, J=3,9Hz -N-CH₂-CH₃)
 δ = 3,31 ppm (d, 4H, J=13,0Hz, Ar-CH₂-Ar) système AB
 δ = 3,34 ppm (s, 6H, -CH₂-CH₂-O-CH₃)
 δ = 3,62 ppm (t, 4H, J=3,9Hz -N-CH₂-CH₃)
 δ = 4,29 ppm (t, 4H, J=6,0Hz -CH₂-CH₂-O-CH₃)
 δ = 4,44 ppm (d, 4H, J=13,0Hz, Ar-CH₂-Ar) système AB
 δ = 4,52 ppm (t, 4H, J=2,7Hz Ar-O-CH₂-CH₂-)
 δ = 4,85 ppm (s, 4H, Ar-O-CH₂-COO-)
 δ = 7,02 ppm (s, 4H, Ar-H en méta)
 δ = 7,11 ppm (s, 4H, Ar-H en méta)

VI.24. Synthèse du *p-ter*-butyl-bis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy)-diméthoxyéthoxy calix[4]arène 15



5, 11, 17, 23-p-ter-butyl-25, 27-bis (N,N-diéthylaminocarbonylpropoxy)-26, 28-diméthoxyéthoxy calix[4]arène.

Dans un ballon de 100mL surmonté d'un réfrigérant, on introduit 1,87g (2mmol) du *p-ter*-butyl-di (carboxy propoxy)-di (méthoxy -éthoxy) calix[4]arène. **LLH₂** et 0,59g (10mmol) de SOCl₂ dans 50ml de benzène, le système est placé au reflux pendant 4 heures à 70°C, après évaporation à sec, on obtient le chlorure d'acide **I₄** avec un rendement quantitatif.

Le composé **I₄** obtenu est mis en solution dans le CH₂Cl₂ (70ml) avec 1,33g (10mmol) de K₂CO₃, on laisse agiter pendant 30 minutes sous azote et à température ambiante. On rajoute ensuite 0,07g (10mmol) de diéthyl amine et on chauffe à reflux pendant 3 jours. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et K₂CO₃ est neutralisé avec l'acide chlorhydrique HCl 1N. La phase organique est séchée sur le Na₂SO₄, filtrée puis concentrée. Le composé **15** est récupéré après séparation par chromatographie sur colonne de silice (94% dichlorométhane et 6% méthanol) sous la forme d'une huile.

Masse du produit obtenu :	1,17g
Rendement:	56%
Formule Brute:	C ₆₆ H ₉₈ O ₈ N ₂
Masse Molaire:	1047,51g/mol
Spectre de masse Maldi positif m/z =	1069,67 (M + Na ⁺)

Microanalyse pour $C_{66}H_{98}O_8N_2$:

Calculé : C = 75,66% H = 9,44% N = 2,68%

Trouvé : C = 75,30% H = 9,35% N = 2,62%

Spectre RNM 1H dans le $CDCl_3$ à 300MHz

$\delta = 0,98$ ppm (s, 18H, -C (**CH**₃)₃)

$\delta = 1,12$ ppm (t, 12H, $J=6,2$ Hz -N-**CH**₂-**CH**₃)

$\delta = 1,18$ ppm (s, 18H, -C(**CH**₃)₃)

$\delta = 2,34$ ppm (qn, 4H, $J=7,5$ Hz -**CH**₂-**CH**₂-**CH**₂-)

$\delta = 2,48$ ppm (t, 4H, $J=6,3$ Hz -**CH**₂-**CH**₂-CO-)

$\delta = 3,16$ ppm (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar-**CH**₂-Ar) système AB

$\delta = 3,31$ ppm (q, 8H, $J=8,5$ Hz -N-**CH**₂-**CH**₃)

$\delta = 3,40$ ppm (s, 6H, -**CH**₂-**CH**₂-O-**CH**₃)

$\delta = 3,93$ ppm (t, 4H, $J=5,2$ Hz Ar-O-**CH**₂-**CH**₂-O-)

$\delta = 3,95$ ppm (t, 4H, $J=3,7$ Hz) Ar-O-**CH**₂-**CH**₂-O-)

$\delta = 4,15$ ppm (t, 4H, $J=6,7$ Hz Ar-O-**CH**₂-**CH**₂-**CH**₂-)

$\delta = 4,38$ ppm (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar-**CH**₂-Ar) système AB

$\delta = 6,65$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

$\delta = 6,90$ ppm (s, 4H, Ar-**H** en méta)

Bibliographie

¹ T. ARIMURA, M. KUBOTA, T. MATSUDA, O. MANABE and S. SHINKAI,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **1989**, 62, 1674

² A. GUELZIM, S. KHRIFI and F. BAERT,
Acta Crys., **1993**, 49, 2121

³ A. ARDUINI, A. POCHINI, S. REVERBERI, R. UNGARO,
J. Chem. Soc ; Chem. Commun. **1984**, 981.

