



HAL
open science

Synthèse et coordination de dérivés calixarène et de thiacalixarène en conformation 1,3-alternée

Mohamed Habib Noamane

► **To cite this version:**

Mohamed Habib Noamane. Synthèse et coordination de dérivés calixarène et de thiacalixarène en conformation 1,3-alternée. Autre. Université de Strasbourg; Université de Carthage (Tunisie), 2013. Français. NNT : 2013STRAF033 . tel-01124224

HAL Id: tel-01124224

<https://theses.hal.science/tel-01124224>

Submitted on 6 Mar 2015

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7140

THÈSE

Mohamed Habib NOAMANE

soutenue le : 13 décembre 2013

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Sciences Chimiques

Synthèse et coordination de dérivés calixarène et de thiacalixarène en conformation 1,3-alternée

THÈSE dirigée par :

Mme Sylvie Ferlay

Mme Rym Abidi

M. Mir Wais Hosseini

Professeur, Université de Strasbourg, IUF (France)

Professeur, Université de Carthage (Tunisie)

Professeur, Université de Strasbourg, IUF (France)

RAPPORTEURS :

Mme Katharina M. Fromm

Mme Moufida R. Younes

Professeur, Université de Fribourg (Suisse)

Professeur, Université de Tunis El Manar (Tunisie)

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme Sonia Abid

M. Jean Weiss

(France)

Professeur, Université de Carthage (Tunisie)

Directeur de Recherches CNRS, Université de Strasbourg

Merci à ma mère

« *Je ne suis rien sans toi* »

Merci

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (LCCO), dans l'UMR 7140 du CNRS à l'Université de Strasbourg (France) en cotutelle avec le Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE) de l'Université de Carthage (Tunisie).

Merci aux membres du jury : Prof. Katharina M. Fromm, Prof. Moufida Romdhani Younes, Prof. Sonia Abid et Prof. Jean Weiss pour avoir accepté de juger mes travaux de thèse.

Merci au Prof. Mir Wais Hosseini pour m'avoir donné l'occasion d'effectuer ma thèse au sein de son laboratoire, ses conseils, ses idées, la confiance témoignée pendant ces trois années et pour m'avoir donné le goût de la recherche et de la pratiquer comme un art.

Merci au Prof. Sylvie Ferlay pour sa gentillesse, sa disponibilité, son soutien, sa patience, ses conseils, son ouverture d'esprit, son soutien lors des moments difficiles et pour son aide lors de l'écriture du manuscrit de thèse.

Merci au Doc. Ernest Graf, le pilier du laboratoire, celui qui a des réponses à tout, pour les premiers pas lors de la synthèse, ses remarques et sa culture scientifique.

Merci à la cristallographe Nathalie Kyritsakas pour son talent à résoudre mes structures et son bon humour.

Merci au Prof. Rym Abidi pour les six ans d'encadrement.

Merci au Prof. Véronique Bulach, Doc. Aurélie Guenet et Prof. Jean-Marc Planeix pour leurs qualités humaines et pour la sympathie témoignée pendant mes années de recherche au laboratoire.

Merci au Doc. Aziz Jouaiti et Doc. Stéphane Baudron pour leur humour et les discussions scientifiques.

Merci à Valérie Rey et Audrey Fluck pour leurs aides et leurs sourires.

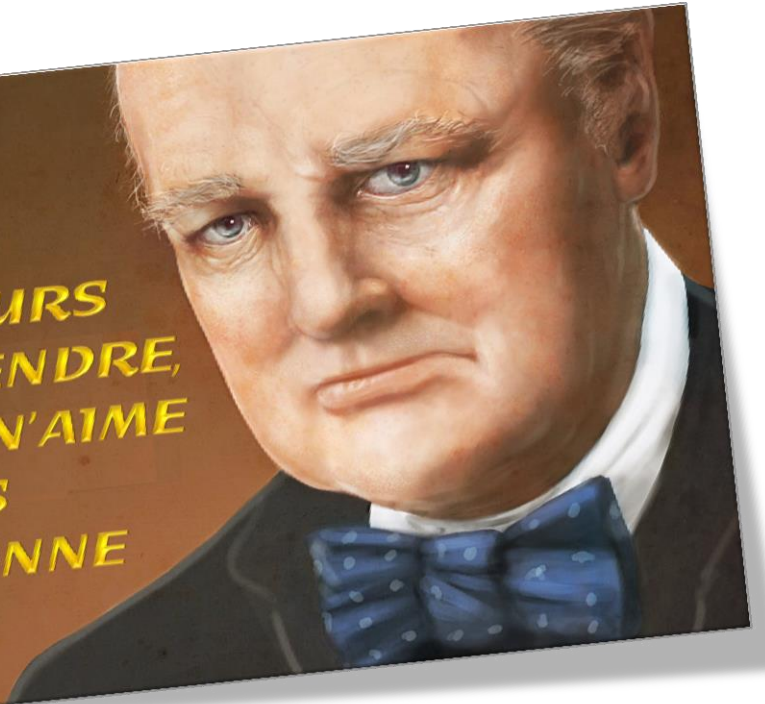
Merci à Sacha pour son amitié, merci à mon voisin de paillasse, Nicolas Zigon, pour ses chants et chorégraphies et, merci à Pad pour les moments au Happy Hour.

Merci à tous les stagiaires, thésards et docteurs avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler : Elena, Chaojie, Fanny, Yanan, Fan, Natalia, Tatiana, Maxime, Lin, Liwen, Dimby, Ivan, Nico grand, Nico petit, Hervé, Fabien, Antoine, Jean-Batiste, Lucas,... *Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin et que j'ai involontairement oublié.*

Merci aux différents services de la Faculté de Chimie à Strasbourg : Jean-Daniel, Maurice et Bruno responsable de service RMN ; Hélène et Mélanie membres de service de spectrométrie de masse ; Martine et Laurent personnels de service d'analyses, de mesures physiques et de spectroscopie optique.

Merci à mes cousins Ines, Brahim et Bechir pour leurs aides.

**JE SUIS TOUJOURS
PRÊT À APPRENDRE,
BIEN QUE JE N'AIME
PAS TOUJOURS
QU'ON ME DONNE
DES LEÇONS**



S. G. 2011

Abréviations

Å	angström
µL	microlitre
Abs	absorbance
Ar	aromatique
°C	degré celcius
CA	calixarène
CCM	chromatographie sur couche mince
CHCl ₃	chloroforme
CH ₂ Cl ₂	dichlorométhane
CH ₃ CN	acétonitrile
CH ₃ COCH ₃	acétone
δ	déplacement chimique
DMF	diméthylformamide
DIAD	Diisopropyl azodicarboxylate
ESI	electrospray ionization
et <i>al.</i>	et alii (et les autres, et collaborateurs)
EtOH	éthanol
Et ₂ O	éther diéthylique
g, mg	gramme, milligramme
H ₂ O	eau
iso-PrOH	isopropanol
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation
MeOH	méthanol
MHz	megahertz
MOF	metal-organic framework
mL	millilitre
m, mmol	mol, millimol
m/z	rapport masse/charge
NEt ₃	triéthylamine
pH	potentiel hydrogène
ppm	partie par million
pm	picomètre
py	pyridine
PPh ₃	triphénylphosphine
ppm	partie par million
Phth	phthalimide
RMN	résonance magnétique nucléaire
RX	rayons X
RT	température ambiante
Rdt	rendement
THF	tétrahydrofurane
TCA	thiacalixarène
UV	Ultraviolet

Table des matières

Chapitre I : Introduction

1. Calixarène.....	4
1.1. Historique	4
1.2. Nomenclature	5
1.2.1. Synthèse du calix[4]arène	5
1.2.2. Synthèse en une seule étape : Condensation	5
1.2.3. Synthèse en plusieurs étapes	6
1.2.3.1. Synthèse multi-étape non-convergente.....	7
1.2.3.2. Synthèse multi-étape convergente	7
1.3. Description des conformations de calix[4]arène.....	8
1.4. Fonctionnalisation des calix[4]arène.....	10
2. Thiacalixarène	11
2.1. Synthèse des thiacalixa[4]rènes	11
2.2. Conformation des thiacalix[4]arènes	13
2.3. Comparaison entre <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arène et <i>p-tert</i> -butylthiacalix[4]arène.....	13
2.4. Fonctionnalisation des thiacalixarènes.....	14
3. Tectonique Moléculaire.....	16
3.1. La reconnaissance moléculaire.....	16
3.2. L'itération du processus de reconnaissance	17
3.3. Réseaux moléculaire de coordination	19
3.4. Intérêt et application des MOFs	20
4. Objectif des travaux	21

Chapitre II : Synthèse des intermédiaires

1. Synthèse des dérivés halogénés TCA (I1-I3).....	29
2. Synthèse des amino TCA et CA.....	32
2.1. Synthèse des dérivé cyano I21 et I23	33
2.2. Synthèse des dérivé amino I6, I7, I12, I13 et I15.....	36

2.2.1. Synthèse du dérivé amino I15 de TCA	36
2.2.2. Synthèse des dérivés amino I6 et I12 de TCA	38
2.2.3. Synthèse des dérivés amino I7 et I13 de CA.....	39
2.2.4. Complexes de coordination obtenus avec I6.....	41
3. Synthèse des éthyl oxamate CA et TCA	41
4. Conclusion.....	43

Chapitre III : Synthèse et étude de CA et TCA portant des groupements pyridine

1. Généralités.....	47
1.1. Généralités sur les groupements pyridine	47
1.2. Généralités sur les macrocycles fonctionnalisés par des groupements pyridine.....	48
1.2.1. Ligands synthétisés	48
1.2.1. Les Réseaux de coordination à base de pyridine et calixarène	52
2. Synthèse et étude structurale des ligands L1-L18.....	54
2.1. Synthèse des ligands imino pyridine L1-L6.....	55
2.2. Étude structurale des ligands L1, L3, L5 et L6	56
2.3. Synthèse des ligands amino pyridine L7-12	58
2.4. Études structurales des ligands L8, L9 et L12	59
2.5. Synthèse des ligands amido pyridine L13-18	61
2.6. Études structurales des ligands L13-L17	62
3. Étude de complexation en solution des ligands L1-L18	64
3.1. Étude de complexation en solution des ligands L1-L6	64
3.2. Étude de complexation en solution des ligands L7-L12	68
3.3. Étude de complexation en solution des ligands L13-L18	71
4. Étude de l'extraction liquide-liquide.....	73
4.1. Étude de l'extraction liquide-liquide des ligands L1-L6.....	73
4.2. Étude de l'extraction liquide-liquide de L7-L12.....	74
4.3. Étude de l'extraction liquide-liquide de L13-18	75
5. Étude de complexation à l'état cristallin	75
5.1. Complexes binucléaires	76

5.1.1. Étude structurale des complexes L1'2AgX (X= BF ₄ , AsF ₆ et SbF ₆).....	76
5.1.2. Étude structurale des complexes L7'2AgX (X= BF ₄ et AsF ₆)	78
5.1.3. Études structurales des complexes L8'2Ag X (X= BF ₄ et AsF ₆)	80
5.2. Réseaux étendus	82
5.2.1. Étude structurale du composé monodimensionnel L17'2AgBF ₄	82
5.2.2. Étude structurale du composé tridimensionnel L3'2(Ag ₂ HPO ₃).....	83
6. Conclusion.....	85

Chapitre IV : Synthèse et étude de CA et TCA portant des groupements catéchol

1. Généralités sur le groupement catéchol	91
1.1. Équilibres acido-basiques des espèces catéchol-imine	92
1.2. Formations de complexes avec les espèces catéchol	93
1.2.1. Coordination des dérivés catéchol.....	93
1.2.2. Coordination des dérivés catéchol-imine	94
2. Macrocycles portant des fonctions catéchol.....	95
2.1. Porphyrines et catéchol	95
2.2. Calixarenes et catéchol.....	96
2.2.1. Greffage sur le bord supérieur (upper rim)	96
2.2.2. Greffage sur le bord inférieur (lower rim)	97
2.2.3. Étude structurale des dérivés calixarene-catéchol.....	98
3. Synthèse et étude structurale des tectons L19 et L20.....	99
3.1. Schéma de synthèse.....	99
3.2. Étude structurale de L19 et L20	100
4. Étude de complexation en solution de L19 et L20	101
5. Étude de complexation à l'état cristallin	104
6. Étude de l'extraction liquide-liquide	105
7. Conclusion.....	106

Chapitre VI : Synthèse et étude de CA et TCA portant des groupements imidazole ou pyrazole

1. Généralités sur les groupements imidazole-pyrazole.....	111
2. Macrocycles portant des fonctions imidazole- pyrazole	112
2.1. Dérivés de calix[4]arène substitués par des groupements imidazole	112
2.1.1. Fonctionnalisation du bord inférieur	112
2.1.2. Fonctionnalisation du bord supérieur	114
2.2. Dérivés de calix[4]arène tétrasubstitués par des groupements pyrazole	115
2.3. Dérivés de tétramercaptothiacalix[4]arène tétrasubstitués par des groupements pyrazole et imidazole	115
2.4. Dérivés de cyclophane tétrasubstitués par des groupements pyrazole et imidazole	116
3. Synthèse et étude structurale des ligands tétrasubstitués L21-L23 et L31-L33	117
3.1. Synthèse des ligands L21-L23 et L31-L33	118
3.1.1. Dérivés imino imidazole L21-L23	118
3.1.2. Dérivés imidazole/pyrazole L31-L33	119
3.2. Étude structurale des ligands L32 et L33	120
4. Étude de la complexation en solution	121
4.1. Étude de complexation en solution des ligands L21-L23	121
4.2. Étude de complexation en solution des ligands L31-L33	126
5. Étude de l'extraction liquide-liquide	128
6. Étude de complexation à l'état cristallin	129
6.1. Réseau 3D L31·3AgNO ₃	129
6.2. Réseau 1D L33·CdBr ₂	131
7. Conclusion.....	132

Chapitre V : Synthèse et étude de CA et TCA portant des groupements oxamate

1. Généralité	137
2. Synthèse des dérivés oxamates de CA et TCA	140

3. Étude des ligands à l'état cristallin.....	141
4. Études de complexation en solution.....	142
4.1. Étude de complexation en solution des dérivés oxamates en conformation 1,3 alternée (L24-L28)	142
4.2. Étude de complexation en solution des dérivés oxamates en conformation cône....	146
4.3. Étude d'extraction liquide-liquide des ligands L29 et L30	148
5. Conclusion.....	149

Conclusion générale

Annexe I : Partie expérimentale

Annexe II : Méthodes d'étude

Annexe III : Données cristallographiques

Chapitre I : Introduction

CHAPITRE**I****Introduction****Sommaire**

1. Calixarène	4
1.1. Historique	4
1.2. Nomenclature.....	5
1.2.1. Synthèse du calix[4]arène	5
1.2.2. Synthèse en une seule étape : Condensation	5
1.2.3. Synthèse en plusieurs étapes	6
1.2.3.1. Synthèse multi-étape non-convergente.....	7
1.2.3.2. Synthèse multi-étape convergente	7
1.3. Description des conformations de calix[4]arène.....	8
1.4. Fonctionnalisation des calix[4]arène	10
2. Thiacalixarène.....	11
2.1. Synthèse des thiacalixa[4]rènes	11
2.2. Conformation des thiacalix[4]arènes	13
2.3. Comparaison entre <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arène et <i>p-tert</i> -butylthiacalix[4]arène	13
2.4. Fonctionnalisation des thiacalixarènes	14
3. Tectonique Moléculaire	16
3.1. La reconnaissance moléculaire	16
3.2. L'itération du processus de reconnaissance.....	17
3.3. Réseaux moléculaire de coordination	19
3.4. Intérêt et application des MOFs.....	20
4. Objectif des travaux	21

Cette thèse est centrée sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules à base de calixarène et à l'étude de leurs propriétés complexantes (à l'état solide et en solution) et extractantes.

Les récepteurs moléculaires sont des architectures dont les atomes sont maintenus par des liaisons covalentes. Ces espèces sont capables de fixer sélectivement des substrats ioniques ou moléculaires (ou les deux) au moyen d'interactions intermoléculaires diverses, aboutissant à un assemblage d'au moins deux entités appelé « supermolécule » ou complexe.¹

Pour la formation de supermolécules, les deux parties impliquées (récepteur et substrat) dans l'association doivent se reconnaître spécifiquement, tout comme une clé et une serrure doivent s'ajuster (Figure 1). Cet ajustement résulte de la complémentarité de forme, de taille et de charge entre le substrat et le récepteur.² La formation de ces espèces découle d'interactions non-covalentes et réversibles telles que les liaisons de coordination, les interactions électrostatiques, les contacts de van der Waals, la liaisons hydrogène etc,



Figure 1 : Modèle de clé et serrure d'Emile Fischer.

Ces phénomènes d'association moléculaire sont des points de repère et sources d'inspiration pour la chimie des interactions intermoléculaires : **la chimie supramoléculaire**.³

L'essor de cette chimie et les applications qui en découlent, motivent, depuis plusieurs décennies, un grand nombre de chimistes, en particulier les équipes spécialisées dans la chimie des calix[n]arènes (Figure 2).

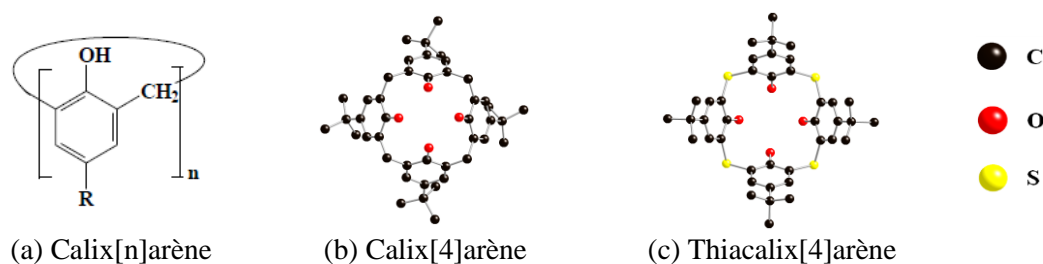


Figure 2 : Structure générale de calix[n]arène (a), calix[4]arène (b) et thiacalix[4]arène (c).

Ces derniers sont des macrocycles formés de (n) unités phénoliques, avec n variant de 4 à 20, reliées entre elles, soit par des ponts méthyléniques (calixarènes) ou bien par des ponts soufrés (thiacalixarènes).

Dans le présent travail, nous avons utilisé le *p-tert*-butylcalix[4]arène et le *p-tert*-butylthiacalix[4]arène comme squelette pour la synthèse de nouveaux macrocycles portant des sites de coordination périphériques. Le choix du tétramère cyclique découle de la facilité à contrôler la conformation de ces entités.

1. Calixarène

Les calixarènes sont des macrocycles formés de n unités phénoliques (n varie de 4 à 20) reliées entre elles par des ponts méthyléniques en position ortho par rapport au groupement hydroxyle. Ils possèdent une cavité hydrophile au niveau des groupements hydroxyles et une autre hydrophobe entre les noyaux benzéniques.

1.1. Historique

La réaction de condensation du phénol sur le formaldéhyde est décrite pour la première fois par Adolphe Von Baeyer⁴ : il obtient une résine phénolique dure et cristalline qu'il n'arrive pas à caractériser. Cette voie a permis à Léo Baekeland de synthétiser la Bakélite en 1907, qui est le premier plastique synthétique utilisé comme isolant électrique et thermique et aussi pour la fabrication d'objets moulés.⁵

En 1942, Zinke et Ziegler⁶ ont contrôlé la condensation du formaldéhyde avec différents phénols *para*-alkylés en présence de soude aqueuse. Cette opération a permis la synthèse de polymères linéaires (Figure 3 (a)) plus faciles à étudier que les produits de condensation du phénol non substitué.

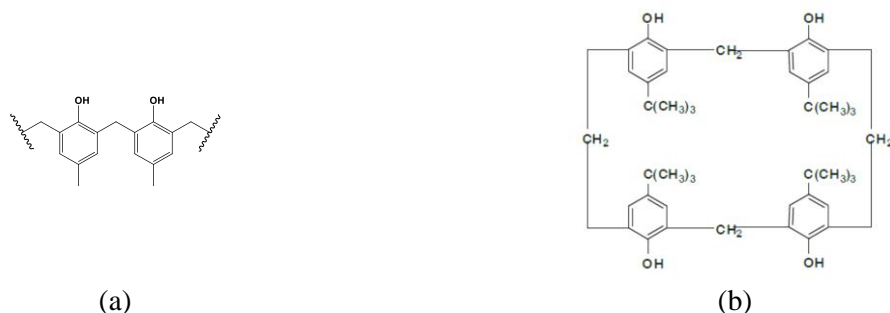


Figure 3 : Polymère obtenu après condensation de formaldéhyde avec le phénol *para*-alkylé (a) ; Première structure du *p-tert*-butylcalix[4]arène proposée par Zinke et Ziegler (b).⁷

Après deux années de recherche, ils ont obtenu pour la première fois un solide cristallin présentant un point de fusion supérieur à celui de la résine formée par condensation du *para-tert*-butylphénol avec le formaldéhyde. Ainsi, Zinke et Ziegler ont proposé une structure tétramérique cyclique (Figure 3 (b)).⁷

Le développement de cette chimie n'a eu lieu que dans les années 80 avec les travaux de C. D. Gutsche principalement. Ce dernier a montré que la condensation du formaldéhyde avec le *p-alkyl*phénol conduit à la formation de macrocycles de tailles différentes isolables sous forme de tétramère, hexamère et octamère essentiellement.^{8,9}

1.2. Nomenclature

Gutsche introduit alors le terme "calixarène" pour le tétramère cyclique par analogie avec la forme d'un vase grec connu sous le nom Calice (Figure 4). Le préfix "calix" provient du grec et signifie calice (en latin calix) et le suffixe "arène" indique la présence des noyaux aromatiques.¹⁰ Ainsi, un macrocycle composé de quatre unités phénoliques est nommé calix[4]arène où le nombre des phénols est entre crochet avec un préfixe "calix" et un suffixe "arène". Par la suite le calix[4]arène sera noté **CA**.

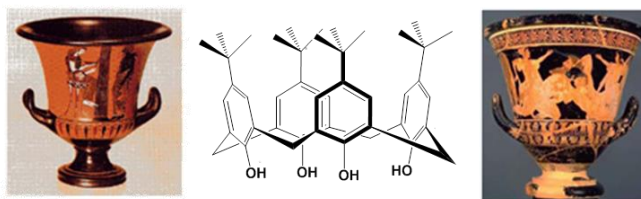


Figure 4 : Origine du terme 'calixarène' : analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec "calix crater".

1.2.1. Synthèse du calix[4]arène

Les calixarènes sont synthétisés, avec un bon rendement, soit en une seule étape soit en plusieurs étapes décrites ci-dessous.

1.2.2. Synthèse en une seule étape : Condensation

Le *p-tert*-butylcalix[4]arène est synthétisé en chauffant, pendant 2 heures à 110 - 120 °C, un mélange de *p-tert*-butylphénol avec une solution de formaldéhyde à 37% (4 équivalents) en présence de 0.045 équivalent (par rapport au phénol) de NaOH. On obtient un précurseur contenant un mélange d'oligomères linéaires de *p-tert*-butylphénol (Figure 5). Ce précurseur est ensuite chauffé à reflux dans le diphényléther pendant 2 heures. Le tétramère cyclique est alors

obtenu par précipitation avec de l'acétate d'éthyle et recristallisé dans le toluène ; le rendement est de 50 - 60%.^{11,8,9}

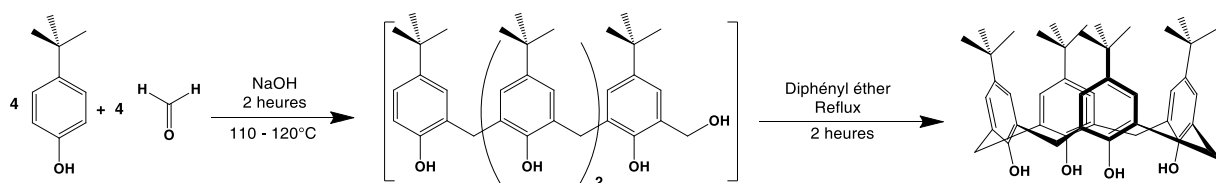


Figure 5 : Synthèse en une étape de *p*-tert-butylcalix[4]arène.¹¹

Plus récemment, Numora et ses collaborateurs¹² ont développé la synthèse du *p*-tert-butylcalix[4]arène en utilisant le chauffage par micro-ondes (Figure 6) et en jouant sur plusieurs facteurs (température, composition de solvant, concentration de base) et en utilisant les mêmes précurseurs et solvants. Le meilleur rendement obtenu est de 53%.

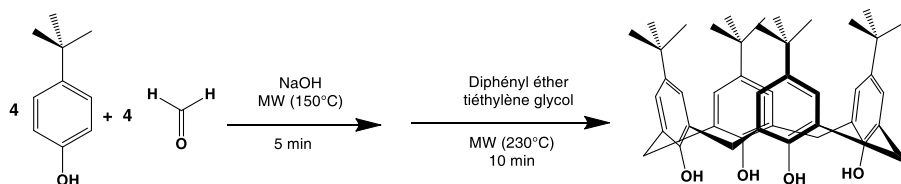


Figure 6 : Synthèse de *p*-tert-butylcalix[4]arène assistée par micro-ondes.¹²

De plus, Numora a montré, en utilisant la synthèse par voie micro-ondes, la transformation de l'hexamère et de l'octamère en tétramère (Figure 7). Les meilleurs rendements obtenus pour cette transformation sont de 37% pour l'hexamère et de 52% pour l'octamère.

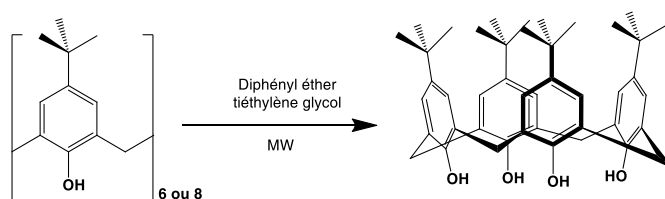


Figure 7 : Transformation de l'octamère ou hexamère en tétramère.¹²

1.2.3. Synthèse en plusieurs étapes

Les méthodes utilisées conduisent à de faibles rendements comparées à la synthèse mono étape. On distingue deux méthodes de synthèse :

- ◆ Synthèse multi-étape non-convergente
- ◆ Synthèse multi-étape convergente

1.2.3.1. Synthèse multi-étape non-convergente

Hayes et Hunter¹³ ont développé une méthode séquentielle, en dix étapes, passant par la formation de chaînes linéaires, en condensant l'*o*-bromométhylphénol sur d'autres phénols (Figure 8), pour terminer par une réaction de cyclisation (Rdt = 28%).

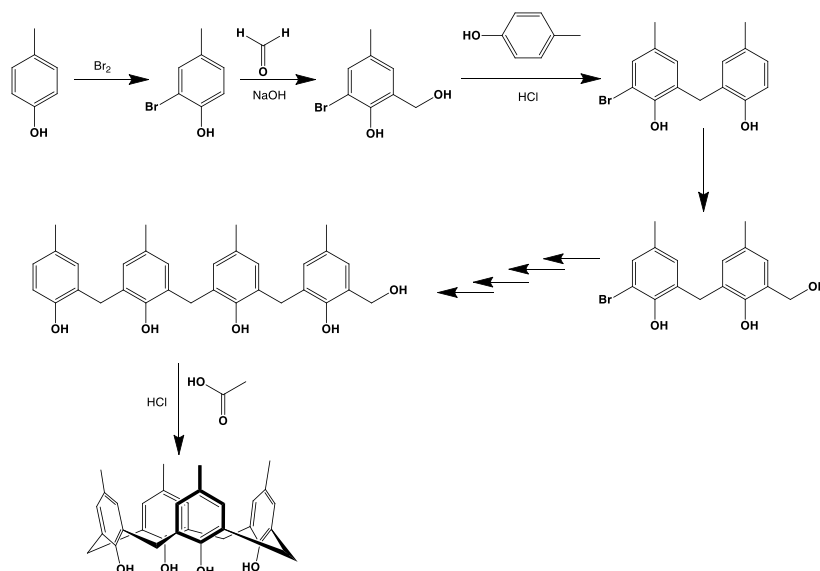


Figure 8 : Synthèse de *p*-méthylcalix[4]arène par la méthode multi-étape non convergente.¹³

L'avantage de cette méthode est la possibilité de synthétiser des calixarènes avec un nombre impair d'unités phénoliques, ce qui n'est pas observé par la synthèse mono-étape.

1.2.3.2. Synthèse multi-étape convergente

Pour surmonter le problème d'un grand nombre d'étapes réactionnelles nécessaires pour la méthode multi-étape non convergente, Böhmer¹⁴ a développé une synthèse multi-étape convergente pour laquelle le bis-*o*-hydroxyméthylphénol a été fonctionnalisé. La condensation sur d'autres phénols conduit à un trimère linéaire, la réaction se termine par cyclisation par ajout d'un bis-*o*-halométhylphénol afin d'obtenir le calix[4]arène (Figure 9) portant différents groupements en *para* avec un rendement variant de 3 à 15%.

Cette dernière méthode est de type 3+1. Böhmer¹⁵ a également décrit la synthèse convergente de type 2+2, 2+1+1, 1+1+1+1.

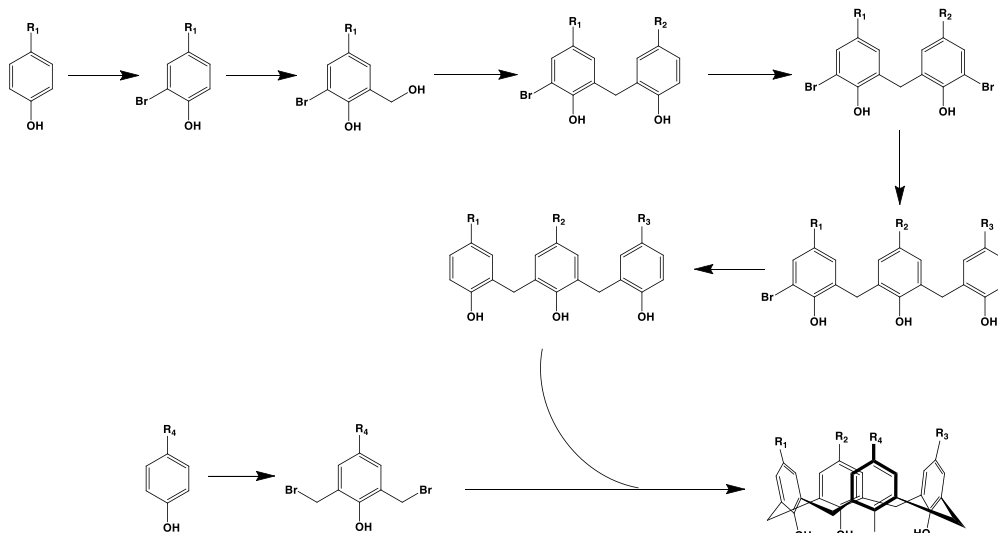


Figure 9 : Synthèse convergente élaborée par Böhmer.¹⁴

1.3. Description des conformations de calix[4]arène

Les calixarènes, à cause de la rotation des phénols autour de l'axe de la liaison σ des ponts méthyléniques, montrent, à température ambiante ou plus élevée, une mobilité conformationnelle en solution.

Le calix[4]arène présente quatre conformations limites différentes appelées cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée (Figure 10).

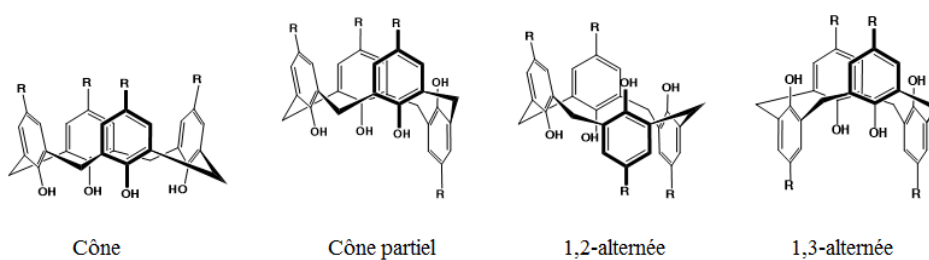


Figure 10: Représentation des conformères du calix[4]arène.

En solution, à température ambiante, la RMN ^1H permet de distinguer entre les quatre conformations par les signaux correspondants aux ponts méthyléniques, des fonctions hydroxyde ou bien aux groupements *tert*-butyl (Figure 11).

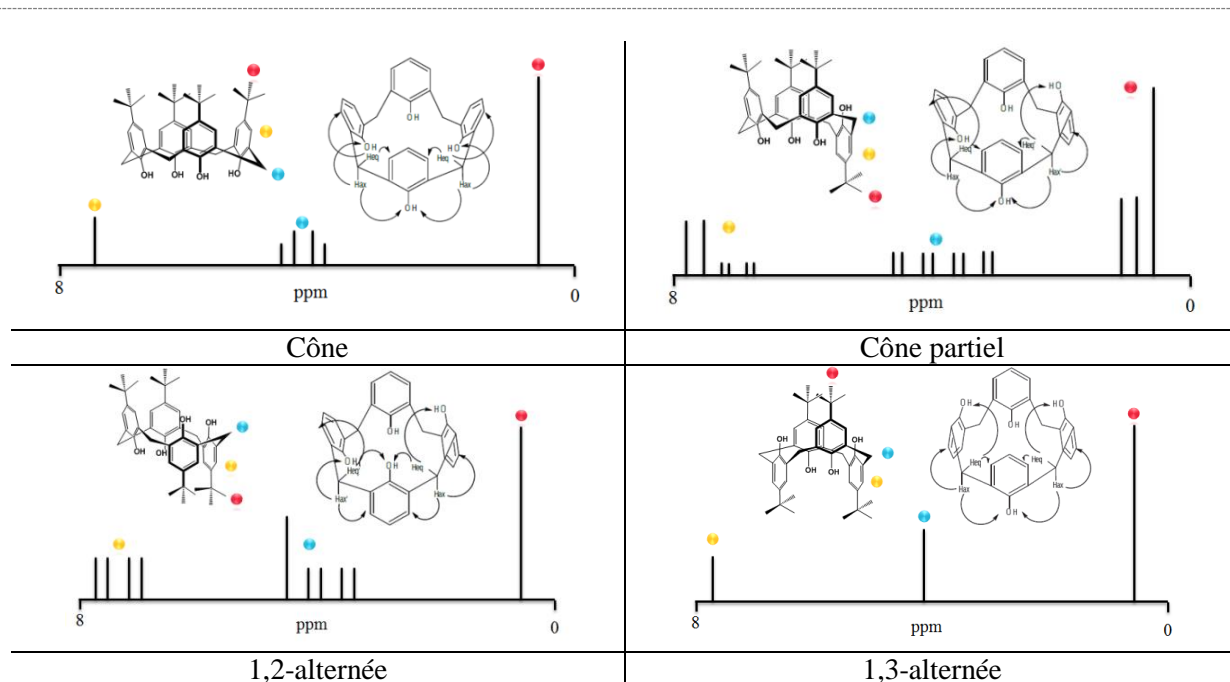


Figure 11: Spectres RMN ^1H pour chaque conformation du *p*-*tert*-butylcalix[4]arène.

Mendoza¹⁶ a montré que le déplacement chimique des ponts méthyléniques est différent en RMN du ^{13}C à cause de l'orientation des phénols (Figure 12). Ainsi, lorsque les deux phénols sont orientés dans le même sens (*syn*), le déplacement chimique de $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$ se situe entre 29-33 ppm et lorsque l'orientation est *anti*, le déplacement chimique est supérieur à 37 ppm.

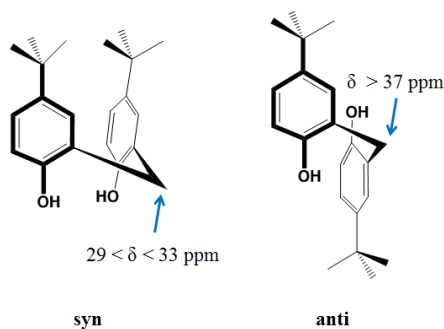


Figure 12: Déplacements chimiques en RMN ^{13}C de l'atome de carbone du pont méthylénique du calix[4]arène.

Dans le cas où les groupements hydroxyles sont substitués par des alkyles, la conformation dépend de la nature de la chaîne alkyle. Un mélange de conformations est habituellement obtenu si la chaîne alkyle présente plus de deux atomes de carbones et les *isomères* dans ce cas, ne sont plus interconvertibles.¹⁷ La nature de la conformation obtenue dépend de nombreux facteurs comme le solvant, la nature de la base utilisée lors de la synthèse, la température et la nature des substituants, nous verrons cela en détail dans la section consacrée à la synthèse des différents composés.

À l'état solide, tous les calix[4]arènes adoptent la conformation cône lorsque les groupement hydroxyles ne sont pas substitués à cause de l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires.¹⁸

1.4. Fonctionnalisation des calix[4]arène

Les calix[4]arènes parents (non modifié) sont difficiles à manipuler en solution du fait de leurs faibles solubilité dans la pluparts des solvants organiques. Ils ne présentent presque pas de propriétés complexantes *vis-à-vis* des métaux, mais ils sont capables de complexer des cations métalliques après ionisation d'un ou de plusieurs groupements hydroxyle.

La modification des calixarènes parents permet d'améliorer les propriétés complexantes et extractantes et, la sélectivité de ces dérivés *vis-à-vis* des métaux.

Les calix[4]arènes peuvent être fonctionnalisés en quatre positions (Figure 13) :

- ◆ En position *para* des aromatiques (bord supérieur, upper rim)
- ◆ Au niveau des groupements hydroxyles (bord inférieur, lower rim)
- ◆ Au niveau des ponts méthyléniques
- ◆ En position *méta* des phénols

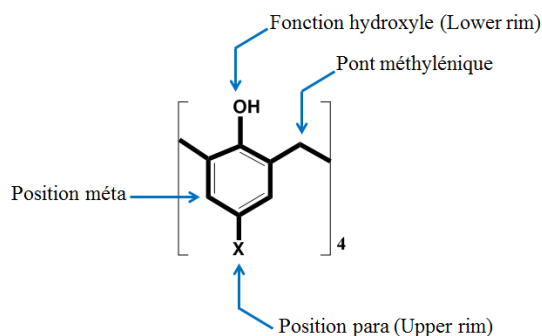


Figure 13: Sites chimiquement modifiables sur un calix[4]arène.

Le changement de la nature chimique des ponts reliant les unités phénoliques permet d'augmenter le nombre de sites de coordination mais aussi de modifier la taille de cavité.

Pour **CA**, seuls les oxygènes des phénols participent à la coordination des métaux. En changeant les ponts méthyléniques par des atomes de soufre (par la suite le tétrathiocalix[4]arène sera noté **TCA**), le nombre de site de coordination augmente conduisant à la possibilité de formation de chélates comportant des atomes de soufre. (Figure 14).¹⁹

De plus, la liaison C-S dans **TCA** est plus longue que la liaison C-O dans **CA**, la taille de la cavité du **TCA** est plus grande (Figure 20).

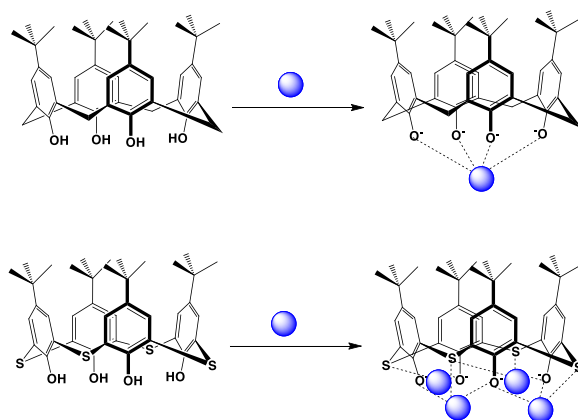


Figure 14: Comparaison de formation des complexes entre CA et TCA et un cation métallique.¹⁹

Il existe, dans la littérature, plusieurs autres exemples de modification du pont (Figure 15).

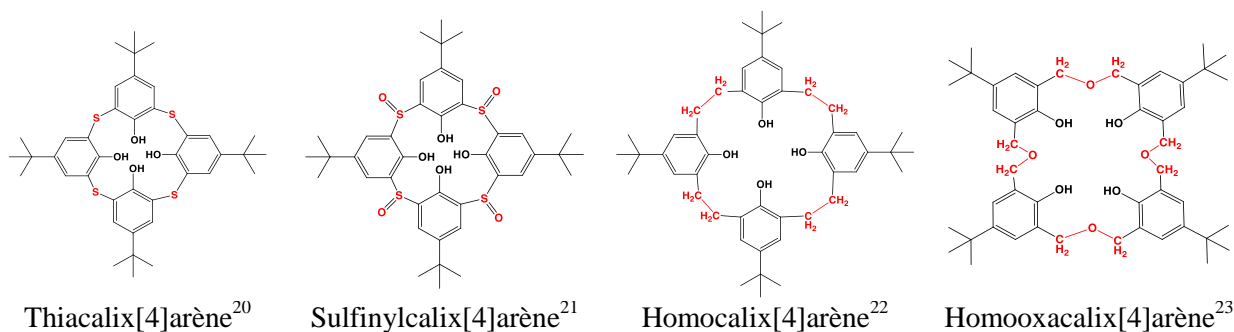


Figure 15: Calix[4]arènes modifiés au niveau du pont méthylénique.

Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse, sont concentrés sur la famille calix[4]arène et de thiocalix[4]arènes résultant de la modification du pont, comme squelettes pour la formation de ligands pour la complexation et extraction de métaux.

2. Thiocalixarène

2.1. Synthèse des thiocalixa[4]rènes

Les thiocalixarènes ont vu le jour en 1993 avec les travaux de l'équipe de Sone.²⁰ La synthèse, en plusieurs étapes, commence par la formation d'oligomères linéaires contenant quatre noyaux phénoliques et trois atomes de sulfures. Ces derniers sont ensuite cyclisés par SCl_2 (Figure 16). Le faible rendement reporté est de 4%.

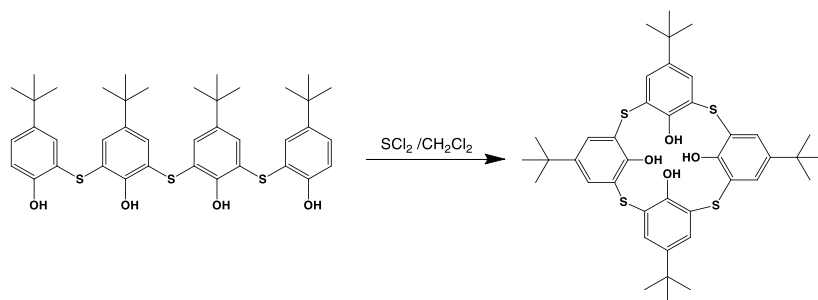


Figure 16: Synthèse de *p*-tert-butylthiacalix[4]arène par cyclisation d'oligomères linéaires.²⁰

Quatre ans plus tard, Kumagai²⁴ a proposé une autre voie de synthèse, en une seule étape, permettant d'atteindre 54% de rendement. Cette méthode consiste à chauffer le *p*-tert-butylphénol avec de la fleur de soufre dans le tétraglyme (tétraéthylène glycol diméthyléther) en présence de NaOH à 230 °C (Figure 17). Cette réaction s'accompagne de la formation de *p*-tert-butylthiacalix[5]arène et *p*-tert-butylthiacalix[6]arène (en faibles quantités).

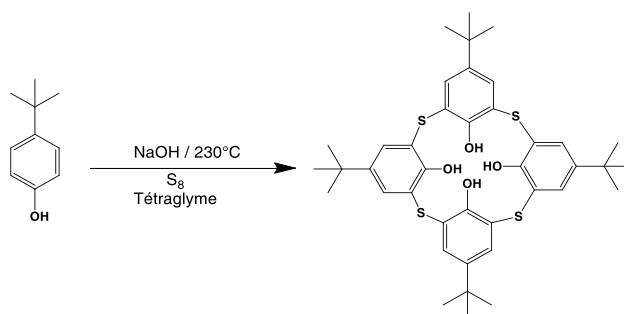


Figure 17: Schéma de synthèse de *p*-tert-butylthiacalix[4]arène selon Kumagai.²⁴

Agrawal et Pancholi²⁵ ont récemment utilisé la voie de synthèse précédemment décrit en utilisant les micro-ondes (Figure 18). Le temps de cette synthèse est seulement de 3 minutes avec un rendement de 90-95%.

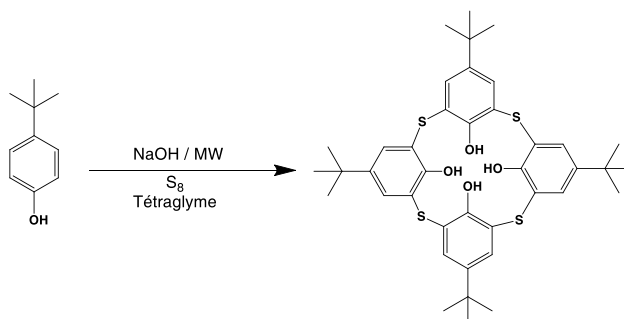


Figure 18: Synthèse de *p*-tert-butylthiacalix[4]arène par voie micro-ondes.²⁵

2.2. Conformation des thiacalix[4]arènes

Comme pour calix[4]arène, le thiacalix[4]arène adopte en solution quatre conformations limites. En conformation cône, pour le tétramère classique, les protons axiaux et équatoriaux ne sont pas influencés par le même élément chimique, ce qui conduit à un système AB pour le pont méthylénique. Par contre, en conformation 1,3 alternée, les protons axiaux et équatoriaux sont équivalents, ce qui conduit à un singulet en RMN ^1H (Voir § 1.4).

En changeant le pont méthyléniques par des atomes des atomes de soufre, les spectres RMN ^1H de thiacalix[4]arène en conformation cône et 1,3-alternée sont similaires, tandis que les deux autres conformations (cône partiel et 1,2-alternée) sont faciles à distinguer par RMN ^1H (Figure 19).

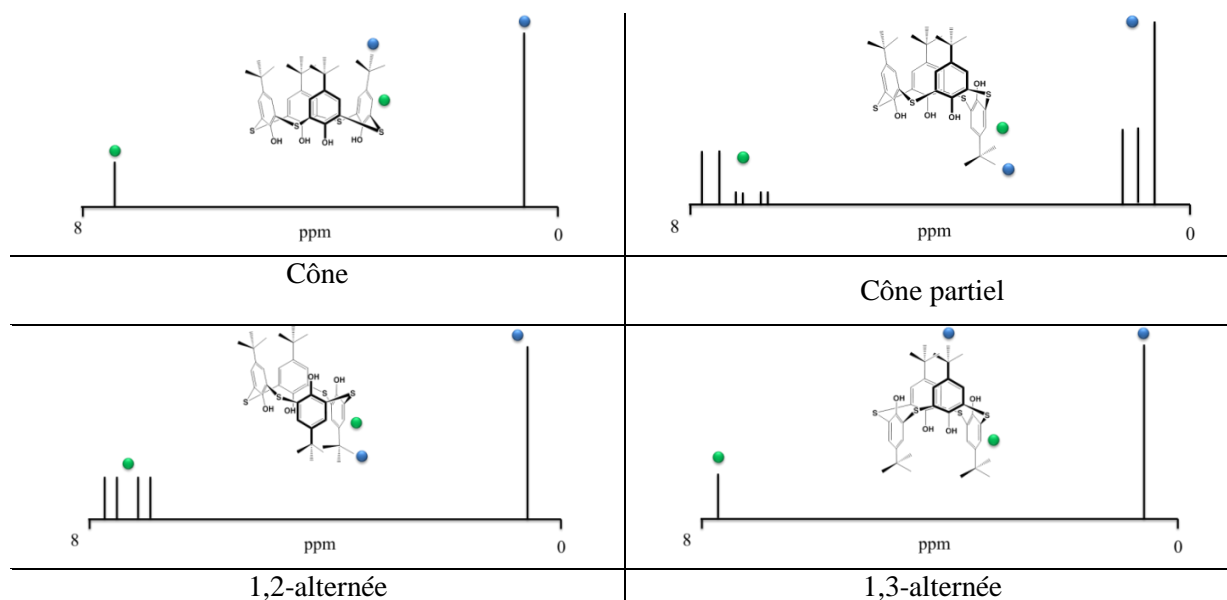


Figure 19: Allure et multiplicité des signaux en RMN ^1H prévisibles pour les différents conformères du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène.

2.3. Comparaison entre *p-tert*-butylcalix[4]arène et *p-tert*-butylthiacalix[4]arène

Le remplacement des ponts méthyléniques par des atomes de soufre, modifie certaines propriétés des calixarènes. Sone²⁶ a montré, par des études RMN et IR, que le remplacement progressif des ponts méthyléniques diminue la force des liaisons hydrogènes intramoléculaires ; ceci est dû à la longueur de la liaison entre le carbone en *ortho* du phénol et le pont soufré (liaison C-S) qui est plus longue par comparaison avec la liaison C-O pour son analogue

calixarène classique (Figure 20). Ceci a pour conséquence d'augmenter le diamètre de la cavité de 0.6 Å.

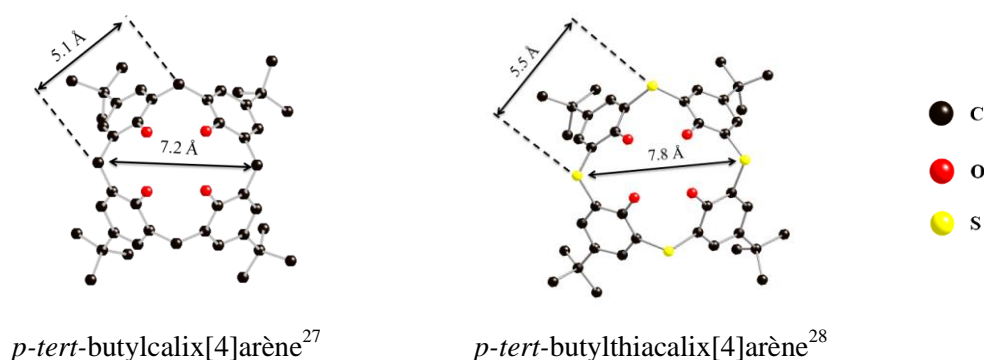


Figure 20: Structure cristalline de *p-tert-butylcalix[4]arène* et de *p-tert-butylthiacalix[4]arène* : comparaison de la métrique des deux espèces.

L'éloignement des groupements hydroxyles dans le cas de thiacalixarène engendre un abaissement de 2 Kcal.mol⁻¹ de l'énergie libre d'activation ΔG associée à la rotation conduisant à l'interconversion conformationnelle (Tableau 1), cela a été estimé à partir des données spectroscopiques.²⁵

Tableau 1 : propriétés spectroscopiques de *p-tert-butylcalix[4]arène* et *p-tert-butylthiacalix[4]arène*.²⁵

	Température de coalescence	Energie libre d'activation ΔG	ν OH (cm ⁻¹)	δ OH (ppm)
<i>p-tert-butylcalix[4]arène</i>	58°C	15.5 kcal.mol ⁻¹	3160	10.34
<i>p-tert-butylthiacalix[4]arène</i>	17°C	13.5 kcal.mol ⁻¹	3300	9.53

2.4. Fonctionnalisation des thiacalixarènes

Comme les calixarènes, les thiacalixarènes peuvent être fonctionnalisés en quatre positions :

- ◆ En position *para* des aromatiques (bord supérieur, upper rim)
- ◆ Au niveau des groupements hydroxyles (bord inférieur, lower rim)
- ◆ Au niveau des ponts (oxydation des atomes de soufre)
- ◆ En position *méta* des phénols

À cause de la présence des atomes de soufre reliant les unités phénoliques, les thiacalixarènes peuvent subir des transformations uniques : l'oxydation du soufre en sulfinyl ou bien sulfonyl²⁹ (Figure 21).

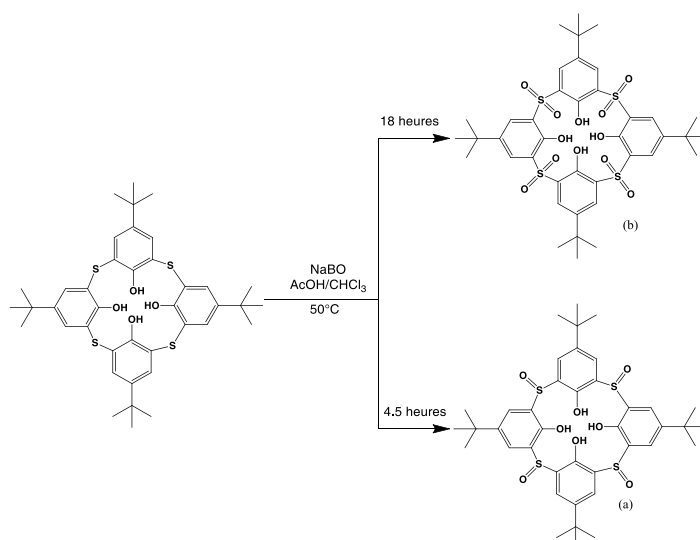


Figure 21: Schéma de synthèse de *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arène (a) et *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arène (b).²⁹

Notre équipe^{30,21} a montré que le *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arène et le *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arène adoptent à l'état solide la conformation 1,3 alternée, contrairement aux dérivés *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arène et *p*-*tert*-butylcalix[4]arène qui adoptent une conformation cône. Cette conformation est due à la liaison intramoléculaire entre les groupements hydroxyles de phénols et les oxygènes du sulfonyl (Figure 22).

