



HAL
open science

Élaboration de matériaux moléculaires à partir d'unités calixaréniques

Sami Ben Maamar

► **To cite this version:**

Sami Ben Maamar. Élaboration de matériaux moléculaires à partir d'unités calixaréniques. Chimie. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT: . tel-00341104

HAL Id: tel-00341104

<https://theses.hal.science/tel-00341104>

Submitted on 24 Nov 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 173-2008

Année 2008

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006 et arrêté du 6 janvier 2005)

Spécialité : CHIMIE

Par

Sami BEN MAAMAR

**Elaboration de matériaux moléculaires à partir d'unités
calixaréniques**

présentée et soutenue publiquement le

05 Novembre 2008

Directeurs de thèse:

M. Roger LAMARTINE (UCBLyon 1)

M. Faouzi MEGANEM (U.7 Nov. Carthage)

JURY:

M. Rafik KALFAT

M. Lotfi EL EFRIT

M. Amar ZERROUKHI

M. Roger LAMARTINE

M. Francis VOCANSON

M. Faouzi MEGANEM

Professeur, INRAP à Sidi Thabet

Professeur, F. S. Tunis

Professeur, UJM à Saint Etienne

Professeur, UCB Lyon 1

Professeur, UJM à Saint Etienne

Professeur, F.S. Bizerte

Examineur

Rapporteur

Rapporteur

Directeur

Co-directeur

Directeur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur: M. le Professeur P. COCHAT

Directeur: M. le Professeur X. MARTIN

Directeur: M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur: M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur: M. O. ROBIN

Directeur: M. le Professeur F. LOCHER

Directeur: M. le Professeur MATILLON

Directeur: M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur: Mme. le Professeur S. FLECK

Directeur: M. le Professeur H. PINON

Directeur: M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur: M. le Professeur G. CLERC

Directeur: M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur: M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur: M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur: Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur: M. C. COLLIGNON

Directeur: M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur: M. le Professeur M. C. COULET

Directeur: M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur: M. le Professeur J.C. AUGROS

A mes Parents,

A mes Frères et mes Sœurs,

A mon Beau Frère et mes Belles Sœurs,

A mes Neveux et mes Nièces,

A mes cousins et mes cousines

Pour leur soutien et leur présence de toujours.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée à l'Equipe Chimie Supramoléculaire Appliquée (CSAp) de l'Institut de Chimie et Biochimie Moléculaire et Supramoléculaire (ICBMS), dans l'UMR 5246 du CNRS à l'Université Claude Bernard Lyon 1, dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Synthèse Organique de la Faculté des Sciences de Bizerte.

Je tiens tout d'abord à remercier très vivement le Pr. Faouzi Meganem qui m'a accueilli dans son laboratoire dès mon stage de master et pour ces quatre années de thèse. Je le remercie pour m'avoir conseillé, guidé et donné le goût de la recherche.

Je voudrais remercier le Pr. Roger Lamartine pour avoir dirigé cette thèse, pour l'accueil au sein de son équipe et pour son soutien qui m'a permis de déterminer cette thèse dans des conditions favorables.

Je remercie aussi le Pr. Francis Vocanson, pour m'avoir dirigé tout au long de ma thèse, pour ses conseils, ses aides, ses encouragements et sa disponibilité, pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours des trois années passées.

Je remercie très chaleureusement le Pr. Lotfi El Efrit du Laboratoire synthèse organique et hétérocyclique de la Faculté des Sciences de Tunis et le Pr. Amar Zerroukhi du Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques – Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Université Jean Monnet Saint Etienne d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement le Pr. Rafik Kalfat de l'Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique de Sidi Thabet pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie le Dr. Isabelle Bonnamour pour son soutien ainsi que les Dr. Caroline Félix et Ulrich Darbost et M. Christian Duchamp, technicien du laboratoire, pour leurs aides.

Je remercie le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche Scientifique et de Technologie et la Région Rhône-Alpes pour le soutien financier.

Merci à mes, nouveaux et anciens, collègues de laboratoire, Narjès, Carlos, Jana, Laure, Pierre-Jean, Hoai, Taïzo, Fred, Khalile, Karima, Leila, Stefania, Natsagma, Ouais,

Pascale, Mouna, JoaKim, Jeff et Cindy (France) ; Amira, Ibtissem, Abir, Nizar, Zied et Abid (Tunisie).

Merci à mes ami(e)s Mohamed Bahri, Bechir, Riadh, Mohamed Mehnaoui, Ameer, Anis, Ahmed, Nizar, Carlo, Carlos, Alexis, Imen, Chayma et Karima.

Enfin, cette thèse n'aurait peut-être pas vu le jour sans le soutien inconditionnel de mes parents, de mes frères et de mes sœurs. Par ces quelques mots, je tiens à les remercier chaleureusement.

LISTE DES ABREVIATIONS

AIBN	Azobisisobutyronitrile	PPO	Polypropylène Oxyde
Ar	Aromatique	P123	EO _n PO _m EO _n
ATG	Analyse Thermogravimétrique	ppm	Partie par million
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization	Ph	Phényle
BET	Brunauer-Emmett-Teller	PF	Point de Fusion
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	PEO	Polyéthylène Oxyde
CCM	Chromatographie sur Couche mince	q	Quadruplet
Coll	Collaborateurs	RMN	Résonance Magnétique , Nucléaire
COSY	Correlated Spectroscopy	RX	, Rayons X
d	Doublet	s	Singlet
dd	Doublet de doublet	SBA	Santa-Barbara
DEPT	Distortionless Enhancement par Polarisation Transfer	t	Triplet
DMF	Diméthylformamide	t-Bu	Tertio-butyle
éq	Equivalent	TEOS	Tétraéthoxysilane
ES-MS	Spectre de masse par électrospray (ElectroSpray-Mass Spectrometry)	TG	Thermogravimetric
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée	THF	Tétrahydrofurane
IR-TF	Infra Rouge à Transformée de Fourier	TMOS	Tétraméthoxysilane
J	Constante de couplage	UV	UltraViolet
m	Multiplet ou massif	δ	Déplacement chimique
MCM	Mobil Catalytic Material		
MET	Microscopie Electronique à Transmission		
MLCT	Transfert de charge du métal au ligand (Metal to ligand Charge Transfert)		
MMA	Methacrylate de méthyle		
mmoles	10 ⁻³ moles		
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy		
ONL	Optique Non Linéaire		

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction	3
I.2. Historique	3
I.3. Nomenclature	5
I.4. Synthèse des calixarènes	6
I.4.1. Synthèse en une étape	7
I.4.2. Synthèse multi-étape	9
I.4.2.1. Synthèse multi-étape non convergente.....	9
I.4.2.2. Synthèse multi-étape convergente.....	10
I.5. Conformations et caractérisation des calix[4]arènes.....	11
I.5.1. Conformations des calix[4]arènes.....	11
I.5.2. Caractérisation des conformations des calix[4]arènes	12
I.6. Fonctionnalisation des calix[4]arènes	16
I.6.1. Fonctionnalisation de la partie basse.....	16
I.6.1.1. Tétralkylation	18
I.6.1.2. Trialkylation	18
I.6.1.3. 1,2-dialkylation	18
I.6.1.4. 1,3-dialkylation	18
I.6.1.5. Monoalkylation	19
I.6.2. Fonctionnalisation de la partie haute.....	19
I.6.3. Nature chimique du pont reliant les unités phénoliques	20
I.7. Synthèse des thiacalixarènes	20
I.7.1. Chimie des thiacalix[4]arènes	23
I.7.1.1. Modification de la partie haute	23
I.7.1.2. Modification de la partie basse	24
I.7.1.3. Modifications propres aux thiacalixarènes.....	27
I.7.1.3.1. Réaction du pont de sulfure.....	27
I.7.1.3.2. Remplacement des OH par des groupes NH ₂	28
I.8. Propriétés complexantes des calixarènes	28
I.8.1. Les calixarènes parents.....	28
I.8.2. Les calixarènes chimiquement modifiés	29
I.9. Conclusion.....	29

CHAPITRE II ELABORATION DE MATERIAUX HYBRIDES CALIXARENIQUES

II.1. Introduction aux matériaux hybrides	31
II.2. Silices hybrides par la voie sol-gel : application à l'extraction	32
II.2.1. Le procédé sol-gel.....	32

II.2.2. Méthodes de synthèse des silices hybrides par la voie sol-gel	34
II.2.2.1. Silices hybrides par réseau interpénétré.....	35
II.2.2.2. Silices hybrides par liaison covalente Si-C.....	35
II.2.3. Synthèse de silices hybrides post-fonctionnalisées.....	37
II.2.3.1. Post-fonctionnalisation par imprégnation	37
II.2.3.2. Post-fonctionnalisation par greffage	38
II.3. Les silices mésoporeuses	38
II.3.1. Les silices mésoporeuses de la famille M41S	39
II.3.2. La silice de type SBA-15	40
II.3.3. Conclusions.....	44
II.4. Partie expérimentale.....	44
II.4.1. Introduction.....	44
II.4.2. Synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15	45
II.4.2.1. Choix de la SBA-15	45
II.4.2.2. Mode opératoire	46
II.4.3. Synthèse et caractérisation des monomères calixaréniques.....	47
II.4.3.1. Synthèse du 5,11,17,23-tert-butyl-25-(4-mercaptopropyl- triméthoxysilane)butyloxy-26,27,28-tripropylxycalix[4]arène (3)	48
II.4.3.2. Synthèse du 5,11,17,23-tert-butyl-25,27-di-(4-mercaptopropyl- triméthoxysilane)butyloxy-26,28-dipropylxycalix[4]arène (6).....	49
II.4.4. Synthèse et caractérisation de silice SBA-15 hybride	50
II.4.4.1. Synthèse de la silice greffée.....	50
II.4.4.2. Caractérisation physico-chimique de la silice hybride	51
II.4.4.2.1. Diffraction des rayons X.....	51
II.4.4.2.2. Mesures de surface spécifique et de porosité par adsorption de gaz	53
II.4.4.2.2.1. Principe	53
II.4.4.2.2.2. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET	54
II.4.4.2.2.3. Distribution de taille des pores calculée par la méthode BJH	54
II.4.4.2.2.4. Analyse des isothermes de sorption.....	55
II.4.4.2.2.5. Résultats.....	56
II.4.4.2.3. Microscopie électronique à transmission (TEM).....	58
II.4.4.2.4. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	59
II.4.4.2.5. Caractérisation par la RMN CP-MAS du ²⁹ Si	60
II.4.4.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	63
II.4.5. Application à l'extraction des métaux	64
II.4.5.1. Généralités	64
II.4.5.2. Résultats.....	65
II.5 Conclusion	67

CHAPITRE III COMPLEXATION D'IONS METALLIQUES PAR DES LIGANDS CALIXARENIQUES

III.1. Introduction	68
III.2. Méthodes de détermination des complexes	68
III.2.1 Etude par spectrométrie UV-visible	68
III.2.1.1. Détermination de la stœchiométrie des complexes	69
III.2.1.1.1. Méthode des variations continues	70
III.2.1.1.2. Méthode du rapport molaire	71
III.2.1.2. Détermination des constantes d'équilibre.....	72

III.2.2. Etude par RMN ^1H	75
III.3. Synthèse des ligands calixaréniques.....	75
III.3.1. Choix des ligands	75
III.3.2. Synthèse des ligands thiacalixaréniques.....	75
III.3.2.1. Synthèse du 5,11,17,23-tétra-tert-butyl-26,27,28-(N,N-diéthylamide) méthoxy-25-hydroxythiacalix[4]arène (7)	75
III.3.2.2. Autres réactions de trifonctionnalisation.....	77
III.3.2.3. Synthèse du 5,11,17,23-tétra-tert-butyl-26,27,28-(N,N- diéthylamide)méthoxy-25-propyloxythiacalix[4]arène (9)	78
III.3.2.3. Synthèse du 5,11,17,23-tétra-tert-butyl-26,27,28-(N,N- diéthylamide)méthoxy- 25- (éthooxycarbonyl)méthoxythiacalix[4]arène (10)	79
III.3.2.4. Synthèse du 5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25,26,27,28-(N,N- diéthylamide)méthox thiacalix[4]arène (11)	80
III.4. Etude des propriétés de complexation	80
III.4.1. Etude des propriétés de complexation du ligand 7 par spectrométrie UV-visible	81
III.4.1.1. Etude de complexe de cadmium (II)	81
III.4.1.2. Etude de complexe de plomb (II)	84
III.4.1.3. Etude des complexes de nickel (II), d'argent (I), de mercure (I), de zinc (II), de cuivre (II) et de palladium (II)	86
III.4.1.4. Conclusion	88
III.4.2. Etude des propriétés de complexation du ligand 9 par spectrométrie UV-visible	88
III.4.2.1. Etude de complexe de palladium (II)	88
III.4.2.2. Etude de complexe de mercure (II)	90
III.4.2.3. Etude des complexes de cadmium (II), de plomb (II), de nickel (II), d'argent (I), de zinc (II) et de cuivre (II)	93
III.4.2.4. Conclusion	94
III.4.3. Etude des propriétés de complexation du ligand 10 par spectrométrie UV-visible	95
III.4.3.1. Etude de complexe d'argent (I).....	95
III.4.3.2. Etude de complexe de palladium (II)	97
III.4.3.3. Etude des complexes de cadmium (II), de plomb (II), de nickel (II), de mercure (II), de zinc (II) et de cuivre (II)	98
III.4.3.4. Conclusion	100
III.4.4. Etude des propriétés de complexation du ligand 11 par spectrométrie UV-visible	101
III.4.4.1. Etude de complexe de palladium (II).....	101
III.4.4.2. Etude des complexes de mercure (II)	102
III.4.4.2.1. Etude avec HgCl_2	102
III.4.4.2.2. Etude avec $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	104
III.4.4.2.3. Conclusion	107
III.5. Conclusion générale	107

CHAPITRE IV

ELABORATION DE MATERIAUX ORGANIQUES CALIXARENIQUES

IV.1. Introduction	109
IV.2. Etude bibliographique	109
IV.3. Synthèse de copolymères calixaréniques par processus radicalaire.....	117

IV.3.1. Synthèse de monomères calixaréniques 12, 15, 17, 20.....	117
IV.3.1.1. A partir du p-tert-butylcalix[4]arène	118
IV.3.1.1.1. Synthèse du p-tert-butyl-25,26,27-tripropyloxy-28- acryloyloxy-calix[4]arène 12	118
IV.3.1.1.2. Synthèse du p-tert-butyl-25,26,27-tripropyloxy-28-pentyl-(3- méthacryloyloxy)-oxycalix[4]arène 15	119
IV.3.1.2. A partir du calix[4]arène	120
IV.3.1.2.1. Synthèse du 25,26,27-triméthoxy-28-acryloyloxy-calix[4]arène 17	120
IV.3.1.2.2. Synthèse du 25,26,27-triméthoxy-28-pentyl-(3-méthacryloyloxy)- oxycalix[4]arène 20	122
IV.3.2. Tenue des polymères et copolymères en conditions opératoires d'ipsonitration et d'ipsosulfonation	123
IV.3.2.1. Conditions d'ipsonitration.....	123
IV.3.2.2. Conditions d'ipsosulfonation	124
IV.3.2.3. Conclusion.....	124
IV.3.3. Réduction des nitrocalixarènes.....	125
IV.3.3.1. Etude bibliographique	125
IV.3.3.2. Mises en œuvre de protocoles de réduction	127
IV.3.4. Synthèse de copolymères calixaréniques	129
IV.4. Elaboration de copolymères calixaréniques par greffage.....	130
IV.4.1. Synthèse de monomères calixaréniques 22, 24	130
IV.4.1.1. Synthèse du p-tert-butyl-25,26,27-tripropyloxy-28- aminobutyloxy-calix[4]arène 22	131
IV.4.1.2. Synthèse du 25,26,27-triméthoxy-28-aminobutyloxy-calix[4]arène 24.....	131
IV.4.2. Greffage des macrocycles sur les copolymères organiques	132
IV.5. Conclusion.....	133
 CONCLUSION GENERALE	 135
 PARTIE EXPERIMENTALE.....	 137

Introduction générale

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

Dans les années 1960 ont été découverts des composés cycliques naturels à propriété antibiotique, d'abord, puis des molécules cycliques synthétiques capables de complexer sélectivement certains cations métalliques qui s'insèrent spontanément au centre de la molécule. La molécule présente une fonction de reconnaissance vis-à-vis du substrat (le cation dans ce cas). La sélection réalisée par ces molécules hôtes a immédiatement fasciné les chimistes en raison du mimétisme de ces processus avec ceux rencontrés dans les systèmes biologiques lors du transport des ions sodium et potassium, qui assurent la transmission de l'influx nerveux. Les perspectives ouvertes par la chimie supramoléculaire sont immenses dans le domaine biomimétique mais aussi à l'interface avec la physique et la science des matériaux. Ainsi, des substrats conducteurs électriques pourraient assurer une transmission de l'information à l'échelle moléculaire; la « nanoélectronique » conduira certainement à une révolution dans le domaine de la miniaturisation. D'autres développements concernent l'utilisation de la reconnaissance comme moyen de contrôle de dispositifs.

Dans ce contexte, nous nous intéressons à une famille de macrocycles synthétiques appelée « calixarènes ». Ces oligomères phénoliques peuvent être relativement facilement fonctionnalisés conduisant à des structures capables de reconnaître des ions (anions et cations) ainsi que des molécules neutres. La fixation de ces composés sur des supports organiques ou inorganiques permet d'obtenir de nouveaux matériaux tout en préservant les propriétés de reconnaissance des macrocycles.

Dans ce cadre, nous avons mis à profit l'expérience du laboratoire concernant la synthèse de macrocycles complexant d'espèces ioniques. Des ligands ont été développés dans l'optique de les greffer sur des supports organiques ou inorganiques et de nouveaux matériaux ont été élaborés.

Dans le premier chapitre nous présenterons une synthèse bibliographique sur la chimie des calixarènes : histoire, synthèse, fonctionnalisation, propriétés de reconnaissance.

La synthèse de monomères calixaréniques, pour la fonctionnalisation de matrices inorganiques, sera décrite dans le chapitre 2. La préparation du matériau hybride final ainsi qu'une application environnementale seront présentées.

Dans la troisième partie nous décrivons la synthèse de nouveaux ligands thiacalixaréniques pour la reconnaissance d'ions métalliques. Les propriétés de complexation en solution de ces récepteurs seront également présentées.

Le dernier chapitre explicitera notre démarche scientifique pour obtenir des matériaux polymériques calixaréniques capable de reconnaître des entités biologiques : choix des monomères et des macrocycles, des méthodes de fixation des macrocycles sur la matrice,... Les résultats seront présentés et discutés.

Ces divers résultats illustreront l'intérêt de fixer ces composés macrocycliques sur une matrice conduisant à des matériaux prometteurs.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction

Les calixarènes sont des macrocycles constitués de n unités phénoliques ($n = 4$ à 20) reliées entre elles par des ponts méthyléniques aux niveaux des positions ortho de la fonction hydroxyle. Ces macrocycles sont obtenus par condensation phénol-formaldéhyde en milieu basique^{1,2,3}. Un schéma général est représenté sur la figure I-1.

L'intérêt de ce type de macrocycles réside dans les possibilités de substitution tant sur la partie haute (Upper Rim) que sur la partie basse (Lower Rim), conduisant ainsi à une très grande variété de composés.

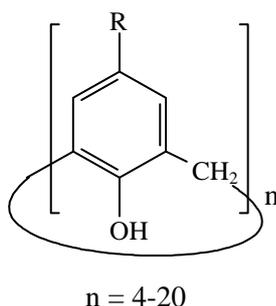


Figure I.1 : Structure générale des calix[n]arènes.

Les calixarènes sont, selon la classification de Cram et Steinberg⁴, des $[1_n]$ métacyclophanes portant des groupements hydroxyle. Ils ont connu ces dernières années un essor remarquable qui s'explique par divers facteurs :

- ils peuvent être préparés facilement en grande quantité,
- ils ont différentes tailles qui sont obtenues sélectivement,
- ils sont fonctionnalisables facilement aux niveaux des groupements hydroxyle et/ou des positions *para* des noyaux benzéniques⁵.

I.2. Historique

La première réaction de condensation du phénol sur le formaldéhyde est décrite en 1872 par A. von Baeyer. En effectuant plusieurs essais il obtint une résine phénolique dure et cristalline qu'il ne put caractériser. En 1907, Baekeland déposa le brevet de fabrication de la

¹ C. D. Gutsche, *Acc. Chem. Res.*, 16, **1983**, 161.

² (a) C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Monographs in Supramolecular Chemistry, Ed. J. F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**. (b) C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, Ed. J. F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.

³ D. R. Stewart, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, **1999**, 4136.

⁴ D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, **1951**, 5691.

⁵ Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens, *Calixarenes*, 2001, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.

bakélite obtenue après cuisson de la résine formée par condensation du phénol et du formaldéhyde en milieu basique⁶.

La première tentative pour contrôler la réaction de condensation du formaldéhyde avec divers phénols para-alkylés, en présence de soude aqueuse, fut effectuée en 1942 par Zinke et Ziegler. Le but de cette opération était de synthétiser des polymères linéaires plus faciles à étudier que les produits de condensation du phénol. Ils obtinrent des composés très insolubles pour lesquels ils proposèrent une structure tétramérique cyclique^{7,8}.

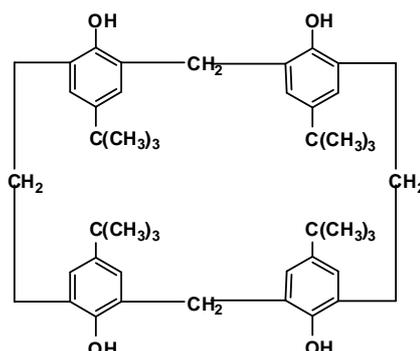


Figure I.2 : Structure cyclique des produits de condensation *p*-alkylphénol/formol d'après Zinke et Ziegler.

En 1955, des expériences effectuées par Conforth et ses collaborateurs montrèrent que les produits décrits par Zinke et Ziegler^{9,10} étaient un mélange de deux composés, bien cristallisés, à points de fusion différents et dont les analyses physicochimiques indiquaient qu'il s'agissait d'oligomères cycliques. Ils leur attribuèrent alors une structure tétramérique cyclique et expliquèrent la différence de point de fusion par diastéréoisomérisation de ces composés.

En parallèle à ces travaux, Hayes et Hunter préparèrent en dix étapes le tétramère cyclique du *p*-méthylphénol, démontrant ainsi que les composés cycliques obtenus par Ziegler en chauffant des résols, pouvaient exister du point de vue stérique¹¹.

Kämmerer et coll. puis Munch invalidèrent plus tard les conclusions de Conforth après avoir étudié la dynamique de ces molécules par RMN du proton. Leurs analyses montrèrent

⁶ A. Knopp, L. A. Pilato, *Phenolic Resins*, Ed. Springer Verlag, Berlin, **1985**.

⁷ A. Zinke, E. Ziegler, *Ber.*, **77**, **1944**, 264.

⁸ A. Zinke, G. Zigeuner, K. Hössinger, G. Hoggmann, *Monatsh.*, **77**, **1948**, 438

⁹ J. W. Conforth, P. D'Arcy Hart, G. A. Nicholls, R. J. W. Rees, J. A. Stock, *Br. J. Pharmacol.*, **10**, **1995**, 73.

¹⁰ J. W. Conforth, E. D. Morgan, K. T. Potts, R. J. W. Rees, *Tetrahedron*, **29**, **1973**, 1659.

¹¹ B. T. Hayes, R. F. Hunter, *J. Appl. Chem.*, **8**, **1958**, 743.

que les conformations du tétramère cyclique s'interconvertissaient rapidement à température ambiante^{12,13}.

Il fallut attendre les travaux fondamentaux de Gutsche pour disposer de synthèses rationnelles permettant leur préparation en grandes quantités^{2,14,15}. Il introduisit le terme « calixarène » pour le tétramère cyclique décrit par Zinke et Ziegler afin de simplifier la nomenclature de ces macrocycles et il montra que la condensation du *p-tert*-butylphénol avec le formaldéhyde, en présence de quantités catalytiques de base, conduisait au tétramère cyclique, à l'hexamère cyclique et à l'octamère cyclique. C'est le rapport de plusieurs paramètres, notamment le rapport base/phénol et la nature du cation associé à la base qui déterminait le nombre de noyaux aromatiques constituant le calix[n]arène formé.

En plus des oligomères cycliques constitués de 4, 6 et 8 unités, d'autres équipes se sont intéressées à la synthèse des calixarènes ayant un nombre impair d'unités phénoliques¹⁶ tel le *p-tert*-butylcalix[7]arène. Plusieurs autres expériences menées au laboratoire ont abouti à la synthèse de *p-tert*-butylcalix[9]arène, *p-tert*-butylcalix[10]arène, *p-tert*-butylcalix[11]arène et *p-tert*-butylcalix[12]arène après optimisation de procédures de synthèse en une étape¹⁷. En 1999, Gutsche et son équipe isola une série plus large de calixarènes dont *n* varie entre 9 et 20³.

I.3. Nomenclature

Par analogie entre la conformation du tétramère cyclique et la forme d'un vase grec appelé *calix crater*, Gutsche introduisit le terme « calixarène ». A cause des liaisons hydrogènes générées par les protons des groupements OH, le rapprochement et l'inclinaison des phénols peut être variable. Le préfixe « calix » provient du grec et signifie vase¹⁸ ou calice (en latin *calix*) et le suffixe « arène » indique la présence de noyaux aromatiques formant le macrocycle. La nature d'un substituant et sa position sur le noyau aromatique sont spécifiées par des nombres et des termes appropriés. Par exemple le tétramère cyclique issu de la condensation du *p-tert*-butylphénol et du formol est appelé 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tétra-hydroxycalix[4]arène.

¹² G. Happel, B. Mathiasch, H. Kämmerer, *Makromol. Chem.*, 176, **1975**, 3317.

¹³ J. H. Munch, *Makromol. Chem.*, 178, **1977**, 69.

¹⁴ C. D. Gutsche, *Topics in Current Chemistry*, F. L. Boschke, ED. Springer Verlag, **1984**, pp1.

¹⁵ C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, **1981**, 3782.

¹⁶ F. Vocanson, R. Lamartine, P. Longery, J. Y. Gauvrit, *New J. Chem.*, 19, **1995**, 825.

¹⁷ I. Dumazet, *Thèse*, Université Claude Bernard Lyon 1, **1997**.

¹⁸ C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.* 43, **1978**, 4905.

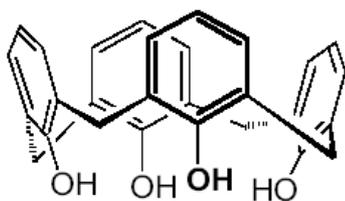


Figure I.3 : Analogie entre la structure du calix[4]arène et le vase grec « calix crater ».

La nomenclature selon l'IUPAC est complexe et difficilement utilisable pour nommer ces molécules. Par exemple le *p*-tert-butylcalix[4]arène est le 5, 11, 17, 23-tétra-tert-butylpentacyclo-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13-(27), 15, 17, 19(26)-21, 23-dodécane-25, 26, 27, 28-tétrol (Figure I.4).

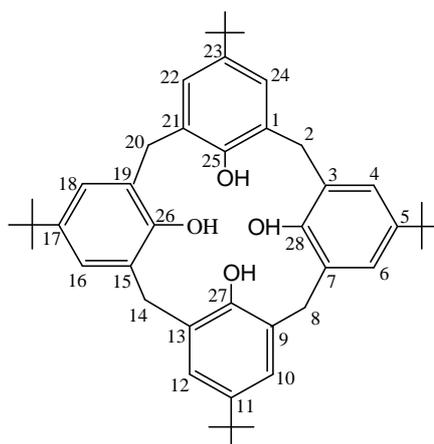


Figure I.4 : Structure et numérotation du *p*-tert-butylcalix[4]arène.

I.4. Synthèse des calixarènes

Les calixarènes sont synthétisés selon deux méthodes principales : la synthèse en une étape, catalysée en milieu basique ou acide, et, la synthèse en plusieurs étapes. La synthèse en plusieurs étapes peut être classée en une méthode « étape par étape » convergente ou non convergente.

I.4.1. Synthèse en une étape

Développée par Gutsche et ses collaborateurs¹⁹, cette procédure est la plus efficace pour la préparation des calixarènes avec 4, 6 ou 8 unités phénoliques à une assez grande échelle et avec une haute reproductibilité en jouant sur la nature de la base, le rapport des réactifs et les températures de réactions (Figure I.5).

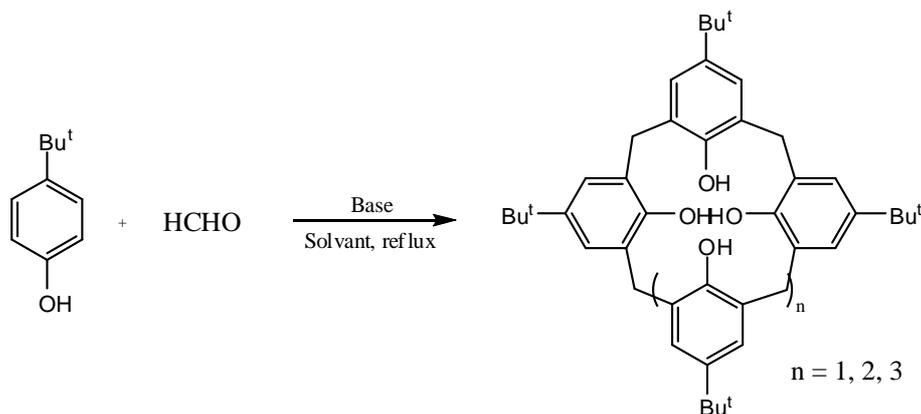


Figure I.5 : Synthèse en une seule étape des *p*-*tert*-butylcalix[*n*]arènes en milieu basique ($n = 4, 6, 8$).

Ainsi un contrôle des conditions de réaction permet d'accéder facilement au *p*-*tert*-butylcalix[4]arène, *p*-*tert*-butylcalix[6]arène et *p*-*tert*-butylcalix[8]arène avec un rendement de 50%, 85% et 63% respectivement (Figure I.6).

Cependant les calixarènes avec un nombre impair d'unités phénoliques ne sont pas facilement accessibles. Généralement un mélange de calixarènes est obtenu et le produit pur est isolé avec un rendement très faible. Le deuxième inconvénient de cette méthode c'est qu'elle n'est possible qu'avec les phénols para-alkylés.

L'obtention des calixarènes peut être résumée ainsi :

- Formation d'oligomères phénoliques linéaires²⁰ suivie de leur cyclisation,
- Une température réactionnelle élevée favorise le *p*-*tert*-butylcalix[4]arène,
- Une grande quantité de base comme KOH ou RbOH est nécessaire à la formation préférentielle du *p*-*tert*-butylcalix[6]arène,

¹⁹ (a) C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.*, 68, **1990**, 234; (b) C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *Org. Synth.*, 68, **1990**, 238; (c) J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.*, 68, **1990**, 243.

²⁰ (a) F. Vocanson, R. Lamartine, *Supramol. Chem.*, 7, **1996**, 19. (b) F. Vocanson, R. Lamartine, R. Perrin, *Supramol. Chem.*, 4, **1994**, 153.

- L'octamère est converti en tétramère à haute température en milieu basique¹⁸.

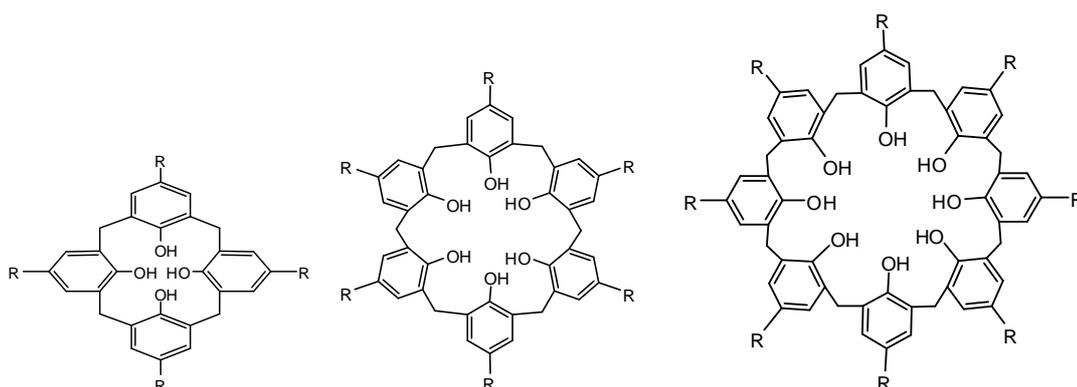


Figure I.6 : structure des calixarènes *p*-alkylés obtenus par la méthode de synthèse en une étape¹⁹.

Les résultats obtenus par Gutsche *et al.* d'une part², et Vocanson *et al.*²⁰ d'autre part dans le cas du *p*-*tert*-butylphénol ont montré que le *p*-*tert*-butylcalix[8]arène est obtenu sous contrôle cinétique, c'est-à-dire qu'il est obtenu le premier lors de la synthèse, le *p*-*tert*-butylcalix[6]arène est le produit résultant de l'effet template, c'est-à-dire qu'il est obtenu en présence de KOH et le *p*-*tert*-butylcalix[4]arène est obtenu sous contrôle thermodynamique, il est le produit le plus stable (Figure I.7).

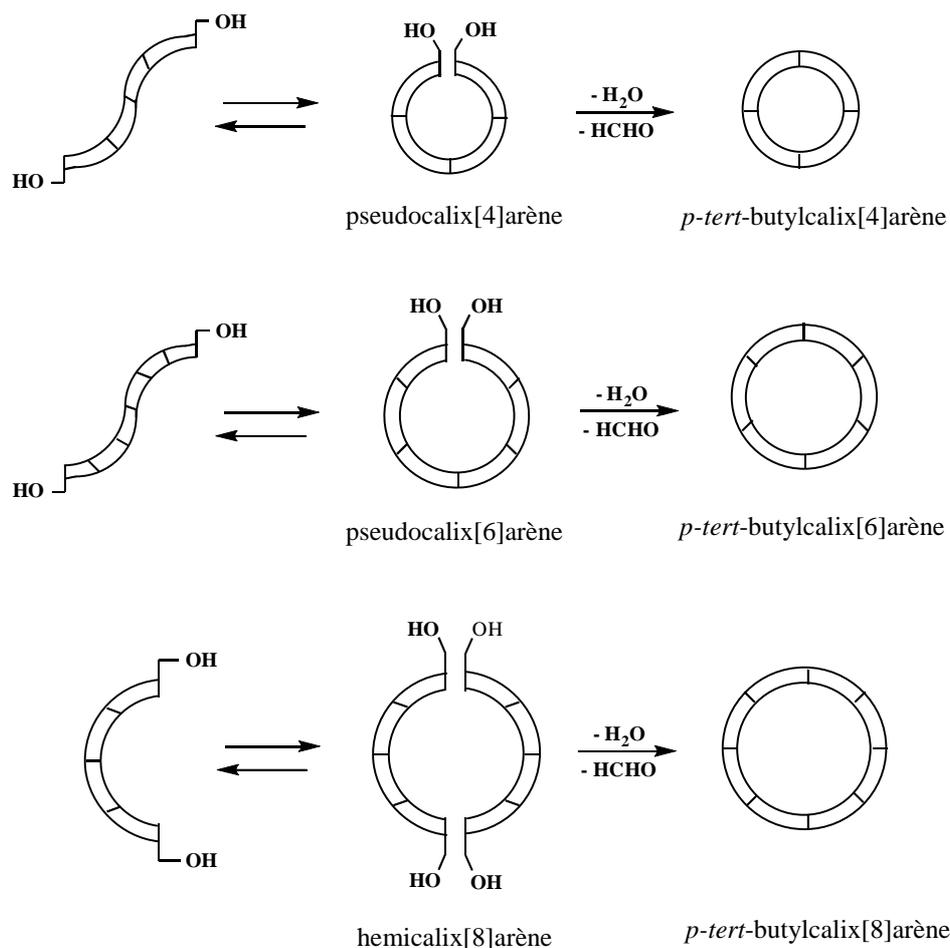


Figure I.7 : mécanisme de formation des *p*-tert-butylcalix[4]arène, *p*-tert-butylcalix[6]arène et *p*-tert-butylcalix[8]arène²⁰.

I.4.2. Synthèse multi-étape

I.4.2.1. Synthèse multi-étape non convergente

A la fin des années 1950, Hayes et Hunter¹¹ préparèrent le *p*-méthylcalix[4]arène en dix étapes (Figure I.8). C'est la première synthèse multi-étape non-convergente rapportée pour la synthèse des calixarènes. L'étape finale de cette synthèse se caractérise par la fermeture de la molécule linéaire pour former le produit désiré. Bien que la préparation des calixarènes de grande taille exige les conditions de la haute dilution, il est possible d'obtenir un seul produit.

En plus de l'obtention des larges calixarènes, le grand avantage de cette méthode est la possibilité de synthétiser des calixarènes avec un nombre impair d'unités phénoliques ayant une variété de groupements en para de la fonction OH.

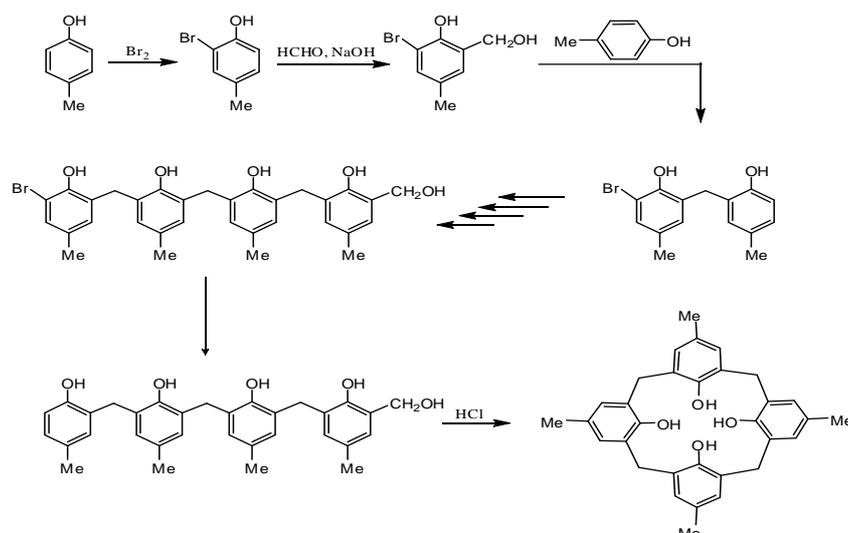


Figure I.8 : Synthèse du *p*-méthylcalixarène par la méthode multi-étape non convergente.

1.4.2.2. Synthèse multi-étape convergente

Pour surmonter les inconvénients de la méthode non convergente, c'est-à-dire le grand nombre d'étapes réactionnelles, Böhmer et ses collaborateurs^{21,22,23} développèrent des méthodes convergentes qui nécessitaient moins d'étapes réactionnelles. Cette méthode s'identifie en 3+1, 2+2, 2+1+1 et 1+1+1+1 dépendant des précurseurs utilisés pour la réaction de cyclisation (Figure I.9).

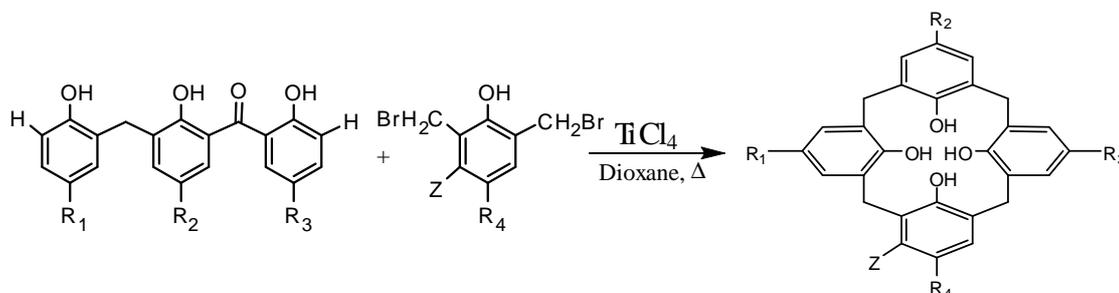


Figure I.9 : Exemple d'une synthèse convergente 3+1.

²¹ (a) V. Böhmer, P. Chhim, H. Kämmerer, *Makromol. Chem.*, 180, **1979**, 2503; (b) V. Böhmer, F. Marschollek, L. Zetta, *J. Org. Chem.*, 52, **1987**, 3200.

²² V. Böhmer, L. Merkel, U. Kunz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 896.

²³ (a) V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 667; (b) E. Paulus, V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1609; (c) V. Böhmer, H. Goldmann, R. Kaptein, L. Zetta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1358; (d) H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, **1988**, 6811.

I.5. Conformations et caractérisation des calix[4]arènes

I.5.1. Conformations des calix[4]arènes

Les calixarènes sont constitués d'unités phénoliques et de ponts méthylènes et présentent de ce fait plusieurs isomères conformationnels. Cette mobilité est due à la rotation des oxygènes phénoliques et des substituants en para autour de l'axe de la liaison σ du pont méthylénique (Figure I.10). Comme le montre la figure I.10, la région où les groupes p-tert-butyl sont localisés est appelée partie haute ou « upper rim » et la région où se trouvent les oxygènes phénoliques est nommée partie basse ou « lower rim ». La rotation des groupes p-tert-butyl à travers le pont méthylénique est impossible dans le cas des calix[4]arènes, mais elle est permise pour les calixarènes avec des larges cavités.

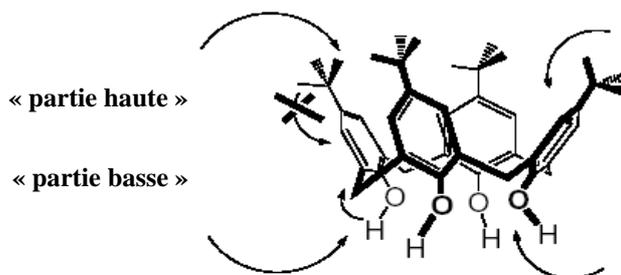


Figure I.10 : deux modes de rotation possibles des unités phénoliques.

Conforth^{9,10} a suggéré qu'elles dépendent de l'orientation de chaque groupe aryle par rapport au plan moyen défini par les ponts méthyléniques et a présenté quatre possibilités. Plus tard, Gutsche les a nommées cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée, respectivement (Figure I.11).

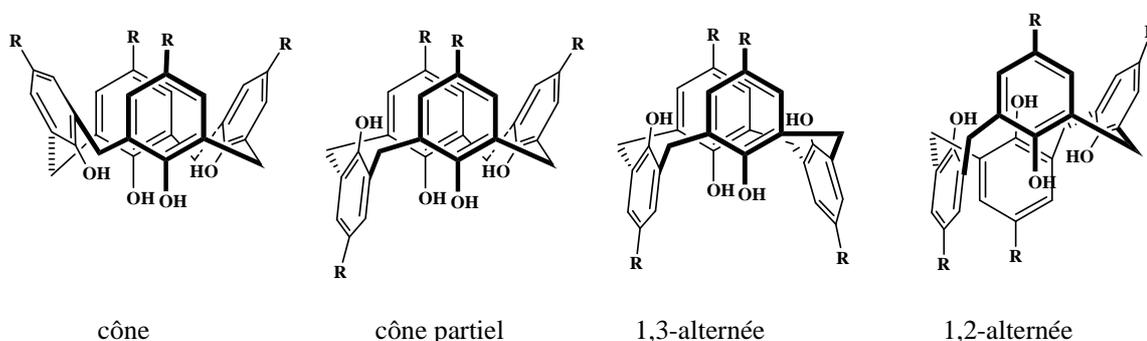


Figure I.11 : représentation schématisée des quatre principales conformations de calix[4]arène.

La taille des substituants sur la partie basse est très importante au niveau conformationnel pour les calix[4]arènes. Des expériences de greffage de groupements de diverses tailles ont été réalisées afin de tester la mobilité des calixarènes correspondants. Il a été montré que le tétraméthyl^{24,25}, le tétraéthyl²⁵ et le tétrakis(cyanométhyl)éthercalix[4]arène²⁶ sont conformationnellement mobiles. Tandis que le tétrapropylether²⁵ est conformationnellement rigide même à des températures élevées. Par conséquent, la substitution par des groupements plus gros que le groupe éthyl bloque la conformation des calix[4]arènes. Un autre phénomène très intéressant est que les calix[4]arènes partiellement étherifiés sont moins flexibles par rapport à ceux totalement substitués. Ceci est attribué à l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires, qui stabilisent la conformation cône.

Le nombre de conformations de calixarènes constitués d'unités phénoliques plus nombreuses augmente rapidement en fonction de la taille. En considérant uniquement l'inversion de l'orientation des groupements phénoliques, le calix[5]arène, comme le calix[4]arène, présente uniquement quatre conformations et le calix[6]arène présente huit conformations, alors que le calix[8]arène présente seize conformations. Ce nombre peut être plus élevé en considérant l'orientation plate des unités phénoliques.

I.5.2. Caractérisation des conformations des calix[4]arènes

A l'état solide, le *p-tert*-butylcalix[4]arène adopte une conformation dite cône²⁷. Cette structure s'explique par l'établissement d'un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires dues à la proximité spatiale des différents groupes hydroxyles. Cela se traduit par un fort déplacement vers les champs faibles du signal du proton hydroxyle et par un abaissement de la bande de vibration O-H en IR.

L'identification des différentes conformations, en solution, se fait par la RMN du proton et la RMN du carbone 13. La RMN du proton permet de faire la différence entre ces conformations soit par le signal des protons des ponts méthyléniques, soit par le déplacement chimique du signal des protons des groupements hydroxyle. Ainsi pour un calix[4]arène, le signal des protons méthyléniques est :

²⁴ C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No, L. J. Bauer, *Tetrahedron*, 39, **1983**, 409.

²⁵ (a) K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.*, 56, **1991**, 4955; (b) K. Araki, K. Iwamoto, S. Shinkai, T. Matsuda, *Chem. Lett.*, **1989**, 1747.

²⁶ A. Guelzim, S. Khriji, F. Baert, C. Loeber, Z. Asfari, D. Matt, J. Vicens, *J. Acta. Crystallogr.*, C49, **1993**, 71.

²⁷ G. D. Andreotti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1005.

- une paire de doublets AB pour la conformation cône dans laquelle tous les cycles sont orientés dans le même sens (en syn) ; les protons axiaux sont influencés par les groupements hydroxyle alors que les protons équatoriaux sont influencés par les protons aromatiques situés en méta (système AB).

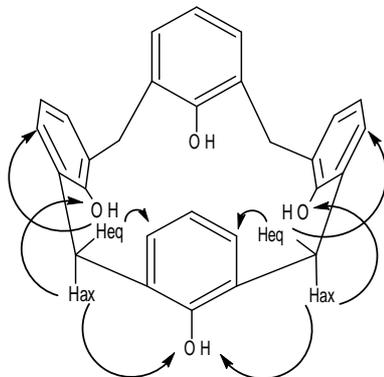


Figure I.12 : représentation schématique de la conformation cône.

- une paire de doublets et un singulet pour la conformation cône partiel dans laquelle quatre protons se trouvent entre deux cycles phénoliques en syn : deux protons axiaux influencés par les groupements hydroxyle, deux protons équatoriaux influencés par les protons aromatiques (système AB) ; quatre protons se trouvent entre deux cycles phénoliques en anti : deux protons axiaux et deux protons équatoriaux qui sont tous influencés à la fois par les groupements hydroxyle et par les protons aromatiques (singulet).

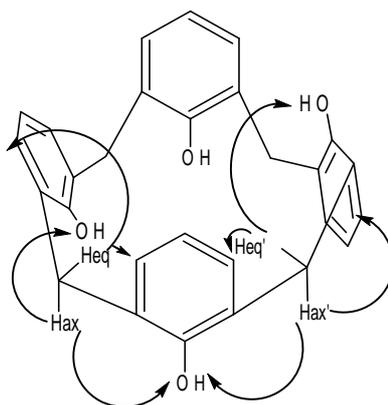


Figure I.13 : représentation schématique de la conformation cône partiel.

- une paire de doublets et un singulet pour la conformation 1,2-alternée dans laquelle les quatre protons se trouvent entre deux cycles phénoliques en syn, deux protons axiaux et deux protons équatoriaux, ne sont pas identiques (système AB) et les quatre protons qui se trouvent entre deux cycles phénoliques en anti, deux axiaux et deux

équatoriaux, sont influencés à la fois par les groupements hydroxyle et par les protons aromatiques (singulet).

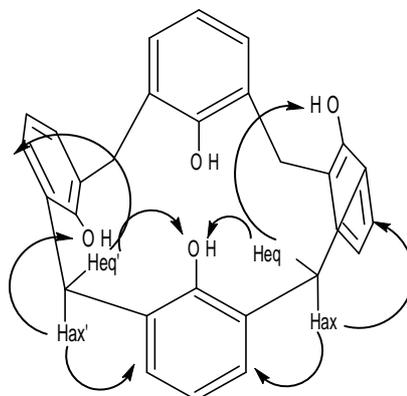


Figure I.14 : représentation schématique de la conformation 1,2-alternée.

- Un singulet pour la conformation 1,3-alternée dans laquelle tous les cycles phénoliques sont orientés en anti les uns par rapport aux autres. Les protons axiaux et les protons équatoriaux sont équivalents.

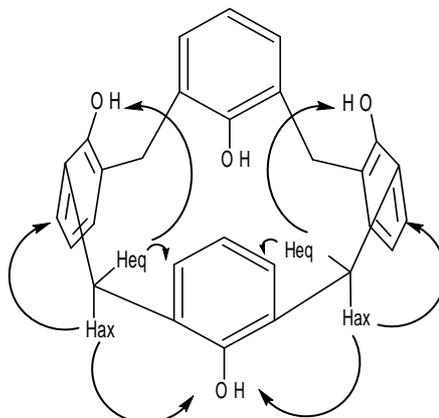


Figure I.15 : représentation schématique de la conformation 1,3-alternée.

Dans le cas où les noyaux sont substitués avec différents groupements, il est plus difficile de déterminer la conformation du calixarène à partir du spectre RMN ^1H , les protons axiaux et équatoriaux étant influencés également par les groupements substituants.

Le déplacement chimique du signal des protons des groupements hydroxyle change en fonction du nombre de liaisons hydrogène au sein du calix[4]arène. Or ce nombre varie de quatre pour la conformation cône, à trois pour la conformation cône partiel et à deux pour les conformations 1,2-alternée et 1,3-alternée.

A basse température ou l'état solide, les calix[4]arènes avec des groupements hydroxyles libres adoptent la conformation cône. L'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les groupements hydroxyle fait de cette conformation la plus stable.

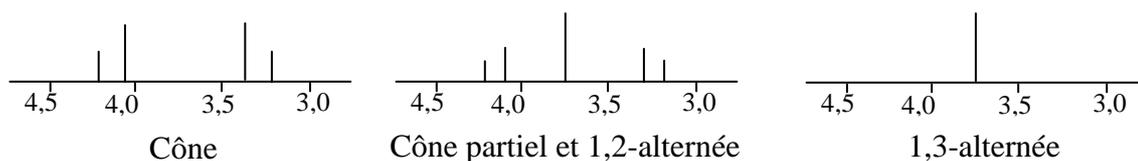


Figure I.16 : RMN du proton des ponts méthyléniques des différentes conformations du calix[4]arène.

Lorsque les substituants ne sont pas tous identiques, la conformation d'un calix[4]arène peut se déterminer en solution par RMN du carbone 13. Cette méthode empirique a été mise en œuvre par De Mendoza et coll.²⁸ à partir de composés calixaréniques de conformation déterminée par RMN ¹H et RX.

Les déplacements chimiques du carbone du pont méthylénique sont différents selon l'orientation des noyaux phénoliques. On observe expérimentalement un écart de 6 ppm en moyenne entre les déplacements chimiques des deux sortes de pont méthyléniques. Pour deux cycles phénoliques en « syn » le déplacement chimique du carbone du pont méthylénique est aux alentours de 31 ppm et aux alentours de 37 ppm pour celui des cycles phénoliques en anti.

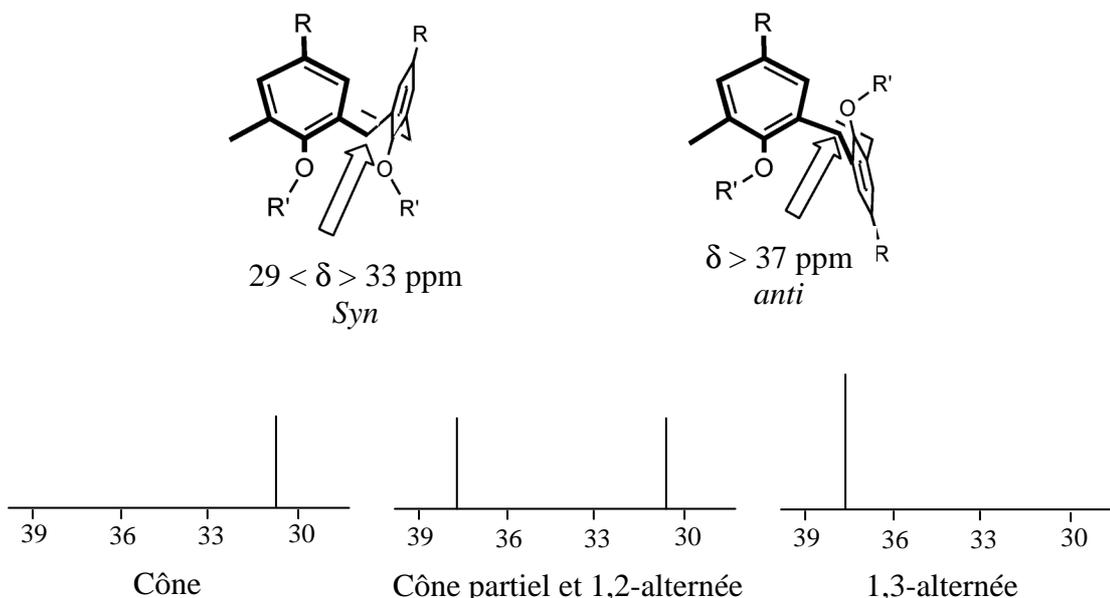


Figure I.17 : RMN du carbone 13 des ponts méthyléniques des différentes conformations du calix[4]arène.

²⁸ C. Jaime, J. De Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sanchez, *J. Org. Chem.*, 56, 1991, 3372.

Pratiquement, suivant la valeur des déplacements chimiques des carbones des ponts méthyléniques, on peut déduire la conformation du calix[4]arène.

I.6. Fonctionnalisation des calix[4]arènes

Le *p-tert*-butylcalix[4]arène est légèrement soluble dans la plupart des solvants organiques. Par conséquent, plusieurs groupes fonctionnels peuvent être incorporés sur la partie basse ou sur la partie haute. De telles modifications n'améliorent pas uniquement la solubilité du calix[4]arène, mais lui confèrent également de nouvelles propriétés pour des applications diverses et permettent le contrôle de la conformation, l'amélioration des propriétés complexantes et extractantes, et, la sélectivité de ces dérivés.

Les calixarènes peuvent être modifiés sur quatre positions (Figure I.18) :

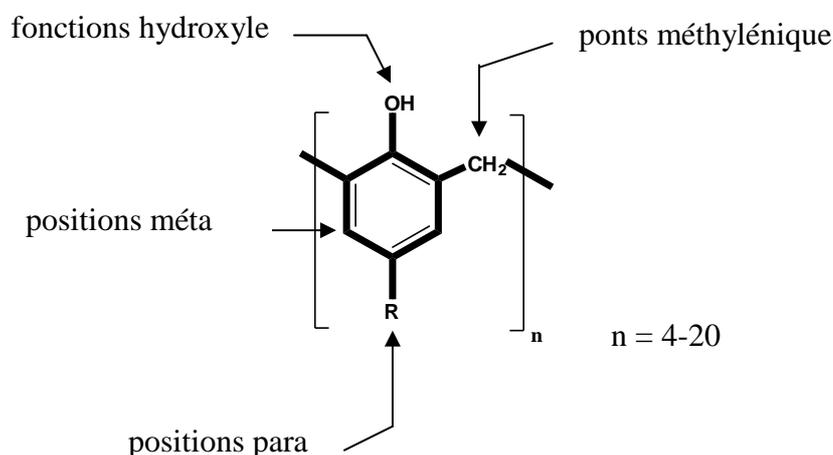


Figure I.18 : sites chimiquement modifiables sur un calixarène.