⁴ N.J. WOLF, E.M. GEORGIEV, A.T. YORDANOV, B.R. WHITTLESEY, H.F. KOCH and
D.M. ROUNDHILL ;
Polyhedron, **1999**, 18 (6), 885

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire est une contribution aux études des propriétés complexantes et extractantes d'une série de récepteurs à base du *p-ter*-butylcalix[4]arène modifié sur le bord inférieur en conformation cône. Dans nos études l'accent est placé sur la longueur de l'espaceur entre le site complexant et les oxygènes autour de l'édifice calixarénique. Ces sites (ester, amide ou carboxylique) ont été choisis selon l'affinité qu'ils ont vis-à-vis des cations alcalins.

La synthèse des produits nouveaux en série ester, carboxylique et amide a été réalisée en une ou plusieurs étapes selon la nature des fonctions greffées d'une part, et selon l'espaceur d'autre part.

Les études de complexation et d'extraction effectuées en série ester pour les cations alcalins montre qu'en augmentant la longueur de l'espaceur, les ligands perdent leur pouvoir complexant. On remarque aussi que l'encapsulation du sodium n'est mise en évidence dans le THF que pour le « tétra courte chaîne » où l'extraction est la plus élevée.

Les études des propriétés ionophoriques en série amide montre que les dérivés tétra amides ou les dérivés ayant au moins deux bras amides courts présentent une stoechiométrie 2 :1 pour les systèmes lithium. Pour les systèmes sodium seuls les composés ayant au moins deux espaceurs courts présentent la stoechiométrie est 1 :1. Ces études ont également montré que le phénomène d'encapsulation n'est plus observable lorsqu'il n'y a que des espaceurs longs.

Parallèlement on montre, une diminution spectaculaire d'extraction quand la molécule présente plus d'espaceurs courts. Il est montré que pour les trois extractants comportant au moins deux espaceurs courts une variation de la sélectivité d'extraction est observée.

Ce travail montre également que nos molécules transportent des paires d'ions sodium à travers une membrane liquide épaisse. A partir d'une modélisation simple les coefficients de transfert globaux ont été déterminés et discutés en vue de mettre en évidence une corrélation avec les effets d'espaceurs et de substituants dans le ligand transporteur, ainsi qu'avec les coefficients de diffusion déterminés par RMN DOSY.

Les résultats montrent que la corrélation n'est pas évidente et que l'évolution des coefficients de transfert ne peut pas s'expliquer par une évolution parallèle des coefficients de diffusion correspondants.

Par ailleurs l'ensemble des données de diffusion obtenu pour les ligands libres et complexés incite à décrire l'hydrodynamique des espèces diffusantes à l'aide d'un modèle qui considère ses espèces comme des ellipsoïdes plutôt que des sphères. La mobilité des complexes calixaréniques semble être très sensible à la configuration des groupements *ter*-butyle.

En série carboxylique, ces études ont montré que la présence d'un cation alcalin susceptible d'être encapsulé dans la cavité calixarénique provoque un effet de préorganisation de la molécule favorisant ainsi l'extraction de l'ion cuivrique quelque soit la longueur de l'espaceur greffé. Il est montré aussi que la substitution progressive d'espaces courts par des espaces longs tend à diminuer l'extraction du cuivre.

ANNEXES

Matériels d'analyses utilisés

AI.1. Spectromètre UV –Visible

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

En analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

Un spectrophotomètre comprend 4 parties essentielles ;

- Source lumineuse,
- Monochromateur,
- Cuve,
- Détecteur.

Éléments constituant un spectrophotomètre U.V. -Visible

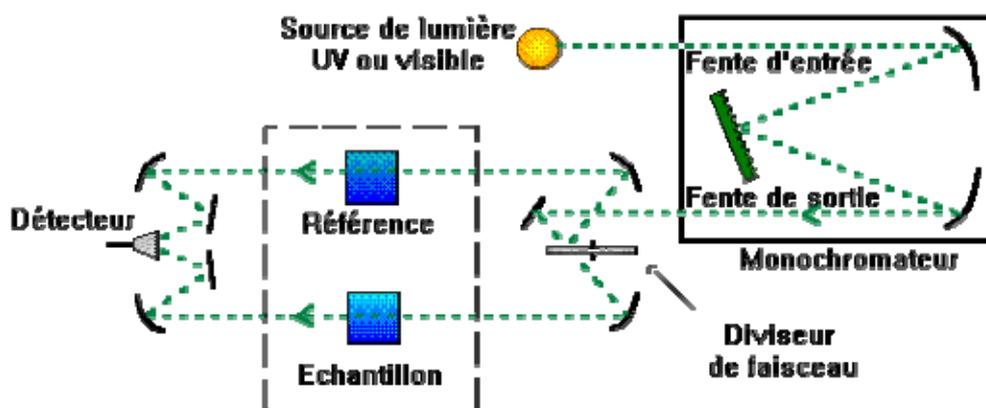


Figure AI-1 : schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

AI.2. Spectromètre d'Absorption Atomique

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des

atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage par exemple.