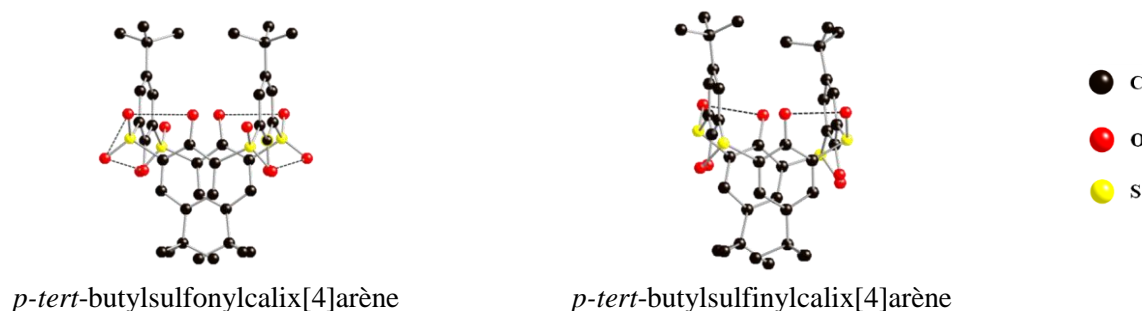


Figure 22: Structure cristalline de *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arène et *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arène.^{21,30}

Un des objectifs de ce travail est la formation de réseaux de coordination à l'état solide en utilisant les principes de la « *Tectonique Moléculaire* ». L'autre objectif est l'utilisation de calixarène pour la reconnaissance ionique en solution. Les nouveaux ligands synthétisés, adoptant la conformation 1,3-alternée, offrent des sites de coordinations disposés de manière divergente (Exo-récepteur ; Figure 26). Cette disposition des sites coordinants est particulièrement bien adaptée pour la formation de réseaux moléculaires (architectures périodiques étendues) en présence de métaux. En parallèle, nous avons également étudié leurs propriétés complexantes et extractantes en solution.

3. Tectonique Moléculaire

La "Tectonique Moléculaire"³¹ est une branche de la chimie supramoléculaire qui traite, à l'état cristallin, des architectures moléculaires de grande taille par processus d'auto-assemblage entre les briques de construction, appelées tectons par le biais d'interactions non covalentes. Le tecton, du grec τέκτων, signifie "élément de construction".

La *Tectonique Moléculaire* repose sur deux principes :

- ◆ La reconnaissance moléculaire
- ◆ L'itération du processus de reconnaissance

3.1. La reconnaissance moléculaire

La reconnaissance moléculaire repose sur les interactions entre différents tectons (ligands ou récepteurs). Elle est basée sur des facteurs énergétiques (force de l'interaction) et structuraux (complémentarité en taille, nature et orientation des sites d'interactions (Figure 23). La reconnaissance entre les tectons conduit aux "nœuds d'assemblage" du réseau.

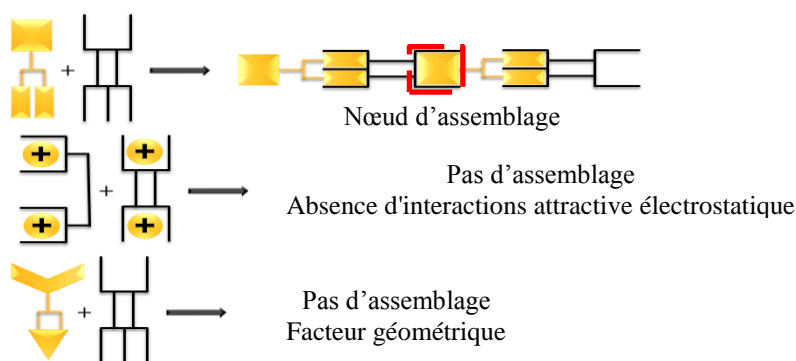


Figure 23: Schéma de reconnaissance moléculaire des tectons conduisant aux nœuds d'assemblage.

Le facteur énergétique joue un rôle important dans l'interaction entre les éléments de construction. Plusieurs types d'interaction sont envisagés (Figure 24) :

- ◆ Les interactions de van der Waals : ce sont des interactions de faibles énergie ($< 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$) composées de trois groupes distincts : 1) les forces de Keesom (entre dipôles permanents) ; 2) les force de Debye (entre dipôle permanent et dipôle induit) et 3) les forces de London (entre dipôles induits).
- ◆ Les interactions π - π : ce sont des interactions assez fortes par rapport aux interactions de van der Waals ($\sim 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

- ◆ Liaison hydrogène : est formée entre un atome fortement électronégatif et un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome électronégatif que lui. L'énergie de la liaison hydrogène est située entre 10 et 65 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- ◆ Les interactions électrostatiques : composées de deux groupes : 1) l'interaction électrostatique charge-charge qui s'établit entre deux composés de charges opposées et 2) l'interaction ion-dipôle qui s'établit entre une charge et un dipôle. Leur énergie est comprise entre 50 et 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- ◆ Les liaisons de coordination : résultent de l'interaction entre un ion métallique et un atome portant un ou plusieurs doublets libres. Son énergie est comprise entre 50 et 350 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

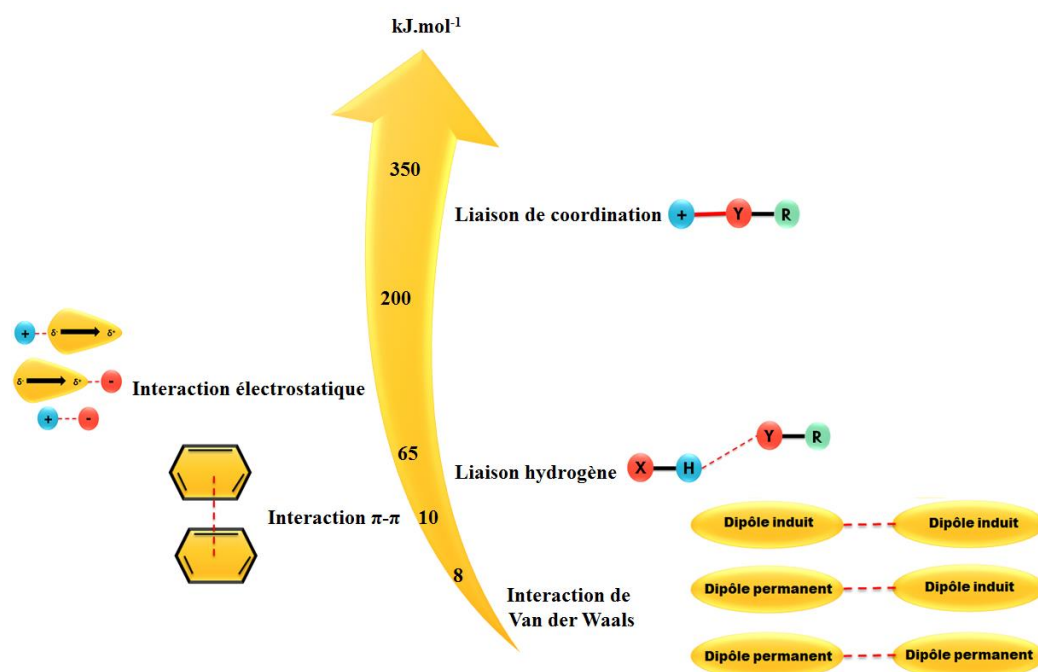


Figure 24: Différentes interactions non covalentes impliquées en reconnaissance moléculaire.

3.2. L'itération du processus de reconnaissance

L'itération du processus de reconnaissance aboutit, à l'état cristallin, à une translation des nœuds d'assemblage selon une, deux ou trois directions de l'espace. Elle dépend de l'orientation et de la disposition géométrique des sites d'interaction sur les tectons qui sont des entités organiques ou bien métallo-organiques. En fonction de ces paramètres, on distingue deux familles de ligands selon leur orientation:

- ◆ Endo-récepteur
- ◆ Exo-récepteur

Les endo-récepteurs sont des ligands possédant des sites d'interactions dirigés vers l'intérieur (orientation convergente), ils forment avec un substrat des complexes discrets (Figure 25).

Les exo-récepteurs sont des tectons portant des sites d'interactions dirigés vers l'extérieur (orientation divergente). L'association de ces tectons avec un substrat dont l'orientation de ses sites d'interaction ne permet pas l'itération du processus de reconnaissance forme un complexe discret de type « bouchon » (Figure 25).

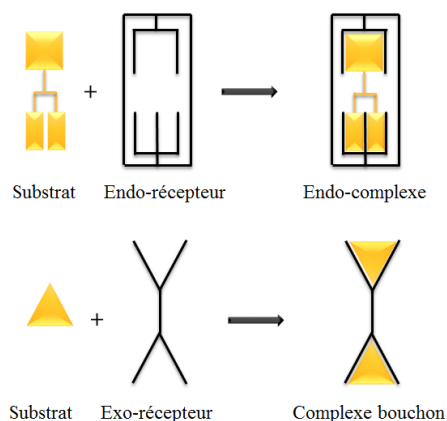


Figure 25: Assemblage convergent lors de la reconnaissance.

Par contre, si un substrat possède des sites d'interaction orientés de façon divergente, il forme avec un exo-récepteur des réseaux moléculaires (Figure 26) dont la dimensionnalité peut varier de 1 à 3.

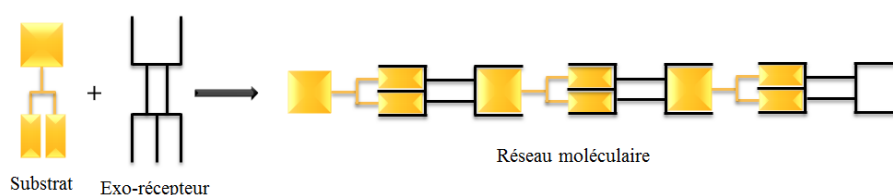


Figure 26: Formation d'un réseau moléculaire à partir de deux tectons avec des sites orientés de façon divergente.

En fonction du nombre et de l'arrangement des sites d'interactions sur les exo-récepteurs, les réseaux moléculaires formés peuvent avoir différentes dimensionnalités. Celle-ci est définie par le nombre de translation du motif d'interaction (nœud d'assemblage).

Les réseaux moléculaires peuvent être uni-, bi- ou tri-dimensionnels (Figure 27). Ainsi, des tectons possédant des sites d'interactions divergents orientés à 180° forment un réseau monodimensionnel (réseaux α). Tandis que, si les sites d'interaction sont orientés de 90°, par

exemple, le réseau moléculaire formé est bidimensionnel (réseau β) et lorsqu'ils sont orientés dans les trois directions de l'espace, le réseau moléculaire est tridimensionnel (réseau γ).

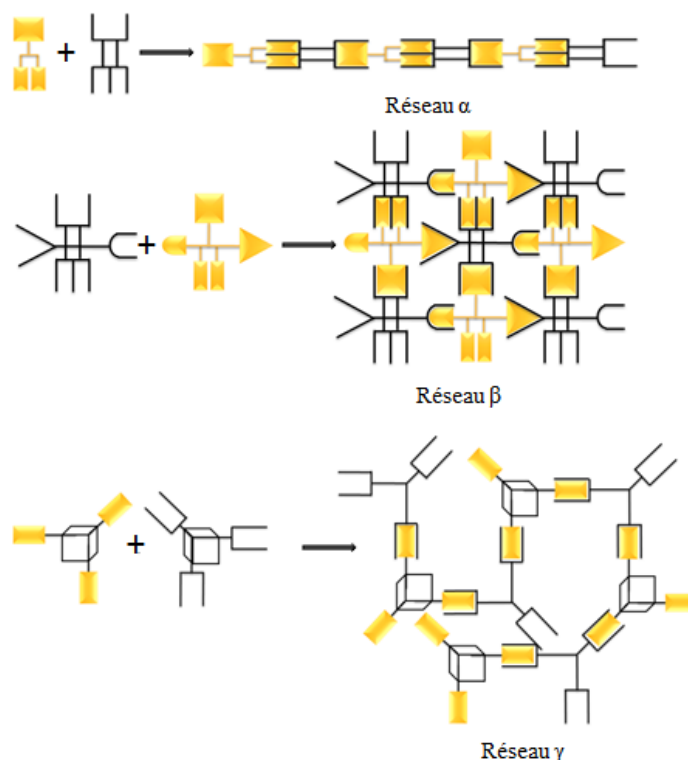


Figure 27: Dimensionnalités (1, 2 et 3) des réseaux moléculaires.

Ces architectures hautement ordonnées ne peuvent être formées que si les interactions entre les tectons sont réversibles. Ce phénomène est appelé auto-réparation. C'est un processus dynamique d'association et de dissociation permettant l'élimination des défauts structuraux intervenant lors du processus d'auto-assemblage.

3.3. Réseaux moléculaire de coordination

Les réseaux moléculaires de coordination dont une sous-classe est appelée MOF (Metal-Organic Framework) sont des architectures métallo-organiques résultants de l'assemblage entre des tectons organiques avec un ou plusieurs métaux ou tectons métalliques. Ces architectures sont formées par une succession des tectons organiques et centres métalliques. Ces derniers se comportent comme connecteurs en pontant les tectons organiques successifs.

La nature des réseaux formés dépend de deux facteurs³² :

- ◆ la géométrie de coordination et le degré d'oxydation du métal qui détermine le nombre de ligands autour du centre métallique ainsi que leur disposition dans l'espace.

- ◆ L'orientation, la nature du connecteur et le nombre de points de connectivité (sites d'interactions) du tecton

3.4. Intérêt et application des MOFs

Les réseaux de coordinations attirent, depuis environ deux décennies, un grand intérêt, comme en témoigne le nombre croissant de publications liées à ce domaine (Figure 28).³³ Cet intérêt grandissant est lié aux applications dans différents domaines (chimie, physique, électronique, environnement,...) que ce type d'architectures peuvent présenter (Figure 29).^{34,35}

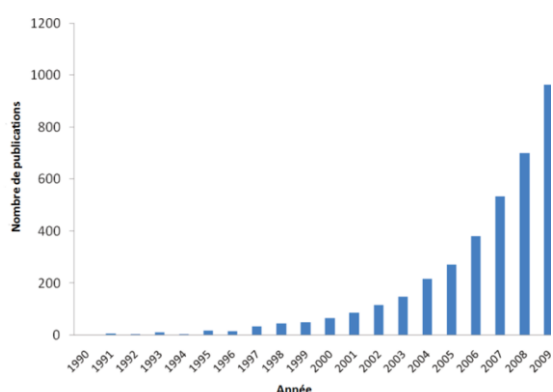


Figure 28: Nombre de publication sur les MOF.³³

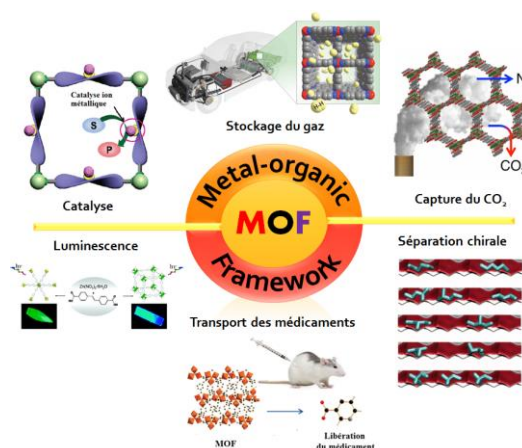


Figure 29: Exemples d'applications des MOFs.

Comme exemple d'application, pour certains MOF comportant des anions dans leurs pores, il est possible d'effectuer des échanges anioniques. En effet, le MOF $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ a été immergé dans une solution contenant du NaPF_6 pendant 15 minutes. Après filtration et séchage, l'échange anionique entre l'anion ClO_4^- contenu dans le MOF et l'anion PF_6^- en solution a lieu.³⁶

On peut citer beaucoup d'exemple d'absorption de gaz spécifiques ou de vapeurs de solvants par les MOF, de même que la détection et le piégeage de composés volatils. Par exemple, le méthane est un composant principal du gaz naturel, son stockage par des absorbants classiques ne répond pas aux exigences commerciales. Dans ce cas, l'utilisation de MOFs, présentant des pores bien adaptés au méthane, est efficace pour le piégeage de ce dernier (Figure 30).³⁷

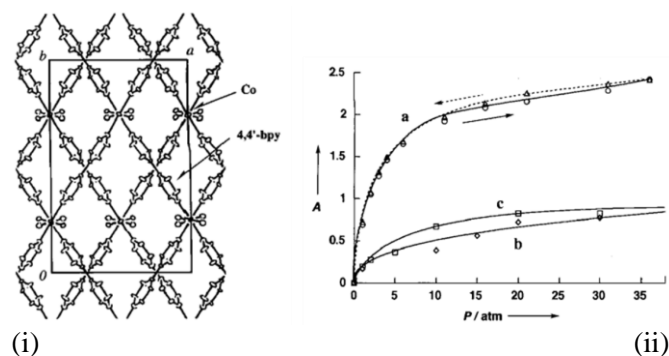


Figure 30: (i) Structure de $\{[Co_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot 4H_2O\}_n$ vu selon l'axe *c*, (ii) Stockage isotherme de CH_4 (a), de N_2 (b) et de O_2 (c). A = absorption en mmol du gaz absorbé par gramme d'échantillon anhydre.³⁷

4. Objectif des travaux

Cette thèse a pour objectif la synthèse de nouveaux dérivés macrocycliques de type calixarène (CA) et des thiacalixarène (TCA) en conformation 1,3 alternée, portant de sites de coordination sur la partie inférieure (lower rim) du macrocycle (Figure 31).

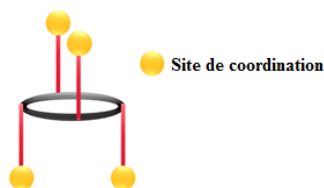


Figure 31: Schéma général des tectons synthétisés à base de calixarène.

Comme déjà mentionné (§ 2.4.), nous avons choisi d'utiliser les dérivés en conformation 1,3 alternée pour générer des tectons ayant des sites de coordination disposés symétriquement de manière divergente (Figure 23). Ces dérivés ont été utilisés pour la formation de réseaux moléculaires à l'état solide par autoassemblage moléculaire.

Au cours de ce travail, nous avons fonctionnalisé les calixarènes sur le bord inférieur en y introduisant des groupements coordinants de type pyridine (*ortho*, *mé*ta et *para*), imidazole, pyrazole, catéchol et, pour la première fois, oxamate, liés au macrocycle par différents connecteurs de type imine, amine et amide (Figure 32). Tous les produits sont tétrasubstitués et en conformation 1,3 alternée.

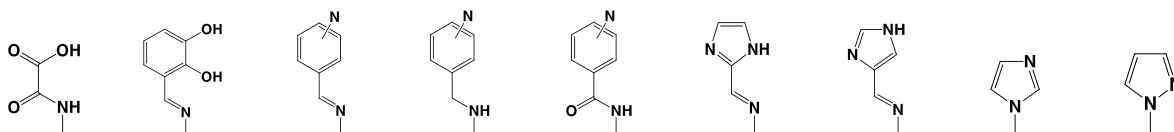
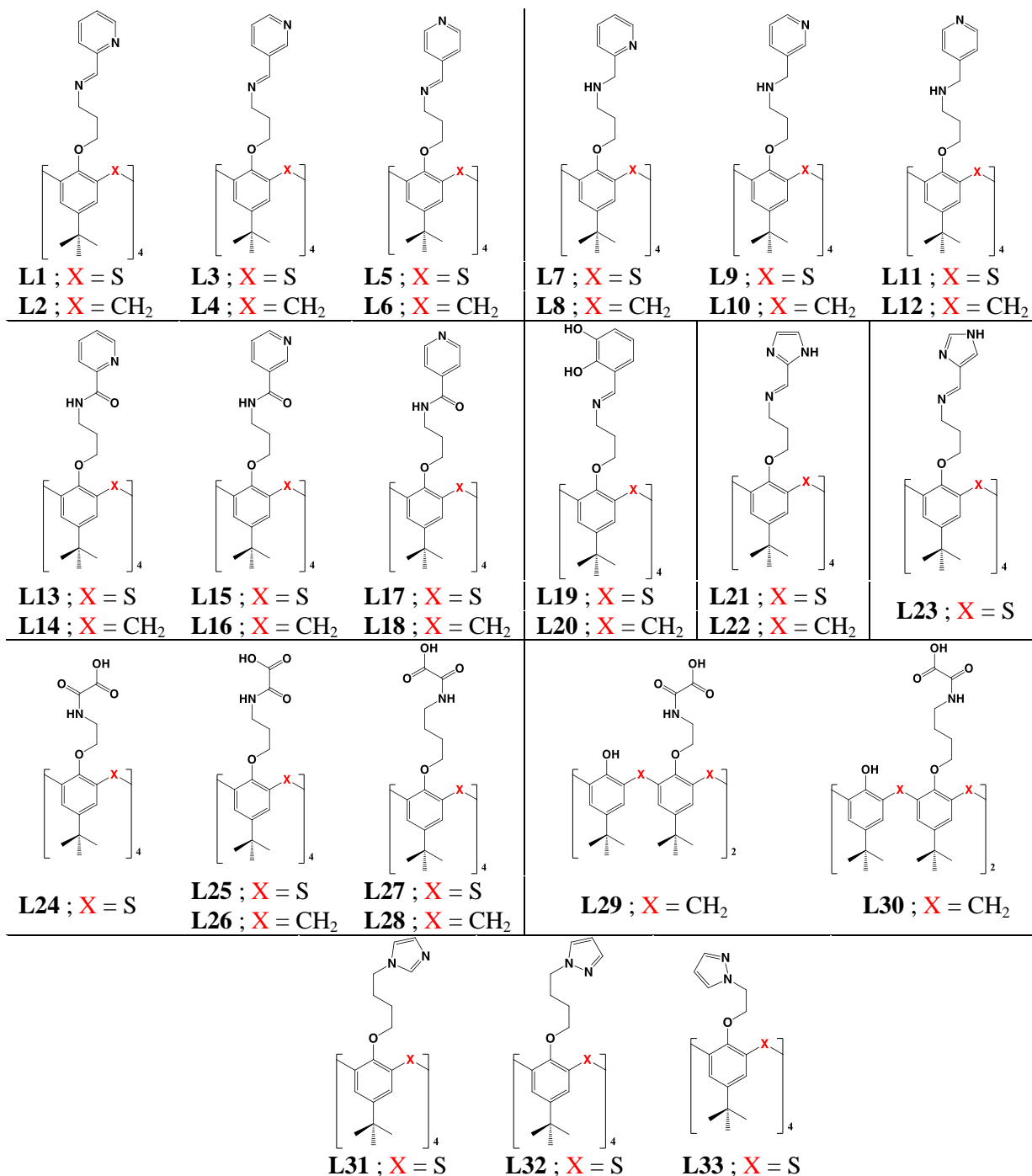


Figure 32: Les sites de coordination greffés sur CA et TCA.

Toute une bibliothèque de nouveaux ligands et tectons a ainsi été constituée. Ces composés ainsi que les numéros attribués sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Les nouveaux ligands à base de calixarène préparés au cours de ce travail.



Après la caractérisation de ces espèces par différentes techniques (RMN ¹H, RMN ¹³C, SM, microanalyse et diffraction des rayons X sur des monocristaux si possible), nous avons étudié leurs propriétés de complexation envers les métaux de transition en solution, ainsi que la formation des réseaux de coordination (0D, 1D, 2D ou 3D) à l'état solide en présence de métaux.

Enfin, pour certains des produits solubles dans le chloroforme, leur pouvoir extractant a également été étudié (Figure 33).

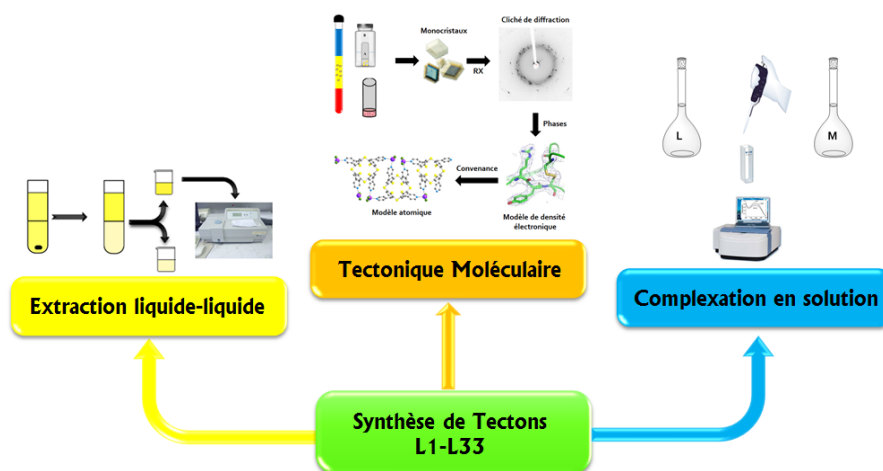


Figure 33: Différentes études réalisées sur les tectons à base de calixarènes préparés.

Les travaux menés sont exposés dans les chapitres qui suivent ce chapitre I d'introduction. Nous avons choisi de présenter les travaux par familles de composés.

- ◆ chapitre II : Synthèse des intermédiaires
- ◆ chapitre III : Synthèse et étude de **CA** et **TCA** portant des groupements pyridine
- ◆ chapitre IV : Synthèse et étude de **CA** et **TCA** portant groupements catéchol
- ◆ chapitre V : Synthèse et étude de **CA** et **TCA** portant groupements imidazole
- ◆ chapitre VI : Synthèse et étude de **CA** et **TCA** portant groupements oxamate

Dans les chapitres 3-6, nous présentons d'abord une analyse bibliographique concernant la fonctionnalisation des **CA** et **TCA** par les groupements concernés, puis, la synthèse et la caractérisation des nouveaux ligands. Les propriétés complexantes envers des métaux de transition en milieu homogène (solution) sont également présentées. Les propriétés d'extraction liquide-liquide des métaux de transition sont discutées. Enfin, nous présenterons les structures à l'état cristallin des complexes discrets et des réseaux de coordination obtenus.

REFERENCES

- 1 J. M. Lehn, A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, eds., *VHCA Basel/VCH, Weinheim*, **1992**, 447.
- 2 a) E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1894**, 27, 2985 ; (b) F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1994**, 33, 2364.
- 3 J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1988**, 27, 88.
- 4 A. Baeyer, *Chem. Ber.*, **1872**, 5, 25.
- 5 L. H. Baekland, *Ind. Eng. Chem.*, **1913**, 5, 506.
- 6 A. Zinke, E. Ziegler, *Chem. Ber.*, **1944**, 77, 264.
- 7 A. Zinke, G. Zigeuner, K. Hössinger, G. Hoggmann, *Monatsh*, **1948**, 77, 438.
- 8 C. D. Gutsche, B. Bhawan, M. Leonis, D. Stewart, *Org. Synth.*, **1990**, 68, 238.
- 9 J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.*, **1990**, 68, 243.
- 10 C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.*, **1978**, 48, 4905.
- 11 C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.*, **1990**, 69, 234.
- 12 M. Takagaki, A. Hosoda, H. Mori, Y. Miyake, K. Kimura, H. Taniguchi, E. Nomura, *Green Chem.*, **2008**, 10, 978.
- 13 B. T. Hayes, R. F. Hunter, *J. Appl. Chem.*, **1958**, 8, 743.
- 14 V. Böhmer, F. Marschollek, L. Zetta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 52, 3200.
- 15 (a) V. Böhmer, L. Merkel, U. Kunz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 896 ; (b) V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 667 ; (c) E. Paulus, V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1609; (d) V. Böhmer, H. Goldmann, R. Kaptein, L. Zetta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1358 ; (e) H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6811.
- 16 C. Jaime, J. De Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sanchez, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3372
- 17 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.*, **1991**, 113, 2385.
- 18 G. D. Andreotti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1005.
- 19 T. Kajiwara, N. Iki, M. Yamashita, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1734.
- 20 T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Humada, *Abstracts Book of Workshop on Calixarenes and Related Compounds*, Fukuoka, Japan, **1993**, PS/B-36.

-
- 21 G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. D. Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1129.
- 22 M. Tashiro, A. Tsuge, T. Sawada, T. Makishima, S. Horie, T. Arimura, S. Mataka, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 2404.
- 23 N. Komatsu, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 1733.
- 24 H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 3971.
- 25 Y. K. Agrawal, J. P. Pancholi, *Synthetic Commun.*, **2008**, *38*, 2446.
- 26 T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Kumada, K. Ito, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 10689.
- 27 W. Xu, R. J. Puddephatt, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1994**, *19*, 277.
- 28 A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 672.
- 29 N. Morohashi, N. Iki, A. Sugawara, S. Miyano, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 5557.
- 30 G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. D. Cian et J. Fischer, *Chem. Commun.*, **1998**, 1345.
- 31 (a) M. Simmard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4696 ; (b) M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 157; (c) M. W. Hosseini, *CrystEngComm.*, **2004**, *6*, 318 ; (d) M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 313; (e) M. W. Hosseini, *l'actualité chimique*, **2005**, 290-291, 59.
- ³² S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1460.
- 33 S. Keskin, S. Kızılel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, *50*, 1799.
- 34 R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T.A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 3042.
- 35 Special issue on metal–organic frameworks: *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2.
- 36 O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4292.
- 37 M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *109*, 1844.

Chapitre II :

Synthèse des intermédiaires

CHAPITRE

II

Synthèse des intermédiaires

Sommaire

1. Synthèse des dérivés halogénés TCA (I1-I3).....	29
2. Synthèse des amino TCA et CA.....	32
2.1. Synthèse des dérivé cyano I21 et I23	33
2.2. Synthèse des dérivé amino I6, I7, I12, I13 et I15.....	36
2.2.1. Synthèse du dérivé amino I15 de TCA	36
2.2.2. Synthèse des dérivés amino I6 et I12 de TCA	38
2.2.3. Synthèse des dérivés amino I7 et I13 de CA.....	39
2.2.4. Complexes de coordination obtenus avec I6.....	41
3. Synthèse des éthyl oxamate CA et TCA	41
4. Conclusion.....	43

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse des intermédiaires (Figure 2) utilisés pour l'obtention de nouveaux tectons (**L1-L33**) en conformation 1,3-alternée (Figure 1) : il s'agit essentiellement des dérivés amino et halogéno des **CA** et **TCA**. Pour certains intermédiaires, nous présentons également les structures obtenues par diffraction des rayons X à l'état solide, afin de justifier les conformations observées. La partie expérimentale correspondante est donnée en Annexe I.

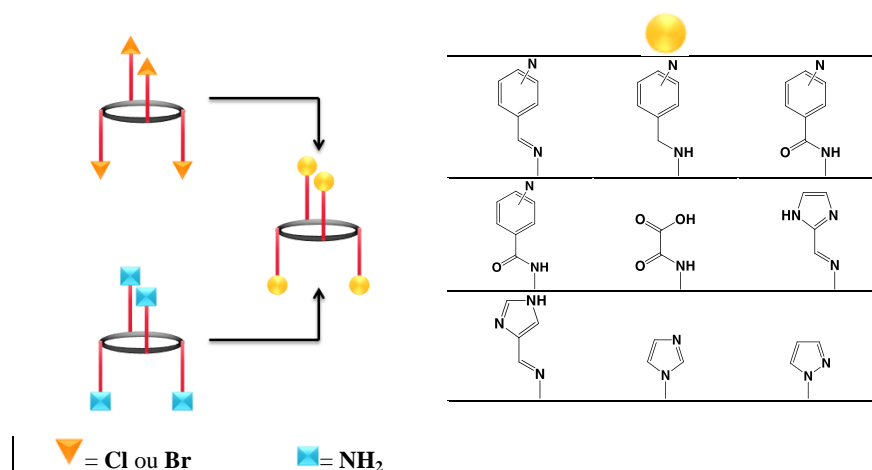


Figure 1 : Utilisation des dérivés halogéno et amino comme intermédiaires pour la synthèse des tectons.

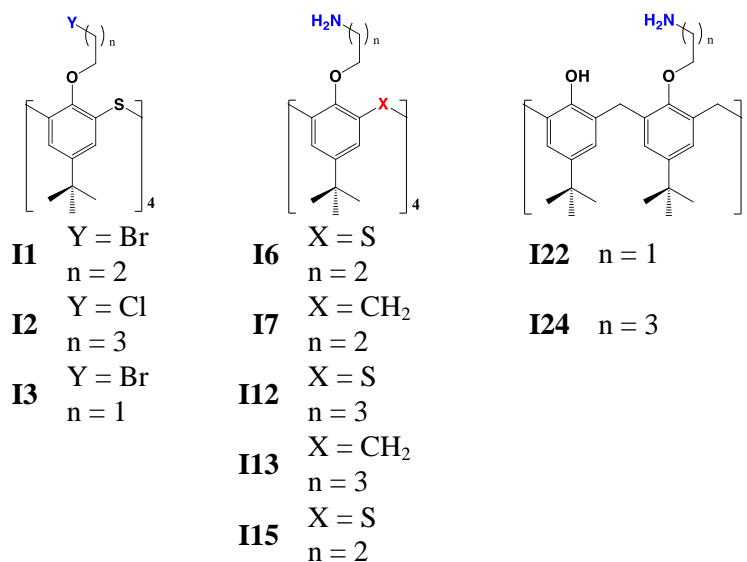


Figure 2 : Les différents intermédiaires utilisés pour la synthèse des tectons L1-L33.

1. Synthèse des dérivés halogénés TCA (**I1-I3**)

Il s'agit de synthétiser les intermédiaires suivants :

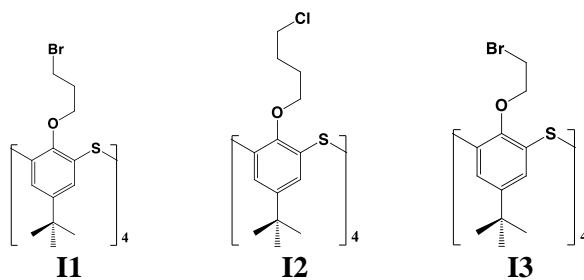


Figure 3 : Schéma des intermédiaires I1-I3.

Dans la littérature, il existe, en général, deux stratégies de synthèse pour la préparation des composés tétrasubstitués **I1-I3** en conformation 1,3-alternée (Figure 4 et 5) :

◆ **Voie A** : Condensation avec un dérivé di-halogéné en présence de K_2CO_3 ¹ :

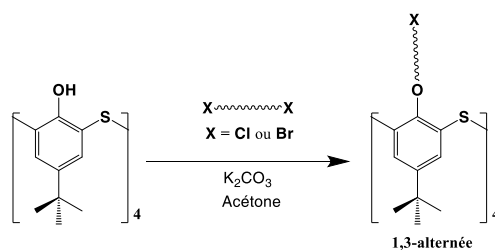


Figure 4 : Représentation schématique de la synthèse des dérivés halogénés par la voie A.¹

Cette méthode est utilisée pour **TCA** afin d'obtenir le produit tétrasubstitué en conformation 1,3 alternée. Pour **CA**, elle conduit aux dérivés tétrasubstitués en conformation cône.

◆ **Voie B** : On utilise la réaction de Mitsunobu² : il s'agit d'une condensation d'un halogénoalcool en présence de DIAD et PPh_3 .

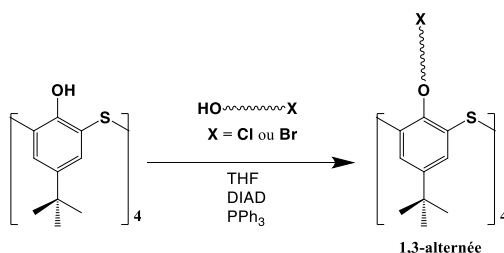


Figure 5 : Représentation schématique de la synthèse des dérivés halogénés par la voie B.²

Cette méthode a été utilisée seulement pour les dérivés **TCA**, et a conduit uniquement à des produits tétrasubstitués en conformation 1,3-alternée. Tandis que, pour **CA**, la réaction de Mitsunobu conduit au dérivé halogéno disubstitué de **CA** en conformation cône.

En utilisant la voie A pour TCA, la réaction avec le 1,2-dibromo éthane conduit à l'espèce pontée en conformation cône avec un rendement de 22% (Figure 6).³

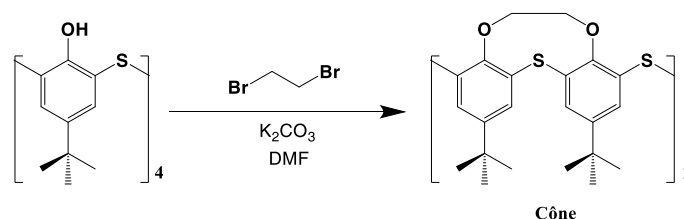


Figure 6 : Synthèse du dérivé ponté par la voie A.³

Par contre, l'utilisation de la voie B conduit au produit tétrasubstitué avec des rendements pour l'obtention des composés tétrasubstitués **I1** et **I2** plus élevés (Tableau 1).

Tableau 1 : Les rendements d'obtention des dérivés halogénés.

Intermédiaire	R	Voie A	Voie B
		Rendement	Rendement
I3		≠	90%
I1		75% (Y = Br)	93% (Y = Cl)
I2		36% (Y = Br)	91% (Y = Cl)*

Dans le chapitre I, nous avons précisé qu'il n'était pas possible de différencier les conformations 1,3-alternée et cône par RMN ¹H pour les dérivés TCA. Afin de déterminer la conformation des intermédiaires obtenus, nous avons cristallisé les intermédiaires **I1-I3** et effectué la diffraction des RX sur monocristaux (Voir Annexe III). Les monocristaux de **I1-I3** ont été obtenus par diffusion de vapeurs de MeOH dans des solutions de CHCl₃ contenant les composés. Les composés obtenus cristallisent sans solvants et les distances observées sont celles usuellement rencontrées. Pour **I1-I3** la conformation 1,3-alternée est observée à l'état solide (Figure 7).

Intermédiaire	I1	I2	I3	
Structure				<ul style="list-style-type: none"> ● C ● N ● O ● S ● Cl ● Br
Formule	C ₅₂ H ₆₈ Br ₄ O ₄ S ₄	C ₅₆ H ₇₆ Cl ₄ O ₄ S ₄	C ₄₈ H ₆₀ Br ₄ O ₄ S ₄	

Figure 7 : Structures RX des intermédiaires **I1-I3**.

* Nous avons synthétisé ce produit (Voir Annexe I)

Concernant le squelette **TCA**, en utilisant la réaction de Mitsunobu (voie B), nous avons synthétisé trois dérivés halogéno **II-I3** (Voir Annexe I) dont la conformation 1,3-alternée a été confirmée par diffraction des rayons X à l'état cristallin.

2. Synthèse des amino TCA et CA

Trois chemins de synthèse ont été reportés dans la littérature pour obtenir des dérivés amino du TCA ou CA :

◆ Voie A : Réduction des dérivés cyano du TCA ou CA :

La synthèse du dérivé amino passe par deux étapes : 1) condensation du **CA** ou **TCA** avec un halogéno alkylnitrile en présence d'une base pour obtenir le dérivé cyano et 2) la réduction du groupement nitrile par le complexe $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ou bien LiAlH_4 (Figure 8).

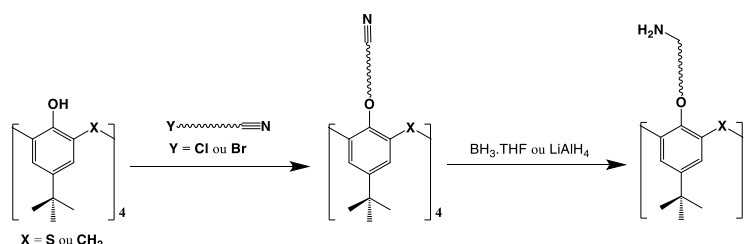


Figure 8 : Schémas de synthèse des amino CA et TCA passant par l'intermédiaire des dérivés cyano.

◆ Voie B : Réduction des dérivés azido du TCA ou CA :

Pour cette voie de synthèse, le dérivé amino est obtenu en trois étapes : 1) la synthèse d'un dérivé halogéné, 2) la condensation avec l'azoture de sodium conduisant au dérivé azido et 3) réduction de ce dernier (Figure 9).

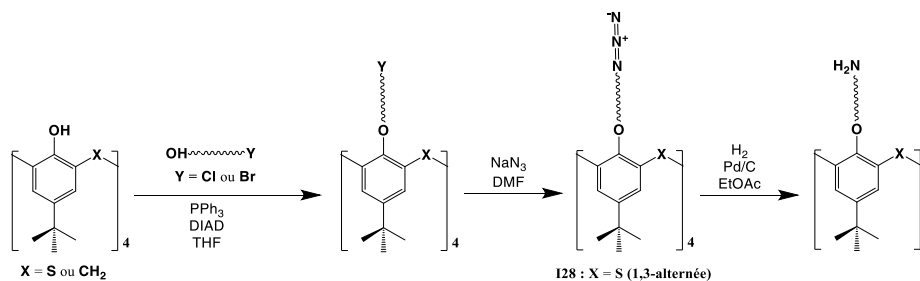


Figure 9 : Représentation schématique de la synthèse des amino CA et TCA par l'intermédiaire des dérivés azido.

En utilisant cette voie de synthèse, nous avons obtenu le dérivé azido en conformation 1,3-alternée (Figure 10). Mais, pour des questions de sécurité, nous n'avons pas effectué la dernière

étape. Nous avons cristallisé l'intermédiaire **I28** et effectué la diffraction des RX sur monocristaux (Voir Annexe III). Les monocristaux de **I28** ont été obtenus par diffusion de vapeurs de MeOH dans des solutions de CHCl₃ contenant le composé. **I28** cristallise sans solvants et les distances observées sont celles usuellement rencontrées. De plus, la conformation 1,3-alternée est observée à l'état solide (Figure 10).

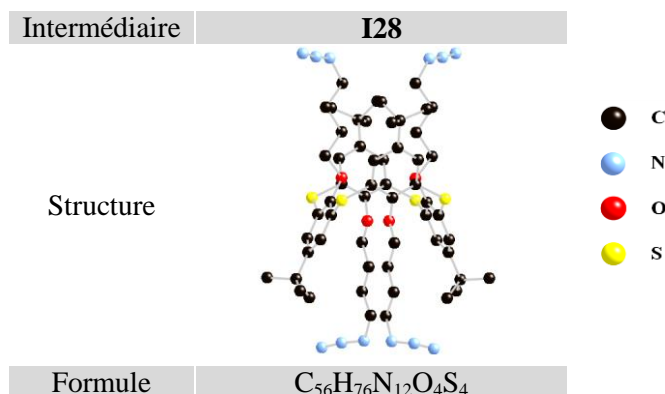


Figure 10 : Structure RX du dérivé azido de TCA **I28**.

◆ **Voie C** : Déprotection de l'amine des dérivés phthalimido du TCA ou CA :

Cette voie de synthèse est la plus répandue dans la littérature : elle commence par la condensation de l'halogéno alkylphthalimide avec le CA ou bien le TCA en présence d'une base, puis la déprotection du phthalimide par l'hydrazine pour obtenir le dérivé amino (Fig. 11).

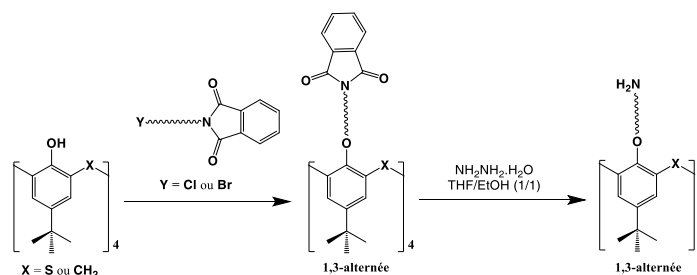


Figure 11 : Représentation schématique de la synthèse des amino CA et TCA par l'intermédiaire des dérivés phthalimido.

2.1. Synthèse des dérivé cyano **I21** et **I23**

Au laboratoire, M. Kozlova⁴ a synthétisé le dérivé cyano propyl thiacalixarène en conformation 1,3-alternée (Figure 12). Par contre, elle n'a pas réussi à séparer les isomères obtenus (cône partiel + 1,3-alternée) du cyano méthyl thiacalixarène (Figure 12). Elle a observé que le rapport des conformères augmente avec la température de 1/1.5 (cône partiel/1,3 alternée) à 1/2, ce qui montre la mobilité de phénol lorsqu'il est substitué par une courte chaîne.

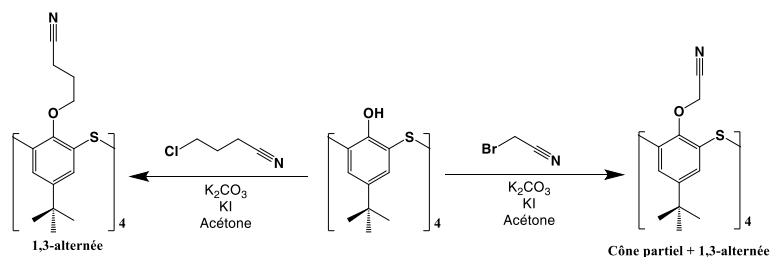


Figure 12 : Synthèse des dérivés cyano par Kozlova.⁴

Dans les mêmes conditions, nous avons tenté de synthétiser les mêmes dérivés de CA. Nous avons obtenu seulement des dérivés di-substitués (Figure 13) en conformation cône (**I21** et **I23**).

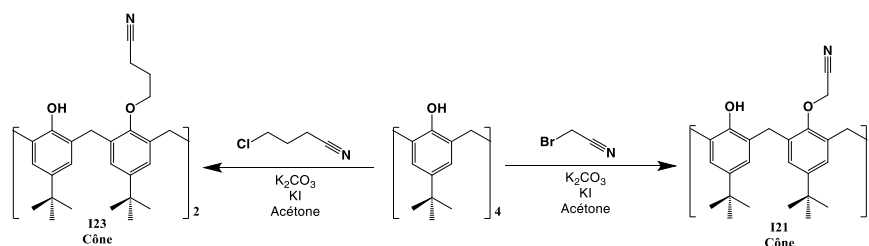


Figure 13 : Synthèse des dérivés di-substitués de cyano CA.

Afin d'obtenir le composé tétrasubstitué **I27**, nous avons exploré une autre voie de synthèse.⁵ Partant du composé disubstitué **I23**, nous l'avons condensé avec le bromonitrile en présence de NaH dans le DMF à 75 °C (Figure 14). Le dérivé tétra-cyanométhyl CA **I27** en conformation cône a en effet été obtenu. Nous basant sur les résultats obtenus par M. Kozlova cités plus haut, nous avons tenté de convertir le conformère cône en conformère 1,3-alternée par la présence de carbonate de césium dans le THF à reflux durant une nuit. Malheureusement, cette tentative a échoué (Figure 14).

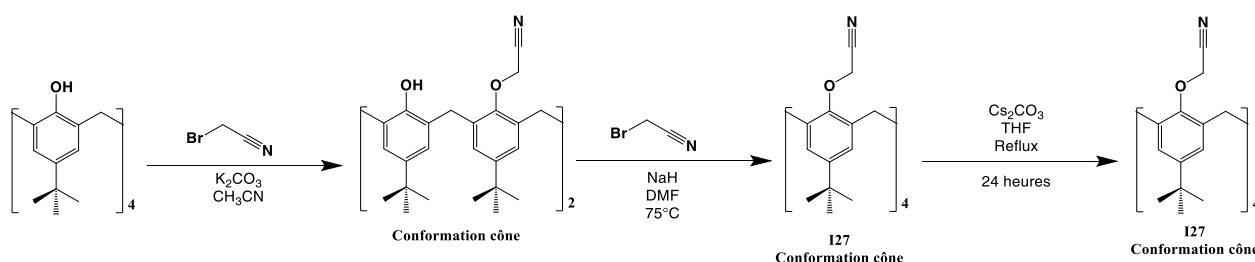


Figure 14 : Synthèse de **I27**.

Nous avons cristallisé l'intermédiaire **I27** et effectué la diffraction des RX sur monocristaux (Voir Annexe III). Les monocristaux de **I27** ont été obtenus par diffusion de vapeurs de MeOH dans une solution de CHCl₃ contenant le composé. **I27** a pour formule brute

(C₅₂H₆₀N₄O₄)₂·CH₂Cl₂ et présente la conformation cône (Figure 15). À l'état solide, le composé **I27** présente un axe de symétrie C₂ et les groupements CH₂CN et les aromatiques opposés sont tous orientés de manière parallèle. La mobilité de conformation peut être expliquée par la différence de la taille de la cavité entre le **CA** et **TCA**. Dans le cas du dérivé **TCA**, la distance entre deux atomes soufre adjacents est de 5.5-5.51 Å et le diamètre de la cavité soufrée est 7.69-7.88 Å, tandis que pour le dérivé **CA**, la distance entre deux ponts méthyléniques adjacents est 5.04-5.1 Å et le diamètre de la cavité carbonée est 7.16-7.18 Å (cf. chapitre I).

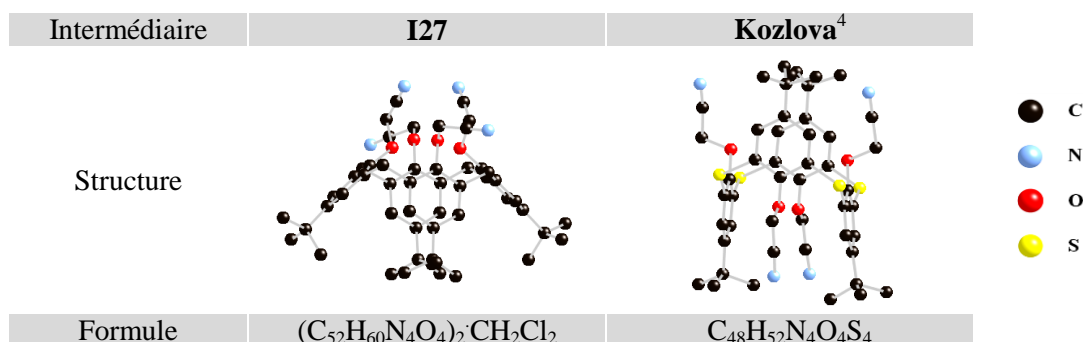


Figure 15 : Structures RX des dérivés cyanomethyl CA et TCA.

Cette méthode convient seulement pour la synthèse des dérivés cyano du **TCA** en conformation 1,3-alternée avec des chaînes longues ((CH₂)₂ ou plus) et non pour les dérivés **CA**.

En passant par les intermédiaires disubstitués de type nitrile **I21** et **I23**,^{6,7} nous avons synthétisé deux amino **CA** disubstitué, **I22** et **I24**, par réduction des groupements nitrile par le borane dans THF⁸ (Figure 16):

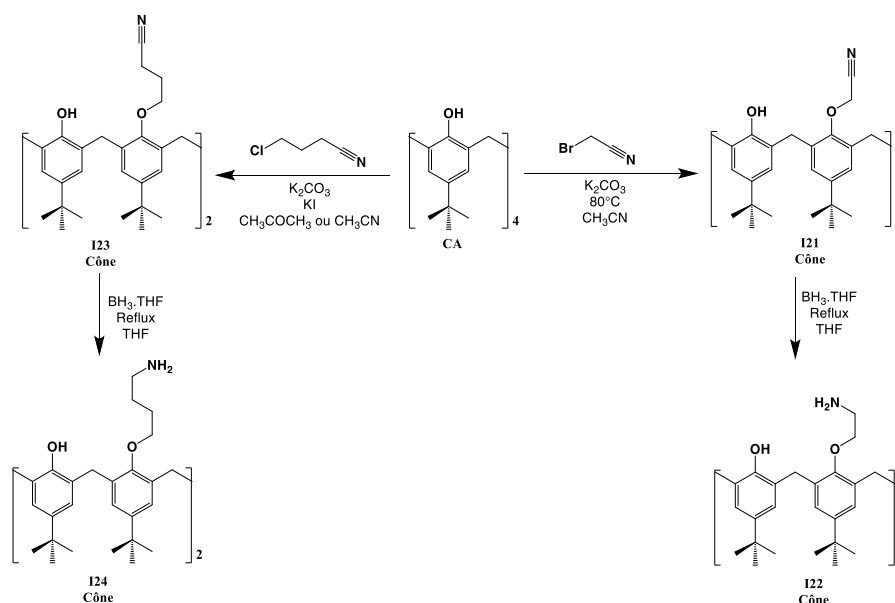


Figure 16 : Schéma de synthèse des intermédiaires I22 et I24.

Nous avons cristallisé les intermédiaires **I21** et **I23** (Figure 17) et effectué la diffraction des RX sur monocristaux (Voir Annexe III). Les monocristaux de **I21** et **I23** ont été obtenus par diffusion de vapeurs de MeOH dans des solutions de CHCl₃ contenant les composés. Les composés obtenus cristallisent sans solvants et les distances observées sont celles usuellement rencontrées. À l'état solide (Figure 17), **I21** et **I23** adoptent la conformation cône.

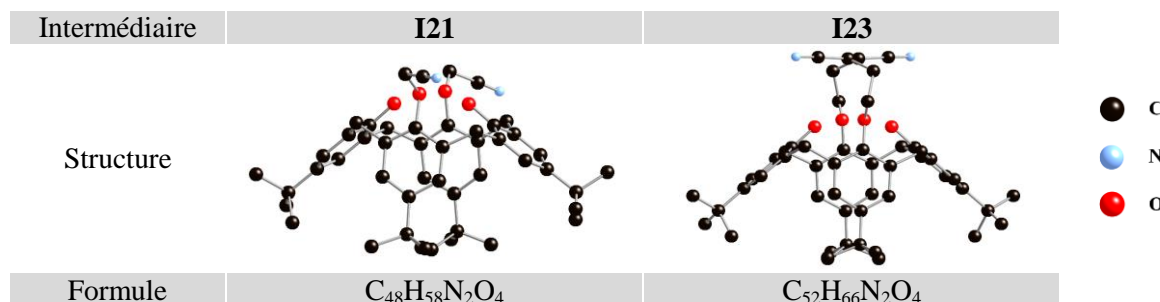


Figure 17 : Structure RX des intermédiaires **I21** et **I23**.