- soit par fonctionnalisation des groupements hydroxyles sur la partie basse,
- soit par substitution électrophile en para des groupements hydroxyle sur la partie haute,
- soit sur les positions méta des unités phénoliques,
- soit au niveau des ponts méthylénique entre les noyaux phénoliques.

I.6.1. Fonctionnalisation de la partie basse

La modification de la partie basse se fait essentiellement par substitution nucléophile à partir des groupements hydroxyles. Elle permet de développer de nouveaux récepteurs

calixaréniques ayant des propriétés semblables à celles développées pour les éthers couronnes et les macrocycles en général.

Dans le cas des réactions d'alkylation, un mélange d'isomères est habituellement obtenu si les chaînes alkyles présentent plus de deux atomes de carbones et les conformations, dans ce cas, ne sont plus interconvertibles²⁹. Les résultats d'une réaction spécifique dépendent de nombreux facteurs comme le solvant, la nature de la base, la température et également des substituants en para du calix[4]arène comme le montrent les réactions d'estérification et d'éthérisation (Figure I.19). En utilisant des conditions réactionnelles appropriées, des mono, 1,2-di-, 1,3-tri- et tétra ester ou éther-calix[4]arènes peuvent être obtenus directement avec des bons rendements^{2,30}.

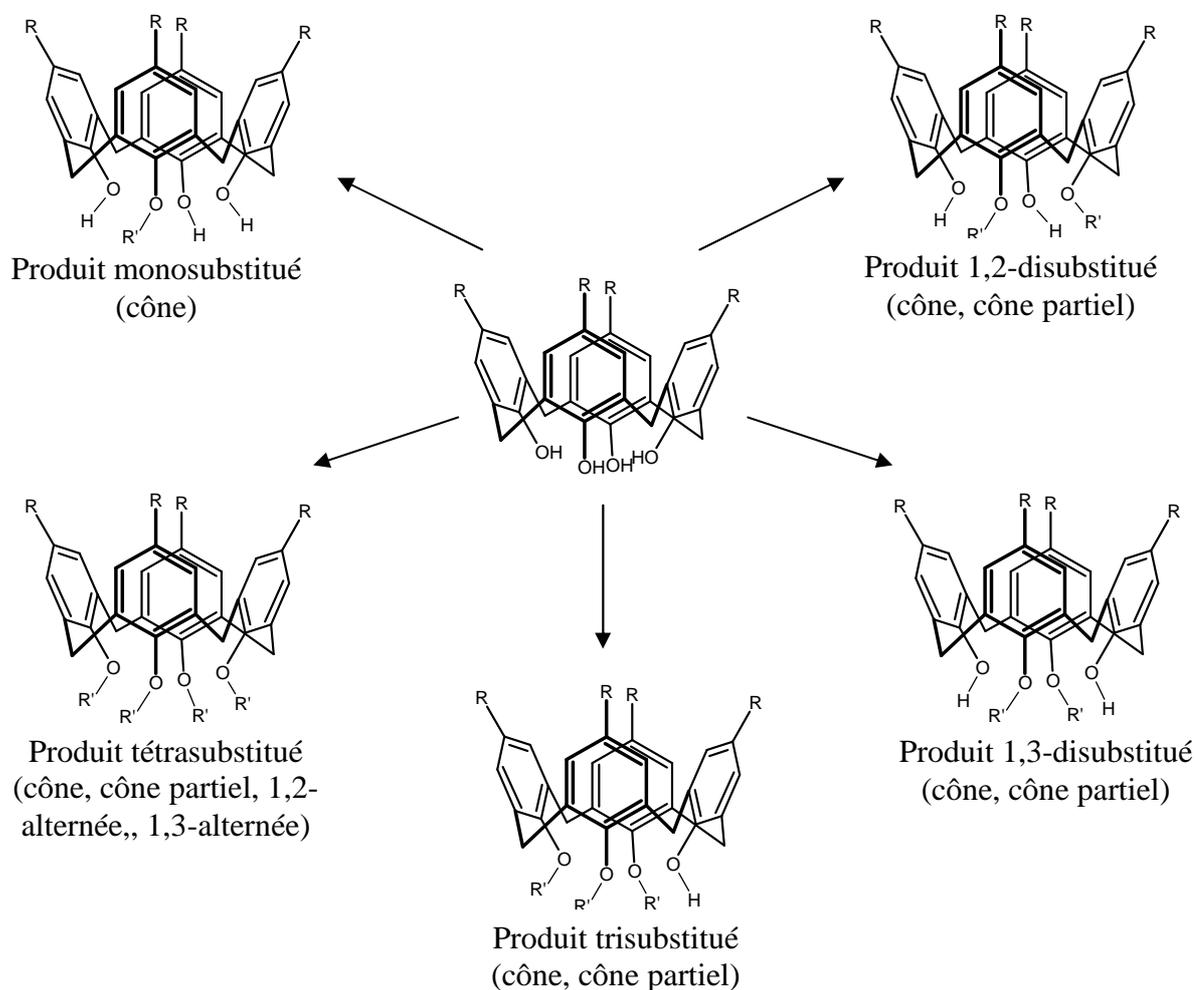


Figure I.19 : Substitution partielle et totale des calix[4]arènes avec des conformations stables.

²⁹ L. C. Groenen, J. D. Van Loon, W. Verboom, S. Harkema, A. Casnati, R. Ungaro, A. Pochini, F. Ugozzoli, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, **1991**, 2385.

³⁰ I. Thondorf, A. Shivanyuk, V. Böhmer, *Calixarenes 2001*, eds., Z. Asfari, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, p.26, **2001**.

1.6.1.1. Tétralkylation

La substitution totale des hydrogènes phénoliques (bord inférieur) des calixarènes est la plus étudiée et se fait généralement par ajout d'un excès d'agent alkylant en présence d'une base forte tel que l'hydrure de sodium.

1.6.1.2. Trialalkylation

La réaction du *p-tert*-butylcalix[4]arène avec l'iodopropane en excès dans le DMF en présence de BaO/Ba(OH)₂ comme base conduit au *p-tert*-butyl-tripropyloxyalix[4]arène en conformation cône. La formation d'un complexe avec l'ion Ba²⁺ a été montrée par Shinkai et ses collaborateurs^{31,32} ce qui rend la formation du dérivé tétrasubstitué un peu lente.

Dans le cas du calix[4]arène, il réagit dans les mêmes conditions avec l'iodométhane et donne le triméthoxyalix[4]arène. Ce macrocycle a une conformation flexible mais il existe majoritairement en conformation cône à température ambiante.

1.6.1.3. 1,2-dialkylation

En faisant réagir l'hydrochlorure de 2-(chlorométhyl)pyridine avec le *p-tert*-butylcalix[4]arène ou le calix[4]arène, pour un rapport 1 : 4, dans la DMF et en utilisant l'hydrure de sodium comme base, Pappalardo et son équipe³³ ont pu obtenir les dérivés 1,2-disubstitués correspondant avec des bons rendements.

Dans le but de synthétiser le tétraéthoxyéthylcalix[4]arène, Groenen et ses collaborateurs³⁴ ont pu isoler le dérivé 1,2-disubstitué, après recristallisation dans le méthanol, avec un rendement de 5%. En améliorant les conditions de cette réaction le même produit a été synthétisé avec des rendements compris entre 15 et 55% en utilisant NaH comme base dans la DMF ou l'acétonitrile avec 2,2 équivalents d'agent alkylant.

1.6.1.4. 1,3-dialkylation

La dialkylation, sur les sites opposés, du *p-tert*-butylcalix[4]arène est plus favorable que celle des sites proximaux à cause de l'encombrement stérique et elle peut se faire par addition de deux équivalents d'un agent alkylant en présence d'un équivalent de

³¹ K. Iwamoto, K. Fujimoto, T. Matsuda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, 31, **1990**, 7169.

³² K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.*, 56, **1991**, 4955.

³³ F. Bottino, L. Giunta, S. Pappalardo, *J. Org. Chem.*, 54, **1989**, 5407.

³⁴ L. C. Groenen, B. H. M. Rüel, A. Casnati, P. Timmerman, W. Verboom, S. Harkema, A. Pochini, R. Ungaro, D.N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.*, 32, **1991**, 2675.

K_2CO_3 ^{35,36,37,38} dans l'acétonitrile généralement. Cette sélectivité peut être expliquée par le mécanisme de substitution. Après une monoalkylation, le monoanion distal est stabilisé avec deux liaisons hydrogène.

1.6.1.5. Monoalkylation

Les calixarènes monosubstitués peuvent être obtenus par trois méthodes : une méthode directe et deux méthodes indirectes :

- La première méthode consiste en une monoalkylation sélective en faisant réagir le calix[4]arène avec un excès d'un agent alkylant en présence de bases faibles comme le CsF dans la DMF, $NaHCO_3$ ³⁹ ou K_2CO_3 dans l'acétonitrile, $Ba(OH)_2$ dans la DMF⁴⁰ ou NaH dans le toluène.
- Les deux méthodes indirectes consistent soit à une déalkylation sélective des produits di- ou tétrasubstitués. En utilisant un ou trois équivalents d'iodotriméthylsilane, le monoalkyl calix[4]arène peut être obtenu aussi avec des rendements raisonnables⁴¹ par protection de trois groupements hydroxyle en obtenant le dérivé triéthersilylé. La deuxième étape est une alkylation du produit obtenu puis une déprotection des trois groupements hydroxyles⁴¹.

I.6.2. Fonctionnalisation de la partie haute

Elle se fait généralement par substitution électrophile aromatique après dealkylation du groupement *tert*-butyle. Le calixarène obtenu peut ensuite subir soit une fonctionnalisation partielle⁴² ou complète⁴³ sur l'ensemble des positions para par des groupements sulfonates, phosphonates, amines... Ce type de fonctionnalisation permet d'obtenir des calixarènes hydrosolubles ayant des propriétés complexantes très importantes vis-à-vis des molécules

³⁵ J. D. Van Loon, A. Arduini, W. Verboom, R. Ungaro, G. J. Van Hummel, S. Harkem, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.*, 30, **1989**, 2681.

³⁶ J. D. Van Loon, A. Arduini, L. Coppi, W. Verboom, R. Ungaro, A. Pochini, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, 55, **1990**, 5639.

³⁷ E. M. Collins, M. A. McKervey, S. J. Harris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1989**, 372.

³⁸ E. M. Collins, M. A. McKervey, E. Madigan, M. B. Moran, M. Owens, G. Ferguson, S. J. Harris, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 3137.

³⁹ L. C. Groenen, B. H. M. Rüel, A. Casnati, W. Verboom, A. Pochini, R. Ungaro, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron*, 47, **1991**, 8379.

⁴⁰ K. Iwamoto, A. Yanagi, T. Arimura, T. Matsuda, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **1990**, 1901.

⁴¹ A. Casnati, A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, *Tetrahedron*, 47, **1991**, 2221.

⁴² A. Arduini, A. Pochini, A. R. Sicuri, A. Secchi et R. Ungaro, *Gazz. Chim. Ital.*, 124, **1994**, 129.

⁴³ C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.*, 68, **1989**, 234.

biologiques, des métaux de transitions (Ni, Zn et Cu) et de l'uranyle⁴⁴. D'autres groupes ont été introduits tels que les nitro⁴⁵, les trifluoroacétates de mercure⁴⁶, et des aminoacides⁴⁷.

I.6.3. Nature chimique du pont reliant les unités phénoliques

La nature chimique du pont réunissant les unités phénoliques peut être modifiée permettant d'augmenter les sites de coordination et de modifier la taille de la cavité calixarénique. Les exemples des homo-calixarènes^{45, 48} où les ponts méthyléniques (CH₂) sont remplacés par les groupements (CH₂CH₂), les homooxa-calixarènes⁴⁹ dans lesquels les ponts méthyléniques sont remplacés par les groupements (CH₂OCH₂) et les thiacalixarènes⁵⁰ où les ponts méthyléniques, sont remplacés par des atomes de soufre sont les plus fréquents.

I.7. Synthèse des thiacalixarènes

Dans la dernière décennie, une nouvelle famille de macrocycles, les thiacalixarènes, analogue au calixarènes a été découverte : les ponts méthylènes situés entre les unités phénoliques ont été remplacés par des atomes de soufre. La liaison carbone-soufre (1,77 Å), qui est plus longue que la liaison carbone-carbone (1,54 Å), confère aux thiacalixarènes de nouvelles propriétés et dimensions. En plus de la largeur de la cavité et des nouveaux centres de coordination, les ponts sulfure présentent aussi des sites importants pouvant subir d'autres modifications qui peuvent affecter les propriétés réceptrices des thiacalix[4]arènes. Ces derniers présentent de ce fait une affinité importante vis-à-vis des métaux de transition et des métaux alcalins même sans réaliser des modifications au niveaux des deux parties haute et basse^{51,52,53,54}.

⁴⁴ S. Shinkai, " *Calixarenes : A Versatil Class of Macrocyclic Compounds*", Topics in Inclusion Science, J. Vicens et V. Böhmer Eds. Vol. 3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, p.173-199.

⁴⁵ A. Tsuge, K. Tanaka, S. Sonda, S. Tamaka et M. Tashiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 1329.

⁴⁶ M. A. Markowitz, V. Janout, D. G. Castner et S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, **1989**, 8192.

⁴⁷ F. Sansone, S. Barbosa, A. Casnati, M. Fabbi, A. Pochini, F. Ugozzoli et R. Ungaro, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 897.

⁴⁸ Y. Nakamura, T. Fujii, S Inokuma et J. Nishimura, " *Homocalixarenes*" in " *Calixarenes 2001*", Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds), Kluwer Academic Publishers, **2001**, p. 219.

⁴⁹ B. Masci, "Homooxa- and homoaza-calixarenes" in " *Calixarenes 2001*", Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds), Kluwer Academic Publishers, **2001**, p. 235.

⁵⁰ T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Kumada et K. Ito, *Tetrahedron.*, **53**, **1997**, 10689.

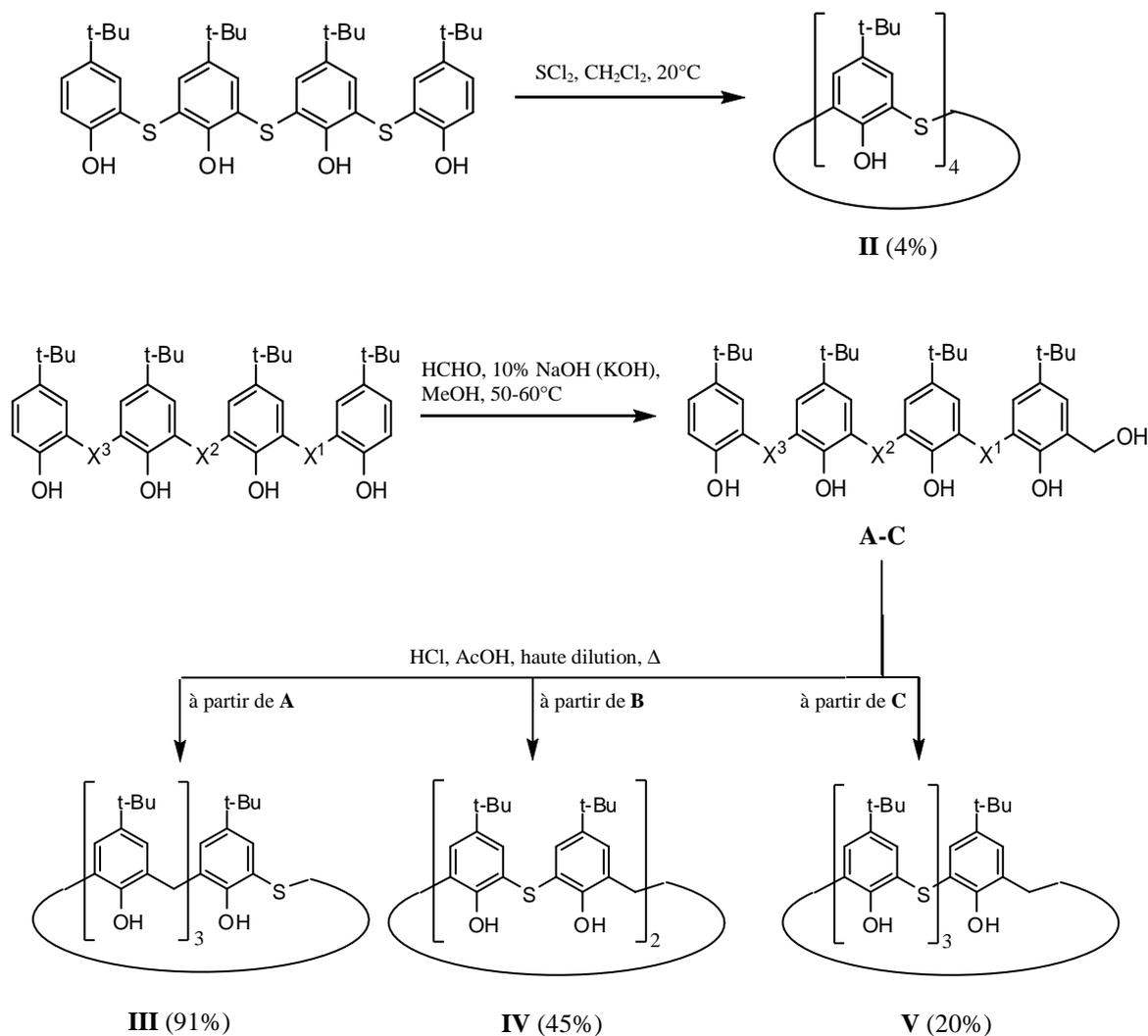
⁵¹ N. Morohashi, N. Iki, C. Kabuto, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, **41**, **2000**, 2933.

⁵² G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fisher, *Tetrahedron Lett.*, **40**, **1999**, 1129.

⁵³ N. Iki, C. Kabuto, T. Fukushima, H. Kumagai, H. Takeya, S. Miyanari, T. Miyashi, S. Miyano, *Tetrahedron*, **56**, **2000**, 1437.

⁵⁴ N. Iki, N. Morohashi, C; Kabuto, S. Miyano, *Chem. Lett.*, **28**, **1999**, 219.

En 1993, Son *et al.*⁵⁵ sont les premiers à reporter la synthèse de ces nouveaux récepteurs thiacalixaréniques en remplaçant un à quatre ponts méthyléniques par des atomes de soufre. Les résultats de cette étude ont été publiés en 1997⁵⁶. Les thiacalix[4]arènes II à VI ont été synthétisés par cyclisation acide des tétramère acycliques correspondants (Figures I.20 et I.21).



A : $X^1 = X^3 = \text{CH}_2$, $X^2 = \text{S}$ (21%); **B** : $X^1 = X^3 = \text{S}$, $X^2 = \text{CH}_2$ (48%); **C** : $X^1 = X^2 = X^3 = \text{S}$ (44%).

Figure I.20 : synthèse des monothia-, dithia-, trithia et tétrathiacalix[4]arènes⁵⁵.

⁵⁵ T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Humada, *Abstracts Book of Workshop on Calixarenes and Related Compounds*, Fukuokan, Japan, **1993**, PS/B-36.

⁵⁶ T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Kumada, K. Ito, *Tetrahedron*, **53**, **1997**, 10689.

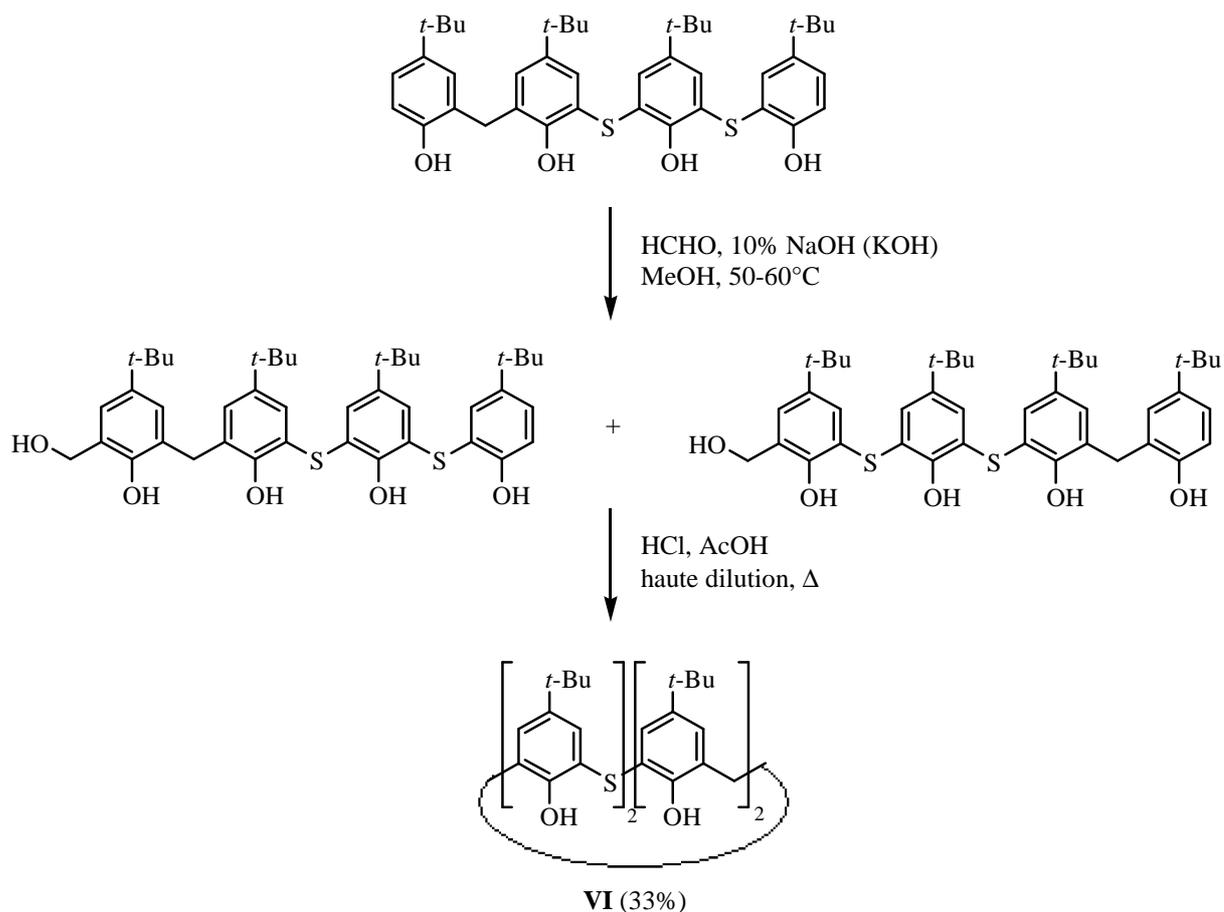


Figure I.21 : synthèse du dithiacalix[4]arène⁵⁵.

La caractérisation par spectroscopie infra-rouge des composés II-VI⁵⁶ montre la formation des liaisons hydrogènes circulaires qui sont responsables de leur existence en conformation cône comme pour le *p-tert*-butylcalix[4]arène. Le remplacement des ponts méthylènes par des atomes de soufre affaiblit les liaisons hydrogènes, ce qui est principalement dû à l'augmentation de la taille de la cavité.

En 1997, Kumagai et coll.⁵⁷ ont proposé une procédure en une seule étape pour la synthèse du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène en chauffant un mélange du *p-tert*-butylphénol, de soufre S₈ et d'hydroxyde de sodium dans le tétraéthylène glycol diméthyl éther à 230°C. Le macrocycle a été obtenu avec un rendement de 54% (Figure I.22). La réaction a été accompagnée par la formation d'un mélange complexe de *p-tert*-butylthiacalix[5]- et -[6]arène et d'oligomères linéaires phénoliques comme co-produits. La formation prédominante du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène (au dépend du *p-tert*-butylthiacalix[5]- et [6]arène) a été expliquée par sa grande stabilité thermodynamique et/ou à l'effet template des

⁵⁷ H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, **38**, **1997**, 3971.

ions Na^+ par stabilisation de l'intermédiaire ou du produit^{53,57,58}.

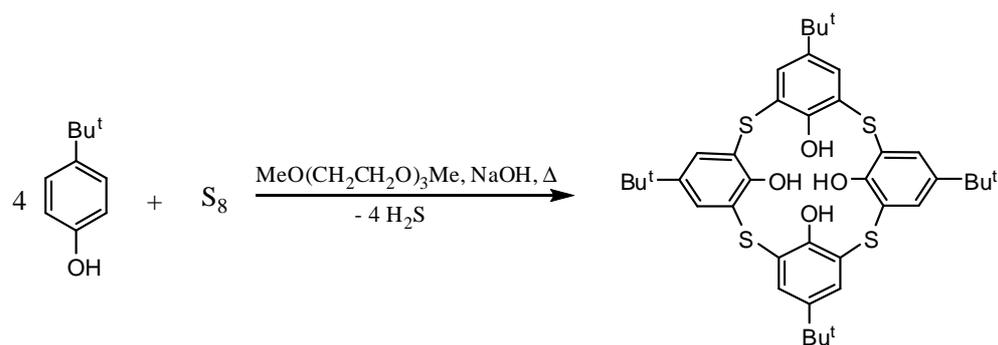


Figure I.22 : Schéma de synthèse du *p*-tert-butylthiacalix[4]arène selon Kumagai et coll.⁵⁷.

I.7.1. Chimie des thiacalix[4]arènes

De nouveaux récepteurs synthétiques à base de thiacalix[4]arènes peuvent être obtenus en introduisant des groupes fonctionnels appropriés. De telles modifications affectent le bord supérieur ou inférieur ou aussi les ponts formés par les atomes de soufre.

I.7.1.1. Modification de la partie haute

La réaction de substitution électrophile aromatique méthode générale utilisée pour la modification des positions para des unités phénoliques des calixarènes, est aussi mise en œuvre dans la chimie des thiacalixarènes⁵⁹. Les groupements *tert*-butyles peuvent être donc partiellement ou totalement éliminés⁶⁰ pour pouvoir introduire d'autres groupements fonctionnels. Les travaux réalisés à ce sujet sont limités à l'introduction de quelques fonctions telles que les groupements sulfonates⁶¹, nitro⁶², halogénés⁶³ et les fonctions aldéhydes⁶⁴. Les produits issus de ces modifications représentent des intermédiaires très importants pour l'introduction d'autres fonctions comme le *p*-nitrothiacalix[4]arène qui peut être converti en son dérivé amine correspondant.

⁵⁸ N. Iki, N. Morobashi, T. Suzuki, S. Ogawa, M. Aono, C. Kabuto, H. Kumagai, H. Takeya, S. Miyano, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, 41, **2000**, 2587.

⁵⁹ S. Parola, C. Desroches, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 69, **2004**, 966.

⁶⁰ (a) Y. Higuchi, M. Narita, T. Niimi, N. Ogawa, F. Hamada, H. Kumagai, N. Iki, S. Miyano, C. Kabuto, *Tetrahedron*, 56, **2000**, 4659; (b) C. Kabuto, Y. Higuchi, T. Nimi, F. Hamada, N. Iki, N. Morohashi, S. Miyano, *J. Incl. Phenom.*, 42, **2002**, 89.

⁶¹ N. Iki, T. Fujimoto, S. Miyano, *Chem. Lett.*, 27, **1998**, 625.

⁶² C. Desroches, S. Parola, F. Vocanson, N. Ehlinger, P. Miele, R. Lamartine, J. Bouix, A. Eriksson, M. Lindgren, C. Lopes, *J. Mater. Chem.*, 11, **2001**, 3014.

⁶³ P. Lhotak, M. Himl, I. Stibor, J. Sykora, *Tetrahedron Lett.*, 42, **2001**, 7107.

⁶⁴ C. Desroches, V. G. Kessler, S. Perola, *Tetrahedron Lett.*, 45, **2004**, 6329.

Lhoták et col. ont réussi à réaliser une ipsonitration sélective du *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arène tétrasulfone qui a été utilisé pour la synthèse des dérivés thiacalixaréniques portant une ou deux fonctions dérivées de l'urée et qui ont montré une bonne capacité de complexation vis-à-vis de quelques anions de géométries différentes (halogènes, carboxylates, HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , CN^-) dans des solvants organiques⁶⁵.

De même, en partant du *p*-aminothiacalix[4]arène, Böhmer et ses collaborateurs⁶⁶ ont synthétisé un nouveau dérivé thiacalixarénique portant sur sa partie haute quatre fonctions carbamoylméthylphosphineoxides qui ont prouvé leur utilité pour l'extraction des actinides et des lanthanides⁶⁷.

1.7.1.2. Modification de la partie basse

Une large variété de groupes fonctionnels peuvent être introduits par alkylation des fonctions hydroxyles des *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arènes et thiacalix[4]arènes. Elle se fait généralement en présence d'un carbonate alcalin (M_2CO_3 , M = Li, Na, K, Cs) en présence d'un halogénure d'alkyle dans un solvant polaire aprotique tel que l'acétone. Une étude intensive a été menée pour la synthèse des dérivés tétraalkylés^{68,69,70}, mais peu de publications concernent les substitutions sélectives telles que la monosubstitution⁷⁰, la disubstitution⁷¹ et la trisubstitution⁷² sont apparues.

Iki et al. ont réalisé une tétra-*O*-alkylation du *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arène^{68,73} en synthétisant le dérivé ester, en utilisant un excès de bromoacétate d'éthyle et de carbonate de sodium ou de césium comme base, qui après hydrolyse fournit le dérivé acide carboxylique correspondant. Ils ont montré aussi qu'en adaptant la quantité de base et d'électrophile, il est possible d'obtenir directement le composé dialkylé avec un rendement acceptable⁶⁸ (47%).

⁶⁵ P. Lhoták, J. Svoboda, I. Stibor, *Tetrahedron*, 62, **2006**, 1253.

⁶⁶ O. Kasyan, V. Kalchenko, M. Bolte, V. Böhmer, *Chem. Commun.*, **2006**, 1932.

⁶⁷ F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, J-F. Dozol, C. Crüttner, R. A. Jakobi, D. Kraft, O. Mauprivez, H. Rouquette, M.-J. Schwing-Weill, N. Simon, W. Vogt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, 1175.

⁶⁸ N. Iki, N. Morohashi, F. Narumi, T. Fujimoto, T. Suzuki, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, 40, **1999**, 7337.

⁶⁹ H. Akdas, W. Jaunky, E. Graf, M. W. Hosseini, J-M. Planeix, A. De Cian, J. Fisher, *Tetrahedron Lett.*, 41, **2000**, 3601.

⁷⁰ P. Lhoták, M. Dudic, I. Stibor, H. Petříčková, J. Šýkora, J. Hodačová, *Chem. Commun.*, **2001**, 731.

⁷¹ A. Grún, V. Csokai, G. Parlagh, I. Bitter, *Tetrahedron Lett.*, 43, **2002**, 4135.

⁷² H. Akdas, G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fisher, *Tetrahedron Lett.*, 40, **1999**, 2113.

⁷³ N. Iki, F. Narumi, T. Fujimoto, N. Morohashi, S. Miyano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 2745.

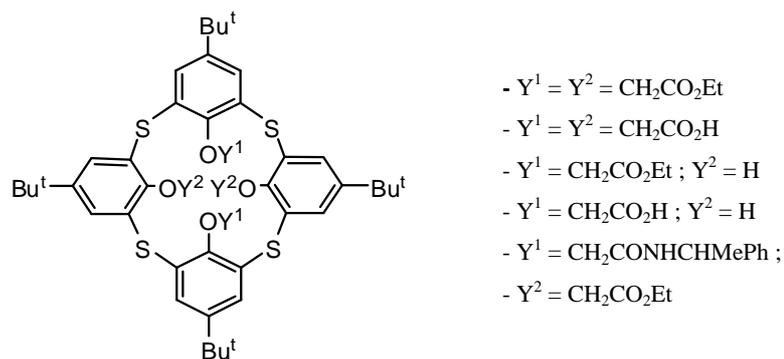


Figure 1.23 : produits synthétisés par l'équipe de Iki.^{68,73}

Lhoták et coll.⁷⁴ ont tenté de synthétiser le monométhoxy-, le diméthoxy- et le triméthoxythiacalix[4]arène en jouant sur le rapport molaire entre la base (K_2CO_3) et le thiacalix[4]arène. Ils ont montré qu'avec un large excès d'iodure de méthyle en présence d'un équivalent de carbonate de potassium sous reflux d'acétone pendant cinq jours le dérivé 1,3-dialkylé est obtenu avec un rendement de 64%. L'utilisation de l'acétonitrile à la place de l'acétone donne un résultat comparable (57%). De même le dérivé trialkylé est directement accessible après isolement par chromatographie préparative, en utilisant 1,5 équivalent de K_2CO_3 . Il a été obtenu avec un rendement faible de 29%. L'utilisation de 0,5 équivalent de K_2CO_3 conduit à un mélange réactionnel complexe dans lequel le produit monoalkylé a été séparé avec un rendement très faible de 15%. La coupure sélective du dérivé tétraalkylé en utilisant trois équivalents de triméthoxybromosilane ($(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$) à reflux dans le dichlorométhane pendant une semaine, conduit aussi au composé monoalkylé avec un rendement nettement meilleur de 25%.

Lamartine et ses collaborateurs⁷⁵ ont réussi à synthétiser deux nouveaux récepteurs thiacalixaréniques portant quatre groupes cétones et un autre comportant quatre groupements amide. Leurs structures et propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques ont été aussi décrites.

⁷⁴ P. Lhoták, L. Kapláneek, I. Stibor, J. Lang, H. Dvořáková, R. Hrabal, J. Sýkora, *Tetrahedron Lett.*, 41, **2000**, 9339.

⁷⁵ R. Lamartine, C. Bavoux, F. Vocanson, A. Martin, G. Senlis, M. Perrin, *Tetrahedron Lett.*, 42, **2001**, 1021.

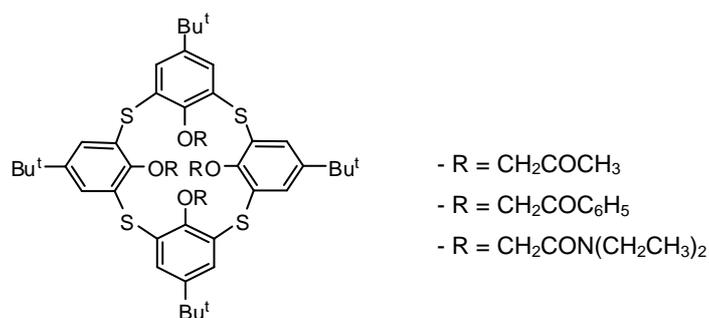


Figure I.24 : thiacalix[4]arènes synthétisés par Lamartine et al.⁷⁵

En exploitant l'effet template des cations des métaux alcalins, Solovieva et al.⁷⁶ ont prolongés les résultats trouvés par Lamartine et ses collaborateurs⁷⁵ pour synthétiser le *p*-tert-butyltétrakis[(diéthylamide)méthoxy]thiacalix[4]arène sélectivement en conformations cône, cône partiel et 1,3-alternée, avec des rendements élevés, en utilisant les carbonates de sodium, de potassium et de césium respectivement.

La modification de la partie basse des thiacalixarènes par des fonctions ester^{72,77,78} acides carboxyliques⁷⁹, éthers⁸⁰ mène à des conformations plus rigides et plus solubles dans les solvants usuels. D'autres fonctionnalisations concernent l'introduction de groupes lactone⁸¹, dansyle⁸², mercaptan⁸³, phosphorylés^{84,85}, éther couronne⁸⁶, pyridine⁸⁷, benzyl éther⁸⁸ et amine⁸⁹.

Il est bien connu en chimie organique que les groupements OH phénoliques sont très difficile à remplacer par d'autres substituants. Par conséquent, il existe peu d'exemples de calixarènes porteurs de substituants autres que ceux de type –OR sur leurs parties basses². L'un des plus rares exemples des substitutions des groupements OH phénoliques s'effectue en utilisant la réaction classique de Newman-Kwart pour laquelle un groupement OH est

⁷⁶ S. E. Solovieva, M. Grilner, A. O. Omran, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, W. D. Habicher, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, *Russ. Chem. Bull. Inter. Ed.*, 54, **2005**, 2104.

⁷⁷ N. Iki, F. Narumi, T. Fujimoto, N. Morohashi, S. Miyano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2745.

⁷⁸ P. Lhoták, *Tetrahedron*, 57, **2001**, 4775.

⁷⁹ N. Iki, N. Morohashi, F. Narumi, T. Fujimoto, T. Suzuki, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, 40, **1999**, 7337.

⁸⁰ J. Lang, H. Dvořáková, I. Bartošová, P. Lhoták, I. Štibor, R. Hrabal, *Tetrahedron Lett.*, 40, **1999**, 373.

⁸¹ P. Lhoták, M. Dudic, I. Štibor, H. Petříčková, J. Šýkora, J. Hodačová, *Chem. Commun.*, **2001**, 731.

⁸² Y. Higuchi, M. Narita, T. Niimi, N. Ogawa, F. Hamada, H. Kumagai, N. Iki, S. Miyano, C. Kabuto, *Tetrahedron*, 56, **2000**, 4659.

⁸³ P. Rao, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fisher, *Chem. Commun.*, **1999**, 2169.

⁸⁴ D. Weber, M. Gruner, I. I. Stoikov, I. S. Antipin, W. D. Habicher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2000**, 1741.

⁸⁵ I. S. Antipin, I. I. Stoikov, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, D. Weber, W. D. Habicher, A. I. Konovalov, *Tetrahedron Lett.*, 40, **1999**, 8461.

⁸⁶ A. Grün, V. Csokai, G. Parlagh, I. Bitter, *Tetrahedron Lett.*, 43, **2002**, 4153.

⁸⁷ T. Yamato, F. Zhang, K. Kumamaru, H. Yamamoto, *J. Incl. Phenom.* 42, **2002**, 51.

⁸⁸ N. Morohashi, H. Katagiri, N. Iki, Y. Yamane, C. Kabuto, T. Hattori, S. Miyano, *J. Org. Chem.*, 68, **2003**, 2324.

⁸⁹ V. Bhalla, M. Kumar, T. Hattori, S. Miyano, *Tetrahedron*, 60, **2004**, 5881.

converti en SH. Cette méthodologie a été appliquée sur le *p-tert*-butylcalix[4]arène pour la conversion de quatre groupements OH en SH⁹⁰. La synthèse du *p-tert*-butyltetramercaptotetrathiacalix[4]arène contenant huit atomes de soufre a été aussi achevée par des série de traitements similaires⁸³ et a été obtenu en conformation 1,3-alternée.

1.7.1.3. Modifications propres aux thiacalixarènes

1.7.1.3.1. Réaction du pont de sulfure

En raison de la présence de la fonction sulfure, les thiacalixarènes peuvent subir des transformations uniques qui ne peuvent pas affectées les ponts méthyléniques des calixarènes. La plus importante de ces modifications est l'oxydation en sulfinyl et sulfonyl. Par exemple, le traitement du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène par un léger excès d'oxydant comme le peroxyde d'hydrogène ou le perborate de sodium dans un solvant organique acide transforme les quatre fonctions sulfure en fonctions sulfonyles^{91,92}.

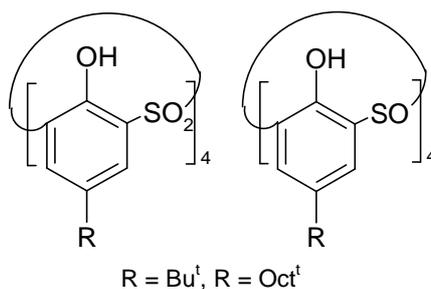


Figure I.25 : produits issus de l'oxydation de la fonction sulfure du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène^{92,93}.

L'analyse de la structure par Rayons-X du *p-tert*-butylsulfonylthiacalix[4]arène par Hosseini et al.⁹² montre qu'il est en conformation 1,3-alternée, conformation qui est due à la formation d'une liaison hydrogène entre les hydroxyles phénoliques et les oxygènes des groupes sulfonyles et ceci contrairement aux *p-tert*-butylthiacalix[4]arène et du *p-tert*-butylcalix[4]arène qui sont en conformation cône.

⁹⁰ (a) C. G. Gibbs, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, **1993**, 5338. (b) C. G. Gibbs, P. K. Sujeeth, J. S. Rogers, G. G. Stanley, M. Krawiec, W. H. Watson, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, 60, **1995**, 8394. (c) X. Delaigne, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fisher, N. Krytsakas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1579.

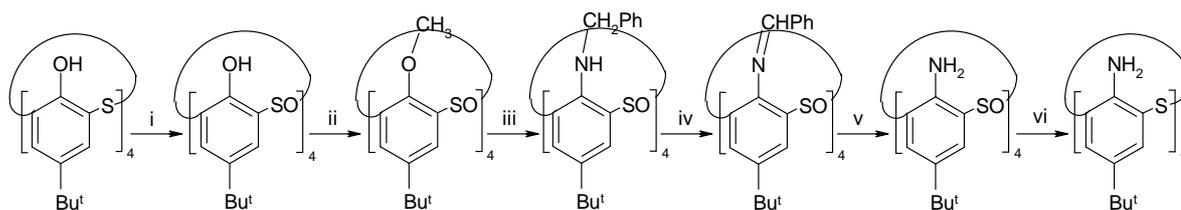
⁹¹ G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fisher, *Chem. Commun.*, **1998**, 1345.

⁹² N. Iki, H. Kumagai, N. Morohashi, K. Ejima, M. Hasegawa, S. Miyanari, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, 39, **1998**, 7559.

I.7.1.3.2. Remplacement des OH par des groupes NH₂

Comme il a été mentionné dans le paragraphe I.7.1.2, Il existe très peu de calixarènes portant, sur leurs parties basses, des substituants autres que ceux de type –OR, ce qui montre que la chimie des calixarènes est reliée essentiellement à la chimie des phénols. Par conséquent, le développement des méthodologies pour la substitution de la partie basse OH par d'autres groupements ouvre de nouvelles perspectives dans la chimie des calixarènes. Dans ce contexte, le développement d'une méthode pour l'introduction d'un substituant amino sur le bord inférieur est importante car les groupements amino ne sont pas uniquement des entités potentielles pour la complexation des métaux mais aussi des groupes fonctionnalisables très importants.

Iki et al.⁹³ ont réussi à synthétiser l'aminothiocalix[4]arène en six étapes (Figure I.26). La dernière étape consiste en une réduction de l'aminosulfinylcalix[4]arène avec le mélange LiAlH₄/TiCl₄ dans le THF comme solvant à température ambiante.



(i) NaBO₃, CHCl₃/CH₃CO₂H, 50°C; (ii) CH₃I, K₂CO₃, acetone, reflux; (iii) PhCH₂NHLi, THF; (iv) NBS, BPO, PhH, reflux; (v) HCl_{cc}, CHCl₃, reflux; (vi) LiAlH₄/TiCl₄, THF.

Figure I.26 : synthèse du *p*-tert-butylaminothiocalix[4]arène

I.8. Propriétés complexantes des calixarènes

Pour permettre une reconnaissance sélective des calixarènes ou dérivés vis-à-vis d'un cation, d'un anion ou d'une molécule neutre, plusieurs paramètres interviennent. Il faut d'abord une complémentarité de taille entre la cavité du calixarène et l'invité. La nature des substituants, le nombre des sites donneurs ont aussi une grande influence sur les propriétés complexantes du macrocycle.

I.8.1. Les calixarènes parents

Les calixarènes non modifiés « parents » sous forme neutre ne présentent pas de propriétés complexantes notables. De plus, ils ont une faible solubilité dans la plupart des

⁹³ H. Katagiri, N. Iki, T. Hattori, C. Kabuto, S. Miyano, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 779.

solvants organiques. Cette caractéristique est due aux fortes liaisons intramoléculaires entre les groupements hydroxyles.

I.8.2. Les calixarènes chimiquement modifiés

La modification de la partie basse permet de générer une cavité hydrophile et préorganisée qui confère aux macrocycles des propriétés de récepteurs analogues à celles développées pour les éthers couronnes et les macrocycles en général.

L'introduction d'une ou plusieurs fonctions amides, par exemple, améliore nettement le pouvoir complexant des calixarènes pour devenir capables de complexer une large variété de métaux tels que les métaux de transition, les éléments lourds, les alcalins, les lanthanides et les actinides. Ces dérivés amides renferment des atomes mous^{94,95} (azote) capables de complexer les éléments de transition en plus des groupements carbonyles qui complexent préférentiellement les alcalineux terreux.

Au niveau du bord supérieur, des greffages de fonctions de type sulfonates, phosphonates ou amines permettent d'obtenir des calixarènes hydrosolubles avec des propriétés complexantes très importantes vis-à-vis des métaux de transition (Ni, Zn et Cu).

Enfin, les modifications qui peuvent être effectuées au niveau des ponts méthyléniques peuvent permettre d'augmenter les sites de coordinations et de modifier la taille de la cavité des calixarènes.

I.9. Conclusion

Les calixarènes constituent des plates-formes multifonctionnalisables, rendant ces macrocycles très intéressants. Ainsi ces modifications ouvrent la voie vers des applications très prometteuses.

Ces molécules peuvent être utilisées en qualité de ligands, reconnaissant sélectivement des espèces très diverses. Elles peuvent être mises en œuvre en solution (extraction liquide-liquide) mais aussi en phase solide (extraction solide-liquide), constituant des matériaux de filtration.

La conception de nouveaux matériaux calixaréniques ayant des propriétés de complexation spécifiques vis à vis des substances bien déterminées peut ouvrir la voie vers

⁹⁴ P. D. Beer, J. P. Martin, M. G. B. Drew, *Tetrahedron*, 48, **1992**, 9917.

⁹⁵ R. Ostaszewski, T. W. Stevens, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Recl. Trav. Chim.*, 110, **1991**, 294.

des applications dans de nouveaux domaines. En exploitant l'affinité de ces matériaux vis-à-vis des métaux lourds, par exemple, des matériaux hybrides organiques-inorganiques, inertes et très stables, constitués d'une alternance de fragments organiques et inorganiques peuvent être développés.

Ce développement, relativement récent, offre de nouvelles perspectives dans de nombreux domaines où il est nécessaire d'allier les propriétés des solides amorphes inorganiques (porosité, stabilité, propriétés chimiques...) à celles associées à la présence du fragment organique (propriétés hydrophobes, optiques, catalytiques, complexantes...). Dans ces matériaux, la composante organique est reliée à la composante inorganique par l'intermédiaire de liaisons covalentes Si-C, très stables, rendant impossible tout relargage de groupements fonctionnels dans le milieu.

La conception de matériaux polymériques organiques fixant des unités est également très intéressante permettant le développement de matrices à propriétés spécifiques. Ces dernières peuvent de plus être mises en forme, facilitant ainsi les applications.

Chapitre II : Elaboration de matériaux hybrides calixaréniques

II.1. Introduction aux matériaux hybrides

Si la première synthèse sol-gel a été effectuée il y'a plus de 150 ans par le chimiste français J. J. Ebelmen¹, ce n'est que depuis les années 60 que les procédés sol-gel ont connu un vif intérêt d'un point de vue industriel. L'essor des procédés sol-gel semblait alors directement lié à la possibilité d'élaborer des matériaux déjà connus (verre, céramique, fibres ou revêtements) directement à partir du sol ou du gel sans passer par la poudre. L'évolution au cours des dernières années a conduit à l'apparition de matériaux hybrides organo-minéraux constitués d'une alternance de fragments organiques et inorganiques. Le procédé sol-gel constitue en effet une technique de synthèse par voie douce, très adaptée à l'incorporation de molécules organiques. Elle s'effectue à basse température et en solution, ce qui assure une bonne homogénéité du matériau et permet l'incorporation d'une quantité importante de groupements organiques. En jouant sur la nature des espèces moléculaires de départ et sur les conditions opératoires, cette voie de synthèse permet en outre l'élaboration de matériaux à morphologie contrôlée. Cet aspect s'avère très intéressant pour des applications telles que l'extraction des métaux où la sélectivité du solide, vis-à-vis de la ou des espèces à extraire, doit être la plus importante possible.

Dans ce chapitre on s'intéressera, particulièrement, à une nouvelle famille de matériaux sol-gel hybrides : les matériaux mésoporeux organosilylés.

Il existe plusieurs types de matériaux poreux qui se différencient selon la taille des pores qui les constituent : d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on qualifie de microporeux un matériau dont le diamètre (d_p) des pores est inférieur à 2 nm, mésoporeux si $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ET macroporeux si $d_p > 50 \text{ nm}$ ². De nouvelles structures « moléculaires » mésoporeuses présentant des pores ouverts de diamètres réguliers et s'organisant en réseau hexagonal connaissent un essor considérable^{3,4,5,6,7}. La silice mésoporeuse est ainsi un matériau très prisé dans le domaine de la catalyse et la séparation et

¹ J. J. Ebelmen, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 21, **1845**, 502.

² (a) L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.*, 73, **2001**, 381; (b) J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, 66, **1994**, 1739.

³ V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, *Process for producing low-bulk density silica*, United States Patent Office 3556725, **1971**.

⁴ F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Microporous Materials*, 10, **1997**, 283.

⁵ J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Scmitt, C.T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, **1992**, 10834.

⁶ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359, **1992**, 710.

⁷ A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, 261, **1993**, 1299.

ouvre de larges perspectives dans plusieurs autres domaines tels que le développement des capteurs et l'adsorption.^{8,9,10,11}

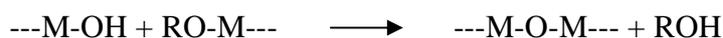
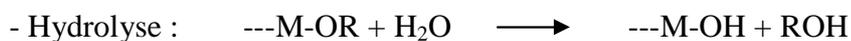
Le but de ce chapitre est de greffer des macrocycles calixaréniques porteurs de groupes organosiloxanes sur la surface d'un matériau mésoporeux de type SBA-15 afin d'étudier le pouvoir extractant et la sélectivité du nouveau matériau hybride vis-à-vis des ions métalliques.

II.2. Silices hybrides par la voie sol-gel : application à l'extraction

Depuis l'apparition des matériaux hybrides organo-minéraux, la voie sol-gel est la méthode principale utilisée pour l'accès à ce type de matériaux. C'est la versalité du procédé, autorisant un contrôle de la composition moléculaire et de la morphologie, qui confère à ces matériaux tout leur intérêt.

II.2.1. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode douce d'obtention de polymères inorganiques, qui consiste à former un réseau d'oxyde par hydrolyse et polymérisation d'espèces moléculaires, le plus souvent, des alcoxydes de métaux $M(OR)_n$ ($M = Si, Ti, Zr, Al, \dots$; $OR = OC_nH_{2n+1}$).



Les premières condensations conduisent à la formation de particules de très petites tailles (suspension colloïdale ou sol), le processus de polymérisation se poursuivant jusqu'à la formation du gel. Un certain nombre de mises en forme peut alors être envisagé, soit au niveau du sol (films), soit au niveau du gel (verres, céramiques, poudres)¹² (figure II.1).

⁸ A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3589.

⁹ E. J. Acosta, C. S. Carr, E. E. Simanek, D. F. Shantz, *Adv. Mater.*, 16, **2004**, 985.

¹⁰ D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 12, **2000**, 2448.

¹¹ K. C. Vrancken, P. Van Der Voort, K. Possemiers, E. F. Vansant, *J. Colloid Interf. Sci.*, 174, **1995**, 86.

¹² L. C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*, Noyes Publication, New Jersey, USA, **1988**.

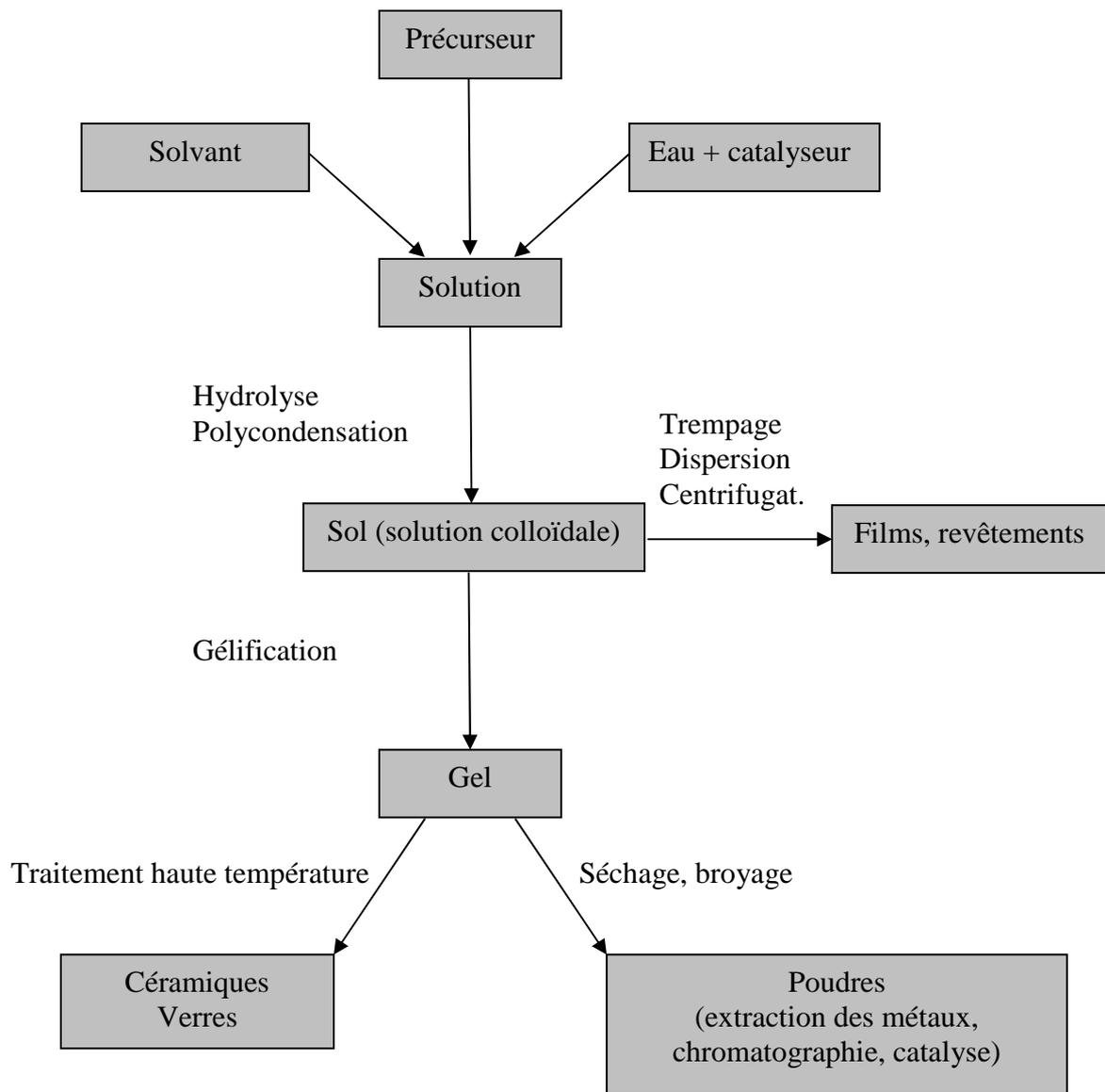


Figure II.1 : Principe et applications du procédé sol-gel.

Plusieurs paramètres interviennent dans la réaction d'hydrolyse et de condensation et peuvent modifier la structure finale du matériau^{13,14,15,16,17}. Les principaux paramètres sont la nature chimique du précurseur, sa concentration dans le sol, le taux d'hydrolyse des précurseurs, le pH du sol et le traitement thermique du matériau. Selon les conditions opératoires, les matériaux peuvent être obtenus sous forme de film mince, de poudre, de fibre ou de monolithe^{12,18}.

¹³ K. C. Chen, T. Tsuchiya, J. D. MacKensie, *J. Non-Cryst. Solids*, 81, **1986**, 227.

¹⁴ B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, 83, **1986**, 375.

¹⁵ T. W. Zerda, I. Artaki, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, 81, **1986**, 365.

¹⁶ J. C. Debsikdar, *Adv. Ceram. Mater.*, 1(1), **1986**, 93.