La méthode est :

- Quantitative
- Relative : il faut donc faire une courbe d'étalonnage

Cette méthode présente de nombreux avantages :

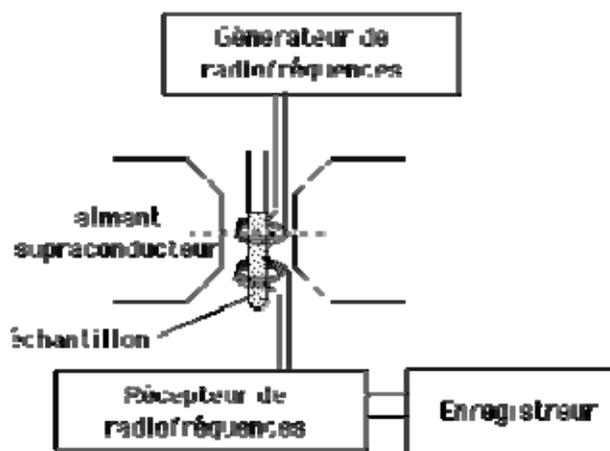
- Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues
- La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.
- Elle est très documentée : tous les pièges sont connus et répertoriés dans le COOK BOOK livré avec l'appareil!
- Elle est peu chère.

Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes... ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm).
- Les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée.
- L'existence d'interférences chimiques sévères complique parfois (exemple: calcium/phosphore).
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée
- Les réglages préliminaires se basent sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants.

AI.3. Spectromètre de Résonance Magnétique Nucléaire

Cette technique, qui utilise les propriétés de résonance des atomes placés dans un champ magnétique, est particulièrement puissante.

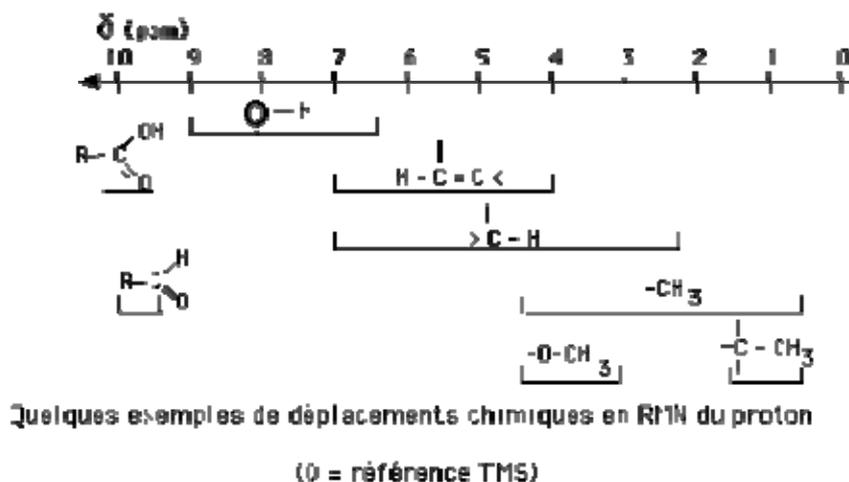


Le principe consiste à (1) utiliser un champ magnétique pour orienter les "spins" nucléaires des atomes, (2) à exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins, (3) après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial, mais ceci n'est pas instantané : cette relaxation dépend d'une composante appelée spin-réseau (interaction des spins avec les autres atomes) et d'une composante spin-spin (interaction entre les spins). Le spin nucléaire se définit comme la résultante des moments cinétiques (= rotation sur eux-mêmes) des protons + neutrons (= nucléons) d'un atome. A ce spin nucléaire est associé un nombre quantique I. La RMN concerne essentiellement les noyaux avec un nombre de spin = 1/2 (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P). Cette méthode permet, à condition de disposer d'une substance parfaitement pure et en quantité suffisante, d'aboutir à la détermination complète des structures avec en particulier la stéréochimie des liaisons entre atomes. Il est possible d'utiliser la RMN du proton (1H-RMN), celle du carbone (^{13}C -RMN) ou celle du phosphore (^{31}P -RMN). La faible abondance du ^{13}C dans la nature (1% environ) fait que la RMN du carbone est peu sensible.

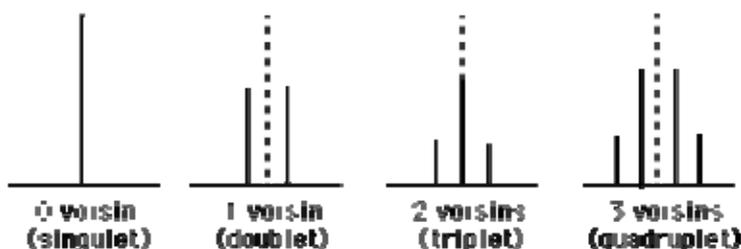
La RMN du proton analyse les composés dissous dans un solvant deutérié (afin que les signaux du solvant n'interfèrent pas avec ceux de la molécule à étudier). Le composé doit être d'abord lyophilisé dans un solvant deutérié (D_2O) afin d'éliminer tout résidu de solvants de HPLC, puis est analysé dans l'appareil pendant une période allant de quelques heures à quelques jours. L'appareil fonctionne par accumulation successive de spectres individuels qui sont ensuite moyennés afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Ceci permet d'obtenir des spectres valables avec de faibles quantités d'échantillon. Le spectre contient un certain nombre de signaux correspondant aux différents protons de la molécule et il convient alors de l'interpréter. Dans un champ magnétique de 10000 Gauss (Bo), les protons résonent à une fréquence très proche de 42,6 MHz. Selon leur environnement, les protons diffèrent et ils

résonneront à cette fréquence pour un champ magnétique (B) légèrement inférieur. On exprimera cette différence (très faible) en ppm du champ B_0 , selon la relation :