2.2. Synthèse des dérivé amino **I6**, **I7**, **I12**, **I13** et **I15**

Nous avons utilisé le voie C (déprotection des dérivés à base de phthalimide) afin d'obtenir les dérivés amino suivants :

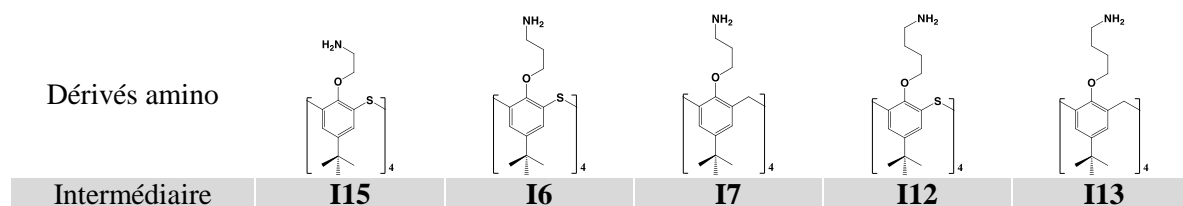


Figure 18 : Intermédiaires **I6**, **I7**, **I12**, **I13** et **I15**.

2.2.1. Synthèse du dérivé amino **I15** de TCA

La synthèse de **I6**, **I7**, **I12** et **I13** a été réalisée suivant le schéma de synthèse présenté sur la Figure 11. Par contre, le composé **I15**, en conformation 1,3-alternée, a été obtenu selon un schéma de synthèse différent. En effet, en utilisant la voie C, Stoikov⁹ a montré que la synthèse du dérivé phthalimido éthyl thiocalixarène par condensation entre le **TCA** et le bromoéthyl phthalimide, en présence de M₂CO₃, (M = Na, K ou Cs) conduit au dérivé mono substitué en conformation cône (Figure 19).

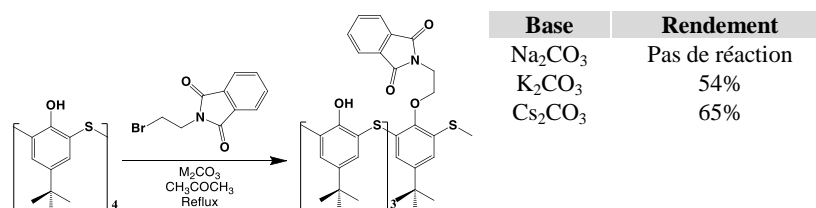


Figure 19 : Monoalkylation du TCA par le bromoéthyl phthalimide.⁹

Le degré d'alkylation de ce produit n'est pas augmenté en utilisant 8 équivalents de bromoéthyl phthalimide par rapport au **TCA** ; cela peut être expliqué par deux facteurs : 1) l'encombrement stérique du phthalimide et 2) formation de liaison hydrogène entre l'oxygène du phthalimide et l'hydrogène du **TCA**, empêchant la poursuite de la réaction d'alkylation.

Vatsouro¹⁰ a synthétisé le dérivé phthalimidoéthyl **CA** en conformation cône selon le schéma de synthèse suivant :

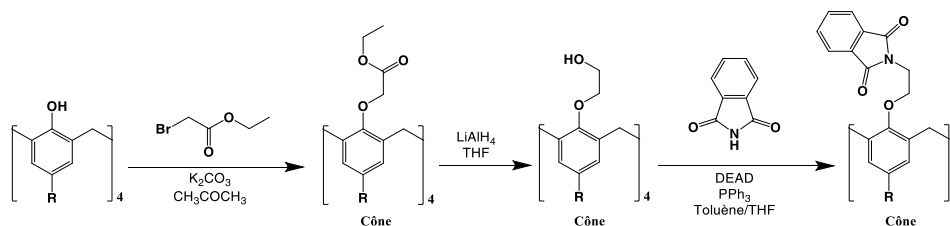


Figure 20 : Synthèse du dérivé phthalimide par Vatsouro.¹⁰

En utilisant cette voie de synthèse, nous avons synthétisé l'intermédiaire tétrasubstitué **I15** en conformation 1,3-alternée en remplaçant K_2CO_3 par Cs_2CO_3 dans la première étape.

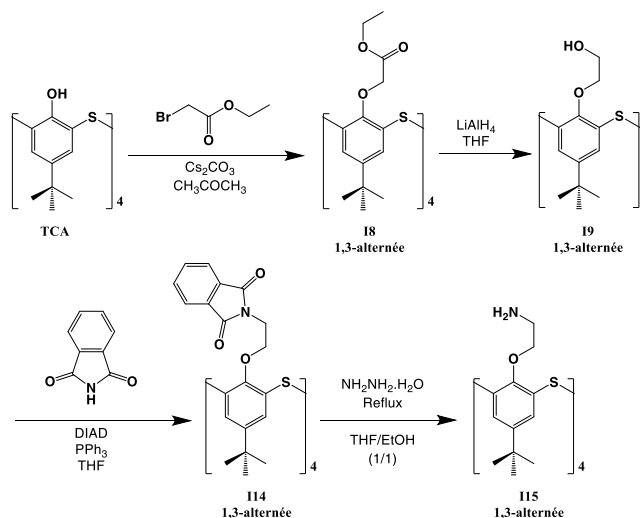


Figure 21 : Synthèse de l'intermédiaire **I15**.

Par contre, nous n'avons pas réussi à obtenir l'analogue de **I15** pour le **CA** du fait que la première étape du chemin réactionnel conduit au dérivé ester en conformation cône partiel (la seule conformation observée) ; cela a déjà été montré par Shinkai¹¹ et Iki¹² (Tableau 2).

Tableau 2 : Distribution de conformation du dérivé ester CA ou TCA.^{11,12}

Base	Solvant	CA ¹¹				TCA ¹²			
		Rdt	Distribution de conformation			Rdt	Distribution de conformation		
			Cône	Cône partiel	1,3-alternée		Cône	Cône partiel	1,3-alternée
Li ₂ CO ₃	DMF	22%	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Na ₂ CO ₃	DMF	100%	88%	12%	0%	81%	26%	65%	9%
K ₂ CO ₃	DMF	100%	84%	16%	0%	95%	13%	63%	24%
Cs ₂ CO ₃	DMF	100%	27%	73%	0%	85%	6%	34%	60%
Li ₂ CO ₃	Acétone	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Na ₂ CO ₃	Acétone	59%	100%	0%	0%	85%	91%	9%	0%
K ₂ CO ₃	Acétone	99%	96%	3%	0%	95%	24%	61%	15%
Cs ₂ CO ₃	Acétone	100%	0%	100%	0%	96%	3%	16%	81%

2.2.2. Synthèse des dérivés amino I6 et I12 de TCA

La synthèse de **I6** et **I12** (Voir l'annexe I) a été réalisée selon la méthode reportée par Antipin¹³ pour TCA (voie C), qui conduit à l'obtention du produit avec un rendement de 68 % :

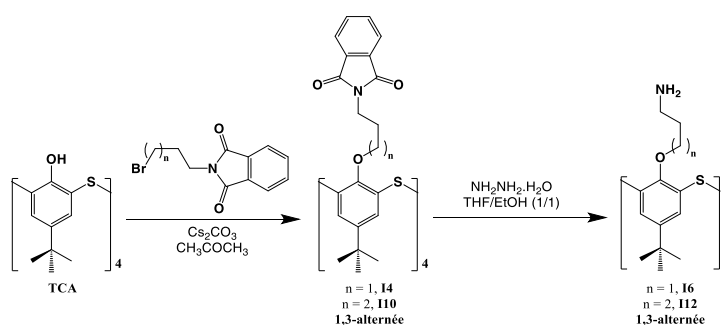


Figure 22 : Synthèse des intermédiaires I6 et I12.¹³

Afin d'améliorer le rendement (88%), nous avons utilisé une autre voie de synthèse pour **I4** (Voir annexe I). Celle-ci passe par un dérivé bromé de thiacalixarène, suivie par la substitution de l'halogène par le groupement phthalimide (Figure 23).

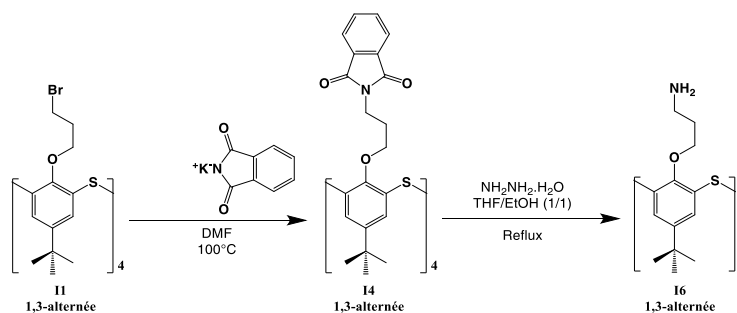


Figure 23 : Synthèse de l'intermédiaire I6.

Nous avons cristallisé les intermédiaires **I4**, **I10** et **I6** et effectué la diffraction des RX sur monocristaux (Voir Annexe III). Les monocristaux de **I4** et **I10** ont été obtenus par diffusion de

vapeurs de MeOH dans des solutions de CHCl_3 contenant le composé, tandis que ceux de **I6** ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ dans MeOH dans une solution de **I6** dans CHCl_3 . Du fait de la présence de l'eau dans MeOH, nous avons observé la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et la protonation de BF_4 qui donne BF_3 et HF. Le silicium venu du verre réagit avec le fluorure d'hydrogène pour donner le SiF_6 qui cristallise avec l'intermédiaire : ceci a déjà été observé au laboratoire.¹⁴ Les composés obtenus cristallisent avec pour formule $\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**I4**), $\text{C}_{88}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$ (**I10**) et $2(\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4) \cdot 3(\text{SiF}_6) \cdot 2(\text{CHCl}_3)$ (**I6**) et les distances observées sont celles usuellement rencontrées. Pour **I4**, **I10** et **I6**, la conformation 1,3-alternée est observée à l'état solide (Figure 26).

2.2.3. Synthèse des dérivés amino **I7** et **I13** de CA

Comme pour **I6** et **I12** (TCA), la synthèse des dérivés **I7** et **I13** du CA se fait suivant le même schéma réactionnel (Figure 24).

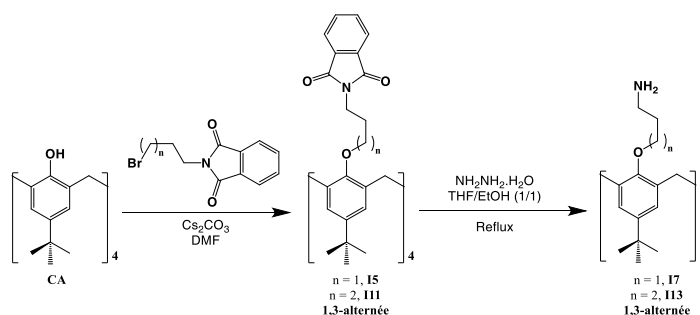


Figure 24 : Synthèse des intermédiaires **I7** et **I13**.

Le dérivé **I5** est obtenu avec un rendement de 55%. Il est à remarquer que Böhmer¹⁵ a synthétisé le même intermédiaire, en une ou deux étapes (Figure 25), avec un rendement entre 33-36%.

La synthèse de **I5**, en une seule étape, selon un protocole nécessitant une durée de réaction d'une semaine, aboutit à un rendement de 33% pour la conformation 1,3 alternée. En changeant le solvant *i.e.* le THF (Figure 24) par le DMF dans lequel le carbonate de césium est plus soluble, nous avons augmenté le rendement à 55% tout en diminuant le temps de réaction de moitié. Par contre, nous avons obtenu l'intermédiaire **I11**, portant une chaîne carbonée plus longue comme connecteur, avec un rendement de 29% seulement.

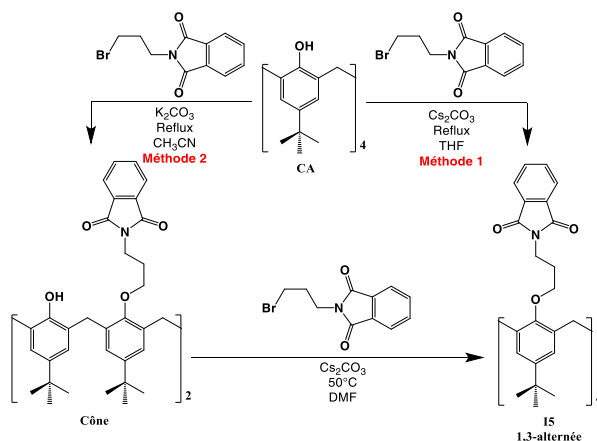


Figure 25 : Synthèse de l'intermédiaire I5 en une ou deux étapes.¹⁴

Nous avons cristallisé les intermédiaires **I7** et **I11** et effectué la diffraction des RX sur monocristaux (Voir Annexe III). Les monocristaux de **I11** ont été obtenus par diffusion de vapeurs de MeOH dans une solution de CHCl_3 contenant le composé tandis que ceux de **I7** ont été obtenus par diffusion de vapeurs d'éther dans une solution de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ contenant le composé **L20** (hydrolyse de la fonction imine du ligand **L20**). Les composés obtenus cristallisent avec pour formule $(\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{Cl}_5 \cdot (\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I7**) et $\text{C}_{92}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{O}_{12} \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (**I11**) et les distances observées sont celles usuellement rencontrées (Figure 26). Ces structures à l'état solide confirment la conformation 1,3-alternée, déjà établie par RMN ^1H .

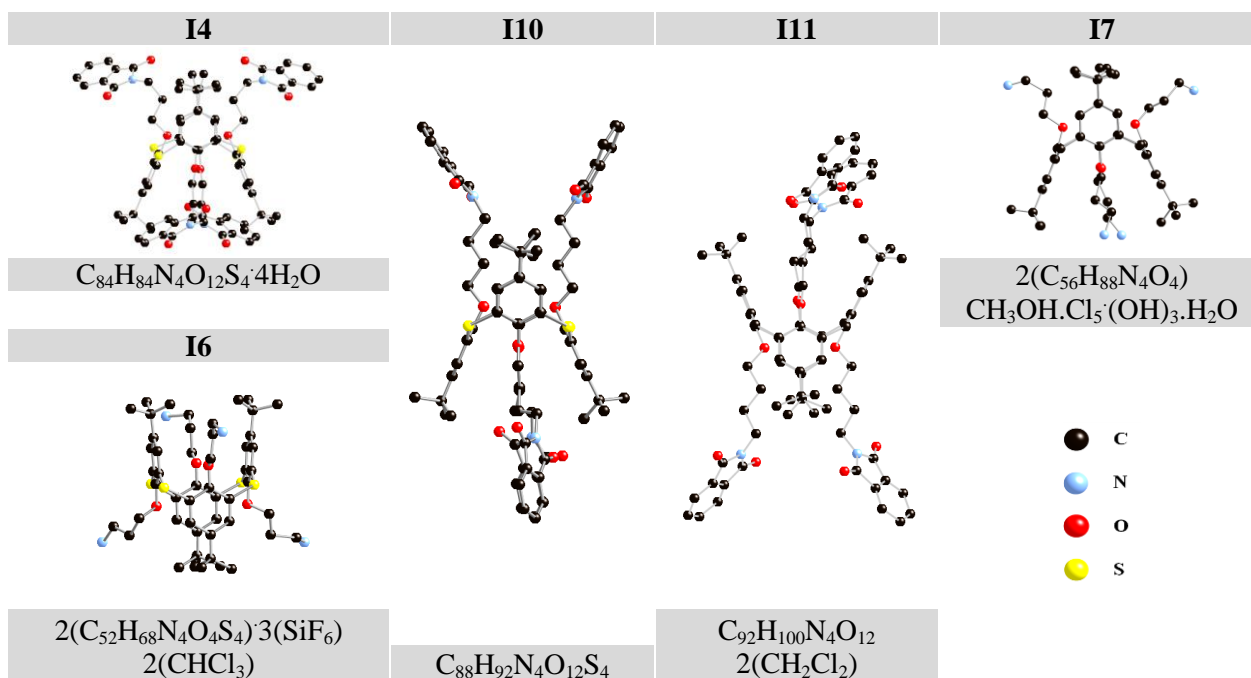


Figure 26 : Structures à l'état solide des intermédiaires I4, I6, I7, I10 et I11.

2.2.4. Complexes de coordination obtenus avec I6

Nous avons effectué de nombreux essais de cristallisation des intermédiaires **I6** et **I7**, pouvant se comporter comme ligands, en présence des métaux de transition. À ce jour, des cristaux de qualité suffisante ont été obtenus seulement avec **I6** et des sels d'argent.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente d'une solution méthanolique de AgSbF_6 ou AgAsF_6 dans une solution de **I6** dans CHCl_3 à travers une solution iso-PrOH/ CHCl_3 (Voir Annexe III). La diffraction des rayons X montre, la formation de deux complexes binucléaires d'argent *isotructuraux* (Figure 27):

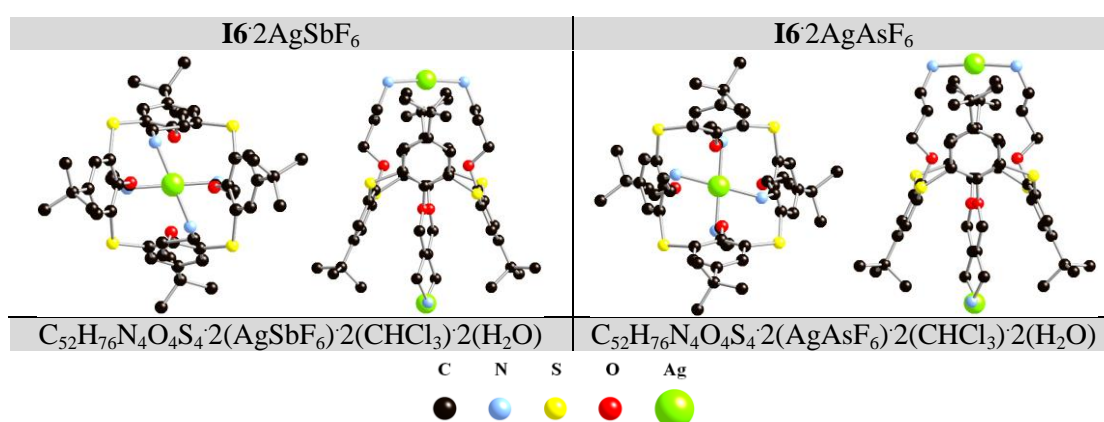


Figure 27 : Structures des complexes binucléaires I6 2AgSbF₆ et I6 2AgAsF₆ avec l'intermédiaire I6.

Les deux composés isostructuraux cristallisent dans un système monoclinique avec comme groupe d'espace C2/c et les composés présentent pour formule $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4 \cdot 2(\text{AgXF}_6) \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{X} = \text{Sb}$ ou As). Dans ces deux complexes cationiques *isotructuraux*, les distances observées dans le macrocyle sont celles usuellement rencontrées ; les atomes d'argent adoptent une géométrie linéaire (deux atomes d'azote des amines sont présents dans la sphère de coordination) avec des distances Ag-N comprises entre 2.094 et 2.121 Å et des angles NAgN compris entre 172.6 et 176.7°. Il n'existe pas d'interactions particulières entre les solvants, l'espèce binucléaire cationique formée et les anions présents dans le cristal.

3. Synthèse des éthyl oxamate CA et TCA

Les intermédiaires d'éthyl oxamate **CA** et **TCA** synthétisés sont les suivant :

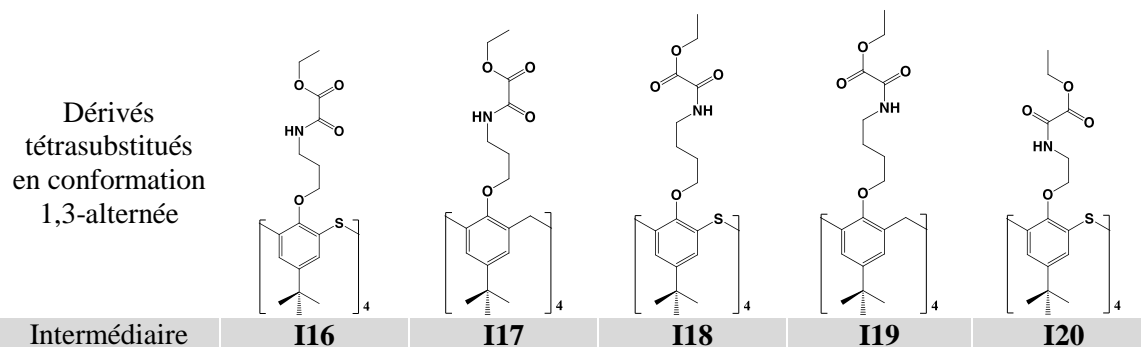


Figure 28 : Les intermédiaires éthyl oxamate en conformation 1,3-alternée du CA et du TCA.

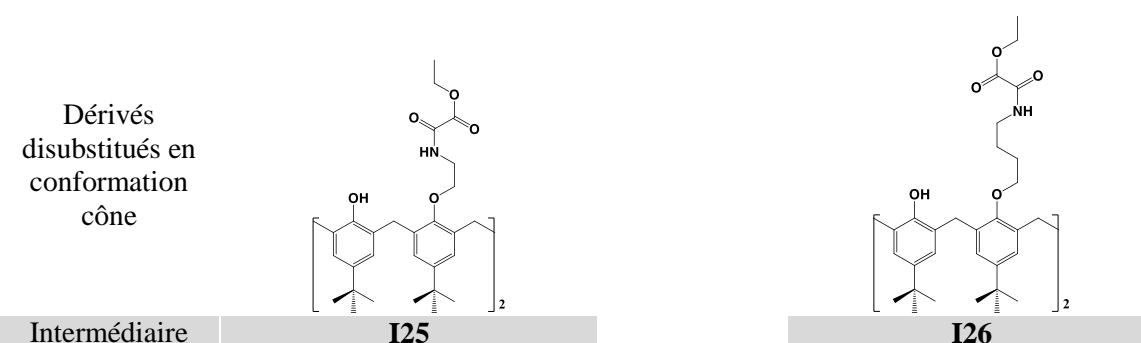


Figure 29 : Les intermédiaires éthyl oxamate du CA en conformation cône.

Les intermédiaires éthyl oxamate du CA et du TCA (Figure 28 et 29) sont obtenus par condensation d'un dérivé amino CA (ou TCA) avec l'éthyl chloro(oxo)acétate :

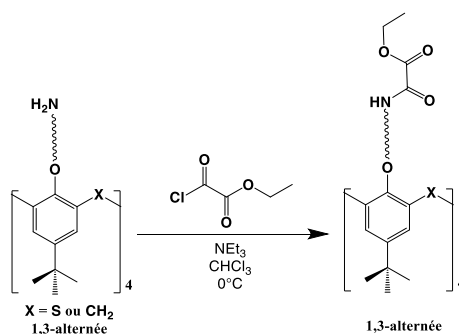


Figure 30 : Représentation schématique de la synthèse des dérivés éthyl oxamate CA et TCA.

Pour les dérivés en conformation 1,3-alternée, les rendements d'obtention de ces intermédiaires (Tableau 3) augmentent, en général, en fonction de la longueur de la chaîne alkyle utilisée. Ceci est dû à l'encombrement stérique des *tert*-butyl. Par contre, pour les dérivés en conformation cône, le rendement diminue avec la longueur de la chaîne utilisée.

Tableau 3 : Les rendements d'obtention des intermédiaires I16-I20, I25 et I26.

Intermédiaire	I16	I17	I18	I19	I20	I25	I26
Rendement	68%	69%	63%	86%	76%	81%	61%

Nous avons cristallisé les intermédiaires **I17** et **I20** (Figure 31) et effectué la diffraction des RX sur monocristaux (Voir Annexe III). Les monocristaux de **I17** et **I20** ont été obtenus par diffusion de vapeurs de MeOH dans des solutions de CHCl₃ contenant les composés. **I17** a pour formule C₇₂H₁₀₀N₄O₁₆·CHCl₃ et **I20** C₆₄H₈₄N₄O₁₆S₄·2(CHCl₃). Les distances observées dans ces composés sont celles usuellement rencontrées. À l'état solide, **I17** et **I20** adoptent la conformation cône.

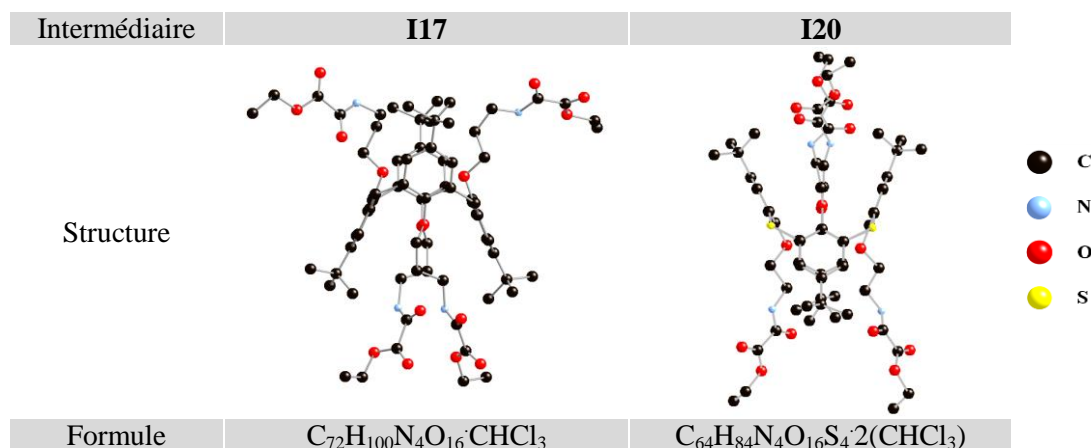


Figure 31 : Structure RX des intermédiaires **I17** et **I20**.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse des intermédiaires réactionnels nécessaires pour la préparation des différents ligands ou tectons. Dans quelques cas, avons amélioré les rendements de réaction par rapport à ceux rapportés dans la littérature.

RÉFÉRENCES

- 1 A. A. Tyuftin, S. E. Solovieva, A. A. Murav'ev, F. M. Polyantsev, Sh. K. Latypov, I. S. Antipin, *Russ. Chem. Bull.*, **2009**, 58, 145.
- 2 I. Bitter et V. Csokai, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 2261.
- 3 H. Akdas, L. Bringel, V. Bulach, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 8975.
- 4 M. N. Kozlova, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2007**, 5126.
- 5 H. Halouani, I. Dumazet-Bonnamour, M. Perrin, R. Lamartine, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 6521.
- 6 B. Schazmann, G. McMahon, K. Nolan, D. Diamond, *Supramol. Chem.*, **2005**, 17, 393.
- 7 J. Scheerder, M. Fochi, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 7815.
- 8 A. Casnati, L. Baldini, F. Sansone, R. Ungaro, N. Armaroli, D. Pompei, F. Barigelletti, *Supra. Chem.*, **2002**, 14, 281.
- 9 I. I. Stoikov, A. V. Galukhin, E. N. Zaikov, I. S. Antipin, *Mendeleev Commun.*, **2009**, 19, 193.
- 10 I. Vatsouro, A. Serebryannikova, L. Wang, V. Hubscher-Bruder, E. Shokova, M. Bolte, F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, V. Kovalev, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 8092.
- 11 K. Iwamoto, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 7066.
- 12 N. Iki, F. Narumi, T. Fujimoto, N. Morohashi, S. Miyano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2745
- 13 (a) I. I. Stoikov, A. V. Galukhin, E. N. Zaikov, I. S. Antipin, *Mendeleev Commun.*, **2009**, 19, 193 ; (b) A. V. Galukhin, K. V. Shabalin, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, I. I. Stoikov, *Mendeleev Commun.*, **2013**, 23, 41.
- 14 M-J. Lin, *Thèse Université de Strasbourg*, **2010**.
- 15 C. Danila, M. Bolte, V. Bohmer, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 172.

Chapitre III

Synthèse et étude de CA et TCA portant des groupements Pyridine

CHAPITRE

III

**Synthèse et étude de CA et TCA
portant des groupements pyridine**

Sommaire

1. Généralités.....	47
1.1. Généralités sur les groupements pyridine	47
1.2. Généralités sur les macrocycles fonctionnalisés par des groupements pyridine.....	48
1.2.1. Ligands synthétisés	48
1.2.1. Les Réseaux de coordination à base de pyridine et calixarène	52
2. Synthèse et étude structurale des ligands L1-L18.....	54
2.1. Synthèse des ligands imino pyridine L1-L6.....	55
2.2. Étude structurale des ligands L1, L3, L5 et L6	56
2.3. Synthèse des ligands amino pyridine L7-12	58
2.4. Études structurales des ligands L8, L9 et L12	59
2.5. Synthèse des ligands amido pyridine L13-18	61
2.6. Études structurales des ligands L13-L17	62
3. Étude de complexation en solution des ligands L1-L18	64
3.1. Étude de complexation en solution des ligands L1-L6	64
3.2. Étude de complexation en solution des ligands L7-L12	68
3.3. Étude de complexation en solution des ligands L13-L18	71
4. Étude de l'extraction liquide-liquide.....	73
4.1. Étude de l'extraction liquide-liquide des ligands L1-L6.....	73
4.2. Étude de l'extraction liquide-liquide de L7-L12.....	74
4.3. Étude de l'extraction liquide-liquide de L13-18	75
5. Étude de complexation à l'état cristallin.....	75
5.1. Complexes binucléaires	76
5.1.1. Étude structurale des complexes L1'2AgX (X= BF ₄ , AsF ₆ et SbF ₆).....	76
5.1.2. Étude structurale des complexes L7'2AgX (X= BF ₄ et AsF ₆)	78
5.1.3. Études structurales des complexes L8'2Ag X (X= BF ₄ et AsF ₆)	80
5.2. Réseaux étendus	82
5.2.1. Étude structurale du composé monodimensionnel L17'2AgBF ₄	82
5.2.2. Étude structurale du composé tridimensionnel L3'2(Ag ₂ HPO ₃).....	83
6. Conclusion.....	85

Dans ce chapitre sont décrits les dérivés de **CA** et **TCA**, en conformation 1,3-alternée, portant des groupements coordinants de type pyridine **L1-L18** (Figure 14).

La pyridine, de formule brute C_5H_5N , est un composé hétérocyclique aromatique dont la structure est proche de celle du benzène où un groupement CH est remplacé par un azote, ce qui lui donne une constante d'acidité $pK_a = 5.22$.

Nous voyons dans ce qui suit quelles propriétés apportent l'introduction de groupements pyridine sur des dérivés de type calixarène pour la formation d'espèces supramoléculaires et de réseaux moléculaires, ainsi que pour la complexation des métaux de transition en solution.

1. Généralités

1.1. Généralités sur les groupements pyridine

La pyridine est également utilisée comme réactif ou catalyseur en synthèse organique dans des réactions de condensation, d'halogénéation ou d'acylation.¹ En chimie de coordination, la pyridine complexe préférentiellement les métaux de transition, avec une bonne affinité pour les métaux de la première série, comme le montrent les deux composés de coordination neutres présentés sur la Figure 1, où les métaux adoptent une géométrie octaédrique : $Ni(py)_4(C_2N_3)_2$ et $Cu_3(py)_6(C_8O_7S)_2$.²

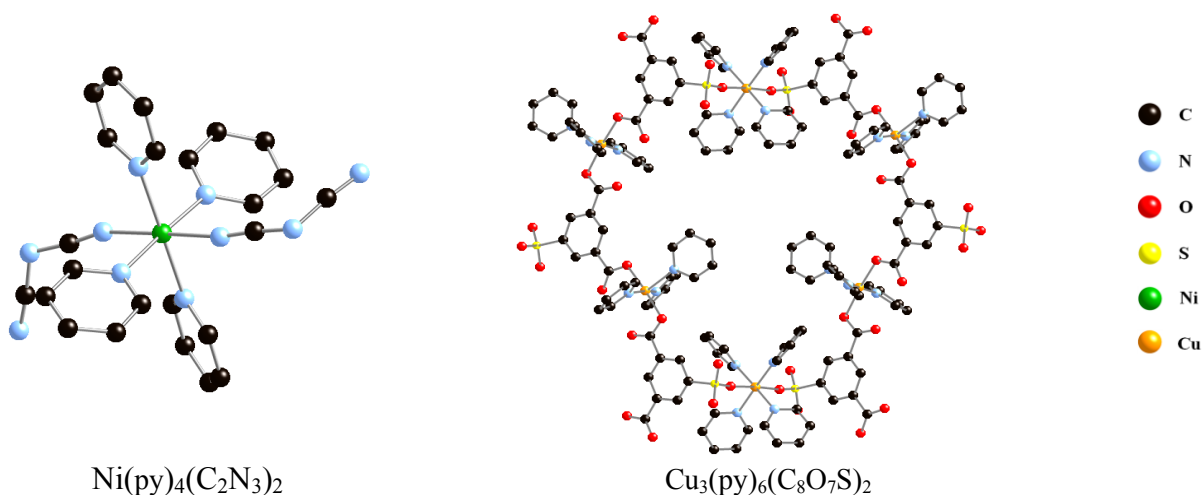


Figure 1 : Exemple de structures RX de deux complexes de coordination à base de pyridine.²

Les complexes formés en chimie de coordination peuvent être utilisés pour différentes applications. Par exemple, le réactif de Collins, constitué d'un complexe d'acide chromique (1 équivalent) et de pyridine (2 équivalents), permet d'oxyder les alcools primaires en aldéhyde (Figure 2).³

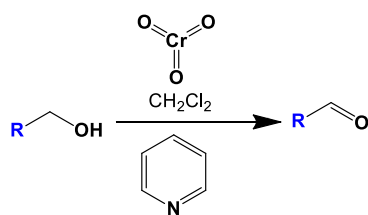


Figure 2 : Représentation schématique du rôle de réactif de Collins en catalyse.³

1.2. Généralités sur les macrocycles fonctionnalisés par des groupements pyridine

1.2.1. Ligands synthétisés

Tous les dérivés décrits ont été substitués sur le bord inférieur du macrocycle calixarène.

Plusieurs équipes de recherche ont greffé des groupements pyridine sur des macrocycles de type calixarène. Par exemple, Pappalardo *et al.* ont synthétisé des ligands mono, di, tris ou tétrasubstitués, avec des jonctions avec le macrocycle de type alkyl, portant le groupement 2-pyridine (Figure 3) en conformation cône, cône partiel et 1,3-alternée ; ils ont également étudié trois dérivés tétrasubstitués en conformation cône et 1,3-alternée à l'état cristallin.⁴

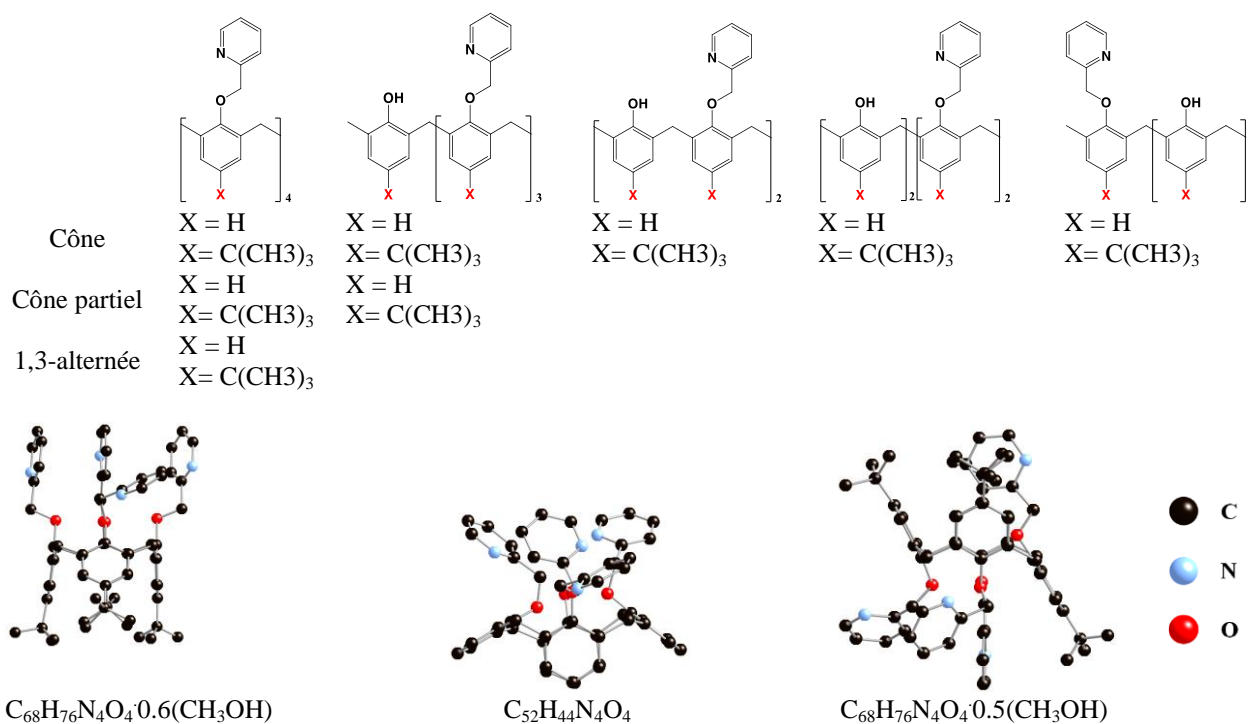


Figure 3 : Représentation de dérivés de CA mono, di, tris ou tétrasubstitués portant des groupements pyridine et leurs conformations en solution et à l'état cristallin.⁴

De même, Yamato *et al.* ont synthétisé des dérivés tétrasubstitués TCA portant le groupement 2-pyridine en conformation cône et 1,2-alternée⁵ (Figure 4) en une seule étape en utilisant le carbonate de césium comme une base. Les deux conformères permettent d'extraire les cations

argent (sels de picrates), de l'eau dans le dichlorométhane, avec un pourcentage d'extraction de 100% pour le dérivé en conformation cône et de 73% pour celui en conformation 1,2-alternée.

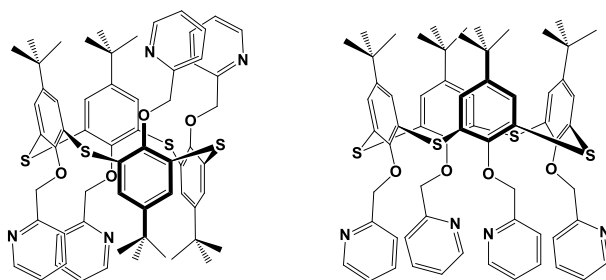


Figure 4 : Représentation des dérivés de TCA tétrasubstitués portant des groupements pyridine.⁵

Les titrages par RMN ¹H des ligands par une solution contenant un sel d'argent mettent en évidence la formation des espèces mono- et bi-nucléaires pour les dérivés en cône et en 1,2-alternée respectivement.

Reinhoudt *et al.*⁶ ont utilisé trois dérivés pyridine de CA, en conformation cône tétrasubstitué par des groupements pyridine avec des jonctions de type alkyl (Figure 5), pour la formation de dimères supramoléculaires par auto-assemblage avec un dérivé acide de CA par le biais de liaisons hydrogène.

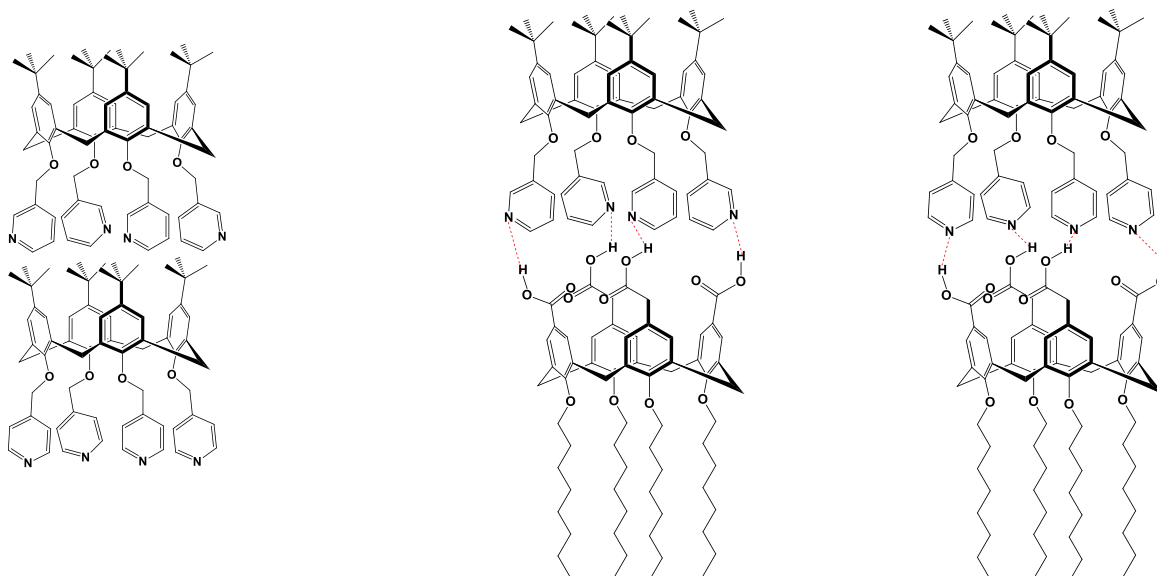


Figure 5 : Représentation des dérivés de TCA portant des groupements pyridine et dimères supramoléculaires obtenus avec des dérivés acides de CA.⁶

Stoikov *et al.* ont greffé les groupements 2-, 3- et 4- pyridine et 2-, 3- et 4-méthylpyridine sur TCA en utilisant une jonction de type amide.⁷ Les composés présentent des conformations cône, cône partiel et 1,3-alternée (Figure 6).

Des études par la spectroscopie UV montrent que les dérivés de méthylpyridine présentent une forte affinité envers les acides tartrique, oxalique, glycolique, malonique, succinique, fumarique et maléique, probablement par l'établissement de liaisons hydrogène.

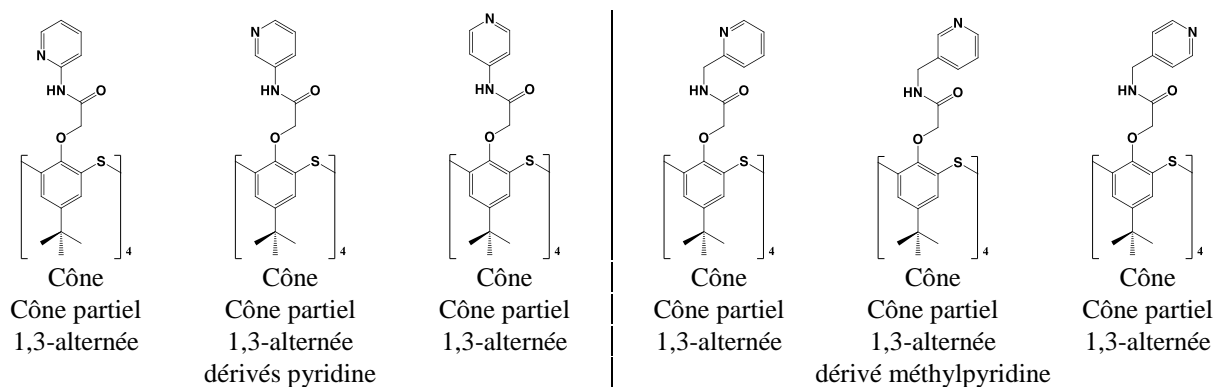


Figure 6 : Représentation des dérivés de TCA portant des groupements pyridine et méthylpyridine avec des jonctions amides.⁷

Gong *et al.* ont utilisé les mêmes dérivés en conformation 1,3-alternée, dont la structure a été étudiée à l'état cristallin, pour l'étude de la complexation en solution des métaux Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , et Ag^+ (Figure 7).⁸ Les résultats montrent que ces dérivés sont très sélectifs *vis-à-vis* du cation Ag^+ .

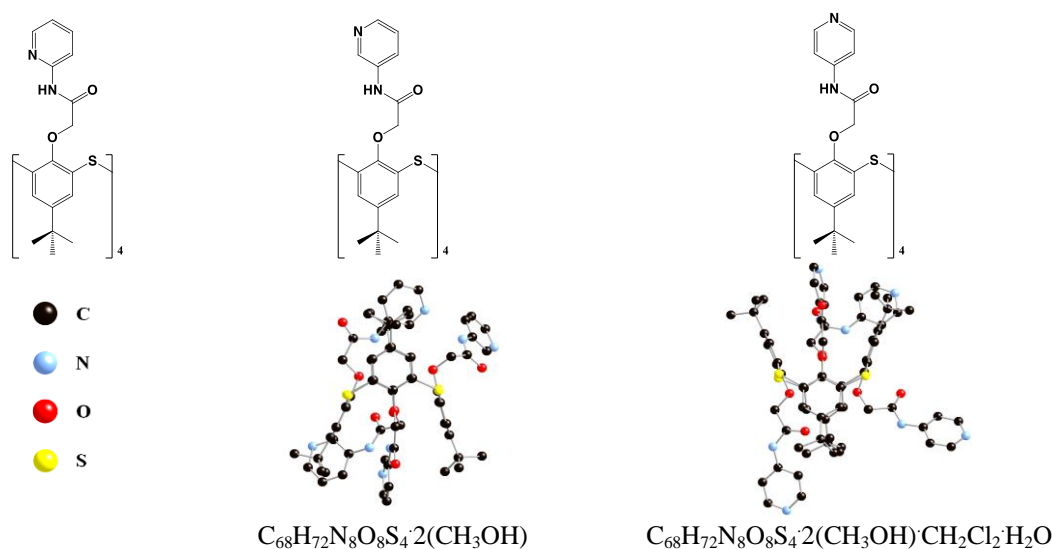


Figure 7 : Représentation des dérivés de TCA portant des groupements pyridine avec des jonctions amides ainsi que leurs structures à l'état cristallin.⁸

Le dérivé de 2-pyridine de TCA en conformation cône et 1,3-alternée (Figure 8) a été étudié à l'état cristallin et utilisé pour la complexation de cations argent suivie par RMN ^1H . Le dérivé en conformation cône forme des espèces mononucléaires avec le cation Ag^+ alors que des espèces binucléaires ont été obtenues par utilisation du dérivé en conformation 1,3-alternée.⁹

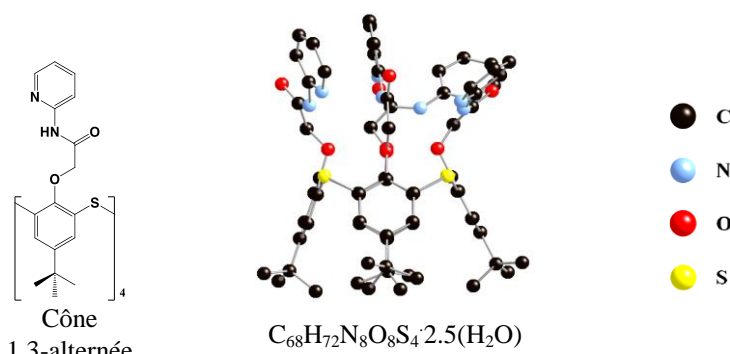


Figure 8 : Représentation du dérivé de TCA portant les groupements 2-pyridine à jonction amide et structure obtenue pour le dérivé en conformation cône.⁹

Au laboratoire, en utilisant une jonction ester ou thioester, des groupements 3-pyridine ont été greffés sur des dérivés de thiacalixarène et de tétramercaptotétrathiocalixarène. D'autre part, le groupement 4-pyridine a été greffé sur le TCA. Ces dérivés sont obtenus en solution en conformation cône, cône partiel, 1,2-alternée et/ou 1,3-alternée (Figure 9).¹⁰

Rendement des conformations séparées					
Conformation					
Cône (%)	-	-	57	-	-
Cône partiel (%)	6	-	-	7	-
1,2-alternée (%)	5	9	-	60	66
1,3-alternée (%)	86	89	-	-	-
Structures RX					
Conformation	1,2-alternée	1,3-alternée	cône	1,3-alternée	1,2-alternée
Formule	$C_{64}H_{60}N_4O_8S_4$ $2(CH_3OH)$	$C_{48}H_{28}N_4O_8S_4$ $CHCl_3 \cdot H_2O$	$C_{64}H_{60}N_4O_4S_8$	$C_{64}H_{60}N_4O_8S_4$ $4(CHCl_3)$	$C_{48}H_{28}N_4O_8S_4$

Figure 9 : Représentation des dérivés pyridiniques à jonction ester ou thioester de thiacalixarène et mercaptothiacalixarène et structures obtenues.¹⁰

D'autres dérivés de TCA (ou TMTCA) en conformation 1,3-alternée à jonctions alkyl et sans groupements *tert*-butyl ont également été synthétisés au laboratoire (Figure 10).¹¹

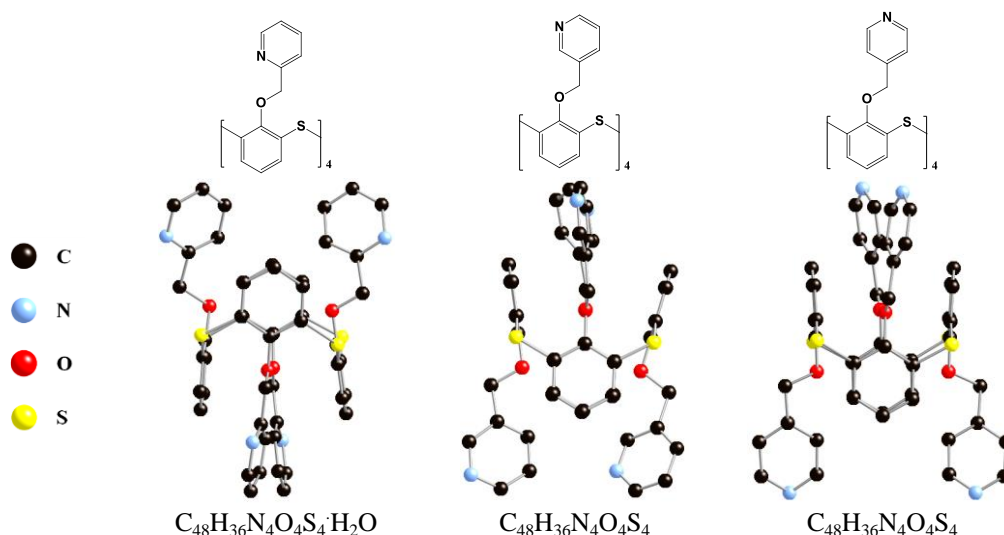


Figure 10 : Représentation des dérivés pyridiniques de TCA en conformation 1,3-alternée à jonctions alkyl et leurs structures.^{11b}

1.2.1. Les Réseaux de coordination à base de pyridine et calixarène

L'auto-assemblage des dérivés précédemment décrits avec des sels de mercure conduit à des réseaux de coordination 2D pour les dérivés 2- et 3-pyridine et 1D pour le dérivé 4-pyridine avec la formation d'espèces polynucléaires de Hg (Figure 11).^{11b}

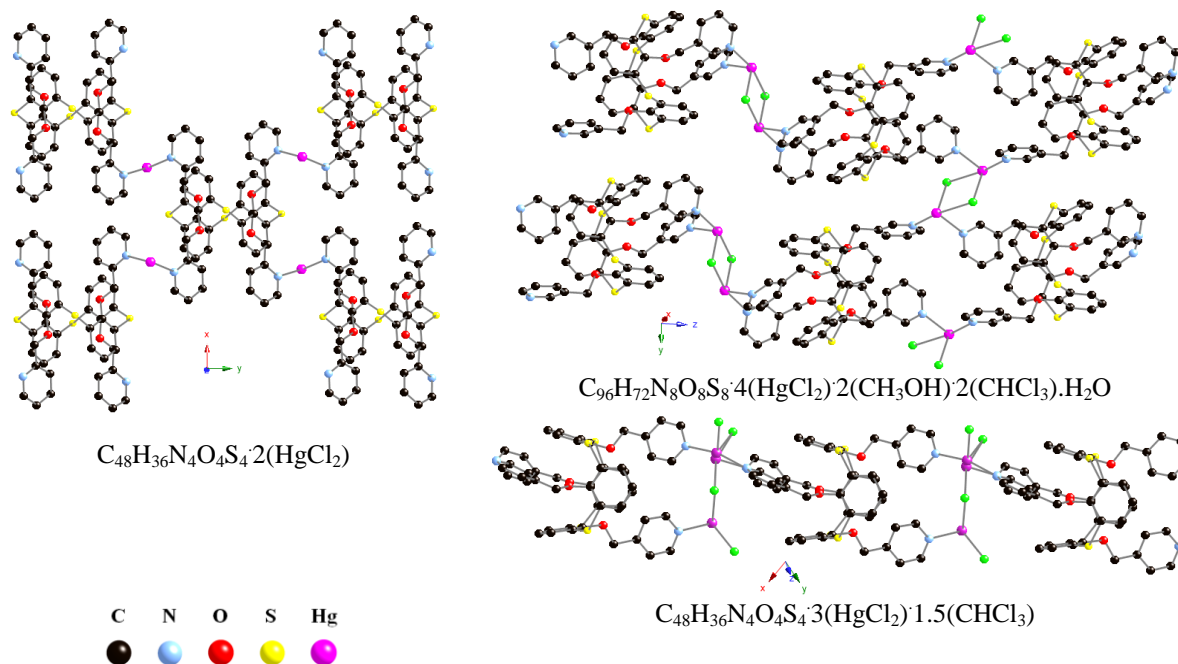


Figure 11 : Réseaux de coordination obtenus par auto-assemblage des dérivés pyridine de TCA avec $HgCl_2$.¹¹

Les dérivés analogues portant des groupements *tert*-butyl en position *para* de TCA ont été également synthétisés au laboratoire (Figure 12).¹² Différents réseaux de coordination sont obtenus, dont un réseau tridimensionnel de type diamant dont la formation ne dépend pas de la nature de l'anion du sel d'argent utilisé (PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^-). Deux autres réseaux bidimensionnels sont également obtenus.