¹⁷ M. M. E. Severin-Vantilt, E. W. J. L. Oomen, *J. Non-Cryst. Solids*, 159, **1993**, 38.

¹⁸ S. Wallace, L. L. Hench, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 12, **1984**, 47.

L'obtention de matériaux à basse température permet alors d'envisager l'incorporation de molécules organiques pour des applications diverses comme l'optique avec la fabrication de lasers^{19,20,21}, de capteurs chimiques à fibres optiques^{22,23,24,25,26,27}, de composants pour l'optique non linéaire^{28,29}, la séparation au niveau moléculaire avec des membranes à transport facilité³⁰ mais également pour étudier le comportement du matériau lors de sa fabrication^{31,32,33}.

Les inconvénients du procédé sol-gel résident surtout dans la difficulté à contrôler les différents paramètres de fabrication.

II.2.2. Méthodes de synthèse des silices hybrides par la voie sol-gel

Le réactif organique est ajouté initialement dès la fabrication du sol. Ces polymères mixtes obtenus, constituent une nouvelle variété de matériaux hybrides appelés également ORMOSILS ou ORMOCERs (Organically Modified Silicates ou Ceramics). Ils possèdent à la fois les propriétés du réseau inorganique et celles des composants organiques du réseau modifié et retiennent l'attention en raison de leurs nombreuses applications potentielles.

Deux grandes classes d'hybrides de ce type peuvent être distinguées³⁴. La première concerne les matériaux dont le réseau est modifié par interpénétration sans liaison forte de polymères organiques ou de dopants actifs et la seconde s'adresse à ceux qui présentent une liaison covalente Si-C entre la matrice organique et la matrice inorganique.

¹⁹ D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, 88, **1984**, 5956.

²⁰ H. T. Lin, E. Bescher, J. D. MacKensie, H. Dai, O. M. Stafsudd, *J. Mater. Sc.*, 27, **1992**, 5523.

²¹ E. T. Knobbe, B. Dunn, P. D. Fuqua, F. Nishida, *Applied Optics*, 29(18), **1990**, 2729.

²² B. D. MacCraith, C. M. MacDonald, G. O'Keeffe, A. K. McEvoy, T. Butler, F. R. Sheridan, *Sens. and Actuators*, B 29, **1995**, 51.

²³ B. Dunn, J. I. Zink, *J. Mater. Chem.*, 1(6), **1991**, 903.

²⁴ O. Lev, M. Tsionsky, L. Rabinovich, V. Glezer, S. Sampath, I. Pankratov, J. Gun, *Anal. Chem.*, 67(1), **1995**, 22 A.

²⁵ M. R. Shahriari, J. Y. Ding, *Sol-Gel Optics*, Edited by L. C. Klein, publisher Kluwer, Boston, **1994**, 279.

²⁶ D. Avnir, S. Braun, O. Lev, D. Levy, M. Ottolenghi, *Sol-Gel Optics*, Edited by L. C. Klein, publisher Kluwer, Boston, **1994**, 2.

²⁷ R. Zusman, C. Rottman, M. Ottolenghi, D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids*, 122, **1990**, 107.

²⁸ B. Lebeau, *Thèse*, Université Pierre et Marie Curie, **1995**.

²⁹ M. Canva, P. Georges, G. Le Saux, A. Brun, F. Chaput, J. P. Boilot, *J. Non-Cryst. Solids*, 147 et 148, **1992**, 627.

³⁰ P. Lacan, *Thèse*, Université de Montpellier II, **1993**.

³¹ T. Tania, H. Namikawa, K. Arai, A. Makishima, *J. App. Phys.*, 58(9), **1985**, 3559.

³² D. I. Santos, M. A. Aegerter, C. H. Brito Cruz, M. Scarparo, J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, 82, **1986**, 165.

³³ C. MacDonagh, G. Ennis, P. Marron, B. O'Kelly, Z. R. Tang, J. F. MacGilp, *J. Non-Cryst. Solids*, 147 et 148, **1992**, 97.

³⁴ (a) C. Sanchez, F. Ribot, *Design of hybrid organic-inorganic materials via sol-gel Chemistry*, Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials, **1993**, 9. (b) H. K. Schmidt, *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symp. Ser N°360, Am. Chem. Soc., **1988**, 33. (c) H. K. Schmidt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 180, **1990**, 961. (d) H. K. Schmidt, *Inorganic. And Organometallic. Polymers with Special Properties*, R. M. Laine Ed., **1992**, 297.

II.2.2.1. Silices hybrides par réseau interpénétré

Il s'agit de molécules organiques ou de polymères solubles à faible poids moléculaire qui sont simplement piégés dans la matrice inorganique lors de la transition sol-gel. Le réseau inorganique se construit autour des molécules réactives et ainsi les emprisonne dans sa porosité. Si cette dernière est fermée, les molécules se retrouvent isolées de l'environnement extérieur et conservent alors plus longtemps leurs propriétés. La microstructure et la répartition spatiale des groupements organiques dans la matrice inorganique sont alors gouvernées par des interactions faibles du type Van der Waals, liaisons H ou liaisons hydrophiles ou lipophiles. Il s'agit de matériaux dopés. Une application majeure de ce type de matériaux concerne l'incorporation de colorants organiques dans des matrices inorganiques. Les premiers travaux dans ce domaine ont été réalisés par Avnir en 1984 pour la réalisation d'un laser à matrice solide¹⁹.

II.2.2.2. Silices hybrides par liaison covalente Si-C

Cependant, les matériaux interpénétrés obtenus en mélangeant la molécule organique ou le polymère avec le tétraalkoxysilane précurseur du réseau minéral, ne garantissent pas une parfaite homogénéité du solide à l'échelle moléculaire et une totale immobilisation de la molécule organique dans la matrice inorganique. L'existence d'une liaison chimique entre le précurseur alcoxysilane et le motif organique apparaît de ce point de vue plus intéressant. Ces solides constituent une classe importante des matériaux hybrides. Il s'agit de matériaux greffés.

Un précurseur organométallique de type $\text{RSi}(\text{OEt})_3$ contenant une liaison Si-C non hydrolysable peut ainsi conduire à un gel hybride organique-inorganique, de formule brute $\text{RSiO}_{1.5}$ (silsesquioxane), par hydrolyse-polycondensation sol-gel (figure II.2). A noter que la formule $\text{RSiO}_{1.5}$ n'est rigoureusement valable que dans le cas où la condensation du réseau est complète, ce qui est rarement le cas.

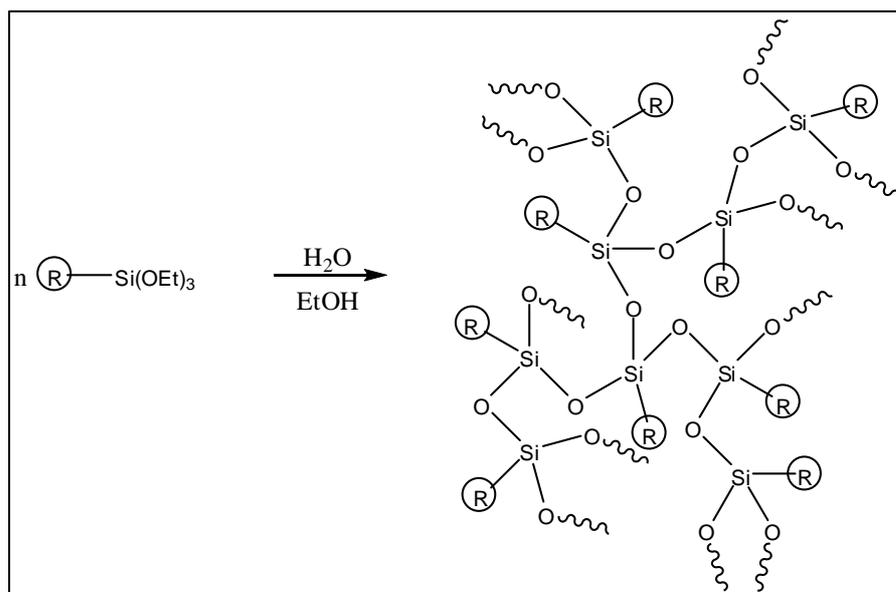


Figure II.2 : Préparation d'un silsesquioxane ($RSiO_{1.5}$) par voie sol-gel.

Ces précurseurs alcoxy-silanes ont été développés pour de nombreuses applications, en fonction de la nature du groupement organique R :

- Pour l'hydrophobisation, avec le triméthoxysilane $HSi(OMe)_3$ ³⁵.
- En optique, par incorporation de chromophores tels que le N-[3-triéthoxysilyl]propyl]2,4-dinitrophénylamine³⁶.
- Pour la synthèse d'électrolytes solides avec des précurseurs triméthoxysilanes de type aminé³⁷.
- Pour l'élaboration de membranes organiques-inorganiques fonctionnalisées par des éther-couronnes benzo-15-C-5 permettant un meilleur transport des ions³⁸.
- En catalyse hétérogène : synthèse de matériaux à forte dispersion des particules métalliques³⁹, ou de catalyseurs énantiosélectifs⁴⁰.

Les précurseurs alcoxy-silanes $RSi(OEt)_3$ peuvent également être co-condensés avec des monomères à plus haute fonctionnalité tels que le TEOS (tétraéthoxysilane) ou le TMOS

³⁵ M. Pauthe, J. Phalippou, V. Belot, R. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids*, 125, **1990**, 187.

³⁶ P. Griesmar, C. Sanchez, G. Pucetti, I. Ledoux, J. Zyss, *Molecular Engineering*, 1(3), **1991**, 205.

³⁷ H. K. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 112, **1989**, 419.

³⁸ B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry, V. K. Lang, *Chem. Mater.*, 5, **1993**, 1995.

³⁹ B. Breitscheidel, J. Zieder, U. Schubert, *Chem. Mater.*, 3, **1991**, 559.

⁴⁰ A. Augustin, *Thèse*, **1998**, Université Montpellier II.

(tétraméthoxysilane) pour former des co-gels hybrides de silice. Suivant le rapport $x = \text{TEOS}/\text{RSi}(\text{OEt})_3$, cette méthode permet non seulement de contrôler la composition moléculaire du matériau mais aussi de moduler sa morphologie⁴¹. L'encombrement du silicium et l'effet inductif donneur du groupement organique diminue les cinétiques d'hydrolyse et de condensation de l'organotriéthoxysilane, par rapport au tétraéthoxysilane, et favorise ainsi la localisation des groupements organiques en surface.

II.2.3. Synthèse de silices hybrides post-fonctionnalisées

Des matériaux utilisables pour l'extraction liquide-solide peuvent également être élaborés par post-fonctionnalisation d'un support solide minéral par un groupement organique extractant à propriétés spécifiques (sélectivité, extraction préférentielle à forte acidité,...). Deux méthodes de fonctionnalisation sont possibles :

- par imprégnation du support par un extractant utilisé en extraction liquide-liquide,
- par greffage d'une molécule complexante à la surface du solide au moyen d'une liaison covalente.

II.2.3.1. Post-fonctionnalisation par imprégnation

Elle consiste à adsorber une molécule extractante utilisée en extraction liquide-liquide, et donc hydrophobe, sur un support inerte chimiquement. L'extraction n'est alors liquide-solide que de façon apparente puisque l'extractant est présent dans le solide sous la forme d'une couche mince liquide. Le support utilisé peut être organique. Les matrices inorganiques utilisées présentent l'avantage de posséder une meilleure tenue aux acides et à la radiolyse. La silice, rendue hydrophobe par greffage de groupements triméthylsilyles, constitue le support le plus couramment utilisé. Cette méthode n'est pas spécifique au réactif et permet d'être appliquée dans beaucoup de cas. Cependant les forces de rétention sont relativement faibles et induisent une perte de réactif importante au contact d'une solution et donc une durée de vie courte. Ce type d'immobilisation est très peu utilisé actuellement.

⁴¹ (a) H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 73, **1985**, 681. (b) G. L. Wilkes, B. Orler, H. Huang, *Polym. Prepr.*, 26, **1985**, 300.

II.2.3.2. Post-fonctionnalisation par greffage

Une autre voie de fonctionnalisation consiste à faire réagir les hydroxyles de surface de la matrice inorganique avec un précurseur organique silylé, $R-E-Si(OEt)_3$ ou $R-E-Si(OMe)_3$ par exemple. R étant un groupement organique complexant, E qui est généralement un groupe alkyle, joue le rôle d'un espaceur entre la matrice minérale et le groupement complexant (Figure II.3). Le groupement R est ainsi lié à la matrice inorganique par une liaison Si-C, très stable.

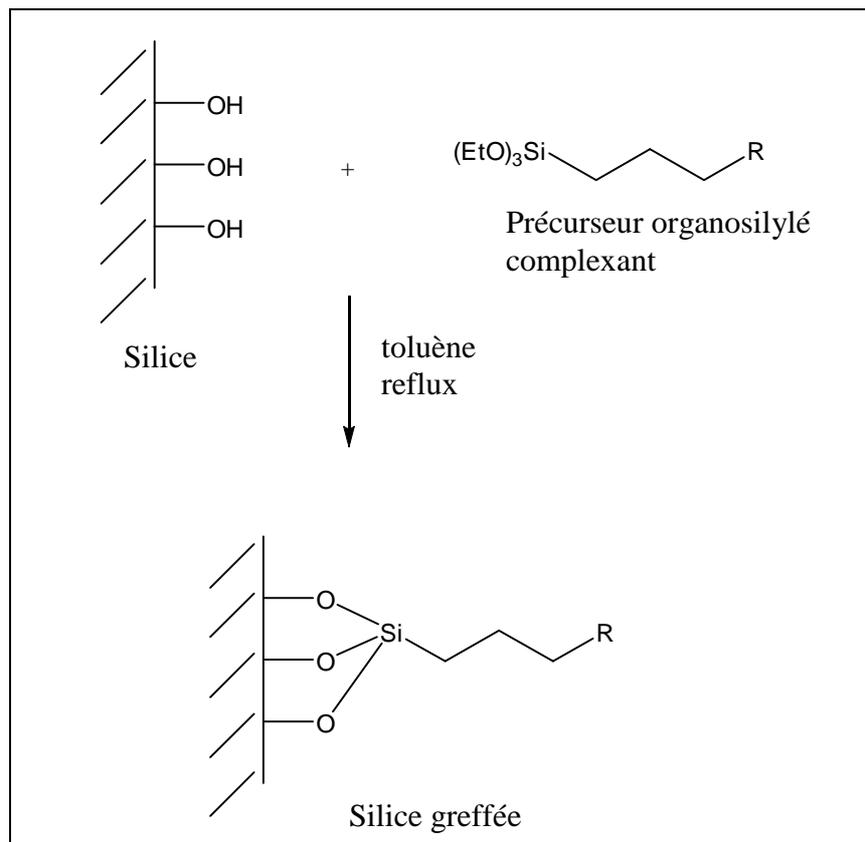


Figure II.3 : Schéma de synthèse d'une silice greffée par un composé organique (groupe propyle : espaceur).

Il n'y a plus de perte de réactif dans ce cas. Cependant, cette méthode est très spécifique de l'espèce à doser et demande plusieurs étapes de modification du support et du réactif, ce qui rend son coût élevé.

II.3. Les silices mésoporeuses

Le concept d'empreinte moléculaire ayant déjà fait ses preuves pour la synthèse des zéolites, a été étendu au début des années 1990, à la préparation de solides mésoporeux

organisés purement siliciques^{42,43}. Les silices mésoporeuses se caractérisent par la présence de mésopores ordonnés de taille contrôlée et ajustable et développent des surfaces spécifiques élevées ($> 700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et des volumes poreux importants ($> 0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). De nombreux articles ont été publiés ces dernières années^{7,44,45,46,47,48,49}. Il existe principalement deux familles de silices mésoporeuses :

- les silices mésoporeuses de la famille M41S (MCM-41, MCM-48, MCM-50),
- la silice mésoporeuse de type SBA-15.

Les silices mésoporeuses se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, les silices de type MCM-41, MCM-48 et MCM-50 possèdent respectivement une structure hexagonale, cubique et lamellaire. La silice mésoporeuse SBA-15 a suscité un intérêt plus important ces dernières années. Elle dépasse les autres matériaux mésoporeux grâce à la large taille de ses pores (de 7 à plus que 30 nm) et à sa stabilité thermique et hydrothermique.

II.3.1. Les silices mésoporeuses de la famille M41S

La préparation de ces matériaux repose sur l'utilisation de grosses molécules tensioactives, capables de former en solution aqueuse des objets supramoléculaires de type micelles (cationiques, anioniques, neutres ou non ioniques). Plus précisément, la synthèse des solides à porosité contrôlée découle d'un processus de polycondensation hydrolytique d'un précurseur d'oxyde en présence de tensioactifs. L'accès à la porosité est ensuite rendu possible par élimination du tensioactif par lavage ou par calcination.

Différentes structures poreuses sont susceptibles d'être générées en fonction des conditions du milieu réactionnel (pH, température, ...) et de la nature du tensioactif sélectionné. Ainsi parmi la famille M41S (Figure II.4), la phase MCM-41 (Mobil Composition of Mater) a été de loin la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre de

⁴² J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, **1992**, 10834.

⁴³ J. S. Beck, C. T. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, , Brevet PCT, WO, 91/113990, **1991**.

⁴⁴ J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Current Opinion in Solide, State and Materials Science*, 1, **1996**, 76.

⁴⁵ M. S. Morey, A. Davidson, G. D. Stucky, *J. Por. Mater.*, 5, **1998**, 195.

⁴⁶ M. Lindén, S. Schacht, F. Schüth, A. Steel, K. K. Unger, *J. Por. Mater.*, 5, **1998**, 177.

⁴⁷ J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 38, **1999**, 56.

⁴⁸ U. Ciesla, F. Schüth, *Microp. Mesopor. Mater.*, 27, **1999**, 131.

⁴⁹ A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 3151.

sa synthèse, de la variété et de la stabilité des solides correspondants. Cette phase présente une structure bidimensionnelle à symétrie hexagonale formée de canaux unidimensionnels. L'organisation en 3D de la phase MCM-48 en fait la structure la plus complexe de la famille des M41S. Ce solide se présente sous la forme d'une maille cubique constituée d'un entrelacement bicontinu tridimensionnel de canaux. Le dernier membre de cette famille est la phase MCM-50 à structure lamellaire.

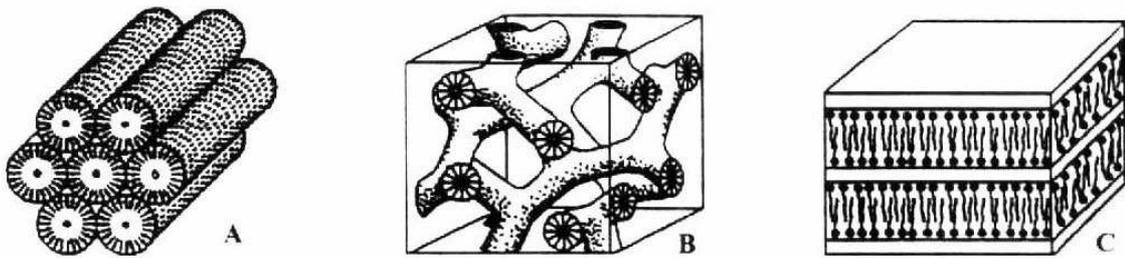


Figure II.4 : Représentation des mésophases appartenant à la famille M41S, A) phase MCM-41, B) phase MCM-48 et C) phase MCM-50⁵⁰.

Dans la suite du travail on va s'intéresser uniquement à la deuxième famille de silices mésoporeuses : la silice de type SBA-15.

II.3.2. La silice de type SBA-15

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 ont été découvertes en 1998 par l'équipe du Professeur G. D. Stucky de l'Université de Santa Barbara en Californie. Ces silices sont synthétisées par précipitation entre des agrégats de molécules amphiphiles⁵¹. Ces molécules sont des copolymères triblocs neutres de formule générale $EO_nPO_mEO_n$. Dans cette formule, EO désigne des fonctions oxyde d'éthylène et PO des motifs oxyde de propylène, plus hydrophobes. Le précurseur de silice (orthosilicate de tétraéthyle) est hydrolysé en milieu acide ($HCl\ 1,9\ mol.L^{-1}$), puis est condensé entre les agrégats, conduisant à la précipitation d'un solide hybride organique-inorganique. Les molécules organiques sont ensuite éliminées, par exemple par calcination, et libèrent ainsi des mésopores ordonnés, formant une architecture 2D-hexagonale, dont le diamètre est parfaitement calibré. Ce diamètre peut d'ailleurs être modulé en jouant sur les conditions de synthèse, notamment en utilisant des

⁵⁰ J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Prep. Am. Chem. Soc.*, 40, **1992**, 10834.

⁵¹ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279, **1998**, 548.

copolymères triblocs de longueurs de chaînes variées, ou en ajoutant des agents de gonflement, ou encore, pour un même tribloc, en faisant subir au solide un traitement hydrothermal avant calcination.

L'utilisation de copolymères triblocs neutres conduit ainsi à des silices mésoporeuses dont l'épaisseur des parois minérales et le diamètre des pores sont largement plus élevés que ceux de la silice de type MCM-41. La stabilité mécanique résultante des silices SBA-15 est donc supérieure à celles des silices de la famille M41S. Les silices mésoporeuses SBA-15 sont donc particulièrement attractives comme supports de catalyseurs ou comme nano réacteur pour la cristallisation de nanoparticules métalliques ou d'oxydes de taille calibrée.

La silice SBA-15 n'est toutefois pas totalement constituée de mésopores ordonnés. En effet, les mésopores sont connectés les uns aux autres par des micropores intermédiaires⁵², dont la quantité dépend des conditions de synthèse. Ces micropores résultent de l'élimination lors de la calcination, des fonctions oxydes d'éthylène du copolymère tribloc, imbriquées dans les parois siliciques au cours de la synthèse⁵³.

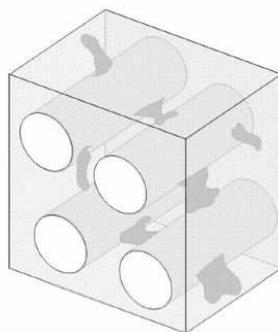


Figure II.5 : Schéma tridimensionnel de la structure de la silice SBA-1552.

Depuis la première synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15⁵¹, plusieurs équipes se sont intéressées à utiliser ce nouveau composé comme support pour l'incorporation de molécules organiques pour des applications très variées. Seulement quelques articles qui traitent de greffage de molécules pour la complexation et l'extraction des métaux sont apparus. Parmi ces articles, on trouve un seul qui s'intéresse à la fonctionnalisation par un calixarène⁵⁴. Cette étude a été menée par Leray et Lebeau et leurs collaborateurs⁵⁴. Ils ont pu greffé un calix[4]arène comportant deux fonctions dansyles (calixdansyle) sur la silice SBA-

⁵² C. G. Sonwane, P. J. Ludovice, *J. Mol. Catal. A.*, 238, **2005**, 135.

⁵³ A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, 17, **2001**, 8328.

⁵⁴ R. Métivier, I. Leray, B. Lebeau, B. Valeur, *J. Mater. Chem.*, 15, **2005**, 2965.

15 à travers deux longues chaînes alkyles contenant des groupes triéthoxysilane, pour la détection du mercure (II). La diffraction des rayons X et les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont montré que le nouveau matériau hybride obtenu a conservé l'arrangement hexagonal des mésopores de la silice avant le greffage. Une étude détaillée des propriétés de complexation et de fluorescence a été menée. Il a été montré que le matériau obtenu est capable de détecter réversiblement le mercure (II), dans l'eau, avec un temps de réponse de quelques secondes et une limite de détection de $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. De plus, ce système offre une haute sélectivité en présence de plusieurs cations interférents comme le sodium (I), le potassium (I), le calcium (II), le cuivre (II), le cadmium (II) et le plomb (II).

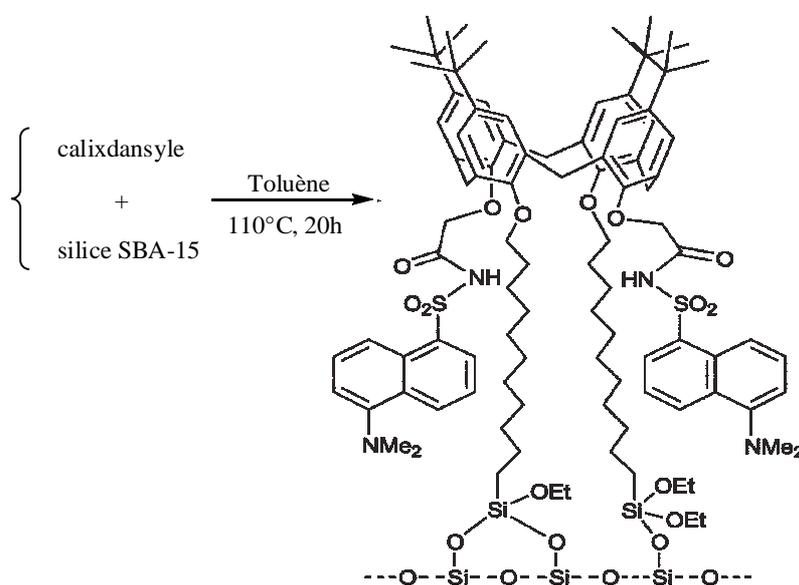


Figure II.6 : Greffage du calix[4]arène bidansyle sur la silice mésoporeuse SBA-15⁵⁴.

Corriu et al.⁵⁵ ont synthétisé en une seule étape une silice mésoporeuse SBA-15 hybride contenant des groupes 3-chloropropyle (Cl-SBA_n) par hydrolyse et co-condensation du tétraéthylorthosilicate et du 3-chloropropyltriméthoxysilane en présence du copolymère tribloc P123 dans des conditions acides. Après l'avoir caractérisé, le matériau hybride obtenu (Cl-SBA_n) a été traité par une solution d'acétonitrile contenant 1,4 équivalent de cyclame à reflux pendant 48 heures en présence d'un large excès de triéthylamine. L'analyse élémentaire du silicium, du chlore et de l'azote a montré que le taux de substitution de la silice Cl-SBA_n est de 80%. Ils ont expliqué que ce taux est probablement dû à des contraintes stériques et au fait que la taille large des pores rend la plupart des fonctions chlorées accessibles à la

⁵⁵ R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, A. Frenkel, A. Gibaud, *N. J. Chem.*, 28, **2004**, 156.

substitution. La structure hexagonale du matériau du départ a été conservée tandis qu'une diminution notable du volume des pores a été observée après le greffage qui a été expliquée par la présence d'une quantité significative des groupes organiques sur la surface des pores. Cette équipe a aussi exploité les propriétés complexantes du cyclam et sa sélectivité vis-à-vis des lanthanides pour étudier son comportement vis-à-vis de l'euporium (III) après l'étape de greffage. Il a été montré que le cyclame forme un complexe avec un rapport 1:1 (Eu(III):Cyclam) en présence de ce cation. Dans le cas de la silice Cycl-SBA_n un complexe avec un rapport 1:0,9 (Eu(III): Cycl-SBA_n) a été obtenu. Ce résultat a été vérifié par l'analyse élémentaire de l'euporium (III), du chlore et de l'azote. Il a été aussi montré qu'aucune complexation de l'euporium (III) n'a été observée dans le cas de la silice Cl-SBA_n ce qui indique que la complexation est due principalement aux groupes *N*-propylcyclam localisés à l'intérieur des canaux des pores du matériau hybride. La figure II.7 résume les étapes de synthèse réalisées par cette équipe.

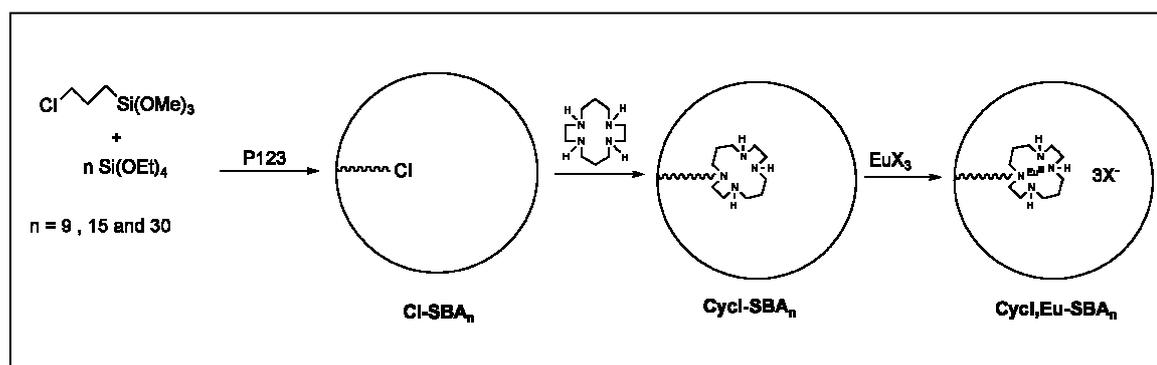


Figure II.7 : Synthèse de silice Cycl-SBA_n⁵⁵.

Mehdi et ses collaborateurs⁵⁶ ont décrit la synthèse d'un macrocycle azatrioléfinique monosilylé (Azatriol) qui a été ensuite greffé sur une silice mésoporeuse SBA-15 par traitement dans le toluène à reflux pendant 24 heures. Le nouveau matériau hybride a été caractérisé par les analyses élémentaires et la diffraction des rayons X en poudre. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont montré qu'une diminution du volume et du diamètre des pores a affecté la silice après greffage. En traitant la silice hybride avec le bis(dibenzylidèneacétone) de palladium (Pd(bda)_2) dans le dichlorométhane pendant 6h, un nouveau complexe de palladium a été obtenu (Figure II.8). Afin d'éliminer toute ambiguïté, ils ont montré qu'en adoptant les mêmes conditions aucune physisorption du métal n'a été observée par la silice SBA-15. Enfin il a été montré que le complexe obtenu présente une

⁵⁶ B. Blanco, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, A. Mehdi, C. Reyé, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 269, 2007, 204.

bonne activité comme catalyseur dans la réaction de couplage de Suzuki. Les possibilités de recyclage ont été aussi étudiées par cette équipe.

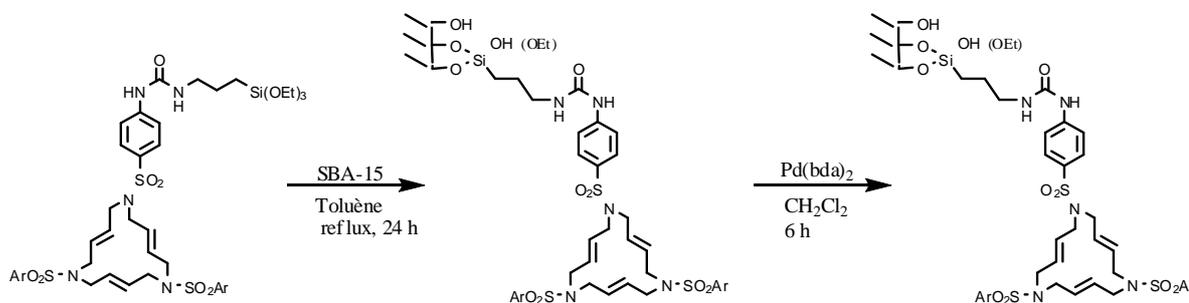


Figure II.8 : Synthèse du complexe de palladium du macrocycle azaoléfinique greffé sur silice SBA-15.

II.3.3. Conclusions

Dans le cadre de cette thèse portant sur la fonctionnalisation de matériaux par des macrocycles calixaréniques, la silice mésoporeuse a été retenue comme matrice inorganique. Après réaction avec des récepteurs calixaréniques initialement synthétisés, des matériaux hybrides ont été obtenus et caractérisés. Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec l'équipe du Professeur Bao Su, du laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix, Namur (Belgique). Les matériaux et l'étude de complexation ont été réalisés à Namur⁵⁷.

II.4. Partie expérimentale

II.4.1. Introduction

Cette partie décrit la synthèse de monomères calixaréniques silylés et du matériau mésoporeux SBA-15 qui sera utilisé comme support pour la préparation du matériau hybride pour l'extraction des métaux lourds.

Le solide mésoporeux SBA-15 avant et après greffage présente des propriétés structurales et texturales spécifiques. La diffraction des rayons X en poudre (DRX) sera utilisée pour caractériser les canaux mésoporeux, alors que la physisorption d'azote à 77 K permettra de mettre en évidence les grandes surfaces, les volumes poreux et la distribution de

⁵⁷ X.C. Ma, F. Xu, N. Moniotte, F. Vocanson, S. Ben Maamar, F. Meganem, R. Lamartine, B.L. Su, publication soumise.

la taille des pores. La caractérisation du solide mésoporeux hybride nécessitera l'utilisation d'autres techniques plus spécifiques telles que la microscopie électronique à transmission (MET), la résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

II.4.2. Synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15

II.4.2.1. Choix de la SBA-15

Les matériaux mésoporeux font l'objet d'intenses recherches compte tenu de l'étendue de leur champ d'applications potentielles, notamment dans des domaines comme la catalyse, l'optique, la télécommunication et l'extraction des métaux. Leur succès est essentiellement lié à leurs caractéristiques physicochimiques intrinsèques : une porosité (taille, forme et arrangement des pores) parfaitement contrôlée générant une très grande surface spécifique.

Le choix porté à la silice SBA-15 au lieu d'autres types de silices mésoporeuses comme la MCM-41, plus familière quand vient le choix d'un matériau mésoporeux, provient du fait que les parois des SBA-15 sont plus stables que dans le cas de MCM-41. De plus les matrices SBA présentent des microporosités entre les canaux mésoscopiques⁵⁸. Cela suppose donc l'existence de zones supplémentaires offrant des surfaces de contact plus importantes, ce qui est très favorable pour des applications de captation de polluants.

L'obtention de la matrice SBA-15 se fait par le procédé sol-gel^{59,60}. Celui-ci consiste à former une suspension colloïdale ou sol, à partir d'un mélange liquide de précurseurs alcoxydes, généralement le TMOS ou le tétraéthoxysilane TEOS. La condensation de ce sol permet d'engendrer un réseau solide tridimensionnel bicontinu ou gel, qui emprisonne la phase liquide et dont le séchage permet d'obtenir la matrice mésoporeuse amorphe^{58,59}. La structure hexagonale de cette matrice SBA-15 ainsi que la taille des pores (environ 7 nm), est contrôlée par l'ajout d'un agent tensioactif structurant⁵¹. Dans ce cas, cet agent structurant est un copolymère neutre tribloc éthylène(oxyde)-propylène(oxyde)-éthylène(oxyde), ou Pluronic 123 ou P123. Les alcoxydes vont s'organiser autour de ce composé micellaire neutre et en jouant sur la concentration et la température du milieu, la structure hexagonale va être obtenue. Il est aussi possible de faire varier le diamètre d'ouverture des pores de la silice mésoporeuse de type SBA-15 en faisant varier la taille des blocs de PPO et de PEO. De plus

⁵⁸ R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 104, **2000**, 11465.

⁵⁹ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel*, Academic Press, **1990**.

⁶⁰ L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90, **1990**, 33.

en élevant la température de synthèse la microporosité disparaît et les pores sont plus larges. Cet agent structurant est ensuite éliminé par calcination pour libérer la porosité.

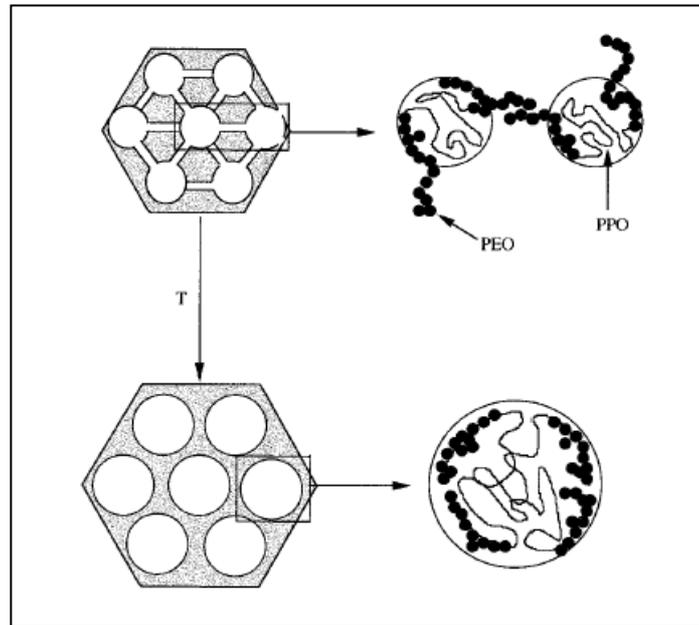


Figure II.9 : Variation du diamètre des pores en fonction de la taille des blocs de PPO et de PEO.

II.4.2.2. Mode opératoire

Lors de la formation de la phase SBA-15, l'hydrolyse et la condensation du tétraéthylorthosilicate en milieu acide, génère des espèces siliciques chargées positivement (T^+), qui s'organisent autour d'un surfactant non ionique selon un mécanisme d'interaction $S^0/H^+/Cl^-/T^+$.

Réactifs utilisés :

- tétraéthylorthosilicate ($Si(OEt)_4$), noté TEOS (98%, Merck).
- pluronic P123 (copolymère triblock distribué par Aldrich) de formule $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ou EO_{20} est un poly-oxyde d'éthylène (pôle le plus hydrophile) et PO_{70} est un poly-oxyde de propylène (pôle le plus hydrophobe)⁶¹.

Mode opératoire :

⁶¹ D. Y. Zhao, J. Y. Sun, Q. Z. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 12, 2000, 275.

La silice mésoporeuse SBA-15 est obtenue selon le protocole décrit par Zhao et al.^{51,62}. En adaptant la procédure, 4 g d'agent de porosité (copolymère triblock P123) sont dissous dans 30 ml d'eau déminéralisée sous agitation à 35°C jusqu'à dissolution totale, puis dilués dans 120 g d'acide chlorhydrique à pH = 2. Ensuite 8,5 g de TEOS sont ajoutés sous agitation vigoureuse. Le mélange est laissé réagir durant 24 heures à la température de 35°C. La solution obtenue est transférée dans une bouteille en téflon puis introduite dans un autoclave réglé à 100°C pendant 2 jours. Le précipité blanc formé est filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et séché à 0°C. Finalement le gel obtenu est calciné à 500°C pendant 4 heures pour éliminer le copolymère P123. La silice obtenue présente un réseau hexagonal de pores ordonnés parallèlement, comme nous pouvons l'observer sur le cliché de microscopie électronique par transmission (MET) de la figure II.10.

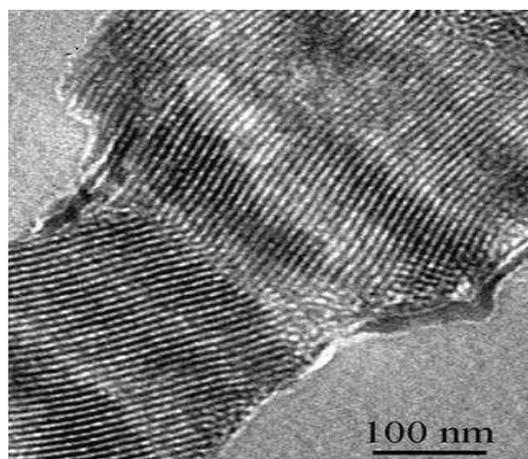


Figure II.10 : Echantillon de silice mésoporeuse ayant un diamètre d'ouverture de pores de 7,3 nm (MET).

II.4.3. Synthèse et caractérisation des monomères calixaréniques

L'un des buts majeurs dans le développement des matériaux pour la complexation et l'extraction des ions métalliques est lié à la production de systèmes qui présentent à la fois une haute sélectivité vis-à-vis des entités à complexer et une excellente stabilité chimique et thermique. Notre choix est porté sur les calixarènes car ils possèdent une cavité spécifique constituée d'unités phénoliques et d'un arrangement cyclique des groupements hydroxyles. Ils présentent de ce fait de bonnes propriétés complexantes et extractantes aussi bien avec les ions métalliques que les molécules neutres.

⁶² D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 6024.

Deux types de macrocycles ont été préparés, soit avec un seul groupe espaceur, soit avec deux groupes espaceurs, porteurs dans les deux cas de fonction silane permettant le greffage sur la matrice inorganique. Les macrocycles ont été préparés à partir de *p*-*tert*-butylcalix[4]arène, en raison de sa disponibilité commerciale, de sa fonctionnalisation maîtrisée et relativement aisée et de sa capacité à adopter une conformation cône très utile pour des applications en complexation.

Les monomères calixaréniques présentés dans ce travail ont été obtenus après trois étapes de synthèse. La première étape consiste soit à une 1,3-dialkylation ou à une trialkylation en utilisant l'iodopropane comme agent alkylant. Les produits obtenus ont subi, dans une deuxième étape, l'action d'un excès du 1,4-dibromobutane. Afin d'augmenter la compatibilité entre les calixarènes obtenus et le support silicique (silice SBA-15) on a pensé à créer des liaisons covalentes entre les deux phases. Pour cela, il faut fixer le long ou à l'extrémité de la chaîne du calixarène des motifs capables de réagir avec la silice. La fonction réactive utilisée dans notre cas est un alcoxysilane terminal : le triméthoxysilane.

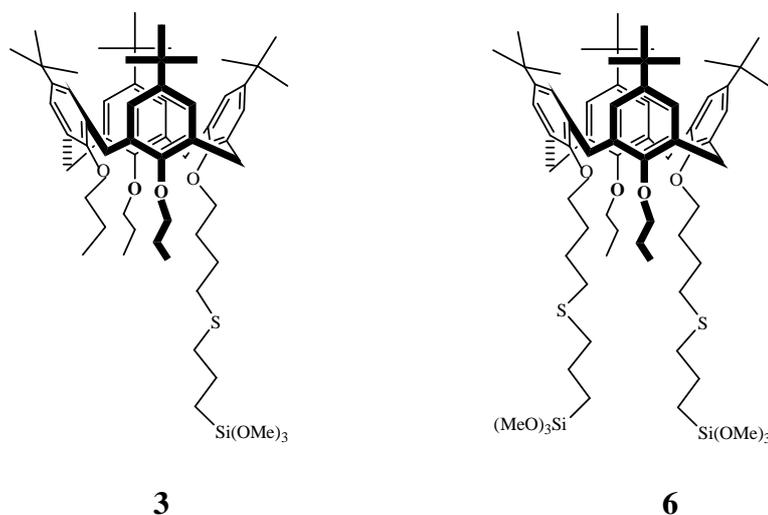


Figure II.11 : Structure des calixarènes silylés synthétisés.

II.4.3.1. Synthèse du 5,11,17,23-*tert*-butyl-25-(4-mercaptopropyl-triméthoxysilane)butyloxy-26,27,28-tripropyloxy-calix[4]arène (3)

Dans un premier temps un macrocycle trialkylé est synthétisé par réaction entre le 1-iodopropane et le *p*-*tert*-butylcalix[4]arène dans la DMF en présence de BaO/Ba(OH)₂ comme base, selon le mode opératoire décrit par Shinkai et coll.^{63,64}. Le tripropyloxy-calix[4]arène **1**

⁶³ K. Iwamoto, K. Fujimoto, T. Matsuda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, 31, **1990**, 7169.

obtenu réagit ensuite avec le 1,4-dibromobutane dans le mélange THF/DMF en utilisant la NaH comme base⁶³, conduisant au macrocyle **2**. Le produit final a été obtenu en faisant réagir le *p-tert*-butyl-25-(4-bromo)butyloxy-26,27,28-tripropyloxy-calix[4]arène **2** avec le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane en présence du méthoxide de sodium dans le THF pendant 24 heures. Après purification, le composé **3** a été obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 82% et a été caractérisé par la RMN du proton. Le schéma de synthèse est donné sur la figure II.12 suivante.

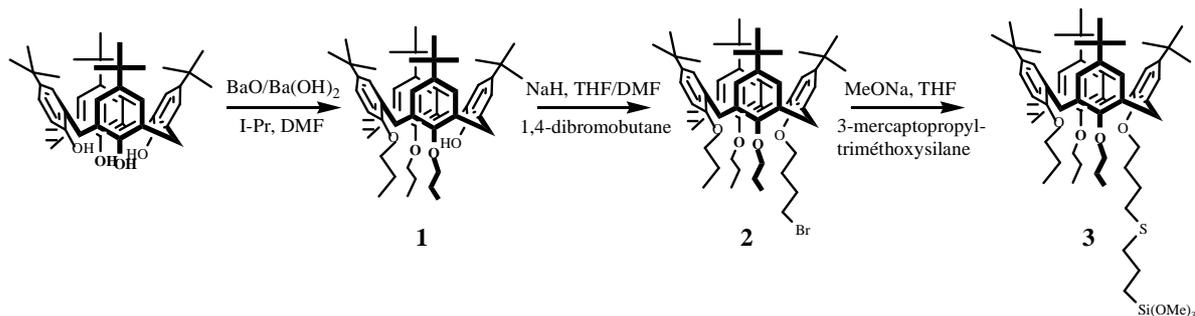


Figure II.12 : Schéma de synthèse du macrocyle **3**.

II.4.3.2. Synthèse du 5,11,17,23-*tert*-butyl-25,27-di-(4-mercaptopropyl-triméthoxysilane)butyloxy-26,28-dipropyloxy-calix[4]arène (**6**)

La dipropylation 1,3 se fait par réaction de deux équivalents d'iodopropane en présence d'un équivalent de K_2CO_3 ^{65,66,67,68} dans l'acétonitrile comme solvant. Le produit obtenu **4** réagit avec un excès de 1,4-dibromobutane en présence d'hydrure de sodium comme base dans le mélange THF/DMF. L'étape finale de la synthèse consiste à faire réagir l'intermédiaire synthétisé **5** avec le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane dans le THF, en utilisant le méthoxide de sodium comme base. Le composé désiré **6** a été obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 83% et a été caractérisé par la RMN du proton. Le schéma de synthèse de ce produit est représenté sur la figure II.13 suivante.

⁶⁴ K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.*, **56**, **1991**, 4955.

⁶⁵ J. D. Van Loon, A. Arduini, W. Verboom, R. Ungaro, G. J. Van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.*, **30**, **1989**, 2681.

⁶⁶ J. D. Van Loon, A. Arduini, L. Coppi, W. Verboom, R. Ungaro, A. Pochini, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **55**, **1990**, 5639.

⁶⁷ E. M. Collins, M. A. McKervey, S. J. Harris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1989**, 372.

⁶⁸ E. M. Collins, M. A. McKervey, E. Madigan, M. B. Moran, M. Owens, G. Ferguson, S. J. Harris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1991**, 3137.

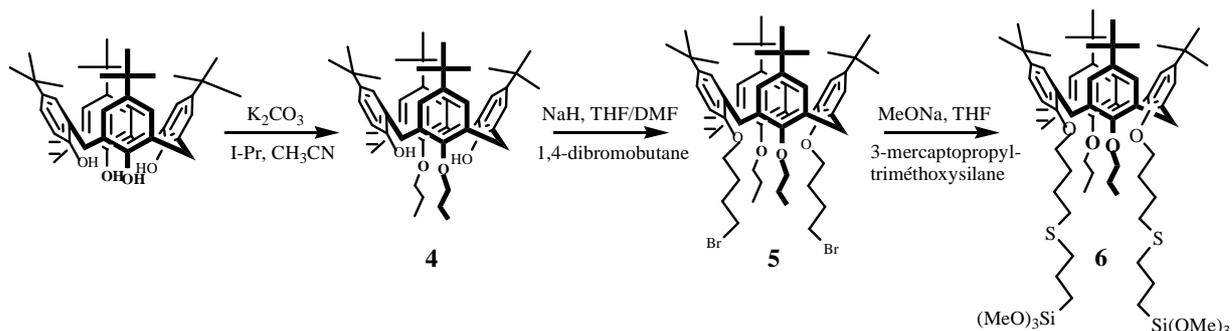


Figure II.13 : Schéma de synthèse du macrocycle **6**.

II.4.4. Synthèse et caractérisation de silice SBA-15 hybride

L'étape suivante a été le greffage du récepteur **3** sur la silice SBA-15 afin d'étudier les propriétés extractantes du nouveau matériau hybride vis-à-vis de quelques ions métalliques tels que Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} . Sa structure et sa stabilité chimique et thermique ont été étudiées. Faute de temps nous n'avons pas encore essayé de greffer le calixarène **6** ou CAS2. Cette étude, est plus délicate à mettre en œuvre que la réaction avec le macrocycle monosilylé **3** car il faut s'assurer que les deux groupes silylés du composé **6** réagissent bien avec les siloxanes présents sur la matrice inorganique. Cette étude sera réalisée ultérieurement.

II.4.4.1. Synthèse de la silice greffée

Elle s'effectue en une seule étape en ajoutant rapidement à la silice SBA-15, préalablement séchée à l'étuve à 100°C pendant 12 heures puis dissoute dans le toluène sous atmosphère d'argon en agitant pendant 30 min, le calixarène **3** dans du toluène fraîchement distillé. Le mélange réactionnel est laissé réagir sous agitation pendant 2 heures à température ambiante puis mené à reflux à 150°C pendant 24 heures. Le produit final (**3**-SBA-15 ou CA1-SBA-15) est séparé par centrifugation puis lavé successivement avec du toluène distillé et du dichlorométhane et enfin séché pendant 12 heures à 120°C .

Après l'avoir caractérisé, des études d'extraction ont été menées. La figure II.14 suivante résume la voie synthétique suivie.

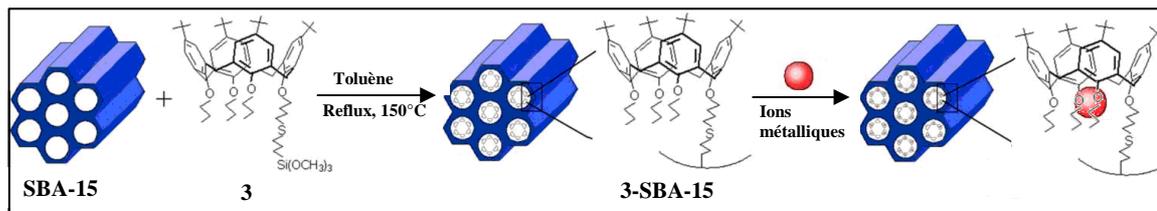


Figure II.14 : Représentation schématique du greffage du récepteur **3** sur la SBA-15 et description de la sélectivité des ions métalliques.

II.4.4.2. Caractérisation physico-chimique de la silice hybride

La caractérisation du matériau hybride synthétisé a pour but de s'assurer que les groupements organiques sont bien présents dans la matrice inorganique par liaison covalente Si-C et permet de connaître la quantité de groupements organiques intégrée dans la matrice (caractérisation chimique). La connaissance de la texture du solide extractant utilisé pour l'étude de l'extraction est primordiale (caractérisation physique). Les deux paramètres texturaux les plus importants sont :

- La surface spécifique (m^2/g) : elle influe sur le nombre de sites complexants accessibles par gramme de solide et donc à priori sur les coefficients de distribution et les capacités.
- La distribution du diamètre des pores : elle influe sur la diffusion des espèces et donc sur la cinétique d'extraction.

II.4.4.2.1. Diffraction des rayons X

Le matériau hybride synthétisé a été caractérisé par diffraction des rayons X. Les enregistrements des diagrammes de poudre sont réalisés au moyen d'un diffractomètre Philips PW1820 en utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$).

Les diffractogrammes des rayons X de la silice SBA-15 et du calixarène **3** greffé sont représentés sur la figure II.15 suivante.

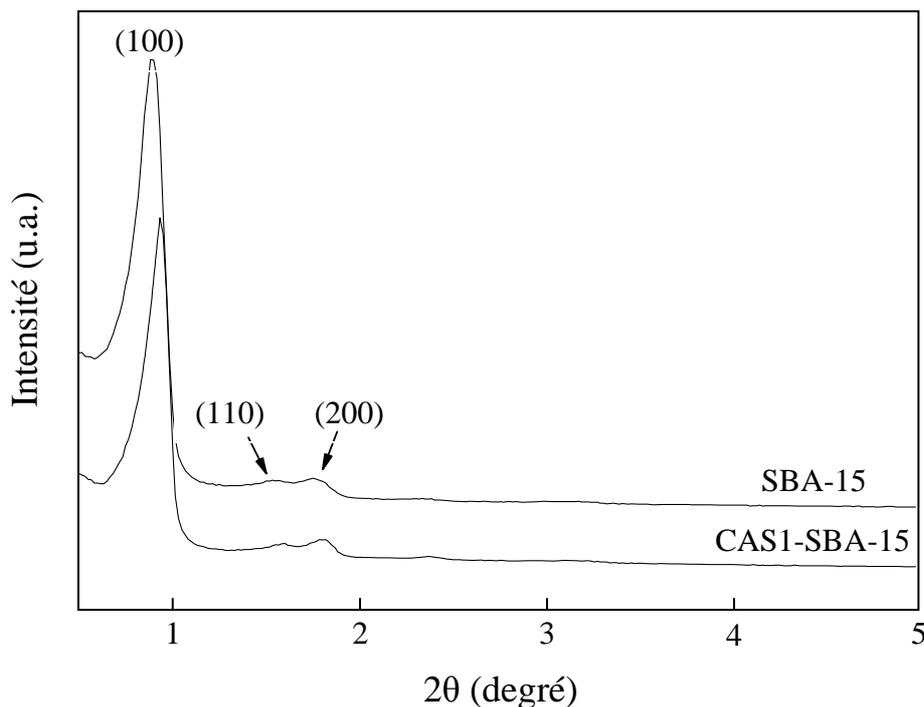


Figure II.15 : Diffractogramme des rayons X de la silice SBA-15 et du matériau hybride 3-SBA-15.

Le diffractogramme de la silice SBA-15 montre un pic de réflexion principal et deux autres pics faibles dans le domaine de l'angle 2θ de $0.5-2^\circ$ qui sont typiques d'une structure 2D hexagonale ($p6mm$). De même, le diffractogramme du calixarène greffé 3-SBA-15 présente trois pics bien résolus dans le même domaine de l'angle 2θ qui correspondent à la diffraction des pics (100), (110) et (200). En comparant les deux diffractogrammes on remarque un léger déplacement du pic (100), qui correspond au matériau hybride 3-SBA-15 ($2\theta = 0.95^\circ$), vers les grandes valeurs de 2θ ($2\theta = 0.91^\circ$ pour SBA-15). Ce déplacement est dû au greffage des groupes organosilane sur les canaux de la SBA-15 par réaction avec les groupes silanols (Si-OH) de surface⁶⁹. Les deux diffractogrammes ne montrent aucune autre différence telle que la disparition ou la diminution des intensités des raies caractéristiques (100), (110) et (200) ce qui démontre bien que la structure inorganique de la SBA-15 est restée intacte après le processus de greffage.

⁶⁹ A. Sakthivel, J. Zhao, M. Hanzlik, A. S. T. Chiang, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Adv. Syn. Catal.* 347, **2005**, 473.

II.4.4.2.2. Mesures de surface spécifique et de porosité par adsorption de gaz

II.4.4.2.2.1. Principe

La mesure de la surface spécifique, appelée également aire massique, est importante pour la caractérisation de poudres ou de solides, car sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un matériau. La surface spécifique est définie comme la surface totale par unité de masse de l'échantillon accessible aux atomes et aux molécules, porosité ouverte comprise. Elle est exprimée en m^2/g . Le principe physique est basé sur l'adsorption d'un gaz, généralement l'azote, réalisée à sa température de liquéfaction (77 K pour le diazote). Les mesures présentent l'avantage d'être non destructives.

La tendance de toute surface solide à attirer les molécules de gaz environnant donne lieu au phénomène d'adsorption. Les processus d'adsorption peuvent être classés en physisorption (adsorption réversible due aux forces de Van Der Waals et/ou d'interaction dipolaire) ou en chimisorption (adsorption irréversible impliquant des liaisons de caractère chimique, caractérisée par un potentiel d'interaction élevé), suivant la force de l'interaction entre adsorbât et adsorbant. La mesure de la surface spécifique tire parti de la physisorption. Des quantités connues d'azote, gaz capable de s'immiscer dans les moindres pores et interstices du matériau, sont introduites séquentiellement et mises au contact de l'échantillon. Au fur et à mesure de l'introduction de molécules gazeuses dans le système, l'adsorbât tend à former une fine couche qui recouvre la surface de l'échantillon (Figure II.16). La mesure de la pression résiduelle renseigne sur le nombre de molécules de gaz adsorbées, et il devient possible de tracer une isotherme d'adsorption, caractéristique du couple adsorbant/adsorbât étudié. Différentes méthodes sont alors disponibles pour extraire de l'isotherme les informations concernant la surface spécifique et la porosité du matériau. Dans le cadre de notre étude, nous avons fait usage des méthodes BET (Brunauer-Emmett-Teller) et BJH (Barrett-Joyner-Halenda)⁷⁰.