$$\delta = (B_0 - B) / B_0 \cdot 10^6 = \text{déplacement chimique (ppm)}$$



Le signal d'un proton est donc caractérisé par son déplacement chimique δ (exprimé en ppm de la valeur du champ magnétique), qui dépend essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent) et des autres substituants portés par ce dernier et les atomes adjacents : la présence de substituants comme des -OH, =O, ou celle de liaisons insaturées (C=C) affectent de façon caractéristique la valeur du déplacement chimique. Par ailleurs, les protons portés par un même carbone ou des atomes adjacents vont présenter des couplages, qui vont se traduire par une multiplicité du signal : le couplage avec un autre proton se traduit par la formation d'un doublet (avec deux protons d'un triplet etc.) et la largeur de ce doublet (exprimée en Hertz) dépend de la valeur des angles dièdres entre les liaisons C-H. La mesure des constantes de couplage permet donc de définir à la fois le nombre des voisins et la stéréochimie de la molécule.



L'application classique de la RMN concerne la détermination des structures moléculaires, qui seront décrites avec la stéréochimie exacte (ex. stéroïdes, oses, oligosaccharides,...).

L'utilisation de techniques de RMN à deux dimensions (^1H - ^1H ou ^{13}C - ^{13}C) permet d'"éclater" le spectre et facilite grandement l'identification des protons ou des carbones couplés. L'analyse en couplage ^1H - ^{13}C permet d'établir la correspondance entre les protons et les atomes de carbone. Ces approches nécessitent toutefois des temps d'accumulation nettement plus longs, mais les progrès réalisés au cours des dernières années ont largement abaissé le seuil des analyses (ex. 10 μg pour un stéroïde)

L'analyse de petites molécules (poids moléculaire $< 10^3$) est relativement aisée. Il n'en va pas de même avec des molécules plus grosses, bien que ceci devienne depuis peu possible. Les outils actuels (appareils à haut champ dotés de moyens informatiques puissants pour le traitement des signaux) permettent de s'attaquer à la structure tridimensionnelle de protéines en solution (un grand avantage par rapport à la cristallographie aux rayons X) pour des poids moléculaires allant jusqu'à 30 kDa. Les structures en α -hélice ou en feuillet- β se traduisent par des relations de proximité (= par des couplages) entre protons qui sont caractéristiques de chacun de ces états. Il est possible également d'analyser des interactions entre deux molécules (ligand-récepteur, métal-acide nucléique,...). La RMN permet donc actuellement des études conformationnelles des macromolécules biologiques.

AII. Méthodes expérimentales

AII.1. Préparation des picrates alcalins.

Les picrates alcalins ont été obtenus à partir de solutions aqueuses chaude d'acide picrique (Fluka) auxquelles sont ajoutées les solutions d'hydroxyde métallique (LiOH, KOH, NaOH, RbOH, CsOH). Les cristaux précipités sont recristallisés dans l'eau. Ils doivent être protégés de l'humidité et de la lumière.

AII.2. Complexation des cations alcalins dans le tétrahydrofurane.

Dans une série de fioles jaugées de 10 mL contenant 1 mL de la solution de picrate alcalin dans le tétrahydrofurane (10^{-3} M), des quantités variables d'une solution à 10^{-3} M de ligand sont ajoutées dans le même solvant. Les fioles sont remplies par le tétrahydrofurane. L'absorbance de ces solutions a été mesurée entre 300-500nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Perkin-Elmer 550S).

AII.3. Complexation des picrates alcalins dans le chloroforme deutéré

Dans un tube RMN, 0,016 g des ligands en solution sont introduits dans 0,5 ml de CDCl_3 . Un excès de picrate alcalin est ajouté. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante et est analysé par un spectromètre 300MHzBrucker SY 300, tous les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS.

AII.4. Préparation des thiocyanates de rubidium et de césium

Les thiocyanates de rubidium et de césium sont préparés par neutralisation de l'hydroxyde de rubidium et du carbonate de césium avec une solution de thiocyanate d'ammonium puis recristallisation dans l'eau.

II.5. Extraction des picrates alcalins

Dans un tube fermé, 10 mL d'une solution aqueuse de picrate alcalin ($2,5 \times 10^{-4}$ M) sont mis en contact avec 10 mL de la phase organique ($2,5 \times 10^{-4}$ M de ligand dans le dichloro-1,2-éthane). Le tube est plongé dans un bain thermostaté à 25 °C, puis agité pendant 20 minutes. Les phases sont séparées et la concentration de picrate restant dans la phase aqueuse

est dosée par la spectrophotométrie UV-Visible (355 nm, 14400 L mol⁻¹ cm⁻¹). Le pourcentage d'extraction est calculé à partir des concentrations de départ et finale du picrate dans la phase aqueuse. Les essais à blanc effectués en absence du ligand ont révélé que seule la présence du ligand donnait lieu à une extraction. Le pourcentage de cation extrait en phase organique a l'expression suivante :

$$\% E = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100$$

A_i étant la moyenne des absorbances de la phase aqueuse après extraction et A_0 l'absorbance de la phase aqueuse en contact avec le diluant organique pur.