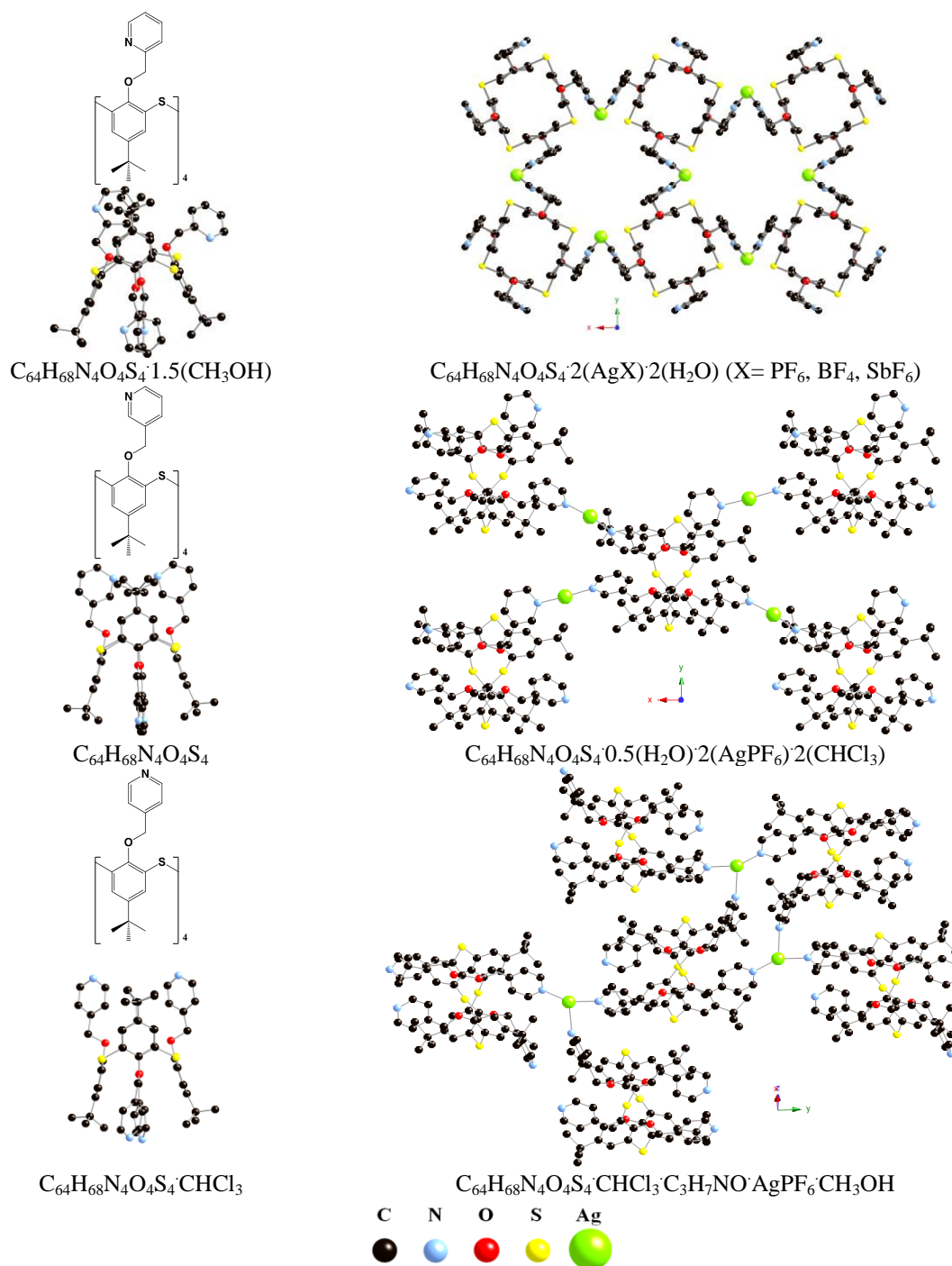


Figure 12 : Des réseaux de coordination obtenus par des dérivés pyridine de TCA portant des groupements *tert*-butyl.¹²

Par contre, l'utilisation du dérivé 3-pyridine du tétramercapthiocalixarène en conformation 1,3-alternée montre que la dimensionnalité des réseaux formés avec différents sels d'argent dépend du contre ion (NO_3^- , SbF_6^- , BF_4^-) même si les conditions de cristallisation sont identiques. Ainsi, des réseaux mono-, bi- et tri-dimensionnels ont été obtenus (Figure 13).¹³

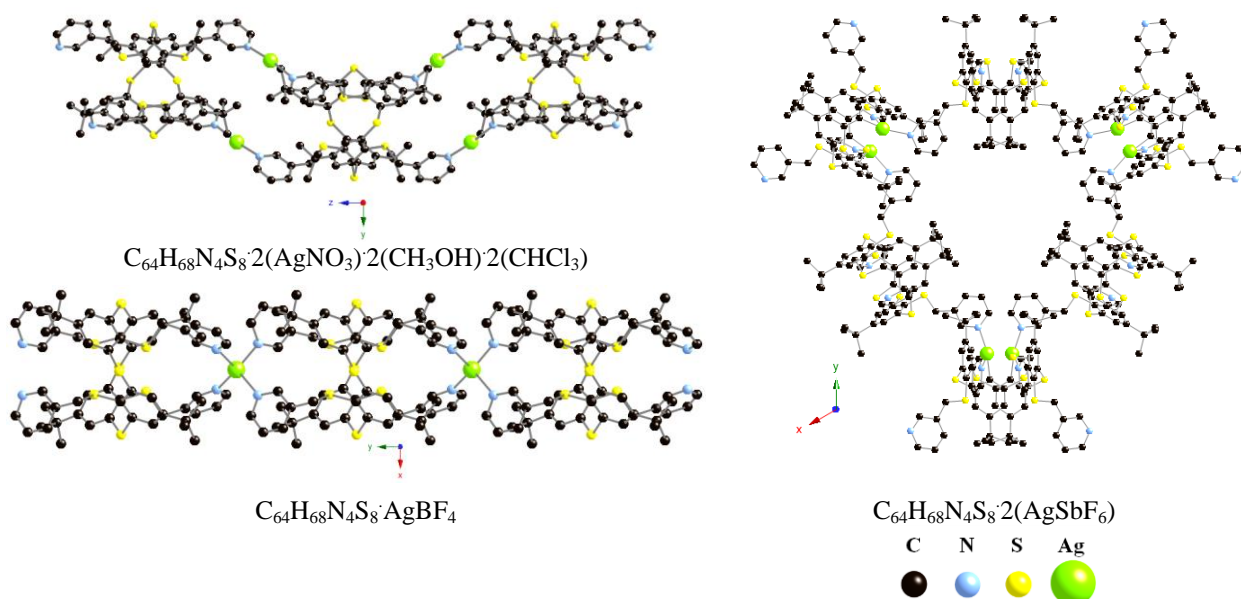


Figure 13 : Influence du contre ion (NO_3^- , SbF_6^- , BF_4^-) sur la dimensionnalité des réseaux de coordination formés avec un dérivé pyridine de mercaptothiacalixarène.¹³

Ces exemples montrent la viabilité de l'approche qui consiste à greffer, en utilisant des jonctions de type imino, amino et amido, des groupements coordinants sur le calixarène. Le connecteur de type amide a été introduit en utilisant des longueurs différentes de celles déjà reportées dans la littérature.^{8,9}

2. Synthèse et étude structurale des ligands L1-L18

Notre objectif fut la synthèse des ligands tétrasubstitués **L1-L18** en conformation 1,3-alternée portant des fonctions pyridine (Figure 14).

Cette famille de ligand est composée de trois séries de ligands selon la position de l'atome d'azote sur le cycle pyridinique et selon la nature de la jonction entre le macrocycle et les sites de coordination : 1) la série des imino pyridine, 2) la série des amino pyridine et 3) la série des amido pyridine.

Dans chaque série, nous avons joué sur deux facteurs (Figure 14) : 1) la nature du macrocycle (**CA** ou **TCA**) et 2) l'orientation du site de coordination (pyridine) en *ortho*, *méta* et *para*.

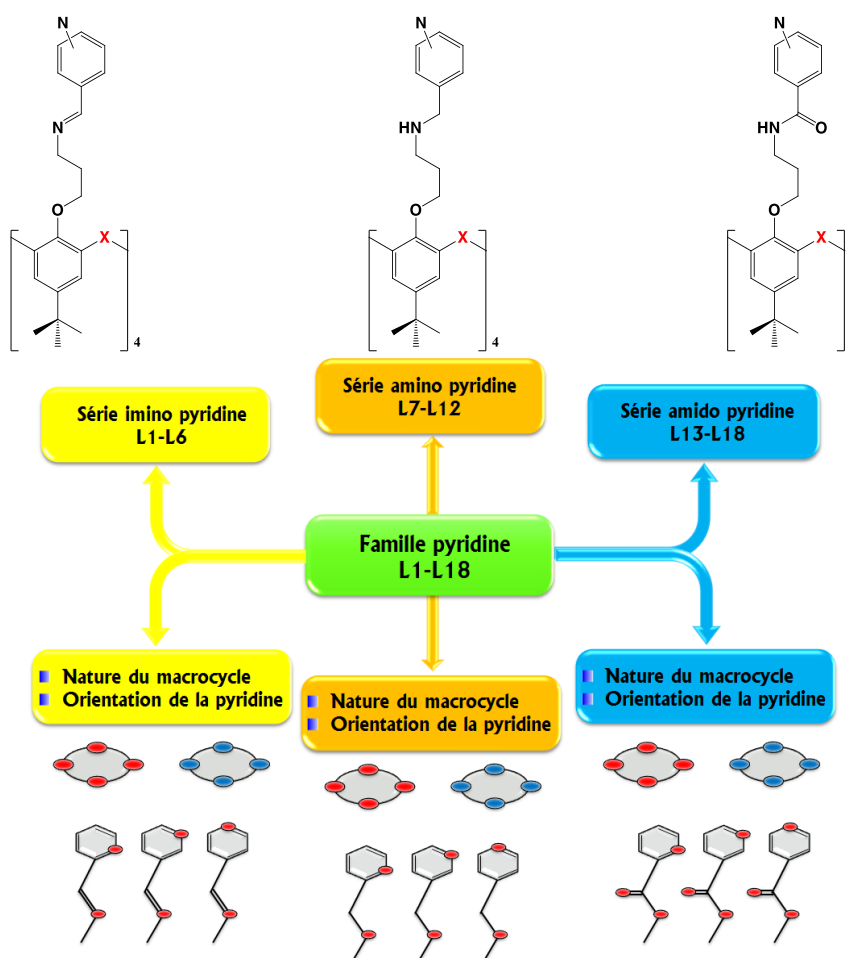


Figure 14 : Schéma des dérivés CA et TCA portant des groupements pyridine L1-L18.

Par la suite, nous présentons les ligands par série: **L1-L6**, **L7-L12** et **L13-L18**.

2.1. Synthèse des ligands imino pyridine L1-L6

Les dérivés imino pyridine (**L1-L6**) sont obtenus par condensation de dérivés amino (**I6** ou **I7** voir Chapitre II § 2.2.2 et 2.2.3) avec huit équivalents de pyridine-*n*-carboxaldéhyde ($n = 2, 3$ ou 4) dans un mélange DMF/EtOH (1/1) à température ambiante (voir partie expérimentale) (Figure 15).

Les rendements d'obtention varient de 63 à 81% (Tableau 1).

Tableau 1 : Les rendements d'obtention des ligands L1-L6.

ligand	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Rendement (%)	78	63	71	74	81	64

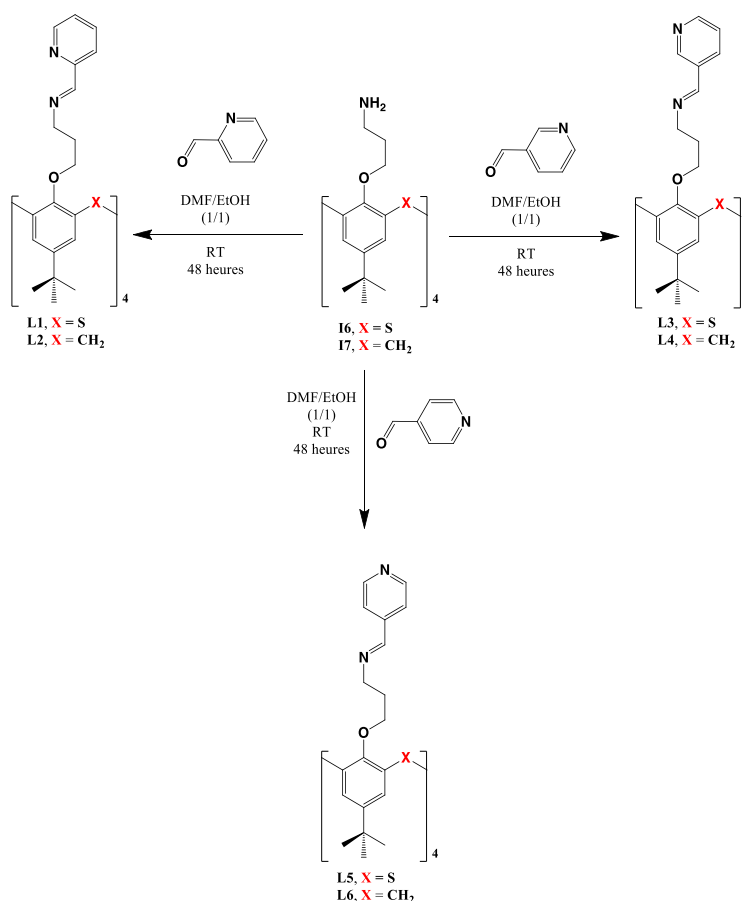


Figure 15 : Schéma général de synthèse des dérivés imino pyridine L1-L6.

Pour ces six dérivés, les caractérisations en solution (RMN) indiquent clairement une conformation 1,3-alternée. Il faut également noter que, pour tous les composés, les études RMN ¹H mettent en évidence uniquement la formation de liaisons imines et pas de trace de dérivés aminés. Cependant, il n'est pas possible de préciser la configuration de la liaison N=C (cis ou trans).

2.2. Étude structurale des ligands L1, L3, L5 et L6

Pour tous les composés analysés, les distances observées (C-C, N-N, C-N, C-S, C-O) sont celles normalement observées pour des composés analogues.

Les structures des quatre composés sont décrites séparément, et pour tous les composés, il n'existe pas d'interactions particulières entre les solvants éventuellement présents dans la maille et les ligands.

Nous n'avons pas, à ce jour, obtenu de monocristaux pour la diffraction des RX des ligands **L2** et **L4**.

Les monocristaux des ligands **L1**, **L3**, **L5** et **L6** sont obtenus (voir partie expérimentale, Annexe III) après la diffusion de vapeur de CH₃CN dans la solution de CHCl₃ contenant le

ligand. L'étude cristallographique nous a permis de confirmer la conformation 1,3-alternée à l'état solide pour ces quatre ligands.

Le ligand **L1**, de formule $2(C_{76}H_{88}N_8O_4S_4) \cdot CHCl_3$, cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace $P2(1)/n$). Les quatre fonctions imine adoptent la configuration *trans* (Figure 16), avec des distances C=N comprises entre 1.20 et 1.32 Å et des angles NCC compris entre 104.6° et 127.8°.

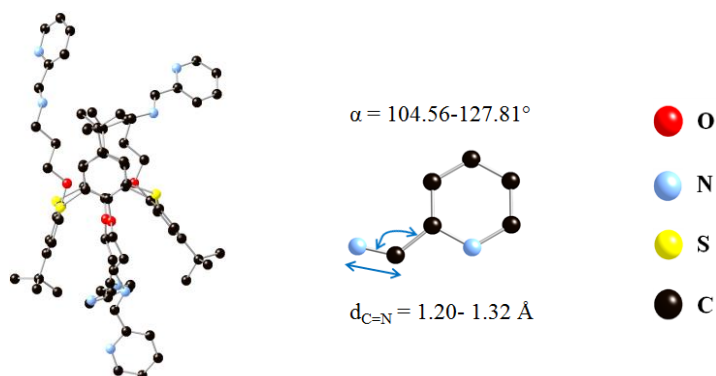


Figure 16 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L1.

Le ligand **L3**, de formule $C_{76}H_{88}N_8O_4S_4$, cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace $P2(1)/c$). Les quatre fonctions imine adoptent la configuration *trans* (Figure 17), avec trois distances C=N comprises entre 1.17 et 1.26 Å, et des angles NCC compris entre 104.6° et 127.8°.

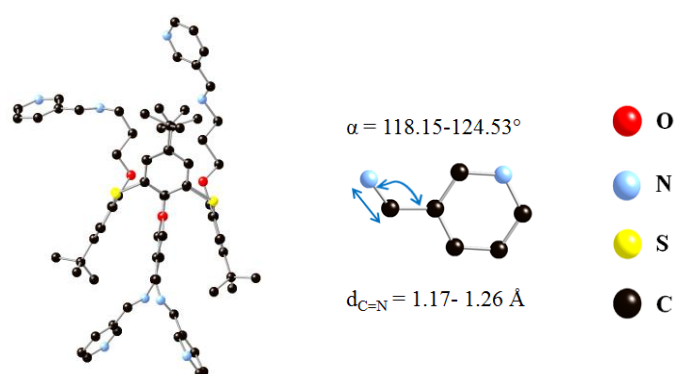


Figure 17 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L3.

Le ligand **L5**, de formule $C_{76}H_{88}N_8O_4S_4 \cdot CHCl_3$, cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace $P2(1)/n$). Les quatre fonctions imine adoptent la configuration *trans* (Figure 18), avec des distances C=N comprises entre 1.20 et 1.26 Å et des angles NCC compris entre 120.2° et 123.1°.

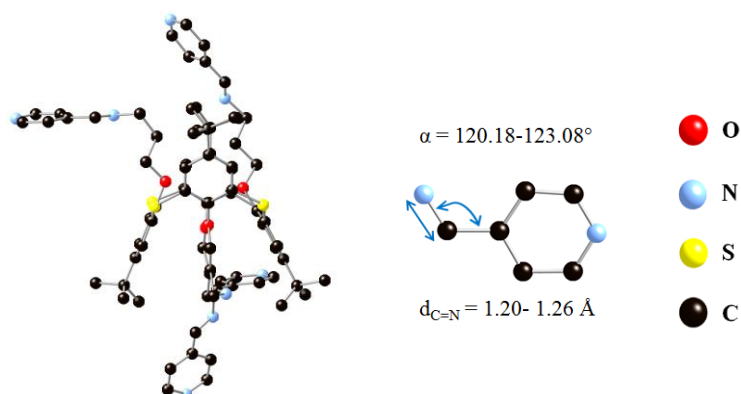


Figure 18 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L5.

Le ligand **L6**, de formule $C_{80}H_{96}N_8O_4 \cdot CHCl_3$, cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace $P2(1)/n$). Les quatre fonctions imine adoptent la configuration *trans* (Figure 19), avec des distances C=N comprises entre 1.20 et 1.25 Å et des angles NCC compris entre 111.2° et 122.7°.

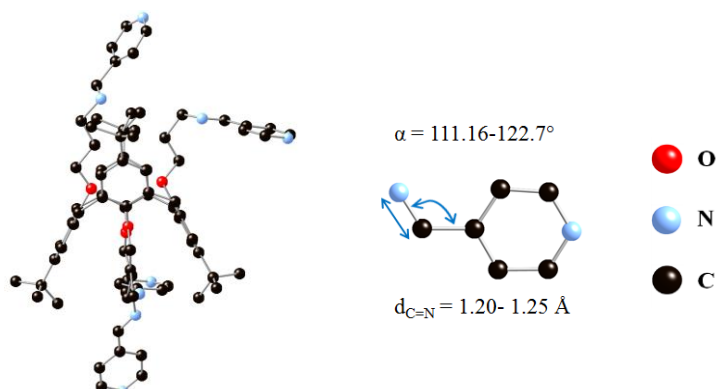


Figure 19 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L6.

2.3. Synthèse des ligands amino pyridine L7-12

Les dérivés amino pyridine (**L7-L12**) sont obtenus par réduction des ligands (**L1-L12**) avec 20 équivalents de $NaBH_4$ dans MeOH ou EtOH à reflux (voir partie expérimentale et Figure 20).

Pour la réduction du ligand **L1**, nous avons utilisé l'éthanol comme solvant du fait que **L1** n'est pas soluble dans le méthanol à reflux.

Dans le cas de la réduction du ligand **L5**, le réducteur doux ($NaBH_4$) réduit seulement 50% du produit (dans MeOH ou bien EtOH), nous avons donc utilisé $LiAlH_4$ pour obtenir le composé **L11**.

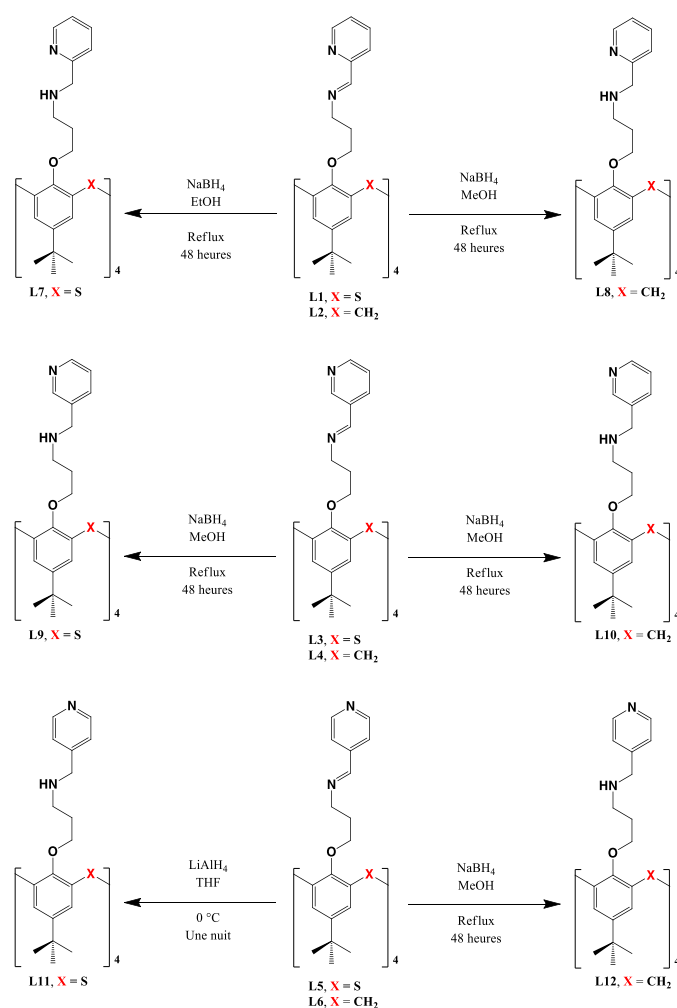


Figure 20 : Schéma général de synthèse des dérivés amino pyridine L7-L12.

Tableau 2 : Déplacements chimique du proton du carbone adjacent à l'azote lors de la réduction des ligands L1-L7.

$\delta(\text{CH}=\text{N})$ en ppm	L1	8.24	L2	8.23	L3	8.12	L4	8.11	L5	8.06	L6	8.04
$\delta(\text{CH}_2-\text{N})$ en ppm	L7	3.78	L8	3.83	L9	3.59	L10	3.74	L11	3.63	L12	3.76

Les rendements d'obtention des ligands **L7-L12** varient de 76% à 93% (Tableau 3).

Tableau 3 : Les rendements d'obtention des ligands L7-L12.

ligand	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Rendement (%)	85	84	94	76	91	93

2.4. Études structurales des ligands L8, L9 et L12

Les structures des 3 composés sont décrites séparément, et pour tous les composés, il n'existe pas d'interactions particulières entre les solvants éventuellement présents dans la maille et les ligands.

Nous n'avons pas, à ce jour, obtenu de monocristaux pour la diffraction des RX pour les ligands **L7, L10 et L11**.

Les monocristaux des ligands **L8**, **L9** et **L12** sont obtenus par diffusion de vapeur de CH₃CN dans la solution de CHCl₃ contenant le ligand (voir partie expérimentale, Annexe III). L'étude cristallographique a permis de confirmer la conformation 1,3-alternée à l'état solide pour ces quatre ligands.

Le ligand **L8**, de formule C₈₀H₁₀₄N₈O₄, cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace P2(1)/n). Ce composé présente quatre distances C-N comprises entre 1.41 et 1.43 Å et des angles NCC variant de 113.2° à 114.3° (Figure 21). Toutes les fonctions imines sont réduites.

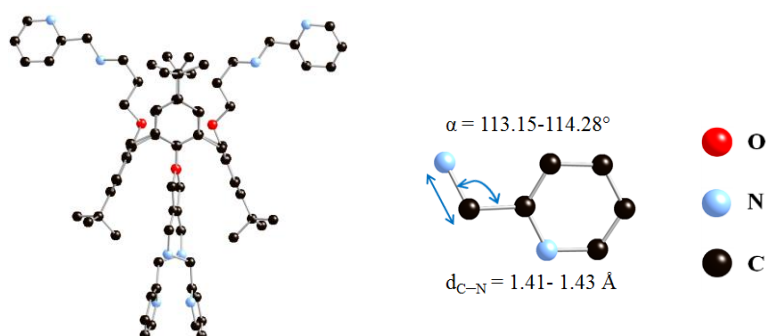


Figure 21 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L8.

Le ligand **L9**, de formule C₇₆H₉₆N₈O₄S₄, cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace P2(1)/c). Les quatre fonctions amine présentent des distances C-N comprises entre 1.38-1.55 Å, et les angles NCC varient entre 110.2° et 112.3° (Figure 22). Ceci montre que toutes les fonctions imine du ligand **L9** sont réduites.

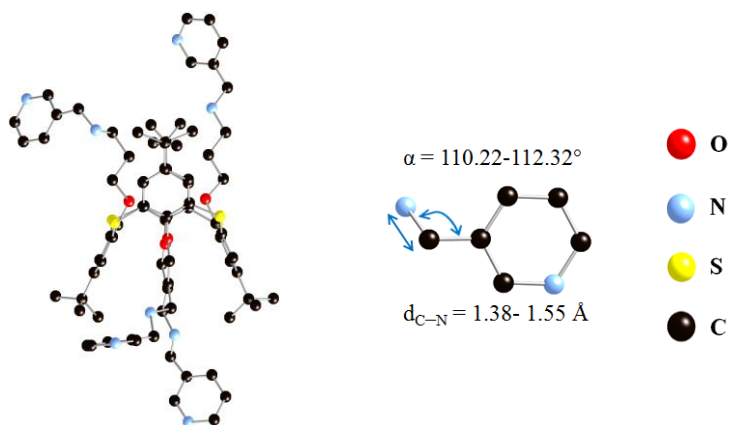


Figure 22 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L9.

Le ligand **L12**, de formule C₈₀H₁₀₄N₈O₄, cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace Pbcn). Les quatre fonctions amine présentent des distances C-N comprises entre 1.38-1.55 Å et des angles NCC compris entre 111.4° et 114.6° (Figure 23). Ceci montre que toutes les fonctions imine du ligand **L12** sont réduites en fonctions amine.

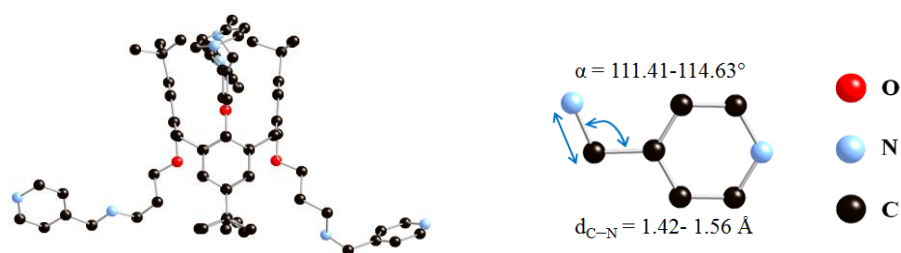


Figure 23 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L12.

2.5. Synthèse des ligands amido pyridine L13-18

Les dérivés amido pyridine (**L13-L18**) sont obtenus par condensation de dérivés amino (**I6** ou **I7** voir Chapitre II § 2.2.2 et 2.2.3) avec huit équivalents de chlorure d'acyle de *n*-pyridine (*n* = 2, 3 ou 4) utilisé sous forme de chlorhydrate, en présence de 16 équivalents de triéthylamine dans le chloroforme à 0 °C (voir partie expérimentale et Figure 24). Certains de ces composés ne sont pas assez solubles dans les solvants chlorés, nous les avons alors précipité dans l'eau afin d'éliminer l'excès de triéthylamine.

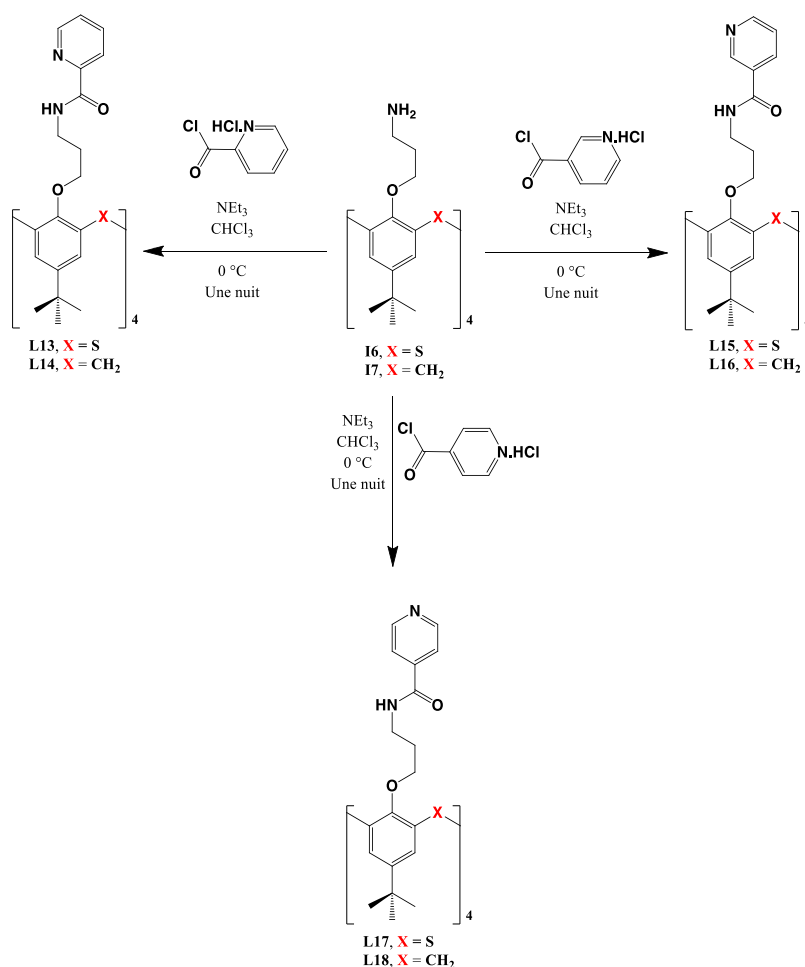


Figure 24 : Schéma général de synthèse des dérivés amido pyridine L13-L18.

Les rendements d'obtention de ces produits (**L13-L18**) varient de 41 à 79% (Tableau 4)

Tableau 4 : Les rendements d'obtention des ligands L13-L18.

ligand	L13	L14	L15	L16	L17	L18
Rendement (%)	77	41	79	68	74	68

2.6. Études structurales des ligands L13-L17

Les structures des cinq composés sont décrites séparément, et pour tous les composés, il n'existe pas d'interactions particulières entre les solvants éventuellement présents dans la maille et les ligands.

Nous n'avons pas, à ce jour, obtenu de monocristaux pour la diffraction des RX pour le ligand **L18**.

Les monocristaux des ligands **L16** et **L17** sont obtenus par diffusion de vapeur de CH₃CN/CH₃OH dans la solution de CHCl₃/CH₂Cl₂ (1/1) contenant le ligand correspondant. Tandis que les monocristaux des ligands **L13** et **L15** sont obtenus après diffusion de vapeur de l'éther dans la solution contenant le ligand **L13** (dans CH₂Cl₂/CH₃OH (1/1)) et le ligand **L15** (dans CH₂Cl₂) respectivement. Les monocristaux du ligand **L14** sont obtenus après recristallisation dans l'éther (voir partie expérimentale, Annexe III).

Le ligand **L13**, de formule C₇₆H₈₈N₈O₈S₄H₂O, cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace *P2(1)*). Il présente des distances C-N comprises entre 1.29-1.38 Å (Figure 25).

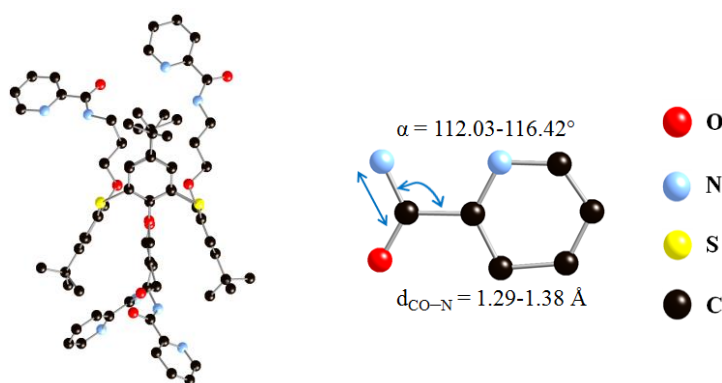


Figure 25 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L13.

Le ligand **L14** cristallise en présence d'une molécule de diéthyl éther (formule : C₈₀H₉₆N₈O₈:C₂H₅OC₂H₅), dans le système triclinique (groupe d'espace *P-1*) et présente des distances C-N comprises entre 1.21-1.32 Å (Figure 26).

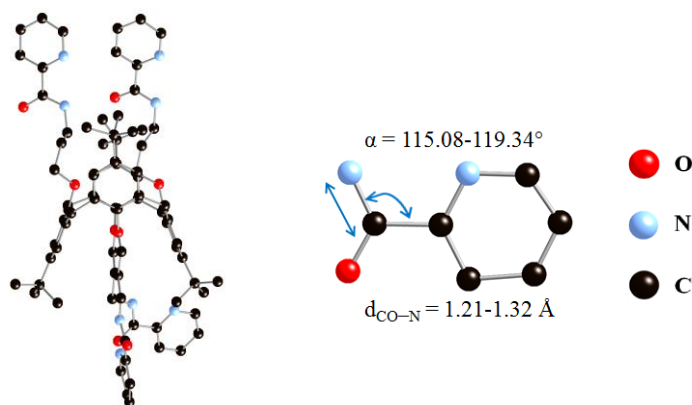


Figure 26 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L14.

Les ligands **L15** (Figure 27) et **L16** (Figure 28), de formule $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ et $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_8\cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ respectivement, cristallisent dans un système monoclinique (groupe d'espace $P2(1)$ et Cc respectivement) et présentent des distances C-N comprises entre 1.31-1.37 Å pour **L15** et de 1.34 Å pour **L16**.

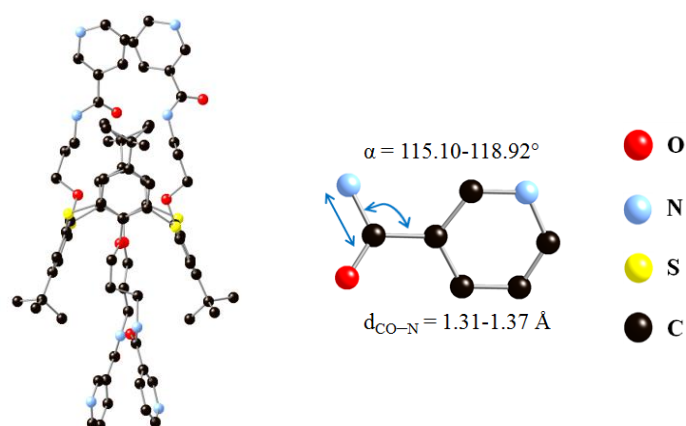


Figure 27 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L15.

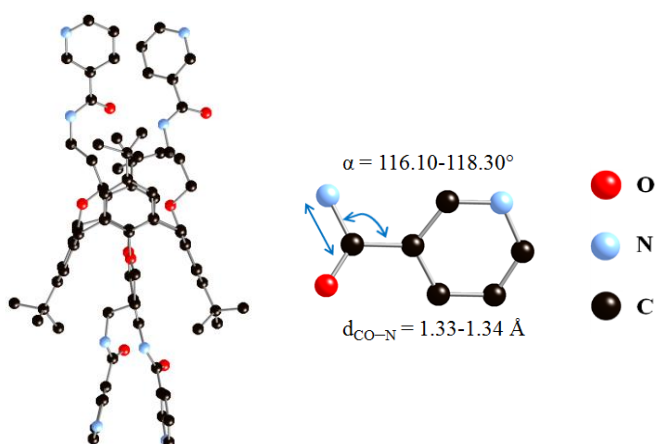


Figure 28 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L16.

Le ligand **L17**, de formule $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$, cristallise dans un système triclinique (groupe d'espace $P-1$). Il présente des distances C-N comprises entre 1.31-1.34 Å (Figure 29).

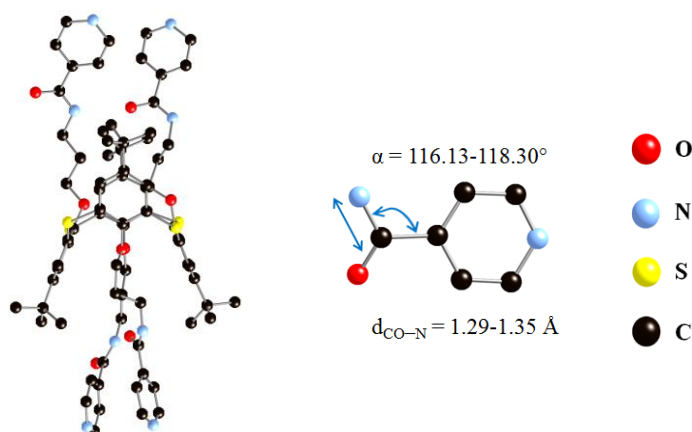


Figure 29 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand L17.

Après caractérisation, en solution par RMN et à l'état cristallin par diffraction des rayons X, des dérivés pyridine (**L1-L18**), nous avons étudiés leurs propriétés complexantes et extractantes, en solution, *vis-à-vis* des métaux de transition (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}).

3. Étude de complexation en solution des ligands L1-L18

La méthode utilisée pour cette étude a été définie dans l'annexe II.

La complexation en solution des métaux par ligands **L1-L18** a été suivie par spectroscopie UV-Visible, à température ambiante, dans un mélange MeOH/ CHCl_3 (1/1) en ajoutant des quantités croissantes de sels métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) dans un mélange MeOH/ CHCl_3 (1/1) afin d'augmenter le rapport $R_{M/L} = [\text{M}] / [\text{L}]$ ($[\text{M}]$: concentration en métal et $[\text{L}]$: concentration en ligand). Le rapport $R_{M/L}$, atteint en fin de titrage, dépend de la stabilité des complexes. L'ajout de sel métallique est suspendu lorsque seul l'effet de dilution est observé.

3.1. Étude de complexation en solution des ligands L1-L6

Les spectres d'absorption correspondent à la complexation de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+} par **L1** ou **L2** présentent un point isobestique situé vers 272 nm (Figure 30) qui correspond à au moins un équilibre. Le même cas a été observé lors de la complexation de Ni^{2+} ou Co^{2+} par **L1**.

Les spectres d'absorption relatifs à la complexation de Ni^{2+} ou Co^{2+} par **L2** montrent trois points isobestiques situés vers 251, 259 et 279 nm traduisant ainsi la présence d'au moins un équilibre (Figure 31).

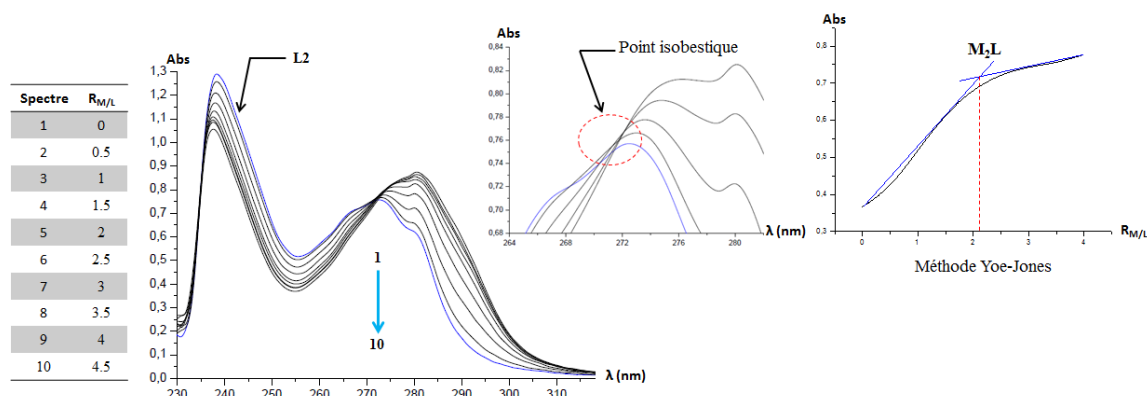


Figure 30 : Spectres d'absorption lors de la complexation de Cd²⁺ par L2.

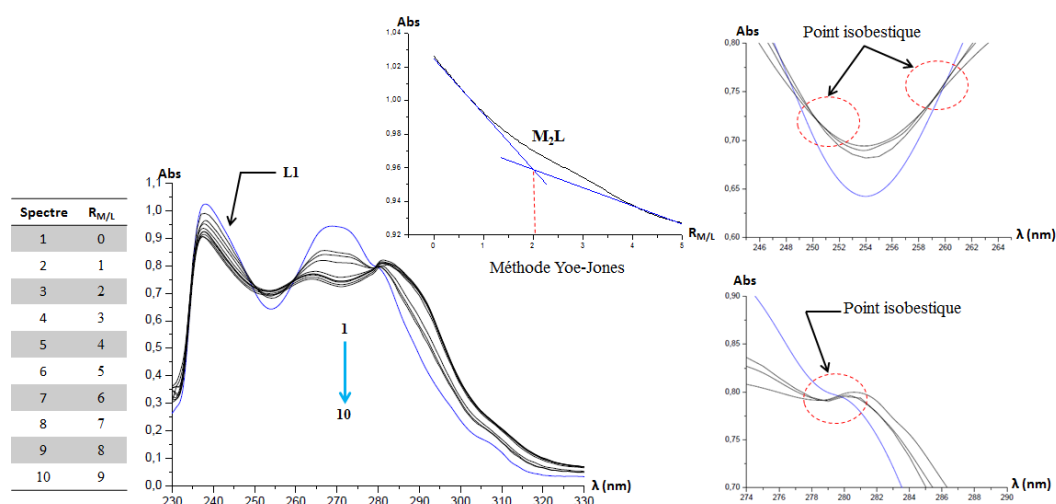


Figure 31 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Cd²⁺ par L1.

Par contre, concernant la complexation de Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ou Hg²⁺ par L3, L4, L5 ou L6 (Figure 32), on observe une diminution de l'intensité des maxima d'absorption (effet hypochrome).

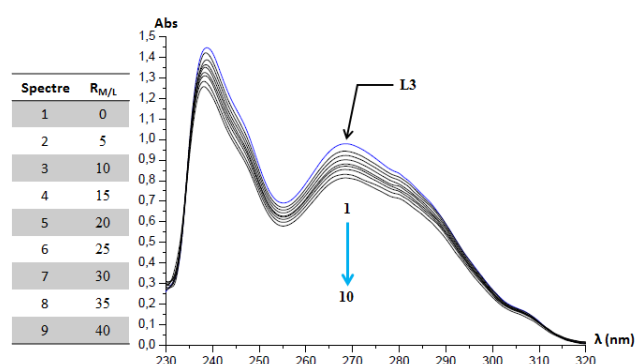


Figure 32 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Ni²⁺ par L3.

Tandis que l'ajout de quantités croissantes d'une solution de chlorure de cuivre à la solution contenant le ligand L3 ou L4 ou L5 ou L6 se traduit par l'augmentation des maxima d'absorption (effet hyperchrome). (Figure 33).

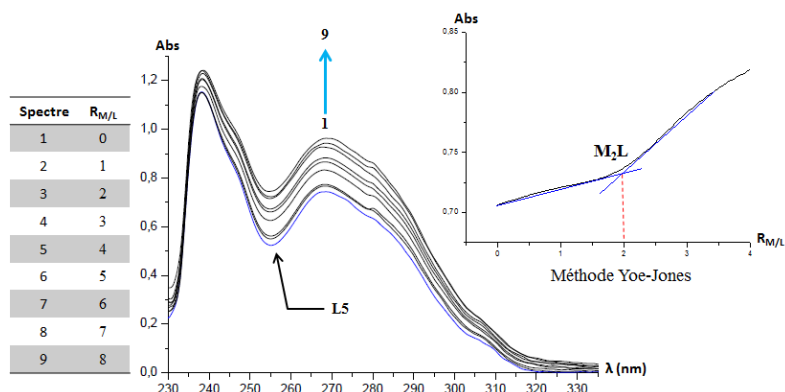


Figure 33 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Cu^{2+} par L5.

Les résultats des traitements numériques des données spectrophotométriques par le logiciel de calcul de constantes de stabilité LETAGROP (voir annexe II) sont regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Constantes de stabilité β et stœchiométrie des complexes de métaux de transition formés avec les ligands L1-L6.

Ligand		Cation					
		Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
L1	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	9.5	9.7	9.7	9.6	9.3	10.2
L2	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	8.4	8.6	8.9	8.5	8.8	9.3
L3	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	8.4	7.6	9.1	7.8	7.6	8.4
L4	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	1 : 1
	log β	7.8	8.0	8.6	9.5	8.3	4.3
L5	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	8.1	8.1	9.6	8.1	8.4	7.8
L6	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	3.7	4.2	4.6	3.6	4.2	4.4

D'après le tableau 5, les ligands imino pyridine L1-L5 forment en solution des espèces cationiques binucléaires avec les métaux de transition étudiés (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) sauf pour (L4/ Hg^{2+}), où les résultats mettent en évidence la formation d'un complexe de stœchiométrie 1/1 (grisé dans le tableau 5). Le ligand L6 forme quant à lui des espèces mononucléaires avec tous les métaux étudiés. Pour les complexes binucléaires avec les ligands L1-L5, les constantes de stabilités varient entre 7.6 à 10.2.

D'après le profil de stabilité pour les ligands L1 et L2 (Figure 34), on observe une forte affinité pour le cation Hg^{2+} . En effet, le dimère formé est de 3 à 8 plus stable que pour les autres cations métalliques Ni^{2+} et Co^{2+} ($S_{L1}(\text{Hg}^{2+}/\text{Ni}^{2+}) = \beta(\text{Hg}^{2+}) / \beta(\text{Ni}^{2+}) = 3$; $S_{L2}(\text{Hg}^{2+}/\text{Co}^{2+}) = \beta(\text{Hg}^{2+}) / \beta(\text{Co}^{2+}) = 8$). En général, les complexes formés avec L1 sont légèrement plus stables que ceux formés avec L2.

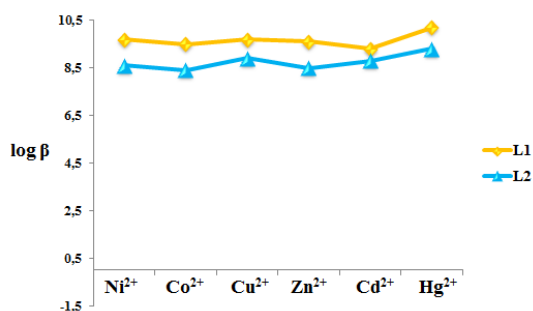


Figure 34 : Profil de stabilité des complexes binucléaires formés entre les ligands L1 et L2 et les cations métalliques. L'abscisse est organisée par ordre de taille croissante des cations métalliques

Le composé **L3** forme avec le cation Cu^{2+} un complexe binucléaire 31 fois plus stable que celui formé avec le Ni^{2+} ($S_{L3}(\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}) = \beta(\text{Cu}^{2+}) / \beta(\text{Ni}^{2+}) = 31$) alors que le ligand **L4** forme avec Zn^{2+} un complexe très stable par rapport aux autres cations métalliques (Figure 35).

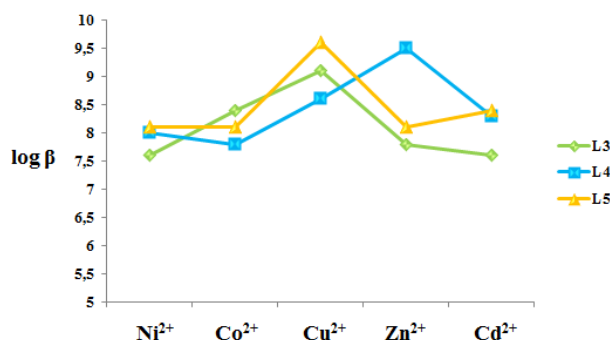


Figure 35 : Profil de stabilité des complexes binucléaires formés entre les ligands L3-L5 et les cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} . L'abscisse est organisée par ordre de taille croissante des cations métalliques

L4 forme cependant une espèce cationique mononucléaire avec le cation Hg^{2+} , qui peut être expliquée par la taille plus grande du mercure par rapport aux autres cations métalliques ; on peut alors émettre l'hypothèse (une parmi d'autre) de l'amorce de la formation d'un réseau linéaire, (stœchiométrie $M/L=1$; Figure 36).

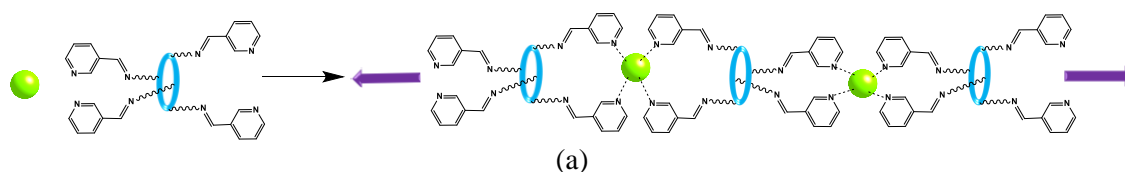


Figure 36 : Représentation schématique du réseau 1D possible entre le ligand L4 et le cation Hg^{2+} .

Dans le cas des composés **L5** (dérivé **TCA**) et **L6** (dérivé **CA**), la coordination, due à la position *para* de l'atome d'azote sur le cycle pyridinique, doit être différente, mais la taille du macrocycle de **TCA** (Chapitre I, § 2.3.), où les deux bras opposés sont situés loin par rapport à son analogue sur **CA** est également différente. Dans le cas de **L5** (dérivé **TCA**), ceci peut

conduire à la formation d'un réseau 1D tubulaire de stœchiométrie $M/L=2$, (Figure 36a) alors que le ligand **L6** (dérivé **CA**) pourrait former un réseau linéaire non tubulaire de stœchiométrie $M/L=1$ (Figure 36b).

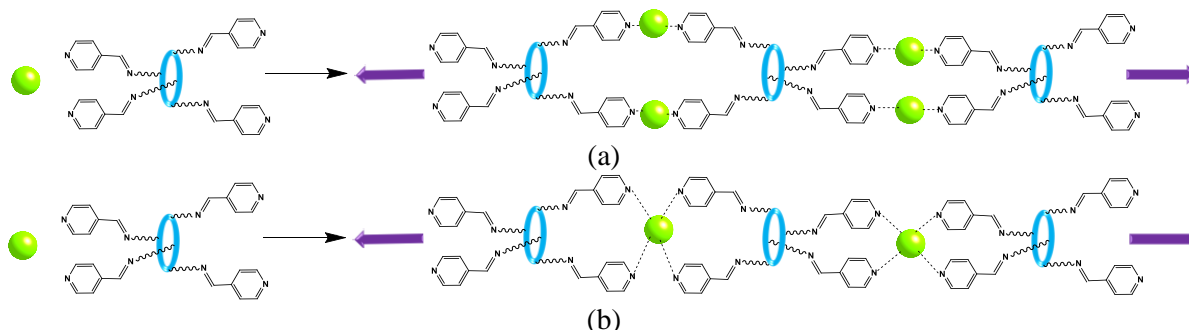


Figure 37 : Représentations schématiques du réseau 1D tubulaire (Stœchiométrie $M/L=2$) a) et du réseau 1D non tubulaire (Stœchiométrie $M/L=1$) : hypothèse pour la formation des complexes de stœchiométrie différente formés avec les ligands **L5 et **L6**.**

3.2. Étude de complexation en solution des ligands **L7-L12**

Les spectres d'absorption relatifs à la complexation de Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ou Cd^{2+} par les ligands **L7-L12** présentent une diminution de l'intensité des maxima d'absorption (effet hypochrome). Le même comportement a été observé lors de la complexation de Hg^{2+} par le ligand **L9**. De plus, pour ce dernier ligand, les spectres d'absorption correspondant à la complexation des cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) présentent un effet hypochrome (Figure 38).