⁷⁰ F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Ed. Academic Press, London, 1999.

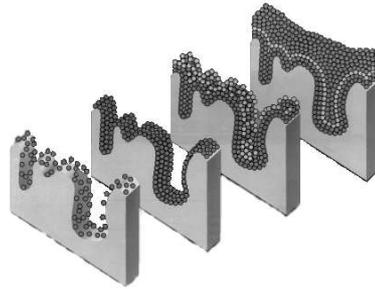


Figure II.16 : Formation d'une monocouche puis de multicouches lors du recouvrement d'un matériau par des molécules de gaz adsorbées.

II.4.4.2.2.2. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET

La théorie BET se base sur la théorie de Langmuir pour faire l'hypothèse que tous les sites d'adsorption sont identiques d'un point de vue énergétique et qu'il n'y a aucune interaction entre molécules adsorbées. Ce n'est évidemment pas le cas en réalité, mais la théorie BET est en général applicable dans le domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,35 pour des isothermes d'adsorption au diazote de type II et IV suivant la classification de l'IUPAC.

II.4.4.2.2.3. Distribution de taille des pores calculée par la méthode BJH

Le diamètre des pores constituant l'échantillon est estimé en poursuivant l'ajout de molécules de gaz au-delà de la quantité nécessaire à la formation de la monocouche. Ce faisant, la pression résiduelle continue d'augmenter et des couches d'adsorbât s'empilent graduellement les unes sur les autres (Figure II.16). Ces empilements finissent par obstruer peu à peu les pores du matériau. Quand la pression d'équilibre approche la saturation, les pores sont complètement remplis par l'adsorbât. Connaissant la densité de celui-ci, on peut calculer le volume total qu'il occupe, et, par conséquent, le volume poreux total de l'échantillon. Si l'on veut accéder à la distribution de la taille des pores de l'échantillon, il faut renverser le processus d'adsorption : on procède à la désorption. En retirant un volume connu de gaz pas à pas, on génère les isothermes de désorption.

L'algorithme de Barrett-Joyner-Halenda est la méthode la plus employée pour estimer la distribution de taille des pores. Valable pour des pores de diamètre compris entre 3 nm et 50 nm (mésopores) ainsi que pour des isothermes d'adsorption de type IV, cette méthode se

base sur le phénomène de condensation capillaire pour analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption⁷¹.

II.4.4.2.2.4. Analyse des isothermes de sorption

Des isothermes d'adsorption et désorption sont obtenues, qui ne se recouvrent que très rarement. L'hystérèse qui en résulte est caractéristique de la distribution en porosité et de la forme des pores du matériau. L'allure des isothermes et des hystérèses est révélatrice des caractéristiques texturales d'un matériau. Elle permet de conclure sur la présence de micropores, de mésopores ou de macropores. Les divers types d'isothermes d'adsorption (Figure II.17) et de l'hystérèse (Figure II.18) sont classifiés suivant la nomenclature de l'IUPAC. Les courbes obtenues expérimentalement sont très souvent des isothermes d'adsorption composites de différents types détaillés ci-dessous.

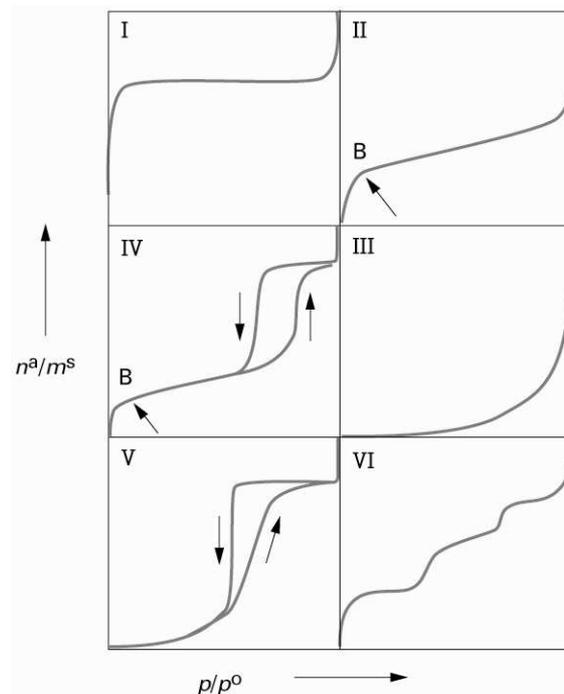


Figure II.17 : Classification des isothermes d'adsorption d'après l'IUPAC.

Lorsque la courbe de désorption d'une isotherme n'est pas superposable à l'isotherme d'adsorption, l'isotherme présente une hystérèse liée à la morphologie des pores (figure II.17).

- L'hystérèse de type H1 correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités (cas de la silice de type SBA-15).

⁷¹ P. E. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, **1951**, 373.

- Le type H2 est répandu et résulte d'une forme de pores dite en « bouteille à encre » (inkbottle) ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.
- Le type H3 est assez rare et correspond à des pores en fente de section non constante.
- Le type H4 est lié à des pores en feuillets, qui gonflent lors de l'adsorption.
- L'absence de cycle d'hystérèse signifie que le solide est uniquement microporeux ou non-poreux, ou que la taille des pores est inférieure à 3.5-4 nm. En effet, pour des valeurs de $p/p_0 < 0.42$, la tension superficielle du liquide condensé dans les pores devient nulle et l'adsorbat devient gazeux. Ce phénomène dit d'instabilité du ménisque est notamment visible pour la silice MCM-41.

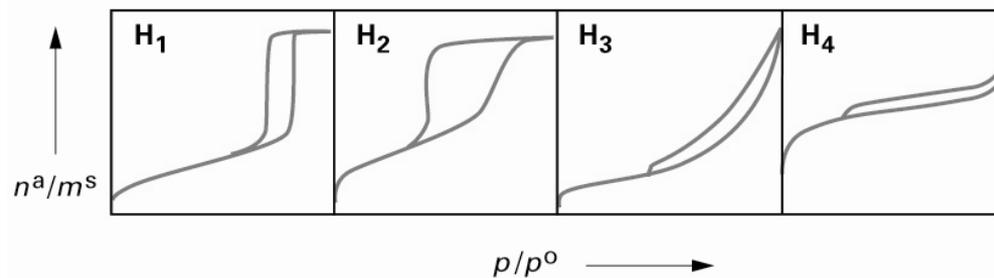


Figure II.18 : Classification des différentes hystérésis selon l'IUPAC.

II.4.4.2.2.5. Résultats

Les isothermes de sorption, représentant le volume d'azote adsorbé puis désorbé en fonction de la pression partielle sont visibles dans la figure II.19. Ils sont obtenus à l'aide d'un système appelé « Micromeritics Tristar 3000 system » à la température de liquéfaction de l'azote. Avant de prendre les mesures les échantillons sont dégazés à 80°C pendant une nuit. Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes appartiennent au type IV : un cycle d'hystérèse est présent et les branches d'adsorption et de désorption sont presque parallèles. Ce cycle d'hystérèse est dû au phénomène de condensation capillaire, caractéristique d'un matériau méso ou microporeux. Considérant les pores comme ayant des formes cylindriques : lors de l'adsorption, les couches de gaz vont s'empiler graduellement jusqu'à remplir totalement le volume poreux. En revanche, lors de la désorption, les pores se vident, ce qui explique que pour une valeur de pression donnée, le volume de gaz évacué lors de la

désorption est inférieur au volume de gaz qui avait été précédemment adsorbé à cette même pression. La branche de désorption est donc plus haute que la branche d'adsorption : un cycle d'hystérèse est obtenu.

Pour la silice SBA-15, elle présente une hystérèse de type H1 et une forte hausse du volume adsorbé à $P/P_0 = 0.4-0.8$, caractéristique des matériaux mésoporeux hautement ordonnés. Tandis que le matériau hybride **3**-SBA-15 montre une diminution énergétique de la prise de N_2 , démontrant l'occupation relativement élevée et encombrante du monomère **3** sur la surface des canaux mésoporeux.

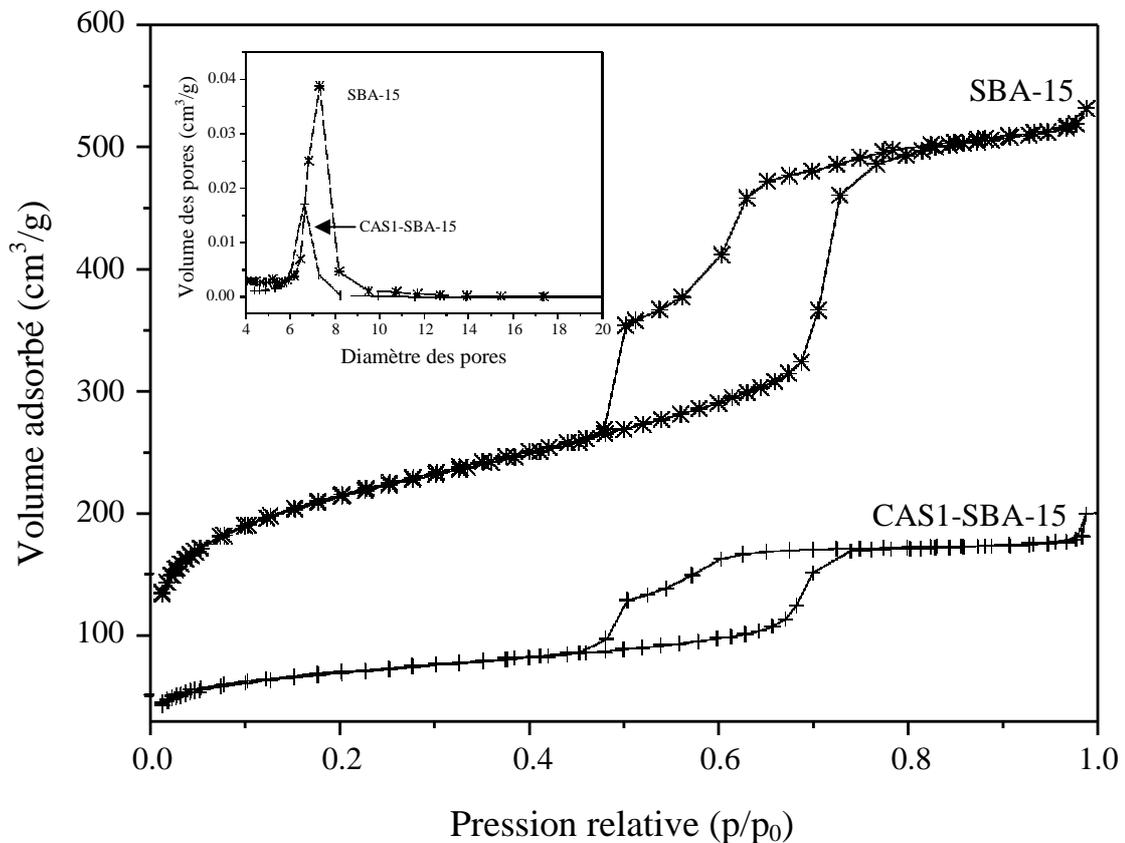


Figure II.19 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la silice SBA-15, du calixarène greffé **3**-SBA-15 et les courbes BJH de distribution de la taille des pores de la SBA-15 et du **3**-SBA-15.

Les courbes de distribution de la taille des pores BJH sont obtenues à partir des isothermes de désorption de la SBA-15 et du **3**-SBA-15. Ces courbes montrent que la taille des pores a diminué après le greffage passant d'une valeur moyenne de 7,3 nm pour la SBA-15 à une valeur de 6,8 nm pour le **3**-SBA-15. De même pour la surface spécifique de **3**-SBA-15 ($452 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) qui était de $743 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la SBA-15. Enfin, une diminution du volume des pores a été aussi observée en passant de $0,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la silice SBA-15 à $0,54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la silice hybride **3**-SBA-15. Cette diminution dominante de la distribution de la taille des

pores, du volume de la surface et de celui des pores prouve d'une manière évidente que le monomère **3** se localise principalement sur la surface interne de la matrice mésoporeuse SBA-15. Le tableau II.1 suivant présente tous les paramètres de la structure des pores de la SBA-15 du monomère calixarénique greffé **3**-SBA-15.

Tableau II.1 : Paramètres de la structure des pores des matériaux SBA-15 et 3-SBA-15.

	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$	$S_{BJH} (m^2.g^{-1})$	$V_{BJH} (cm^3.g^{-1})$	$D_{BJH} (nm)$
SBA-15	743	1081	0.87	7.30
3-SBA-15	452	595	0.54	6.76

II.4.4.2.3. Microscopie électronique à transmission (TEM)

L'observation par microscopie électronique à transmission implique que la plupart des électrons traversent l'échantillon sans diffuser, nécessitant que la lame mince de l'échantillon présente une épaisseur assez faible (5 à 100 nm). Le contraste dépendra directement de la masse atomique des éléments observés. Le silicium étant un élément de masse atomique moyenne, le contraste est assez faible.

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été réalisés à l'aide d'un microscope Philips TECNAI-10 à 100 kV. Dans le cas d'un réseau silicique de type MCM-41 ou SBA-15, cette technique permet, selon l'angle d'observation, de visualiser le réseau hexagonal (Figure II.20). Elle permet également d'avoir un ordre de grandeur du diamètre des canaux et de l'épaisseur des parois. Selon l'orientation de l'échantillon, on peut observer des lignes parallèles équidistantes qui sont les franges de projections provoquées par la régularité du réseau hexagonal.

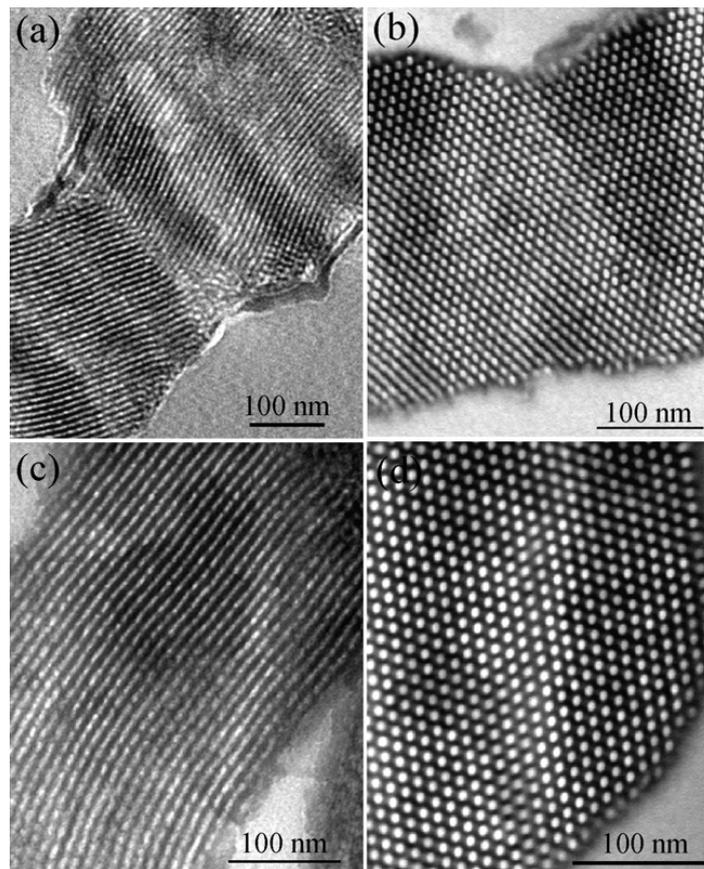


Figure II.20 : Sections des images prises par TEM de a) silice SBA-15 et c) 3-SBA-15

La figure II.20 a-b présente les clichés de microscopie électronique à transmission (TEM) du SBA-15 et du calixarène greffé 3-SBA-15. Ces derniers montrent un arrangement hexagonal de canaux uniformes. Les images TEM, observées dans le cas du 3-SBA-15 (figure II.20 c-d), ne présentent aucune différence significative au niveau de l'arrangement des canaux en les comparant avec celui de la SBA-15. Les observations à partir des données de la microscopie électronique à transmission, les diffractogrammes des rayons X et les courbes d'adsorption d'azote laissent suggérer que la structure inorganique de la silice SBA-15 est restée intacte durant le processus de greffage.

II.4.4.2.4. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres infrarouges de la silice SBA-15 et du 3-SBA-15 ont été enregistrés en transmission dans une pastille de KBr entre 400 et 4000 cm^{-1} .

La figure II.21 a-b suivante présente les spectres infrarouges de la silice SBA-15 avant et après l'opération de greffage.

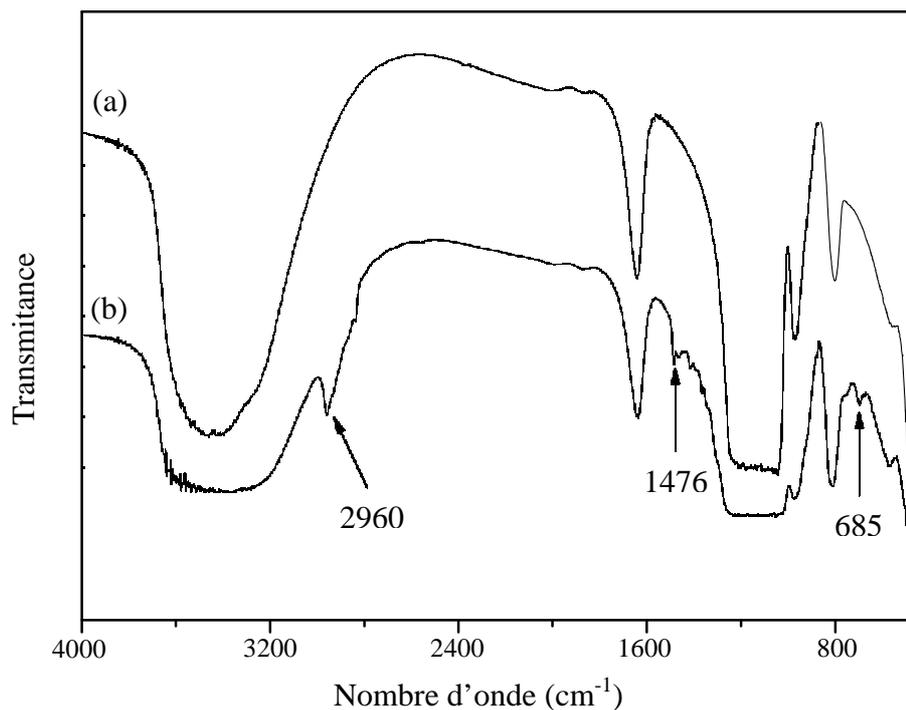


Figure II.21 : Spectres IR-TF de a) SBA-15 et b) 3-SBA-15

Cette figure montre que les deux spectres (a et b) présentent des bandes d'absorption vers 1637, 965 et 810 cm^{-1} caractéristiques du réseau mésoporeux (Si-O-Si). Tandis que dans le spectre(b), qui correspond à la silice modifié 3-SBA-15, trois nouvelles bandes vers 2960, 1476 et 685 cm^{-1} sont apparues et identifiées. Elles correspondent aux bandes de vibration d'élongation ν_{CH_2} , et de déformation δ_{CH_2} et δ_{CHar} du calixarène **3**.

II.4.4.2.5. Caractérisation par la RMN CP-MAS du ^{29}Si

Les spectres RMN du solide du ^{29}Si ont été réalisés sur des échantillons poudres venant de la matrice silicique en utilisant un spectromètre de type Bruker DRX-500.

La RMN en phase solide du ^{29}Si permet d'identifier l'environnement proche de Si. En fonction de la nature et du nombre de liaisons autour de l'atome de Si, son déplacement chimique est différent⁷² (Tableau II.2).

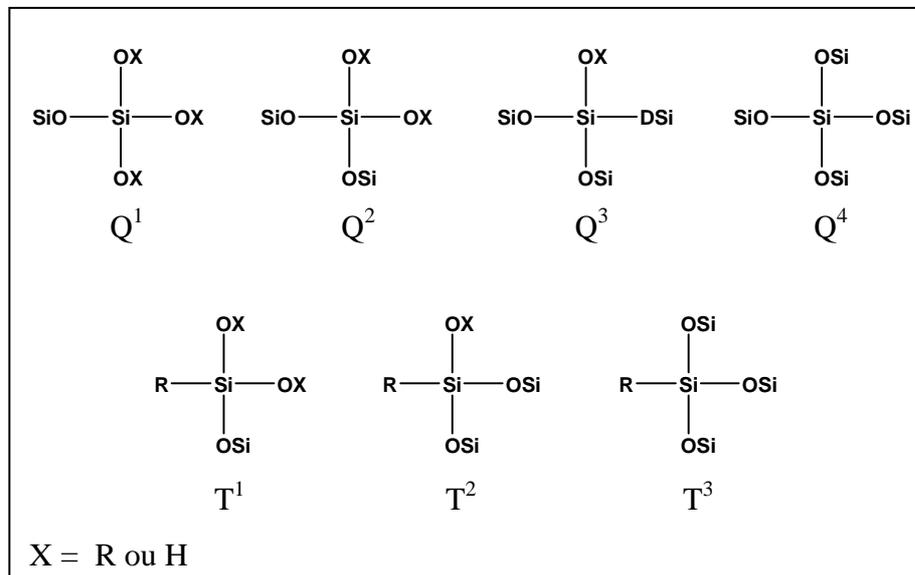
⁷² H. Marsmann, *^{29}Si NMR, Spectroscopy Results NMR*, Edited by P. Diehl, Vol. 17, **1981**, 65.

Tableau II.2 : Définition de l'environnement des différentes espèces du silicium et de leur déplacement chimique en RMN du ^{29}Si .

Structure		Déplacement chimique (ppm)
<i>M</i>	$\text{Si}(\text{OX})\text{C}_3$ (*)	+10 à -10
<i>D</i>	$\text{Si}(\text{OX})_2\text{C}_2$ (*)	-10 à -40
<i>T</i>	$\text{Si}(\text{OX})_3\text{C}$ (*)	-40 à -80
<i>Q</i>	$\text{Si}(\text{OX})_4$ (*)	-80 à -120

(*) avec X = H, R ou Si

Dans notre cas la silice SBA-15 et le monomère calixarénique **3** n'apportent respectivement que des sous-structures Q et T. Celles-ci permettent d'identifier les différentes espèces condensées (Figure II.22). Cependant la RMN CP-MAS du ^{29}Si ne permet pas la détermination quantitative du degré de condensation du réseau.

**Figure II.22** : Sous-structures T^i et Q^i en RMN du ^{29}Si

Les spectres RMN solide du ^{29}Si de la silice SBA-15 et matériau hybride **3**-SBA-15 sont représentés sur la figure II.23 suivante.

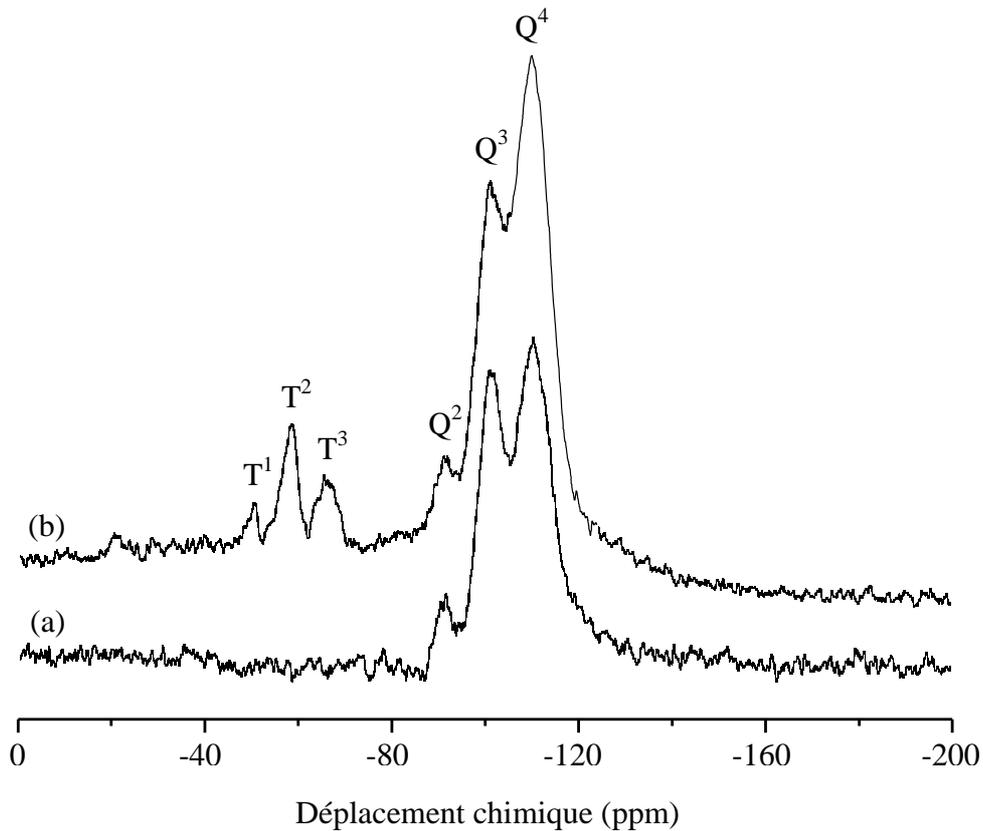


Figure II.23 : Spectres RMN CP-MAS du ^{29}Si de a) SBA-15 et b) 3-SBA-15

Nous observons, sur les deux spectres (a et b), trois résonances situées à $-91,5$; $-101,5$ et $-110,2$ ppm. Ces résonances, caractéristiques d'unités tétrafonctionnelles, sont attribuées à des sites Q, correspondant à des unités Q^2 , Q^3 et Q^4 du réseau silicique. Les unités structurales Q^4 représentent les tétraèdres SiO_4 liés à l'intérieur du solide mésoporeux alors que les unités Q^2 et Q^3 sont présentes en surface associées avec les groupes silanols. De même, on remarque que les déplacements chimiques et la quantité relative des unités Q^n sont similaires pour la SBA-15 et le 3-SBA-15 ce qui montre que le greffage du monomère **3** n'a pas beaucoup modifié la structure hexagonale de la SBA-15. Néanmoins, les intensités de Q^n dans le cas de la silice modifiée sont plus faibles de celles de la SBA-15. En outre, au contraire de cette dernière, le spectre RMN CP-MAS ^{29}Si de 3-SBA-15 présente trois nouveaux signaux à $-50,4$; $-58,1$ et $-66,3$ ppm assignés aux espèces organosilylées T^1 , T^2 et T^3 respectivement. Ces trois pics résultent des différents environnements de l'atome de silicium dans les unités organosilylées du calixarène. De même, l'intensité relativement importante de ces pics illustre bien que le monomère calixarénique **3** a été incorporé dans la structure silicique et se trouve étroitement emballé sur la surface interne du matériau SBA-15.

II.4.4.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la perte de masse de l'échantillon, principalement causée par le départ d'eau et par la destruction des matières organiques qu'il contient.

Les enregistrements ATG sont réalisés sur un appareil SETARAM TG-DSC 111. Le chauffage des échantillons s'effectue sous un débit gazeux (air), jusqu'à 600°C à une vitesse de 1°C.min⁻¹.

L'incorporation du monomère **3** dans le réseau silicique peut être confirmée quantitativement par le thermogramme TG de la figure II.24 suivante :

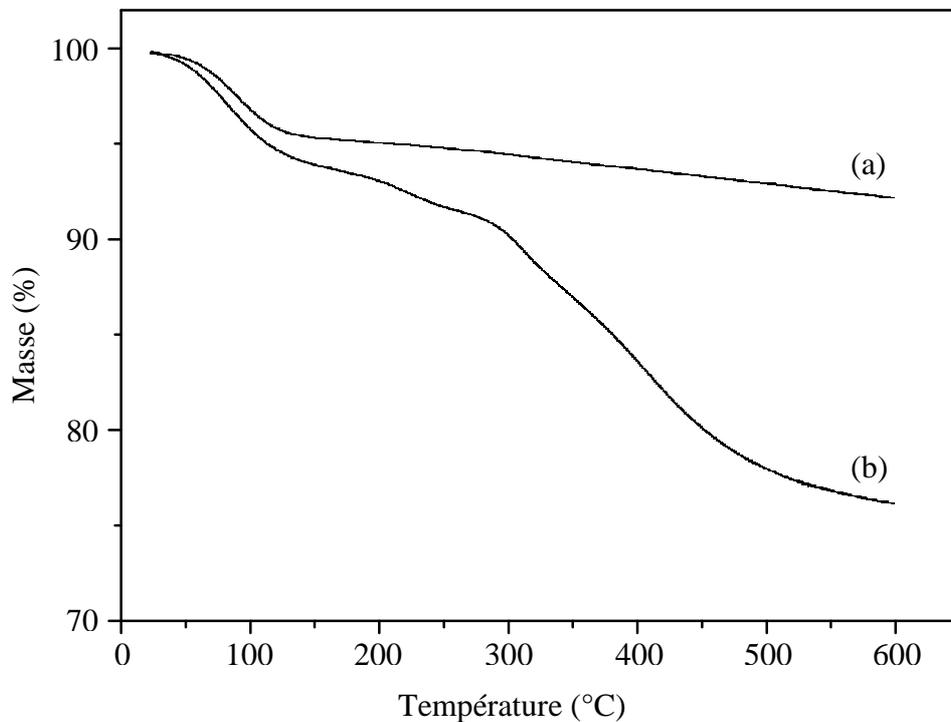


Figure II.24 : Courbes ATG de a) SBA-15 et b) 3-SBA-15.

En augmentant lentement la température jusqu'à 600°C, le thermogramme de la silice SBA-15 (Figure II.24 a) montre une légère perte de masse jusqu'à 5%. Cette perte est apparemment due à la désorption de l'eau physisorbée, à la déshydratation de la surface et/ou à la déshydroxylation (départ des silanols).

Au contraire, le thermogramme de la silice hybride 3-SBA-15 (Figure II.24 b) montre une perte de masse allant jusqu'à 6% à 150°C et une deuxième perte majoritaire de 15% dans

le domaine des températures compris entre 300 et 600°C. La première perte observée vers 150°C résulte de la désorption de l'eau physisorbée et de la déshydratation de la surface, tandis que la deuxième perte est à l'origine de la décomposition et de la perte totale des groupes organiques (**3**) de la SBA-15 modifiée. Ce résultat est basé sur le fait que le thermogramme de la silice SBA-15 non modifiée ne présente aucune perte de masse significative dans le domaine de température étudié (300-600°C). Les résultats obtenus lors de l'analyse de la structure du matériau hybride **3**-SBA-15 par la spectroscopie IR-TF et la RMN CP-MAS du ²⁹Si avec ceux obtenus à partir de l'analyse thermogravimétrique viennent confirmer les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, les isothermes de sorption d'azote et la microscopie électronique à transmission. Une silice mésoporeuse de type SBA-15 a bien été modifiée par greffage, à l'intérieur des tubes, de macrocycles.

II.4.5. Application à l'extraction des métaux

Le matériau hybride **3**-SBA-15, issu du précurseur monosilylé calixarénique a été synthétisé en vue d'étudier ses caractéristiques physico-chimiques et ses performances en extraction. L'étude effectuée dans la partie précédente a permis de montrer que la texture du matériau obtenu n'a pas changé d'une manière significative. Dans le cadre d'une application en captation de polluants, les propriétés extractantes de ce nouveau matériau ont été étudiées vis-à-vis de quelques ions métalliques tels que les métaux lourds.

II.4.5.1. Généralités

L'extraction liquide-solide permet le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase aqueuse vers une phase solide. Les principaux paramètres assurant la description des performances en extraction sont les suivants :

- Le coefficient de distribution (K_d), exprimé en mL/g et mesuré à l'équilibre.

$$K_d = \frac{\text{concentration du métal dans le solide (mmole/g)}}{\text{concent. du métal en phase aqueuse (mmole/mL)}}$$

Il est caractéristique du partage de l'ion métallique entre la phase aqueuse et le solide. Il dépend à la fois de l'affinité de la surface pour le métal et de la quantité de groupements extractants ou d'échange par gramme de solide. Sa mesure est effectuée avec une quantité de métal très largement en défaut par rapport à celle des groupements extractants ou d'échange.

- La capacité (mmole/g) : elle correspond à la quantité maximale de métal qui peut être adsorbée par unité de masse du solide, c'est-à-dire, à sa saturation.

- La cinétique d'échange ou d'extraction : temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de partage du métal entre les deux phases. En chromatographie, elle est directement liée à la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) et influe donc sur la qualité des séparations.

Deux grandes familles de solides peuvent être identifiées :

- Les échangeurs d'ions
- Les solides extractants obtenus par fonctionnalisation d'un support inerte par un groupement organique à propriétés complexantes.

II.4.5.2. Résultats

La mesure des propriétés sélectives du matériau SBA-15 modifié vis-à-vis des ions métalliques étudiés (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+}) en solution a été réalisée à température ambiante par titrage. Dans le cas des ions mercure (II), la capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis de Hg^{2+} , a été mesurée pour une valeur de pH contrôlée égale à 1 du fait que les calixarènes sont largement utilisés pour la purification des eaux usées contenant des ions mercure (II). Le pourcentage de chaque ion métallique extrait est représenté par un diagramme dans la figure II.25 suivante :

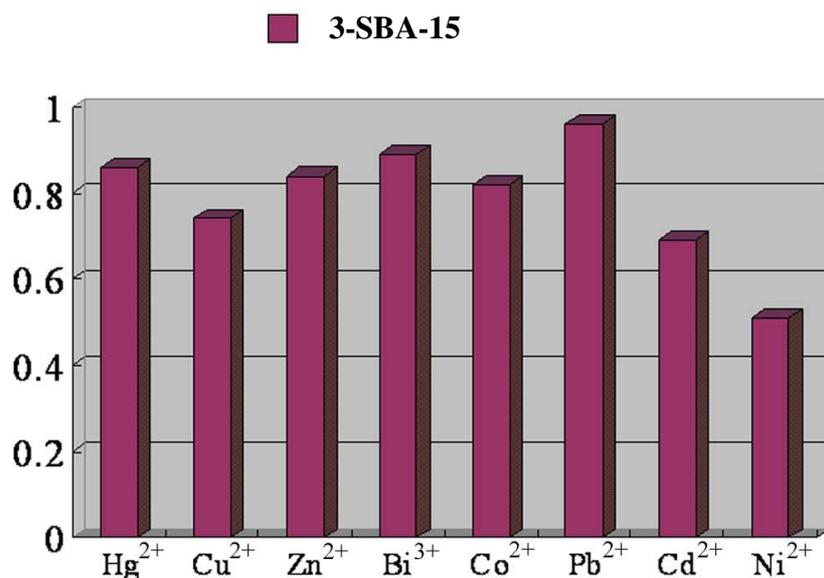


Figure II.25 : Capacité d'extraction des différents ions métalliques en solution. L'axe des Y représente le pourcentage des ions métalliques adsorbés en présence de 3-SBA-15.

L'étude de l'extraction des ions mercure (II), à pH = 1, a été menée dans un premier temps sur la silice SBA-15. Aucune adsorption de Hg²⁺ n'a été révélée conformément aux données de la littérature.^{54,73} Le titrage a ensuite été fait dans le cas de la silice modifiée 3-SBA-15 en considérant que l'inclusion des ions Hg²⁺ se situe bien dans la cavité du calixarène greffé.

Un excès de 3-SBA-15 a été mélangé avec 0,4 ml d'une solution aqueuse de HgCl₂ (1000 µg.mL⁻¹) puis laissé agiter pendant 24 heures. L'analyse de la concentration du mercure (II) résiduel a été réalisée par une méthode de titrage. Durant les 24 heures d'agitation, une chute importante de la concentration des ions Hg²⁺ a été détectée avec une concentration de Hg²⁺ résiduelle égale à 14,5% de la concentration initiale. L'affinité élevée du monomère calixarénique 3 vis-à-vis des ions Hg²⁺ a donc généré une capacité d'extraction plus élevée pour le matériau 3-SBA-15.

D'autres expériences d'extraction ont été menées et pour d'autres ions métalliques. Les mesures ont été portées pour des valeurs de pH différentes (Tableau II.3) :

⁷³ L. Mercier, T. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1998, 2749.

Tableau II.3 : pH des expériences d'extraction pour les différents métaux étudiés

<i>Métal</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn, Bi</i>	<i>Co, Cd, Ni</i>	<i>Pb</i>
<i>pH</i>	<i>forte acidité</i>	<i>faible acidité</i>	<i>milieu neutre</i>	<i>milieu alcalin</i>

En observant la figure II.25, on peut remarquer que le matériau SBA-15 modifié manifeste une haute affinité vis-à-vis de tous les ions étudiés et une meilleure sélectivité envers les ions Pb^{2+} avec un pourcentage d'ions extraits proche de 97%.

Les résultats obtenus lors de cette étude sont d'une grande importance et permettent d'ouvrir la voie vers des domaines d'application très prometteurs comme le développement de nouveaux capteurs, pour les ions métalliques dans l'eau, avec un contrôle et une mesure de la sensibilité et de la sélectivité en temps réel et une détection fiable et non couteuse.

II.5 Conclusion

Un nouveau matériau hybride organique inorganique structuré a été élaboré à partir de silice mésoporeuse (inorganique) et de macrocycles calixaréniques (organique). Le matériau a été caractérisé chimiquement et physiquement, les analyses montrant la réalité du greffage des macrocycles sur la silice de type SBA-15, et la conservation de la structuration initiale de la matrice. Une étude préliminaire d'extraction liquide-solide de cations métalliques avec ce nouveau matériau se traduit par des résultats de captation très prometteurs. Néanmoins il ne s'agit que d'une première étude qui nécessite maintenant de synthétiser de nouveaux macrocycles porteurs de fonctions différentes permettant d'apporter des propriétés de reconnaissance autres et une certaine sélectivité.

Ces travaux réalisés en collaboration et par le Professeur Bao Su ouvrent la voie à de nouvelles structures fonctionnalisées par des macrocycles calixaréniques pour des applications allant de l'extraction de polluants à la catalyse.

Chapitre III : Complexation d'ions métalliques par des ligands calixaréniques

III.1. Introduction

Un des facteurs les plus importants expliquant l'intérêt croissant pour les calixarènes est sans aucun doute le fait qu'ils soient d'excellents agents complexants^{1,2,3}. Cette possibilité de reconnaissance moléculaire et ionique est très intéressante pour des applications de détection, de dépollution,...

L'objectif de ce chapitre est de préparer et d'étudier les propriétés complexantes de nouveaux thiocalixarènes porteurs de fonction amide vis-à-vis des cations métalliques tels que les métaux lourds et les métaux de transition. Les macrocycles synthétisés doivent pouvoir être greffés sur des matrices polymériques organiques ou inorganiques. L'intérêt de ces structures pour des applications analytiques (détection de polluants métalliques), catalytiques (sites réactionnels), ou physiques (électronique, ...) est réel, justifiant le développement de ces récepteurs.^{4,5}

Les propriétés de complexation des récepteurs ont été déterminées par spectroscopie UV-visible^{6,7}. En effet, le phénomène de complexation peut se traduire par une modification des spectres d'absorption. Dans ce cadre, des métaux lourds et métaux de transition ont été retenus : mercure (I), mercure (II), plomb (II), cadmium (II), palladium (II), argent (I), cuivre (II), zinc (II) et nickel (II).

III.2. Méthodes de détermination des complexes

III.2.1 Etude par spectrométrie UV-visible

En partant de la loi d'action de masse, une réaction de complexation peut être représentée par l'équation suivante :



Où M représente le cation métallique et L le ligand.

¹ P. Linnane, S. Shinkai, *Chem. Ind.*, **1994**, 811.

² A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.*, **97**, **1997**, 1713.

³ F. Arnaud-Neu, M. J. Schwing-Weill, *Synth. Metals*, **90**, **1997**, 157.

⁴ L. Mandolini, R. Ungaro, *Calixarenes in action*, Imperial College Press, London, **2000**.

⁵ J.M. Notestein, E. Iglesia, A. Katz, *Chem. Mater.*, **19**, **2007**, 4998.

⁶ A. M. King, C. P. Moore, K. R. Sandanayake, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 582.

⁷ Y. Kubo, *Synlett*, **2**, **1999**, 161.

Le dosage spectrophotométrique UV-visible est une technique d'analyse bien adaptée pour quantifier la complexation, déterminer la stœchiométrie des complexes formés ainsi que leurs constantes d'équilibre.

Selon les propriétés de complexation et d'absorption du ligand, il est en effet possible d'observer des modifications spectrales qui sont spécifiques à chaque élément métallique susceptible d'interagir avec lui. Ces changements peuvent se traduire de trois façons différentes :

- le ligand et le complexe absorbent tous les deux : dans ce cas, l'étude portera sur la modification spectrale du ligand seul, qui peut se traduire par un accroissement, une diminution ou une déformation du signal propre au réactif (c'est le cas le plus courant),
- seul le complexe absorbe, auquel cas la modification correspond à un accroissement de la réponse spectrale,
- seul le ligand absorbe, et par conséquent, la modification correspond à une diminution de la réponse spectrale.

Dans tous les cas, la complexation des métaux lourds et des métaux de transition par les ligands étudiés se manifeste par des abaisssements ou des accroissements des intensités avec des allures des spectres des complexes semblables à celles des ligands libres (effet hypochrome). Dans certains cas on voit apparaître des points isobestiques relatifs à un équilibre entre le ligand et l'espèce formée et l'apparition des bandes d'absorption de transfert de charge métal-ligand MLCT dans d'autres cas.

III.2.1.1. Détermination de la stœchiométrie des complexes

Il existe principalement deux méthodes pour déterminer la stœchiométrie des complexes : il s'agit de la méthode des variations continues ou méthode de Job^{8,9} et de la méthode du rapport molaire^{10,11}. Nous pouvons également citer la méthode du rapport des pentes⁷, mais cette dernière est relativement peu employée.

⁸ P. Job, *Anal. Chem. Phys.*, 9, **1928**, 113; W. C. Vosburgh, G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, **1941**, 437.

⁹ V. M. S. Gil, N. C. Oliveira, *J. Chem. Education*, 67, **1990**, 473.

¹⁰ A. E. Harvey, D. L. Manning, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, **1950**, 4488.

¹¹ N. Pekel, O. Guven, *Colloid Polym. Sci.*, 277, **1999**, 570.

La méthode du rapport molaire pour cette étude UV-visible a été essentiellement utilisée car elle nous permet de déterminer de façon plus précise les constantes d'équilibre des complexes formés¹².

Cependant les deux méthodes utilisées ne sont pas assez sensibles pour détecter la présence d'autres espèces présentes en faibles proportions et accompagnant les complexes de type 1:1.

III.2.1.1.1. Méthode des variations continues

Dans la méthode des variations continues, on mélange des solutions de cations et de ligands qui ont des concentrations analytiques identiques de manière à ce que le volume total (et donc le nombre total de moles) des réactifs dans chaque mélange soit constant. Le rapport molaire des réactifs varie alors systématiquement (par exemple, 9:1, 8:2, 7:3, etc...). L'absorbance de chaque solution est mesurée à une longueur d'onde adéquate et corrigée en tenant compte de l'absorbance du mélange en l'absence de toute réaction.

La valeur corrigée de l'absorbance est portée en fonction de la fraction molaire d'un réactif, soit $V_M/(V_M+V_L)$, où V_M est le volume de la solution de cation et V_L celui du ligand. Un exemple de courbe est représenté sur la figure III.1 ci-dessous. Un maximum s'observe pour un rapport V_M/V_L qui correspond au rapport des nombres de moles de cation et de ligand dans le complexe. Sur la figure $V_M/(V_M+V_L)$ vaut 0,33 et $V_L/(V_M+V_L)$ vaut 0,66 ; par conséquent, V_M/V_L est égal à 0,33/0,66, ce qui indique que le complexe a pour formule ML_2 . Cette méthode est applicable dans le cas où un seul type de complexe est présent en solution.

¹² K. A. Connors, *Binding constants. The measurement of molecular complex stability*. Wiley, New York, 1987, 130.

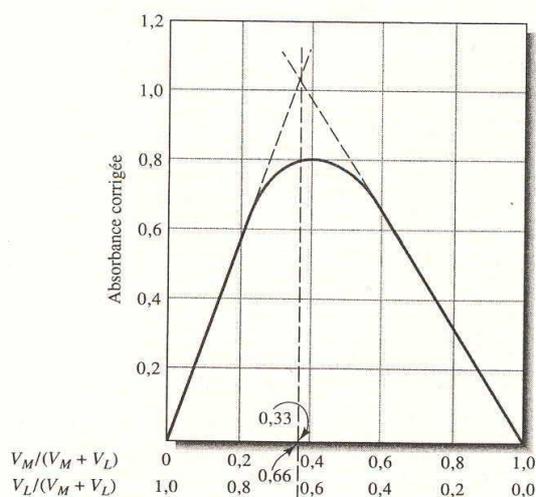


Figure III.1 : Méthode des variations continues appliquée à un complexe ML_2 .

III.2.1.1.2. Méthode du rapport molaire

Dans la méthode du rapport molaire, on prépare une série de solutions pour lesquelles la concentration analytique d'un des réactifs est constante tandis que celle de l'autre est variable. Cette méthode s'est traduite dans notre cas par un dosage direct et indirect dans la cuve spectrophotométrique en ajoutant des aliquotes d'une solution métallique à l'aide d'une micro seringue à un volume initial ($V = 1$ mL) de la solution de ligand. Ainsi, étant donné la faible variation de volume, nous pouvons considérer que la concentration en ligand est constante tandis que celle en métal augmente. Nous avons réalisé tous nos dosages à l'instant $t + 5$ minutes, à $t + 2$ heures et à $t + 24$ heures afin de nous assurer que nous étions bien en régime thermodynamique et non pas en régime cinétique.

L'absorbance est ensuite portée en fonction du rapport molaire. Si la constante de formation du complexe est suffisante, on obtient deux droites de pentes différentes dont le point d'intersection correspond au rapport molaire du cation et du ligand dans le complexe. La figure ci-dessous (Figure III.2) représente deux exemples de graphique de rapport molaire.

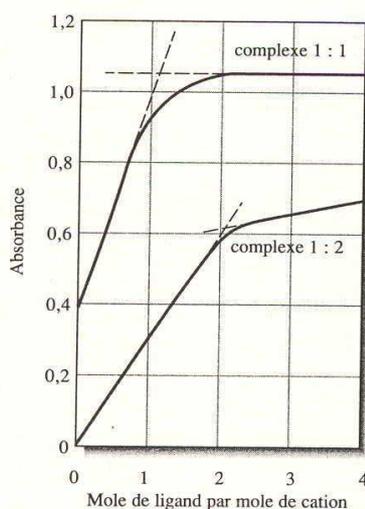
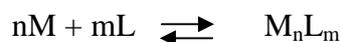


Figure III.2 : Méthode du rapport molaire appliquée à un complexe 1:1 et à un complexe 1:2.

III.2.1.2. Détermination des constantes d'équilibre

La réaction de complexation entre un ion métallique M^{n+} et un ligand organique L est représentée par l'équilibre suivant :



La formation de complexe métallique implique dans ce cas que les concentrations à l'équilibre des divers constituants soient liées par l'équation :

$$K_{M_mL_n} = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m \times [L]^n}$$

Les coefficients d'activités sont alors négligés. Les concentrations étant exprimées en mol.L^{-1} , $K_{M_mL_n}$ représente une constante (constante d'équilibre ou de formation dans ce cas)¹³.

Deux catégories de réaction sont envisageables :

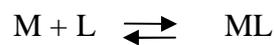
- celles conduisant à des espèces mononucléaires, ML_n ou M_mL , qui sont les plus communes,

¹³ H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, 2703.

- celles conduisant à des espèces polynucléaires M_mL_n présentant des constantes d'équilibre qui sont beaucoup plus difficiles à calculer.

L'existence à haute dilution de plusieurs équilibres en solution et par conséquent de complexes autres que ML n'est pas à exclure. Néanmoins pour des raisons de simplicité, nous aborderons seulement le calcul des constantes d'équilibre pour les complexes 1:1 en utilisant l'équation établie par Benesi-Hildebrand¹³.

En effet, si on prend le cas d'un complexe de stoechiométrie 1:1 où les concentrations en métal et en ligand sont proches des rapports stœchiométriques, on a alors :



la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (1)$$

où $[L]$, $[M]$ et $[ML]$ sont respectivement les concentrations à l'équilibre du ligand libre, du métal libre et du complexe ML .

Si on considère que le système contient le complexe ML et le métal libre M et que la loi de Beer-Lambert est suivie par toutes les espèces alors l'absorbance de la solution de ligand A_0 en l'absence de métal s'écrit :

$$A_0 = \varepsilon_L b [L]_0$$

où ε est le coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, b la longueur de la cellule en cm et $[L]_0$ la concentration molaire totale du ligand.

En présence de métal à une concentration totale $[M]_0$, l'absorbance de la solution devient :

$$A_L = \varepsilon_L b [L] + \varepsilon_M b [M] + \varepsilon_{ML} b [ML] \quad (2)$$

Sachant que la concentration totale du ligand est:

$$[L]_0 = [L] + [ML] \quad (3)$$

et que la concentration totale en métal est:

$$[M]_0 = [M] + [ML] \quad (4)$$

On obtient alors en intégrant ces deux formules dans l'équation (2):

$$A_L = \varepsilon_L b [L]_0 + \varepsilon_M b [M]_0 + \Delta\varepsilon_{ML} b [ML] \quad \text{avec} \quad \Delta\varepsilon_{ML} = \varepsilon_{ML} - \varepsilon_L - \varepsilon_M$$

En mesurant l'absorbance en fonction d'une solution de référence contenant le récepteur L à $[M]_0$, L'absorbance mesurée (ou observée) devient:

$$A_{\text{obs}} = \varepsilon_L b [L]_0 + \Delta\varepsilon_{ML} b [ML]$$

Soit $\Delta A = A - A_0$, en introduisant cette équation dans la formule (1) on a :

$$\Delta A = K \Delta\varepsilon_{ML} b [L] [M] \quad (5)$$

Et en reportant l'équation (4) dans la formule (1) on obtient :

$$[M] = \frac{[M]_0}{1 + K [L]} \quad (6)$$

En combinant les équations (5) et (6), on a :

$$\frac{\Delta A}{b} = \frac{[L]_0 K \Delta\varepsilon_{ML} [M]_0}{1 + K [M]} \quad (7)$$

ou encore :

$$\frac{b}{\Delta A} = \frac{1 + K [M]}{[L]_0 K \Delta\varepsilon_{ML} [M]_0}$$

Si on suppose que $[M] = [M]_0$, on obtient l'équation de Benesi-Hildebrand¹³ :

$$\frac{b}{\Delta A} = \left(\frac{1}{[L]_0 K \Delta\varepsilon_{ML}} \right) \frac{1}{[M]} + \frac{1}{[L]_0 \Delta\varepsilon_{ML}}$$

Où b = longueur de la cellule (1 cm)

K et $\Delta\varepsilon_{ML}$ peuvent ainsi être estimés en traçant $1/\Delta A$ en fonction de $1/[M]$. En effet, à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue, on en déduit $\Delta\varepsilon_{ML}$ et en utilisant par la suite la pente de la droite, on obtient K .

Il faut noter que ces valeurs sont données à titre indicatif afin d'obtenir un ordre de grandeur sur l'affinité du cation par rapport au ligand. En effet, les calculs d'incertitudes en prenant en compte l'erreur sur la détermination des coefficients d'extinction molaire, celles des concentrations de chaque solution et du volume injecté, ne sont pas négligeables.

III.2.2. Etude par RMN ^1H

Par RMN du proton on peut enregistrer des modifications du spectre du ligand lors de l'ajout de sel métallique. S'il y a formation d'un complexe, les déplacements chimiques de certains signaux du ligand seront affectés. Dans le cas de notre étude, cette technique d'analyse n'a pas été mise en œuvre en raison de sa lourdeur (immobilisation d'un appareillage sur plusieurs heures) et de son coût.

III.3. Synthèse des ligands calixaréniques

III.3.1. Choix des ligands

Des travaux précédents réalisés au laboratoire ont montré l'intérêt d'introduire des groupes amides sur des thiacalixarènes¹⁴. Ainsi le récepteur tétrafonctionnalisé complexe un certain nombre d'ions métalliques. La présence de la fonction amide sur la partie basse des ligands thiacalixaréniques peut conduire à l'obtention de complexes stables avec des métaux de transition et des métaux lourds. Aussi l'obtention de thiacalixarènes trifonctionnalisés a été recherchée, l'hydroxyle phénolique résiduel servant à un greffage ultérieur sur une matrice. Les propriétés complexantes de ces nouvelles molécules trifonctionnalisées ont été déterminées en solution. A l'issue, la substitution de l'hydroxyle phénolique résiduel par des chaînes diverses a été étudiée afin d'évaluer son influence sur la complexation et de disposer de groupes permettant la fixation par greffage sur une surface donnée.

III.3.2. Synthèse des ligands thiacalixaréniques

III.3.2.1. Synthèse du 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25-hydroxy-26,27,28-tri(diéthylamide)méthoxythiacalix[4]arène (7)

Un nouveau ligand thiacalixarénique porteur de trois groupements amides a été synthétisé. Il a été obtenu en faisant réagir dans l'acétone, le *p-tert*-butylthiacalix[4]arène

¹⁴ R. Lamartine, C. Bavoux, F. Vocanson, A. Martin, G. Senlis, M. Perrin, *Tetrahedron Lett.*, 42, **2001**, 1021.

avec le 2-chloro-*N,N*-diéthylacétamide, en présence de carbonate de sodium et d'iodure de sodium (Figure III.3).

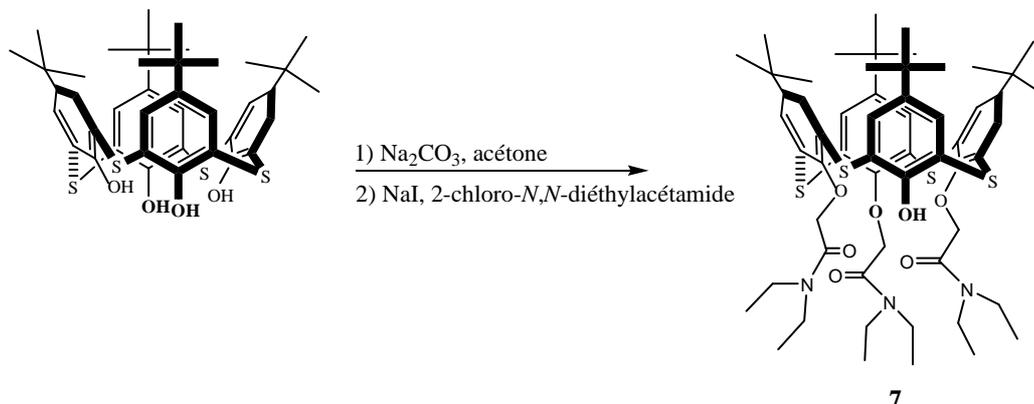


Figure III.3 : Synthèse du ligand 7.

Après 3 jours de reflux, le produit issu d'une réaction de substitution nucléophile a été obtenu avec un rendement de 47 %, après séparation par chromatographie sur colonne (CHCl_3 /heptane 60/40 en v) du composé tétrafonctionnalisé. Il est à noter que dans la littérature il n'existe à ce jour que deux articles décrivant l'obtention de thiacalixarènes trifonctionnalisés^{15,16} ce qui témoigne de la difficulté de ce type de fonctionnalisation. Afin de déterminer la conformation de ce macrocycle en solution, des expériences COSY et NOESY ont été réalisées en RMN 2D. Le spectre de RMN ^1H (Figure III.4) montre la présence de deux doublets et d'un singulet pour le signal du groupe $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$.