AII.6. Transport des thiocyanates alcalins

Les expériences de transport sont effectuées dans un tube en U en verre (Figure 1). Ce système est adapté aux membranes où le diluant est plus dense que l'eau (ici le chloroforme). Ce tube est plongé dans un bain thermostaté à 25 °C. Le tube est rempli par 160 mL d'une solution de ligand (7×10^{-4} M) dans le chloroforme. 80 mL d'une solution aqueuse de thiocyanate alcalin (0,1 M) est introduite dans le compartiment de gauche (phase d'alimentation) et 80 mL d'eau distillée dans le compartiment de droite (phase réceptrice). Les agitateurs sont placés de manière à ce que les interfaces soient au milieu du segment du verre qui relie les deux pales. Ces agitateurs sont soumis à une rotation modérée (100 tours min⁻¹) à l'aide de moteurs synchrones (Heidolph RZR 2000). L'apparition de cations dans la phase réceptrice est suivie en dosant l'ion thiocyanate accompagnant simultanément le cation. La phase réceptrice est régulièrement prélevée (2 mL) et les échantillons sont dilués par une solution de Fe(NO₃)₃ (0,02 M) dans l'acide nitrique (0,2 M) pour le dosage spectrophotométrie UV-Vis (480 nm, 4400 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Pour maintenir la position des interfaces lors des prélèvements de la phase réceptrice, 2 mL de la phase d'alimentation sont également prélevés. La variation de volume de la phase réceptrice est prise en compte dans les calculs. La concentration de thiocyanate alcalin dans la membrane est déterminée en prélevant 2 mL de la phase organique, suivi par une désextraction avec 5 mL d'eau distillée. Les thiocyanates alcalins sont dosés selon la méthode mentionnée précédemment. De plus, pour déterminer la concentration d'extraction à l'état

équilibre (C_1), 10 mL de la solution de thiocyanate alcalin (0,1 M) et le même volume de la solution de ligand dans le chloroforme sont placés dans un tube fermé. Celui-ci est plongé dans un bain thermostaté à 25 °C, puis agité pendant 20 minutes. Les deux phases sont séparées et 5 mL de la phase organique est déséxtrait par l'eau distillée. La quantité de métal extrait est dosée comme précédemment.

AII.7. Extraction du cuivre, sodium et potassium en milieu tamponné acétate

Nous avons effectué dans cette partie des extractions liquide-liquide des cations métalliques sous la forme acétate (tampon) de l'eau ultra pure vers un mélange 1,2-dichloro éthane : 1-décanol (95 :5).

- Dans la phase aqueuse, la concentration en cuivre est de 10^{-4} M et 0,5M en sel de fond afin de maintenir la force ionique constante.
- La concentration de l'acide acétique est de 0,5M afin de travailler à pH fixe (milieu tampon $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$)
- Dans la phase organique, les concentrations en ligand calixarénique est de 5×10^{-4} M puis de 2×10^{-3} M pour les monomères.

Le décanol a été utilisé pour éviter la formation de la troisième phase.

Les deux phases à volume égal (50cL) sont agitées pendant 20 minutes puis la phase organique est déséxtrait par une solution d'acide chlorhydrique 0,1M.

Le dosage des métaux est effectué par le spectre d'absorption atomique selon les conditions standard présentées dans le tableau 1.

Tableau AII-1 : Conditions standards d'analyse des ions alcalins en Spectre Absorption Atomique.

Ions	Longueur d'onde (nm)	Limite de détection (mg/mL)	Limite de linéarité (mg/mL)	Contrôle d'ionisation (mg/mL)
Na^+	589,0	0,012	1	$[\text{Cs}^+] = 3000$
K^+	766,5	0,043	2	$[\text{Cs}^+] = 3000$
Cu^{2+}				

AIII. Méthode de ROSE –DRAGO

Les constantes de formation K_f des paires d'ions « lâches » à partir des paires d'ions serrées en supposons la stoechiométrie 1 :1 sont définies par l'équilibre:



$$K_f = \frac{[MLPic]_{org}}{[MPic]_{aq} [L]_{org}}$$

$$[MLPic]_{org} = [M]_{org}$$

$$[MPic] = [Mpic]_0 - [M]_{org}$$

$$[L] = [L]_0 - [M]_{org}$$

$$K_f = \frac{[M]_{org}}{([MPic]_0 - [M]_{org})([L]_0 - [M]_{org})}$$

$$\text{or } A = \varepsilon l C \Rightarrow C = \frac{A}{\varepsilon l}$$

$$K_f = \frac{\frac{A}{\varepsilon l}}{(C_0 - \frac{A}{\varepsilon l})(C_0 - \frac{A}{\varepsilon l})} \quad \text{avec } \varepsilon \text{ le maximum d'absorption correspondant à } (MLpic)$$

$$A_{\text{exp}}(MLPic) = \varepsilon_{\text{min}}(MPic) * ([MPic]_0 - [MLPic]) + \varepsilon_{\text{max}}(MLPic) * ([MLPic])$$

$$A_{\text{exp}}(MPic) = \varepsilon_{\text{max}}(MPic) * ([MPic]_0 - [MLPic]) + \varepsilon_{\text{min}}(MLPic) * ([MLPic])$$

$$\text{Avec } [MLPic] = \left(\left(\frac{1}{K_f} \right) + [MPic]_0 + [L] \right) - \left(\left(\left(\frac{1}{K_f} \right) + [MPic]_0 + [L] \right)^2 - (4 * [MPic]_0 * [L]) \right)^{0,5} / 2$$

ANNEXE III : Méthode de ROSE –DRAGO

La stœchiométrie des complexes formés par ces dérivés est obtenue en traçant la variation de l'absorbance de la paire d'ions associée ou séparée en fonction du rapport ligand sur métal. Cette méthode permet de définir la stœchiométrie 1 :1.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la **Figure AIII-1** le cas du sodium avec les ligands **11** (a) et **14** (b).