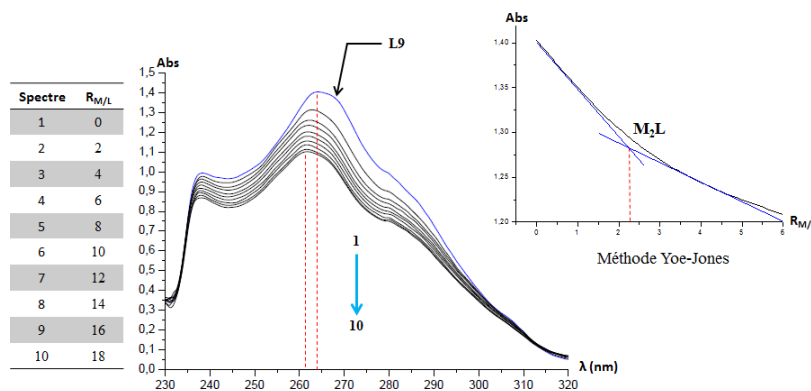


Figure 38 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Co^{2+} par le ligand **L9.**

Par contre, lors de la complexation de Cu^{2+} par les ligands **L7-L12**, on observe l'augmentation des maxima d'absorption (effet hyperchrome), comme dans le cas de sa complexation par le ligand **L9** (Figure 39).

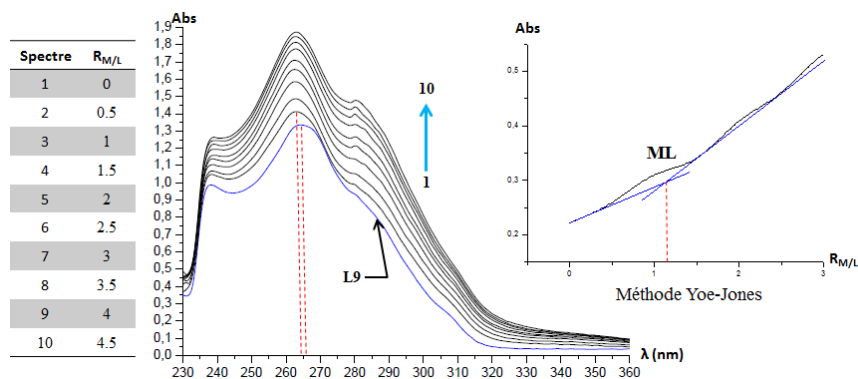


Figure 39 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation du cation Cu²⁺ par le ligand L9.

Un point isobestique situé vers 250 nm, relatif à au moins un équilibre, a été observé lors de la complexation de Hg²⁺ par les ligands L7, L8, et L10-L12 (Figure 40).

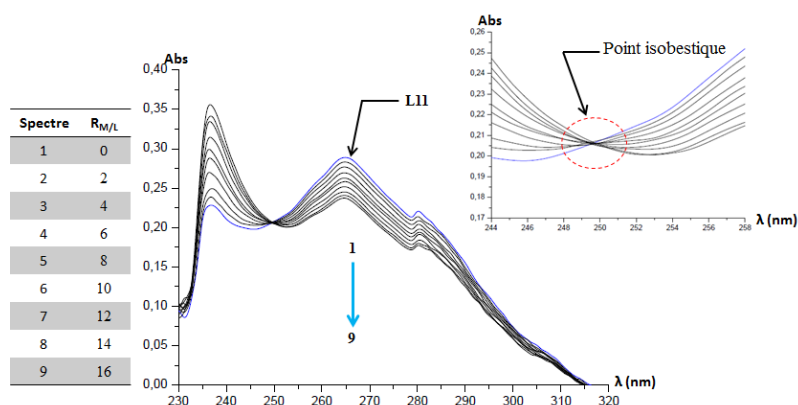


Figure 40 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Hg²⁺ par le ligand L11.

Les résultats des traitements numériques des données spectrophotométriques par le logiciel de calcul de constantes de stabilité LETAGROP (voir annexe II) sont regroupés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Constantes de stabilité β et stœchiométrie des complexes de métaux de transition formés avec les ligands L7-L12.

Ligand		Cation					
		Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
L7	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	5.0	4.6	5.2	5.3	5.0	5.5
L8	M : L	1 : 1	1 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	4.4	3.1	8.1	3.8	4.2	3.7
L9	M : L	2 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	8.2	8.3	4.4	8.1	8.2	8.3
L10	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	2 : 1
	log β	2.1	2.8	2.4	2.9	1.8	5.7
L11	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	4.1	4.0	3.7	2.1	4.3	3.0
L12	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	4.1	4.0	3.3	3.7	4.9	7.2

D'après ces résultats, on observe, pour cette série de ligands amino pyridine **L7-L12**, la prédominance des espèces mononucléaires (75%) par rapport aux espèces binucléaires (grisées dans le tableau 6). Ceci n'était pas le cas pour les dérivés imino pyridine (**L1-L6**) pour lesquels l'espèce binucléaire domine.

Dans cette partie de discussion, nous ne pouvons pas tracer de comparaison de profil de stabilité pour les ligands **L6-L12**, vu le nombre d'espèces de stœchiométries différents présentes.

Pour les ligands **L7** et **L8** (position *ortho* de l'azote), des espèces mononucléaires sont formées avec les cations étudiés sauf dans le cas (**L8**/ Cu^{2+}) où il y a formation d'une espèce binucléaire. La formation d'espèces mononucléaires peut être favorisée par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires qui force l'orientation des doublets libres de l'amine et de la pyridine dans des sens contraires (Figure 41) ne permettant pas ainsi l'effet « chélate » de se mettre en place ; ceci favorise la formation de complexes *endo* comme dans le cas des ligands **L1** et **L2**. Cependant ceci n'a pas été observé à l'état solide pour le ligand **L8** (§ 2.4).

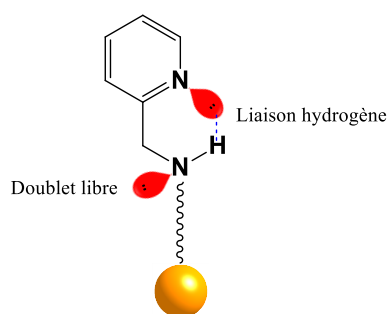


Figure 41 : Représentation schématique de la liaison hydrogène intramoléculaire possible pour les ligands L7 et L8.

La présence de liaison hydrogène intramoléculaire contraint les ligands **L7** et **L8** à former des complexes *exo*, c'est dire l'amorce de réseaux 1D avec la stœchiométrie $M/L = 1$.

Dans le cas de Cu^{2+} , un complexe binucléaire est formé avec **L8** ; on peut émettre l'hypothèse de la déprotonation de l'amine, comme déjà montré par Wu et *al.*¹⁴ pour un complexe formé entre Cu^{2+} et un dérivé amino pyridine (Figure 42).

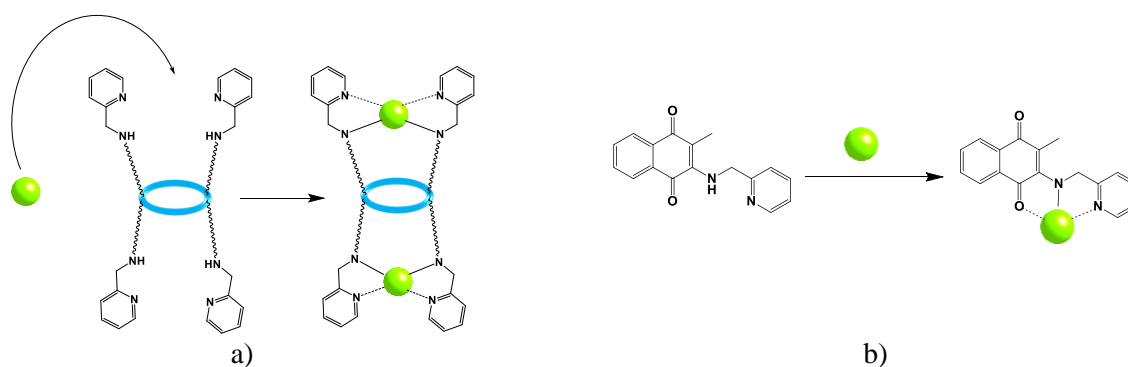


Figure 42 : Représentation schématique du complexe binucléaire formé avec le Cu²⁺ a) et l'exemple de Wu pour un complexe neutre de Cu²⁺ b).¹⁴

Dans le cas du ligand **L9**, des espèces binucléaires sont formées avec tous les cations sauf le Cu²⁺, et leurs constantes de stabilité valent en moyenne 8.2 (en logarithme). Par contre, avec le ligand **L10**, on observe la formation d'espèces mononucléaires à faible constante de stabilité ($\log \beta < 3$) avec tous les cations sauf Hg²⁺, ce qui peut être interprété par l'amorce de la formation d'un réseau 1D avec ces cations (Tableau 6).

Les ligands **L11** et **L12** forment en général des espèces mononucléaires sauf **L12** avec les cations de grande taille de la série (Cd²⁺ et Hg²⁺) où l'on observe la formation de complexes de stœchiométrie 2 : 1 qui peut être interprétée éventuellement comme la formation d'un réseau linéaire tubulaire.

3.3. Étude de complexation en solution des ligands L13-L18

Lors de la complexation de Cu²⁺ par les ligands **L13-L18**, on observe un effet hyperchrome (augmentation des maxima d'absorption) (Figure 43).

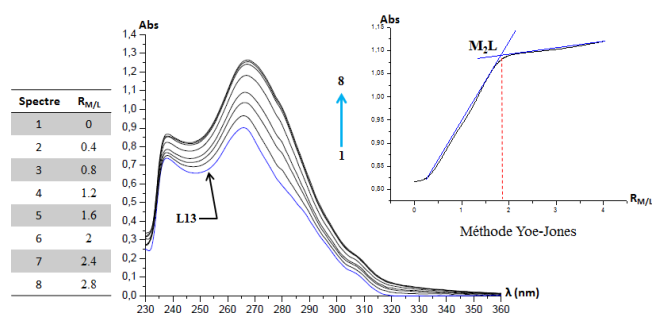


Figure 43 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Cu²⁺ par le ligand L13.

Par contre, un effet inverse a été observé pour la formation de complexes entre les ligands **L13-L18** et les cations Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ ou Cd²⁺ (effet hypochrome, Figure 44).

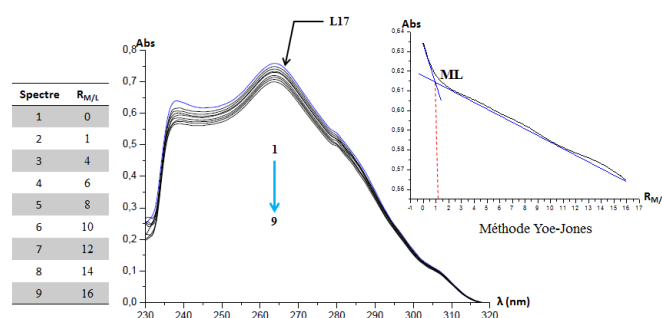


Figure 44 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Cd²⁺ par le ligand L17.

Les spectres d'absorption relatifs à la complexation du cation Hg²⁺ par les ligands L13-L17 présentent un point isobestique situé vers 247 nm qui correspond à la présence d'au moins un équilibre (Figure 45)

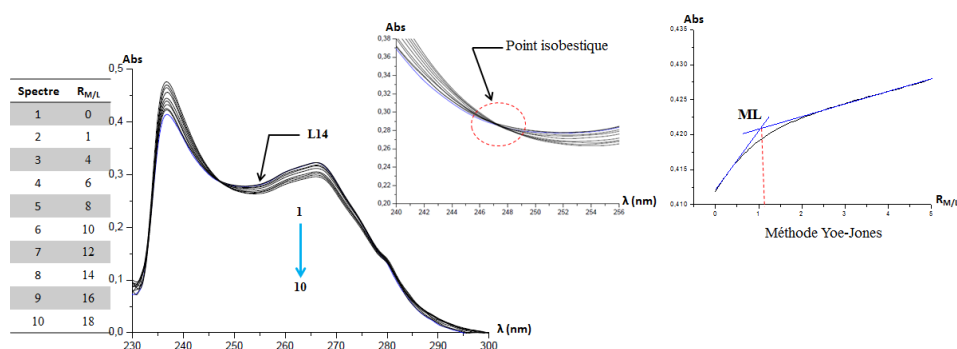


Figure 45 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Hg²⁺ par le ligand L14.

Les résultats des traitements numériques des données spectrophotométriques par le logiciel de calcul de constantes de stabilité LETAGROP (voir annexe II) sont regroupés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Constantes de stabilité β et stœchiométrie des complexes de métaux de transition formés avec les ligands L13-L18.

Ligand	Cation	Cation					
		Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
L13	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 1
	log β	8.4	8.3	8.3	8.4	5.2	9.8
L14	M : L	1 : 1	1 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	4.1	4.1	9.0	4.0	3.8	5.3
L15	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	4.7	5.2	4.4	4.7	4.7	4.7
L16	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	4.7	4.7	3.7	4.7	4.0	4.7
L17	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	4.7	4.7	4.6	4.6	4.6	4.7
L18	M : L	1 : 1	1 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	4.4	4.3	7.7	4.2	9.1	8.2

D'après ces résultats, on observe la formation d'espèces mononucléaires dans la majorité des cas. Les espèces binucléaires sont représentées en grisé dans le tableau 7.

Le ligand **L13** (TCA) forme des espèces binucléaires avec des constantes d'association élevées avec tous les cations métalliques sauf Cd^{2+} , et le complexe binucléaire avec Hg^{2+} est la plus stable. Alors que son analogue **L14** (CA) forme des espèces mononucléaires *exo*, c'est dire l'amorce de réseaux linéaires dont la stœchiométrie $M/L = 1$, malgré l'absence de liaison hydrogène comme discuté pour les dérivés amino pyridine (§ 3.2), sauf avec le cation Cu^{2+} . Dans ce cas, les constantes d'associations sont assez faibles.

Dans cette partie de discussion, nous ne pouvons pas tracer le profil de stabilité pour les ligands **L13-L18** vu le nombre d'espèces de stœchiométrie différente présentes.

Les ligands **L15-L17** forment des espèces mononucléaires à constantes d'association assez faibles, de l'ordre 4.7 (en logarithme), ce qui peut entraîner l'amorce de formation de réseaux linéaires dont la stœchiométrie M/L est de 1.

Par contre, pour le ligand **L18**, on observe à la fois la formation des espèces mono- et binucléaires, les constantes d'association étant plus élevées dans le cas des espèces binucléaires.

L'étude de complexation dans un milieu homogène des ligands **L1-L18** montre l'influence de la présence de la jonction imine, amine ou amide sur la fixation des cations métalliques par les groupements coordinants de type pyridine.

4. Étude de l'extraction liquide-liquide

La méthode utilisée pour cette étude a été définie dans l'annexe II.

Parallèlement aux études de complexation des cations métalliques en solution, nous avons exploré le pouvoir d'extraction des ligands **L1-L18** envers des cations métalliques. Il s'agit de passage d'une solution aqueuse dans la phase chloroforme. Ce phénomène a été suivi par la spectroscopie UV-visible (Voir annexe II).

Les mêmes cations métalliques étudiés dans la partie complexation en solution ont fait l'objet d'études d'extraction et de calculs de pouvoir extractant afin de « comparer » les deux méthodes.

4.1. Étude de l'extraction liquide-liquide des ligands L1-L6

Les résultats des mesures de l'extraction liquide-liquide en utilisant les ligands imino pyridine **L1-L6** sont présentés sur la Figure 46.

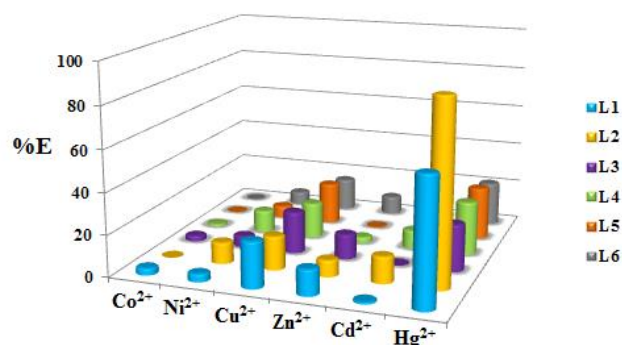


Figure 46 : Histogramme représentant les pourcentages d'extraction liquide-liquide des cations métalliques par les ligands L1-L6.

D'après ces résultats, on observe que tous les ligands **L1-L6** présentent un pouvoir extractant faible *vis-à-vis* de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} . En effet, le pourcentage d'extraction ne dépasse pas 13%. Dans le cas de l'extraction de Cu^{2+} , les pourcentages de l'extraction varient de 16 à 20%. Ces valeurs sont assez faibles si on les compare à celles de l'extraction de Hg^{2+} par **L1** et **L2** (ligands qui présentent une forme chélate) : le pourcentage d'extraction atteint en effet 88% avec **L1** et **L2** alors que les autres ligands (**L3-L6**) extraient le Hg^{2+} à environ 23% (en moyenne).

D'après ces résultats, on remarque que la complexation en solution n'est pas le facteur prédominant pour l'extraction liquide-liquide à l'exception de Hg^{2+} où les complexes formés avec **L1** et **L2** dans le milieu homogène sont les plus stables (forte constante d'association) ce qui traduit le fort pouvoir extractant de ces deux ligands (dont un soufré) avec le mercure.

4.2. Étude de l'extraction liquide-liquide de L7-L12

Les résultats des mesures de l'extraction liquide-liquide en utilisant les ligands **L7-L12** amino pyridine sont présentés sur la Figure 47.

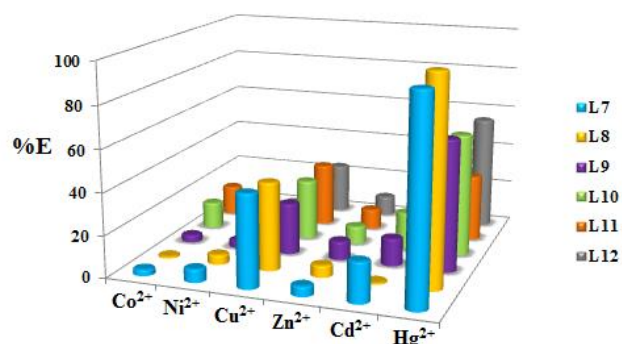


Figure 47 : Histogramme représentant les pourcentages d'extraction liquide-liquide des cations métalliques par L7-L12.

D'après ces résultats, on observe que les ligands **L7-L12** ont le même pouvoir extractant que leurs analogues imino pyridine (**L1-L6**), avec cependant une légère augmentation de 10% du pourcentage d'extraction dans le cas de Cu^{2+} et Hg^{2+} . Dans ce cas aussi, cette étude montre que la complexation dans un milieu homogène n'est pas le facteur unique de l'extraction liquide-liquide.

4.3. Étude de l'extraction liquide-liquide de L13-18

Les résultats des mesures de l'extraction liquide-liquide en utilisant les ligands **L13-L20** amido pyridine sont présentés (Figure 48).

D'après ces résultats, les pourcentages d'extraction des cations métalliques avec les ligands **L13-L18** sont en général très faibles : dans le cas de Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+} , le pourcentage d'extraction ne dépasse pas 16% tandis que pour le cation Hg^{2+} , le pouvoir extractant peut atteindre 30%, ce qui est très inférieur aux valeurs trouvées avec les analogues imino et amino pyridine **L1-L12**.

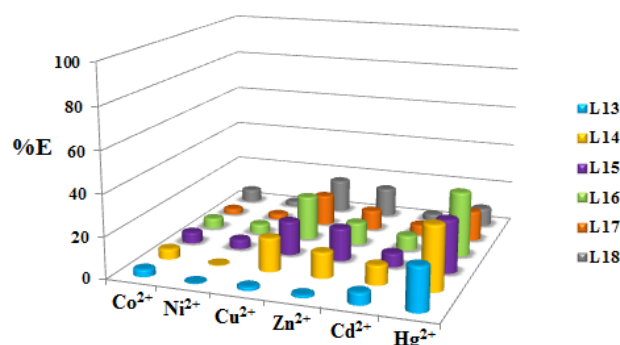


Figure 48 : Histogramme représentant les pourcentages d'extraction liquide-liquide des cations métalliques par les ligands L13-L18.

Les résultats de l'extraction liquide-liquide montrent que les séries imino et amino pyridine présentent le même pouvoir extractant alors que la série amido pyridine se comporte de façon différente. Cela peut être lié au faible pouvoir complexant des ligands **L13-L18** dans un milieu homogène ou bien à la nature des complexes formés à l'interface entre la phase organique et aqueuse.

5. Étude de complexation à l'état cristallin

Pour conforter les résultats obtenus en solution, nous avons effectué de nombreux essais de cristallisation des ligands **L1-L18** en présence de nombreux métaux de transition. Jusqu'à

présent, bien que de très nombreux essais aient été effectués, nous avons obtenus des structures seulement avec des sels d'argent en utilisant les ligands **L1**, **L3**, **L7**, **L8** et **L17**.

Il s'agit de composés binucléaires et des réseaux de dimensionnalité plus élevée (1D ou 3D), selon la nature des anions (coordinants ou non) utilisés.

5.1. Complexes binucléaires

Les complexes binucléaires sont, comme déjà discuté pour la complexation en solution, observés à l'état solide seulement avec les ligands (**L1**, **L7** et **L8**) présentant l'atome d'azote en position *ortho* sur le cycle pyridinique et ainsi favorisant l'effet « chélate » envers les métaux (§ 3.2.).

5.1.1. Étude structurale des complexes **L1·2AgX** (X= **BF₄**, **AsF₆** et **SbF₆**)

Par diffusion d'une solution de AgBF₄, AgAsF₆ ou AgSbF₆ dans une solution contenant le ligand **L1** (voir partie expérimentale, Annexe III), nous avons obtenu une série de monocristaux incolores. L'étude par la diffraction des rayons X montre la formation de complexes binucléaires de formule brute générale C₇₆H₈₈N₈O₄S₄·2(AgX)_n(Y) (X= BF₄, AsF₆ et SbF₆, Y= solvant) (Tableau 7).

Tableau 7 : Formule de structures obtenues avec le ligand L1.

Métal	X	n	Y
AgBF ₄	BF ₄ ⁻	-	-
AgAsF ₆	AsF ₆ ⁻	2	H ₂ O
AgSbF ₆	SbF ₆ ⁻	3	CHCl ₃

Or, d'après les données cristallographiques (Annexe III) les complexes **L1·2AgBF₄** et **L1·2AgAsF₆** sont isomorphes (orthorhombique, groupe d'espace *Pccn*) avec des métriques proches (Tableau 8). Le complexe **L1·2AgSbF₆** cristallise quant à lui aussi dans un système orthorhombique, mais adopte le groupe d'espace *Pna2₁*.

Tableau 8 : Paramètres structuraux des complexes isomorphes L1·2AgBF₄ et L1·2AgAsF₆.

Complexe	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°),β (°),γ (°)	V (Å ³)
L1·2AgBF₄	<i>Pccn</i>	13.5665	15.1252	42.7230	90	8766.6(3)
L1·2AgAsF₆	<i>Pccn</i>	13.7220	15.1763	43.2444	90	9005.6(3)

Pour les deux complexes isomorphes, les distances ne seront données que pour le complexe **L1·2AgBF₄**, de même les distances observées pour les ligands ne sont pas discutées, car conformes à ce qui est généralement observé, de même pour ces composés, on n'observe pas

d'interaction entre les solvants éventuellement présents dans la maille et les complexes formés. Les distances C-N observées pour $L1 \cdot 2AgBF_4$, $L1 \cdot 2AgAsF_6$ et $L1 \cdot 2AgSbF_6$ sont respectivement comprises entre 1.24-1.25 Å, 1.25-1.27 Å et 1.24-1.31 Å ce qui est en accord avec la présence du groupement imine. Pour les complexes $L1 \cdot 2AgBF_4$ (ou $L1 \cdot 2AgAsF_6$) et $L1 \cdot 2AgSbF_6$, chaque atome d'argent adopte une géométrie tétraédrique et est lié à deux atomes d'azote des groupements pyridine (noté N1) et deux atomes d'azote du groupement imine (noté N2), situés de part et d'autre du macrocycle, avec des distances Ag-N variant de 2.21 à 2.42 Å et des angles NAgN compris entre 72.1 et 162.5°. La formation du complexe discret par rapport à celle d'un réseau étendu est favorisée par la forme chélate des azote de l'imine et de la pyridine (distance $d_{N1-N2} = 2.72-2.77$ Å) (Figure 49).

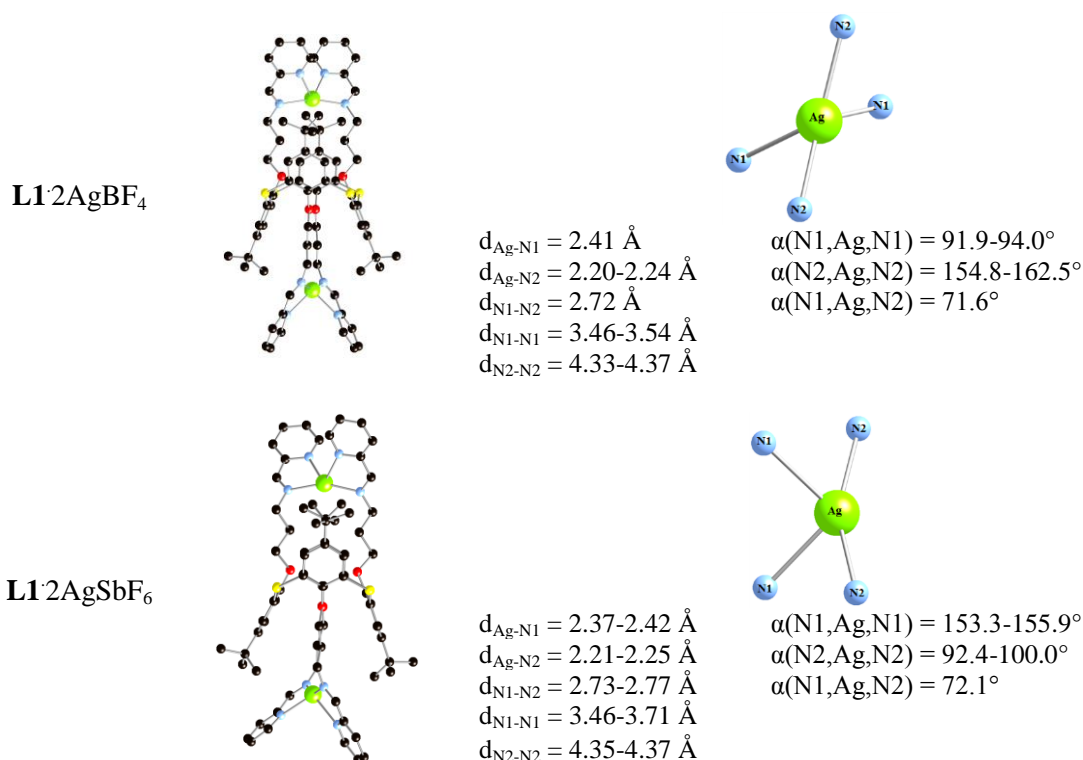


Figure 49 : Structures RX des complexes $L1 \cdot 2AgBF_4$ et $L1 \cdot 2AgSbF_6$ et leurs paramètres structuraux.

Les complexes binucléaires forment des « fils » (pas d'interactions intermoléculaires) disposés selon l'axe c pour $L1 \cdot 2AgBF_4$ et selon l'axe a pour $L1 \cdot 2AgSbF_6$ (Figure 50). Ces fils s'empilent de manière antiparallèle selon axe b pour $L1 \cdot 2AgBF_4$ et selon l'axe c pour $L1 \cdot 2AgSbF_6$ et parallèlement selon l'autre axe.

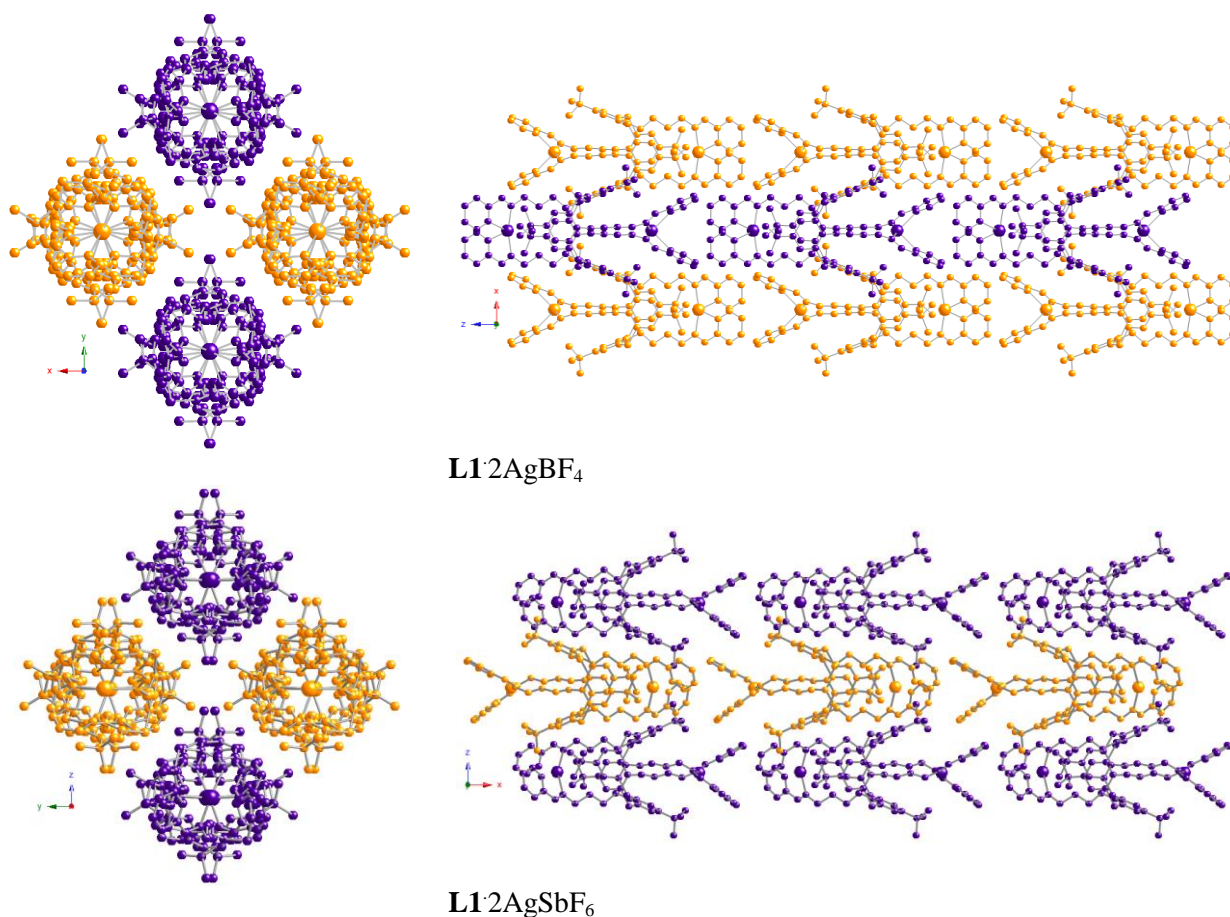


Figure 50 : Empilement des complexes binucléaires L1·2AgBF₄ et L1·2AgSbF₆.

5.1.2. Étude structurale des complexes L7·2AgX (X= BF₄ et AsF₆)

Des monocristaux incolores sont obtenus par diffusion de vapeur de l'éther dans un mélange contenant **L7** et AgBF₄ ou AgAsF₆ (voir partie expérimentale, Annexe III). La diffraction des rayons X montre la formation de complexes binucléaires de formules générales C₇₆H₉₂N₈O₄S₄·2(AgBF₄) (**L7**·2AgBF₄, groupe d'espace *P-1*) et C₇₆H₉₂N₈O₄S₄·2(AgAsF₆) (**L7**·2AgAsF₆, groupe d'espace *P2/c*) (Figure 51). Les distances observées pour les ligands ne sont pas discutées, car conformes à celles généralement observé, de même, pour ces composés, on n'observe pas d'interaction entre les solvants éventuellement présents dans la maille et les complexes formés. Les distances C-N observées pour **L7**·2AgBF₄ et **L7**·2AgAsF₆ sont comprises entre 1.43-1.56 Å et 1.45-1.50 Å respectivement. Elles sont en accord avec la présence de groupements amine.

Pour chaque complexe (**L7**·2AgBF₄ ou **L7**·2AgAsF₆), les atomes d'argent adoptent une géométrie tétraédrique en coordinant à deux atomes d'azote de la pyridine (N1) situés de part et d'autre du macrocycle (distances Ag-N1 comprises entre 2.34-2.46 Å) et deux atomes d'azote (N2) de l'amine avec des distances Ag-N2 comprises entre 2.21 à 2.42 Å et des angles NAgN compris entre 72.1 et 173.7° (Figure 51).

Pour chaque complexe (**L7**:2AgBF₄ ou **L7**:2AgAsF₆), les atomes d'argent adoptent une géométrie tétraédrique en coordinant à deux atomes d'azote de la pyridine (N1) situés de part et d'autre du macrocycle (distances Ag-N1 comprises entre 2.34-2.46 Å) et deux atomes d'azote (N2) de l'amine avec des distances Ag-N2 comprises entre 2.21 à 2.42 Å et des angles NAgN compris entre 72.1 et 173.7° (Figure 51).

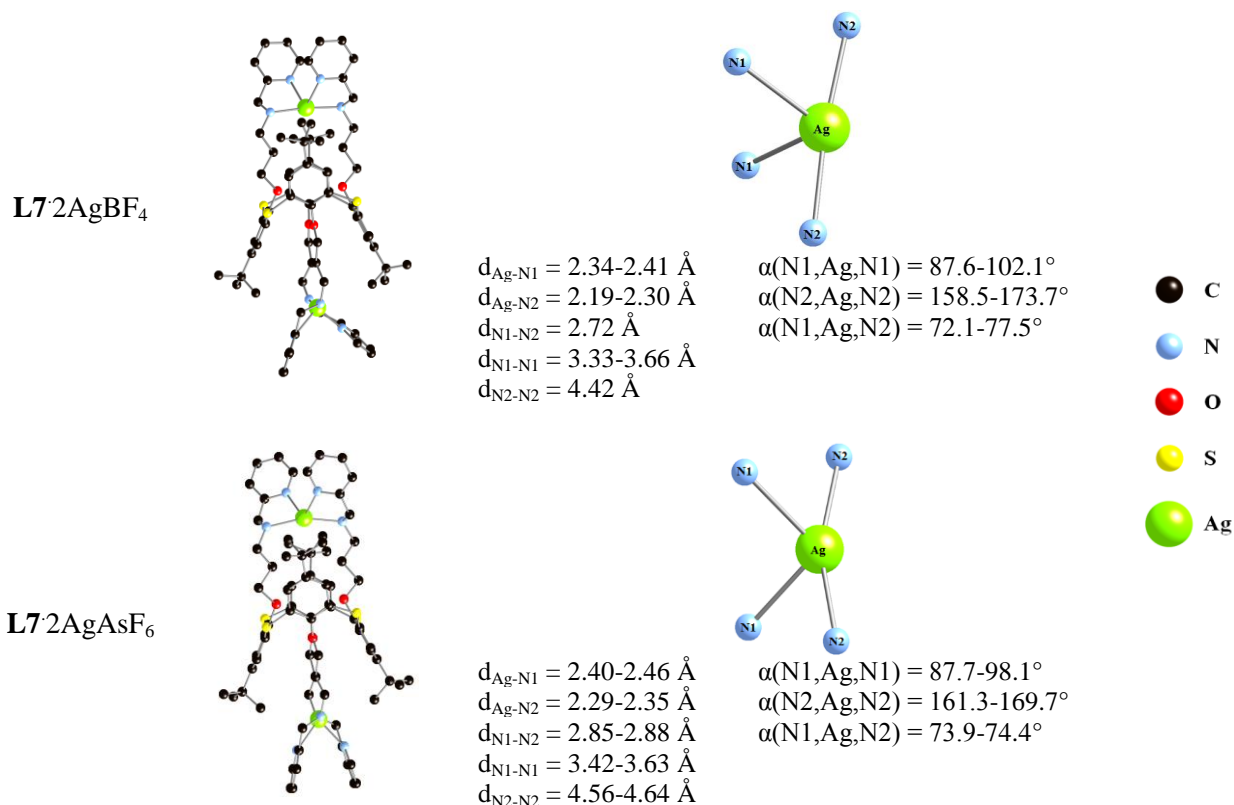


Figure 51 : Structures RX des complexes **L7:2AgBF₄ et **L7**:2AgAsF₆ et leurs paramètres structuraux.**

Les complexes binucléaires forment des « fils » (pas d'interactions intermoléculaires) disposés selon l'axe *b* pour **L7**:2AgBF₄ et **L7**:2AgAsF₆ (Figure 52).

Ces fils s'empilent de manière antiparallèle selon axe *c* et parallèlement selon l'autre axe.

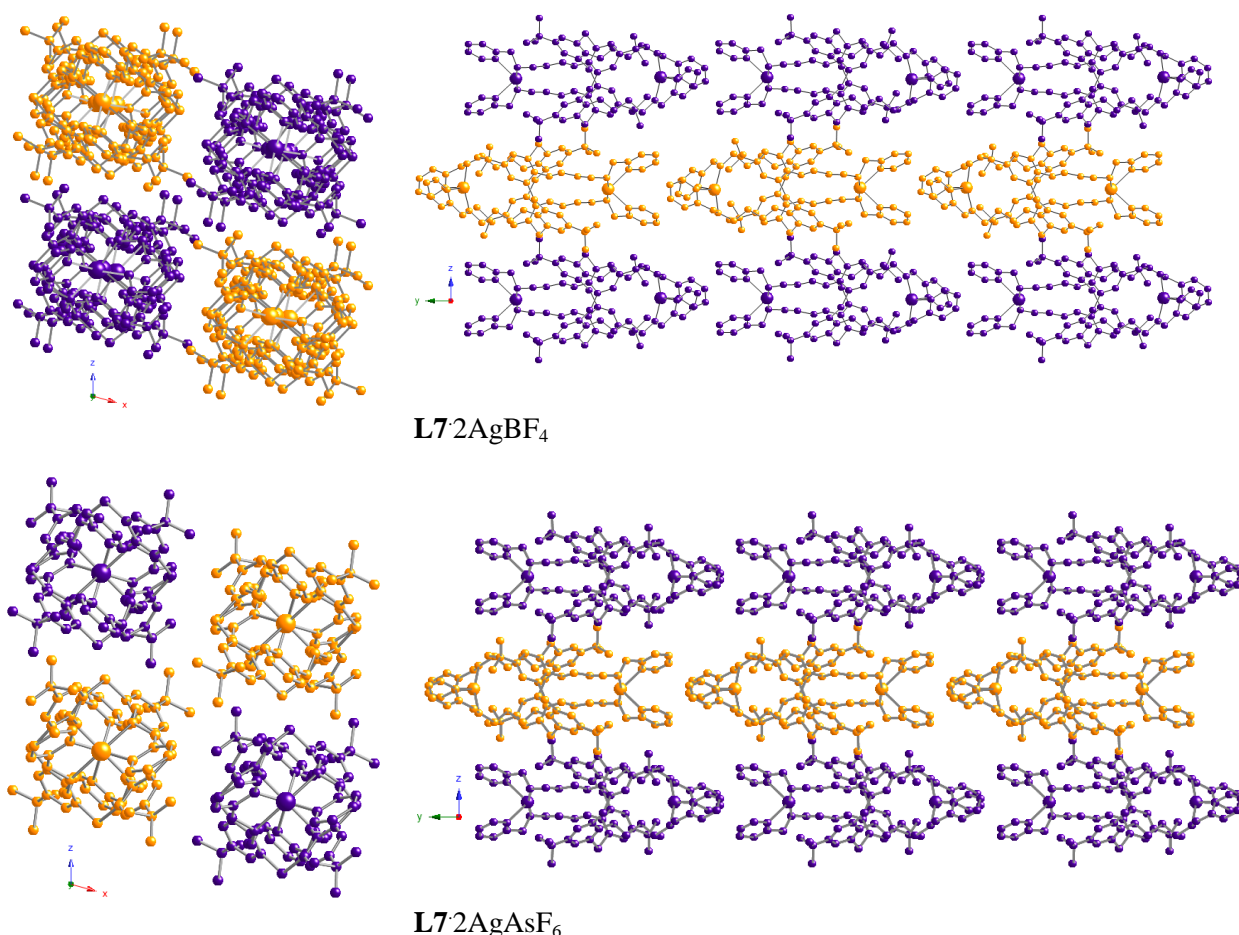


Figure 52 : Empilement des complexes binucléaires L1·2AgBF₄ et L1·2AgAsF₆.

5.1.3. Études structurales des complexes L8·2Ag X (X= BF₄ et AsF₆)

Comme pour le cas précédent, nous avons obtenu des monocristaux incolores par diffusion de vapeur d'éther dans un mélange contenant le ligand **L8** et AgBF₄ ou AgAsF₆ (voir partie expérimentale, Annexe III). La diffraction des rayons X montre encore la formation de complexes binucléaires de formule brute C₈₀H₁₀₀N₈O₄·2(AgAsF₆) (**L8**·2AgAsF₆, groupe d'espace *C2/c*) et C₈₀H₁₀₀N₈O₄·2(AgBF₄)·2(CH₂Cl₂) dans le cas de AgBF₄ (**L8**·2AgBF₄, groupe d'espace *P21/c*) (Figure 53). Les distances observées pour les ligands ne sont pas discutées, car conformes à celles généralement observées, de même, pour ces composés on n'observe pas d'interaction entre les solvants éventuellement présents dans la maille et les complexes formés. Les distances C-N observées pour **L8**·2AgBF₄ et **L8**·2AgAsF₆ sont comprises entre 1.47-1.49 Å, et 1.36-1.83 Å respectivement. Elles sont en accord avec la présence du groupement amine.

Pour chaque complexe (**L8**·2AgBF₄ et **L8**·2AgAsF₆), les atomes d'argent adoptent une géométrie tétraédrique en se coordinant à deux atomes azote de la pyridine (N1) situés de part et d'autre du macrocycle (distances Ag-N1 comprises entre 2.26-2.45 Å) et deux atomes azote (N2)

de l'amine avec des distances Ag-N2 comprises entre 2.15-2.38 Å et des angles NAgN compris entre 68.4 et 161.8° (Figure 53).

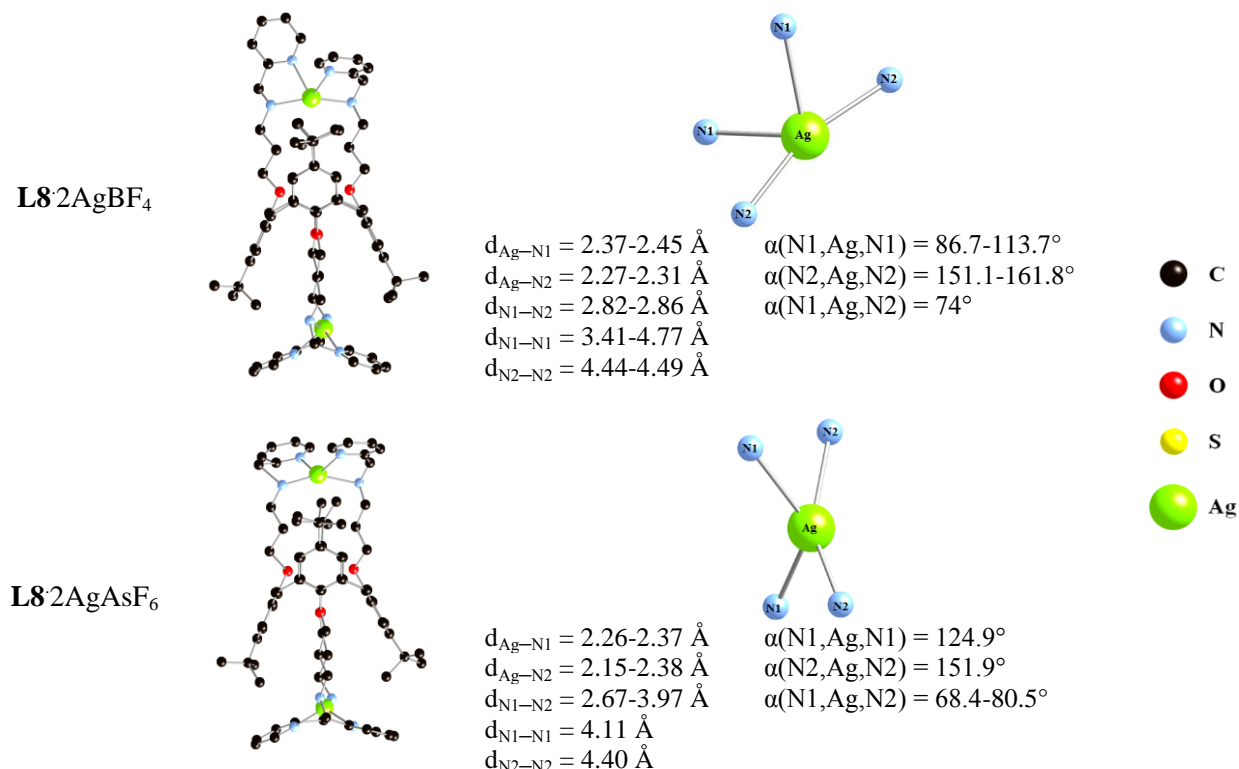


Figure 53 : Structures RX des complexes L8·2AgBF₄ et L8·2AgAsF₆ et leurs paramètres structuraux.

Les complexes binucléaires forment des « fils ondulés» (pas d'interactions intermoléculaires) disposés selon l'axe *b* pour L8·2AgBF₄ et L8·2AgAsF₆ (Figure 54). Ces fils s'empilent de manière parallèle selon les axes *a* et *c*.

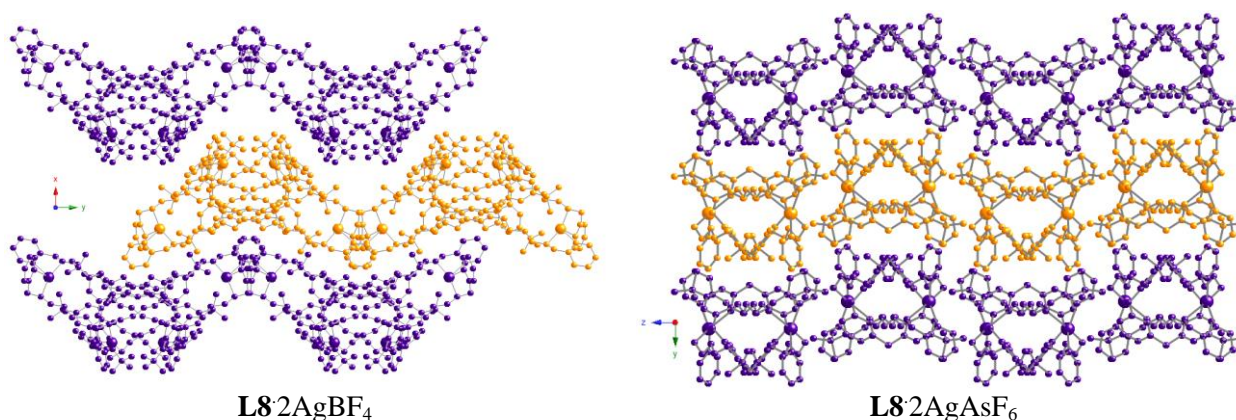


Figure 54 : Empilement des complexes binucléaires L8·2AgBF₄ et L8·2AgAsF₆.

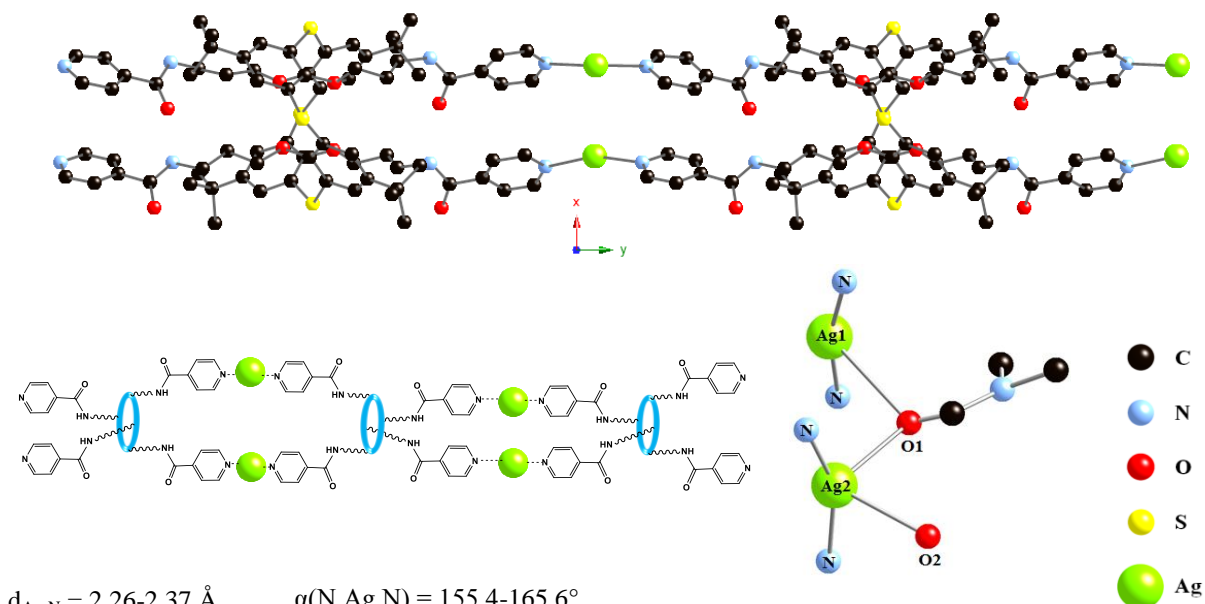
Il est intéressant de noter que les complexes binucléaires formés avec les ligands L1, L7 et L8 ont des caractéristiques très similaires : coordination de part et d'autre du macrocycle par les atomes d'azote des groupements imine et pyridine, et environnement tétraédrique déformé N4 des atomes d'argent.

5.2. Réseaux étendus

Des réseaux de différentes dimensionnalités sont observés lors de la complexation à l'état solide de l'argent par les ligands **L3** et **L17**. Un réseau 1D a été obtenu avec le ligand **L17** et un réseau tridimensionnel est présenté avec le ligand **L3**.

5.2.1. Étude structurale du composé monodimensionnel **L17·2AgBF₄**

Par diffusion d'une solution méthanolique de tétrafluoroborate d'argent dans un mélange de CH₂Cl₂/DMF (1/1) contenant le ligand **L17**, des monocristaux incolores sont obtenus (voir partie expérimentale, Annexe III). L'analyse par diffraction des rayons X a révélé la formation d'un réseau tubulaire (Figure 55) de formule brute C₇₆H₈₈N₈O₈S₄·2(AgBF₄)·CH₂Cl₂·C₃H₇NO·4(H₂O) (**L17·2AgBF₄**). Cette architecture cristallise dans le groupe d'espace *Cc*. Les distances adoptées pour le ligand **L17** ne sont pas discutées, car conformes à celles généralement observées, de même, pour ce composé il n'y a pas d'interactions particulières entre les molécules de CH₂Cl₂ présentes dans le cristal et le réseau formé.



$d_{\text{Ag-N}} = 2.26\text{-}2.37 \text{ \AA}$	$\alpha(\text{N,Ag,N}) = 155.4\text{-}165.6^\circ$
$d_{\text{Ag1-O1}} = 3.00 \text{ \AA}$	$\alpha(\text{N,Ag,O1}) = 84.7\text{-}100^\circ$
$d_{\text{Ag2-O1}} = 2.52 \text{ \AA}$	$\alpha(\text{O1,Ag1,O2}) = 83.8^\circ$
$d_{\text{Ag2-O2}} = 2.62 \text{ \AA}$	

Figure 55 : Structures RX du complexe **L17·2AgBF₄** et paramètre structuraux.

Ce composé possède deux atomes d'argent différents : Ag1 (tricoordiné, géométrie en T, angles NAgO compris entre 83.5° et 85.3°) est lié à deux atomes d'azote des groupements pyridine ($d_{\text{Ag-N}} = 2.26\text{-}2.37 \text{ \AA}$) et un atome oxygène du solvant DMF ($d_{\text{Ag1-O1}} = 3.00 \text{ \AA}$). Cet oxygène est lié au deuxième atome d'argent (tétra-coordiné, géométrie tétraédrique déformée, angles compris entre 84.7° et 155.4°) ($d_{\text{Ag2-O1}} = 2.52 \text{ \AA}$) qui est aussi lié à deux atomes d'azote pyridiniques ($d_{\text{Ag-N}} = 2.26\text{-}2.37 \text{ \AA}$) et un atome d'oxygène de H₂O ($d_{\text{Ag2-O2}} = 2.62 \text{ \AA}$). Le réseau

ainsi formé est un réseau *pseudo* tubulaire (rapport M/L = 2), selon l'axe *b*, où les deux atomes d'argent sont pontés par une molécule de DMF avec une distance Ag-Ag de 4.27 Å (Figure 55). Ce type de structure tubulaire a déjà été observé dans la littérature en utilisant des macrocycles comme les metacyclophane¹⁵ and les calixarenes.¹⁶

Les réseaux monodimensionnels sont empilés parallèlement selon les axes *a* et *c* (Figure 56).