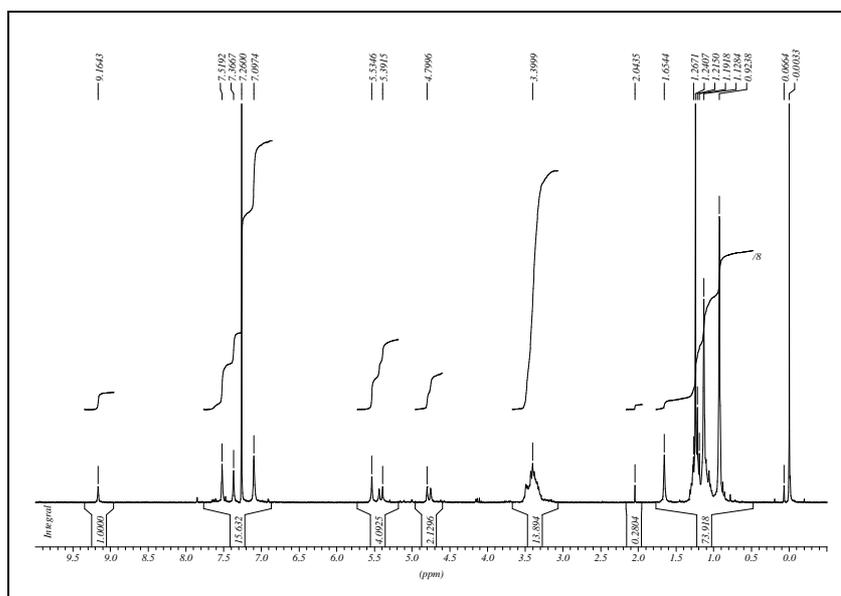


Figure III.4 : Spectre RMN ^1H du ligand 7.

¹⁵ P. Rao, M.W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **1999**, 2169.

¹⁶ P. Lhotak, L. Kaplanek, I. Stibor, J. Lang, H. Dvorakova, R. Hrabal, J. Sykora, *Tetrahedron Lett.*, **41**, **2000**, 9339.

La séquence COSY confirme la présence d'un système AB pour deux des groupes $-O-CH_2-C=O$ et d'un singulet pour le troisième (Figure III.4). Ce système AB est le résultat d'une rigidité de la conformation du thiacalixarène et de la prochiralité de deux des groupes $-CH_2$. La séquence NOESY montre des taches de corrélation entre les hydrogènes aromatiques des unités phényles voisines. Une tache de corrélation est aussi présente entre un des groupes $-O-CH_2-C=O$ correspondant au signal du singulet et l'hydroxyle phénolique (Figure III.5). De ces résultats nous pouvons conclure que le ligand **7** adopte une conformation cône à l'état liquide.

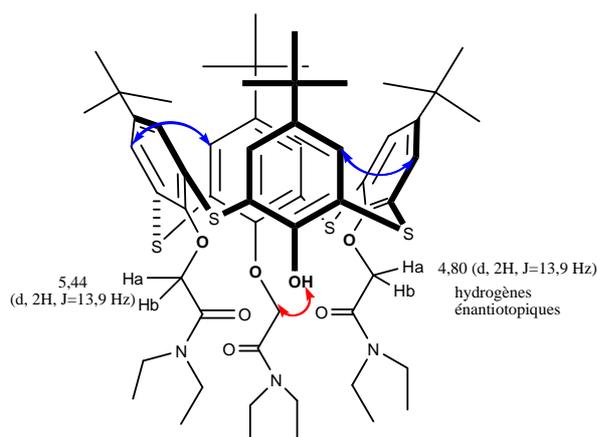


Figure III.5 : Analyse conformationnelle du ligand **7**.

III.3.2.2. Autres réactions de trifonctionnalisation

L'introduction d'autres groupes fonctionnels a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales à partir de *p*-tert-butylthiacalix[4]arène. L'estérification a été testée en utilisant l'éthylbromoacétate. La réaction a conduit à une substitution partielle du macrocycle : le composé trifonctionnel n'a pas été obtenu, le composé tétrafonctionnalisé et le composé monofonctionnalisé ont été isolés avec des rendements respectifs de 23% et 10%, le reste étant constitué par le macrocycle initial qui n'a pas réagit. Le nouveau monoester obtenu, 5,11,17,23-tétra-tert-butyl-26,27,28-(*N,N*-diéthylamide)méthoxy-25-(éthoxycarbonyl)méthoxythiacalix[4]arène **8** (Figure III.6) a été caractérisé.

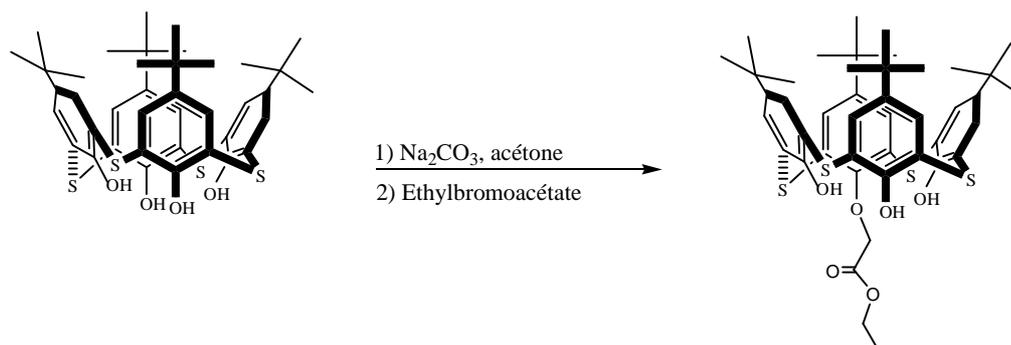


Figure III.6 : Synthèse du ligand monoester 8. 8

Nous nous sommes aussi intéressés à l'introduction d'un nombre impair de groupes amines sur la partie basse du macrocycle. Cette réaction nécessite deux étapes : l'introduction de groupes butyronitriles suivi de la réduction des groupes nitriles en amine. Après plusieurs essais de fonctionnalisation avec le bromobutyronitrile, aucun nouveau produit n'a été obtenu, le thiacalixarène initial ne réagissant pas dans ces conditions. Faute de temps, nous n'avons pas cherché d'autres conditions expérimentales.

III.3.2.3. Synthèse du 5,11,17,23-tétra-tert-butyl-26,27,28-(N,N-diéthylamide)méthoxy-25-propyloxythiacalix[4]arène (9)

La présence d'un groupe hydroxyle libre sur le ligand 7 nous a amené à modifier ce groupe afin d'étudier son influence sur les propriétés complexantes de ce macrocycle. Deux autres nouveaux thiacalixarènes ont été synthétisés à partir de ce ligand. En faisant réagir le ligand 7 avec le carbonate de potassium et l'iodopropane dans l'acétonitrile à reflux pendant 3 jours, est introduit un groupement n-propyle (Figure III.7). Le ligand 9 a été obtenu à 22 % après séparation par chromatographie sur colonne (CHCl_3 /heptane 60/40 en v), le reste étant constitué du thiacalixarène de départ qui n'a pas réagi. La conformation cône du calixarène de départ a été conservée. Ceci peut être expliqué par les deux signaux (singulet et doublet) des protons aromatiques et par les signaux du groupe $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ qui, contrairement à ceux du ligand 7, apparaissent sous forme de deux singulets. Le premier singulet (vers 5.04 ppm) est assigné aux quatre hydrogènes des deux groupes $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ en position distale (protons magnétiquement équivalents). Le deuxième singulet (5.45 ppm) correspond au troisième groupe $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$. Cette différence au niveau des signaux (par rapport au ligand 7) est principalement due à la substitution de l'hydrogène phénolique résiduel par le groupe n-propyle.

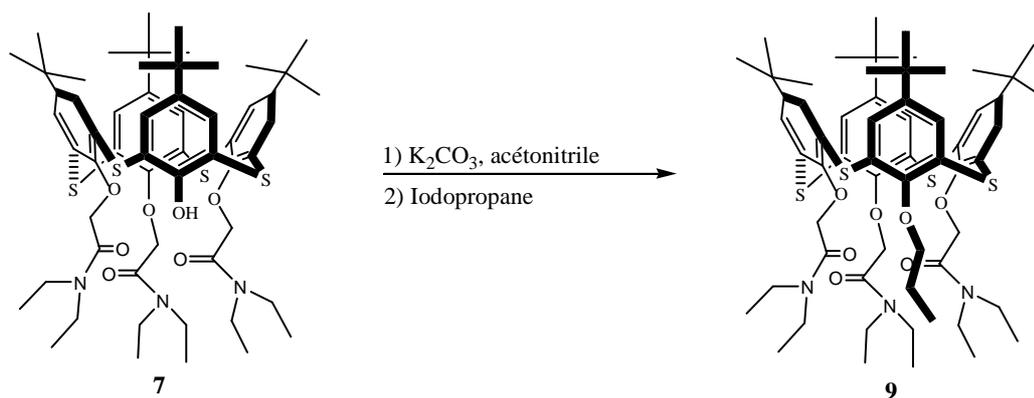


Figure III.7 : Synthèse du ligand **9**.

Le deuxième produit a été synthétisé en introduisant un groupement comportant une fonction ester afin d'étudier l'influence d'autres hétéroatomes comme l'oxygène sur le pouvoir complexant du ligand **7**.

III.3.2.3. Synthèse du 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-26,27,28-(*N,N*-diéthylamide)méthoxy-25-(éthoxycarbonyl)méthoxythiacalix[4]arène (**10**)

Le mode opératoire suivi pour la synthèse du ligand **9** a été appliqué à la synthèse du ligand **10**. Le solvant utilisé pour cette réaction est l'acétone à la place de l'acétonitrile. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 3 jours, la réaction n'évoluant plus. Le produit final a été obtenu avec un rendement de 50 %, après séparation par chromatographie sur colonne ($CHCl_3$ /heptane 60/40 en v.), le reste étant constitué du produit de départ qui n'a pas réagit. Le ligand **10** est obtenu en conformation cône. Cette conformation est expliquée de la même manière que dans le cas du ligand **9**.

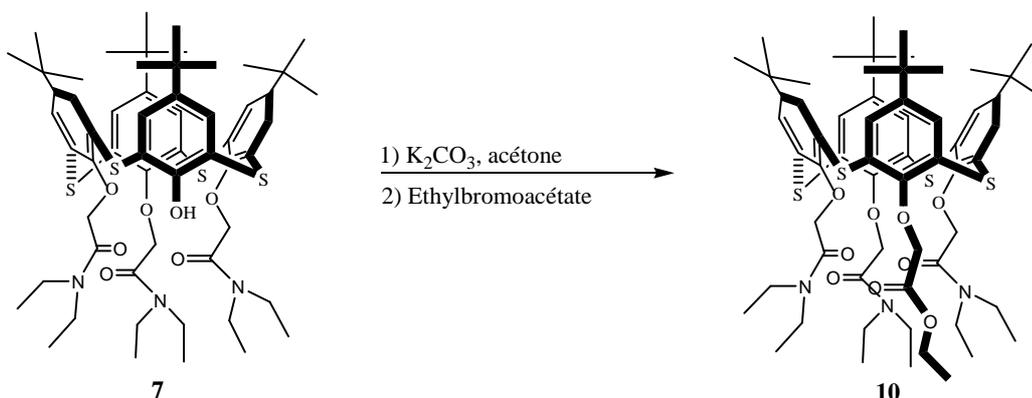


Figure III.8 : Synthèse du ligand **10**.

III.3.2.4. Synthèse du 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-(*N,N*-diéthylamide)méthoxythiacalix[4]arène (**11**)

Le récepteur tétrafonctionnalisé par la 2-chloro-*N,N*-diéthylacétamide tétraamide a été synthétisé à 41 % de rendement à partir de *p-tert*-butylthiacalix[4]arène selon le mode opératoire (Figure III.9) décrit par Lamartine et al.¹⁴ Ce macrocycle adopte une conformation cône comme l'a montré Arnaud-Neu.¹⁷

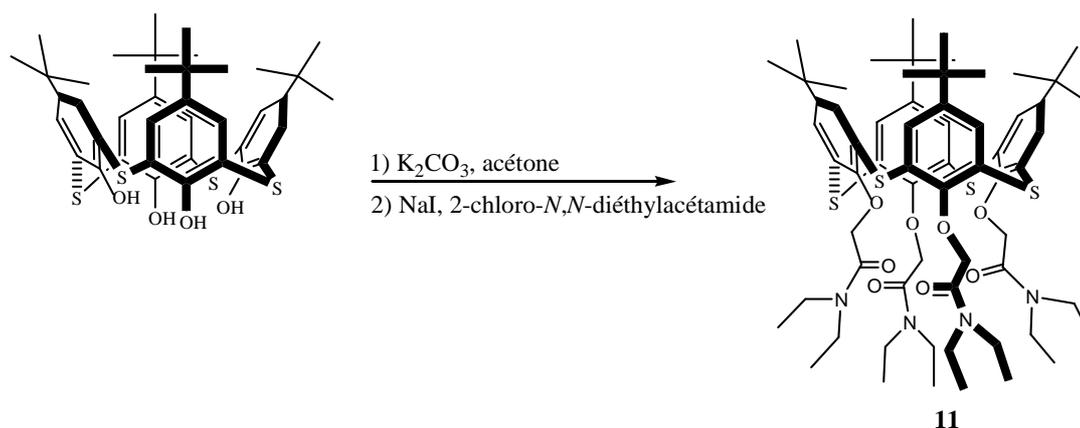


Figure III.9 : Synthèse du ligand **11**.

III.4. Etude des propriétés de complexation

Nous avons déterminé l'influence sur le pouvoir de complexation du nombre de substituants *N,N*-diéthylacétamide (ligands **7** et **11**) d'une part, et, d'autre part la présence d'un substituant sur l'hydroxyle phénolique résiduel (ligands **9** et **10**), figure III.10. La complexation a été suivie par spectroscopie UV-visible. Dans le cas de la formation d'un complexe, des variations spectrales sont observées suite à l'ajout progressif d'une solution de métal à une solution du ligand. Ces variations peuvent se traduire généralement par une diminution ou une augmentation de l'absorbance, et parfois par l'apparition des points isobestiques caractéristiques de la formation, au moins, d'une espèce en équilibre. Les spectres sont réalisés pour des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 400 nm. Les récepteurs étudiés absorbent dans cette zone et leurs spectres d'absorption en présence des cations métalliques présentent tous des bandes caractéristiques entre 290 et 340 nm. Les spectres d'absorption des ligands libres étudiés qui correspondent au *p-tert*-butyl-26,27,28-(*N,N*-diéthylamide)méthoxy-25-hydroxythiacalix[4]arène (ligand **7**), au *p-tert*-butyl-26,27,28-

¹⁴ R. Lamartine, C. Bavoux, F. Vocanson, A. Martin, G. Senlis, M. Perrin, *Tetrahedron Lett.*, 42, **2001**, 1021.

¹⁷ S. Bouhroum, F. Arnaud-Neu, Z. Asfari, J. Vicens, *Supramol. Chem.*, 17, **2005**, 629.

(*N,N*-diéthylamide)méthoxy-25-propyloxy-thiacalix[4]arène (ligand **9**), au *p*-*tert*-butyl-26,27,28-(*N,N*-diéthylamide)méthoxy-25-(éthoxycarbonyl)méthoxythiacalix[4]arène (ligand **10**) et au *p*-*tert*-butyl-25,26,27,28-(*N,N*-diéthylamide)méthoxythiacalix[4]arène (ligand **11**) sont donnés sur la figure III.11.

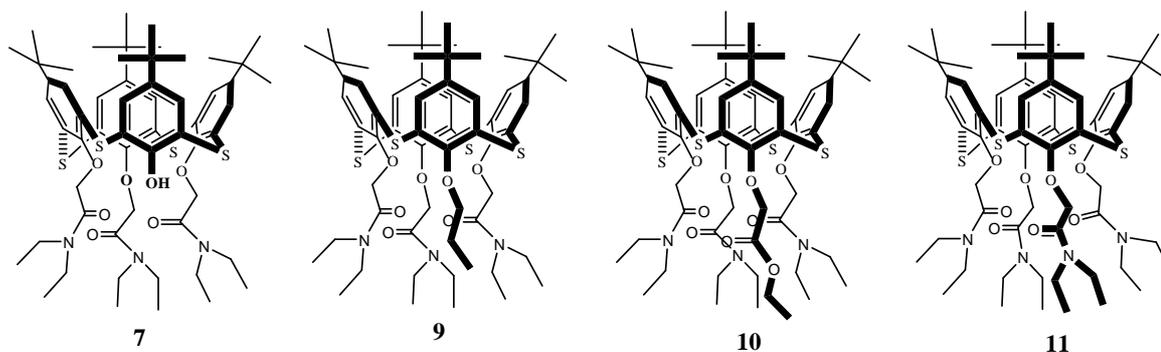


Figure III.10 : Ligands étudiés.

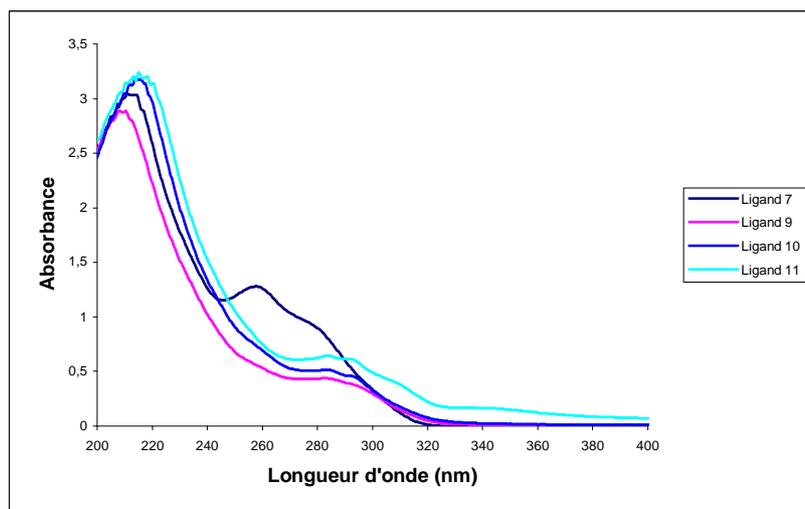


Figure III.11 : Spectre d'absorption des ligands **7**, **9**, **10** et **11**.

III.4.1. Etude des propriétés de complexation du ligand **7** par spectrométrie UV-visible

III.4.1.1. Etude de complexe de cadmium (II)

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés pour des solutions de ligand contenant des quantités croissantes de Cd(II) dans l'acétonitrile. En effet, des aliquotes de solution de sel de cadmium sont additionnées, à l'aide d'une microsiringue, à la solution de ligand (1 mL). Chaque ajout étant calculé en général pour apporter 0,1 équivalents de métal

nécessaire à la complexation. Le sel de cadmium utilisé est $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ soluble dans l'acétonitrile.

On note dans un premier temps l'apparition d'une bande d'absorption vers 333,5 nm (1). C'est une bande de transfert de charge MLCT (Metal-Ligand Charge Transfert) entre le cadmium (II) et les atomes d'azote et d'oxygène de la fonction amide du ligand (Figure III.12). On note par ailleurs les effets suivants :

- un effet hypochrome de la bande d'absorption (2),
- l'apparition d'un point isobestique vers 326,5 nm (point où se coupe toutes les courbes successives du dosage à une longueur d'onde précise) qui caractérise la formation d'un nouveau composé.

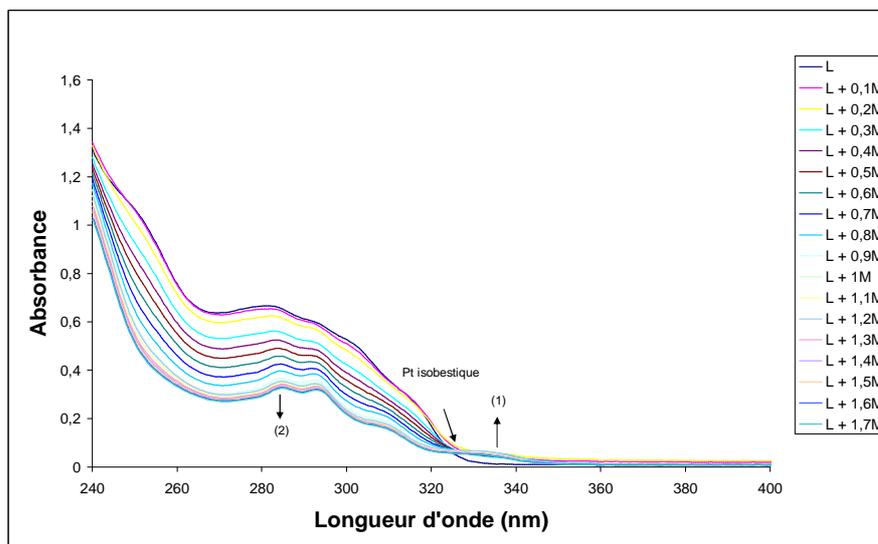


Figure III.12 : Dosage d'une solution du ligand 7 ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) par ajout de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) dans l'acétonitrile.

Les données spectroscopiques du complexe obtenu sont rassemblées dans le tableau III.1 suivant :

Tableau III.1 : Données spectroscopiques du complexe ligand 7-Cd(II)

Complexe	λ (nm)/ ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ (nm)/ ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) (MLCT)
Ligand 7-Cd(II) (ML)	284/9820	333,5/992

La figure III.13 présente la courbe de dosage obtenue à partir du spectre d'absorption du ligand 7. L'absorbance à une longueur d'onde $\lambda = 281,5$ nm est portée en fonction du nombre d'équivalent de cadmium. La courbe permet de déterminer la formation d'un complexe 1:1 ou ML (1 métal pour un ligand) pour ce composé.

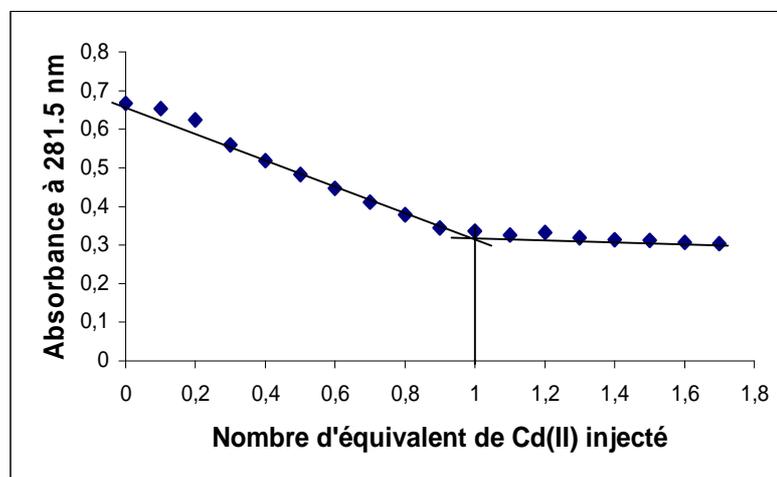


Figure III.13 : Variation de l'absorbance à 281,5 nm du ligand 7 en fonction du nombre d'équivalents de Cd(II) ajouté (méthode du rapport molaire).

La formation de complexe de type ML a également été confirmée par la méthode des variations continues. L'intersection des tangentes aux courbes de Job obtenues (Figure III.14) se situe à une valeur du rapport molaire de 0,5 ce qui est typique de la formation d'un seul complexe de stœchiométrie 1:1. Il est à noter que l'absorbance corrigée correspond à l'absorbance mesurée pour le complexe à laquelle sont retranchées l'absorbance du métal seul et l'absorbance du ligand seul. La formation de ce complexe avec des ligands thiacalixaréniques portant ces groupements fonctionnels n'est pas décrite dans la littérature.

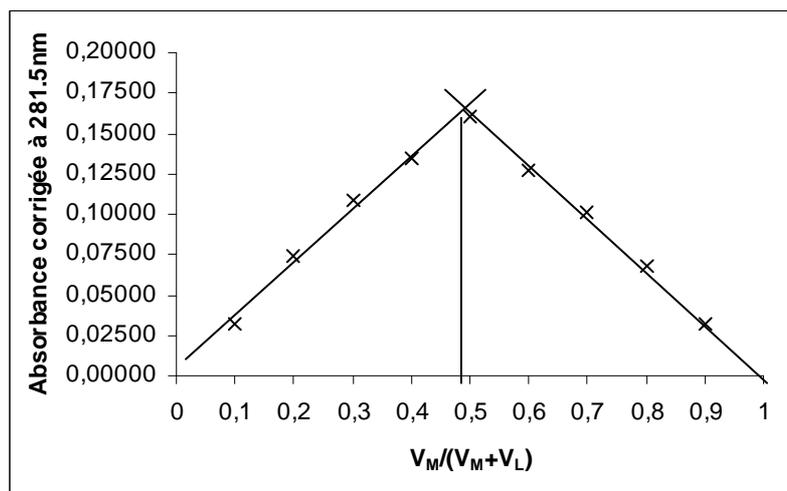


Figure III.14 : Complexation de Cd(II) avec le ligand 7 par la méthode des variations continues.

III.4.1.2. Etude de complexe de plomb (II)

Comme pour le complexe précédemment étudié, nous avons donc effectué un dosage sur une solution de ligand à $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L en ajoutant de faibles volumes (10 μ L de solution concentrée ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) de $Pb(NO_3)_2$). La figure III.15 présente les spectres obtenus dans un mélange acétonitrile/eau (3v/v), par la méthode du rapport molaire. Ainsi les effets suivants peuvent être observés :

- l'apparition puis la croissance d'une bande MLCT de transfert de charge entre le plomb (II) et le ligand 7.
- l'apparition d'un point isobestique vers 315,5 nm caractérisant la formation d'un nouveau complexe.
- un effet hypochrome de la bande (2).

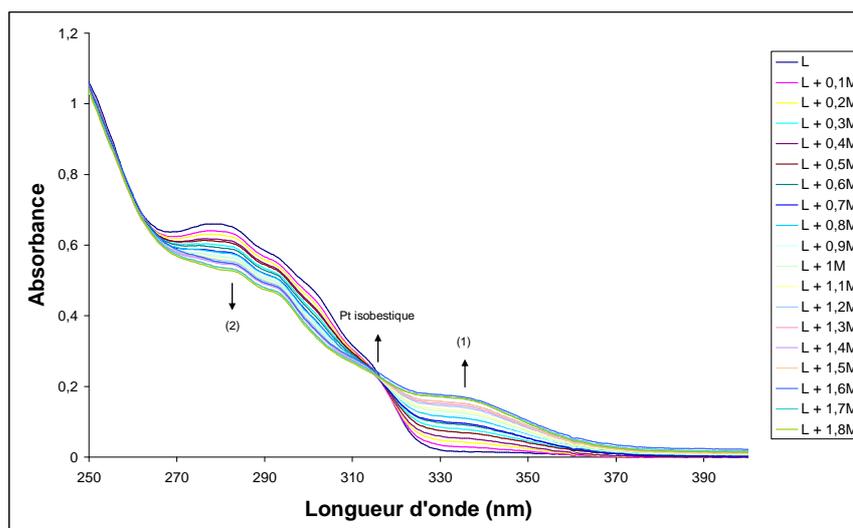


Figure III.15 : Dosage d'une solution du ligand 7 ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) par ajout de $Pb(NO_3)_2$ à ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) dans le mélange acétonitrile/eau 3v/v.

Les données spectroscopiques sont regroupées dans le tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 : Données spectroscopiques du complexe ligand 7-Pb(II)

Complexe	λ (nm)/ ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	λ (nm)/ ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) (MLCT)
Ligand 7-Pb(II) (ML)	285/10970	335,5/2474

Le suivi de l'absorbance, à longueur d'onde fixe, montre également la formation d'un complexe de type ML comme nous pouvons le voir sur la figure III.16. En effet, on observe un changement de la pente à partir d'un équivalent de solution métallique.

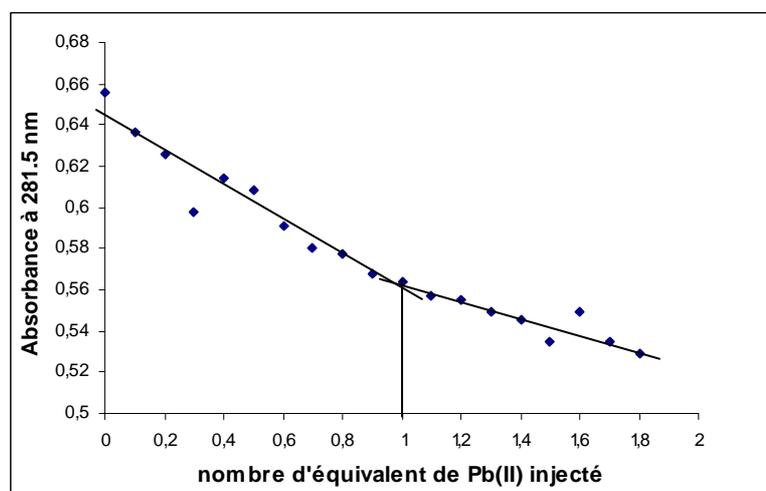


Figure III.16 : Variation de l'absorbance à 281,5 nm du ligand 7 en fonction du nombre d'équivalents de Pb(II) ajouté.

La formation de complexe du type ML a également été confirmée par la méthode des variations continues.

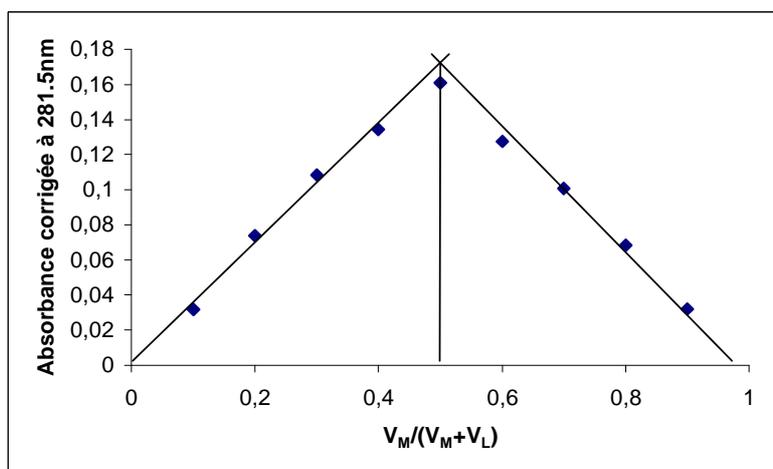


Figure III.17 : Complexation de Pb(II) par le ligand 7 (méthode des variations continues).

Ce résultat est comparable à celui obtenu dans le cas du ligand **11** qui complexé les ions Pb^{2+} .¹⁴ Arnaud-Neu¹⁷ décrit aussi la formation d'un complexe mononucléaire avec le ligand **11**.

III.4.1.3. Etude des complexes de nickel (II), d'argent (I), de mercure (I), de zinc (II), de cuivre (II) et de palladium (II)

Tous les dosages ont été effectués sur une solution de ligand **7** à $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L en ajoutant de faibles volumes (10 μ L) de solution concentrée ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) de sel métallique. Les solvants utilisés sont :

- un mélange acétonitrile/eau (3v/v) pour $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ et $Hg(ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$.
- l'acétonitrile pour CF_3COOAg , $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ et $PdCl_2$.

On note l'apparition des points isobestiques caractéristiques de la formation de nouveaux composés pour tous les cations étudiés qui sont vers :

- 330 nm pour le nickel (II) et l'argent (I),
- 320 nm pour le mercure (I), le zinc (II) et le cuivre (II),
- 275 nm et 318,5 nm pour le palladium (II).

Un effet hypochrome des bandes caractéristiques du ligand **7** (vers 285 nm) est observé pour tous les cations étudiés et des bandes de transfert de charge entre les métaux Hg(I), Zn(II), Cu(II) et ligand sont observés. Un effet hyperchrome vers 243 nm est particulièrement observé pour le complexe de palladium (II).

Tous ces résultats donnent lieu à la formation des complexes suivants :

- ML pour le nickel (II), l'argent (I) et le palladium (II),
- M_5L_2 pour le mercure (I),
- M_4L_5 pour le zinc (II),
- M_3L_2 pour le cuivre (II).

Le tableau III.3 rassemble les données spectroscopiques des complexes obtenus :

Tableau III.3 : Données spectroscopiques des complexes de ligand **7** avec Ni (II), Ag(I), Hg (I), Zn (II), Cu (II) et Pd (II).

Complexe	λ (nm)/ ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ (nm)/ ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) (MLCT)
Ligand 7 -Ni(II) (ML)	285/11690	-
Ligand 7 -Ag(I) (ML)	285/11710	-
Ligand 7 -Hg(I) (M_7L_3)	285/9070	340/3200
Ligand 7 -Zn(II) (M_4L_5)	285/8580	350/288
Ligand 7 -Cu(II) (M_3L_2)	285/13100	340/1694
Ligand 7 -Pd (II) (ML)	243/40220, 284/17650	-

Des essais de complexation du mercure (II) par le ligand **7** n'ont aboutit à aucun résultat. Ce ligand complexe préférentiellement le mercure (I) par rapport au mercure (II).

Les constantes d'équilibre des complexes 1:1 ont été déterminées en utilisant l'équation de Benesi-Hildebrand à une longueur d'onde fixe. Le tableau III.4 suivant regroupe les résultats obtenus.

Tableau III.4 : Constantes d'équilibre des complexes ML formés

Complexe	Log K	λ (nm)
Ligand 7-Cd(II)	8,04	281,5
Ligand 7-Pb(II)	4,51	281,5
Ligand 7-Ni(II)	4,42	278
Ligand 7-Ag(I)	4,14	281
Ligand 7-Pd(II)	2,69	244,5

Ces valeurs semblent indiquer que le cation Cd(II) est fortement complexé avec le ligand **7**, sans doute en raison de sa grande affinité pour les atomes d'azote et d'oxygène. Les cations Pb(II), Ni(II) sont moyennement complexés et le cation Pd(II) présente la valeur de constante d'équilibre la plus faible.

III.4.1.4. Conclusion

En comparant les résultats obtenus avec ceux trouvés par Lamartine et al.¹⁴ avec le ligand **11** qui forme un complexe mononucléaire avec le mercure (II), on peut remarquer que le nombre de groupes amides greffés sur le *p-tert*-butylthiacalix[4]arène a une grande importance et intervient de manière significative dans la sélectivité de complexation des ions mercure du fait que le ligand **7** qui présente trois fonctions amides complexe le mercure (I) et ne complexe pas le mercure (II).

III.4.2. Etude des propriétés de complexation du ligand **9** par spectrométrie UV-visible

III.4.2.1. Etude de complexe de palladium (II)

Le dosage a été réalisé en additionnant des aliquotes d'une solution de PdCl₂ à 10⁻³ mol/L (10 μ L ; 0,2 eq.) dans l'acétonitrile à une solution de ligand **9** à 5.10⁻⁵ mol/L (1 mL). Nous pouvons observer lors du dosage les effets suivants :

- l'apparition de deux points isobestiques caractéristiques de la formation d'un nouveau composé vers 280 nm et 309 nm,
- un effet hyperchrome de la bande d'absorption (1).

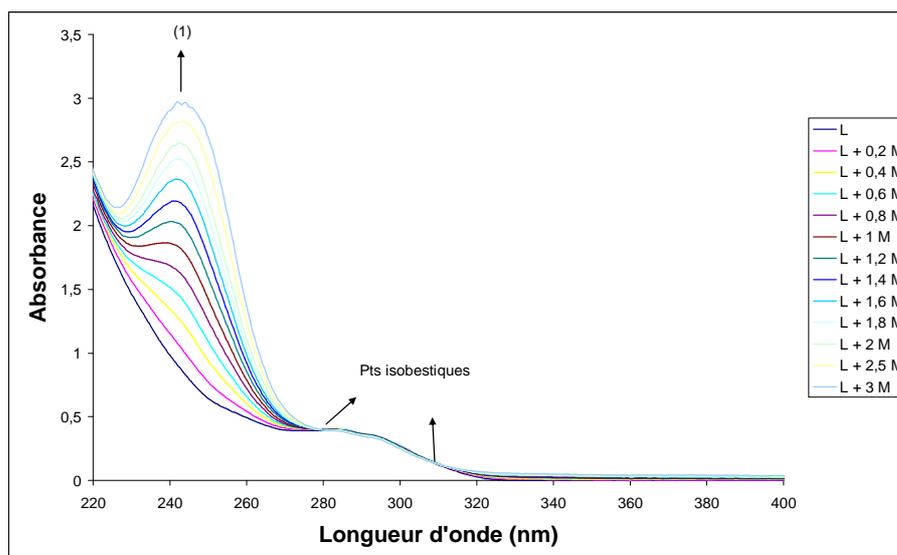


Figure III.18 : Dosage d'une solution de ligand **9** ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) par ajout de PdCl_2 (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile.

Les données spectroscopiques du complexe sont rassemblées dans le tableau III.5 suivant :

Tableau III.5 : Données spectroscopiques du complexe ligand **9**-Pd(II)

Complexe	$\lambda \text{ (nm)}/\epsilon \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda \text{ (nm)}/\epsilon \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ (MLCT)
Ligand 9 -Pd(II) (ML)	242/36780	-

La figure III.19 présente la courbe de dosage, par la méthode des rapports molaires, à partir du spectre d'absorption du ligand **9**. L'absorbance à une longueur d'onde $\lambda = 242,5 \text{ nm}$ est portée en fonction du nombre d'équivalent de palladium. La courbe permet de déterminer la stœchiométrie du complexe qui est de type ML.

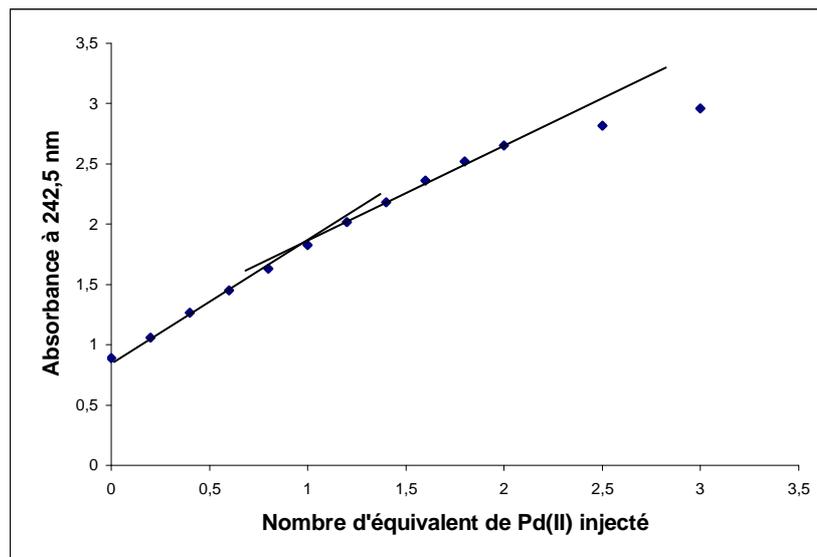


Figure III.19 : Variation de l'absorbance à 242,5 nm du ligand **9** en fonction du nombre d'équivalents de Pd(II) ajouté.

L'intersection des tangentes aux courbes de Job obtenues à partir de la méthode des variations continues (Figure III. 20) se situe à une valeur du rapport molaire de 0,5 ce qui correspond bien à la formation d'un complexe mononucléaire. Le complexe formé est du même type que celui créé entre le ligand **7** et cet ion métallique.

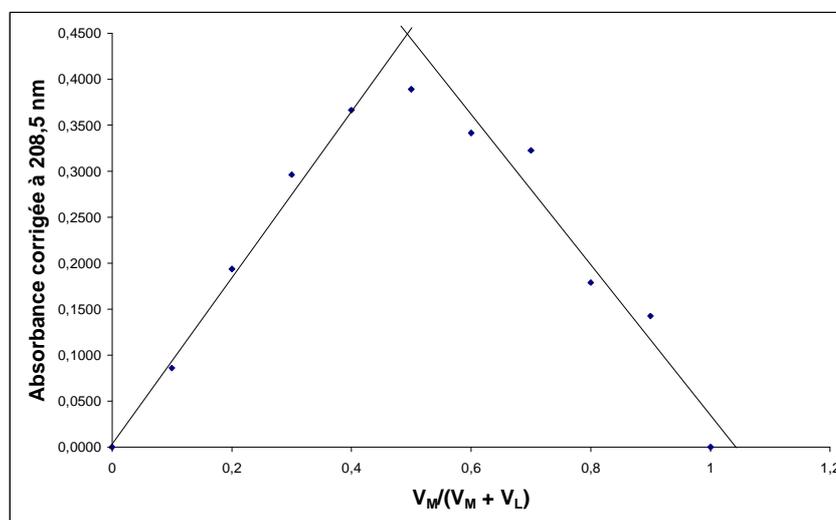


Figure III.20 : Complexation de Pd(II) avec le ligand **9** par la méthode des variations continues

III.4.2.2. Etude de complexe de mercure (II)

Comme pour le complexe précédemment étudié, le dosage a été réalisé dans les mêmes conditions par addition à la solution de ligand **9** ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) de faibles volumes (10 μ L ; 0,2 eq.) de solution concentré de $(CF_3COO)_2Hg$ (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile.

On observe pour ce podant un effet hypochrome de la bande d'absorption (1). On note également l'apparition de deux points isobestiques vers 262 nm et 303 nm caractéristiques de la formation d'un nouveau composé.

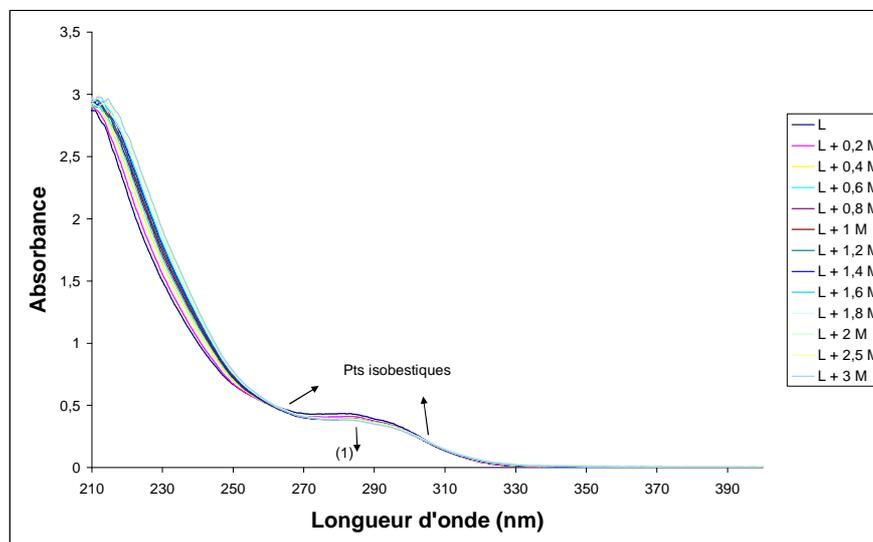


Figure III.21 : Dosage d'une solution de ligand **9** ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) par ajout de $(CF_3COO)_2Hg$ (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile.

Le tableau III.6 regroupe toutes les données spectroscopiques du complexe.

Tableau III.6 : Données spectroscopiques du complexe ligand **9**-Pd(II)

Complexe	λ (nm)/ ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	λ (nm)/ ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) (MLCT)
Ligand 9 -Hg(II) (M_4L_5)	284/7830	-

Le suivi de l'absorbance par la méthode du rapport molaire montre la formation d'un complexe de type M_4L_5 (Figure III.22). En effet, un changement de pente est observé lorsque 0,8 équivalent de la solution métallique est additionné à la solution de ligand.

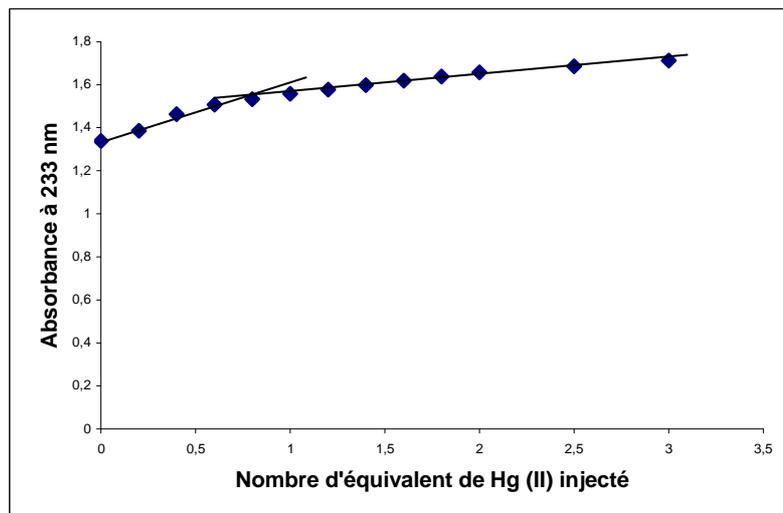


Figure III.22 : Variation de l'absorbance à 233 nm du ligand **9** en fonction du nombre d'équivalents de Hg(II) ajouté.

La formation de ce type de complexe a été confirmée par la méthode des variations continues.

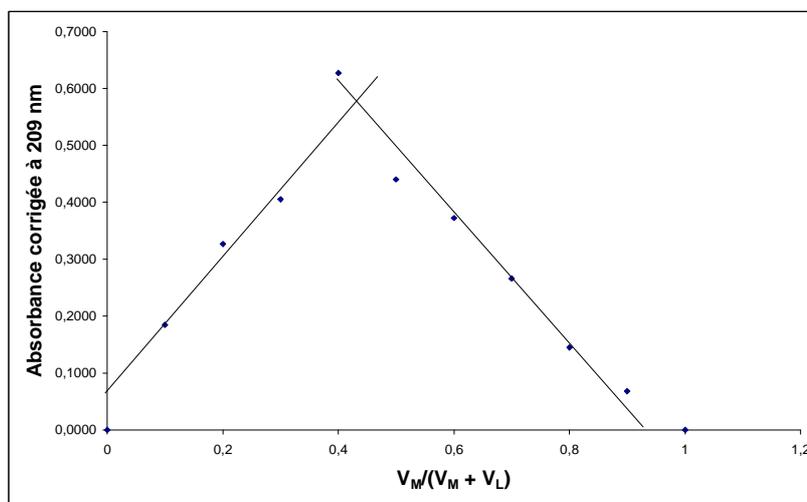


Figure III.23 : Complexation de Hg(II) avec le ligand **9** par la méthode des variations continues.

L'étude de complexation menée sur le sel de mercure (I), $Hg(ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$, montre que le ligand **9** ne présente aucune affinité vis à vis de ce cation et ceci contrairement aux études menées sur le ligand **7**. Dans ce cas les sphères de coordination présentées par les ligands **7** et **9** sont différentes, le ligand **7** disposant d'un hydroxyle phénolique disponible pour la complexation de l'ion métallique.

III.4.2.3. Etude des complexes de cadmium (II), de plomb (II), de nickel (II), d'argent (I), de zinc (II) et de cuivre (II)

Tous les dosages ont été effectués sur une solution de ligand **9** à 5.10^{-5} mol/L en ajoutant de faibles volumes (10 μ L) de solution concentrée (5.10^{-4} mol/L) de sel métallique. Les solvants utilisés sont :

- un mélange acétonitrile/eau (3v/v) pour $Pb(NO_3)_2$, $NiCl_2.6H_2O$ et $(CF_3COO)_2Hg$.
- l'acétonitrile pour $Cd(ClO_4)_2.H_2O$, CF_3COOAg , $Zn(ClO_4)_2.6H_2O$, $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ et $PdCl_2$.

On note l'apparition des points isobestiques caractéristiques de la formation de nouveaux composés pour Cd(II) vers 323 nm, pour Pb(II) vers 246 nm, pour Ni(II) vers 321 nm, pour Zn(II) vers 312 nm et pour Cu(II) vers 243,5 nm et 307 nm sauf pour l'Ag(I) qui ne présente pas de points isobestiques.

Un effet hypochrome des bandes caractéristiques du ligand **9** (vers 284 nm) est observé pour tous les cations étudiés. Aucune bande de transfert de charge MLCT n'est observée mais les dosages réalisés par la méthode des rapports molaires et la méthode des variations continues montrent la formation de complexes.

Tous ces résultats donnent lieu à la formation des complexes suivants :

- ML pour le plomb (II), le nickel (II), l'argent (I) et le zinc (II),
- M_2L_3 pour le cadmium (II) et le cuivre (II).

Le tableau III.7 rassemble les données spectroscopiques des complexes obtenus :

Tableau III.7 : Données spectroscopiques des complexes ligand **9** avec les ions Cd(II), Pb(II), Ni(II), Ag(I), Zn(II) et Cu(II).

Complexe	λ (nm)/ ϵ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	λ (nm)/ ϵ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) (MLCT)
Ligand 9 -Cd(II) (M_2L_3)	284/6350	-
Ligand 9 -Pb(II) (ML)	284/5950	-

Ligand 9 -Ni(II) (ML)	284/7760	-
Ligand 9 -Ag(I) (ML)	284/8720	-
Ligand 9 -Zn(II) (ML)	284/7390	-
Ligand 9 -Cu (II) (M ₂ L ₃)	284/8800	-

Le tableau III.8 suivant regroupe les constantes d'équilibre des complexes 1:1 déterminées en utilisant l'équation de Benesi-Hildebrand à une longueur d'onde fixe

Tableau III.8 : Constantes d'équilibre des complexes ML formés

Complexe	Log K	λ (nm)
Ligand 9 -Pb(II)	4,76	294,5
Ligand 9 -Ni(II)	4,07	284
Ligand 9 -Ag(I)	3,78	294
Ligand 9 -Zn(II)	4,28	236
Ligand 9 -Pd(II)	3,21	242,5

Les valeurs trouvées des constantes d'équilibre montrent que les cations Pb(II), Ni(II), Ag(I) et Zn(II) présentent à peu près les mêmes constantes et sont moyennement complexés par le ligand **9**. De la même manière, le cation Pd(II) garde la valeur de la constante d'équilibre la plus faible. Ces valeurs montrent que l'introduction de la chaîne n-propyle n'affecte pas les propriétés complexantes du ligand **7** vis-à-vis de ces cations.

III.4.2.4. Conclusion

Contrairement au ligand **7** qui complexé le mercure (I) et ne présente aucune affinité vis-à-vis du mercure (II), le ligand **9** porteur d'un groupe n-propyle en plus, complexé préférentiellement le mercure (II). Ce ci nous laisse suggérer que ce n'est pas seulement le nombre de fonctions amides présentes sur la plate forme calixarénique qui intervient dans la complexation sélective des ions mercure mais que la présence de l'hydroxyle phénolique peut-être important. La taille de la cavité formée par les groupes fonctionnels qui ont été

greffés sur la partie basse du calixarène joue un rôle important et intervient de manière significative dans la complexation de ces ions.

III.4.3. Etude des propriétés de complexation du ligand 10 par spectrométrie UV-visible

II.4.3.1. Etude de complexe d'argent (I)

Le dosage est effectué en ajoutant de faibles volumes (10 μL ; 0,2 eq.) de solution concentrée de CF_3COOAg (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile sur une solution de ligand 10 à $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. L'effet hyperchrome de la bande (1) est le seul effet observé.

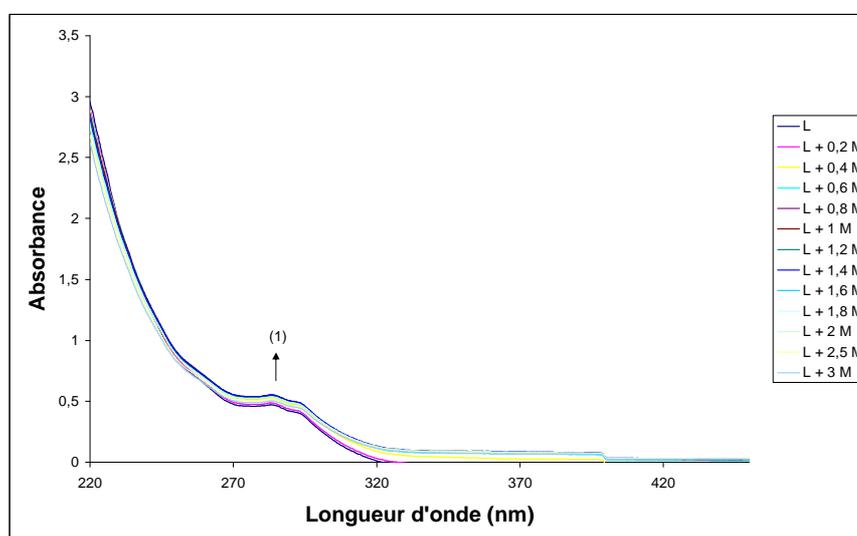


Figure III.24 : Dosage d'une solution de ligand 10 ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) par ajout de $(\text{CF}_3\text{COO})\text{Ag}$ (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile.

Les données spectroscopiques du complexe obtenu sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.9 : Données spectroscopiques du complexe ligand 10-Ag(I)

Complexe	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (MLCT)
Ligand 10-Ag(I) (ML_2)	282,5/10950	-

Les résultats de l'étude par la méthode du rapport molaire montre, comme nous pouvons le voir sur la figure III.25, la formation d'un complexe « sandwich » (ML_2). Ceci se

manifeste sur la figure par un changement de pente lorsque 0,5 équivalent d'argent (I) est ajouté.

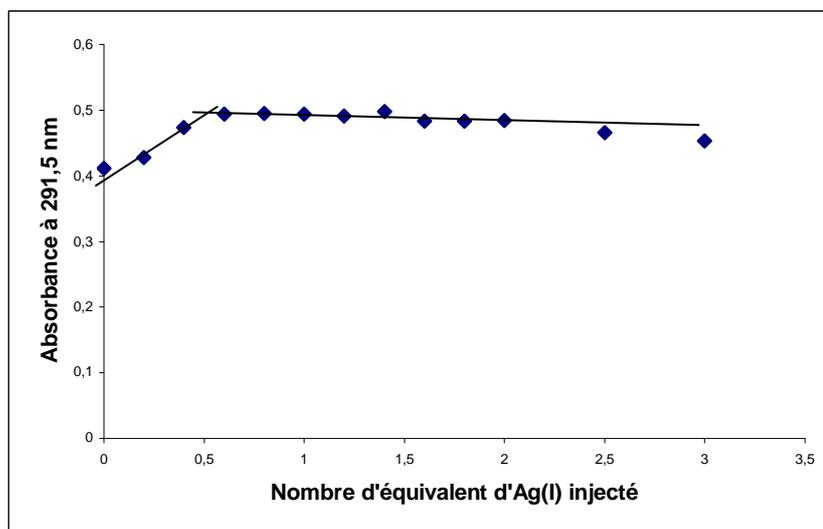


Figure III.25 : Variation de l'absorbance à 291,5 nm du ligand **10** en fonction du nombre d'équivalents d'Ag(I) ajouté.

L'intersection des tangentes aux courbes de Job obtenues à partir de la méthode des variations continues se situe à une valeur du rapport molaire de 0,34 ce qui est typique de la formation d'un complexe de type ML_2 ou complexe « sandwich ».

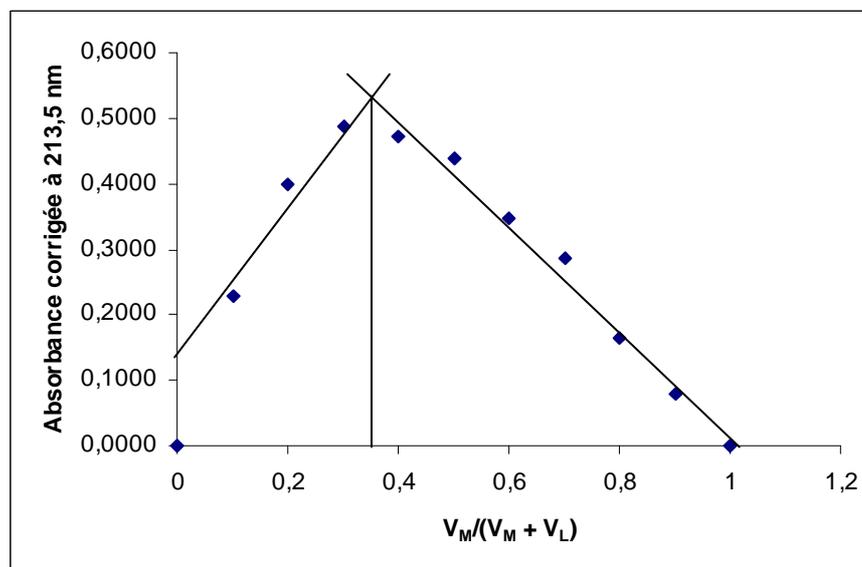


Figure III.26 : Complexation de Ag(I) avec le ligand **10** par la méthode des variations continues.