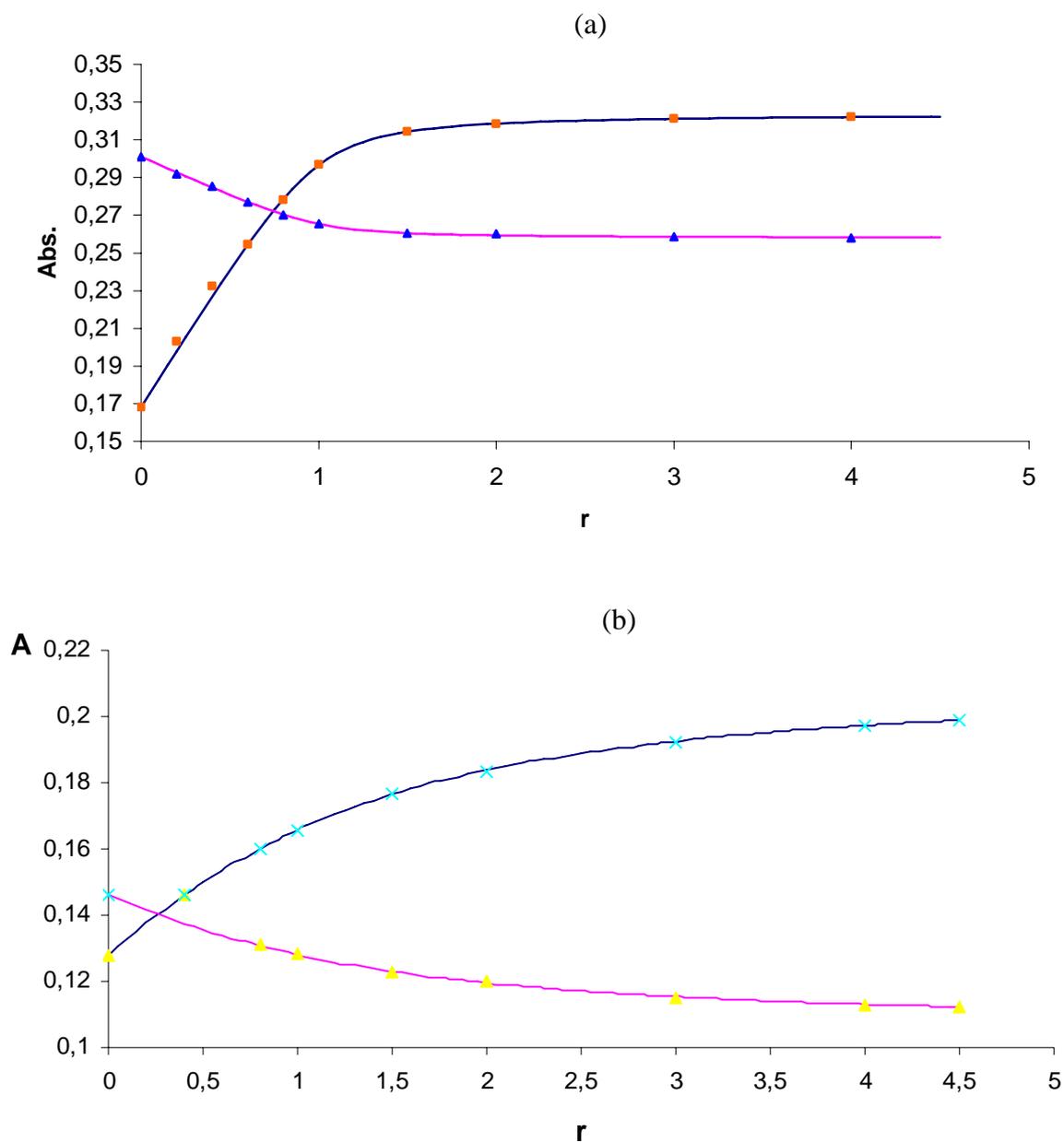


Figure A-2: Variation de l’Absorbance de la solution du picrate de sodium dans le THF à longueur d’onde du maximum d’absorption de la paire d’ions associée (Na^+Pic^-) et séparée (NaL^+, Pic^-) en fonction du rapport Ligand sur métal

(a) $[11]/[Na^+Pic^-]$

(b) $[14]/[Na^+Pic^-]$

AIV. Modélisation du transport

Le flux de transfert d'un soluté sur une distance δ avec un gradient de concentration de ΔC peut être défini selon la première loi de Fick :

$$J = Kx\Delta C \quad K = D/\delta \quad (1)$$

(J : flux, K : coefficient de transfert, D : coefficient de diffusion et δ : épaisseur des couches non agitées dans le systèmes de transport.)