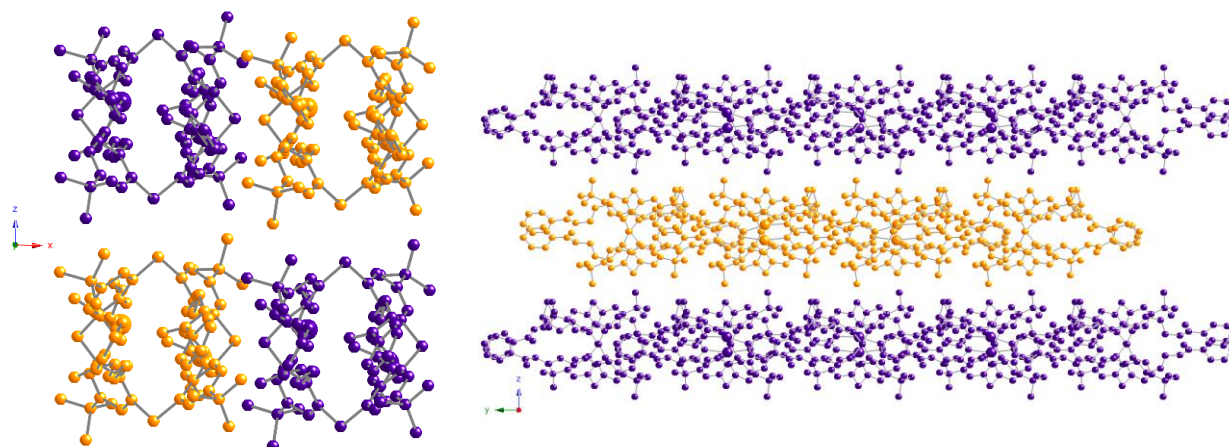


Figure 56 : Empilement des réseaux tubulaires L17·AgBF₄ selon les axes *c* et *a*.

5.2.2. Étude structurale du composé tridimensionnel L3·2(Ag₂HPO₃)

Des monocristaux incolores sont obtenus par diffusion d'une solution de AgPF₆ dans MeOH dans une solution de CHCl₃ contenant le ligand **L3** (voir partie expérimentale, Annexe III). La diffraction par des rayons X montre la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure 58) de formule brute C₇₆H₈₈N₈O₄S₄·2(Ag₂HPO₃)·4(CHCl₃) (**L3**·2(Ag₂HPO₃)).

Les distances C-N observées pour **L3** dans **L3**·2(Ag₂HPO₃) sont égales à 1.27 Å ce qui est en accord avec la présence du groupement imine. La présence de l'acide phosphoreux dans le cristal résulte de l'hydrolyse d'hexafluorophosphate lors de la cristallisation (Figure 57 et 58).

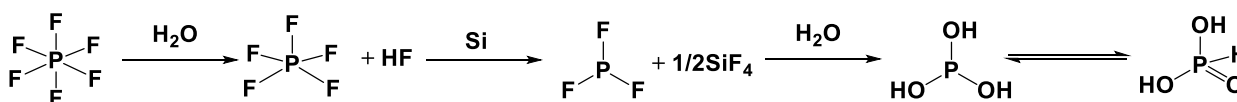


Figure 57 : Le mécanisme de la réaction de l'hydrolyse de hexafluorophosphate.

Pour cette structure, chaque atome d'argent adopte une géométrie tétraédrique (le métal est entouré des hétéroatome N₂SO) en se coordinant à un atome azote du groupement imine ($d_{\text{Ag-N1}} = 2.22$ Å), un autre atome azote du groupement pyridine ($d_{\text{Ag-N2}} = 2.24$ Å), un atome soufre de la cavité du macrocycle ($d_{\text{Ag-S}} = 2.68$ Å) et un atome d'oxygène de l'acide phosphoreux formé ($d_{\text{Ag-O}} = 2.49$ Å), avec des angles compris entre 92.1° et 143°.

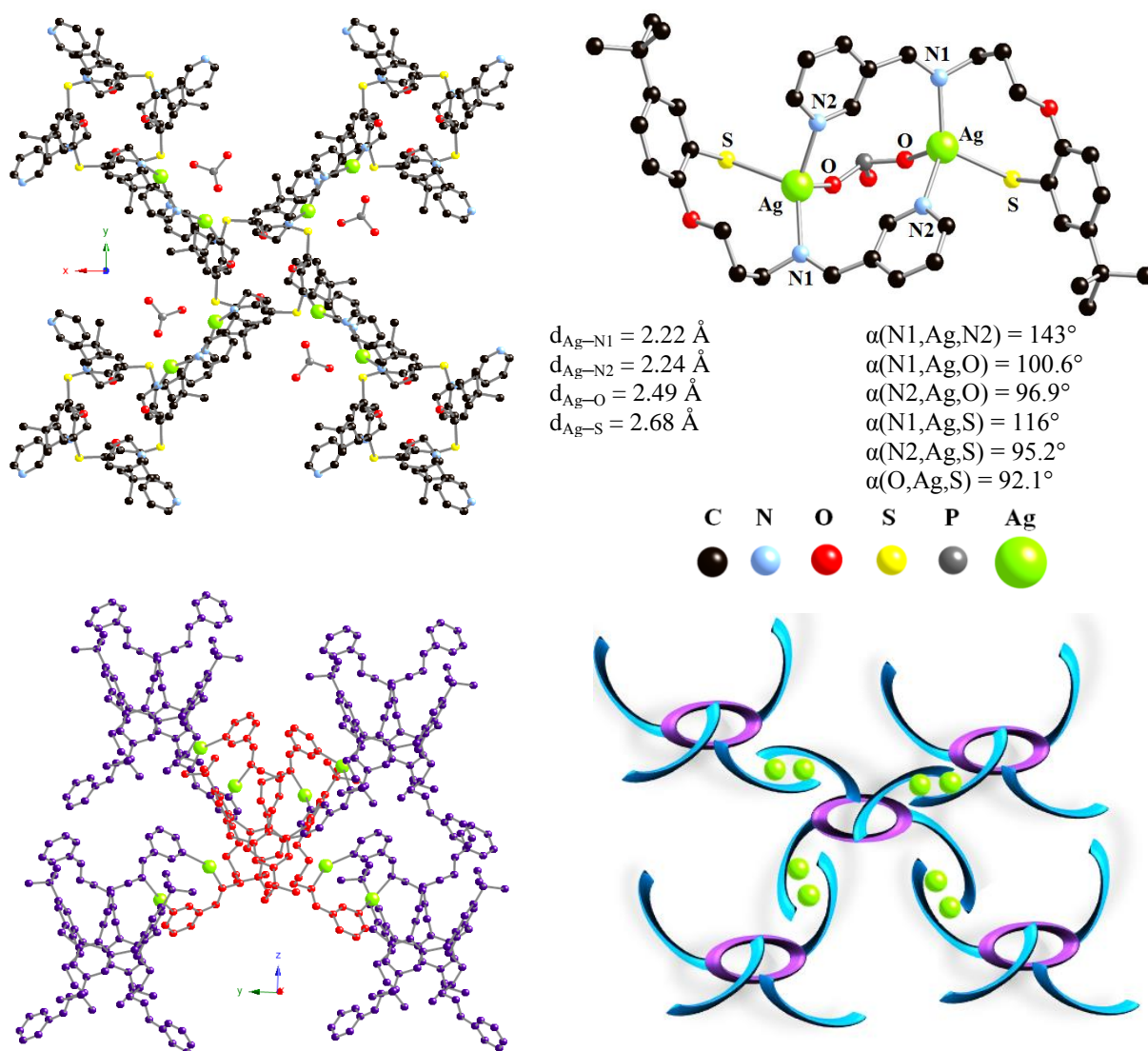


Figure 58 : Structure RX du réseau L3·2(Ag₂PHPO₃) et paramètres structuraux.

La structure tridimensionnelle de type *pseudo* diamant résulte de la connexion de la forme tétraédrique adoptée par le ligand **L3** par les atomes d'argent, se comportant comme des connecteurs binucléaires linéaires. L'intérêt d'une telle structure est la formation des cavités rectangulaires (10.88 Å x 15.68 Å) décorées par des atomes d'oxygène de l'acide phosphoreux qui peut être utilisé comme site de fixation d'autres cations métalliques dans le cristal (Figure 59).

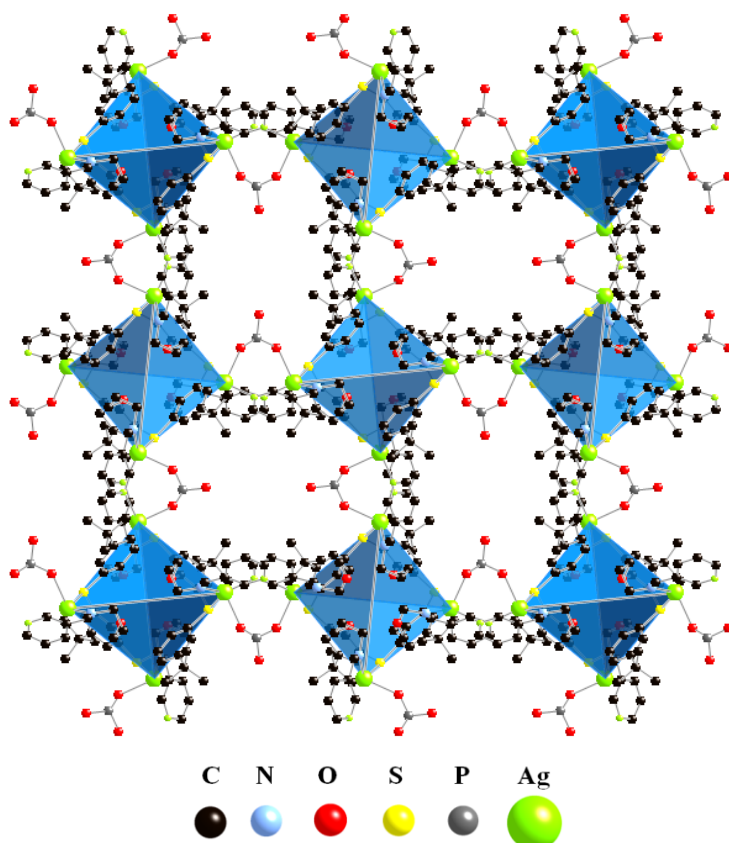


Figure 59 : Structure RX en présentation polyédrique du réseau 3D L3'2(Ag₂HPO₃).

La stabilité thermique de cet édifice n'a cependant pas encore été étudiée pour l'instant.

6. Conclusion

Nous avons synthétisé trois séries de nouveaux ligands (imino pyridine (**L1-L6**), amino pyridine (**L7-L12**) et amido pyridine (**L13-L18**)) basées sur les squelettes macrocycliques **CA** et **TCA**. Tous ces dérivés sont bloqués en conformation 1,3 alternée. Celle-ci a été confirmée en solution et, pour certains composés, à l'état solide.

Les études de complexation en solution des ions Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Hg²⁺ par les ligands **L1-L18**, étudiés par spectroscopie UV-visible, ont montré la formation d'espèces binucléaires, surtout avec les ligands pouvant présenter un effet chélate (*ortho* pyridine) et des espèces mononucléaires avec les dérivés *mé*ta- et *para*-pyridine. Ces études sont à confirmer par des structures à l'état solide avec les cations étudiés.

L'extraction liquide-liquide montre que les ligands **L1**, **L2**, **L7** et **L8** extraient mieux le mercure (%E atteint 88%), tandis que l'extraction des autres cations métalliques ne dépasse en général pas 20%. Ce qui traduit un écart entre l'étude d'extraction et de complexation.

Malgré de très nombreux essais de cristallisation des complexes à l'état solide, nous avons seulement réussi à cristalliser des sels d'argent avec les ligands **L1**, **L7**, et **L8** : ceux-ci conduisent à la formation d'espèces binucléaires discrètes par l'effet chélate des groupements *ortho* pyridine. Pour le ligand **L17**, on observe un réseau linéaire tubulaire tandis que pour le ligand **L3**, on obtient un réseau tridimensionnel poreux de type diamant. De nombreux autres essais (autres métaux de transition) sont en cours d'analyse.

RÉFÉRENCES

- 1 A. R. Sherman, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2001**.
- 2 a) S. Wöhlert, M. Wriedt, I. Jess, C. Näther, *Acta Cryst.*, **2012**, *68*, 745 ; b) A. D. Kulynych, G. K. H. Shimizu, *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, *4*, 102.
- 3 J. C. Collins, W.W. Hess, *Org. Synth.*, **1988**, *6*, 644.
- 4 S. Pappalardo, L. Giunta, M. Foti, G. Ferguson, J. F. Gallagher, B. Kaitner, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 2611.
- 5 T. Yamato, F. Zhang, K. Kumamaru, H. Yamamoto, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2002**, *42*, 51.
- 6 R. H. Vreekamp, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4282.
- 7 I. I. Stoikov, A. Y. Zhukov, M. N. Agafonova, R. R. Sitdikov, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 359.
- 8 X. Li, S.-L. Gong, W.-P. Yang, Y.-Y. Chen, X.-G. Meng, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 6230.
- 9 T. Yamato, C. Perez-Casas, A. Yoshizawa, S. Rahman, M. R. J. Elsegood, C. Redshaw, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2009**, *63*, 301.
- 10 H. Akdas, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *C. R. Chimie*, **2003**, *6*, 565.
- 11 a) A. Ovsyannikov, thèse Université de Strasbourg, **2012**; b) A. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans*, **2013**, *42*, 9946.
- 12 A. Ovsyannikov, M. N. Lang, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans*, **2013**, *42*, 116.
- 13 A. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini *Dalton Trans.*, **2014**, 158.
- 14 S.-P. Wu, R.-Y. Huang, K.-J. Du, *Dalton Trans.*, **2009**, 4735.
- 15 (a) C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De, Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.*, **2000**, 239-240; (b) G. Laugel, E. Graf, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1340-1346; (c) J. Ehardt, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas-Gruber, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2009**, 6309-6314.
- 16 G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De, Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Commun.*, **1998**, 2545-2546.

Chapitre IV

**Synthèse et étude de CA et TCA
portant des groupements catéchol**

CHAPITRE

IV

**Synthèse et étude de CA et TCA
portant des groupements catéchol**

Sommaire

1. Généralités sur le groupement catéchol	91
1.1. Équilibres acido-basiques des espèces catéchol-imine	92
1.2. Formations de complexes avec les espèces catéchol	93
1.2.1. Coordination des dérivés catéchol	93
1.2.2. Coordination des dérivés catéchol-imine	94
2. Macrocycles portant des fonctions catéchol	95
2.1. Porphyrines et catéchol	95
2.2. Calixarenes et catéchol	96
2.2.1. Greffage sur le bord supérieur (upper rim)	96
2.2.2. Greffage sur le bord inférieur (lower rim)	97
2.2.3. Étude structurale des dérivés calixarene-catéchol	98
3. Synthèse et étude structurale des tectons L19 et L20	99
3.1. Schéma de synthèse	99
3.2. Étude structurale de L19 et L20	100
4. Étude de complexation en solution de L19 et L20	101
5. Étude de complexation à l'état cristallin	104
6. Étude de l'extraction liquide-liquide	105
7. Conclusion	106

Dans ce chapitre sont décrits les dérivés tétrasubstitués amino de **CA** et **TCA**, en conformation 1,3-alternée, portant des fonctions coordinantes de type imino-catéchol **L19-L20** (Figure 1).

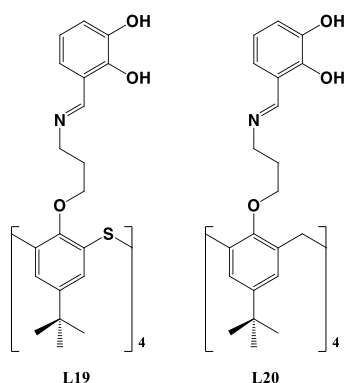


Figure 1 : Dérivés de CA et TCA portant des fonctions imino-catéchol.

1. Généralités sur le groupement catéchol

Le groupement catéchol ou 1,2-benzènediol (IUPAC) ou 1,2-dihydroxybenzène ou encore pyrocatechol est un benzène portant deux fonctions hydroxy en position *ortho*. Il présente deux constantes d'acidité $pK_{a1} = 9.25$ et $pK_{a2} = 13$. Il trouve des applications comme intermédiaire de réaction, agent thérapeutique, agent antioxydant, complexant du fer ou bien catalyseur. Il est très étudié pour ses propriétés complexantes ainsi que redox (Figure 2).

En présence d'une quantité catalytique de métaux de transition et de dioxygène, le catéchol peut s'oxyder en radical semi-quinone puis en *o*-benzoquinone selon l'équilibre suivant (Figure 2):

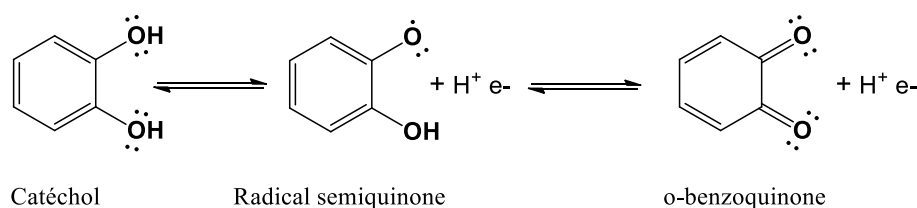


Figure 2 : Équilibres d'oxydation de l'espèce catéchol en semi quinone puis en *o*-benzoquinone; la réaction peut être catalysée par un métal de transition.

Nous avons choisi d'introduire des groupements imino-catéchol sur les macrocycles **CA** et **TCA** pour plusieurs raisons :

- ◆ Facilité de synthèse par condensation des dérivés amine et aldéhyde
- ◆ Influence de la protonation/déprotonation du catéchol sur la complexation des métaux de transition

- ◆ Influence de la conformation du groupement catéchol-amide (Z ou E) sur la complexation des métaux de transition

1.1. Équilibres acido-basiques des espèces catéchol-imine

Mansilla-Koblavi *et al.* ont étudié d'un point de vue structural la tautomérie du groupement catéchol lié à des groupements imine à l'état cristallin.¹ Les auteurs ont montré, qu'à l'état solide, la forme phénolique est prédominante par rapport à la forme quinonique (Figure 3).



Figure 3 : Équilibre tautomérique de la forme phénolique et quinonique de catéchol-imine.¹

Une étude plus approfondie, à l'état solide, de toute une série de composés a montré, pour certains composés (**X**, **Y** et **Z**), d'une part la présence seulement de la forme phénolique et d'autre part la présence d'un mélange tautomérique avec la prédominance de la forme phénolique (Figure 4) :

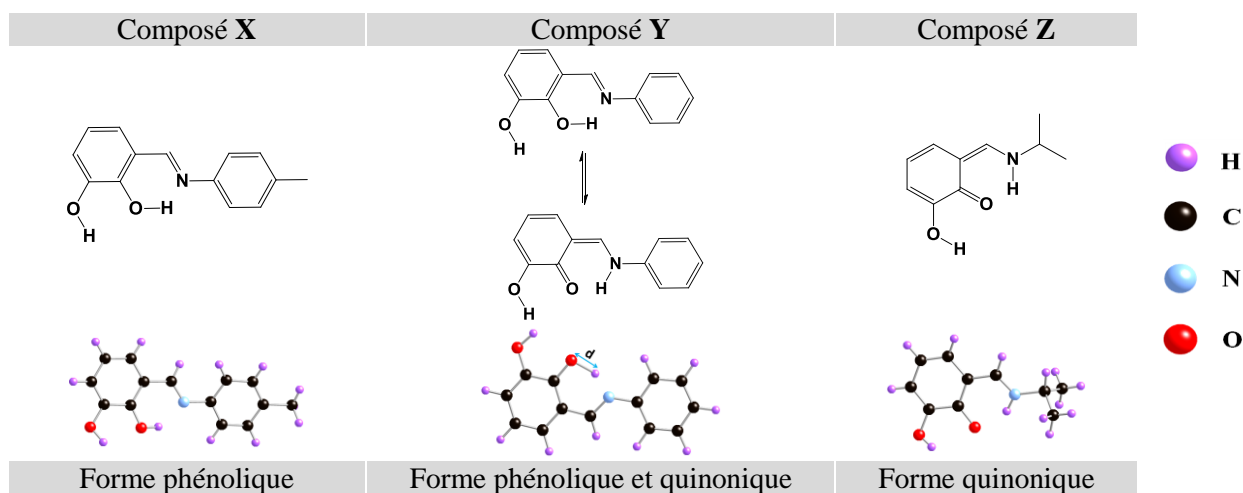


Figure 4 : Les différentes formes tautomériques observées à l'état cristallin pour différents dérivés catéchol-imine.¹

Pour les composés **X** et **Z**, les structures RX ont montré la présence de la forme phénolique pour **X** et la forme quinonique pour **Z**. Par contre, le composé **Y** présente, à l'état cristallin, les deux formes quinoniques et phénoliques avec la prédominance de la forme phénolique. Pour ce dernier composé, la distance *d* entre l'hydrogène et l'oxygène (Figure 4) du catéchol est de 1.34 Å alors que cette distance est généralement fixée à 0.95 Å pour les autres composés. Par cette différence de distance, les auteurs ont démontré la présence de deux formes tautomériques.¹

De même, Fröhlich *et al.* ont montré que pour les dérivés catéchol-imine, l'équilibre est fortement influencé par la température (Figure 5) : la couleur de la solution pour la forme quinonique (température ambiante) est plus intense que celle correspondant à la forme phénolique à la température de l'azote liquide.²

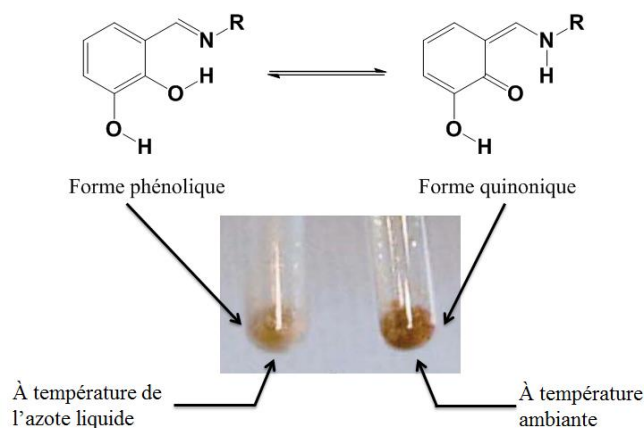


Figure 5 : L'influence de la température sur l'équilibre tautomérique des dérivés catéchol-imine.²

1.2. Formations de complexes

1.2.1. Coordination des dérivés catéchol

En solution, le catéchol (L) seul se coordine^{3,4} aux cations métalliques divalents (M^{2+}) et trivalents (M^{3+}). Pour les constantes de stabilité, voir le Tableau 1. Les complexes formés avec les cations métalliques trivalents (M^{3+}) sont les plus stables ($\log \beta$ élevée).

Tableau 1 : Constante de stabilité des complexes formés entre le catéchol et certains métaux de transition.

Cation	M : L	$\log \beta$	référence
Al^{3+}	1 : 3	16.3	4
V^{3+}	1 : 3	18.3	4
Mn^{2+}	1 : 2	7.7	4
Fe^{3+}	1 : 3	20.5	3
Ga^{3+}	1 : 3	18.9	4
Cu^{2+}	1 : 2	13.9	4
Zn^{2+}	1 : 2	9.9	4
In^{3+}	1 : 3	16.5	3

Le catéchol trouve, par exemple, des applications en extraction en phase solide : il est alors greffé sur la résine Amberlite XAD2 *via* des ponts imine⁵, diazo⁶ et CH_2 ⁷ (Figure 6) :

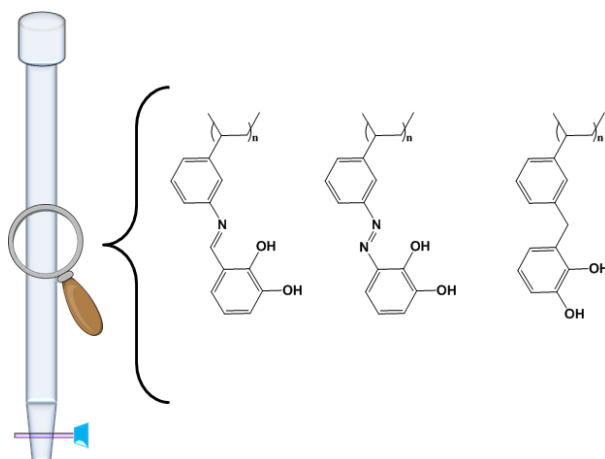


Figure 6 : Exemple de résines portant des fonctions catéchol complexantes.

De plus, le catéchol a été utilisé pour la détermination d'éléments traces (Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+}) par voltamétrie d'absorption/redissolution (ASV, Anodic stripping voltammetry) en utilisant une électrode et le 4-méthylcatéchol, 4-*tert*-butylcatéchol ou le résorcinol comme agents complexants.⁸

1.2.2. Coordination des dérivés catéchol-imine

Il a été montré que, lorsque les dérivés catéchol-imine sont complexés, l'orientation des sites de coordination dépend de la nature des métaux utilisés et surtout de l'affinité de ces derniers pour N et O, ainsi que leurs géométries préférentielles (Figure 7) :²

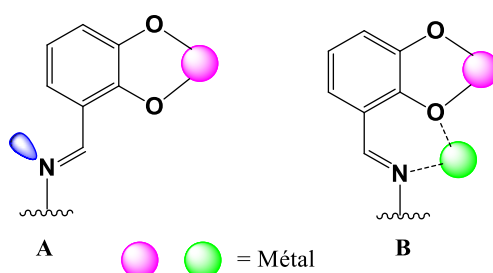


Figure 7 : Orientation des sites de coordination par effet chélate envers les métaux des dérivés catéchol-imine.²

Dans le premier cas (**A**, configuration Z de l'imine), la répulsion due au doublet libre de l'oxygène tend à orienter le doublet libre de l'azote vers l'extérieur. Par contre, dans le deuxième cas (**B**, configuration E de l'imine), le doublet libre de l'azote s'oriente vers l'intérieur pour conduire à un chélate envers un second métal (Figure 7).

2. Macrocyces portant des groupements catéchol

Au laboratoire, le catéchol comme entité complexante a déjà été greffé sur des macrocycles du type porphyrine ou calixarène.

2.1. Porphyrine et catéchol

Pour la première fois, ont été synthétisés au laboratoire quatre dérivés : mono-, di-, tri- et tétra-catéchol de la *méso* arylporphyrine⁹ utilisant des jonctions de type amide (Figure 8).

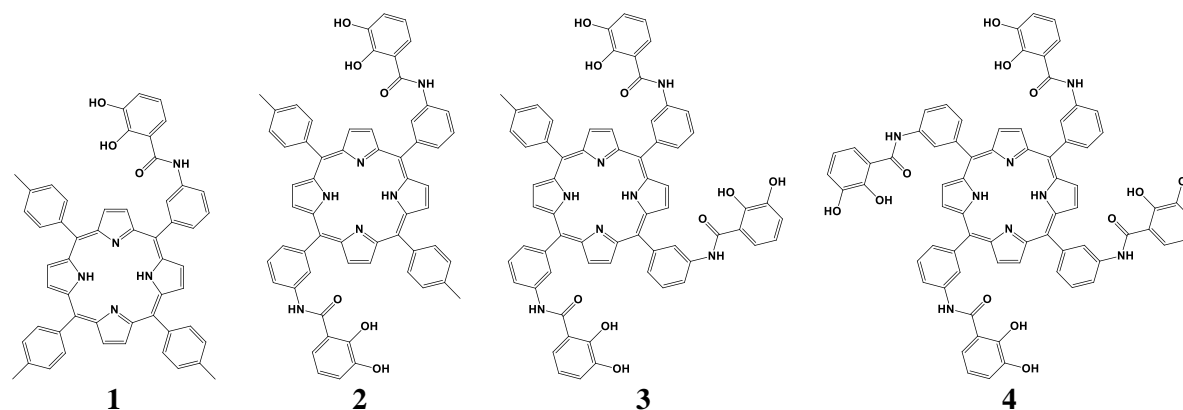


Figure 8 : Différents dérivés de catéchol synthétisés au laboratoire.⁹

En général, la synthèse a été effectuée par condensation d'un dérivé amino de la porphyrine et le chlorure d'acide de 2,3 diméthoxybenzène, suivie par la déprotection du catéchol par BBr₃ (Figure 9).

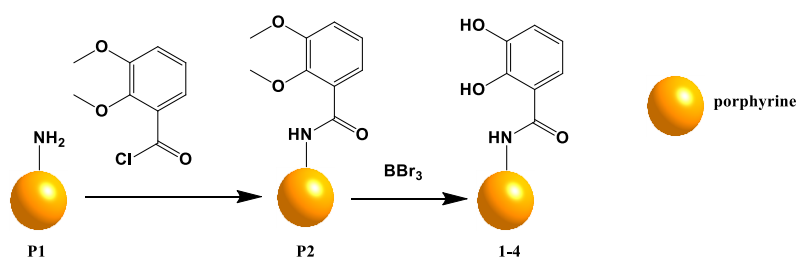


Figure 9 : Schéma de synthèse des dérivés catéchol de porphyrines 1-4.⁹

Les produits **1-4** sont obtenus respectivement avec des rendements 76 %, 48 %, 62 % et 30 %.

Les quatre atropoisomères du dérivé **4** ont été séparés¹⁰ : la stratégie consiste à séparer les atropoisomères de l'intermédiaire **P1**, condenser ensuite avec le chlorure d'acide du 2,3 diméthoxybenzène et déprotéger par BBr₃ (Figure 9). Deux atropoisomères **P2_{α4}** et **P2_{αβαβ}** ont ainsi été caractérisés à l'état cristallin (Figure 10)

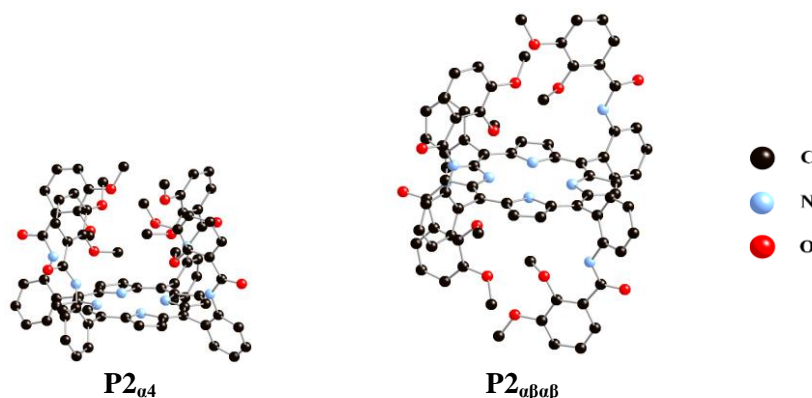


Figure 10 : Structure RX de deux atropoisomères de l'intermédiaire P2.¹⁰

2.2. Calixarène et catéchol

Dans la littérature, sont reportés des composés pour lesquels le groupement coordinant catéchol a été greffé en utilisant une jonction amide soit sur le lower rim soit sur l'upper rim du calixarène.

2.2.1. Greffage sur l'upper rim

Au laboratoire, des unités catéchol ont été greffées sur l'upper rim d'un calix[4]arène en conformation 1,3 alternée (composé tétrasubstitué).¹¹ La synthèse, décrite sur la Figure 11, consiste à fonctionnaliser le catéchol et le greffer sur l'upper rim du calix[4]arène bloqué en conformation 1,3 alternée par des fonctions alkyl sur le lower rim.

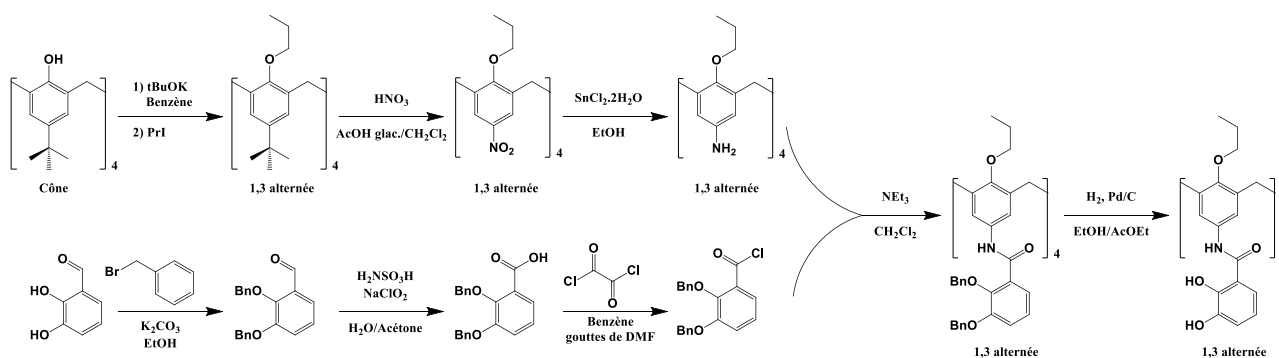


Figure 11 : Synthèse de *p*-tétracatéchol-tétraamido-calix[4]arène.¹¹

Les unités catéchols sont fixées *via* des liaisons amide par réaction du chlorure d'acide du catéchol sur un dérivé amine du calix[4]arène.

Malheureusement, les essais de cristallisation de formation de complexes ou polymères de coordination avec les lanthanides conduisent à des précipités totalement insolubles, dont la structure n'a pu être analysée.

Haino *et al.*¹² ont synthétisé un métallohélicate (Figure 12) en traitant un dérivé catéchol disubstitué de CA par deux équivalents d'hydroxyde de potassium en présence du sel métallique Ga(acac)₃ ou Fe(acac)₃, obtenant ainsi un calixarène disubstitué, qui, en présence d'un sel métallique trivalent, forme une cage de stoechiométrie M/L = 2/3.

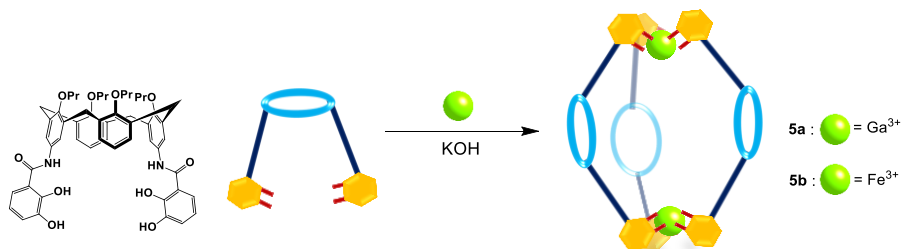


Figure 12 : Synthèse d'un métallohélicate à base d'un dérivé catéchol disubstitué de CA.¹²

2.2.2. Greffage sur le lower rim

Antipin *et al.*¹³ ont reporté le greffage des fonctions catéchol sur le lower rim d'un thiacalix[4]arène en utilisant des jonctions de type amide (Figure 13 a) en condensant un dérivé chlorure d'acide de TCA et dopamine en présence de la triéthylamine.

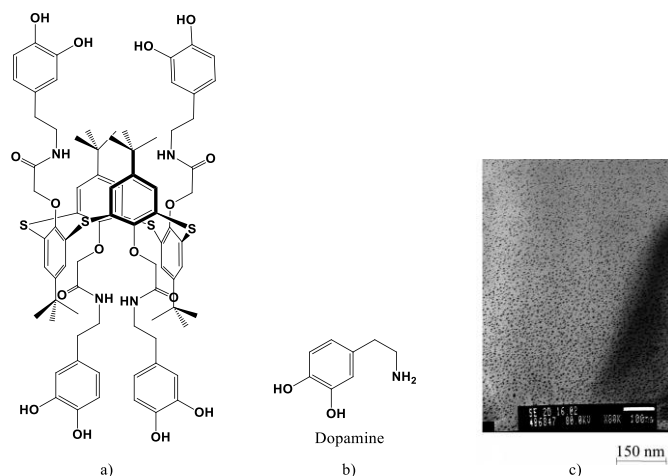


Figure 13 : Schémas a) du dérivé de thiacalixarène fonctionnalisé sur le lower rim par des groupements catéchols, b) la dopamine et c) image TEM de nanoparticules d'argent obtenues par réduction d'une solution de AgNO₃.¹³

Ce composé est ensuite utilisé dans un dispositif électrochimique. L'étude électrochimique du dérivé thiacalixarène en solution homogène et à l'interface de l'électrode a montré le caractère rédox du catéchol et son implication dans la réduction chimique de l'argent qui aboutit à la formation de nanoparticules uniformes de 6.4 nm de diamètre (Figure 13 c).

Finalement, les nanoparticules d'argent, obtenues par auto-agrégation, ont permis d'améliorer les performances du capteur.

2.2.3. Étude structurale des dérivés calixarène-catéchols

Récemment, Haino *et al.* ont cocrystallisé un dérivé disubstitué par des groupements catéchols de calix[4]arène en conformation cône avec différents alcools : méthanol, éthanol, *isopropanol* et 1,4-butandiol.¹⁴ Pour ce composé, les groupements phényle sont orientés vers l'intérieur de la cavité tandis que les deux autres sont inclinés vers l'extérieur. Les groupements catéchols forment des liaisons hydrogènes (O—H) avec les molécules de solvant (alcools) (Figure 14 a), b) c) et d)). Dans tous les cas, le rapport Calixarène/solvant est de 1 : 4, sauf pour le 1,4-butandiol où le rapport est de 1 : 2.

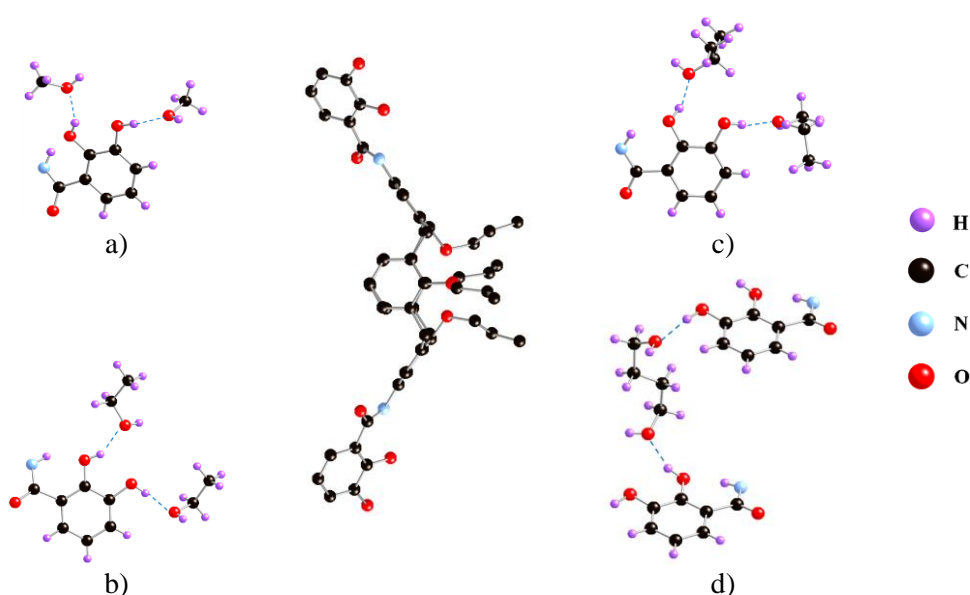


Figure 14 : Structures partielles du dérivé de calix[4]arène disubstitué par des groupements catechol et sa cocrystallisation avec a) méthanol, b) éthanol, c) *isopropanol* et d) 1,4-butandiol.¹⁴

Le compactage de ces entités conduit à la formation d'arrangement « colonnaire » de type tête-à-queue (Figure 15). Cette structure est stabilisée par des chaînes propoxy situées à l'intérieur de la cavité du calixarène adjacent par le biais d'interactions de van der Waals.

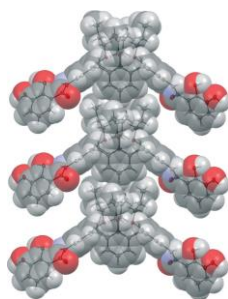


Figure 15 : Structure tête-à-queue obtenue par cocrystallisation du dérivé de calix[4]arène disubstitué par des groupements catechols avec l'éthanol.¹⁴

Dans la suite de ce travail, nous présentons le greffage des fonctions catéchols sur **CA** et **TCA**, en conformation 1,3 alternée, *via* une jonction imine, non décrite à ce jour.

3. Synthèse et étude structurale des tectons L19 et L20

Notre objectif est la synthèse des ligands tétrasubstitués **L19** et **L20** en conformation 1,3 alternée (Figure 1). Dans cette famille de ligand, nous avons joué sur la nature du macrocycle (**CA** ou **TCA**), présentant des caractéristiques différentes (voir Chapitre I §2.3). En effet, dans certains cas, les atomes de soufre de la plateforme TCA peuvent également participer à la coordination des cations métalliques (Figure 16).

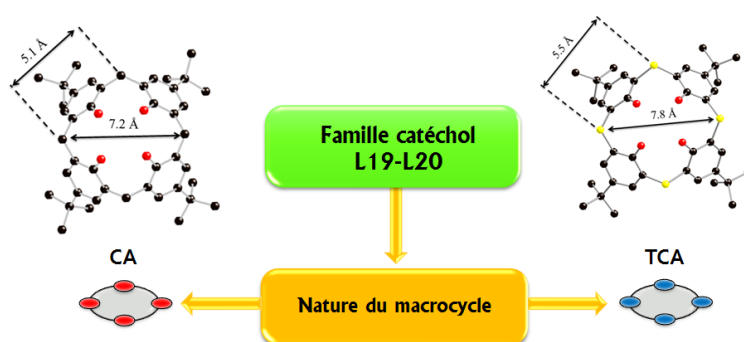


Figure 16 : Différence entre les cavités des dérivés catéchol L19 et L20.

3.1. Schéma de synthèse

Nous avons obtenu les tectons **L19** et **L20** (voir partie expérimentale, Annexe I), en conformation 1,3 alternée, après condensation des intermédiaires aminés **I6** et **I7** (voir Chapitre II § 2.2.2 et 2.2.3) avec 10 équivalents de 2,3 dihydroxybenzaldéhyde (Figure 17) dans un mélange EtOH/DMF (1/1). Les rendements de réaction conduisant aux composés **L19** et **L20** sont respectivement de 65 et 67 %.

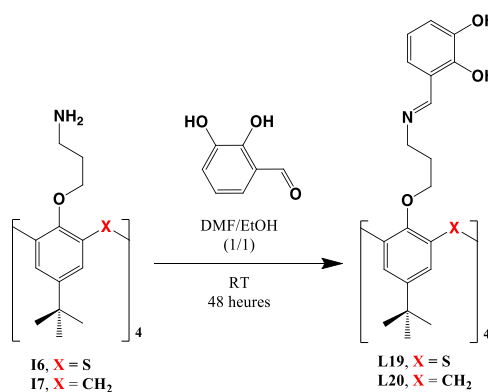


Figure 17 : Schéma général de synthèse des dérivés catéchol L19 et L20.

3.2. Étude structurale des composés **L19** et **L20**

Les monocristaux des ligands **L19** et **L20** sont obtenus (voir partie expérimentale, Annexe III), respectivement, après diffusion de vapeur de MeOH et hexane dans la solution des ligands **L19** dans CHCl₃ ou **L20** dans CH₂Cl₂. Pour les deux ligands, l'étude cristallographique a permis de confirmer la conformation 1,3 alternée à l'état solide.

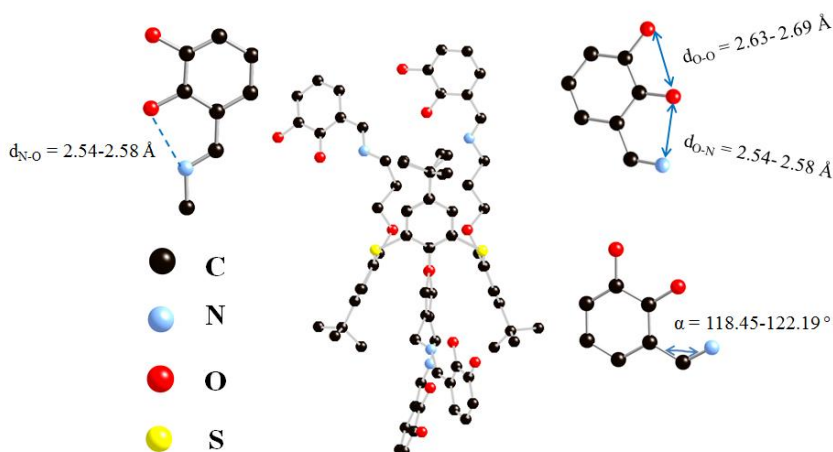


Figure 18 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand **L19**.

Le composé **L19**, de formule C₈₀H₉₂N₄O₁₂S₄·CH₃OH, cristallise dans un système triclinique (groupe d'espace *P-1*) tandis que **L20**, de formule C₈₄H₁₀₄N₄O₁₂, cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace *C2/c*). Pour **L19**, les quatre groupements imines ($d_{C=N} = 1.27-1.29$ Å) adoptent la conformation E du fait de la liaison hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène du catéchol et l'azote ($d_{N-H} = 1.85$ Å, $d_{N-O} = 2.54-2.58$ Å) (Figure 18). Il en est de même pour le tecton **L20** ($d_{C=N} = 1.31$ Å) présentant quatre liaisons hydrogène intramoléculaire ($d_{N-H} = 1.78-1.84$ Å, $d_{N-O} = 2.54-2.58$ Å) (Figure 19).

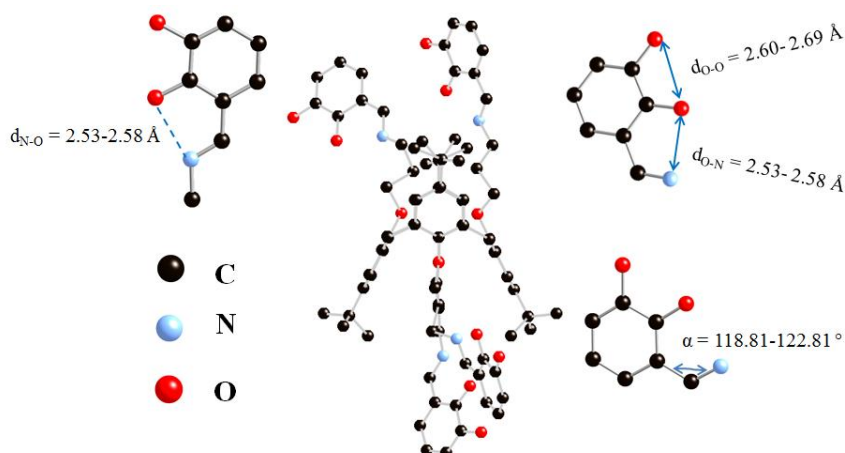


Figure 19 : Structure cristalline et paramètres structuraux du ligand **L20**.

Le tecton **L19** cocrystallise avec une molécule de méthanol sans interagir avec celle-ci et sans interactions particulières entre les tectons, tandis que le tecton **L20** forme un réseau linéaire (1D) par le biais des liaisons intermoléculaires de quatre groupements hydroxyle appartenant à deux groupements catéchol d'un seul tecton ($d_{O-H} = 1.90 \text{ \AA}$, $d_{O-O} = 2.67 \text{ \AA}$) (Figure 20), où le tecton **L20** devient auto-complémentaire pour la formation du réseau 1D.

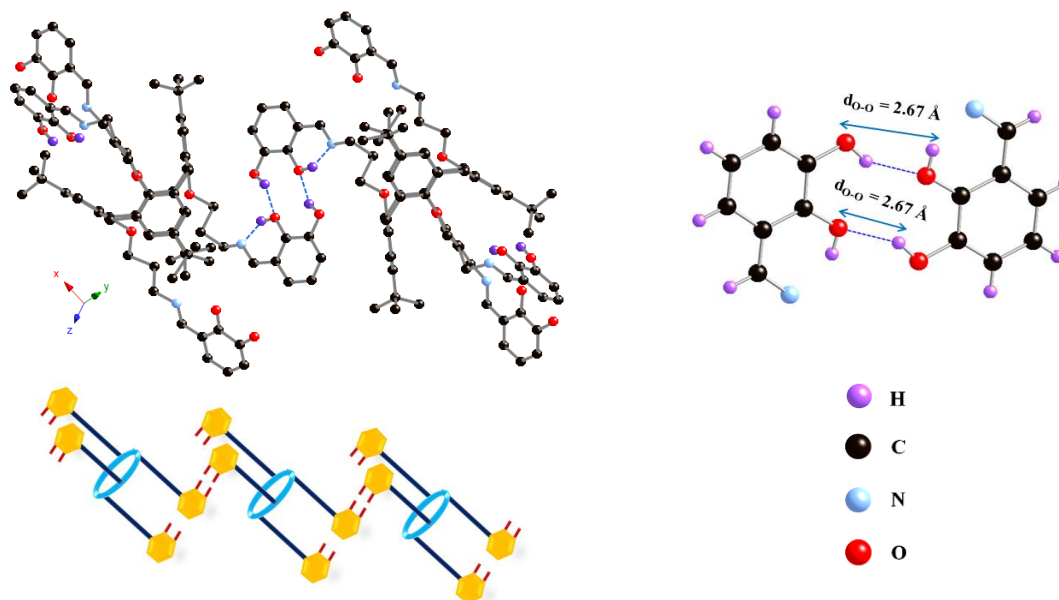


Figure 20 : Structure cristalline du réseau linéaire (1D) formé par le tecton **L19** par l'intermédiaire des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les groupements catéchol.

4. Étude de complexation en solution des ligands **L19** et **L20**

Pour la méthode utilisée, voir l'annexe II.

L'étude de complexation en solution de **L19** et **L20** a été suivie par spectroscopie UV-Visible, à température ambiante, dans un mélange MeOH/CHCl₃ (1/1) en ajoutant des quantités croissantes de sels métalliques (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Hg²⁺) dans un mélange MeOH/CHCl₃ (1/1) afin d'augmenter le rapport $R_{M/L} = [M] / [L]$ ([M] : concentration en métal et [L] : concentration en ligand). Le rapport $R_{M/L}$, atteint en fin de titrage, dépend de la stabilité des complexes. L'ajout de sel métallique est suspendu lorsqu'il n'est plus observé que l'effet de dilution.

Les spectres correspondants à la complexation de Cd²⁺ par **L20** présentent un effet hyperchrome des maxima d'absorption (Figure 21). Le même phénomène est observé pour le même ligand et le cation Hg²⁺ et pour le ligand **L19** et les cations Cd²⁺ ou Hg²⁺.

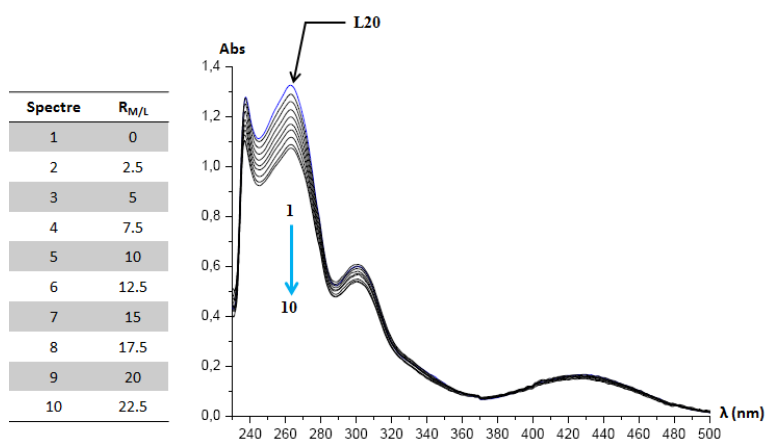


Figure 21 : Spectres d'absorption lors de la complexation de Cd²⁺ par L20.

Par contre, l'ajout de chlorure de nickel à des solutions des ligands **L19** et **L20** (Figure 22) se traduit par la présence de quatre points isobestiques situés respectivement vers 249, 278, 317 et 346 nm (pour **L20**). Ceci implique au moins la présence d'un équilibre. Le même phénomène a été observé pour la complexation de Co²⁺ par le ligand **L20**.

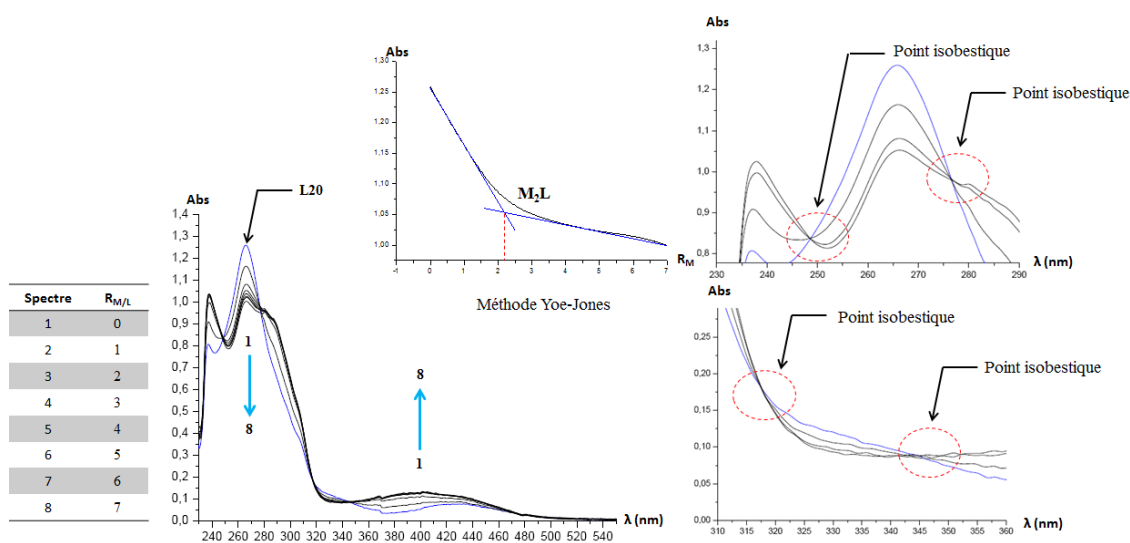


Figure 22 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Ni²⁺ par L20 ; détermination des points isobestiques et nucléarité du complexe formé.