III.4.3.2. Etude de complexe de palladium (II)

Dans les mêmes conditions que le complexe précédemment étudié, le dosage a été effectué par ajout de faibles volumes de solution de PdCl_2 dans l'acétonitrile à la solution de ligand **10**. Les effets suivants peuvent être observés :

- un effet hyperchrome de la bande d'absorption (1)
- un point isobestique caractéristique de la formation d'un nouveau composé vers 296 nm.

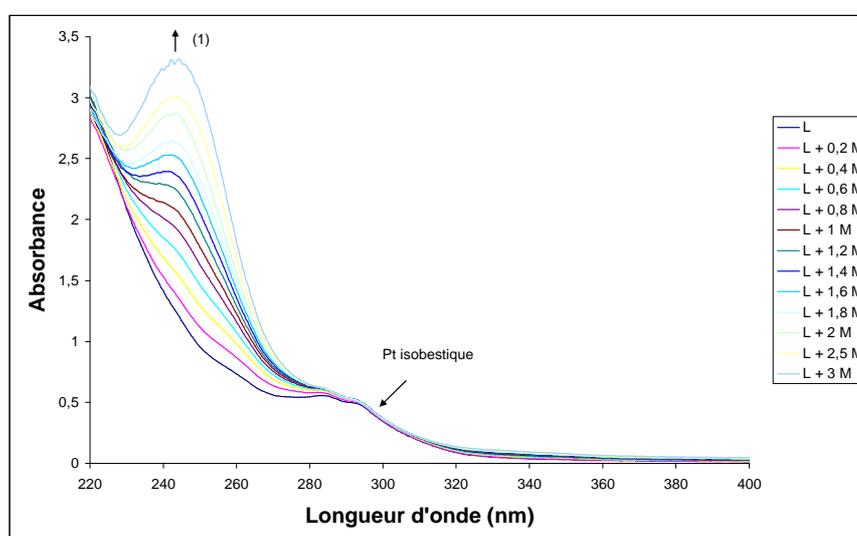


Figure III.27 : Dosage d'une solution de ligand **10** ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) par ajout de PdCl_2 (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile.

Le tableau III.10 rassemble les données spectroscopiques du complexe obtenu.

Tableau III.10 : Données spectroscopiques du complexe ligand **10**-Pd(II)

Complexe	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (MLCT)
Ligand 10 -Pd(II) (ML)	243/41800	-

Le suivi de l'absorbance à $\lambda = 242,5 \text{ nm}$ par la méthode du rapport molaire montre la formation d'un complexe mononucléaire. Un changement de pente est observé lorsque 1 équivalent de la solution métallique est additionné à la solution de ligand.

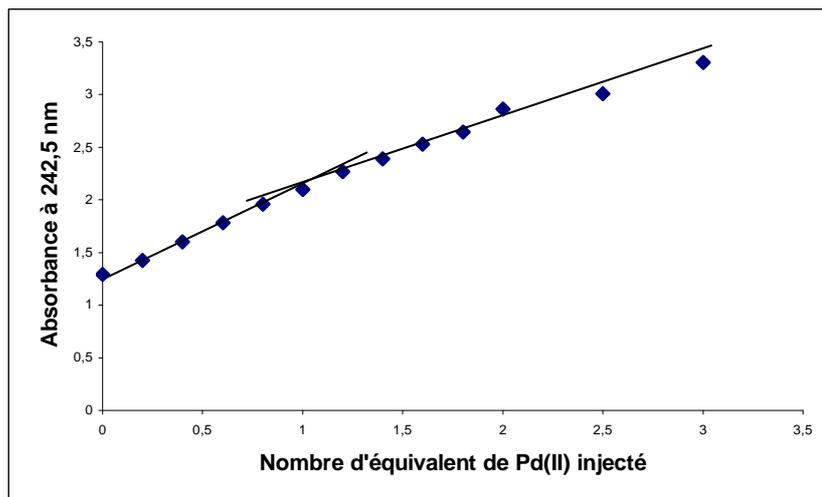


Figure III.28 : Variation de l'absorbance à 242,5 nm du ligand **10** en fonction du nombre d'équivalents de Pd (II) ajouté.

La formation de complexe de type ML a été également confirmée par la méthode des variations continues (figure III.29).

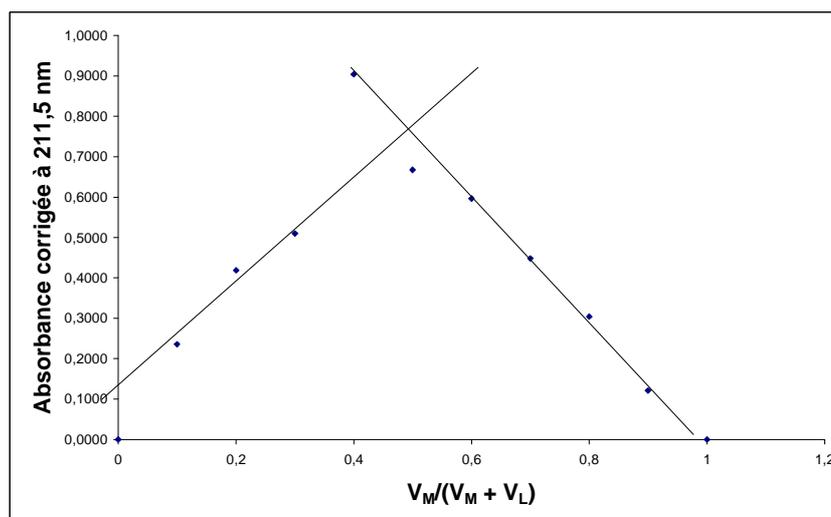


Figure III.29 : Complexation de Pd(II) avec le ligand **10** par la méthode des variations continues.

III.4.3.3. Etude des complexes de cadmium (II), de plomb (II), de nickel (II), de mercure (II), de zinc (II) et de cuivre (II)

Les dosages des différentes solutions métalliques à 10^{-3} mol/L ont été effectués sur une solution de ligand **10** à $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L en ajoutant de faibles volumes (10 μ L) de solution concentrée ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) de sel métallique. Les solvants utilisés sont :

- un mélange acétonitrile/eau (3v/v) pour $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Hg}$.

- l'acétonitrile pour $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

On note l'apparition des points isobestiques caractéristiques de la formation de nouveaux composés pour Cd(II) vers 321 nm, pour Pb(II) vers 253 nm et 322 nm, pour Ni(II) vers 318 nm, pour Hg(II) vers 301,5 nm et pour Zn(II) vers 317 nm, sauf pour le Cu(II) qui n'en présente pas.

Un effet hypochrome des bandes caractéristiques du ligand **10** (vers 284 nm) est observé pour tous les cations étudiés. Aucune bande de transfert de charge MLCT n'est observée.

Tous ces résultats donnent lieu à la formation des complexes suivants :

- ML pour le cadmium (II), le plomb (II), le zinc (II) et le mercure (II)
- M_2L_3 pour le nickel (II) et le cuivre (II).

Le tableau III.11 rassemble les données spectroscopiques des complexes obtenus :

Tableau III.11 : Données spectroscopiques des complexes de ligand **10** avec Cd(II), Pb(II), Ni(II), Hg(II), Zn(II) et Cu(II)

Complexe	λ (nm)/ ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)/ ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (MLCT)
Ligand 10 -Cd(II) (ML)	284/8370	-
Ligand 10 -Pb(II) (ML)	284/9790	-
Ligand 10 -Ni(II) (M_2L_3)	284/10370	-
Ligand 10 -Hg(II) (ML)	284/11230	-
Ligand 10 -Zn(II) (ML)	284/9040	-
Ligand 10 -Cu (II) (M_2L_3)	284/12650	-

Comme pour le ligand **9**, l'étude de complexation du ligand **10** avec le mercure (I) montre qu'il ne présente aucune affinité vis-à-vis de ce cation.

Les constantes d'équilibre des complexes 1:1 ont été déterminées en utilisant l'équation de Benesi-Hildebrand à une longueur d'onde fixe. Le tableau III.12 suivant regroupe les résultats obtenus.

Tableau III.12 : Constantes d'équilibre des complexes ML formés

Complexe	Log K	λ (nm)
Ligand 10 -Cd(II)	4,20	283
Ligand 10 -Pb(II)	2,82	284,5
Ligand 10 -Hg(II)	4,61	282,5
Ligand 10 -Zn(II)	2,28	292
Ligand 10 -Pd(II)	3,21	242,5

A partir de ces valeurs des constantes d'équilibre on peut remarquer que tous les cations étudiés sont moyennement complexés par le ligand **10**. La diminution importante de la valeur de la constante d'équilibre du complexe de cadmium(II), comparée à celle dans le cas du ligand **7**, peut être expliquée par la substitution du phénol résiduel qui intervient de manière significative dans la complexation de ce cation. Une diminution moins importante est observée pour les constantes d'équilibre des complexes de Pb(II) et Zn(II) avec le ligand **10**. On peut remarquer aussi que la substitution du phénol résiduel par les groupes *n*-propyle et éthylacétate n'affecte pratiquement pas les propriétés complexantes des ligands **7**, **8** et **9** vis-à-vis du palladium(II) qui gardent presque la même valeur de constante d'équilibre.

III.4.3.4. Conclusion

L'introduction des groupes fonctionnels, à côté des trois fonctions amides, autre que le groupe *n*-propyle (ligand **9**) tel le groupe ester (ligand **10**) qui présente des atomes d'oxygènes connus par leur pouvoir complexant, donne lieu à la formation d'un complexe mononucléaire, avec le mercure (II), à la place d'un complexe de type M_4L_5 dans le cas du ligand **9**. Ceci ne modifie pas l'affinité vis-à-vis de ce cation.

En comparant ces résultats avec ceux trouvés avec le ligand **7** qui complexe préférentiellement le mercure (I) et avec ceux trouvés par Arnaud-Neu et al.¹⁷ dans le cas du

ligand **11** qui complexe le mercure (II), on peut constater qu'en plus du nombre des fonctions amides présentes sur le calixarène, la taille de la cavité formée est modifiée. De plus la sphère de coordination est influencée par le nombre et la nature des groupes présents.

III.4.4. Etude des propriétés de complexation du ligand 11 par spectrométrie UV-visible

Les études de complexation qui ont été menées sur les ligands **7**, **9** et **10** ont montré que la taille de la cavité formée par les groupes fonctionnels qui constituent la partie basse du calixarène, la nature et le nombre de ces groupes jouent un rôle très important et permettent de créer une haute sélectivité envers les métaux étudiés. Le but principal de cette partie est d'étudier l'effet et l'influence de l'incorporation d'une quatrième fonction amide sur l'affinité du ligand **11** vis à vis des ions mercure (I) et mercure (II). La nature du sel métallique, et donc du contre ion, joue un rôle important sur la nature et le type des complexes formés. Nous avons donc choisi des sels de mercure de nature différente afin de comparer les résultats obtenus avec ceux trouvés par Arnaud-Neu et ses collaborateurs¹⁷ avec $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Les sels de mercure (II) qui ont été utilisés dans cette partie sont HgCl_2 et $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Hg}$.

II.4.4.1. Etude de complexe de palladium (II)

Nous avons effectué un dosage sur une solution de ligand **11** ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) par ajout de faibles volumes (10 μL ; 0,2 eq.) de solution concentrée de PdCl_2 (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile. Les effets suivants peuvent être observés :

- un effet hyperchrome de la bande d'absorption (1),
- un point isobestique caractéristique de la formation d'un nouveau composé vers 275 nm.

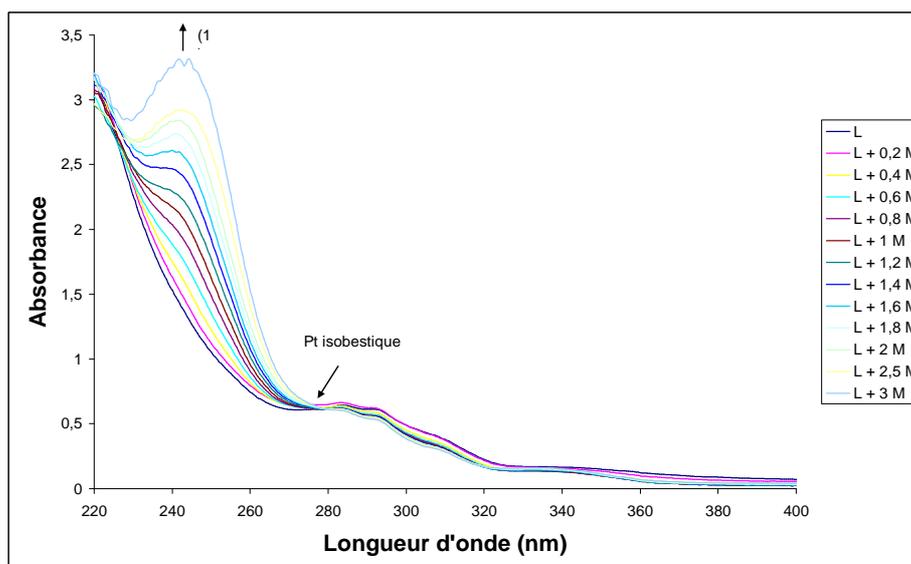


Figure III.30 : Dosage d'une solution de ligand **11** ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) par ajout de PdCl_2 (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile.

Les données spectroscopiques du complexe obtenu sont rassemblées dans le tableau III.13 suivant :

Tableau III.13 : Données spectroscopiques du complexe ligand **11**-Pb(II)

Complexe	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (MLCT)
Ligand 11 -Pb(II) (ML)	242/42340	-

Les dosages réalisés en suivant la méthode des rapports molaires et la méthode des variations continues montrent la formation d'un complexe mononucléaire entre le ligand **11** et le Pb(II).

III.4.4.2. Etude des complexes de mercure (II)

III.4.4.2.1. Etude avec HgCl_2

Le dosage a été réalisé en additionnant des aliquotes d'une solution concentrée de HgCl_2 ($c = 10^{-3}$ mol/L, 10 μL) à une solution de ligand **11** ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, 1 mL) à l'aide d'une microsiringue. Chaque ajout étant calculé pour apporter 0,2 équivalent de métal nécessaire à la complexation. Le sel de mercure utilisé est HgCl_2 soluble dans l'acétonitrile.

Nous pouvons suivre, lors de l'ajout de HgCl_2 à la solution de ligand, l'apparition des effets suivants :

- un effet hyperchrome de la bande d'absorption (1),
- un effet hypochrome de la bande d'absorption (2).

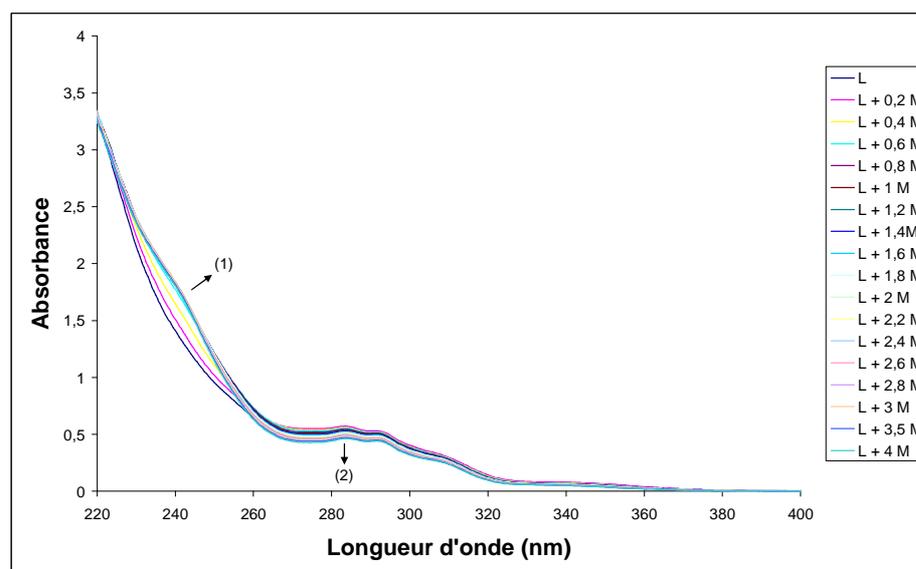


Figure III.31 : Dosage d'une solution de ligand **11** ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) par ajout de HgCl_2 (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile

Le tableau III.14 rassemble les données spectroscopiques du complexe formé.

Tableau III.14 : Données spectroscopiques du complexe ligand **11**- HgCl_2

Complexe	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (MLCT)
Ligand 11 - $\text{Hg}(\text{II})$ (M_3L_5)	242/34000, 283/10600	-

Le suivi de l'absorbance, à la longueur d'onde fixe, par la méthode du rapport molaire montre la formation d'un complexe de type M_3L_5 (Figure III.32). En effet, on observe un changement de la pente lorsque 0,6 équivalents de la solution métallique sont additionnés à la solution de ligand.

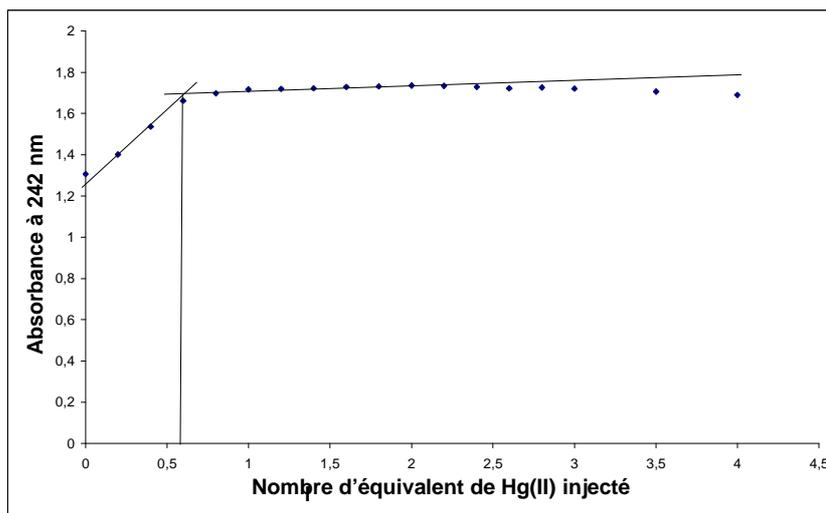


Figure III.32 : Variation de l'absorbance à 242 nm du ligand **II** en fonction du nombre d'équivalents de Hg(II) ajouté.

La formation de complexe de type M_3L_5 a également été confirmée par la méthode des variations continues. L'intersection des tangentes aux courbes de Job obtenues (Figure III.33) confirme ce résultat.

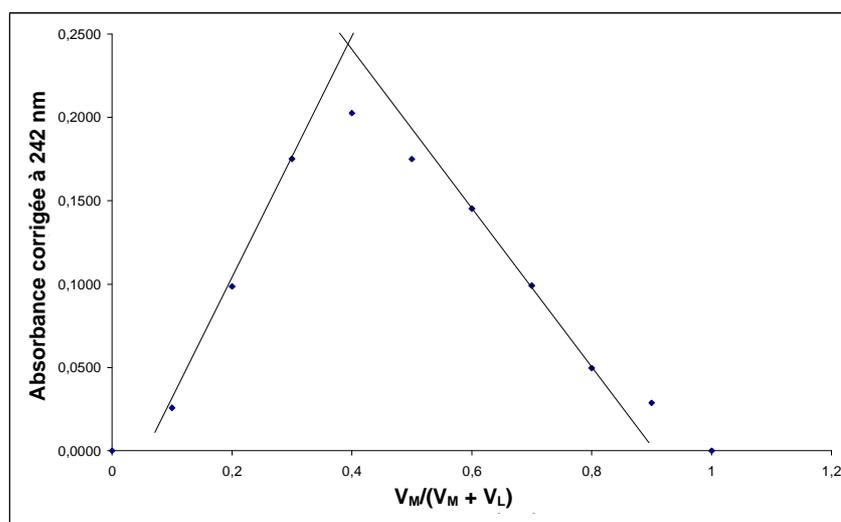


Figure III.33 : Complexation de Hg (II) avec le ligand **II** par la méthode des variations continues.

III.4.4.2.2. Etude avec $Hg(CF_3COO)_2$

Le dosage a été effectué dans les mêmes conditions que précédemment et les effets suivants peuvent être observés :

- un effet hyperchrome de la bande d'absorption (1)
- un point isobestique caractéristique de la formation d'un nouveau composé vers 312 nm.

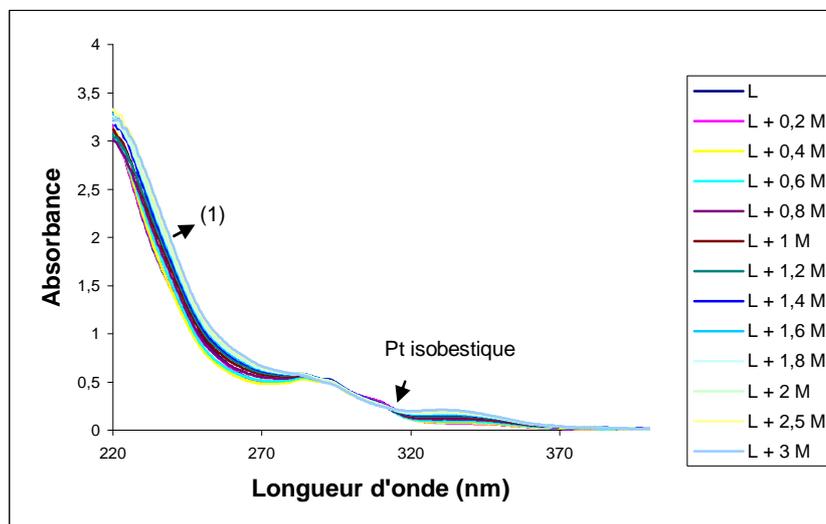


Figure III.34 : Dosage d'une solution de ligand **11** ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) par ajout de $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ (10^{-3} mol/L) dans l'acétonitrile.

Les données spectroscopiques du complexe obtenu sont rassemblées dans le tableau III.15 suivant :

Tableau III.15 : Données spectroscopiques du complexe ligand **11**- $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$

Complexe	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)/ ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (MLCT)
Ligand 11 -Hg(II) (ML)	239/34120	-

La figure III.35 présente la courbe de dosage obtenue à partir du spectre de ligand **11**. L'absorbance à une longueur d'onde $\lambda = 333,5$ nm est portée en fonction du rapport mM/nL. La courbe permet de déterminer la formation d'un complexe mononucléaire.

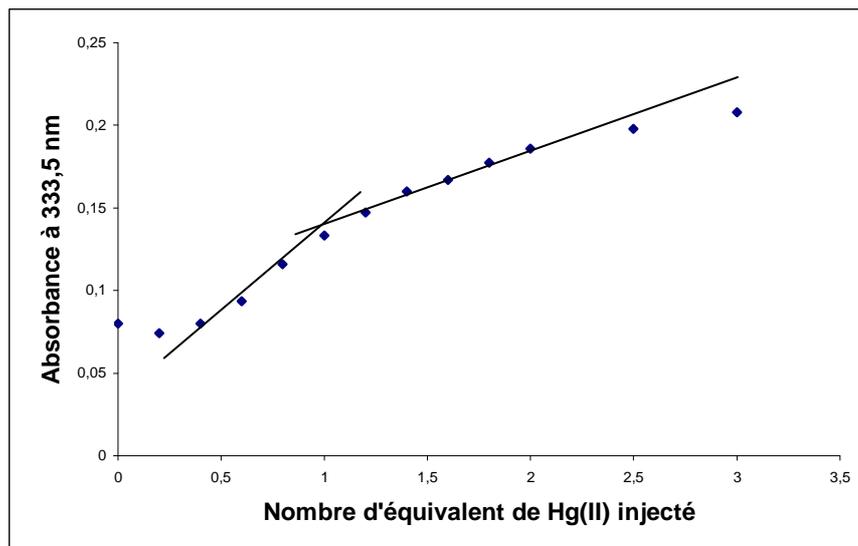


Figure III.35: Variation de l'absorbance à 333,5 nm du ligand II en fonction du nombre d'équivalents de Hg(II) ajouté.

La méthode des variations continues confirme bien le type de complexe formé. L'intersection des tangentes aux courbes de Job se situe à une valeur du rapport molaire de 0,5.

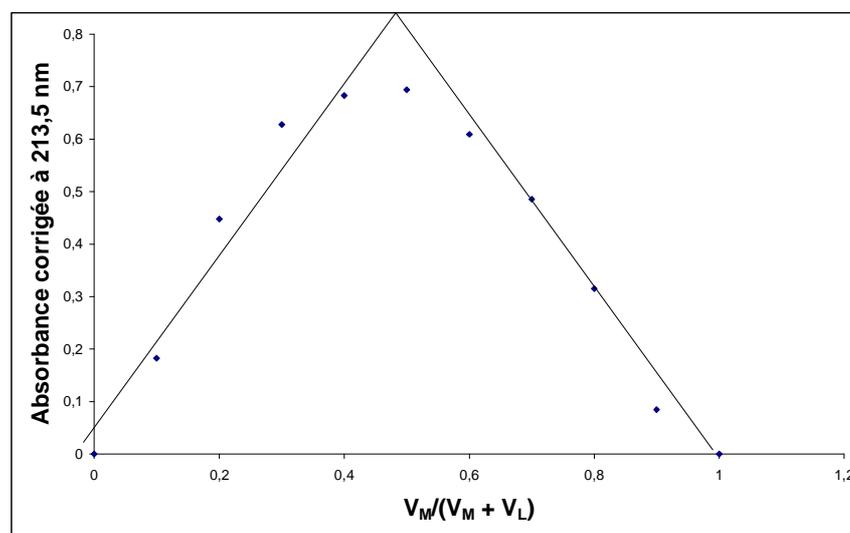


Figure III.36 : Complexation de Hg(II) avec le ligand II par la méthode des variations continues.

En ce qui concerne le mercure (I), l'étude de complexation réalisée avec le ligand **11** n'a pas donné de résultat. Ceci confirme l'étude précédemment menée sur les ligands **9** et **10**.

Le tableau III.16 suivant regroupe les constantes d'équilibre des complexes 1:1 déterminées en utilisant l'équation de Benesi-Hildebrand à une longueur d'onde fixe.

Tableau III.16 : Constantes d'équilibre des complexes ML formés

Complexe	Log K	λ (nm)
Ligand 11 -Pd(II)	3,63	241,5
Ligand 11 -Hg(II)/ Hg(CF ₃ COO) ₂	3,52	237

III.4.4.2.3. Conclusion

L'étude menée sur le chlorure de mercure (II) a donné lieu à un complexe de type M₃L₅. Ce résultat ne coïncide pas avec celui obtenu avec le trifluoroacétate de mercure (II) et le nitrate de mercure (II)¹⁷ qui montrent la formation d'un complexe mononucléaire avec le ligand **11**. Ces résultats montrent que le contre-ion peut participer à la formation d'un type de complexe bien déterminé au dépend d'un autre. Des essais de cristallisation ont été menés afin de mettre en évidence ce phénomène mais ils n'ont pas encore abouti.

III.5. Conclusion générale

L'étude des propriétés complexantes des podants **7**, **9**, **10** et **11** envers les cations des éléments de transition et de métaux lourds a été réalisée par spectroscopie UV-visible en solution. La méthode du rapport molaire et la méthode des variations continues nous ont permis de déterminer la stoechiométrie de l'ensemble des complexes formés.

Tableau III.17 : Récapitulatif des essais de complexation ; (1) HgCl₂ ; (2) Hg(CF₃COO)₂

Ligand/métal	Cd(II)	Pb(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cu(II)	Pd(II)	Ag(I)	Hg(I)	Hg(II)
7	ML	ML	ML	M ₄ L ₅	M ₃ L ₂	ML	ML	M ₅ L ₂	Non
9	M ₂ L ₃	ML	ML	ML	M ₂ L ₃	ML	ML	non	M ₄ L ₅
10	ML	ML	M ₂ L ₃	ML	M ₂ L ₃	ML	ML ₂	non	ML
11						ML		non	M ₃ L ₅ (1) ML (2)

Les résultats de cette étude ont montré que l'influence du groupement hydroxyle sur la complexation des cations métalliques retenus est faible. En effet, la protection de ce

groupement par une chaîne *n*-propyle ou un groupe ester ne modifie pratiquement pas la nature des complexes. Par contre pour les sels de mercure (I) et (II) le comportement est différent : ainsi le ligand **7** est le seul à complexer le mercure (I) mais ce récepteur ne présente aucune affinité vis-à-vis du mercure (II). La substitution de l'hydrogène phénolique par les groupements *n*-propyle (ligand **9**), ester (ligand **10**) ou amide (ligand **11**) améliore l'affinité de ces ligands vis-à-vis de l'ion mercure (II). Des complexes stables sont formés avec cet ion métallique. D'autre part, en fonction du contre-ion utilisé, la nature des complexes formés entre le ligand **11** et des sels de mercure (II) est variable. La complexation du mercure (I) et du mercure (II), par la série des ligands étudiés, dépend du nombre de groupements amides et de la nature du groupe fonctionnel introduit de manière supplémentaire sur la partie basse du calixarène. Elle met en évidence aussi la valence du cation étudié et la taille de la cavité formée par les unités phénoliques au voisinage des fonctions amides.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Des études plus avancées seront utiles pour expliquer la sélectivité vis-à-vis de la valence d'un ion métallique bien précis. Les études en solution par RMN permettraient de déterminer les constantes de complexation.

Dans le cadre de notre travail portant sur l'élaboration de matériaux macrocycliques, nous disposons d'un ligand **7** retenant un certain nombre de cations métalliques. Ayant montré que la fonctionnalisation de ce macrocycle n'affectait pas ses propriétés de complexation, nous envisageons maintenant de modifier ce macrocycle par introduction de chaîne allyle ou d'un espaceur terminé par une fonction silane ou un groupe disulfure afin de pouvoir fixer ce récepteur sur des surfaces variées (polymère, matrice inorganique, surface d'or). Une voie très intéressante s'ouvre ainsi pour des applications en détection ou pour la séparation de métaux.

**Chapitre IV : Elaboration de matériaux
organiques calixaréniques**

IV.1. Introduction

Les études récemment menées, dans notre laboratoire, sur les copolymères calixaréniques^{1,2} ouvrent la voie à de nombreuses applications potentielles telles que biologiques, optiques,... Dans ce cadre, nous nous sommes particulièrement intéressés à la mise en œuvre de nouveaux matériaux organiques calixaréniques pour la reconnaissance de composés biologiques, et, le développement d'applications liées. Cette reconnaissance peut être assurée par un caractère amphiphile des unités calixaréniques avec une partie haute hydrophile et une partie basse hydrophobe. Les macrocycles fixés à la matrice organique devront porter des fonctions de type amine ou acide sulfonique³ afin de complexer des biomolécules telles que les protéines.

IV.2. Etude bibliographique

Plusieurs équipes ont étudié l'incorporation des calixarènes dans un copolymère. Dans un premier temps, des monomères calixaréniques sont préparés afin qu'ils puissent réagir par voie radicalaire avec d'autres monomères tels que le styrène, des méthacrylates ou l'acrylonitrile. Dans un deuxième temps, la copolymérisation est conduite en faisant varier les conditions. C'est ainsi que Marsella et coll.⁴ synthétisent un monomère calixarène bithiophène qu'ils copolymérisent en utilisant deux méthodes (Figure IV.1) :

- soit en utilisant le bis(tributylstannyl)éthylène en présence de Pd(PPh)₄. Ils obtiennent un copolymère avec une masse moléculaire moyenne en nombre Mn de 47000 g.mol⁻¹.
- soit en utilisant le 3,3'-bis(méthoxyéthoxy)bithiophène en présence de Pd(PPh)₄. Ils obtiennent un copolymère de masse Mn = 22000 g.mol⁻¹.

¹ M. Regayeg, A. Fort, O. Cregut, A. Coleman, P. Shahgaldian, J. Mugnier, R. Lamartine, F. Vocanson, *J. Mater. Chem.*, 12, **2002**, 2231.

² F. Vocanson, P. Seigle-Ferrand, R. Lamartine, A. Fort, A. W. Coleman, P. Shahgaldian, J. Mugnier, A. Zerroukhi, *J. Mater. Chem.*, 13, **2003**, 1596.

³ F. Perret, A.N. Lazar, A. W. Coleman, *Chem. Commun.*, 23, **2006**, 2425.

⁴ M. J. Marsella, R. J. Newland, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, **1995**, 9842.

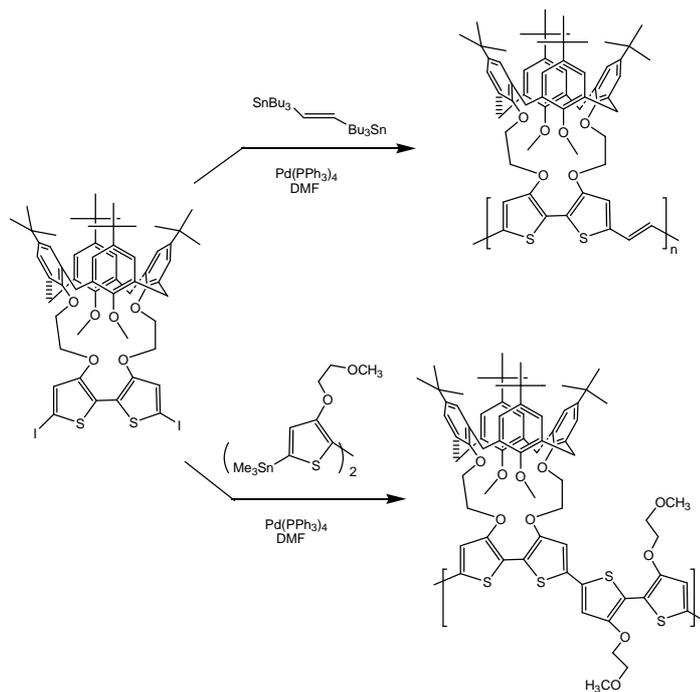


Figure IV.1 : Préparation du copolymère selon Marsella et coll.⁴.

Chen et coll.⁵ synthétisent un polypyrrole-calix[4]arène. Le monomère est synthétisé à partir du *p-tert*-butyltétraacétatecalix[4]arène⁶. La polymérisation est réalisée par électrolyse à potentiel constant et par voltamétrie cyclique (Figure IV.2).

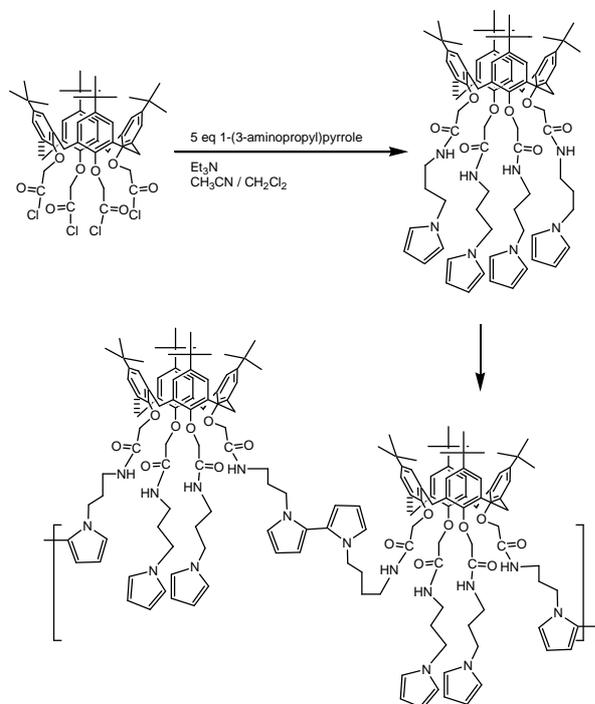


Figure IV.2 : Synthèse du polypyrrole-calix[4]arène selon Chen et coll.⁵.

⁵ Z. Chen, P. A. Gale, P. D. Beer, *J. Electroanal. Chem.*, 393, **1995**, 113.

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, S. J. Schwing-Weill, E. M. Seward, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, **1989**, 8681.

Dondoni et *coll.*⁷ copolymérisent un calixarène avec le bisphénol A (Figure IV.3). Le copolyéther est obtenu avec un taux d'incorporation massique du calixarène de 25 % et un rendement de 50 à 60 %. La masse moléculaire moyenne en masse M_w de ce matériau est comprise entre 15000 et 24000 $g \cdot mol^{-1}$.

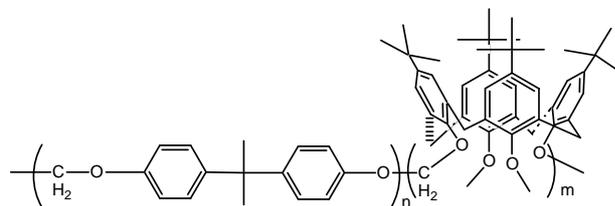


Figure IV.3 : Copolymère calixarène bisphénol A.

Harris et *coll.*⁸ polymérisent un calix[4]arène méthacrylate obtenu à partir du calixarène tétraester (Figure IV.4). La polymérisation se fait par chauffage dans le toluène en présence d'AIBN (azobisisobutyronitrile, initiateur de radicaux libres) pendant 17 heures et conduit à un solide blanc de masse molaire $M_n = 6745 g \cdot mol^{-1}$ et avec un rendement de 50%.

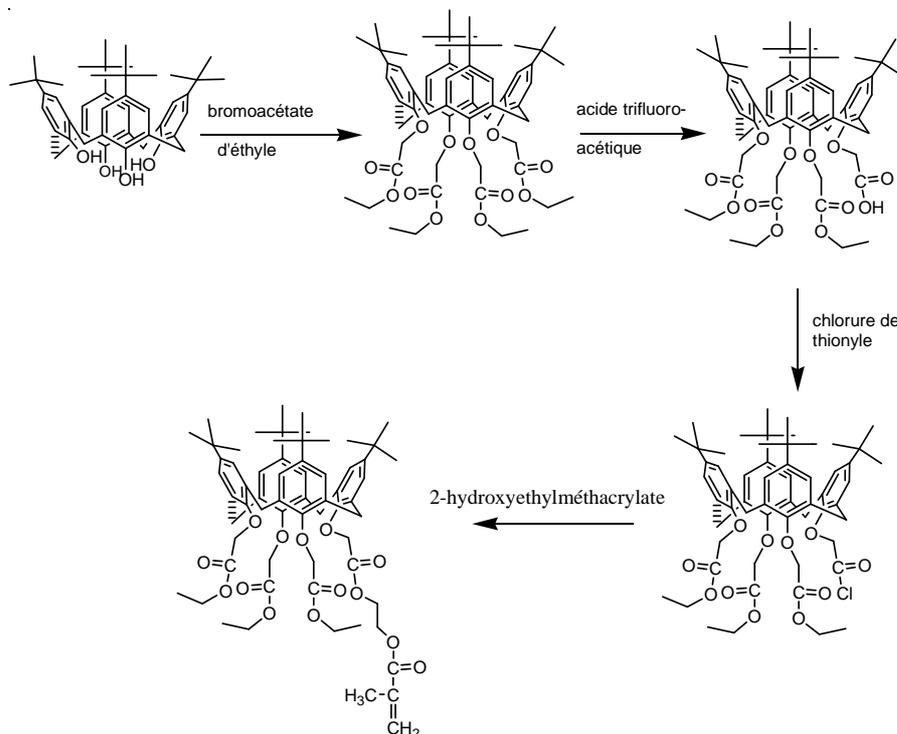


Figure IV.4 : Obtention d'un calixarène méthacrylate en vue d'une homopolymérisation selon Harris⁸.

⁷ A. Dondoni, C. Ghiglione, A. Marra, M. Scoconi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 673.

⁸ S. J. Harris, G. Barrett, M. A. McKarvey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1224.

Blanda et Adou⁹ synthétisent un monomère fonctionnalisé sur la partie haute qui est condensé avec du chlorure de terephthaloyle dans du diméthylacétamide à 60°C (Figure IV.5). Le copolymère est isolé sous forme de solide blanc amorphe avec un rendement de 66 % pour le polyester et de 50 % pour le polyamide. La masse moléculaire M_w est de 29000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le polyester et de 52000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le polyamide.

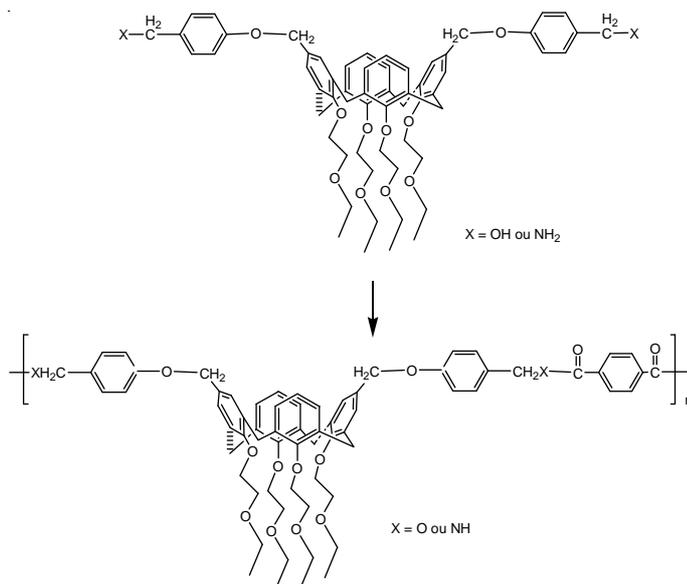


Figure IV.5 : Copolymérisation du monomère selon Blanda et Adou⁹.

Les mêmes auteurs¹⁰ synthétisent un calix[4]arène mono acrylate qu'ils polymérisent par voie radicalaire dans le toluène avec divers monomères (Figure IV.6).

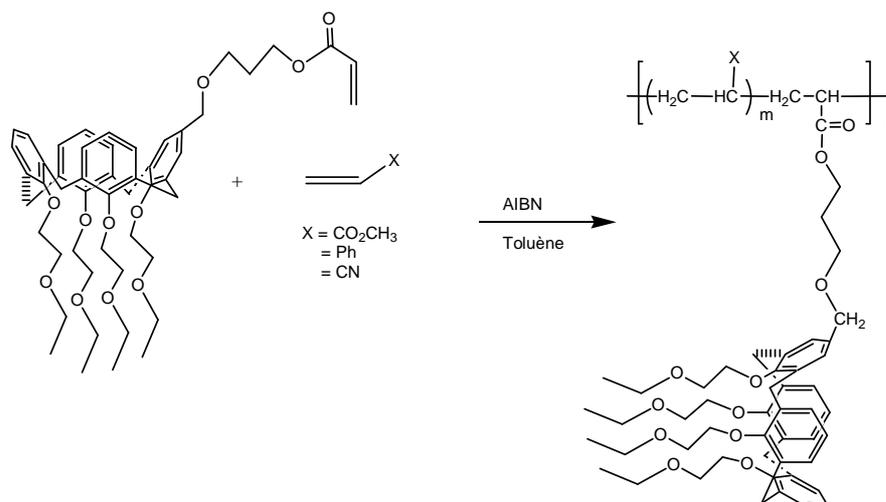


Figure IV.6 : Copolymérisation du monomère selon Blanda et Adou¹⁰.

Le copolymère calixarène / MMA conduit à un matériau avec un taux d'incorporation

⁹ M. T. Blanda, E. Adou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 139.

¹⁰ M. T. Blanda, E. Adou, *Polymer*, **39**, **1998**, 3821.

massique en calixarène variant de 10 à 33 %.

Parzuchowski et coll.¹¹ synthétisent deux calix[4]arènes (Figure IV.7) :

- un portant un groupe méthacrylamide,

- l'autre portant deux groupes fonctions méthacrylamide.

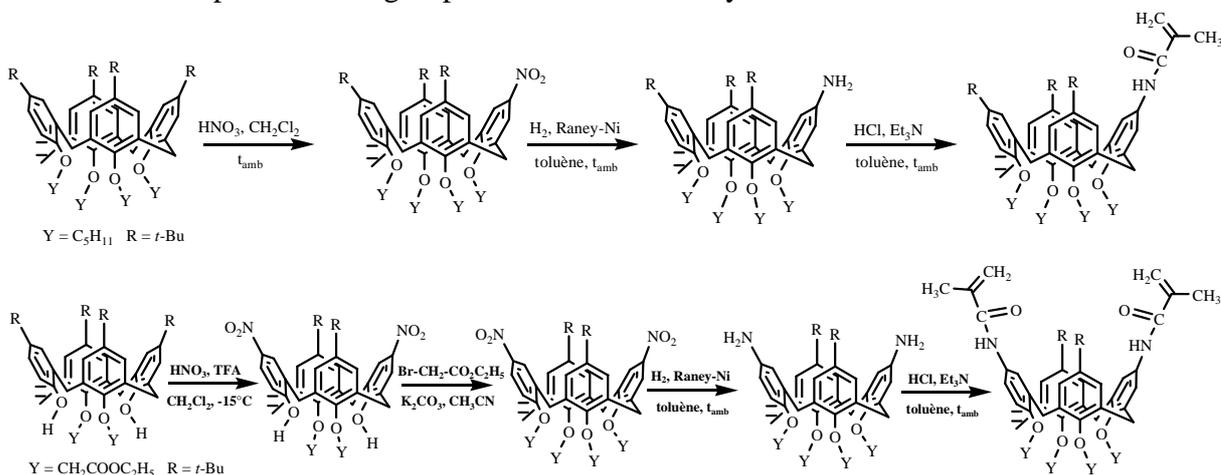


Figure IV.7 : Synthèse des monomères mono et difonctionnalisés selon Parzuchowski et al.¹¹.

Ces monomères sont polymérisés avec du méthylméthacrylate dans le benzène avec du peroxyde de benzoyle comme initiateur. Ils obtiennent un matériau avec un taux d'incorporation molaire en macrocycle monofonctionné allant de 1 à 5 % tandis que le copolymère obtenu avec le dérivé difonctionné est complètement insoluble, le matériau étant réticulé.

Yilmaz et ses co-auteurs¹² rapportent la synthèse de deux monomères calixaréniques, le triester **a** et le diamide **b** (Figure IV.8), qu'ils polymérisent avec le bromoéthylpolystyrène. Le polymère **A** subit l'hydrolyse en milieu acide et se transforme en polymère **C**. L'étude de l'extraction de ce dernier vis à vis des ions métalliques montre qu'il présente une grande sélectivité vis à vis des métaux de transition et en particulier des ions Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ et Hg²⁺. Le monomère diamide **b** et le polymère **B** correspondant sont examinés pour le transfert des anions dichromates. C'est le premier copolymère calixaréniques reporté pour l'extraction des anions et qui présente un bon pouvoir extractant vis à vis des anions dichromates.

¹¹ P. Parzuchowski, E. Malinowska, G. Rokicki, Z. Brzozka, V. Böhmer, F. Arnaud-Neu, B. Souley, *New. J. Chem.*, 23, **1999**, 757.

¹² S. Memon, E. Akceylan, B. Sap, M. Tabakci, Q. M. Roundhill, M. Yilmaz, *J. Poly. Env.*, 11, **2003**, 67.

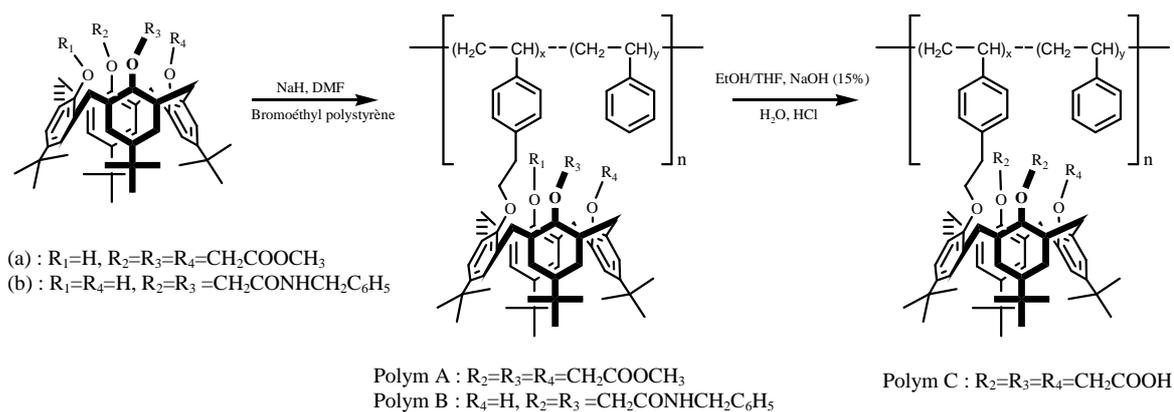


Figure IV.8 : Schéma de synthèse des polymères A, B et C.

Yilmaz et coll.¹³ décrivent également la synthèse d'un nouveau monomère calixarénique dibenzonitrile contenant un groupe acrylamide, polymérisable, sur la partie basse du calixarène (Figure IV.9). La copolymérisation avec le styrène se fait dans le toluène, à température ambiante, en présence d'AIBN et sous flux d'azote pendant 30 min.

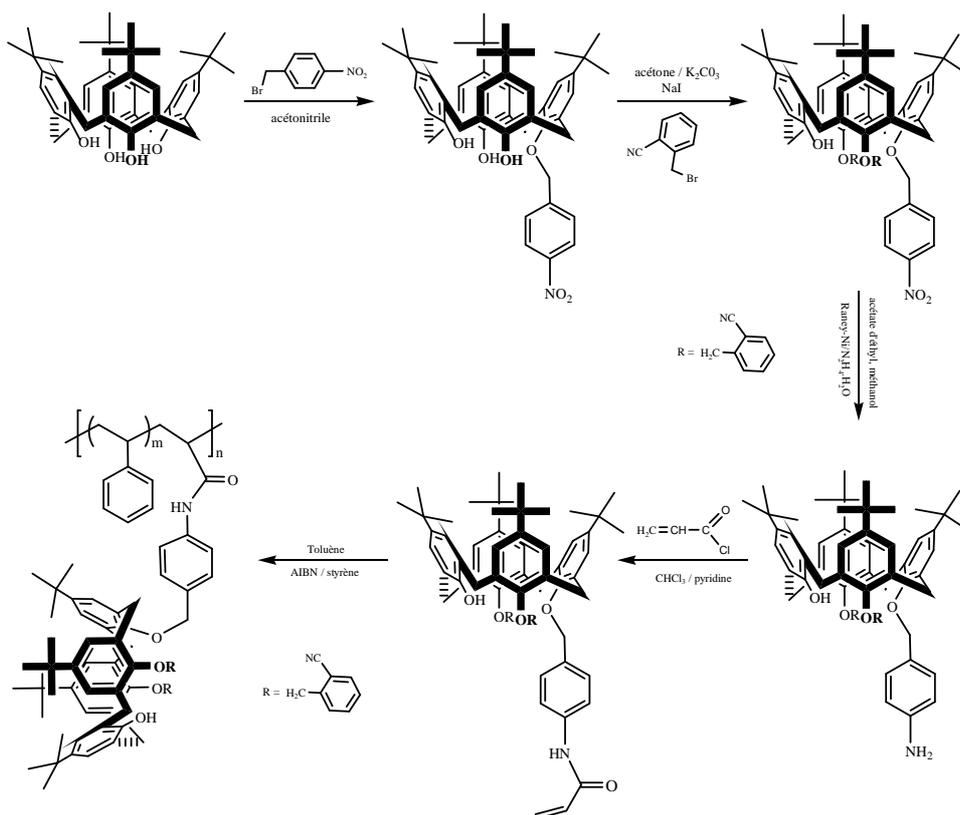


Figure IV.9 : Représentation schématique de la copolymérisation du calixarène acrylamide avec le styrène.

¹³ M. Tabakci, S. Memon, B. Sap, D. M. Roundhill, M. Yilmaz, *J. Macromol. Sci. A, Pure Appl. Chem.*, 7, **2004**, 811.

Kim et coll.¹⁴ synthétisent deux nouveaux copolymères contenant des unités calixaréniques qui peuvent servir comme des membranes, des additifs antioxydants, des capteurs chimiques ou dans les dispositifs microélectroniques. Ils sont obtenus, dans la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), par polycondensation de l'anhydride 4,4'-oxydiphthalique avec soit le 5,17-diamino-25,26,27,28-tétrapropoxy-calix[4]arène, soit le 5,11-diamino-25,26,27,28-tétrapropoxy-calix[4]arène en utilisant le 4,4'-oxydiphénylène diamine comme co-monomère (Figure IV.10). Les copolymères obtenus sont ensuite convertis, par chauffage, en leurs dérivés copolyimides correspondants.

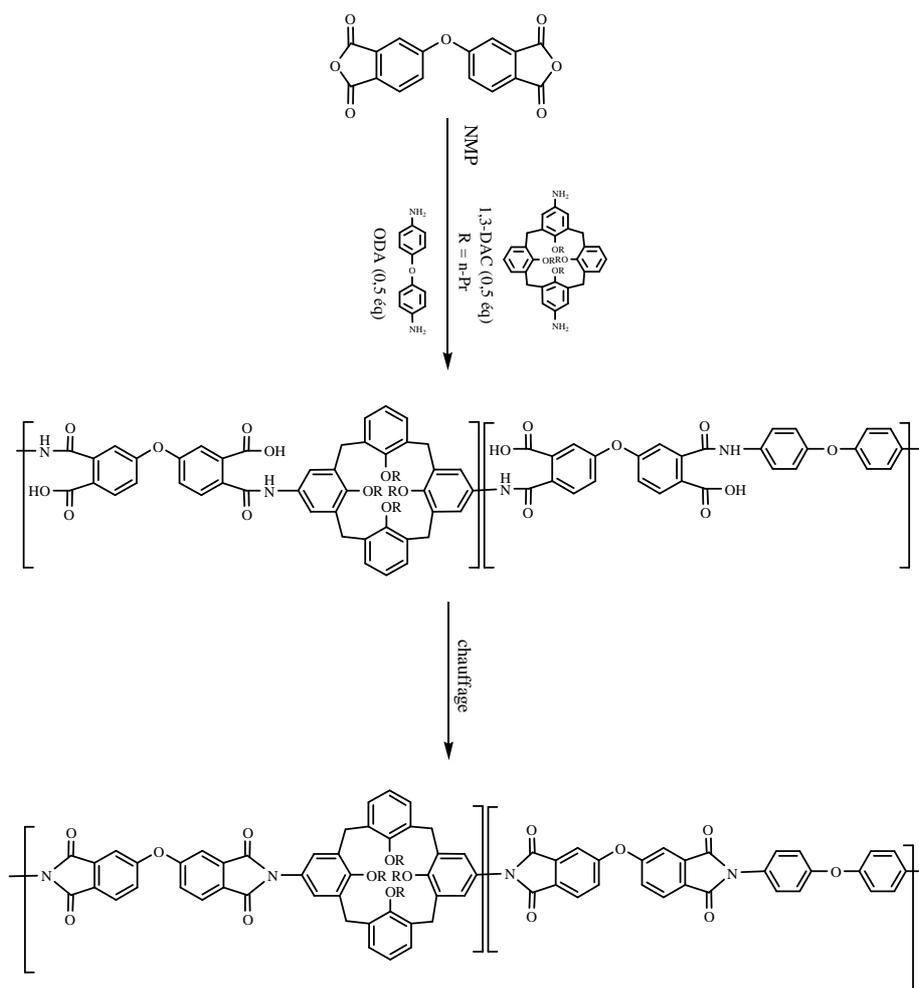


Figure IV.10 : Schéma de synthèse du copolymère ODPA-1,3-DAC/ODA à partir du 1,3-DAC, ODA et ODPA.

Uysal et ses collaborateurs¹⁵ utilisent le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) comme initiateur radicalaire pour la synthèse d'un nouveau copolymère à partir du *p*-*tert*-butyl-25,26,27-

¹⁴ S. I. Kim, T. J. Shin, M. Ree, G. T. Hwang, B. H. Kim, H. Han, J. Seo, *J. Poly. Sc., Part A, Poly. Chem.*, 37, **1999**, 2013.