L'application de la loi générale de conservation de la matière pour l'espèce diffusée :

$$\text{Vitesse d'entrée} - \text{Vitesse de sortie} = \text{Vitesse d'accumulation}$$

conduit dans le cas de la membrane liquide à l'équation suivante :

$$S_1 J_1 - S_2 J_2 = V_m \frac{dC_m}{dt} \quad (2)$$

avec,

$$S_2 J_2 = V_{II} \frac{dC_{II}}{dt} \quad (3)$$

où, S_1 et S_2 sont les surfaces des interfaces 1 et 2,

J_1 et J_2 représentent respectivement les flux des espèces diffusées à travers les couches non – agitées de la membrane à la première et deuxième interface.

C_m est la concentration du soluté dans la phase organique.

V_m est le volume de la membrane.

En introduisant le coefficient de transfert K_{org} et les gradients de concentrations pour l'expression du flux, l'équation (2) peut être réécrite de la manière suivante :

$$S_1 \cdot K_{org} \cdot (C_{1i} - C_m) - S_2 \cdot K_{org2} \cdot (C_m - C_{2i}) = V_m \frac{dC_m}{dt} \quad (4)$$

dans laquelle C_{1i} et C_{2i} sont des concentrations interfaciales et C_m la concentration de la membrane (figure 1).

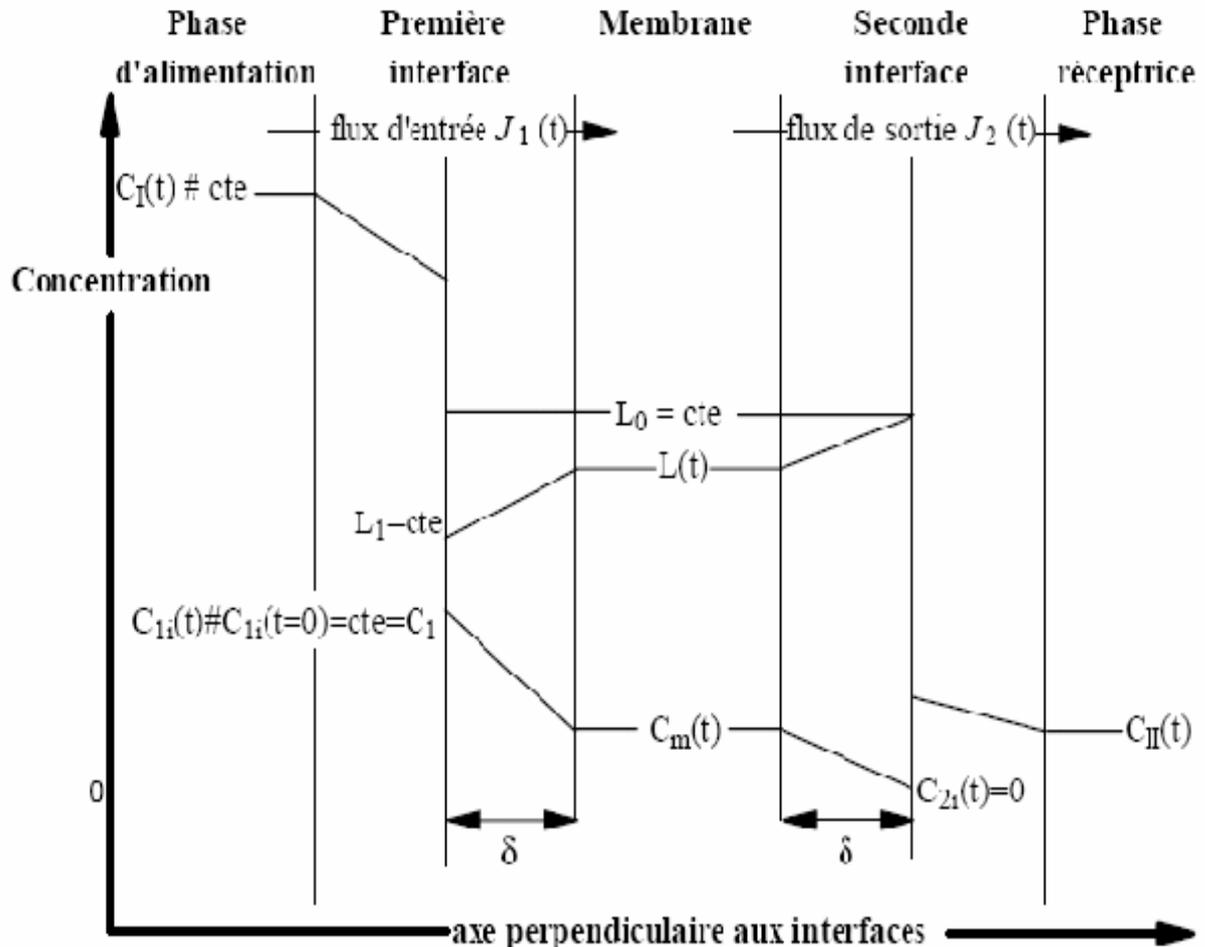


Figure A-3: Représentation schématique du profil de concentration dans le processus de transport.

Pour le système expérimental utilisé (tube en U), les surfaces sont équivalentes ($S_1 = S_2 = S$) et pour des raisons de symétrie, on peut considérer que $K_{org1} = K_{org2} = K_{org}$.