De même, lors de la complexation, respectivement, de Zn²⁺ et Cu²⁺ par les ligands **L19** et **L20**, les spectres d'absorption montrent la formation de deux points isobestiques situés respectivement vers 244 et 278 nm impliquant au moins un équilibre (Figure 23). Le même phénomène a été observé pour la complexation de Co²⁺ par **L19**.

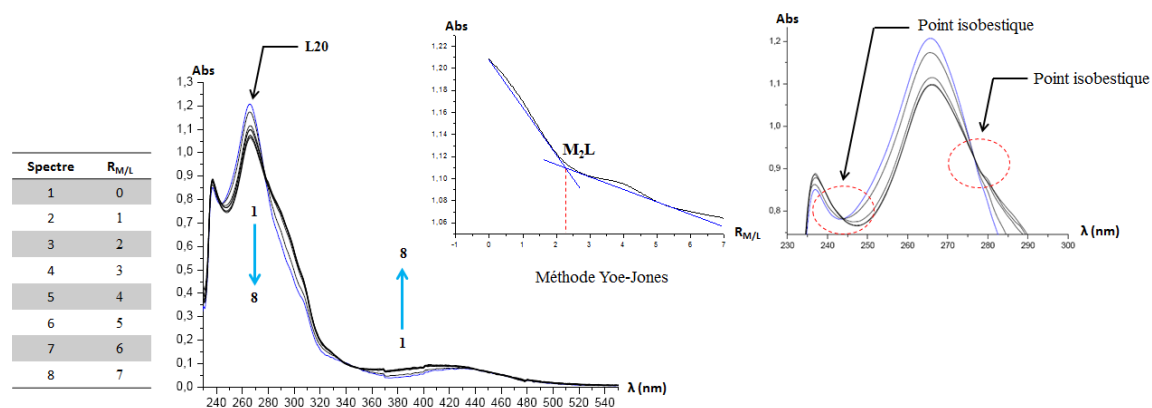


Figure 23 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Cu^{2+} par L19 ; détermination des points isobestiques et nucléarité du complexe formé.

Les résultats des traitements numériques des données spectrophotométriques par le logiciel de calcul de constantes de stabilité LETAGROP (voir annexe II) sont regroupés dans le Tableau 2. Du fait de la faible variation spectrale lors de l'ajout de Cd^{2+} et Hg^{2+} , nous n'avons pas réussi à déterminer les constantes de stabilité et les stœchiométries correspondantes pour ces deux cations, ceci signifie que $\log \beta < 1.5$ (limite de calcul du logiciel LETAGROP).

Tableau 2 : Constantes de stabilité β et stœchiométrie des complexes de métaux de transition avec les ligands L19 et L20.

Tecton		Cation					
		Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
L19	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	indéterminé	indéterminé
	$\log \beta$	10.5	10.2	11.0	10.2		
L20	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	indéterminé	indéterminé
	$\log \beta$	10.3	9.4	11.3	9.5		

Ces résultats montrent la formation d'espèces binucléaires en solution entre les ligands **L19** et **L20** et les cations métalliques étudiés (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}). Les valeurs des logarithmes des constantes de stabilités ($\log \beta$) varient entre un minimum de 9.4 pour le complexe entre Ni^{2+} et le ligand **L19** et un maximum de 11.3 pour le complexe entre Cu^{2+} et le ligand **L20**.

D'après le profil de stabilité des espèces binucléaires formées (Figure 24), on observe le même pouvoir complexant pour les deux tectons **L19** et **L20** envers Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} , avec des valeurs des constantes de stabilité β proches, cependant, légèrement plus élevées pour le cation Cu^{2+} .

L'augmentation du pouvoir complexant pour Cu^{2+} par rapport aux autres cations métalliques étudiés peut s'expliquer par la bonne complémentarité de taille entre les sites de coordination de

type catéchol et le cation Cu^{2+} ($r_i = 57$ pm). Les complexes du Cu^{2+} formés avec **L19** et **L20** sont respectivement 7 et 72 fois plus stables que ceux formés avec Ni^{2+} par les mêmes ligands.

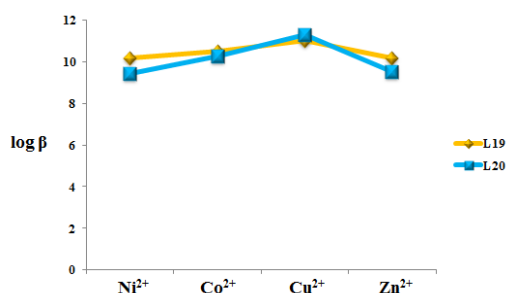


Figure 24 : Profils de stabilité des complexes binucléaires formés entre les ligands L19 et L20 et les cations métalliques. L'abscisse est organisée par ordre de taille croissante des cations métalliques.

Les faibles variations spectrales observées dans le cas de Cd^{2+} et Hg^{2+} peuvent s'expliquer par la trop grande taille de ces deux cations (Ni^{2+} ($r_i = 60$ pm) \approx Cu^{2+} ($r_i = 57$ pm) \approx Co^{2+} ($r_i = 58$ pm) \approx Zn^{2+} ($r_i = 60$ pm) $<$ Cd^{2+} ($r_i = 78$ pm) $<$ Hg^{2+} ($r_i = 96$ pm) pour une coordinence de quatre).¹⁵

5. Étude de complexation à l'état cristallin

Pour conforter les résultats obtenus en solution, nous avons effectué de nombreux essais de cristallisation des ligands **L19** et **L20** en présence de métaux de transition. À ce jour, le sel $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ a conduit à des cristaux de qualité suffisante.

Par diffusion lente d'une solution méthanolique de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ dans une solution de CH_2Cl_2 contenant le ligand **L19** à travers un tampon iso-PrOH/ CH_2Cl_2 (1/1) (voir partie expérimentale, Annexe III), nous avons obtenu des monocristaux de couleur rouge. L'étude structurale par diffraction des rayons X montre la formation d'un complexe binucléaire de formule brute $2(\text{C}_{80}\text{H}_{86}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 8(\text{CH}_3\text{OH})$ (Figure 25).

Dans ce complexe, le cuivre adopte une géométrie plan carré (voir angles Figure 25) et est coordiné à trois atomes d'oxygène appartenant à deux groupements catéchol différents situés du même côté du macrocycle ($d_{\text{Cu-O}} = 1.88\text{-}1.94$ Å) et un atome d'azote de la jonction imine ($d_{\text{Cu-N}} = 1.98$ Å). Un groupement se comporte comme un ligand bidentate alors que l'autre comme un ligand monodentate.

On observe, des liaisons d'hydrogène entre un groupement hydroxyle (catéchol) non engagé dans la coordination avec Cu^{2+} et deux molécules de méthanol ($d_{\text{O-H}} = 2.19\text{-}2.32$ Å, $d_{\text{O-O}} = 2.67\text{-}2.97$ Å).

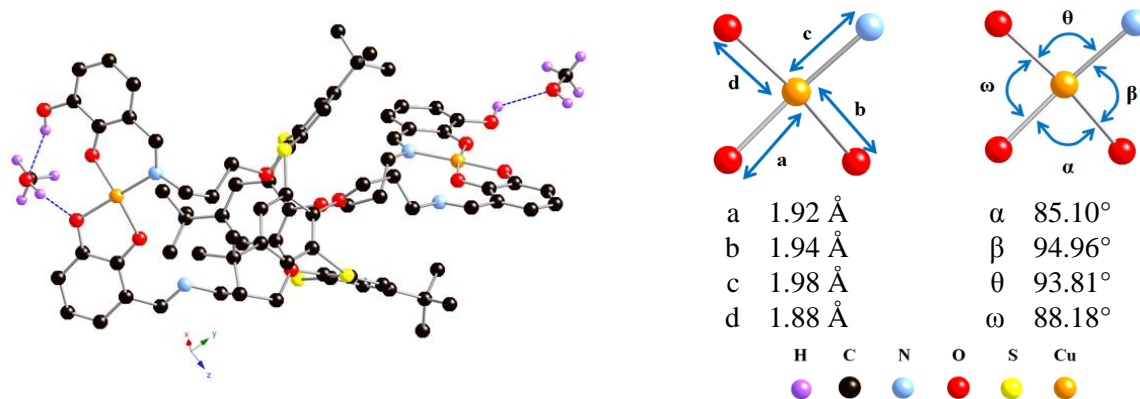


Figure 25 : Structure RX du complexe binucléaire L19'2Cu.

À partir de cette étude structurale, nous proposons la représentation suivante pour le complexe dinucléaire ainsi formé (Figure 26) où la déprotonation a été effectuée par l'anion acétate du sel métallique ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) :

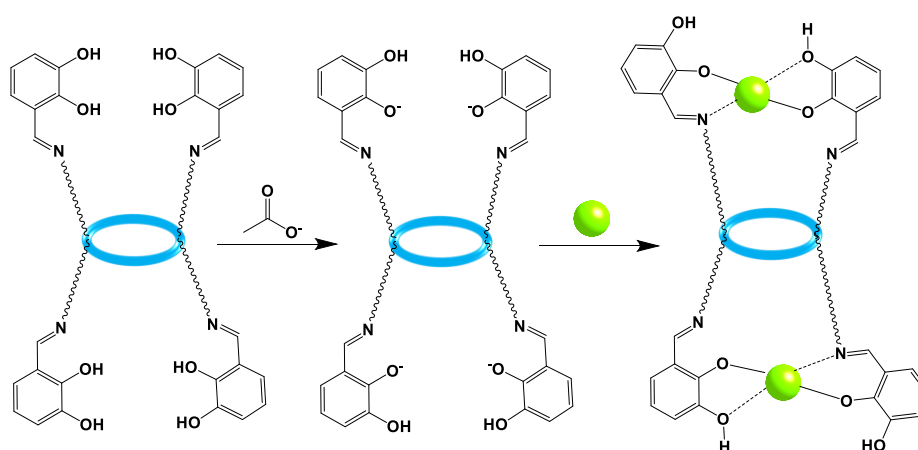


Figure 26 : Schéma de complexation du cuivre par L19.

6. Étude de l'extraction liquide-liquide

La méthode utilisée pour cette étude a été définie dans l'annexe II.

Parallèlement aux études de complexation des cations métalliques en solution, nous avons investigué l'extraction des cations métalliques d'une solution aqueuse dans la phase chloroforme contenant les ligands **L19** ou **L20**. Ce phénomène a été suivi par la spectroscopie UV-visible (Voir annexe II).

Les mêmes cations métalliques étudiés dans la partie complexation en solution ont fait l'objet de l'étude du calcul de pouvoir extractant afin de « comparer » les deux méthodes.

Les résultats des mesures de l'extraction liquide-liquide sont présentés Figure 27.

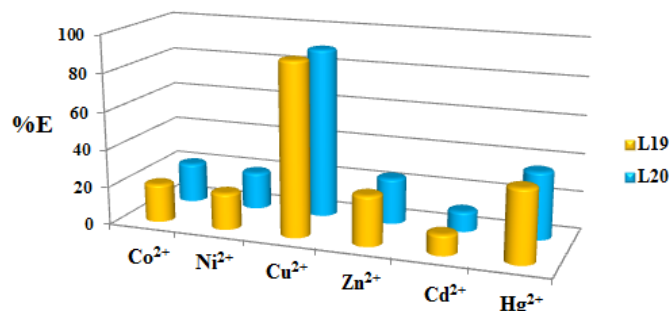


Figure 27 : Histogramme représentant les pourcentages d'extraction liquide-liquide des cations métalliques par L19 et L20.

On observe que les deux ligands **L19** et **L20** ont des comportements analogues du point de vue du pouvoir extractant *vis-à-vis* des cations étudiés, et ce malgré la différence de la nature du macrocycle (**CA** ou **TCA**).

Les deux ligands **L19** et **L20** extraient mieux le cation Cu²⁺ (%E = 90 %) que les autres cations métalliques ; ceci est en accord avec l'étude de complexation en solution montrant que les complexes formés avec ce cation sont 7-72 fois plus stables que ceux formés avec les autres complexes. Hg²⁺ est également extrait de manière plus importante (%E = 35-38 %) si l'on compare aux cations Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ et Cd²⁺.

7. Conclusion

Nous avons synthétisé deux nouveaux ligands à base de calixarènes (**CA** et **TCA**) en conformation 1,3 alternée tétrasubstitués par quatre unités des imino-catécol. Les deux entités ont été caractérisées à l'état solide et en solution. Les études de complexation en solution des cations Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Hg²⁺ montrent la formation d'espèces binucléaires sauf pour Cd²⁺ et Hg²⁺ où les variations des spectres d'absorption sont très faibles pour permettre le calcul des constantes de stabilité.

Le complexe [**L19**2Cu], obtenu en phase solide confirme la stœchiométrie observée en solution.

Les résultats de l'extraction liquide-liquide montrent également une extraction plus forte pour le cation Cu²⁺. Ceci est conforme avec la formation d'un complexe binucléaire stable.

REFERENCES

- 1 F. Mansilla-Koblavi, J. A. Tenon, S. Toure, N. Ebby, J. Lapasset and M. Carles, *Acta Cryst.*, **1995**, *51*, 1595.
- 2 M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Chem. Commun.*, **2005**, 157.
- 3 A. Avdef, S. R. Sofen, T. L. Bregante, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5362.
- 4 A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, **1977**, *3*, Plenum press. New York.
- 5 V. A. Lemos, D. G. da Silva, A. L. de Carvalho, D. de Andrade Santana, G. dos Santos Novaes, A. S. dos Passos, *Microchemical Journal*, **2006**, *84*, 14.
- 6 P. K. Tewari, A. K. Singh, *Talanta*, **2002**, *56*, 735.
- 7 V. A. Lemos, E. M. Gama, *Microchimica Acta*, **2006**, *153*, 179.
- 8 J. Limson, T. Nyokong, *Analytica Chimica Acta*, **1997**, *344*, 87.
- 9 C. Drexler, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tetra. Lett.*, **1997**, *38*, 2993.
- 10 C. Drexler, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, G. Stupka, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.*, **1998**, 689.
- 11 G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4503
- 12 T. Haino, H. Shio, R. Takano, Y. Fukazawa, *Chem. Commun.*, **2009**, 2481.
- 13 G. A. Evtugyn, R. V. Shamagsumova, R. R. Sitdikov, I. I. Stoikov, I. S. Antipin, M. V. Ageeva, T. Hianik, *Electroanalysis*, **2011**, *23*, 2281.
- 14 R. Sekiya, Y. Yamasaki, S. Katayama, H. Shio, T. Haino, *Cryst. Eng. Comm.*, **2013**, *15*, 8404.
- 15 R. D. Shannon, *Acta. Cryst.* **1976**, *32*, 751.

Chapitre V

**Synthèse et étude de CA et TCA
portant des groupements imidazole
ou pyrazole**

CHAPITRE

V

Synthèse et étude de CA et TCA portant des groupements imidazole ou pyrazole

Sommaire

1. Généralités sur les groupements imidazole-pyrazole.....	111
2. Macrocycles portant des fonctions imidazole- pyrazole.....	112
2.1. Dérivés de calix[4]arène substitués par des groupements imidazole.....	112
2.1.1. Fonctionnalisation du bord inférieur.....	112
2.1.2. Fonctionnalisation du bord supérieur.....	114
2.2. Dérivés de calix[4]arène tétrasubstitués par des groupements pyrazole.....	115
2.3. Dérivés de tétramercapthiacalix[4]arène tétrasubstitués par des groupements pyrazole et imidazole.....	115
2.4. Dérivés de cyclophane tétrasubstitués par des groupements pyrazole et imidazole.....	116
3. Synthèse et étude structurale des ligands tétrasubstitués L21-L23 et L31-L33.....	117
3.1. Synthèse des ligands L21-L23 et L31-L33.....	118
3.1.1. Dérivés imino imidazole L21-L23.....	118
3.1.2. Dérivés imidazole/pyrazole L31-L33.....	119
3.2. Étude structurale des ligands L32 et L33.....	120
4. Étude de la complexation en solution.....	121
4.1. Étude de complexation en solution des ligands L21-L23.....	121
4.2. Étude de complexation en solution des ligands L31-L33.....	126
5. Étude de l'extraction liquide-liquide.....	128
6. Étude de complexation à l'état cristallin.....	129
6.1. Réseau 3D L31·3AgNO ₃	129
6.2. Réseau 1D L33·CdBr ₂	131
7. Conclusion.....	132

Dans ce chapitre sont décrits les dérivés tétrasubstitués de **CA** et **TCA**, en conformation 1,3-alternée, portant des fonctions coordinantes de type imino-imidazole **L21-L23** ou des dérivés TCA imidazole ou pyrazole **L31-L33** (Figure 1).

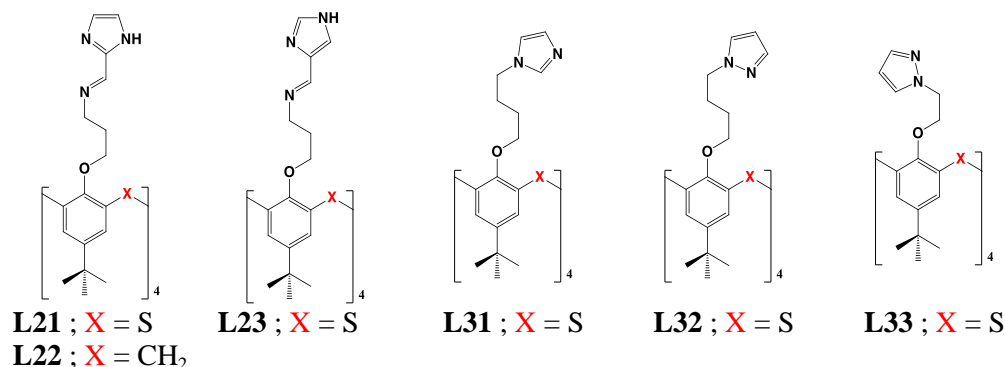


Figure 1 : Dérivés de CA et TCA portant des fonctions imino-imidazole, ainsi que TCA imidazole ou pyrazole.

1. Généralités sur les groupements imidazole-pyrazole

Les groupements coordinants de type imidazole et le pyrazole sont des dérivés organiques aromatiques hétérocycliques (cycles à 5 atomes, Figure 2) contenant deux atomes d'azotes possédant des doublets non liants disponibles pour la coordination des métaux. Alors que les constantes d'acidité et de basicité dans l'eau (pK_a et pK_b) de l'imidazole sont 7 et 14.5, celles du pyrazole sont de 2.5 et 14.2 (Figure 2b). Ceci indique que le doublet libre (Figure 2 a) de l'imidazole, non engagé dans la délocalisation est une base « dure » au sens de Lewis¹ par rapport à son analogue, le pyrazole.²

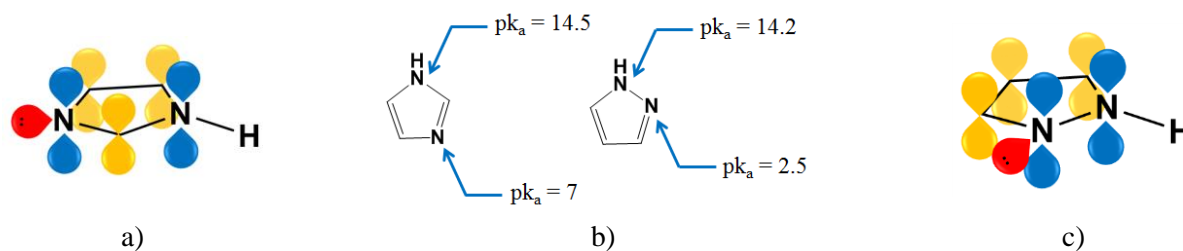


Figure 2 : Ligands imidazole et pyrazole : a) et c) et constantes d'acidité : b).

Les ligands dérivés de l'imidazole et du pyrazole présentent un intérêt considérable en tant que ligands *vis-à-vis* des métaux et sont présents dans de nombreux systèmes naturels comme la caféine, dans les produits pharmaceutiques comme le citrate de sildénafil (Viagra) ou bien dans les produits phyto-sanitaires comme le filpronil, par exemple (insecticide).²

L'imidazole, par exemple, fournit un site de fixation sélectif avec les métaux de transition à géométrie octaédrique par exemple (Figure 3), et conduit à des complexes de stœchiométrie M/L = 1/6.³

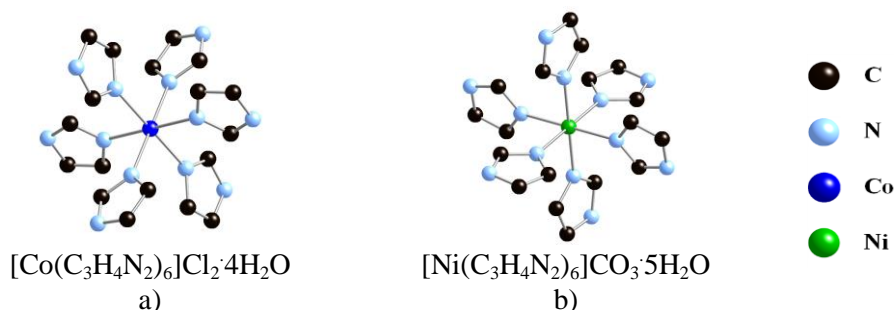


Figure 3 : Exemples de complexe d'imidazole avec le cobalt a) et le nickel b).³

2. Macrocyclus portant des fonctions imidazole- pyrazole

Plusieurs équipes de recherche ont greffé des groupements imidazole- pyrazole sur des macrocycles pour des applications dans différents domaines. Dans ce chapitre, nous ne reportons que les résultats pour la fonctionnalisation des calix[4]arènes ainsi que leurs diverses applications.

2.1. Dérivés de calix[4]arène substitués par des groupements imidazole

2.1.1. Fonctionnalisation du bord inférieur

Concernant la fonctionnalisation du bord inférieur, Reinaud et *al.* ont reporté un dérivé de calix[4]arène, en conformation cône, disubstitué par des groupements imidazole, en utilisant un bras (jonction) de type alkyl. Ce dérivé est utilisé comme inhibiteur d'oxydation du cation Cu^+ par complexation de ce dernier, et formation d'un complexe de stœchiométrie M/L = 1 (Figure 4).⁴

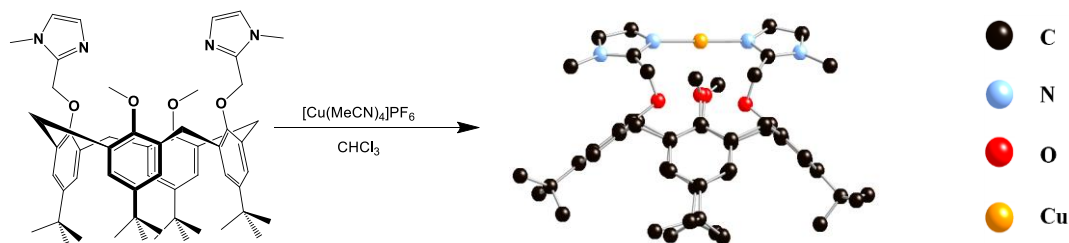


Figure 4 : Complexation de Cu^+ par un dérivé de calix[4]arène disubstitué sur le bord inférieur par des groupements imidazole.⁴

Ce complexe est apparu extrêmement résistant à l'oxydation par le dioxygène de l'air.

Tabakci *et al.* ont synthétisé deux nouveaux dérivés imidazole di- et tétrasubstitué (**1** et **2**, respectivement) de calix[4]arène, à l'aide d'une jonction de type amine, adoptant une conformation cône. Ces dérivés sont utilisés pour l'extraction liquide-liquide de l'anion dichromate, (Figure 5).⁵

Tableau 1 : Extraction liquide-liquide de l'anion dichromate par 1 et 2.

Ligand	% E	
	pH = 3.5	pH = 4.5
1	64.2	23.1
2	90.2	84.8

Tableau 2 : Extraction liquide-liquide de l'anion dichromate en présence d'autres anions par 2.

Ligand	anion ajouté	% E de Cr ₂ O ₇ ²⁻
2	Cl ⁻	85.4
2	PO ₄ ³⁻	89.8
2	NO ₃ ⁻	87.7
2	Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ et NO ₃ ⁻	84.6

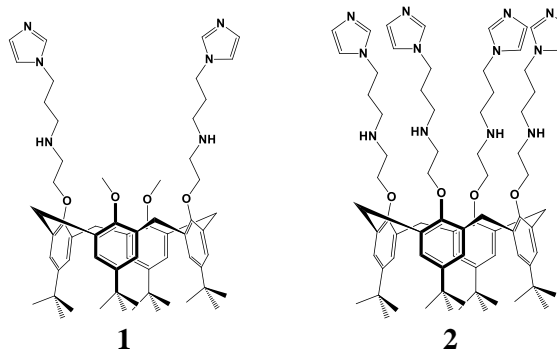


Figure 5 : Dérivés imidazole de calixarène di- et tétrasubstitué (1 et 2) et pourcentages d'extraction liquide-liquide de l'anion dichromate.⁵

Les résultats montrent que le dérivé tétrasubstitué **2** est un bon extractant *vis-à-vis* de l'anion dichromate (Tableau 1). Même en présence d'autres anions (chlorure, nitrate, phosphate), le dérivé reste sélectif pour l'anion dichromate (Tableau 2).

En utilisant une jonction amide, Akin *et al.* ont également greffé des groupements imidazole sur un calix[4]arène adoptant une conformation de type cône (Figure 6a).⁶

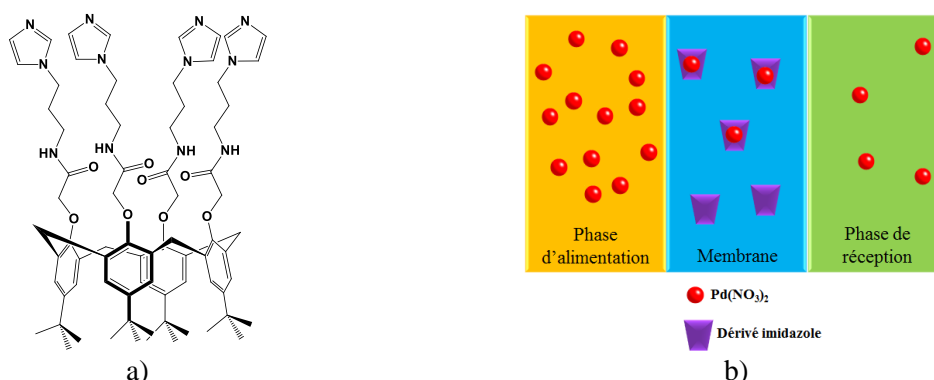


Figure 6 : a) Dérivé imidazole de calixarène en conformation cône et à jonction amide et b) représentation schématique du transport à travers une membrane liquide.⁶

Ce produit a été testé pour le transport de Pd(II) à travers une membrane liquide en jouant sur divers paramètres comme le pH, la concentration des cations à extraire, la nature du solvant de la

membrane, la concentration de la phase d'alimentation et le temps d'agitation. Les conditions idéales pour transporter 95 % du palladium(II) à travers une membrane sont : $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 10^{-3} \text{ M}$, phase d'alimentation à $\text{pH} = 2$, la phase de réception à $\text{pH} = 5$, solvant = CH_2Cl_2 et le temps d'agitation est de 24 heures (Figure 6 b).

2.1.2. Fonctionnalisation du bord supérieur

Schatz *et al.* ont effectué une disubstitution par deux groupements imidazole, en position distal, sur le bord supérieur d'un calixarène en conformation cône (Figure 7), en utilisant une jonction de type alkyl. Des complexes à base de Pd(II) ont ensuite été isolés.⁷

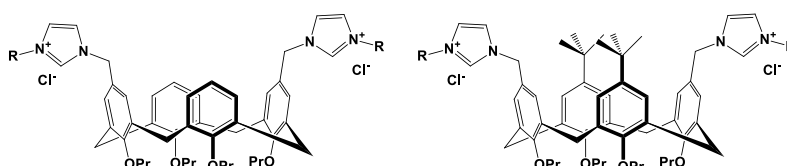


Figure 7 : Calixarènes disubstitués par des groupements imidazole en conformation cône.⁷

Les complexes formés *in-situ* avec le palladium sont utilisés comme catalyseurs pour le couplage de Suzuki (Figure 8b) par exemple.

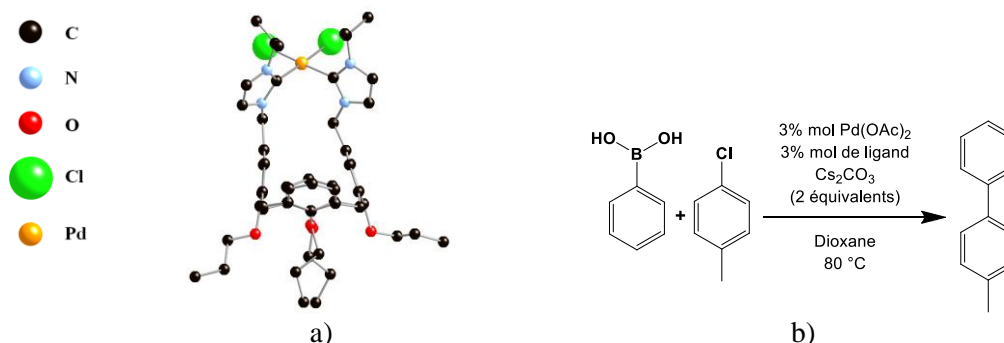


Figure 8 : a) Exemple d'un complexe de Pd(II) à l'état cristallin et b) son utilisation en catalyse de la réaction de Suzuki.⁷

De même, Schatz *et al.* ont synthétisé d'autres analogues disubstitués d'imidazole à base de calixarène, toujours sur le bord supérieur, en obtenant différents conformères (1-6, Figure 9a). Ces produits sont actifs par la transformation d'esters de *p*-nitrophénol en *p*-nitrophénol (Figure 9b).⁸

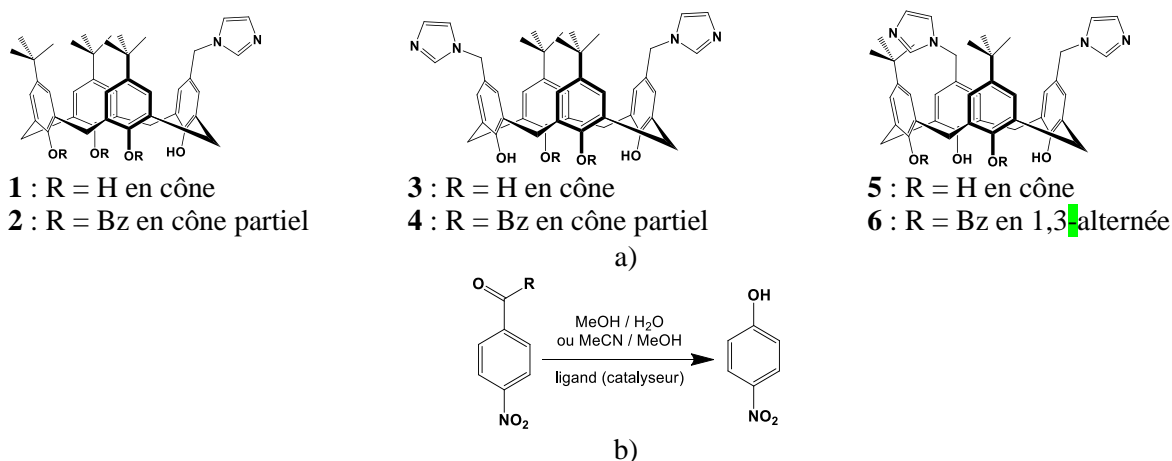


Figure 9 : a) Calixarènes disubstitués par des groupements imidazole en différentes conformations et b) utilisation en catalyse d'hydrolyse de l'ester *p*-nitrophénol.⁸

2.2. Dérivés de calix[4]arène tétrasubstitués par des groupements pyrazole

Hamada et *al.* ont greffé des groupements pyrazole sur le bord supérieur d'un calix[4]arène. Le produit tétrasubstitué, à l'aide d'une jonction de type alkyl, en conformation cône, a été testé pour l'extraction liquide-liquide des métaux alcalins et des métaux de transition de l'eau vers chloroforme (Figure 10).⁹

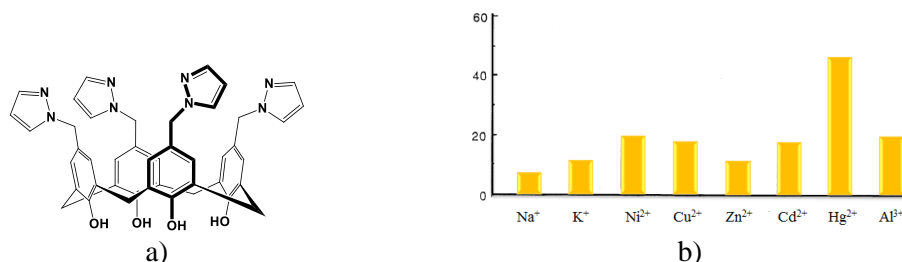


Figure 10 : a) Calixarène tétrasubstitué par des groupements pyrazole en conformation cône et b) pourcentages de l'extraction liquide-liquide de métaux alcalins et de transition par le ligand.⁹

Les résultats montrent que le dérivé pyrazole extrait les métaux alcalins et de transition entre 10 et 20% sauf pour le cation Hg²⁺ pour lequel le pourcentage d'extraction est environ 50%.

D'autres espèces dérivées de calix[4]arène portant des groupements pyrazole et imidazole sur le bord inférieur ont déjà été reportées¹⁰ et ne sont pas présentées ici.

2.3. Dérivés de tétramercapthiocalix[4]arène tétrasubstitués par des groupements pyrazole et imidazole

Pour la première fois, nous avons récemment montré au laboratoire le greffage de groupements imidazole et pyrazole sur des dérivés tétramercapthiocalixarène présentant une conformation 1,3-alternée : les composés **1** et **2** (Figure 11).¹¹

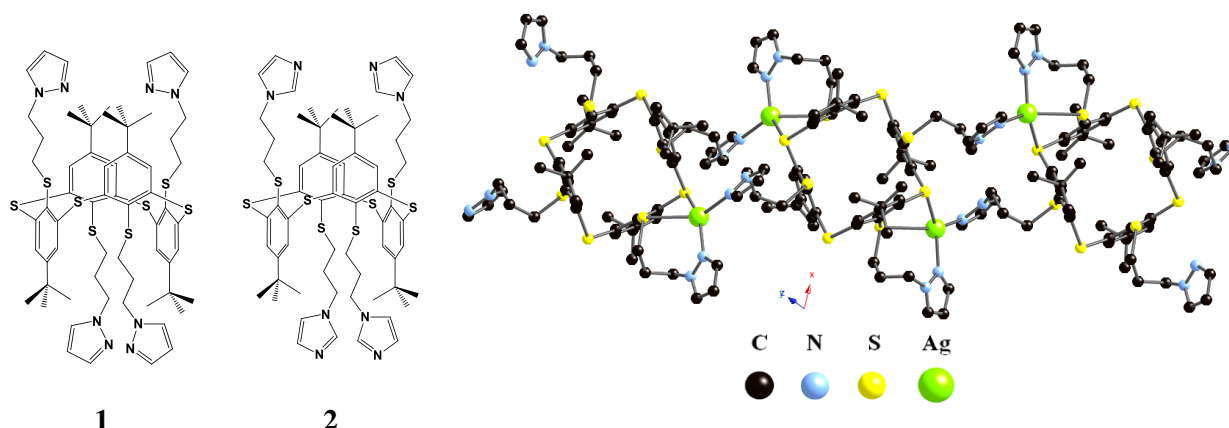


Figure 11 : Les dérivés tétramercaptothiacalix[4]arène tétrasubstitués par des groupements pyrazole et imidazole 1 et 2 et réseau de coordination formé en présence du cation Ag^+ ($1\cdot\text{AgSbF}_6$).¹¹

L'auto-assemblage du ligand **1** (dérivé pyrazole) avec l'hexafluoroantimonate d'argent aboutit à la formation d'un réseau monodimensionnel $1\cdot\text{AgSbF}_6$ de formule $(\text{Ag}\cdot\text{SbF}_6)_2\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{S}_8, 2\text{CHCl}_3$, où chaque atome d'argent, en géométrie tétraédrique avec un environnement N_2S_2 , est coordonné à un atome de soufre de thiophénol, un atome de soufre du pont du macrocycle et à deux atomes d'azote (pyrazole) de deux macrocycles adjacents (Figure 11).

2.4. Dérivés de cyclophane tétrasubstitués par des groupements pyrazole et imidazole

Au laboratoire, des groupements imidazole et pyrazole ont également été greffées sur des macrocycles de type cyclophane, en conformation 1,3 alternée (composés **1** et **2**), afin de former des réseaux de coordination (Figure 12).¹²

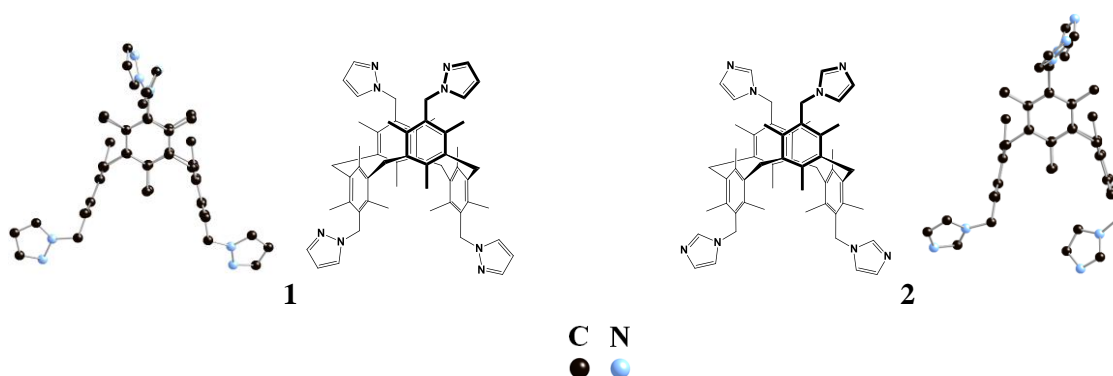


Figure 12 : Formules de dérivés cyclophane portant des groupements pyrazole 1 et imidazole 2 synthétisés au laboratoire ainsi que leurs structures à l'état solide.¹²

L'auto-assemblage du ligand **1** avec les métaux CoX_2 et ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) forme quatre réseaux de coordination *iso*structuraux bidimensionnels. Par contre, l'auto-assemblage de **1** avec CuBr_2 conduit à un réseau monodimensionnel. Des complexes binucléaires sont également

formés par combinaison du ligand **2** avec CoX_2 , CuX_2 , ZnX_2 et HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) (Figure 13).

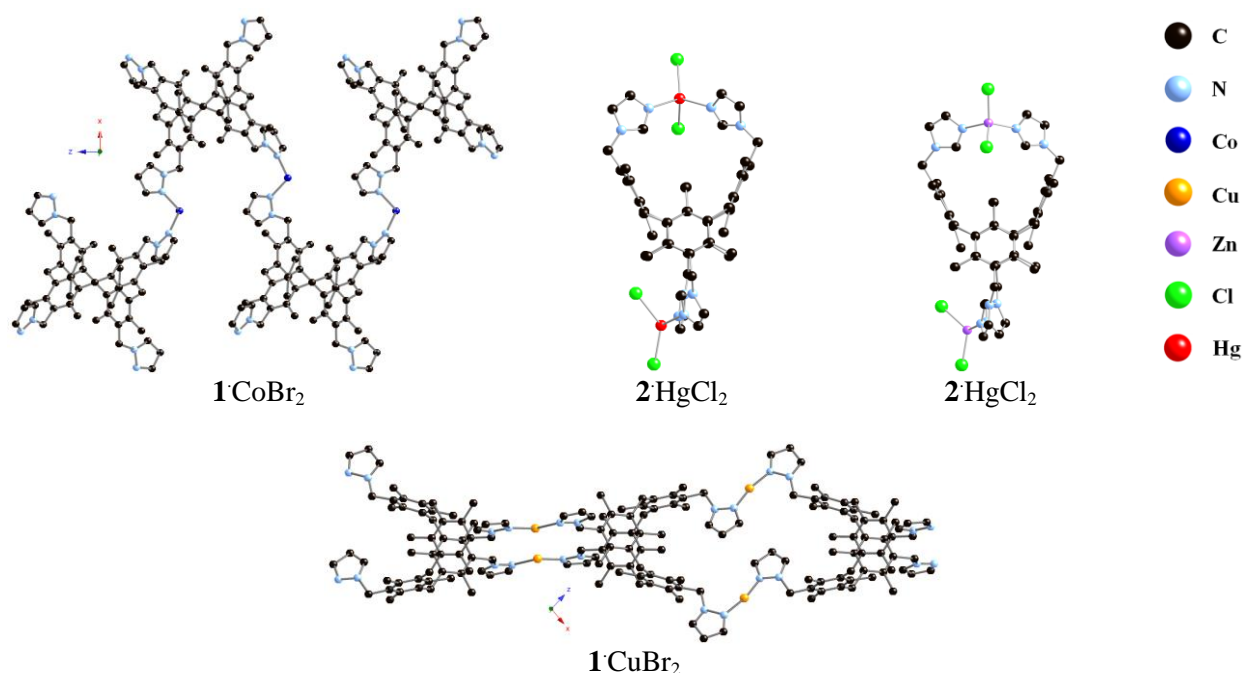


Figure 13 : Structures par diffraction des rayons X des complexes et réseaux obtenus par auto-assemblage des ligands 11 et 12 avec les métaux de transitions : réseaux bidimensionnel et monodimensionnel et complexes de coordination.¹²

En s'inspirant de ces résultats, nous avons greffé des groupements imidazole et pyrazole sur le bord inférieur du calixarène et du thiacalixarène en conformation 1,3-alternée en utilisant différents types de jonctions.

3. Synthèse et étude structurale des ligands tétrasubstitués L21-L23 et L31-L33

Notre objectif est la synthèse et l'étude des ligands tétrasubstitués **L21-L23** et **L31-L33**, en conformation 1,3-alternée, portant des groupements imidazole et pyrazole (Figure 14).

La première série (**L21-L23**) est composée des ligands (**CA** ou **TCA**) portants des groupements de type imino imidazole (utilisation de jonctions imine pour le greffage sur le macrocycle) et la deuxième série contient les ligands **L31-L33** à base de thiacalixarène portant des fonctions imidazole ou bien pyrazole (utilisation de jonctions alkyl de différentes longueurs pour greffage sur le **TCA**).

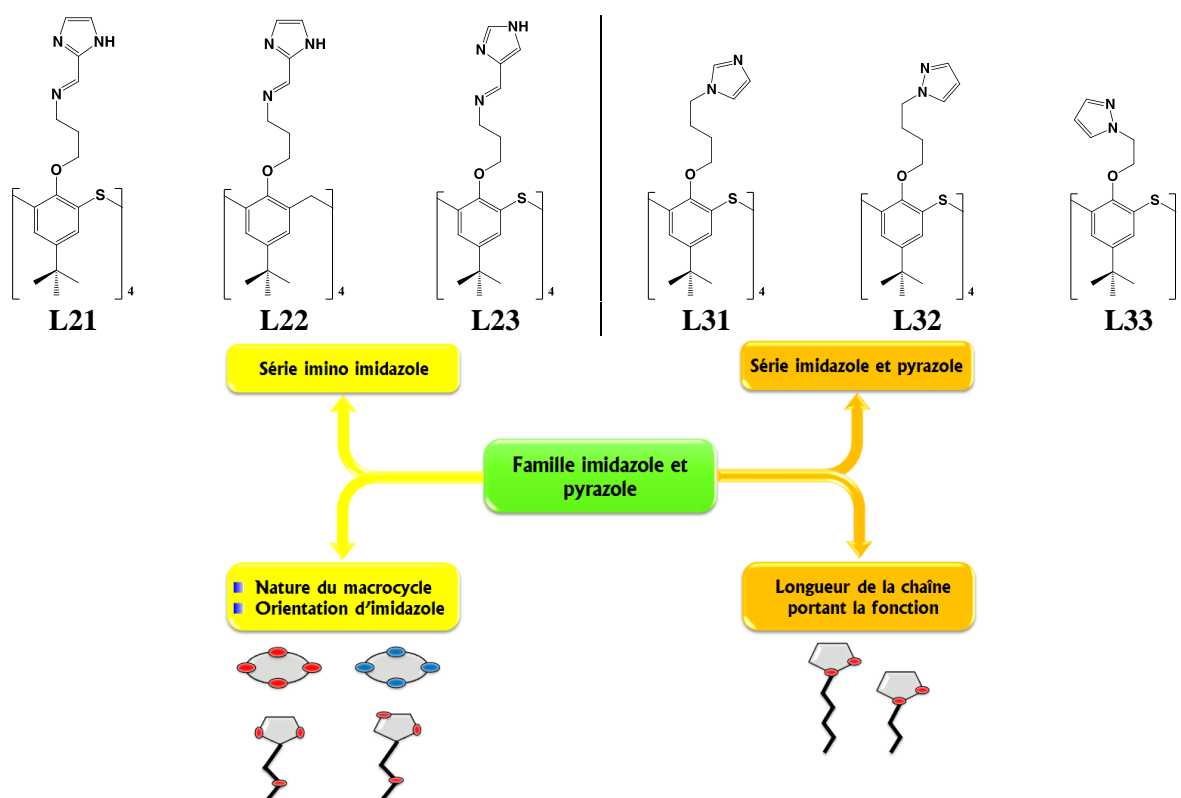


Figure 14 : Schéma des dérivés imidazole et pyrazole et leurs caractéristiques.

3.1. Synthèse des ligands L21-L23 et L31-L33

3.1.1. Dérivés imino imidazole L21-L23

Les dérivés imino imidazole (L21-L23, voir partie expérimentale, Annexe I) sont obtenus par condensation de dérivés amino (I6 ou I7, voir Chapitre II § 2.2.2 et 2.2.3) et 10 équivalents d'imidazole-2-carboxaldéhyde ou imidazole-4-carboxaldéhyde dans un mélange EtOH/DMF (1/1) à température ambiante (Figure 15).

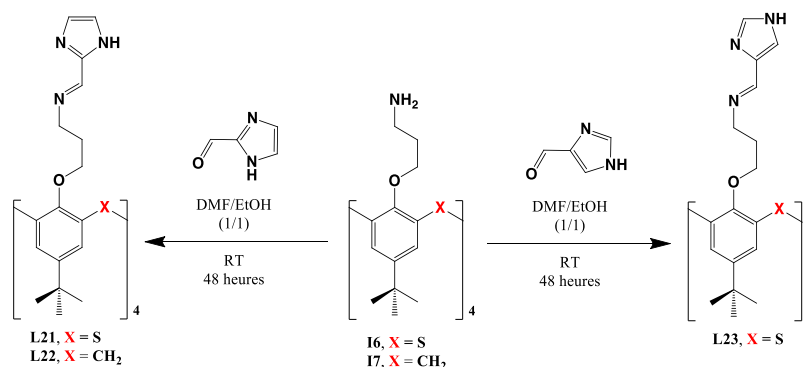


Figure 15 : Schéma général de synthèse des dérivés imino imidazole L21-L23.

Les rendements pour l'obtention des dérivés L21-L23 varient de 62 à 90% (Tableau 3).

Tableau 3 : Les rendements d'obtention des ligands L21-L23.

ligand	L21	L22	L23
Rendement (%)	62	90	69

Malheureusement, nous n'avons pas pu purifier correctement l'analogue de **L23** à base de **CA**.

Pour ces dérivés, les caractérisations en solution (RMN) indiquent clairement une conformation 1,3-alternée.

D'après Martinez *et al.*,¹³ les imines imidazole adoptent la configuration *E* par la formation de liaison hydrogène intramoléculaire entre l'azote de l'imine et le proton lié à l'azote de l'imidazole (Figure 16). Dans ce cas, pour obtenir l'isomérisation *Z*, l'énergie à fournir est de 22.46 kJ.mol⁻¹.

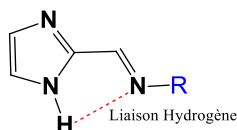


Figure 16 : Représentation de la configuration *E* des dérivés d'imino imidazole selon Martinez.¹³

Il est ainsi possible de suggérer que la fonction imine des composés **L21** et **L22** adoptent la configuration *E*. Tandis que pour **L23** les fonctions imines peuvent adopter les deux configurations possibles du fait de la liaison hydrogène intermoléculaire (Figure 17).

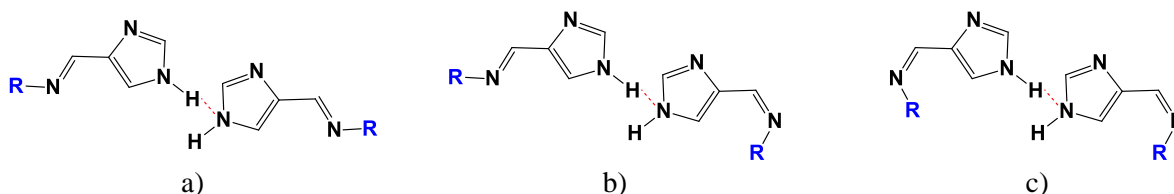


Figure 17 : Représentations schématiques des configurations possibles pour le composé L23.

Pour les composés **L21-L23**, les données RMN ne permettent pas de distinguer les deux configurations de la fonction imine.

Pour ces composés, nous n'avons pas, à ce jour, obtenu de monocristaux pour la diffraction des RX.

3.1.2. Dérivés imidazole/pyrazole L31-L33

Par action de 12-16 équivalents de l'anion sodique de pyrazole ou imidazole sur un dérivé halogéné de TCA (**I2** ou **I3** voir Chapitre II § 1), nous avons obtenu les ligands **L31-L33** (voir partie expérimentale, Annexe I) (Figure 18).

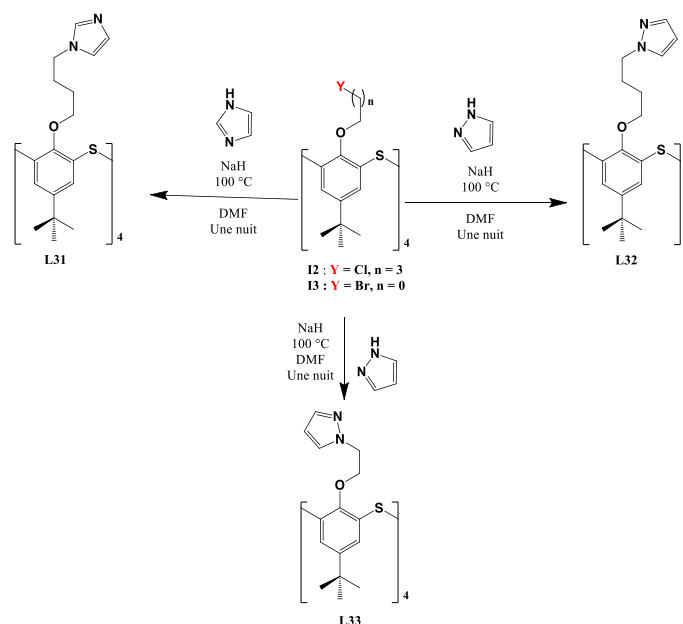


Figure 18 : Schéma général de synthèse des dérivés imidazole et pyrazole L31-L33.

Pour ces dérivés, les caractérisations en solution (RMN) indiquent clairement une conformation 1,3-alternée.

Les rendements d'obtention des dérivés **L31-L33** varient de 51 à 71% (Tableau 4).

Tableau 4 : Les rendements d'obtention des ligands L31-L33.

ligand	L1	L32	L33
Rendement (%)	71	51	69

Cependant, nous n'avons pas réussi à purifier l'analogue du dérivé **L33** portant la fonction imidazole et un connecteur court de type éthyle. Pour le composé **L31**, nous n'avons pas, à ce jour, obtenu de monocristaux pour la diffraction des RX.

3.2. Étude structurale des ligands **L32** et **L33**

Les monocristaux des ligands **L32** et **L33** sont obtenus (voir partie expérimentale, Annexe III) après diffusion de vapeur de méthanol dans la solution des ligands **L32** (ou **L33**) dans $CHCl_3$. L'étude cristallographique a permis de confirmer la conformation 1,3-alternée à l'état solide pour les deux ligands.

Le composé **L33**, de formule $C_{60}H_{72}N_8O_4S_4 \cdot 2H_2O$, cristallise dans un système triclinique (groupe d'espace $P2_1/c$). Le ligand **L32**, de formule $2(C_{68}N_8O_4S_4)$, cristallise également dans le système $P2_1/c$ (Figure 19).