¹⁵ G. Uysal, S. Memon, M. Yilmaz, *Reac. Func. Poly.*, 50, **2001**, 77.

tricyanométhoxy-28-(2-acryloyloxy)éthoxycalix[4]arène et du styrène dans le toluène. Le même mode opératoire est appliqué pour l'homopolymérisation du calixarène. Les études de complexation montrent que, comme le monomère calixarénique, les deux polymères présentent une bonne sélectivité vis à vis l'ion Hg^{2+} et peuvent, donc, être utiles comme adsorbants ou comme matériaux pour la fabrication de membranes ou de capteurs pour la séparation et la détection des ions Hg^{2+} avec une grande sélectivité.

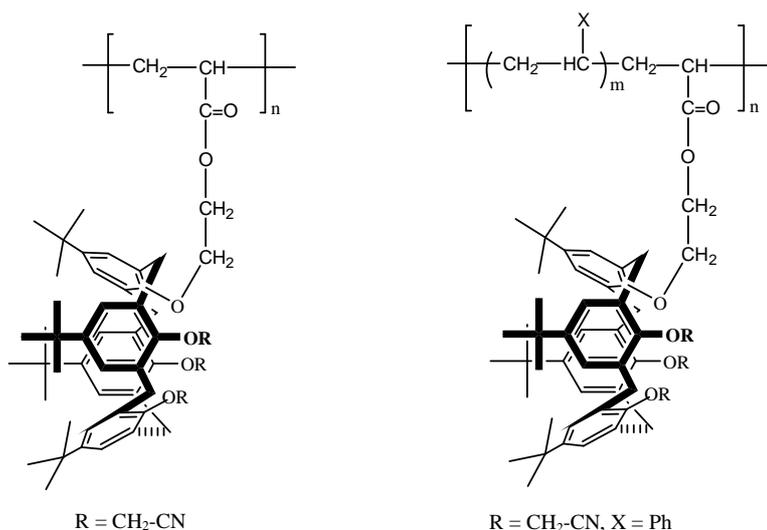


Figure IV.11 : Copolymères synthétisés par Uysal et ses collaborateurs¹⁵.

Vocanson *et al*² ont introduit sur la partie basse du *p-tert*-butyl-25,26,27-tripropyloxy-calix[4]arène un groupe polymérisable portant un groupe méthacryloyloxy terminal. La copolymérisation du monomère obtenu avec le méthylméthacrylate (MMA) a conduit à des copolymères avec des unités calixaréniques en conformation cône. Ces dernières ont ensuite été modifiées chimiquement par ipsonitration et ont été utilisées sous forme de films afin d'étudier leurs propriétés en optique non linéaire (ONL). Les films obtenus ont montré une activité importante et constante dans le temps en génération de seconde harmonique.

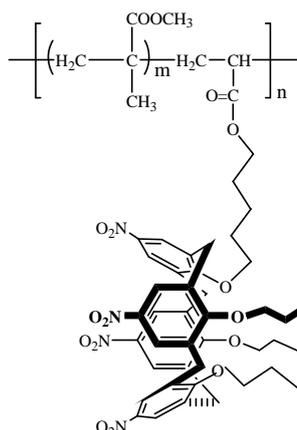


Figure IV.12 : Exemple de copolymère synthétisé par Vocanson et al.².

IV.3. Synthèse de copolymères calixaréniques par processus radicalaire

L'objectif ultime de ce travail est de disposer de matériaux organiques porteurs d'unités calixaréniques permettant la reconnaissance et la rétention de biomolécules de type protéines. A cette fin, nous envisageons d'introduire notamment des fonctions acide sulfonique, ces dernières établissant des interactions avec les acides aminés constituant les protéines. Dans ce but, nous avons envisagé la copolymérisation de calixarènes préalablement fonctionnalisés avec un autre monomère organique dans le but d'obtenir un copolymère fonctionnel à chaînes latérales.

Il existe deux voies de fonctionnalisation :

- une sur la partie haute du calixarène,
- l'autre sur la partie basse du calixarène.

Les exemples cités précédemment montrent que la modification de ces macrocycles peut se faire par ces deux voies. Nous avons dans un premier temps envisagé la fonctionnalisation sur la partie basse des calixarènes.

IV.3.1. Synthèse de monomères calixaréniques 12, 15, 17, 20

Un travail exploratoire avait été mené au laboratoire par Marchi¹⁶ suite aux travaux précédemment réalisés par Regnouf de Vains et Berthalon¹⁷, montrant entre autre l'intérêt d'un seul site d'ancrage. A la suite de ces résultats, une stratégie de synthèse a été envisagée

¹⁶ A. Marchi, F. Vocanson, R. Lamartine, résultats non publiés de DEA.

¹⁷ S. Berthalon, *Thèse n° 230-98*, Université Claude Bernard Lyon 1, **1998**.

pour préparer des monomères calixaréniques porteurs d'une insaturation et pouvant être copolymérisés par un processus radicalaire avec un monomère classique de type MMA.

Nous avons choisi de préparer des monomères monofonctionnalisés sur la partie basse, de façon à pouvoir disposer de trois groupements propyles (dans le cas du *p*-*tert*-butylcalix[4]arène) ou méthyles (dans le cas du calix[4]arène) qui apportent la solubilité dans des solvants de type chloroforme. Après protection des trois groupements hydroxyles deux voies de synthèse ont été suivies :

- la première est une acylation qui est assurée par le chlorure d'acryloyle juste avant l'étape de copolymérisation.

- la seconde est une alkylation avec le 5-bromopentène qui conduit à des calixarènes porteurs d'une fonction alcène. Afin d'augmenter la réactivité de ce monomère, un groupe acryloyle doit être fixé en bout du site d'ancrage. Pour ceci, nous sommes partis du calixarène porteur de la chaîne pentényle terminale. Après hydroboration et fixation de l'acryloyle, les monomères calixaréniques **15** et **20** ont été obtenus dans les conditions précisées des figures IV.14 et 16. On note que tous les calixarènes de cette voie réactionnelle adoptent une conformation cône à l'exception du monomère **17** qui adopte la conformation partielle cône.

IV.3.1.1. A partir du p-tert-butylcalix[4]arène

Nous avons synthétisé les monomères en s'inspirant des travaux précédents.² Tous ces calixarènes adoptent la conformation cône.

IV.3.1.1.1. Synthèse du p-tert-butyl-25,26,27-tripropyloxy-28-acryloyloxy-calix[4]arène

12

Après tripropylation du *p*-*tert*-butylcalix[4]arène selon le mode opératoire décrit par Shinkai et coll.^{18,19}, une monoacylation est réalisée par l'action du chlorure d'acryloyle en présence de l'hydrure de sodium dans un mélange THF/DMF 8/1. Le composé final **12**, non décrit dans la littérature, a été obtenu avec un rendement de 72% (figure IV.13).

¹⁸ K. Iwamoto, K. Fujimoto, T. Matsuda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, 31, **1990**, 7169.

¹⁹ K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.*, 56, **1991**, 4955.

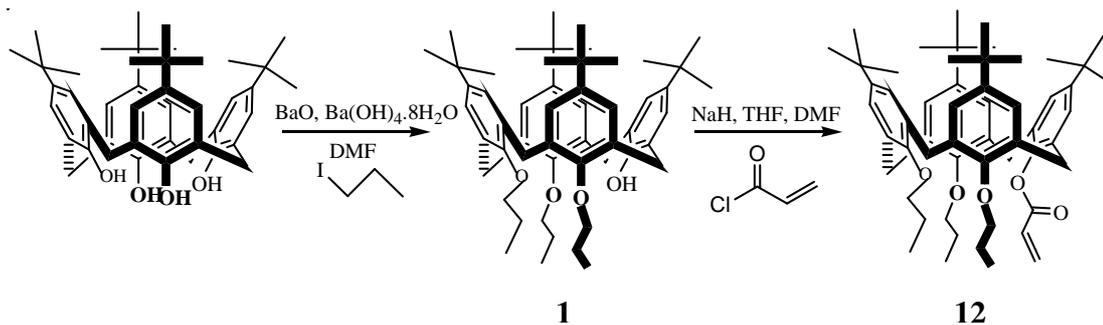


Figure IV.13 : Synthèse du 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,26,27-tripropyloxy-28-acryloyloxy-calix[4]arène **12**.

IV.3.1.1.2. Synthèse du *p*-*tert*-butyl-25,26,27-tripropyloxy-28-pentyl-(3-méthacryloyloxy)-oxycalix[4]arène **15**

Cette synthèse a été déjà décrite.² Après l'étape de protection par tripropylation, une monoalkylation du phénol résiduel est ensuite réalisée en s'inspirant des travaux de Gravett et Guillet²⁰ qui ont synthétisé le 5-allyl-25,26,27,28-tétrabutoxycalix[4]arène dans un mélange THF/DMF 10/1, en utilisant NaH comme base et le bromobutane comme réactif. Dans notre cas, nous avons utilisé le 5-bromopentène comme réactif. L'étape suivante consiste à convertir la double liaison en alcool primaire par hydroboration (hydratation anti-Markovnikov). L'étape finale de la réaction consiste en une substitution nucléophile du groupe acryloyle par l'action du chlorure d'acryloyle en présence de pyridine (base) dans le chloroforme (solvant). La figure IV.14 suivante résume le schéma ainsi décrit.

²⁰ D. M. Gravett, J. E. Guillet, *Macromolecules*, 29, **1996**, 617.

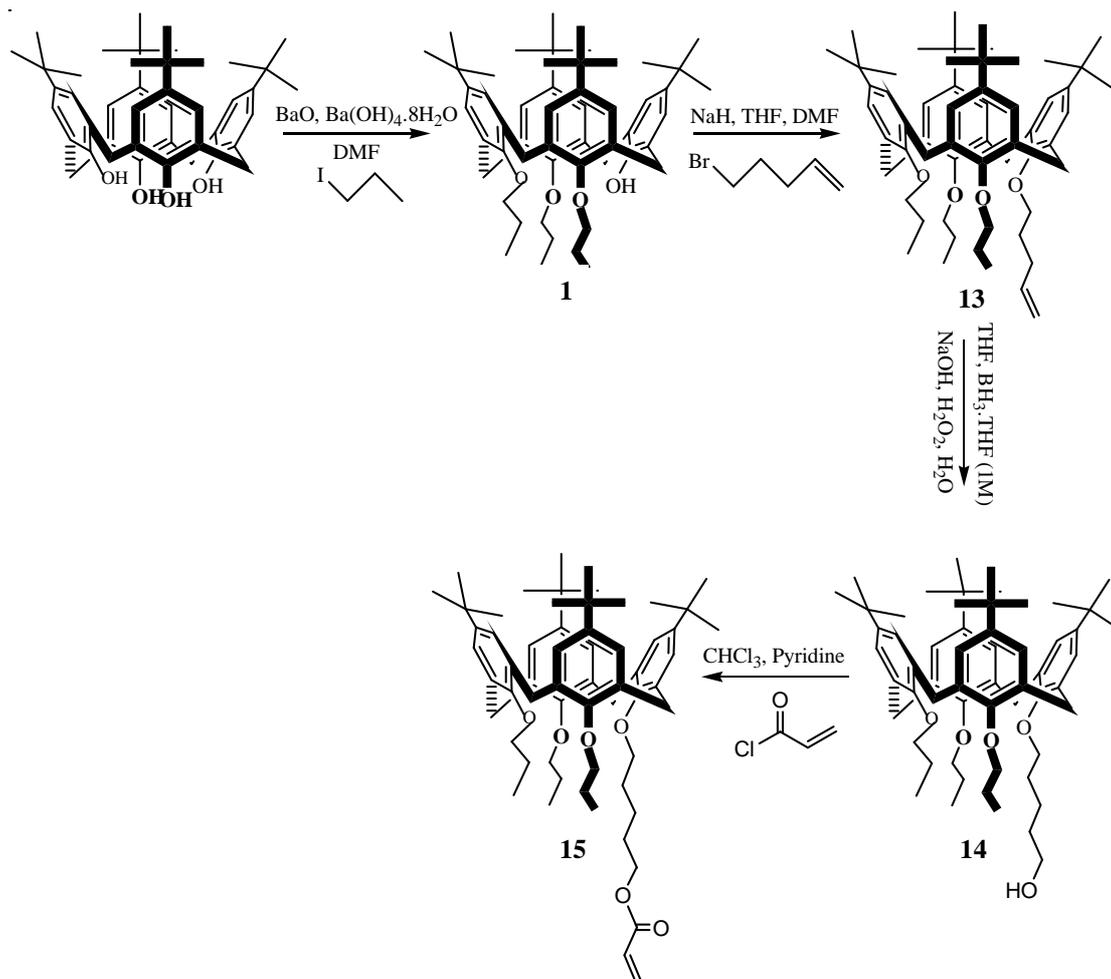


Figure IV.14 : Synthèse du 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,26,27-tripropyloxy-28-pentyl-(3-méthacryloyloxy)oxycalix[4]arène **15**.

IV.3.1.2. A partir du calix[4]arène

Nous avons adopté les procédures de synthèse utilisées avec le *p-tert*-butylcalix[4]arène sur le calix[4]arène. Ainsi de nouveaux monomères calixaréniques ayant une unité polymérisable sont obtenus.

IV.3.1.2.1. Synthèse du 25,26,27-triméthoxy-28-acryloyloxy-calix[4]arène **17**

Nous avons réalisé d'abord une triméthylation selon un procédé décrit par Gutsche²¹. La protection des groupements OH est réalisée préférentiellement avec le diméthylsulfate dans le DMF dans un mélange de base BaO, Ba(OH)₂·8H₂O. L'étape suivante, qui consiste en une acylation, est identique à celle réalisée sur le composé **12**. Le produit final est obtenu en

²¹ C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No, L. J. Bauer, *Tetrahedron*, 39, **1983**, 409.

conformation cône partiel avec un rendement de 82%. Le schéma de synthèse ainsi décrit est représenté sur la figure IV.15 suivante.

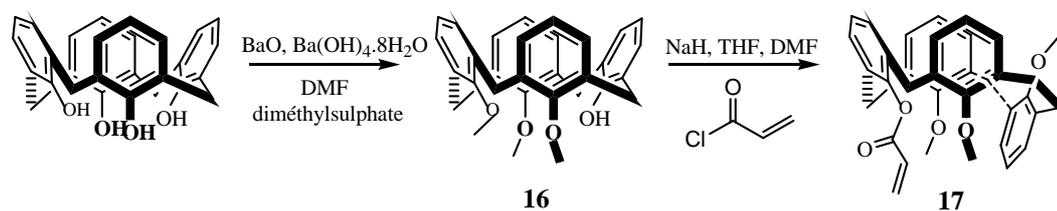
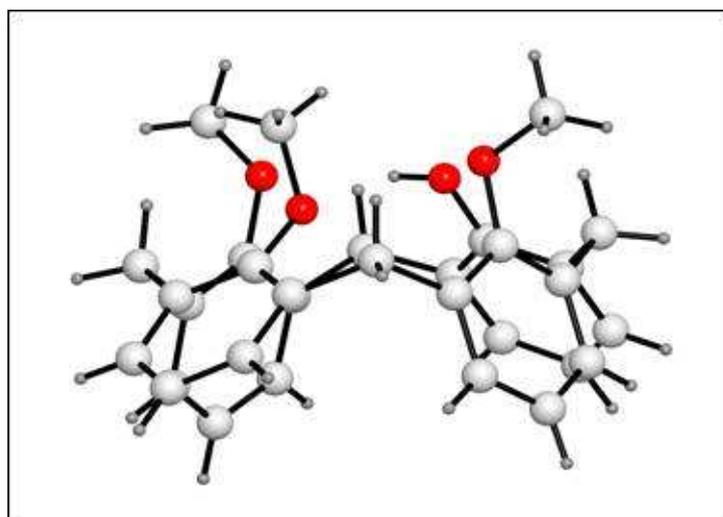


Figure IV.15 : Synthèse du 25,26,27-triméthoxy-28-acryloyloxycalix[4]arène **17**.

Lors de la synthèse du composé **16**, des cristaux ont été obtenus sous forme de plaquette. La structure cristalline a été déterminée montrant que le macrocycle existe aussi en conformation cône à l'état solide (Figure IV.16).

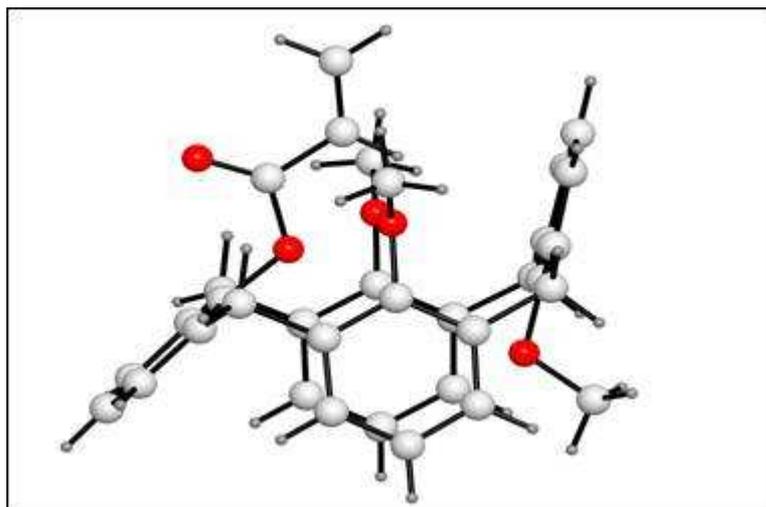


Système cristallin orthorombique

$$\begin{aligned} a &= 11,921 (5) \text{ \AA} \\ b &= 15,808 (5) \text{ \AA} \\ c &= 26,621 (3) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Figure IV.16 : Structure cristalline du 25,26,27-triméthoxy-28-hydroxycalix[4]arène **16**.

Lors de la recristallisation du composé **17** dans le méthanol, des cristaux se présentant sous forme de plaquette ont été obtenus montrant que le macrocycle **17** adopte à l'état solide comme en solution une conformation cône partiel (Figure IV.17).



Système cristallin monoclinique

$$\begin{aligned} a &= 16,991 (5) \text{ \AA} \\ b &= 11,416 (5) \text{ \AA} \\ c &= 14,296 (3) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Figure IV.17 : Structure cristalline du 25,26,27-triméthoxy-28-acryloyloxycalix[4]arène **17**.

IV.3.1.2.2. Synthèse du 25,26,27-triméthoxy-28-pentyl-(3-méthacryloyloxy)-oxycalix[4]arène **20**

De même, après l'étape de triméthylation, les étapes suivantes sont identiques à celles réalisées avec le *p-tert*-butylcalix[4]arène. Les composés **18** et **19** ont été obtenus avec de bons rendements (respectivement 90 et 87 %). Le produit final **20** a été obtenu avec un rendement de 15 % mais une seule synthèse a été réalisée faute de temps (figure IV.18).

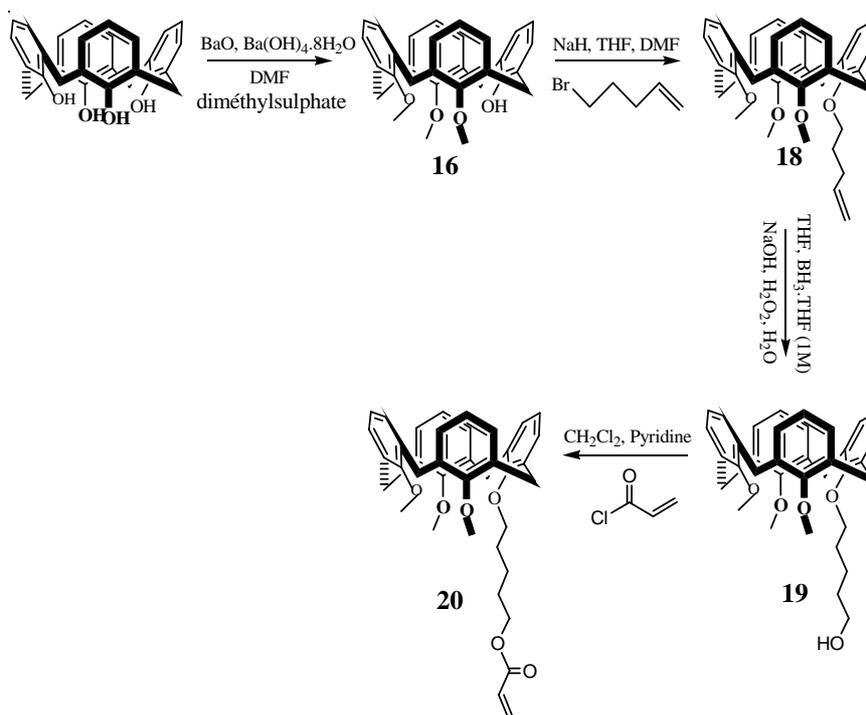


Figure IV.18 : Synthèse du 25,26,27-triméthoxy-28-pentyl-(3-méthacryloyloxy)oxycalix[4]arène **20**.

IV.3.2. Tenue des polymères et copolymères en conditions opératoires d'ipsonitration et d'ipsosulfonation

Les matériaux utilisés (polymères, copolymères, unités macrocycliques) doivent résister aux conditions opératoires drastiques liées à l'emploi d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique (à 98%), et, ne doivent pas être dégradés (hydrolysés) dans ces conditions. Dans ce but, des polymères représentatifs des matériaux souhaités ont été placés dans des conditions d'ipsonitration²² et d'ipsosulfonation. La réaction d'ipsonitration est réalisée dans le dichlorométhane en présence d'acide acétique glacial et d'acide nitrique fumant. La sulfonation est réalisée en présence d'acide sulfurique 98% en chauffant à 50°C. Pour cette étude, trois polymères ont été retenus pour leur représentativité (Figure IV.19) :

- le copolymère A représente un matériau à base de méthacrylate (polyester) : ce type de polymère est intéressant notamment pour sa solubilité dans des solvants organiques usuels (chloroforme) et sa facilité de mise en forme. Nous pouvons envisager d'élaborer des copolymères calixaréniques à partir des macrocycles **12**, **14**, **17** et **20**.

- le polymère B, un polyéthylène glycol, nous permet d'évaluer la tenue des fonctions éther des macrocycles aux acides : il ne faut pas qu'il y ait déalkylation des macrocycles lors des réactions envisagées.

- le copolymère C porte à la fois des monomères avec des fonctions ester et d'autres avec des fonctions amides. L'unité phényle représente le noyau aromatique des macrocycles. Ce copolymère permet de visualiser les réactions de substitutions électrophiles qui peuvent s'effectuer sur les unités aromatiques des calixarènes.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Professeur A. Zerroukhi et le Dr T. Jeanmaire, polyméristes de l'Université de Saint-Etienne. Ces chercheurs ont notamment préparés les trois matériaux présentés ci-dessus.

IV.3.2.1. Conditions d'ipsonitration

On a étudié la résistance à l'hydrolyse des différents polymères étudiés (copolymère A et polymère B) à l'action de l'acide nitrique fumant. La figure IV.19 montre la structure des différents polymères étudiés.

²² W. Verboom, A. Durie, R. J. M. Egberink, Z. Asfari, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **57**, **1992**, 1313.

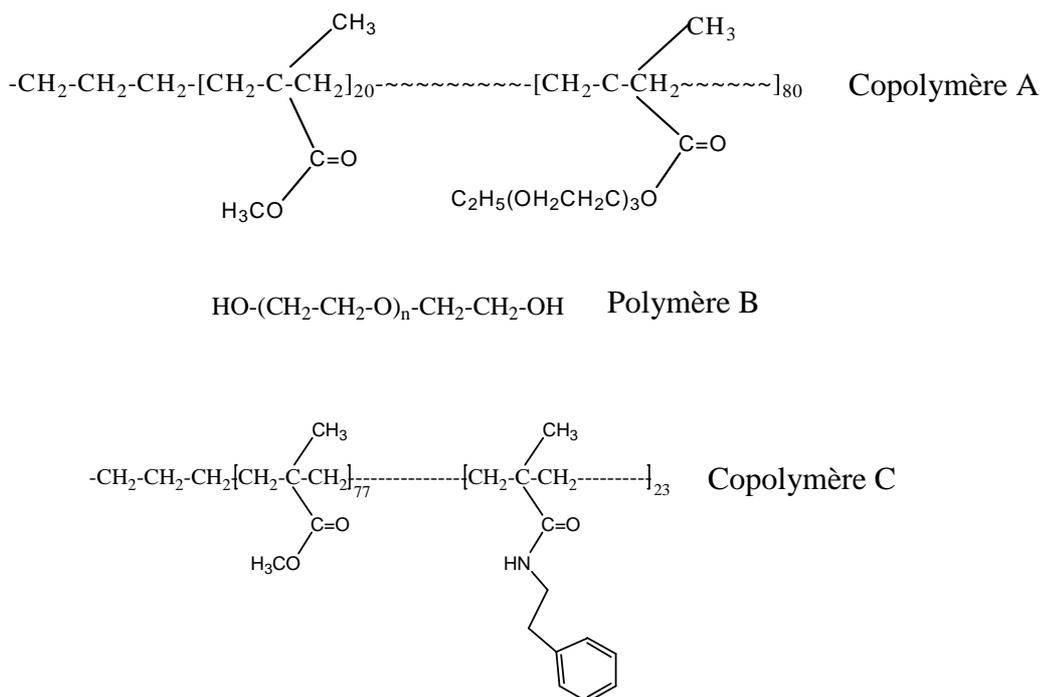


Figure IV.19 : Structure des différents polymères étudiés.

Les données de la RMN du proton ont montré que les structures polymériques n'ont pas été affectées par l'action de l'acide nitrique.

IV.3.2.2. Conditions d'ipsosulfonation

Les trois matrices organiques ont été étudiées dans les conditions d'ipsosulfonation en présence d'acide sulfurique 98%. Les données de la RMN du proton ont montré que le polymère B a subi une coupure et n'a pas préservé sa structure initiale. De même dans le cas des copolymères A et C, l'action de l'acide sulfurique conduit à des produits insolubles dans les solvants usuels tels que le chloroforme, le méthanol, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde et la pyridine. Par contre une partie des résidus est soluble en phase acide aqueuse ce qui montre qu'il y a une sulfonation partielle des fragments de copolymères.

IV.3.2.3. Conclusion

Les tests effectués au cours de cette étude ont montré que l'acide nitrique fumant n'apporte aucune modification sur les structures des polymères étudiés. Ce résultat nous permet de conclure que dans les conditions d'ipsonitration, comme nous l'avons observé précédemment², le copolymère calixarénique porteur de groupes *tert*-butyle en para peut conduire au composé nitré attendu sans affecter d'autres liaisons.

Par contre, dans les conditions d'ipsosulfonation la structure du copolymère calixarénique peut être facilement dégradée. D'autres voies peuvent être explorées telles la chlorosulfonation.

IV.3.3. Réduction des nitrocalixarènes

IV.3.3.1. Etude bibliographique

Ces travaux ont été réalisés avec S. Cordos, étudiante en DEA au laboratoire²³. L'ipsonitration conduisant aux composés attendus, l'étape suivante est la réduction en amine des groupes nitro introduits sur les macrocycles. Selon la littérature les aminocalixarènes peuvent être obtenus par réduction des nitrocalixarènes correspondants selon plusieurs modes opératoires.

Reinhoudt et ses collaborateurs²⁴ ont décrit la synthèse du mononitrotetrakis(2-éthoxyéthoxy)calix[4]arène qui est réduit en son dérivé amine avec un rendement de 98%, en utilisant l'hydrazine et le nickel de Raney.

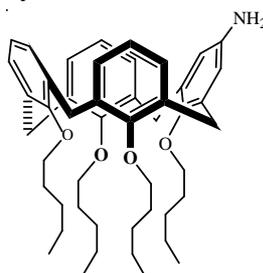


Figure IV.20 : Structure de l'aminocalixarène synthétisé par Reinhoudt et coll.²⁴.

Shinkai et coll.²⁵ ont utilisé le chlorure de fer (III) hexahydraté, l'hydrazine monohydraté et le charbon actif pour synthétiser le tétra-amino-25,26,27,28-tétraméthoxycalix[4]arène à partir de son dérivé tétranitré correspondant. Le composé voulu a été obtenu avec un rendement de 37%.

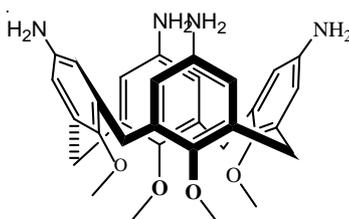


Figure IV.21 : Structure du tétra-amino-25,26,27,28-tétraméthoxycalix[4]arène.

²³ S. Cordos, rapport de DEA, Université Lyon I, 2006.

²⁴ J.-D. van Loon, R. G. Janssen, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.*, 33, 1992, 5125.

²⁵ S. Shinkai, T. Arimura, K. Araki, H. Kawabata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1989, 2039.

En utilisant le chlorure d'étain (II) dihydraté dans l'éthanol comme solvant, Rudkevich *et al.*²⁶ ont pu transformer le 5,17-dinitro-25,26,27,28-tétraestercalix[4]arène en son dérivé diamine avec un rendement de 55%.

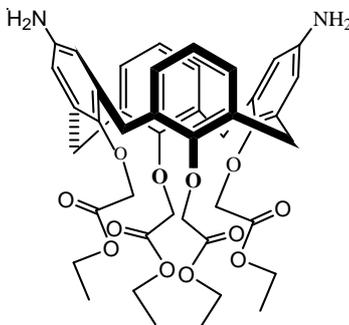
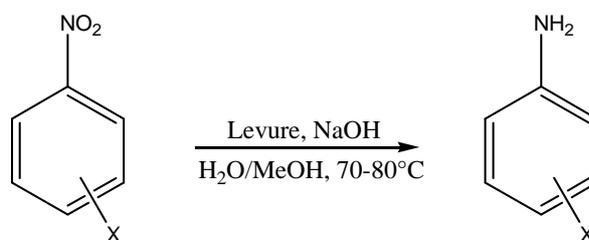


Figure IV.22 : Structure du composé synthétisé par Rudkevich *et al.*²⁶.

D'autres méthodes de réduction, qui ont été utilisées pour la réduction des nitroarènes, peuvent être appliquées sur les calixarènes. Parmi ces méthodes il existe une méthode simple et rapide qui consiste à utiliser la levure de bière en solution basique. Cette méthode a été proposée par Baik *et coll.*²⁷. De bons rendements ont été obtenus avec les composés aromatiques portant des groupements attracteurs. Les principaux résultats de cette équipe sont représentés sur la figure IV.23 ci-dessous :



X = halogène, -NO₂, -OR, -CHO, -COCH₃, -COC₆H₅

Figure IV.23 : Réduction des nitroarènes selon Baik *et coll.*²⁷.

Abirag *et ses co-auteurs*²⁸ ont développé une autre méthode de réduction qui consiste à réduire sélectivement les nitroarènes en présence d'autres substituants comme les alcènes, les nitriles, les acides carboxyliques, les phénols, les halogènes et les esters. Elle consiste à utiliser le monofomate d'hydrazinium en présence du magnésium dans le méthanol comme

²⁶ D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, 59, **1994**, 3683.

²⁷ W. Baik, J. L. Han, K. C. Lee, N. H. Lee, B. H. Kim, J. Hahn, *Tetrahedron Lett.*, 35, **1994**, 3965.

²⁸ K. Abiraj, S. Gowda, D. C. Gowda, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 32, **2002**, 1409.

solvant. La réduction de l'*O*-nitrophénol, par exemple, dure 2,5 minutes pour un rendement de 95%.

Shvo et all.²⁹ ont pu réduire des composés nitroaromatiques par réduction catalytique avec le monoxyde de carbone et de l'eau en utilisant le tricarbonyltétraphénylcyclopentadiénone de ruthénium (0).

En utilisant du zinc et une solution aqueuse de chlorure d'ammonium en présence d'un liquide ionique d'imidazolium (1-butyle-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate), Khan et ses collaborateurs³⁰ ont pu réduire le *p*-nitrophénylméthylether avec un rendement de 85% en 8 heures.

Desai et coll.³¹ ont réduit plusieurs composés nitroaromatiques en leurs dérivés anilines correspondants en utilisant le système FeS/NH₄Cl/CH₃OH/H₂O. Les points importants de cette méthode sont le faible coût, la disponibilité et la faible toxicité des réactifs utilisés. De plus, la durée et les conditions douces de ce type de réactions sont compatibles avec notre objectif.

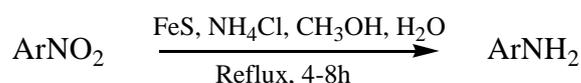


Figure IV.24 : Réduction des nitroarènes selon Desai et coll.³¹.

IV.3.3.2. Mises en œuvre de protocoles de réduction

Etant donné l'importance d'avoir des groupements amines sur la partie haute des copolymères calixaréniques, pour des applications de détection notamment, les méthodes douces de réduction décrites dans la littérature ont été évaluées. En effet, les essais de réduction sur le copolymère synthétisé par Vocanson² (figure IV.12) en utilisant SnCl₂.2H₂O dans l'éthanol ont montré qu'il subit une hydrolyse des fonctions ester.

Pour les essais de réduction, notre choix s'est porté sur trois méthodes : la méthode utilisant la levure chimique, la réduction avec le sulfure de fer et la réduction en présence de liquides ioniques. Ce choix est justifié par les conditions opératoires les plus douces exigées par l'utilisation des copolymères envisagés.

²⁹ Y. Shvo, D. Czarkie, *J. Organomet. Chem.* 368, **1989**, 357.

³⁰ F. A. Khan, J. Dash, C. Sudheer, R. K. Gupta, *Tetrahedron Lett.* 44, **2003**, 7783.

³¹ D. G. Desai, S. S. Swami, S. K. Dabhade, M. G. Ghagare, *Synth. Commun.*, 31, **2001**, 1249.

La réduction avec la levure en milieu basique²⁷ a été tentée sur quelques composés calixaréniques déjà synthétisés au laboratoire à savoir le tétranitrotétrapropoxylic[4]arène, le dinitrodipropoxylic[4]arène et le tétranitrotripropoxylicmonoacidecalix[4]arène (figure IV.25).

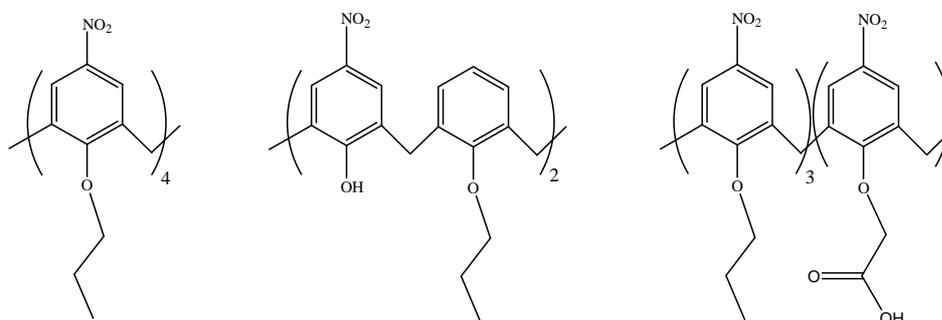


Figure IV.25 : Composés calixaréniques utilisés pour la réduction avec la levure.

Après plusieurs essais de réduction dans les mêmes conditions citées par Baik et coll.²⁷ on obtient soit le monomère de départ soit un mélange de produits difficilement séparables et en faible rendement. De même, seul le réactif a été récupéré dans le cas de la réduction du *p*-nitrophénol. Ces résultats pourraient s'expliquer par l'absence de groupements attracteurs en para du groupe nitro à réduire.

La méthode de réduction de Desai³¹ en présence de sulfure de fer a été testée sur le *p*-nitrophénol. Un mélange réactionnel difficile à purifier a été obtenu, conduisant à l'abandon de cette voie. En effet, les unités calixaréniques doivent être totalement modifiées lors de la réduction.

On a aussi tenté de réduire le tétranitrotétrapropoxylic[4]arène en son dérivé tétraaminé correspondant en utilisant le zinc et une solution de chlorure d'ammonium dans un liquide ionique d'imidazolium déjà cité. On a choisi de travailler directement sur le calixarène ; en effet si on utilise le *p*-nitrophénol, le produit obtenu (*p*-aminophénol) est faiblement soluble dans les solvants usuels. Le déroulement de la réaction a été suivi par CCM, en utilisant comme éluant un mélange dichlorométhane/*n*-heptane (8/2) et quelques gouttes de méthanol. La CCM révélant la présence de plusieurs produits, une colonne chromatographique a été utilisée pour les séparer. Les études RMN ¹H des différentes fractions ainsi obtenues, montrent qu'il y a eu une transformation même si on ne peut pas préciser le degré de transformation du produit de départ. Les analyses SM-ES montrent que pour la dernière fraction on obtient un pic moléculaire de $m/z = 653,3$ correspondant à $[M +$

HJ^+ , et donc au produit attendu. Le rendement de la réaction après purification est seulement de 12%, ce qui nécessite d'autres essais afin améliorer le protocole opératoire.

Les résultats obtenus à partir de ces méthodes douces ne sont pas très concluants car nous devons disposer d'un protocole conduisant à une per réduction des unités macrocycliques nitrées avec un rendement quantitatif.

IV.3.4. Synthèse de copolymères calixaréniques

Dans un premier temps, nous avons étudié la taille de l'espaceur porteur de la fonction polymérisable. Pour cela, nous avons synthétisé des calixarènes porteurs d'une fonction acryloyle sans et avec un espaceur de taille déterminée en se référant aux travaux déjà menés au laboratoire^{2,32}. Les monomères précédemment synthétisés ont été copolymérisés avec du MMA par polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) en utilisant un système halogéné mixte comme initiateur de radicaux libres (CuBr/R-X) dans le toluène et avec un rapport molaire calixarène/copolymère de 2/8 (Figures IV.26 et IV.27). Cette technique de polymérisation permet d'obtenir des chaînes de structure parfaitement contrôlée. Il est important que les calixarènes soient répartis de manière homogène dans les copolymères de taille également uniforme.

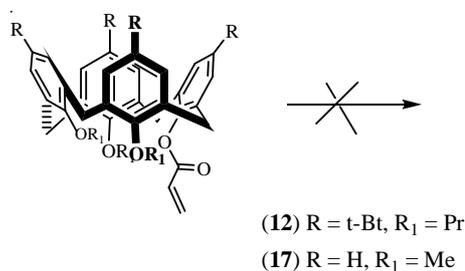


Figure IV.26 : Schéma de synthèse des copolymères calixaréniques issus des monomères 12 et 17.

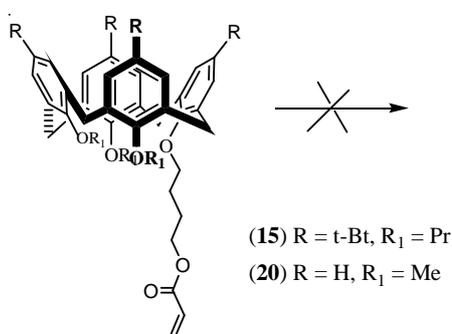


Figure IV.27 : Schéma de synthèse des copolymères calixaréniques issus des monomères 15 et 20.

³² P. S.-Ferrand, *Thèse de Doctorat*, Université Claude Bernard Lyon 1, 2004.

Les expériences qui ont été menées ont montré que dans le cas des monomères **12** et **17** et en absence d'espaceur, la réaction de copolymérisation ne se fait pas. Ceci confirme les résultats précédents² et peut s'expliquer par une gêne stérique liée à la taille des macrocycles.

Dans le cas des monomères **15** et **20**, des copolymères ont été obtenus mais de taille faible et avec un rendement négligeable. La polymérisation par ATRP nécessite l'emploi d'un catalyseur à base de cuivre. Suspectant une complexation possible de ce catalyseur par les calixarènes, nous avons étudié en solution la complexation du catalyseur par les monomères **12** et **15**. L'étude s'est révélée négative comme nous le pensions, le macrocycle ne portant pas de fonctions pouvant retenir le cation métallique. Néanmoins lors des essais de copolymérisation, nous avons observé un changement de couleur lié certainement au catalyseur. Il semble donc qu'il y ait un problème de complexation ou d'encombrement qui réduit fortement l'activité catalytique du sel de cuivre. La voie ATRP ne semble donc pas la plus appropriée pour la copolymérisation de monomères calixaréniques avec des monomères organiques classiques.

IV.4. Elaboration de copolymères calixaréniques par greffage

L'échec de la synthèse de copolymères calixaréniques par voie radicalaire ATRP nous a conduit à imaginer une autre stratégie de synthèse. Afin d'éviter les difficultés rencontrées lors de l'étape de la copolymérisation, nous nous proposons de greffer directement des monomères calixaréniques préalablement synthétisés sur des polymères préalablement préparés. Dans ce but, nous avons choisi comme précédemment de préparer des monomères fonctionnalisés sur la partie basse, de façon à pouvoir disposer de trois groupements propyles dans le cas du *p-tert*-butylcalix[4]arène, ou, méthyles dans le cas du calix[4]arène qui apportent la solubilité dans les solvants organiques usuels. De plus, l'hydroxyle phénolique résiduel sera modifié par ajout d'un « bras » espaceur porteur d'une fonction amine terminale.

IV.4.1. Synthèse de monomères calixaréniques 22, 24

Nous avons choisi de travailler sur la partie basse du macrocycle, la partie haute étant modifiée après le greffage. En effet, les groupements *tert*-butyles peuvent être facilement substitués par des groupes nitro. Il restera néanmoins à réduire ensuite les groupes nitro par des méthodes plus agressives que celles décrites précédemment. Pour les macrocycles porteurs d'un hydrogène en para, nous avons envisagé d'introduire un groupe sulfonate par la voie de la chlorosulfonation, méthode douce permettant d'introduire ce groupe réactionnel.

Afin d'éviter les problèmes liés à la taille de la chaîne nous avons choisi de greffer une chaîne suffisamment longue (chaîne à 4 carbones).

IV.4.1.1. Synthèse du *p*-tert-butyl-25,26,27-tripropyloxy-28-aminobutyloxy-calix[4]arène 22

Après l'étape de tripropylation selon le mode opératoire décrit par Shinkai et coll.^{17,18}, une monoalkylation est réalisée par l'action du bromobutyronitrile en présence de NaH dans le mélange THF/DMF 4/1. La réduction du groupement nitrile est réalisée dans une deuxième étape par réaction avec une solution de BH₃, THF (1M) dans le THF comme solvant. Le produit final a été obtenu après purification avec un rendement de 99%. La figure IV.28 résume le schéma de synthèse ainsi décrit.

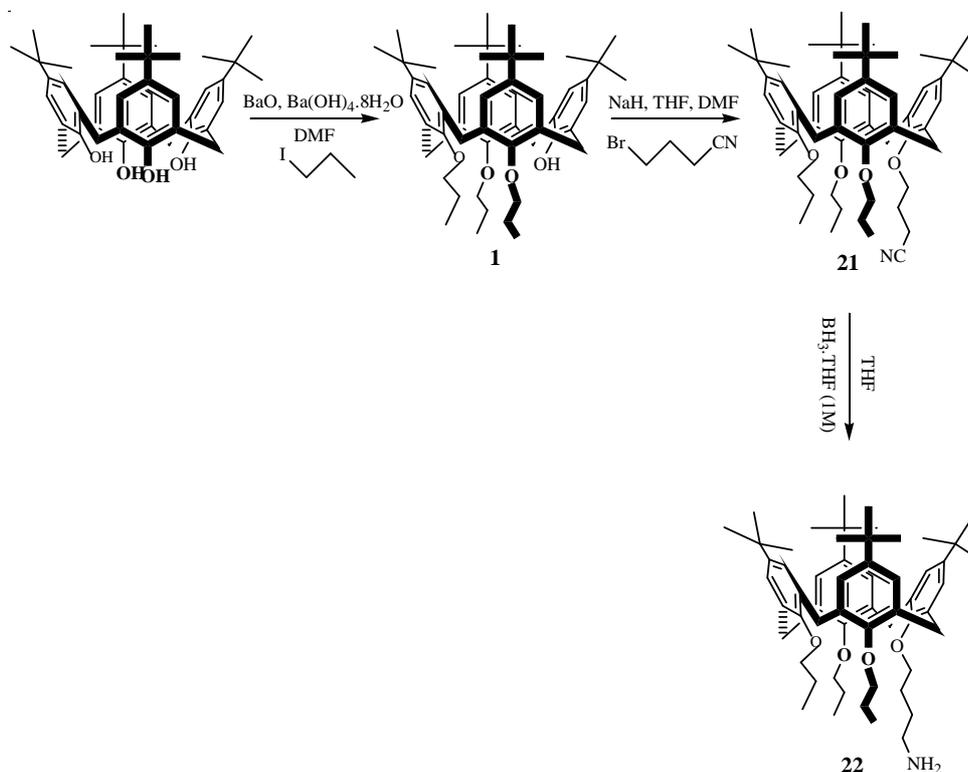


Figure IV.28 : Schéma de synthèse du *p*-tert-butyl-25,26,27-tripropyloxy-28-aminobutyloxy-calix[4]arène 22.

IV.4.1.2. Synthèse du 25,26,27-triméthoxy-28-aminobutyloxy-calix[4]arène 24

Après une triméthylation selon le mode opératoire décrit par Gutsche²⁰, les mêmes étapes de synthèses réalisées sur le *p*-tert-butylcalix[4]arène ont été reproduites à partir du calix[4]arène. Un nouveau monomère **24** a été obtenu avec un très bon rendement (98%) (Figure IV.29). Une chlorosulfonation ultérieure sera faite sur ce macrocyle.

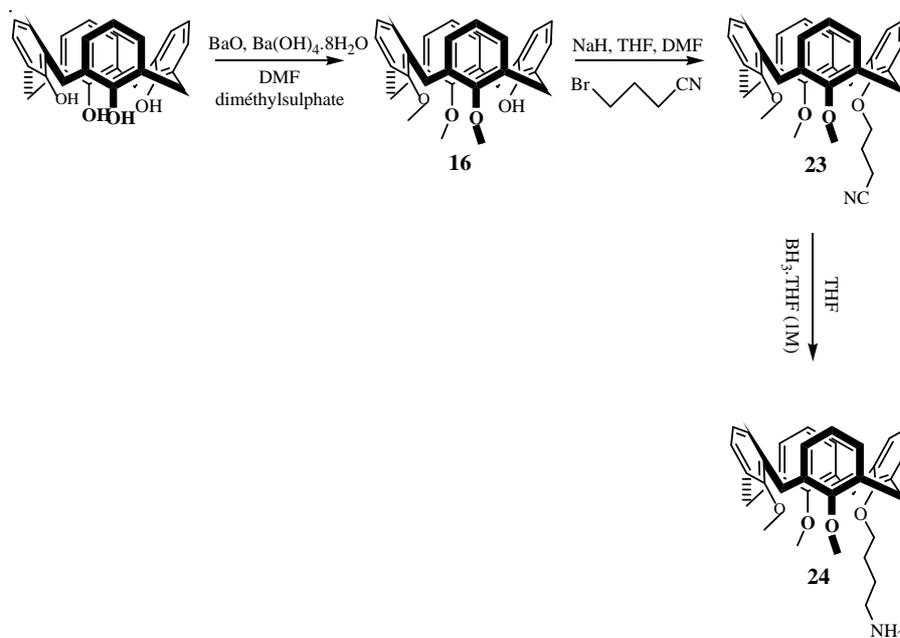


Figure IV.29 : Schéma de synthèse du 25,26,27-tripropoxy-28-aminobutyloxy-calix[4]arène **24**.

IV.4.2. Greffage des macrocycles sur les copolymères organiques

Après la synthèse des macrocycles et leur fonctionnalisation, nous les avons mis en présence de copolymères porteurs de fonctions succinimide susceptibles de réagir facilement avec la fonction amine terminale du bras calixarénique. Ces copolymères ont été préparés par nos collègues de l'Université de Saint-Etienne. La structure du copolymère utilisé pour le greffage des macrocycles **22** et **24** est représentée sur la figure IV.30.

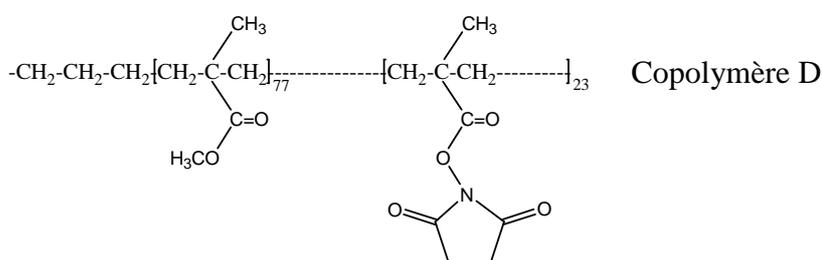


Figure IV.30 : Structure du copolymère utilisé pour le greffage des monomères **22** et **24**.

Les essais de greffage ont été menés principalement sur le monomère **22** car il présente la meilleure solubilité, dans les solvants organiques, qui est due principalement à la présence de groupements *tert*-butyles sur sa partie haute. Le mode opératoire consiste à ajouter, à une solution de copolymère D dans le chloroforme, le macrocycle **22**. Le mélange

est agité pendant 30 minutes puis une goutte de triéthylamine est ajoutée. Après 3 jours de réaction à température ambiante sans évolution, le milieu réactionnel est porté à 40°C pendant 4 jours. Le suivi de l'évolution du mélange réactionnel par CCM montre l'apparition d'une nouvelle tache et la disparition de la tache qui correspond au monomère **22** libre. Après purification la majorité du produit a été sortie de la phase aqueuse. Le spectre RMN ^1H montre la présence d'un mélange de produits difficiles à identifier. Pour surmonter le problème lié à la purification du produit nous avons eu l'idée d'améliorer la solubilité du copolymère étudié dans les solvants organiques. Pour cela nous avons augmenté le nombre d'unités MMA présentes dans le copolymère de 77% à 90% (Figure IV.31).

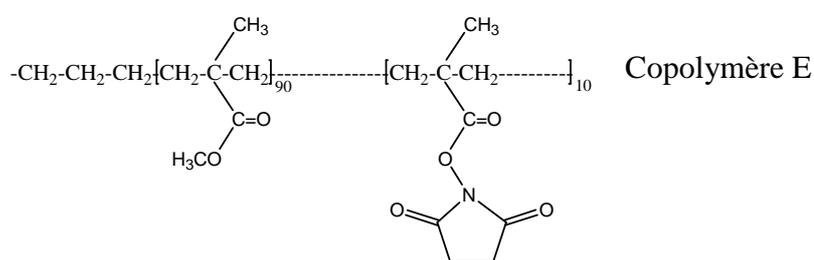


Figure IV.31 : Structure du copolymère E.

Le spectre RMN ^1H du produit obtenu présente des bandes larges difficiles à identifier. Malheureusement par manque de temps, nous n'avons pas pu réaliser d'autres essais de greffage et caractériser davantage les mélanges obtenus.

IV.5. Conclusion

Des matériaux organiques peuvent être obtenus par copolymérisation de monomères calixaréniques. De plus, la modification chimique de ces matériaux ouvre la voie à des nouvelles perspectives et à des nouvelles applications telles que biologiques ou optiques,...

Dans ce but, une première approche a consisté à préparer des monomères macrocycliques en vue d'une copolymérisation avec des monomères commerciaux de type MMA. En parallèle trois polymères ou copolymères ont été mis en situation d'ipso nitration ou d'ipso sulfonation afin d'évaluer leur résistance à ces conditions opératoires. Il en résulte que la voie de la copolymérisation peut-être utilisée pour obtenir des matériaux organiques porteurs d'unités macrocycliques nitrés en para. Il reste l'étape de réduction des fonctions nitro en amine à améliorer car ce n'est pas encore satisfaisant. D'autre part, la copolymérisation par voie ATRP n'a pas fonctionné en raison le plus vraisemblablement de la formation de complexes pendant cette étape. Il faudra alors utiliser la voie radicalaire classique même si elle conduit à des matériaux moins homogènes.

Une deuxième approche a consisté à préparer des monomères macrocycliques en vue de leur greffage sur des polymères ou copolymères. De nouveaux macrocycles ont été synthétisés mais faute de temps les essais de greffage n'ont pas été menés à terme. Il sera nécessaire de poursuivre ces travaux en réalisant notamment l'étape de chlorosulfonation, étape permettant d'introduire des fonctions acide sulfonique en para des unités macrocycliques.

En perspectives, et afin d'obtenir des matériaux correspondant à nos attentes, nous nous proposons également de tester d'autres méthodes de copolymérisation plus efficaces. De même, l'amélioration et l'optimisation du taux d'incorporation des macrocycles sont envisagées. L'idéal serait de disposer de matériaux avec une partie hydrophobe (la chaîne polymérique) et une partie hydrophile (les unités calixaréniques portant des groupes acide sulfonique).

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de calix[4]arènes fonctionnalisés libres ou greffés sur des matrices organiques ou inorganiques dans le but de développer des récepteurs capables de complexer sélectivement des cations métalliques et des molécules d'intérêt biologique.

Dans un premier temps, ont été synthétisés des matériaux calixaréniques porteurs d'une ou de deux unités organosiloxanes. Le récepteur mono silylé a ensuite été greffé sur un support inorganique de type silice mésoporeuse SBA-15, synthétisé par le procédé sol-gel. Le nouveau matériau hybride obtenu a été caractérisé par différentes techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X en poudre, la physisorption d'azote, la microscopie électronique à transmission, la résonance magnétique à l'état solide, l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les performances en extraction du matériau hybride ont été étudiées dans des conditions bien déterminées. Une grande affinité vis-à-vis de tous les cations étudiés (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+}) a été observée avec une meilleure sélectivité envers les ions Pb^{2+} .

Dans un second temps, nous avons pu élaborer une nouvelle méthode de synthèse permettant de greffer sélectivement trois fonctions amides sur la partie basse du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène. Le choix des groupements amides est justifié par leurs affinités et leurs capacités à complexer sélectivement les métaux de transition et les métaux lourds. Cette synthèse nous a permis aussi d'étudier l'influence de l'introduction de nouveaux groupes tels qu'ester ou *n*-propyle sur les propriétés complexantes du ligand triamide. Les études de complexations de ces ligands vis-à-vis des cations Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Hg^+ et Hg^{2+} ont été réalisées par spectroscopie UV-visible en solution. Les premiers résultats ont montré que l'introduction de la chaîne *n*-propyle et du groupe ester ne modifie pratiquement pas la nature des complexes à l'exception des ions mercure (I) et mercure (II) puisque seulement le ligand triamide complexe le mercure (I) et ne présente aucune affinité vis-à-vis du mercure (II). L'introduction des groupements *n*-propyle (ligand **9**), ester (ligand **10**) ou d'un quatrième groupement amide (ligand **11**) améliore l'affinité de ces ligands vis-à-vis de l'ion mercure (II).

Dans un dernier chapitre, de nouveaux monomères calixaréniques porteurs d'une chaîne avec une fonction acryloyle terminale polymérisable ont été synthétisés. Les copolymérisations ont ensuite été réalisées avec des monomères organiques classiques tels le MMA en suivant la méthode ATRP. L'absence de polymérisation due à des problèmes de

complexation entre le catalyseur de sel de cuivre et les macrocycles nous ont conduit à adopter une autre voie d'élaboration. Nous avons envisagé alors un greffage direct de nouveaux monomères calixaréniques porteurs d'une fonction amine terminale sur des polymères porteurs de groupes acide carboxylique. La purification et la caractérisation des matériaux élaborés ont été très difficiles, ne permettant pas de conclure sur les résultats obtenus. Par ailleurs la tenue, en milieu acide différent, de trois copolymères de composition différente a été étudiée, ces conditions reflétant les conditions de modifications chimiques des macrocycles après leur greffage sur la matrice polymérique.

Les résultats obtenus durant cette thèse ouvrent la voie à de nombreuses applications très prometteuses telles que la détection et la dépollution. Pour cela il convient de :

- développer la synthèse de nouveaux macrocycles organosiloxanes permettant d'apporter de nouvelles propriétés de reconnaissance avec des sélectivités meilleures.

- poursuivre les études abordées sur la complexation des métaux lourds et des métaux de transition par les ligands triamide par l'introduction d'autres groupements complexant. Afin de mieux valoriser ce travail il est nécessaire de penser à les greffer sur des matrices organiques ou inorganiques pour le développement d'applications de détection notamment. Ceci nécessitera alors l'introduction de chaînes avec des fonctions silanes, thiols ou acryloyles pour des fixations sur des supports variés (silice, or, polymères organiques).