Notons que le modèle développé ci-dessous est valable dans des conditions expérimentales où la concentration initiale du soluté dans la phase aqueuse d'alimentation est considérée comme constante ($C_1(t) = \text{constante}$). Pour les premiers temps, C_{1i} peut être considéré comme la

concentration du complexe à l'état d'équilibre (C_1). Cette concentration peut être déterminée à partir d'une expérience d'extraction réalisée dans les mêmes conditions que le transport.

En supposant la concentration zéro pour le complexe à la deuxième interface ($C_{2i} = 0$), l'équation (4) peut être simplifiée :

$$S.K_{org}(C_1 - 2C_m) = V_m \frac{dC_m}{dt} \quad (5)$$

L'intégration de cette équation conduit à l'expression de la concentration du complexe dans la phase organique :

$$\int_0^{C_m} \frac{dC_m}{C_1 - 2C_m} = \int_0^t \frac{SK_{org}}{V_m} dt \quad (6)$$

$$C_m(t) = \frac{C_1}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2K_{org}.S.t}{V_m}\right) \right] \quad (7)$$

A partir des équations (3) et (4), on peut définir :

$$K_{org}.C_m = \frac{V_{II}}{S} \cdot \frac{dC_{II}}{dt} \quad (8)$$

où V_{II} est le volume de la phase réceptrice. En combinant les équations (5) et (6), on obtient une expression pour la concentration du soluté dans la phase réceptrice :

$$C_{II}(t) = \frac{K_{org}.S}{2V_{II}}.C_1.t - \frac{C_1.V_m}{4V_{II}} + \frac{C_1.V_m}{4V_{II}} \exp\left[-\frac{2S.K_{org}.t}{V_m}\right] \quad (9)$$

ANNEXE IV : Modélisation du transport

la partie linéaire de l'équation (8) donne la variation de la concentration de l'espèce diffusée en fonction du temps à l'état stationnaire :

$$C_{II \text{ stationnaire}} = \frac{K_{org} \cdot S}{2V_{II}} \cdot C_1 \cdot t - \frac{C_1 \cdot V_m}{4V_{II}} \quad (10)$$

La pente de l'équation ci-dessus est proportionnelle à la vitesse de transfert :

$$V_s = \frac{K_{org} \cdot C_1 \cdot S}{2} \quad (11)$$

Ce modèle est valable aussi longtemps que la concentration en complexe à la première interface reste constante (C_1) et que la concentration de ce complexe à la deuxième interface reste identiquement nulle.

La validité de ce modèle peut être examinée en ajustant les courbes résultantes des équations (7) et (8) aux données expérimentales correspondantes. Cet ajustement s'effectue en faisant varier la valeur de k_{org} .

Résumé

Dans ce travail on étudie les propriétés complexantes et extractantes des dérivés calix[4]aréniques avec des bras de type $O(CH_2)_nR$ [R : fonction complexante (ester, amide ou acide carboxylique) et n =espaceur ;1 ou 3]. L'accent est mis sur la synthèse des composés nouveaux à fonctionnalités mixtes en conformation cône.

On détermine la stoechiométrie et la stabilité des complexes en série alcalin, et les propriétés extractantes ainsi que la cinétique de transport à travers une membrane liquide épaisse.

En série ester, l'encapsulation n'est mise en évidence et confirmée que pour le système Na^+ avec le composé ayant quatre espaceurs courts.

En série amide, l'encapsulation n'est définie que pour les composés ayant au moins deux espaceurs courts. Une forte extraction et une sélectivité spécifique sont mises en évidence dans ces systèmes. L'évolution des coefficients de transfert à travers une membrane liquide est comparée à celle des coefficients de diffusion déterminés par RMN DOSY.

En série carboxylique, on constate que l'extraction de l'ion cuivrique n'a lieu qu'en présence d'ion monovalent encapsulable dans le calixarène.

Mots clés : Calix[4]arène, site complexant, espaceurs, stoechiométrie, encapsulation, extraction liquide -liquide, membrane liquide, RMN DOSY

Abstract

Complexation and extraction properties of calix[4]arene derivatives bearing arms of the type $O(CH_2)_nR$ [R: being a complexation function (ester, amide or carboxylic acid) and n (spacer)=1or3]. News compounds (calix[4]arènes in cone conformation) having two arms $n=1$ and two arms $n=3$ have been synthesized.

Alkali complexes are characterized (stoichiometry, stability, extraction and transport properties).

In a series of ester derivatives, the cation encapsulation in the calixarene cavity is observed only for the tetraester with $n=1$.

In a series of amide derivatives, encapsulation in the calixarène cavity takes place in at least two arms with $n=1$ are present. Then, high extraction levels and specific selectivities are observed. From liquid membrane transports experiments, mass transfer coefficients (K) are determined and compared with ligand and complex diffusion coefficients (D) obtained from NMR DOSY. According to diffusion theory a simple proportionality relationship is expected but not observed experimentally.

In a series of carboxylic derivatives high extraction of copper II is observed in the presence of coextracted monovalent ion.

Keywords : Calix[4]arene, complexing sites, spacers, stoichiometry, encapsulation, liquid liquid extraction, liquid membrane, DOSY NMR.