- tester d'autres méthodes de greffage, par copolymérisation, plus efficaces afin de poursuivre l'étude menée pour le développement de matériaux capables de reconnaître des molécules biologiques. Des applications de détection et de filtration sont ciblées.

PARTIE EXPERIMENTALE

- Les solvants utilisés sont les solvants commerciaux de marque SDS. Ils ont été préalablement distillés sous atmosphère inerte (azote) en utilisant des agents dessiccants :

* CaH_2 pour le diméthylformamide et l'acétonitrile,

* P_2O_5 pour l'acétone,

* sodium en présence de benzophénone pour le tétrahydrofurane et le toluène,

* CaCl_2 pour le dichlorométhane et chloroforme.

- Les bases ont été utilisées sans purification préalable.

- Les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur gel de silice 60 (0,0063-0,2 mm) Merck 7734

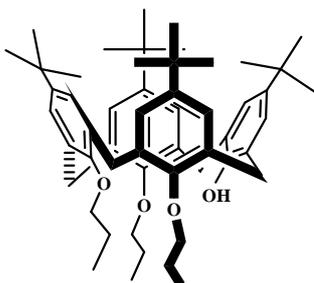
- Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil à point de fusion capillaire Electrothermal-9100 et les mesures ne sont pas corrigées.

- La spectroscopie infrarouge a été réalisée sur un appareil Perkin-Elmer Spectrum One dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 4000 et 600 cm^{-1} .

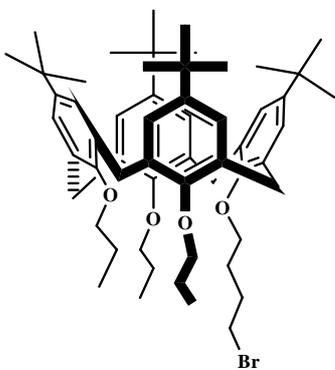
- Les spectres UV-visibles ont été réalisés sur un appareil Shimadzu UV-2401 (PC). Les valeurs sont données en nanomètre pour les λ max. et en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les coefficients d'extinction molaire ϵ .

- Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils Bruker AM-300 MHz pour ^1H et 125 MHz pour ^{13}C et Bruker AM-500 MHz pour ^1H et 125 MHz pour ^{13}C pour la RMN 2D. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Les symboles suivants sont utilisés pour décrire les spectres : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet, AB : système AB, AX : système AX, J : constante de couplage exprimée en Hz.

- Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Thermo LCQ Advantage du centre commun de spectrométrie de masse de l'Université Lyon 1.

5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25-hydroxy-26,27,28-tripropoxycalix[4]arène 1

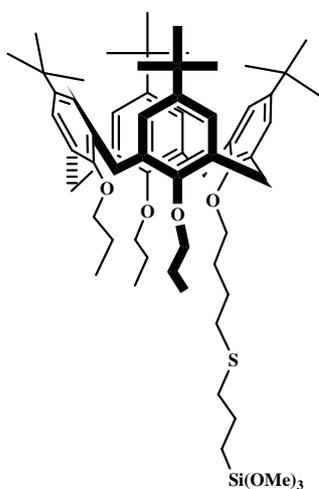
1 g (1,54 mmol) de 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène, 1,59 g (10,37 mmol) de BaO et 1,7 g (5,38 mmol) de Ba(OH)₂·8H₂O sont dispersés dans 20 mL de DMF. Le mélange est laissé réagir à température ambiante pendant 1 heure puis 4,5 mL (46,2 mmol) d'iodopropane sont ajoutés. Après 1 heure de réaction 60 mL d'eau distillée sont versés. Le mélange réactionnel est extrait par 3 fois 25 mL de CHCl₃. La phase organique est lavée par 3 fois 25 mL d'eau distillée, schée sur Na₂SO₄, puis filtrée et concentrée. Le précipité jaune obtenu est recristallisé dans un mélange CHCl₃/MeOH pour donner 0,6 g (50%) d'un solide jaune. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,83 (s, 18H, 2 CH₃)₃C); 0,95 (t, 3H, O-CH₂-CH₂-CH₃); 1,09 (t, 6H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₃); 1,33 (s, 18H, 2 CH₃)₃C); 1,91 (m, 4H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₃); 2,32 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₃); 3,18 (dd, 4H, 2 Ar-CH₂-Ar); 3,75 (t, 4H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₃); 3,84 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₃); 4,35 (t, 4H, Ar-CH₂-Ar); 5,57 (s, 1H, Ar-OH); 6,51 (s, 4H, Ar-H); 7,04 (s, 2H, Ar-H); 7,13 (s, 2H, Ar-H).

5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25-(4-bromo)butyloxy-26,27,28-tripropoxycalix[4]arène 2

0,13 g (0,14 mmol) de 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25-hydroxy-26,27,28-tripropoxycalix[4]arène est introduit dans un mélange d'hydruure de sodium (0,094 g à 60% dispersé dans l'huile, lavé à l'hexane, 2,3 mmol) dans 1,3 mL de DMF et 5,2 mL de THF. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 0,27 mL (2,3 mmol) de 1,4-dibromobutane sont ajoutés. Le mélange est agité à 80°C, sous atmosphère d'azote, pendant 3 heures et 30 minutes. Après refroidissement, évaporation des solvants, dilution avec 20 mL d'eau distillée, le mélange est extrait 3 fois 30 mL de CHCl₃. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée sur coton et évaporée. Le résidu est recristallisé dans un mélange CHCl₃/MeOH. 0,12 g (78,5%) d'une poudre blanche a été obtenu. PF : 180°C ; UV : (CH₂Cl₂) λ (ε) = 276 (4000), 282 (4100) ; RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,0 (m, 9H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 1,05 (s, 18H, 2 CH₃)₃C); 1,1 (s, 18H, 2(CH₃)₃C); 2,04 (m, 8H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃ et O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br); 2,14 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br); 3,12 (d, 4H, J=12,5, Ar-CH₂-Ar); 3,5 (t, 2H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br); 3,8(m, 6H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 3,89 (t, 2H, 4,38, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br); 4,37 (d; 2H, J=12,5, Ar-CH₂-Ar); 4,41 (d, 2H, J=12,5, Ar-CH₂-Ar); 6,74 (s,

4H, Ar-H); 6,81(s, 4H, Ar-H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 23,81$ et $23,68$ (O-CH₂-CH₂-CH₃); 29,46 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br); 30,22 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br); 31,47(Ar-CH₂-Ar); 31,84 et 31,89 (CH₃C); 33,98 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br); 34,19 et 34,24((CH₃)C); 74,49 (O-CH₂-CH₂-CH₃); 77,29 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br); 125,19, 125,32 et 125,42 (Ar-CH); 133,90, 134,07, 134,33 et 134,44 (Ar-CCH₂); 144,58, 144,63 et 144,88 (Ar-C(CH₃)C); 153,93, 153,99 et 154,13 (Ar-CO). ES-MS : C₅₇H₈₁O₄Br (MM=910); m/z 911,3 [M+H]⁺

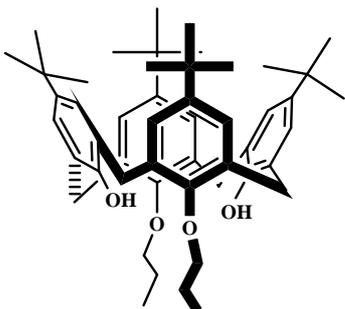
5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25-(4-mercaptopropyltriméthoxysilane)butyloxy-26,27,28-tripropyloxyalix[4]arène 3



1 g (1,1 mmol) du composé **2** est dissous dans 100 mL de THF. 0,62 g (11,5 mmol) de MeONa et 2,1 mL (11,1 mmol) de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane sont ensuite ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante, sous atmosphère d'azote, pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est repris avec 100 mL de CHCl₃. Le résidu insoluble est éliminé par filtration et le filtrat est évaporé puis recristallisé dans un mélange CHCl₃/MeOH. 0,92 (82%) g d'une poudre blanche a été obtenue.

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 0,74$ (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 1,01 (t, 9H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 1,02 (s, 18H, 2((CH₃)₃C)); 1,04 (s, 18H, 2((CH₃)₃C)); 1,69 (m, 6H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃; O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃ et O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 1,97 (m, 6H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 2,67 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 3,04 (d, 4H, Ar-CH₂-Ar); 3,5 (s, 9H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 3,75 (m, 8H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃ et O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 4,31 (d, 2H, Ar-CH₂-Ar); 4,35 (d, 2H, Ar-CH₂-Ar); 6,73 (s, 4H, Ar-H); 6,73 (s, 4H, Ar-H).

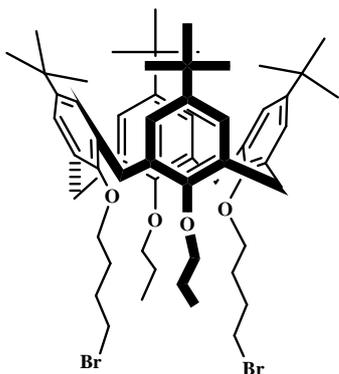
5,11,17,23-tétra-tert-butyl-26,28-dihydroxy-25,27-dipropyloxyalix[4]arène 4



1 g (1,54 mmol) de 5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxyalix[4]arène est dissous 100 mL de CH₃CN. 0,6 mL ((6,2 mmol) d'iodopropane puis 0,85 g ((6,2 mmol) de K₂CO₃ sont ajoutés. Le mélange est agité à 80°C, sous atmosphère d'azote, pendant 24 heures. Après refroidissement, le mélange

réactionnel est évaporé puis repris avec 120 mL de CHCl_3 et 50 mL d'une solution HCl (1N). Après séparation, la phase organique obtenue est lavée avec 2 fois 100 mL d'eau distillée, séchée sur Na_2SO_4 , filtrée sur coton et évaporée. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. 0,97 g (86%) d'une poudre blanche a été obtenue. RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1$ (s, 18H, 2 CH_3)₃C); 1,23 (t, 6H, 2 O- CH_2 - CH_2 - CH_3); 1,26 (s, 18H, 2 CH_3)₃C); 2,02 (m, 4H, 2 O- CH_2 - CH_2 - CH_3); 3,28 (d, 4H, Ar- CH_2 -Ar); 3,94 (t, 4H, 2 O- CH_2 - CH_2 - CH_3); 4,28 (d, 4H, Ar- CH_2 -Ar); 6,85 (s, 4H, Ar- H); 7,03 (s, 4H, Ar- H); 7,87 (s, 2H, 2 Ar-OH).

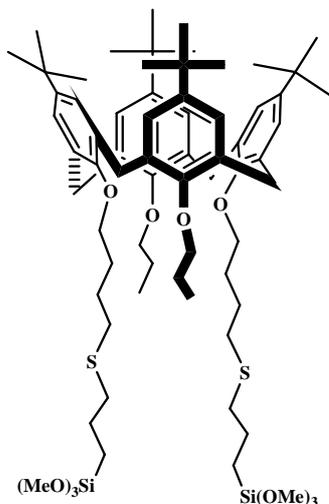
5,11,17,23-tétra-tert-butyl-26,28-di(4-bromo)butyloxy-25,27-dipropyloxycalix[4]arène 5



0,6 g (0,82 mmol) du composé **4** est introduit dans un mélange de NaH (0,65 g à 60% dispersé dans l'huile, lavé à l'hexane, 16,25 mmol) de DMF (8 mL) et de THF (32 mL). Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 2 mL (16 mmol) de 1,4-dibromobutane sont ajoutés. Le mélange est agité à 80°C, sous atmosphère d'azote, pendant 4 heures. Après refroidissement, évaporation des solvants et dilution avec 30 mL d'eau distillée, le

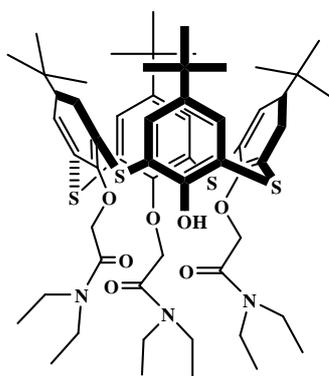
mélange est extrait 3 fois avec 30 mL de CHCl_3 . La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée sur coton et évaporée. Le résidu obtenu est recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. 0,6 g (72%) d'une poudre blanche a été obtenue. PF = 148°C ; RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 0,99$ (m, 6H, 2 O- CH_2 - CH_2 - CH_3); 1,04 (s, 18H, 2(CH_3)₃C); 1,1 (s, 18H, 2(CH_3)₃C); 2,02 (m, 8H, 2 O- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -Br et 2 O- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -Br); 2,15 (m, 4H, 2-O- CH_2 - CH_2 - CH_3); 3,12 (d, 4H, J=12,5, Ar- CH_2 -Ar); 3,5 (t, 4H, 2 -O- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -Br); 3,8(m, 4H, 2 O- CH_2 - CH_2 - CH_3); 3,9 (t, 4H, 2 O- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -Br); 4,38 (d; 4H, J=12,5, Ar- CH_2 -Ar); 6,74 (s, 4H, Ar- H) ; 6,81(s, 4H, Ar- H).

5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-26,28-di-(4-mercaptopropyltriméthoxysilane)butyloxy-25,27-dipropyloxycalix[4]arène 6



1 g (0,99 mmol) du composé **5** est dissous dans 100 mL de THF. 0,62 g (11,5 mmol) de MeONa et 1,05 mL (5,55 mmol) de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane sont ensuite ajoutés. Le mélange est porté à 80°C, sous N₂, pendant 48 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est repris avec 100 mL de CHCl₃. La partie insoluble est éliminée par filtration. Le filtrat est évaporé et le résidu est lavé plusieurs fois par du méthanol puis par l'acétate d'éthyle pour éliminer le réactif qui n'a pas réagi. Après séchage 1 g (83%) d'une poudre blanche a été obtenue. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,83 (t, 4H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 0,89 (m, 6H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₃); 0,99 (s, 18H, 2((CH₃)₃C)); 1,04 (s, 18H, 2((CH₃)₃C)); 1,72 (m, 12H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃; 2 O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃ et 2 O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 1,97 (m, 4H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 1,97 (m, 4H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 3,1 (d, 4H, Ar-CH₂-Ar); 3,56 (s, 18H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 3,72 (m, 4H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 3,96 (m, 4 H, 2 O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃); 4,38 (d; 4H, Ar-CH₂-Ar); 6,54 (s, 4H, Ar-H); 7 (s, 4H, Ar-H).

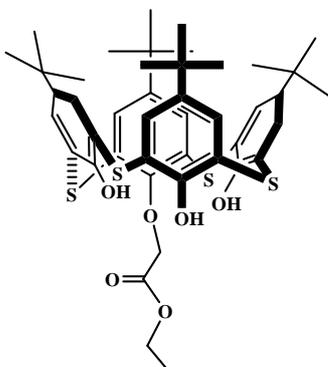
5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25-hydroxy-26,27,28-tri(diéthylamide)méthoxythiacalix[4]arène 7



0,4 g (0,55 mmol) du 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tétrahydroxythiacalix[4]arène est introduit dans un mélange de 0,17 g de Na₂CO₃ (1,66 mmol) et d'acétone (60 mL). Après 50 minutes d'agitation à température ambiante 0,25 g (1,66 mmol) de NaI et 0,24 mL (1,71 mmol) de 2-chloro-*N,N*-diéthylacétamide sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux, sous atmosphère d'azote, pendant 3 jours. Après refroidissement, évaporation du solvant et dilution avec 40 mL de CHCl₃ et 25 mL d'une solution de HCl (1N), la phase organique est extraite avec 2 fois 10 mL de CHCl₃, lavée avec 3 fois 25 mL d'eau distillée (pH = 4), séchée sur Na₂SO₄, filtrée sur coton et évaporée. Le produit obtenu est purifié par chromatographie (CHCl₃/heptane, 60/40). 0,28 g (47%) d'une poudre beige a été obtenue.

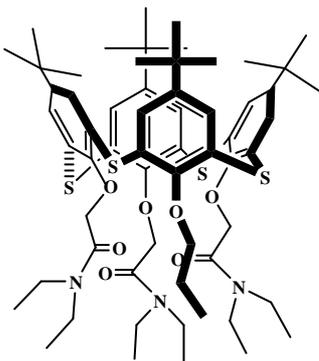
PF : 138°C ; RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,94-1,32 (m, 54H, Ar-C(CH₃)₃), -CO-N(CH₂-CH₃)₂); 3,34-3,51 (m, 12H, -CO-N(CH₂-CH₃)₂); 4,82 (d, 2H, Ar-O-CH₂-CO-); 5,46 (d, 2H, Ar-O-CH₂-CO-); 5,54 (s, 2H, Ar-O-CH₂-CO-); 7,12 (s, 4H, Ar-H); 7,38 (s, 2H, Ar-H); 7,53 (s, 2H, Ar-H); 9,18 (s, 1H, Ar-OH). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 13,56 et 14,82 (CO-N(CH₂-CH₃)₂); 31,67 (Ar-C(CH₃)₃); 34,39 (Ar-C(CH₃)₃); 40,17 et 41,37 (-CO-N(CH₂-CH₃)₂); 69,39 et 72,71 (Ar-O-CH₂-CO-); 122,14 et 129,42 (Ar-C-S-); 133,37, 134,48 et 135,53 (Ar-C-H); 142,03, 145,57 et 147,12 (Ar-C(CH₃)₃); 157,28 et 157,83 (Ar-C-O); 167,72 et 168,70 (-CH₂-CO-N). ES-MS : C₅₈H₈₁O₇N₃S₄ (MM = 1059); m/z 1060 [M+H]⁺, 1082,4 [M+Na]⁺.

5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25-(éthoxycarbonyl)méthoxy-26,27,28-trihydroxythiacalix[4]arène 8



0,3 g (0,41 mmol) du 5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25,26,27,28-tétrahydroxythiacalix[4]arène et 0,13 g (1,23 mmol) de Na₂CO₃ sont mélangés dans 45 mL d'acétone. Après 0,2 g (1,24 mmol) de NaI et 0,14 mL d'éthylbromoacétate à 98% sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux sous N₂ pendant 3 jours. Après refroidissement, évaporation du solvant, le mélange est extrait avec 3 fois 20 mL de CHCl₃. La phase organique est lavée avec 3 fois 20 mL d'eau distillée, séchée sur Na₂SO₄, filtrée sur coton et évaporée. Le résidu est recristallisé dans un mélange CHCl₃/MeOH pour récupérer 0,034 g (10%) d'une poudre blanche. PF : 320°C (dec) ; RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 9,60 (s, 2H, Ar-OH), 9,25 (s, 1H, Ar-OH), 7,63 (s, 6H, Ar-H), 7,58 (s, 2H, Ar-H), 5,21 (s, 2H, Ar-O-CH₂-CO-), 4,44 (m, 2H, H₃C-CH₂-), 1,44 (m, 3H, -CH₂-CH₃), 1,22 (s, 27H, 3 Ar-C(CH₃)₃), 1,21 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃). ES-MS : (MM = 806); m/z = 807 [M+H]⁺, 829 [M+Na]⁺.

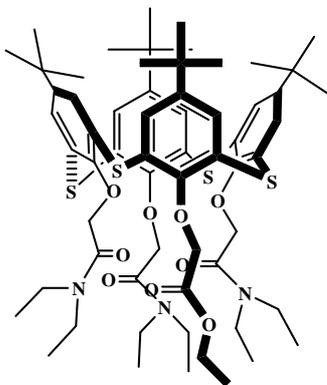
5,11,17,23-tétra-tert-butyl-26,27,28-(N,N-diéthylamide)méthoxy-25-propyloxythiacalix[4]arène 9



0,1 g (0,09 mmol) du composé 7 est introduit dans un mélange de 0,065 g (0,47 mmol) de K₂CO₃ et 5mL d'acétonitrile. Après 50 minutes d'agitation à température ambiante 0,09 mL (0,94 mmol) d'iodopropane sont ajoutés. Le mélange est porté à 80°C, sous atmosphère d'azote, pendant 3 jours. Après refroidissement, évaporation du solvant, le mélange est repris par 5 mL d'eau

distillée et 10 mL de CHCl_3 . Après extraction de la phase aqueuse avec 2 fois 10 mL de CHCl_3 , la phase organique obtenue est lavée avec 3 fois 10 mL d'eau distillée puis séchée sur Na_2SO_4 , filtrée sur coton et évaporée. Le produit obtenu est purifié par chromatographie ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 60/40). 23,1 mg (22%) d'une poudre blanche a été obtenue. PF : 200°C ; RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1,04, 1,16$ et $1,25$ (m, 57H, O- CH_2 - CH_2 - CH_3 , 3 O- CH_2 -CO-N(CH_2 - CH_3) $_2$ et Ar-C(CH_3) $_3$); $1,94$ - $1,97$ (m, 2H, , O- CH_2 - CH_2 -CH $_3$); $3,36$ - $3,54$ (m, 12H, 3 O- CH_2 -CO-N(CH_2 -CH $_3$) $_2$); $4,28$ (t, 2H, O- CH_2 -CH $_2$ -CH $_3$); $5,04$ (s, 4H, 2- O- CH_2 -CO-N(CH_2 -CH $_3$) $_2$); $5,45$ (s, 2H, O- CH_2 -CO-N(CH_2 -CH $_3$) $_2$); $7,11$ (s, 4H, Ar- H); $7,43$ et $7,45$ (d, 4H, Ar- H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 13,44$ (O- CH_2 - CH_2 - CH_3); $14,52$ et $14,89$ (O- CH_2 -CO-N(CH_2 - CH_3) $_2$); $24,23$ (O- CH_2 - CH_2 -CH $_3$); $31,48, 31,67$ et $31,83$ (Ar-C(CH_3) $_3$); $34,41$ et $34,57$ (Ar-C(CH_3) $_3$); $40,26, 41,56$ et $41,78$ (O- CH_2 -CO-N(CH_2 -CH $_3$) $_2$); $70,28$ et $72,69$ (Ar-O- CH_2 -); $128,50, 129,17$ et $130,96$ (Ar-C-S-); $134,85, 135,57$ et $135,96$ (Ar-C-H); $146,92$ (Ar-C-C(CH_3) $_3$); $158,01$ (Ar-C-O); $167,52$ (Ar-O- CH_2 -CO-). ES-MS : (MM = 1101); $m/z = 1102,5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, $1124,5$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

5,11,17,23-tétra-tert-butyl-26,27,28-(N,N-diéthylamide)méthoxy-25-(éthoxycarbonyl)méthoxythiacalix[4]arène 10

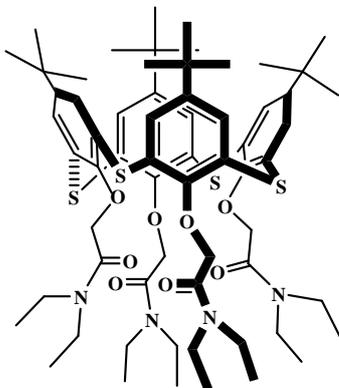


0,15 g (0,14 mmol) du composé **7** est introduit dans un mélange de 0,01 g (0,08 mmol) de K_2CO_3 et 5 mL d'acétone. Après 50 minutes d'agitation à température ambiante, 0,03 mL (0,28 mmol) d'éthylbromoacétate sont ajoutés. Le mélange est porté à 60°C , sous atmosphère d'azote, pendant 3 jours. Après refroidissement et évaporation du solvant le mélange repris avec 20 mL de CH_2Cl_2 puis lavé avec 10 mL d'une solution de HCl 1N. Après séparation,

la phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée sur coton et évaporée. Le produit obtenu est purifié par chromatographie (CHCl_3 : heptane, 60/40). 0,081 (50%) g d'une poudre blanche a été obtenue. PF : 215°C ; RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1,10, 1,18, 1,25, 1,28$ et $1,31$ (m, 57H, 3 O- CH_2 -CO-N(CH_2 - CH_3) $_2$, Ar-C(CH_3) $_3$ et O- CH_2 -CO-O- CH_2 - CH_3); $3,21$ et $3,41$ (m, 12H, 3 O- CH_2 -CO-N(CH_2 -CH $_3$) $_2$); $4,21$ (q, 2H, O- CH_2 -CO-O- CH_2 -CH $_3$); $4,73, 4,98$ et $5,37$ (m, 8H, 3 O- CH_2 -CO-N(CH_2 -CH $_3$) $_2$ et O- CH_2 -CO-O- CH_2 -CH $_3$); 7 (s, 2H, Ar- H); $7,36, 7,52$ et $7,64$ (m, 6H, Ar- H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 13,40$ et $14,57$ (3 O- CH_2 -CO-N(CH_2 - CH_3) $_2$); $14,72$ (O- CH_2 -CO-O- CH_2 - CH_3); $31,32$ et $31,52$ (Ar-C(CH_3) $_3$); $34,83$ (Ar-C(CH_3) $_3$); $40,44, 41,44$ et $41,92$ (O- CH_2 -CO-N(CH_2 -CH $_3$) $_2$); $61,74$ (O- CH_2 -CO-O- CH_2 -CH $_3$); $71,74$ et 75 , (Ar-O- CH_2 -); $128,32, 130,43$ et $130,94$ (Ar-C-S-); $136,80, 136,99$ et $137,02$ (Ar-C-H); $149, 82$ (Ar-

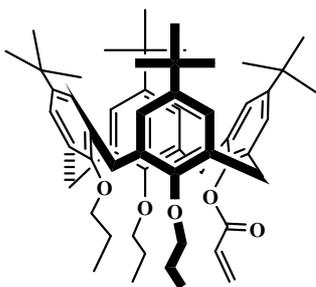
$\underline{C}(\text{CH}_3)_3$; 156,03 et 158,44 (Ar \underline{C} -O); 166,43 et 167,29 (Ar-O-CH $\underline{2}$ - \underline{C} O-). ES-MS : (MM = 1145); m/z = 1146,4 [M+H]⁺, 1168,4 [M+Na]⁺.

5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25,26,27,28-(N,N-diéthylamide)méthoxythiacalix[4]arène 11



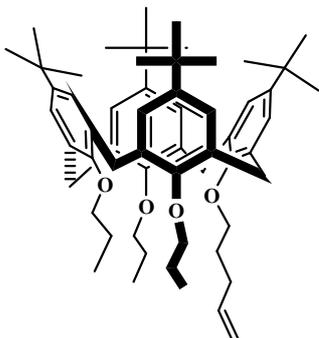
Le même mode opératoire réalisé par Lamartine et all¹ a été reproduit. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,88 (t, 12H, -CO-N(CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$)₂); 1 (t, 12H, -CO-N(CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$)₂); 1,25 (s, 36H, C(CH $\underline{3}$)₃); 3,24-3,31 (q, 8H, -CO-N(CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$)₂); 3,35-3,42 (q, 8H, -CO-N(CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$)₂); 4,68 (s, 8H, -OCH $\underline{2}$ CO-); 7,53 (s, 8H, Ar- \underline{H}).

5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25-acryloyloxy-26,27,28-tripropoxycalix[4]arène 12

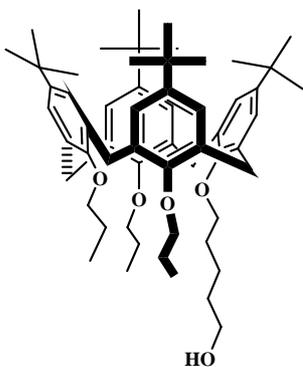


0,75 g (0,96 mmol) du composé **1** est introduit dans un mélange de NaH (0,07 g à 60% dispersé dans l'huile, lavé à l'hexane, 1,83 mmol) de DMF (4 mL) et de THF (30 mL). Après 1 heure d'agitation à température ambiante, 0,15 mL (1,84 mmol) de chlorure d'acryloyle sont ajoutés goutte à goutte pendant 30 minutes. Le mélange est porté à 80°C, sous atmosphère d'azote, pendant 1 jour. Après refroidissement, évaporation des solvants, dilution avec 25 mL d'eau distillée et 30 mL de CHCl₃, le mélange est extrait par 2 fois 20 mL de CHCl₃, puis lavé avec 3 fois 30 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée sur coton et évaporée. Le résidu est recristallisé dans un mélange CHCl₃/MeOH. 0,78 g (72%) d'une poudre blanche a été obtenue. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,83 (s, 18H, 2(CH $\underline{3}$)₃C); 0,97 (m, 9H, 3 O-CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$); 1,34 (s, 18H, 2(CH $\underline{3}$)₃C); 1,8 (m, 4H, 2 O-CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$); 1,98 (m, 2H, O-CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$); 3,16 (d, 4H, J = 12,5, Ar-CH $\underline{2}$ -Ar); 3,54 (t, 2H, O-CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$); 3,62 (t, 2H, O-CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$); 3,99 (d, 2H, J = 12,5, Ar-CH $\underline{2}$ -Ar); 4,04 (t, 2H, O-CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ -CH $\underline{3}$); 4,50 (d, 2H, J = 12,5, Ar-CH $\underline{2}$ -Ar); 5,81 (d, 1H, O-CO-CH=CH $\underline{2}$); 6,48 (d, 1H, O-CO-CH=CH $\underline{2}$); 6,59 (d, 4H, Ar- \underline{H}); 7,16 (d, 4H, Ar- \underline{H}); 7,39 (m, 1H, O-CO-CH=CH $\underline{2}$).

¹ R. Lamartine, C. Bavoux, F. Vocanson, A. Martin, G. Senlis, M. Perrin, *Tetrahedron Letters*, 42, **2001**, 1021.

5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25-pent-4-ényloxy-26,27,28-tripropoxyxycalix[4]arène 13

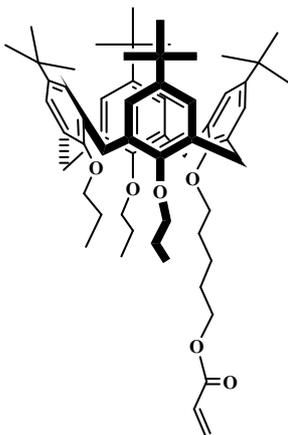
4,17 mL (35,5 mmol) de 5-bromopentène et 1,2 g (1,55 mmol) du composé **1** sont introduits successivement dans un mélange de NaH (1,23 g à 60% dispersé dans l'huile, lavé à l'hexane, 30,7 mmol) de DMF (12 mL) et de THF (24 mL). Le mélange est porté à 80°C, sous atmosphère d'azote, pendant 26 heures. 40 mL d'eau distillée et 40 mL de CHCl₃ sont ensuite ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec 3 fois 20 mL de CHCl₃. La phase organique est lavée avec 2 fois 30 mL d'une solution saturée de NaCl (pH = 4) puis séchée sur Na₂SO₄, filtrée sur coton et évaporée. Le résidu est recristallisé dans un mélange CHCl₃/MeOH. 1,19 g (91%) d'une poudre blanche a été obtenue. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1 (m, 9H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 1,04 (s, 18H, 2(CH₃)₃C); 1,10 ((s, 18H, 2(CH₃)₃C); 2,01 (m, 6H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 2,17 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 2,18 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 3,11(d, 4H, J = 12,5, Ar-CH₂-Ar); 3,79 (t, 6H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 3,82 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 4,40 (dd, 4H, 2 Ar-CH₂-Ar); 5,04 (dd, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 5,90 (m, 1H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂); 6,73 (s, 4H, Ar-H); 6,80 (s, 4H, Ar-H).

5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25-pentanoloxy-26,27,28-tripropoxyxycalix[4]arène 14

0,44 g (0,52 mmol) du composé **13** sont introduits dans 42 mL de THF. Ensuite 2,67 mL d'une solution de borane sont ajoutés goutte à goutte à -5°C. Après 1 heure d'agitation, sous atmosphère d'azote, la réaction est menée à température ambiante et laissée réagir pendant 3 heures. 5,7 mL d'une solution de NaOH (1M), 1,7 mL de H₂O₂ et 0,36 mL de H₂O sont ensuite ajoutés simultanément. Après 1 heure d'agitation le mélange est porté à 40°C et laissé réagir pendant 2 heures. Arrêt de la réaction par ajout de 20 mL d'une solution saturée de NaCl. Le mélange est extrait avec 2 fois 20 mL de THF. La phase organique est lavée avec 4 fois 30 mL d'une solution saturée de NaCl (pH = 6) puis séchée sur Na₂SO₄, filtrée sur coton et évaporée. Le résidu est recristallisé dans du MeOH. 0,33 g (74%) d'une poudre blanche a été obtenue. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,98 (t, 9H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 1,08 (s, 36H, 4(CH₃)₃C); 1,23 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH); 1,68 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH); 2,02 (m, 8H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃ et O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH), 3,12 (d, 4H, J = 12,5, Ar-CH₂-

Ar); 3,70 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH); 3,83 (m, 8H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃ et O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH); 4,41 (dd, 4H, J = 12,5, Ar-CH₂-Ar); 6,77 (s, 8H, Ar-H).

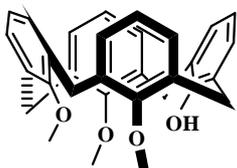
5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25-pentyl-(3-méthacryloyloxy)oxy-26,27,28-tripropyloxy calix[4]arène 15



0,8 g (0,93 mmol) du composé 14 sont introduits dans 5,9 mL de CHCl₃. Ensuite 1,44 mL (17,8 mmol) de pyridine sont ajoutés. Le mélange est porté à -6°C. Une solution de 0,57 mL (6,99 mmol) de chlorure d'acryloyle dans 11 mL de CHCl₃ est ajoutée au mélange goutte à goutte pendant 45 minutes. Le mélange est porté à 40°C, sous atmosphère d'azote, pendant 3 jours. Après refroidissement 20 mL de CHCl₃ et 20 mL d'eau distillée sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec 3 fois 10 mL de CHCl₃. La phase organique obtenue

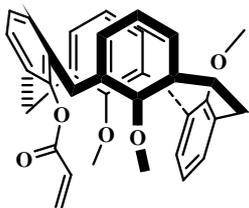
est lavée avec 2 fois 30 mL d'une solution saturée de NaCl, puis séchée sur Na₂SO₄, filtrée sur coton et évaporée. Le résidu est purifié par chromatographie (Al₂O₃, diéthyl éther). 0,58 g (69%) d'une poudre blanche a été obtenue. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,99 (t, 9H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 1,08 (s, 36H, 4(CH₃)₃C); 1,50 (m, 2H, Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-); 1,78 (m, 2H, Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-); 2,01 (m, 8H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃ et Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-), 3,11 (d, 4H, J = 12,5, Ar-CH₂-Ar); 3,49 (m, 8H, 3 Ar-O-CH₂-CH₂-CH₃ et Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-); 4,21 (t, 2H, Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-); 4,40 (dd, 4H, J = 12,5, Ar-CH₂-Ar); 5,83 (d, 1H, CH₂=CH-CO-O-); 6,14 (t, 1H, CH₂=CH-CO-O-); 6,41 (d, 1H, CH₂=CH-CO-O-); 6,78 (d, 8H, Ar-H).

25,26,27-triméthoxy-28-hydroxycalix[4]arène 16

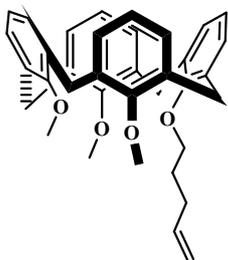


0,29 g (0,69 mmol) de thiacalix[4]arène, 0,46 g (3 mmol) de BaO, 0,5 g (1,58 mmol) de Ba(OH₂).8H₂O et 1,46 mL (15,5 mmol) de diméthylsilfate sont agités sous N₂ dans 20 mL de DMF pendant 5 heures.

Après refroidissement et évaporation du solvant le solide obtenu est repris dans 10 mL d'eau distillée et 1,5 mL de NH₄OH (28%). Le mélange est extrait avec 3 fois 30 mL de CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec 50 mL d'eau distillée et 10 mL d'une solution de HCl (1N) puis avec 2 fois 50 mL d'eau distillée. Ensuite séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. Le résidu obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/EtOH (1/3). 0,23 g (72%) d'une poudre blanche a été obtenue. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 3,00-4,39 (m, 17H, ArCH₂Ar et CH₃O) ; 5,73 (s, 1H, OH) ; 6,4-7,2 (m, 12H, ArH).

25,26,27-triméthoxy-28-acryloyloxycalix[4]arène 17

0,3 g (0,64 mmol) du composé **16** sont dispersés dans 12 mL de THF et 1,5 mL de DMF. 0,048 g de NaH à 60% dispersé dans l'huile, lavé à l'hexane (1,2 mmol) sont ensuite ajoutés. Le mélange est porté à 80°C sous N₂ pendant 1 heure. 0,1 mL (1,22 mmol) de chlorure d'acryloyle dans 10,5 mL de THF sont ajoutés goutte à goutte. Le chauffage est maintenu pendant 20 heures. Après refroidissement, le mélange est concentré puis repris avec 10 mL d'eau distillée et 15 mL de CHCl₃. La phase organique est lavée à l'eau distillée, séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. Le solide beige obtenu est recristallisé dans un mélange CHCl₃/MeOH (1/5). 0,27 g (82%) d'une poudre blanche a été obtenue. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 2,97 (s, 2H, OCH₂) ; 3,18-3,83 (m, 17H, ArCH₂Ar et CH₃O) ; 4,75-4,84 (dd, 1H, CH=CH₂) ; 5,44-5,48 et 6,13-6,20 (dd, 2H, CH=CH₂) ; 6,67-6,71 (m, 8H, ArH) ; 6,99-7,20 (m, 4H, ArH). RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 28,850, 30,184 et 30,487 (Ar-CH₂-Ar) ; 47,53 (O-CH₃) ; 122,09 et 122,50 (Ar-CH) ; 127,34(O-CO-CH=CH₂) ; 135,450 (O-CO-CH=CH₂) ; 133,41 et 136,80 (Ar-CCH₂) ; 158,70 (Ar-CO). ES-MS : (MM = 520); m/z = 521,1 [M+H]⁺, 543,2 [M+Na]⁺.

25,26,27-triméthoxy-28-penténoxycalix[4]arène 18

0,58 g (1,25 mmol) du composé **16**, 3,3 mL (4 mmol) de 5-bromopent-1-ène et 1 g de NaH à 60% dispersé dans l'huile, lavée à l'hexane (25 mmol) sont versés dans un monocol contenant 20 mL de THF et 10 mL de DMF. Le mélange est porté à 80°C sous N₂ pendant 24 heures. Après refroidissement et évaporation le mélange est repris avec 20 mL d'eau distillée et 20 mL de CHCl₃. Après séparation des phases, la phase aqueuse est extraite avec 3 fois 10 mL de CHCl₃. La phase organique est lavée avec 2 fois 30 mL d'une solution saturée de NaOH jusqu'à pH = 4 puis séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. Le composé jaune visqueux obtenu est recristallisé avec un mélange CHCl₃/MeOH (1/3). 0,60 g (90 %) d'une poudre jaune a été obtenue. Le composé **18** est obtenu en conformation cône. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 2,00 (m, 2H, -CH₂-CH=CH₂) ; 2,25 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-) 3,19 et 4,34 (d, 8H, ArCH₂Ar) ; 3,45-3,95 (m, 2H, OCH₂- et 9H, OCH₃) ; 4,99-5,10 (dd, 2H, -CH=CH₂) ; 5,89-6,00 (m, 1H, -CH=CH₂) ; 6,20-6,40 (m, 4H, ArH) ; 6,80-7,20 (m, 8H, ArH). RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 31,05 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂) ; 37,21 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂) ; 37,85 (Ar-CH₂-Ar) ; 58,62 et 59,99 (OCH₃) ; 77,54 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂) ; 123,40 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂) ; 122,24 et 122,50 (Ar-CH) ; 133,76, 134,10 et 135,68

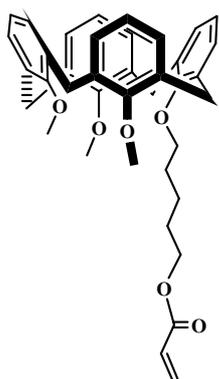
(Ar-CCH₂) ; 135,94 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂) ; 148,05, 156,36, 158,59 et 166,71(Ar-CO).
ES-MS : (MM = 534); m/z = 535,1 [M+H]⁺, 557,3 [M+Na]⁺, 552,2 [M+NH₄]⁺.

25,26,27-triméthoxy-28-pentèn-(5-hydroxyl)oxycalix[4]arène 19



Dans un ballon tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant et placé sous azote, on introduit 0,7 g (1,31 mmol) du composé **18**, 6,55 mL d'une solution de borane et 66 mL de THF. Le mélange est agité pendant 1 heure à -5°C puis mené à température ambiante. 9 mL d'une solution de NaOH (1N), 2,6 mL de H₂O₂ (30%) et 0,56 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés. Le mélange est laissé réagir à température ambiante pendant 1 heure, puis porté à 40°C pendant 2 heures. Après refroidissement et ajout de 20 mL d'une solution saturée de NaCl la phase aqueuse est extraite avec 2 fois 40 mL de THF. La phase organique est lavée 3 fois avec 30 mL d'une solution saturée de NaCl jusqu'à pH = 6, puis séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. Un précipité visqueux a été obtenu correspondant au composé attendu pur en conformation cône (0,63 g ; 87 %). RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,50-1,75 (m, 2H, CH₂-(CH₂)₂-OH, et, 2H, CH₂-CH₂-OH) ; 1,80-1,95 (m, 2H, CH₂-(CH₂)₃OH) ; 3,19 et 4,35 (d, 8H, ArCH₂Ar) ; 3,55-3,80 (m, 2H, CH₂-OH, et, 9H, OCH₃) ; 3,85-3,95 (m, 2H, OCH₂) ; 6,25-6,40 (m, 4H, ArH) ; 6,85-7,15 (m, 8H, ArH). ES-MS : (MM = 552); m/z = 559,3 [M+Li]⁺, 575,3 [M+Na]⁺, 570,2 [M+NH₄]⁺.

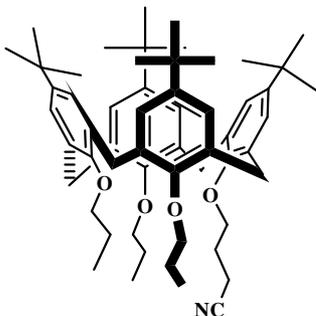
25,26,27-triméthoxy-28-pentyl-(3-méthacryloyloxy)oxycalix[4]arène 20



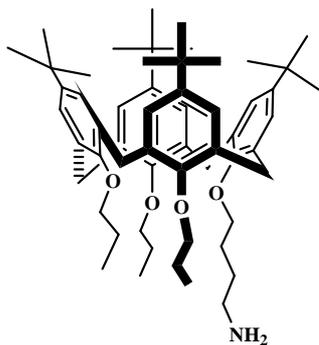
A une solution de 0,59 g (1,08 mmol) du composé **19** dans 10 mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés 2,3 mL (28,4 mmol) de pyridine à -8°C sous N₂. A ce mélange, 1 mL (12,25 mmol) de chlorure d'acryloyle dans 17,5 mL de CH₂Cl₂ sont additionnés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est porté à 40°C, sous azote, pendant 3 jours. Après refroidissement, 30 mL d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange est extrait 3 fois avec 30 mL de CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec un mélange de 5 mL d'une solution de NaOH (1N) et 15 mL d'une solution saturée de NaCl, puis avec 2 fois 30 mL d'une solution saturée de NaCl jusqu'à pH = 4, ensuite séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. Après élimination du solvant, recristallisation dans le méthanol, et purification sur une colonne chromatographique (Al₂O₃ ; CHCl₃ / MeOH 1/1 v/v) un précipité marron visqueux jaune a été obtenu (0,1 g soit 15 % de rendement). RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,50-2,10 (m, 6H, CH₂-(CH₂)₂-O-CO-, CH₂-CH₂-O-CO-, CH₂-(CH₂)₃O-CO) ; 3,10 (s large, 4H, ArCH₂Ar) ; 3,50-

3,72 (m, 2H, Ar-O-CH₂-(CH₂)₄O-CO) ; 3,75 (s, 9H, OCH₃) ; 4,20 (t, 2H, -CH₂-O-CO-) ; 4,35 (d, 4H, ArCH₂Ar) ; 5,81 (d, 2H, CH₂=CH-CO-O-) ; 6,06-6,20 (m, 1H, CH₂=CH-CO-O-) ; 6,23-6,60 (m, 3H, Ar-H), 41 (d, 1H, CH₂=CH-CO-O-) ; 6,91 (d, 4H, Ar-H), 7,09 (d, 4H, Ar-H). ES-MS : (MM = 606,76) ; m/z = 629,3 [M+Na]⁺.

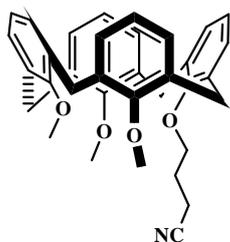
5,11,17,23-Tétra-*p*-tert-butyl-25,26,27-tripropoxy-28-cyanopropoxycalix[4]arène 21



Dans un tricol de 100 mL muni d'un réfrigérant et placé sous N₂, on introduit 0,73 g (0,94 mmol) du composé **1** dans un mélange de 0,53 g de NaH dispersé dans l'huile, lavé à l'hexane (13,4 mmol) de 7,5 mL de DMF et de 30 mL de THF. Après 1 heure d'agitation à température ambiante, 1,27 mL (12,7 mmol) de bromobutyronitrile sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est porté à 80°C, sous atmosphère d'azote, pendant 20 heures. Après refroidissement et évaporation des solvants, le résidu est repris par 50 mL d'eau distillée et 50 mL de CHCl₃. La phase aqueuse est extraite avec 2 fois 30 mL de CHCl₃. La phase organique est lavée avec 2 fois 50 mL d'eau distillée, puis séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. Le résidu huileux obtenu est recristallisé avec le mélange CHCl₃/MeOH (1/2). 0,76 g (95%) d'une poudre blanche a été obtenue. PF = 220-225°C. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,93 (s, 18H, C(CH₃)₃) ; 1,02 (t, 9H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃) ; 1,22 (s, 18H, C(CH₃)₃) ; 1,95 (m, 6H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃) ; 2,46 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CN) ; 2,71 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CN) ; 3,14 (q, 4H, Ar-CH₂-Ar) ; 3,73 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₃ et O-CH₂-CH₂-CH₂-CN) ; 3,90 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₃) ; 3,98 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₃) ; 4,32 (dd, 4H, Ar-CH₂-Ar) ; 6,58 (d, 4H, Ar-H) ; 6,96 (s, 4H, Ar-H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 10,46 (O-CH₂-CH₂-CH₃) ; 14,38 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CN) ; 23,44 (O-CH₂-CH₂-CH₃) ; 26,10 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CN) ; 30,96 (Ar-CH₂-Ar) ; 31,27, 31,46, 31,57 et 31,62 (C(CH₃)₃) ; 33,68, 33,94 et 33,99 (C(CH₃)₃) ; 72,62 (O-CH₂-CH₂-CH₃) ; 77,38 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CN) ; 119,95 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CN) ; 124,58, 124,83, 125,20 et 125,43 (Ar-CH) ; 132,47, 132,80, 134,67 et 134,75 (Ar-C-CH₂) ; 144,19, 144,48 et 145,22 (Ar-C-C(CH₃)₃) ; 152,74, 153,41 et 154,04 (Ar-CO). IR : 2275 cm⁻¹ (CN), disparition de la bande vers 3442 cm⁻¹ (OH). ES-MS : (MM = 841) ; m/z = 842,4 [M+H]⁺, 864,6 [M+Na]⁺.

5,11,17,23-tétra-*p*-tert-butyl-28-aminobutyloxy-25,26,27-tri-propyloxycalix[4]arène 22

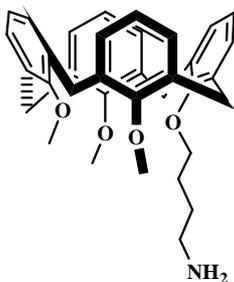
Dans un tricol de 100 mL muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et placé sous azote, on dissout 1 g (1,19 mmol) du composé **21** dans 44 mL de THF. La solution est placée dans un bain de glace puis 13,3 mL d'une solution de borane (1M) sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C sous agitation pendant 2 jours. Après refroidissement, la solution est lavée avec 20 mL d'une solution de HCl (1N) et laissée sous agitation pendant 1 heure. Après évaporation des solvants, le résidu obtenu est mélangé avec 20 mL d'une solution de HCl (6N) et porté au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, la solution acide est extraite avec 55 mL de CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec une solution de NaOH (2N) jusqu'à pH basique puis séparée, séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. 1 g (99%) d'une poudre blanche a été obtenue. PF = 115-125°C. RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,81 (s, 18H, C(CH₃)₃); 0,99 (t, 9H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 1,09 (d, 18H, C(CH₃)₃); 1,72 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 1,88 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 1,98 (m, 6H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₃); 2,31 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 3,18 (q, 4H, Ar-CH₂-Ar); 3,69 (m, 8H, 3 O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ et O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 4,34 (m, 4H, Ar-CH₂-Ar); 6,79 (d, 4H, Ar-H); 7,13 (dd, 4H, Ar-H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 10,40 (O-CH₂-CH₂-CH₃); 23,37 (O-CH₂-CH₂-CH₃); 27,53 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 30,37 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 31,04 (Ar-CH₂-Ar); 31,43, 31,49, 31,69 et 31,76 (C(CH₃)₃); 33,65, 33,78, 33,83 et 34,13 (C(CH₃)₃); 42,22 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 75,73 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 76,59 (O-CH₂-CH₂-CH₃); 124,81, 124,87, 124,91 et 124,96 (Ar-CH); 131,73, 132,13, 133,57 et 133,65 (Ar-CH₂); 144,15 et 145,13 (Ar-C(CH₃)₃); 151,50, 151,69 et 153,55 (Ar-CO). IR : 3484 cm⁻¹ (NH₂). ES-MS : (MM = 845); m/z = 846,5 [M+H]⁺.

25, 26, 27-triméthoxy-28-cyanopropoxycalix[4]arène 23

Dans un tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant et placé sous azote, on introduit 1,09 g (2,34 mmol) du composé **16** dans un mélange de 1,32 g (33, 1 mmol) d'hydruure de sodium de 18,5 mL de DMF et de 75 mL de THF. Après 1 heure d'agitation à température ambiante, 3,14 mL (31,45 mmol) de bromobutyronitrile sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est porté à 80°C, sous atmosphère d'azote, pendant 4 jours. Après refroidissement et évaporation des solvants, le résidu obtenu est repris avec 60 mL d'eau distillée et 60 mL de CHCl₃. La phase aqueuse est

extraite avec 2 fois 40 mL de CHCl_3 . La phase organique est lavée avec 2 fois 50 mL d'eau distillée, séchée sur Na_2SO_4 , filtrée et évaporée. Le résidu obtenu est recristallisé dans du MeOH. 1 g (81%) d'une poudre blanche a été obtenue. PF = 140-150°C. RMN ^1H (CDCl_3) : δ = 1,78 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CN); 2,21 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CN); 3,18 (q, 4H, Ar-CH₂-Ar); 3,67 (s, 9H, 3 O-CH₃); 3,87 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CN); 4,13 (dd, 4H, Ar-CH₂-Ar); 6,55 (d, 4H, Ar-H); 6,94 (m, 4H, Ar-H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ = 14,80 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CN); 27,12 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CN); 30,97 (Ar-CH₂-Ar); 37,03 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CN); 61,25 (O-CH₃); 122,79 129,13 et 130,61 (Ar-CH); 133,93 et 135,86 (Ar-C-CH₂); 136,95 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CN); 156,30 et 158,33 (Ar-CO). IR : 2245 cm^{-1} (CN), disparition de la bande vers 3340 cm^{-1} (OH). ES-MS : (MM = 533); m/z = 534,2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 556,3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

25, 26, 27-triméthoxy-28-aminobutyloxyalix[4]arène 24



Dans un tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et placé sous azote, on dissout 0,94 g (1,76 mmol) du composé 23 dans 65 mL de THF. La solution est placée dans un bain de glace, puis 19 mL d'une solution de borane (1M) sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est porté à 80°C sous agitation pendant 9 jours. Après refroidissement, 20 mL d'une solution de HCl (1N) sont ajoutés sous agitation pendant 1 heure. Après évaporation des solvants 30 mL d'une solution de HCl (6N) sont ajoutés et le mélange est porté au reflux pendant 3 heures. La solution acide est extraite avec 70 mL de CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée avec une solution de NaOH (2N) jusqu'à pH basique, puis séchée sur Na_2SO_4 , filtrée et évaporée. 0,94 g (98%) d'une poudre blanche a été obtenue. PF = 110-120°C. RMN ^1H (CDCl_3) : δ = 1,72 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 1,89 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 2,76 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 3,20 (q, 4H, Ar-CH₂-Ar); 3,59 et 3,69 (m, 8H, 3 O-CH₃ et O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 4,34 (dd, 4H, Ar-CH₂-Ar); 6,47, 6,90 et 7,1 (m, 12H, Ar-H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ = 28,31 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 29,46 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 30,35 (Ar-CH₂-Ar); 42,13 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 61,17 (O-CH₃); 62,42 (O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂); 122,95, 129,04 et 131,12 (Ar-CH); 133,77 et 137,09 (Ar-C-CH₂); 155,54 et 158,15 (Ar-CO). IR : 3343 cm^{-1} (NH₂). ES-MS : (MM = 537); m/z = 538,2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 560,2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Dans le but de synthétiser des matériaux capables de complexer sélectivement des ions métalliques et des molécules biologiques, de nouveaux récepteurs calixaréniques ont été synthétisés. Après une étude bibliographique présentant les travaux réalisés dans la littérature dans le domaine de la synthèse des calixarènes, des calixarènes porteurs de groupes organosiloxanes greffés sur une silice mésoporeuse de type SBA-15 ont été synthétisés dans la deuxième partie. Les études des propriétés extractantes du matériau porteur d'un seul bras organosiloxane greffé, vis-à-vis des ions métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} , ont révélées une haute affinité vis-à-vis de tous les cations avec une meilleure sélectivité envers les ions Pb^{2+} .

La troisième partie de cette thèse concerne la synthèse et l'étude de complexation, par spectroscopie UV-visible en solution, de nouveaux ligands thiacalixaréniques triamides vis-à-vis des métaux lourds et des métaux de transition. Les résultats de cette étude ont montré que la protection du groupement hydroxyle résiduel par une chaîne *n*-propyle ou un groupe ester ne modifie pratiquement pas la nature des complexes à l'exception des sels de mercure (I) et (II). Ainsi, le ligand triamide est le seul à complexer le mercure (I) mais ce récepteur ne présente aucune affinité vis-à-vis de l'ion mercure (II).

Enfin, la quatrième partie s'intéresse à la synthèse de copolymères calixaréniques en vue de complexer des molécules biologiques. Deux stratégies de synthèse ont été décrites et différentes voies réactionnelles ont été mises en œuvre.

KEY WORDS : Calixarenes; Hybrid mesoporous materials; Heavy and transition metals; Complexation; Extraction; Copolymers.

During this work of thesis, new calixarenes complexing selectively metal ions have been synthesized. After a bibliographic presentation, a calix[4]arene containing organosiloxane group has been synthesized and grafted on a periodically mesoporous SBA-15. The multiple characterization techniques, such as XRD, nitrogen adsorption, TEM, FT-IR and solid state ^{29}Si NMR, as well as TG indicate that the calix[4]arene derivative has been well-anchored on the surface of SBA-15 generating a new class of hybrid materials. This new hybrid material has been demonstrated to have highly selectivity towards several ions, such as Cu^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} .

The third part of this work, relates to the complexation properties of new thiacalix[4]arenes containing three amide groups towards heavy and transition metals. The substitution of the residual phenolic group with *n*-propyl chain, an ester or an amid group doesn't modify the nature of the formed complexes except for mercury salts (I) and (II). In this case the triamide ligand is the only one to complex mercury (I) and does not present any affinity with respect to mercury (II).

The last objective of this work is the synthesis of new calixarenes copolymers. Two methods of grafting of monomers are described and several reactional pathways have been tested.

DISCIPLINE : Chimie Supramoléculaire

MOTS-CLES : Calixarènes; Matériaux hybrides mésoporeux; Métaux lourds et métaux de transition; Complexation; Extraction; Copolymères.

Institut de Chimie et Biochimie Moléculaire et Supramoléculaire- UMR-CNRS 5246
CPE-Université Claude Bernard Lyon 1-Bât. J. Raulin-Villeurbanne- France
Laboratoire de Synthèse Organique-Faculté des Sciences de Bizerte-Jarzouna-Bizerte-Tunisie