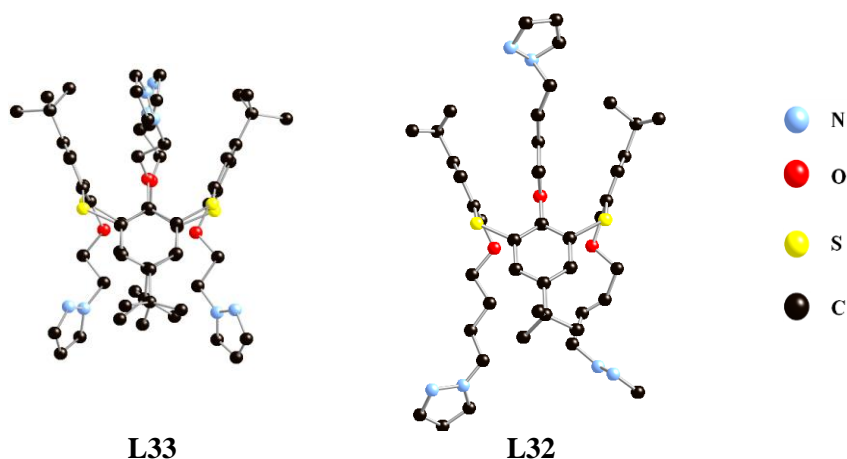


Figure 19 : Structures cristallines des ligands L32 et L33.

Cette structure comporte beaucoup de désordre (flexibilité du bras butyl) et les solvants n'ont pu être affinés (utilisation de la fonction squeeze pour la résolution structurale). Pour ces deux composés, les distances observées (C-C, N-N, C-N, C-S, C-O) sont celles normalement observées pour des composés analogues. Pour le composé **L33** présentant deux molécules d'eau de cristallisation, on observe la formation de dimères de molécules d'eau avec une distance O-O de 2.033Å.

4. Étude de la complexation en solution

L'étude de complexation en solution de ligands **L21-L23** et **L31-L33** a été suivie par spectroscopie UV-Visible (voir l'annexe II), à température ambiante, dans un mélange MeOH/CHCl₃ (1/1) en ajoutant des quantités croissantes de sels métalliques (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Hg²⁺) dans un mélange MeOH/CHCl₃ (1/1) afin d'augmenter le rapport $R_{M/L} = [M] / [L]$ ([M] : concentration en métal et [L] : concentration en ligand). Le rapport $R_{M/L}$, atteint en fin de titrage, dépend de la stabilité des complexes. L'ajout de sel métallique est suspendu lorsque seul l'effet de dilution est observé.

Cette étude est divisée en deux parties :

- ◆ Étude de complexation des ligands **L21-L23**
- ◆ Étude de complexation des ligands **L31-L33**

4.1. Étude de complexation en solution des ligands L21-L23

Les spectres d'absorption correspondant à la complexation de Ni²⁺, Co²⁺ ou Hg²⁺ par les ligands **L21** ou **L22** présentent un point isobestique situé vers 294 nm correspondant à au moins

un équilibre (Figure 20) ; à partir du rapport $R_{M/L}=2$, les spectres d'absorption se superposent. La même observation est faite pour la complexation de Cd^{2+} par le ligand **L21**.

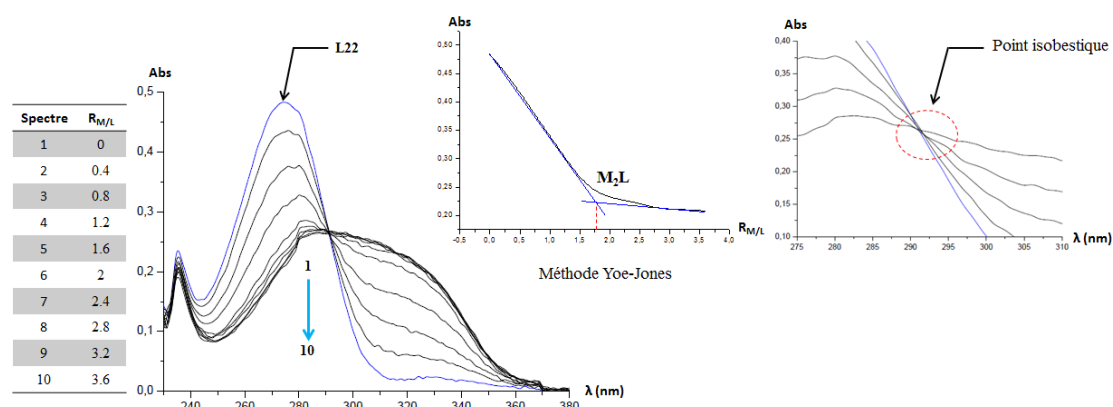


Figure 20 : Spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Ni^{2+} par **L22**.

Les évolutions des spectres d'absorption pour la complexation de tous les cations métalliques étudiés (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) par le ligand **L23** montrent un point isobestique situé vers 275 nm indiquant la présence d'au moins un équilibre (Figure 21).

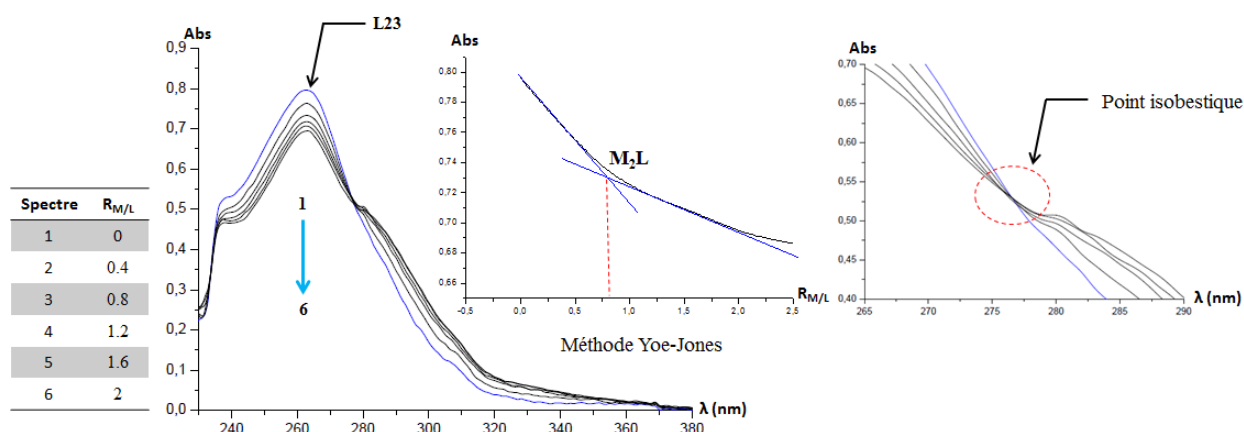


Figure 21 : Évolution des spectres d'absorption lors de la complexation de Co^{2+} par le ligand **L23**.

Par contre, pour la complexation de Cu^{2+} ou Zn^{2+} par le ligand **L21** ou **L22**, les spectres d'absorption se caractérisent par la formation de deux « paquets de spectres », par exemple pour la complexation de Zn^{2+} par le ligand **L21** (Figure 22, milieu): 1) (Figure 22, partie haute) pour $R_{M/L} < 2$, on observe un point isobestique situé vers 295 nm correspondant à au moins un équilibre et 2) (Figure 22, partie basse) pour $R_{M/L} \geq 2.5$ on observe la formation de trois points isobestiques situés respectivement vers 243, 276 et 320 nm. L'utilisation de la méthode de Yoe-Jones (Annexe II, § 3.4) montre la formation d'un complexe binucléaire. La même observation est faite pour la complexation de Cd^{2+} par le ligand **L22**.

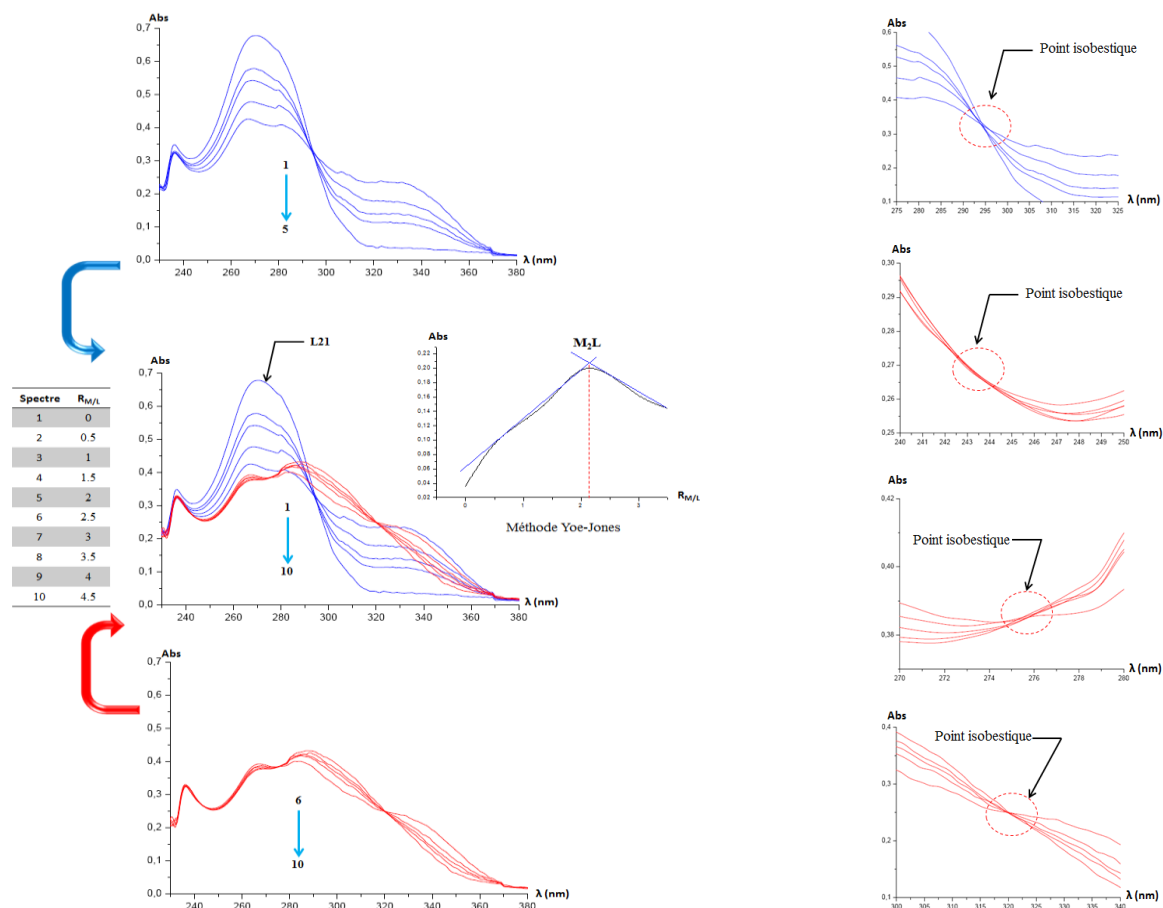


Figure 22 : Évolution des spectres d'absorption lors de la complexation de Zn^{2+} par le ligand L21.

Les résultats des traitements numériques des données spectroscopiques par le logiciel de calcul de constantes de stabilité LETAGROP (voir annexe II) sont regroupés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Constantes de stabilité β et stœchiométrie des complexes de métaux de transition avec les ligands L21-L23.

Ligand	Cation					
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
L21	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	12.8	13.2	8.8	11.7	13.4
	M : L	-	-	1 : 1	1 : 1	-
	log β	-	-	5.0	4.5	-
L22	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	12.7	11.9	10.4	10.0	9.8
	M : L	-	-	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	-	-	5.2581	5.3162	5.2442
L23	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	5.6	5.1	5.4	5.5	5.2

D'après ces résultats, pour les ligands L21 et L22, on observe la formation d'espèces binucléaires avec tous les cations étudiés. De plus, dans le cas des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} , à partir de $R_{M/L} \geq 2.5$, des espèces mononucléaires ont été formées (parties grisées dans le tableau et

spectres détaillés Figure 22). La même observation est faite pour la complexation de Cd^{2+} par le ligand **L22**. Les valeurs des constantes de stabilité, en échelle logarithmique, varient de 9.8 à 13.4, ce qui traduit la forte complexation de métaux de transition étudiés par **L21** et **L22**.

En raison de présence de plusieurs équilibres correspondant à plusieurs stœchiométries M/L, le profil de stabilité ne sera pas étudié pour les ligands **L21** et **L22**.

Dans le cas de **L23**, on observe seulement la formation d'espèces mononucléaires dont la constante de stabilité β vaut en moyenne 5.3 (valeur logarithmique). Le profil de stabilité du ligand **L23** montre une indépendance *vis-à-vis* de la nature des cations métalliques (Figure 23).

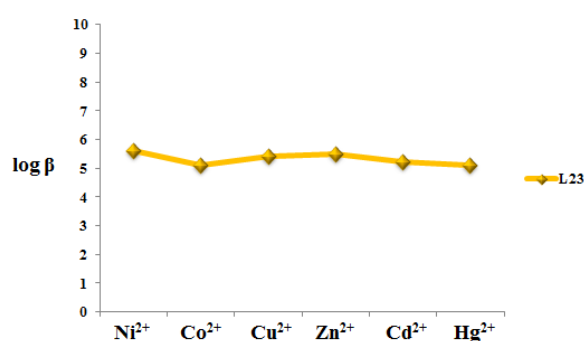


Figure 23 : Profil de stabilité des complexes binucléaires formés entre le ligand L23 et les cations métalliques. L'abscisse est organisée par ordre de taille croissante des cations métalliques.

La formation d'espèces binucléaires dans le cas des ligands **L21** et **L22** peut s'expliquer par la forme « chélate » des sites de coordination formés par les dérivés iminos imidazole en conformation 1,3-alternée, avec les deux groupements imidazoles placés de part et d'autre du macrocycle. (Figure 24).

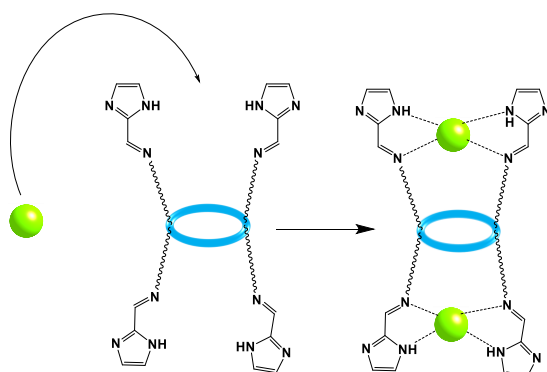


Figure 24 : Représentation schématique de l'environnement du métal (sur une seule face) lors de la formation des complexes binucléaires M_2L ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+} , $\text{L} = \text{L21}$ ou L22).

Avant la complexation, pour les ligands **L21** et **L22**, les imines adoptent la configuration *E* résultant de l'établissement de liaison hydrogène intramoléculaire entre le proton de l'imidazole et l'azote de l'imine. Lors la complexation (**L21**+ Cu²⁺, Zn²⁺) et (**L22**+ Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺), on peut faire l'hypothèse de la déprotonation des imidazoles et la formation d'espèces binucléaires neutres (M/L = 2). Ceci, peut être expliqué par la formation d'épaulements vers 330 (Figure 20) et 345 nm (Figure 22) qui peuvent correspondre au transfert de charge de ligand vers métal (LMCT).

Pour M/L > 2.5, la seconde espèce présente dans le milieu est probablement l'amorce de la formation d'un réseau monodimensionnel (M/L = 1) avec des longueurs de brins probablement variables (Figure 25) au sein duquel les imines sont toujours en configuration *E* (stabilisée par liaison hydrogène intramoléculaire). Ceci peut conduire à l'observation d'espèces mononucléaires.

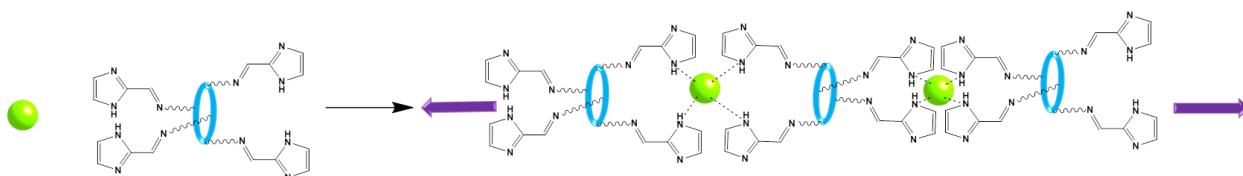


Figure 25 : Représentation schématique de la formation d'espèces mononucléaires (L21+ Cu²⁺, Zn²⁺) et (L22+ Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺), conduisant la formation de réseau 1D.

Dans le cas du ligand **L23**, seules des espèces mononucléaires sont observées. Là aussi, l'hypothèse de l'amorce de la formation d'un réseau moléculaire monodimensionnel peut être émise (Figure 26).

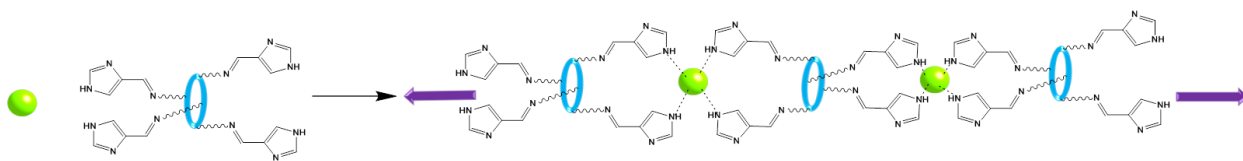


Figure 26 : Représentation schématique de la formation d'espèces mononucléaires à partir de L23, conduisant la formation de réseau 1D.

Pour le ligand **L23**, aucun épaulement n'est observé (Figure 21) (contrairement aux cas de **L21** et **L22**), ce qui est en faveur de l'absence de déprotonation des imidazoles ; les complexes formés avec **L23** semblent donc être cationiques.

4.2. Étude de complexation en solution des ligands L31-L33

Lors de la complexation de Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} par les ligands **L31**, **L32** ou **L33**, on observe une diminution de l'intensité des spectres d'absorption (Figure 27).

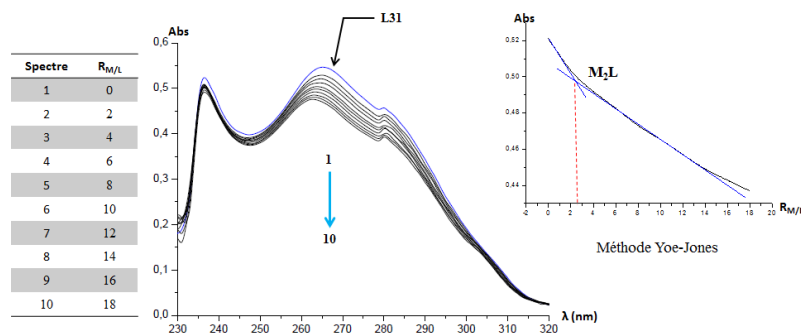


Figure 27 : Évolution des spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Co^{2+} par le ligand **L31**.

On observe une augmentation de l'intensité des spectres d'absorption lors de l'ajout de la solution de chlorure de cuivre dans une solution contenant le ligand **L31**, **L32** ou **L33** (Figure 28).

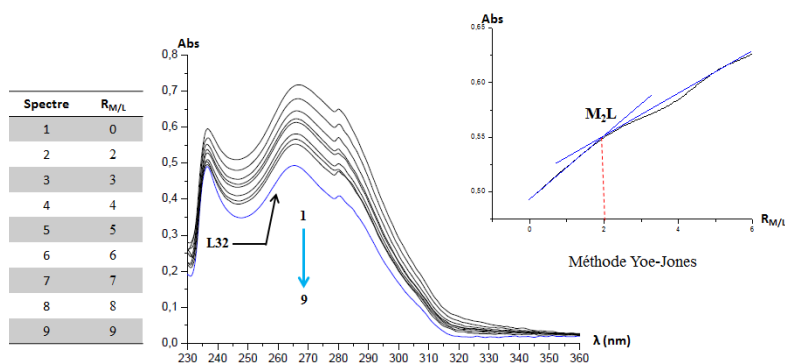


Figure 28 : Évolution des spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Cu^{2+} par **L32**.

Un point isobestique, situé vers 248 nm, traduisant la présence d'au moins un équilibre, apparaît lors de titrage des ligands **L31**, **L32** ou **L33** par le cation Hg^{2+} (Figure 29).

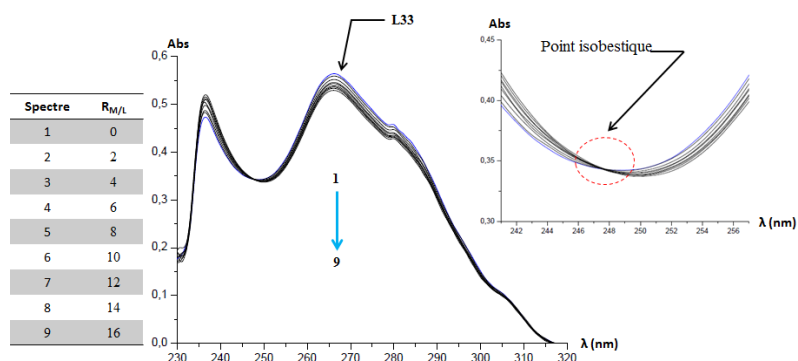


Figure 29 : Évolution des spectres d'absorption obtenus lors de la complexation de Hg²⁺ par L33.

Les résultats des traitements numériques des données par le logiciel de calcul de constantes de stabilité LETAGROP (voir annexe II) sont regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Constantes de stabilité β et stœchiométrie des complexes de métaux de transition avec les ligands L31-L33.

Ligand		Cation					
		Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
L31	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	8.0	9.4	9.6	8.8	8.9	8.4
L32	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	7.9	8.2	9.2	8.8	8.4	8.0
L33	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	8.6	8.2	8.9	8.4	8.8	8.9

D'après ces résultats, on en déduit que seules des espèces binucléaires sont formées en solution avec les ligands **L31-L33** et les cations métalliques étudiés (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Hg²⁺). Les valeurs des logarithmes des constantes de stabilités (log β) varient entre un minimum de 7.9 pour le complexe de Co²⁺ avec le ligand **L32** et un maximum de 9.6 pour le complexe de Cu²⁺ avec le ligand **L31**.

D'après le profil de stabilité des espèces binucléaires formées (Figure 30), on observe que les deux ligands **L31** et **L32** (chaîne longue) ont presque le même pouvoir complexant *vis-à-vis* les métaux de transition (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Hg²⁺) alors que le complexe formé avec Cu²⁺ est 20-40 fois plus stable que celui formé avec Co²⁺ (le plus faible).

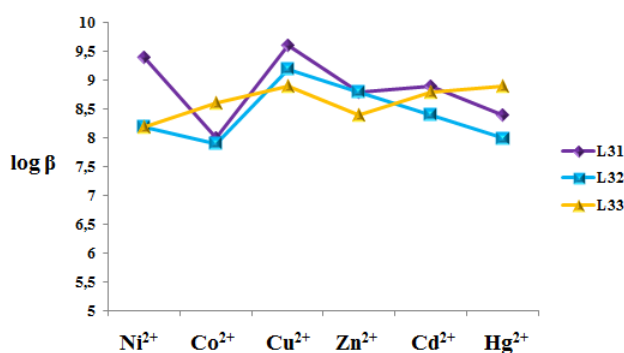


Figure 30 : Profils de stabilité des complexes binucléaires formés entre les ligands L31-L33 et les cations métalliques. L'abscisse est organisée par ordre de taille croissante des cations métalliques.

Aussi, les espèces formées avec **L31** sont un peu plus stables que celles formées avec **L32** ; ceci peut être expliqué par la basicité forte du doublet libre de l'imidazole (pKa = 7 ; Figure 1) par rapport à celle du pyrazole (pKa = 2.5).

Dans le cas du ligand **L33**, les complexes formés avec Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+} présentent des constantes de stabilité très proches et une stœchiométrie 1/1. Il est possible de faire l'hypothèse de l'amorce de la formation d'un réseau bidimensionnel (Figure 31), en tenant compte de l'orientation des sites pyrazole, comparés à ceux de l'imidazole (Figure 25).

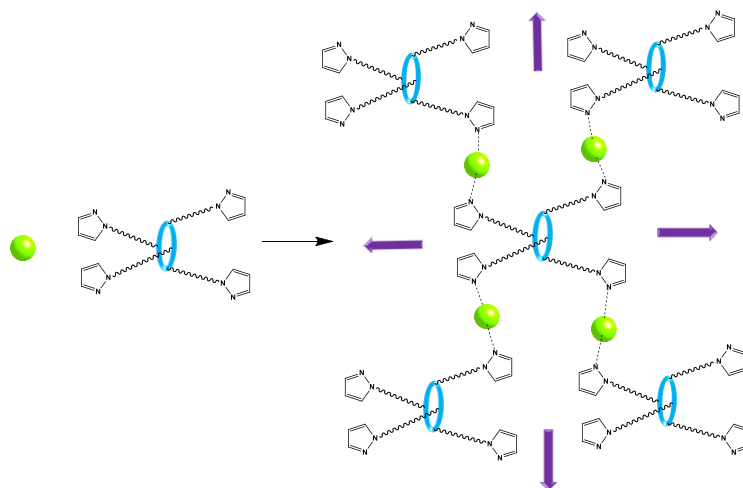


Figure 31 : Représentation schématique de la formation d'espèces mononucléaires à partir de L33, conduisant la formation de réseau 2D.

Ces hypothèses doivent cependant être confirmées à l'état cristallin.

5. Étude de l'extraction liquide-liquide

Parallèlement aux études de complexation des cations métalliques en solution, nous avons étudié l'extraction des cations métalliques dissouts dans une solution aqueuse dans la phase chloroforme contenant les ligands **L31-L33**. Ce phénomène a été suivi par la spectroscopie UV-visible (Voir annexe II). Cette étude n'a pas été effectuée pour les ligands **L21-L23** qui ne sont pas solubles dans le chloroforme. Les mêmes cations métalliques étudiés dans la partie complexation en solution ont fait l'objet de l'étude du calcul de pouvoir extractant afin de « comparer » les deux méthodes. Les résultats des mesures de l'extraction liquide-liquide sont présentés sur la Figure 32.

D'après ces résultats, on observe le faible pouvoir extractant des ligands (**L31-L33**) : en effet, le pourcentage de l'extraction ne dépasse pas 20%. Seul le ligand **L31** extrait à 83% le cation Hg^{2+} ce qui n'est pas en accord avec la complexation en solution. Ceci nous laisse conclure que la complexation n'est pas le facteur prédominant de l'extraction liquide-liquide.

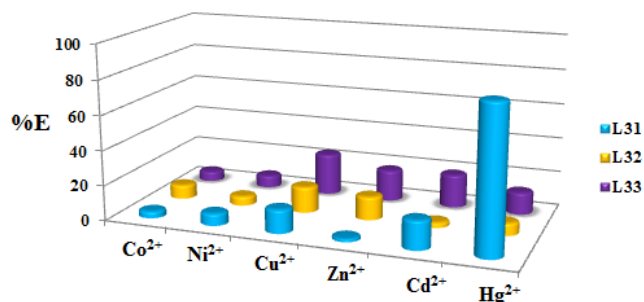


Figure 32 : Histogramme représentant les pourcentages d'extraction liquide-liquide des cations métalliques par L31-L33.

6. Étude de complexation à l'état cristallin

Pour conforter les résultats obtenus en solution, nous avons effectué de nombreux essais de cristallisation des ligands **L21-L23** et **L31-L33** en présence de métaux de transition. Jusqu'à présent, deux essais ont conduit à l'obtention de réseaux cristallins.

6.1. Réseau 3D L31·3AgNO₃

Par diffusion d'une solution de nitrate d'argent (dans MeOH) dans une solution contenant le ligand **L31** dans CHCl₃ à travers un tampon iso-PrOH/CHCl₃ (1/1), des cristaux ont été obtenus (voir partie expérimentale, Annexe III). La diffraction des rayons X sur monocristaux a mis en évidence la formation d'un réseau tridimensionnel poreux de formule C₆₈H₈₈N₈O₄S₄·3(AgNO₃)·0.91(CHCl₃) (**L31**·3AgNO₃). Chaque ligand, adoptant la forme π, est placé dans un coin d'un carré de telle sorte que l'on aboutit à la formation d'une échelle (Figure 33).

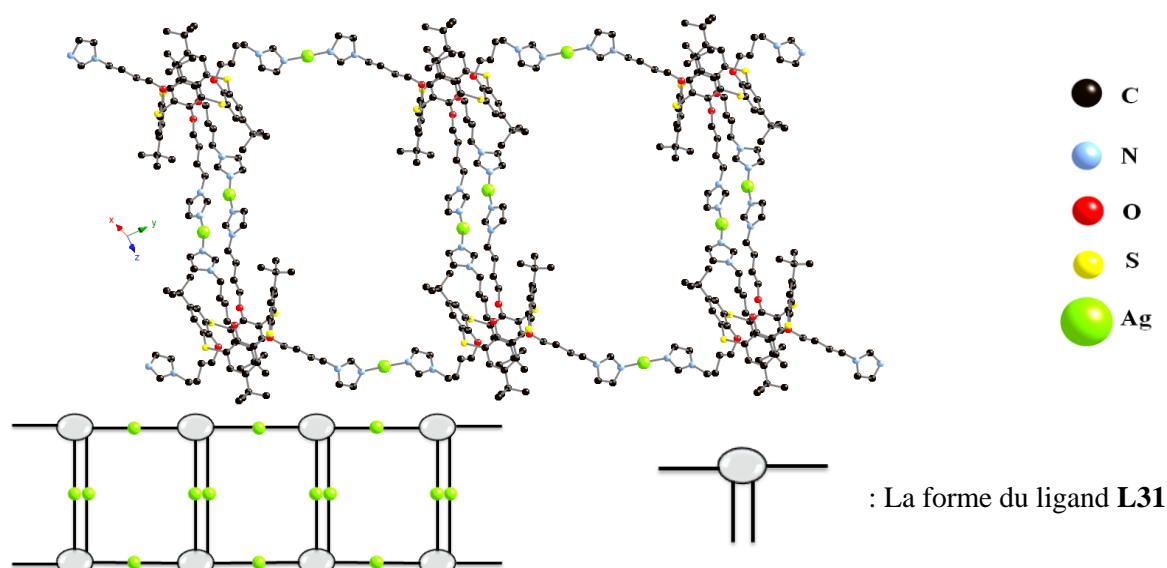


Figure 33 : Structure RX et représentation schématique du réseau monodimensionnel partiel formé par (AgNO₃)₃C₆₈H₈₈N₈O₄S₄.

Tous les groupements coordinants sont impliqués dans la coordination des atomes d'argent (le ligand **L31** se comporte comme un ligand tétrakis monodentate).

Un atome d'argent, Ag1 (3 atomes non équivalents dans la maille) adopte une géométrie linéaire en se coordinant à deux atomes d'azote provenant de deux ligand différents ($d_{\text{Ag-N}} = 2.07\text{-}2.13 \text{ \AA}$). Un autre atome d'argent (Ag3) se coordine d'une part à un atome de soufre d'un macrocycle ($d_{\text{Ag-S}} = 3.12 \text{ \AA}$), deux atomes d'azote de deux imidazole ($d_{\text{Ag-N}} = 2.13 \text{ \AA}$) et d'autre part à deux atomes d'oxygène d'un anion nitrate désordonné pontant ($d_{\text{Ag-O}} = 2.38 \text{ et } 2.80 \text{ \AA}$), et finalement un troisième atome d'argent (Ag2) est coordonné à un atome de soufre d'un macrocycle ($d_{\text{Ag-S}} = 2.44 \text{ \AA}$) ainsi qu'à deux anions nitrate ($d_{\text{Ag-O}}$ compris entre 2.41 et 2.54 \AA) dont un pontant. De ce fait, les deux atomes d'argent Ag3 et Ag2, pontés par un anion nitrate sont distants de 4.72 \AA (Figure 34).

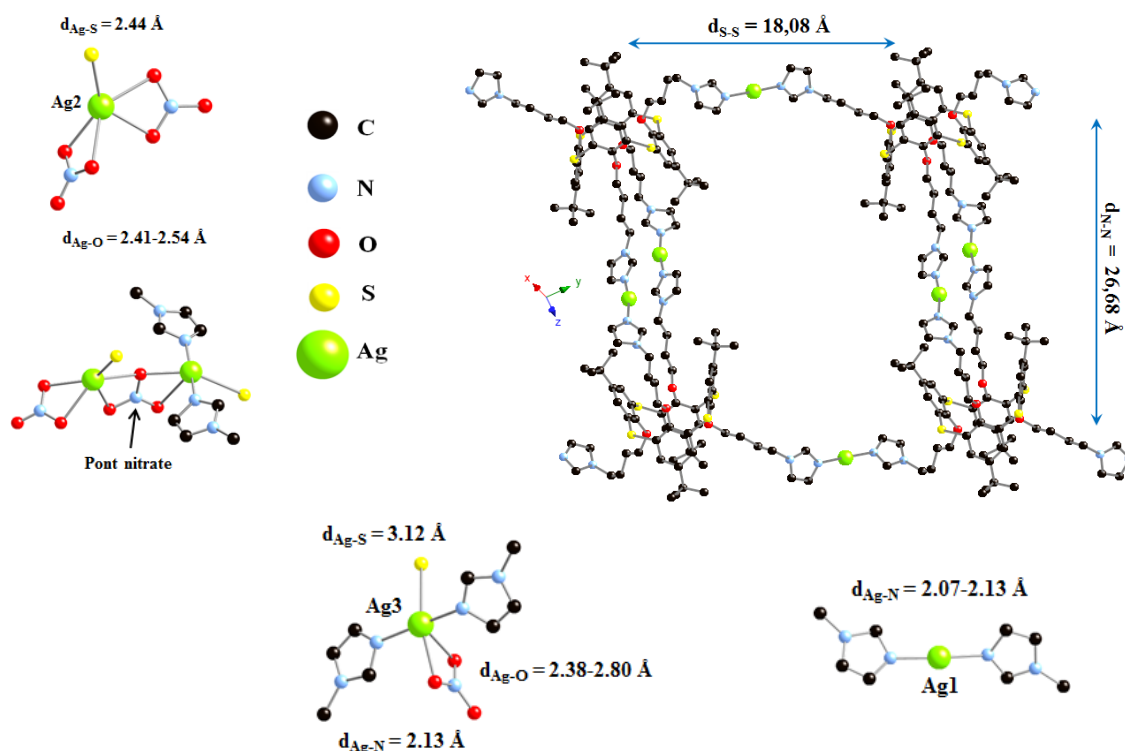


Figure 34 : Paramètres structuraux du réseau **L31-AgNO₃**.

Les chaînes sont reliées entre elles (par Ag2 et Ag3 qui se coordinent aux atomes de soufre des macrocycles) dans les deux autres directions de l'espace, pour former un réseau tridimensionnel (Figure 35), formant ainsi des cavités dont la section est rectangulaire déformée avec des distances de 18.08 et 26.68 \AA . Les molécules de CHCl_3 sont présentes à l'intérieur de ces cavités. Le départ de ces molécules de solvant a été observé par ATG.

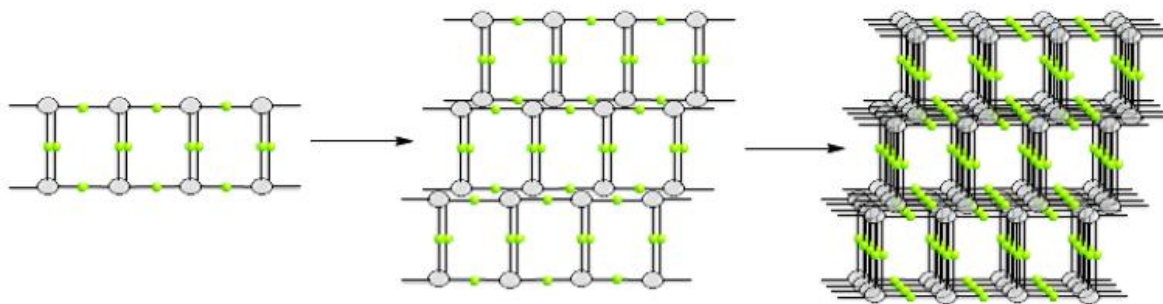


Figure 35 : Représentation schématique du réseau 3D L31.AgNO₃.

6.2. Réseau 1D L33·CdBr₂

Par diffraction des RX sur des monocristaux obtenus par diffusion d'une solution de CdBr₂ (dans MeOH) dans une solution contenant le ligand **L33** (dans CHCl₃) à travers un tampon iso-PrOH/CHCl₃ (1/1) (voir partie expérimentale, Annexe III), nous avons obtenu un réseau monodimensionnel. Ce réseau a pour formule 2(C₆₀H₇₂N₈O₄S₄)·2(CdBr₂)·CH₃OH·H₂O, et cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace *P2(1)/c*) (Figure 36).

La connectivité du réseau **L33**·CdBr₂ montre que seulement un groupement pyrazole situé sur l'une des deux faces participe à la coordination : le ligand **L33** se comporte comme un ligand bis monodentate.

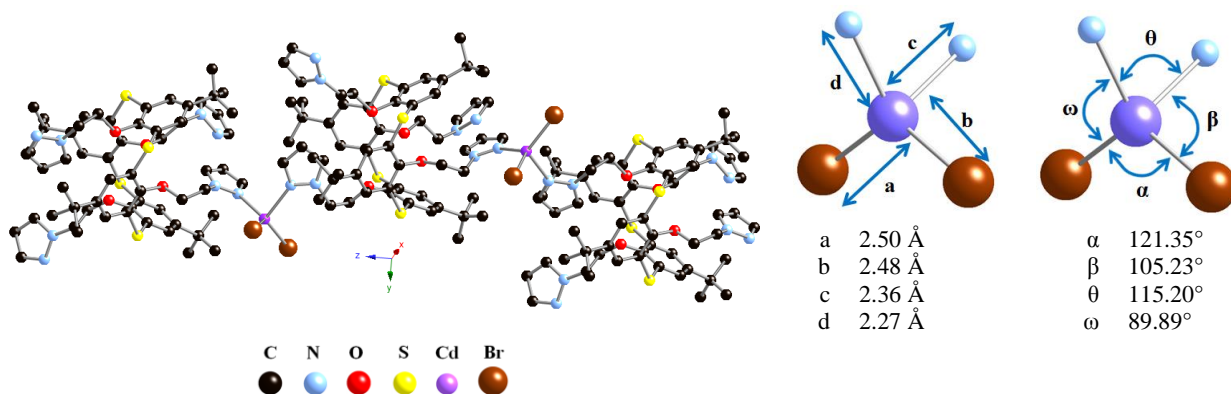


Figure 36 : Structure RX du réseau L33·CdBr₂ et paramètres structuraux.

Chaque atome de cadmium adopte une géométrie tétraédrique et sa sphère de coordination est composée de deux atomes d'azote de deux pyrazole appartenant à deux ligands différents ($d_{\text{N-Cd}} = 2.27\text{-}2.36$ Å) et de deux atomes de brome ($d_{\text{Br-Cd}} = 2.48\text{-}2.50$ Å). CdBr₂ se comporte donc comme un « métallacton en V ». ¹²

L'empilement de ce réseau 1D dans l'espace, parallèlement selon les axes *x* et *y*, est présenté sur la Figure 37.

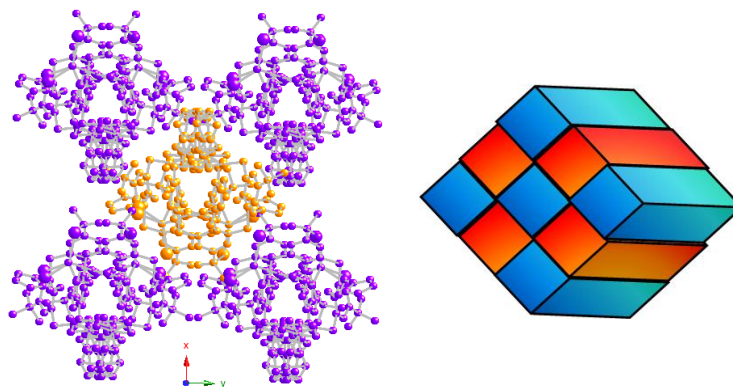


Figure 37 : L'empilement selon les axes x et y formé par le réseau 1D de $L33 \cdot CdBr_2$.

La stœchiométrie M/L observée à l'état cristallin (1/1) n'est ici, pas en accord avec les mesures effectuées en solution qui est $Cd^{2+}/L33 = 2/1$.

Les études de complexation à l'état cristallin, montrent que le ligand **L31**, portant une longue chaîne (C4) et des groupements imidazole conduit à la formation d'un réseau de coordination poreux; tant dis que l'auto-assemblage du ligand, portant une courte chaîne (C2) **L33**, donne lieu à la formation d'un réseau monodimensionnel.

7. Conclusion

En conclusion, pour les familles à base d'imidazole et de pyrazole, nous avons synthétisé une série de composés iminos imidazole (**L21-L23**) avec **CA** et **TCA** et une série imidazole et pyrazole avec **TCA** seulement. Tous ces dérivés sont bloqués en conformation 1,3-alternée, confirmée en solution et à l'état solide.

Les études de la complexation par spectroscopie UV-visible ont montré la formation d'espèces binucléaires et dans certains cas, des espèces mononucléaires pour certaine concentration. L'extraction liquide-liquide montre que le ligand **L31** extrait fortement le mercure (%E = 83%) alors que le pouvoir extractant pour les autres ligands ne dépasse pas les 20%. Donc, la complexation n'est pas le facteur prédominant de l'extraction liquide-liquide. Les études d'extraction ne sont pas en accord avec les études de complexation, et des investigations supplémentaires doivent être menées comme par exemple la modélisation à l'interface.

Les études à l'état cristallin montrent que le ligand **L31** (groupement imidazole) avec une jonction alkyl longue conduit à un réseau de coordination tridimensionnel poreux ; tant dis que l'auto-assemblage du ligand **L33** avec une jonction alkyl courte favorise la formation d'un réseau monodimensionnel. Dans ces deux cas, la stœchiométrie observée n'est pas en accord avec les

mesures en solution. D'autres assemblages sont évidemment en cours, ce qui permettrait de confronter les résultats observés en solution avec plus de résultats à l'état solide.

REFERENCES

- 1 a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533; b) R. G. Pearson, *Science*, **1966**, 151, 172; c) R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, **1997**.
- 2 A. C. Spivey, Lecture 8, imperial college London 2012.
- 3 a) H.-L. Zhu, S. Yang, X.-Y. Qiu, Z.-D. Xiong, Z.-L. You, D.-Q. Wang, *Acta Cryst.*, **2003**, 59, 1089 ; b) V. Povse, M. Perc, R. Baggio, M. T. Garland, *Acta Cryst.*, **1998**, 54, 1817.
- 4 L. L. Clainche, M. Giorgi, O. Reinaud, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1931.
- 5 M. Tabakci, B. Tabakci, A. D. Beduk, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 4182.
- 6 I. Akin, S. Erdemir, M. Yilmaz, M. Ersoz, *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 223-224, 24.
- 7 M. Frank, G. Maas, J. Schatz, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 607.
- 8 G. Dospil, J. Schatz, *Tetra. Lett.*, **2001**, 42, 7837.
- 9 F. Hamada, Y. Kondo, S. Suzuki, S. Ohniki, P. K. Unieja, J. L. Atwood, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **1994**, 2, 37.
- 10 a) P. Molenveld, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Org. Chem.*, **1999**, 64, 6337 ; b) D. Xie, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9270 et c) N. J. Cherriaa, **2006**, Thèse de l'Université Louis Pasteur Strasbourg I.
- 11 A. Ovsyannikov, **2012**, Thèse de l'Université de Strasbourg.
- 12 a) J. Ehrhart, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas-Gruber, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2009**, 2552; b) J. Ehrhart, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas-Gruber, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2009**, 6309.
- 13 J. M. L. Martinez, P. N. Romasanta, A. K. Chattah, G. Y. Buldain, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 3208.

Chapitre VI

**Synthèse et étude de CA et TCA
portant des groupements oxamate**

CHAPITRE

VI

**Synthèse et étude de CA et TCA
portant des groupements oxamate**

Sommaire

1. Généralité	137
2. Synthèse des dérivés oxamates de CA et TCA	140
3. Étude des ligands à l'état cristallin.....	141
4. Études de complexation en solution.....	142
4.1. Étude de complexation en solution des dérivés oxamates en conformation 1,3 alternée (L24-L28)	142
4.2. Étude de complexation en solution des dérivés oxamates en conformation cône ...	146
4.3. Étude d'extraction liquide-liquide des ligands L29 et L30	148
5. Conclusion.....	149

Dans ce chapitre sont décrits les dérivés calixarènes portant des fonctions coordinantes de type oxamate **L24-L30** (Figure 10).

1. Généralité

En effet le groupement coordinant acide oxamique ou oxamate sous sa forme déprotonée (Figure 1) est à la base de nombreux complexes de coordination utilisés en catalyse, magnétisme moléculaire (bon transmetteur de l'interaction magnétique) ou en chimie médicinale.

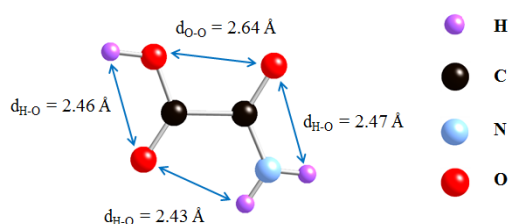


Figure 1 : Structure de l'acide oxamique.¹

En catalyse, deux complexes de bis(oxamate) palladate (Figure 2) ont été utilisés comme catalyseur pour les réaction de couplage de Heck et Suzuki.²

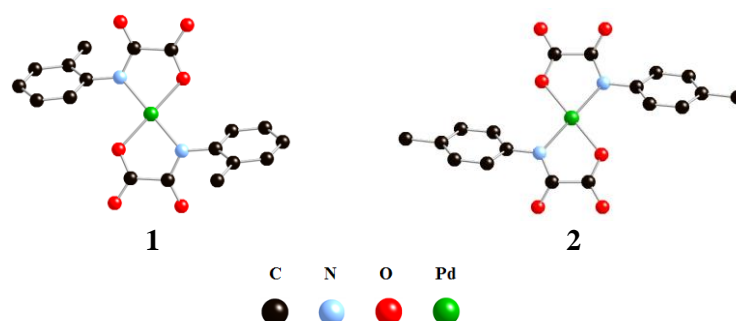


Figure 2 : Structure RX des complexes de bis(oxamate) palladate 1 et 2.²

Le complexe **1** a été utilisé comme catalyseur pour le couplage d'iodure (ou bromure) d'aryle avec un acide arylboronique (Figure 3).

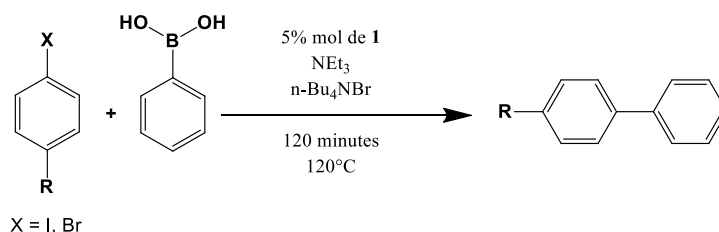


Figure 3 : Couplage de Suzuki catalysé par 1.²

Tandis que, le complexe **2** a été utilisé aussi comme précurseur pour le couplage de Heck entre l'iodure (ou bromure) d'aryle avec une oléfine (Figure 4).

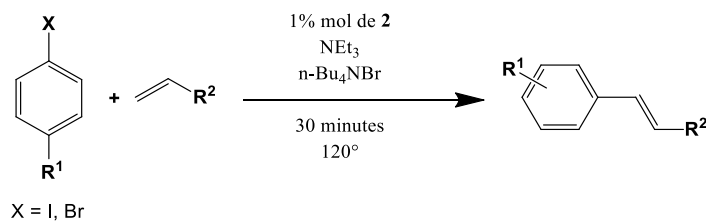


Figure 4 : Couplage de Heck catalysé par 2.²

Le précurseur **1** comporte des effets stériques par le groupe méthyl en position ortho, ce qui entraînerait une diminution de rendement par rapport à son analogue **2**, qui est jugé meilleur en catalyse par rapport à PdCl₂, Pd(OAc)₂ et Pd(dba)₂. De plus, par extraction des produits avec le *n*-pentane, des essais ont montré qu'on peut réutiliser les catalyseurs **1** et **2**, respectivement, six et huit fois sans perte de leur réactivité.

L'intérêt de recherche fondamentale concernant les échanges et le transfert d'électron entre les centres métalliques séparés par des ligands est lié aux applications dans des dispositifs électroniques et magnétiques. Pardo et *al.*³ ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques de deux complexes de Cu(II) avec un bis(oxamate) *p*-phényl **3** et **4** (Figure 5).

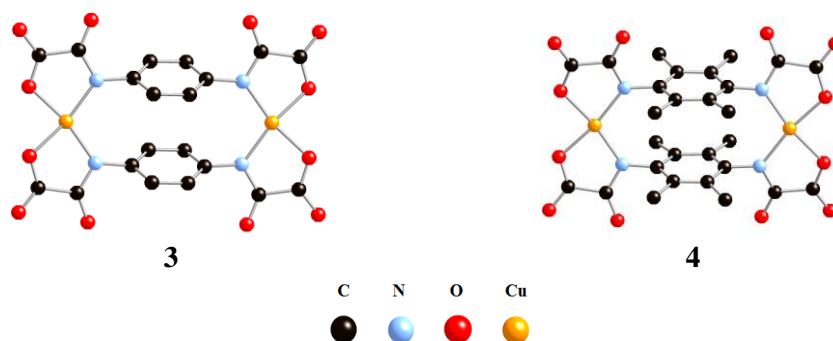


Figure 5 : Structure RX des complexes de bis(oxamate) *p*-phényl **3 et **4**.**³

Les deux espèces **3** et **4** présentent un couplage magnétique d'origine intramoléculaire. Les échanges entre deux cuivres sont transmis par les électrons π des aromatiques. Des calculs théoriques et des résultats expérimentaux montrent que pour ces deux complexes, les facteurs électroniques et structuraux (effet stérique et donneur d'électron des groupements méthyl) gouvernent les propriétés magnétiques. En effet, l'augmentation globale du couplage antiferromagnétique intramoléculaire est proportionnelle au nombre de groupements méthyl substitués.

Dans le domaine de la chimie médicinale, une série de dérivés N-(thiazolyl) oxamate⁴ a été synthétisée et testée contre l'allergie dans le modèle PCA du rat (Figure 6).

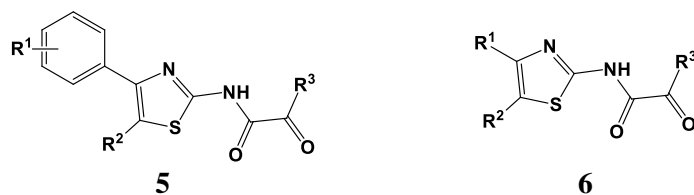


Figure 6 : Schémas générale des composés testés pour l'allergie chez le rat.⁴

Dans cette série de composés, il est observé que les acides oxamiques sont très actifs par rapport à leurs esters et amides correspondants. Une variété de substituants peut être introduite sur le cycle phényle dans le composé **5a**, conduisant par exemple à **5b** qui présente la même activité contre l'allergie. Il en est de même, pour les analogues disubstitués (par exemple **5c**). Par contre, les dérivés de **5a** trisubstitués (exemple **5d**), les dérivés substitués par des groupements volumineux (exemple **5e**) ou bien par des alkyles en position 4-phényl, sont nettement moins actifs que **5a**. Aussi, le remplacement du noyau phényle par un cycle hétéroaromatique (exemple **6a**) diminue l'activité du composé contre l'allergie.

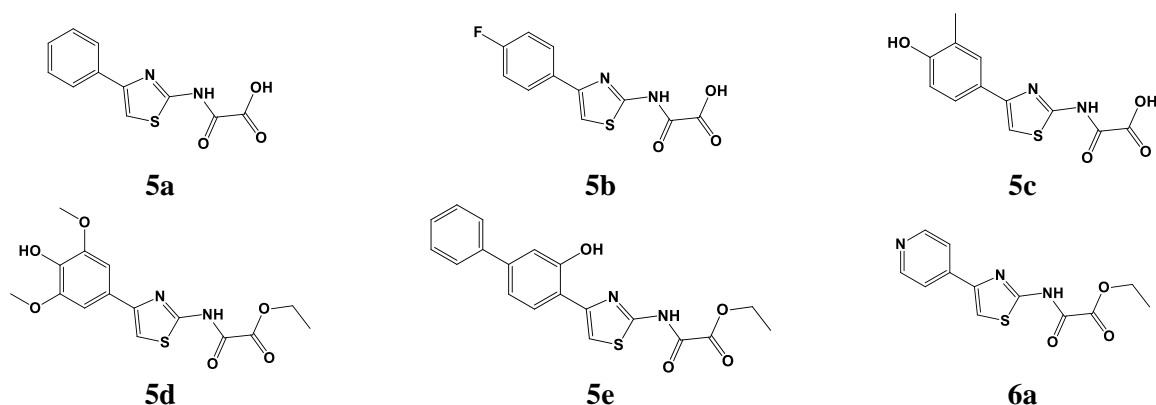


Figure 7 : Exemple de composés testés pour l'allergie chez le rat.⁴

Au laboratoire, des dérivés portant des groupements oxamates ont été synthétisés, notamment des dérivés porphyriniques tétra et di substitués (Figure 8).⁵

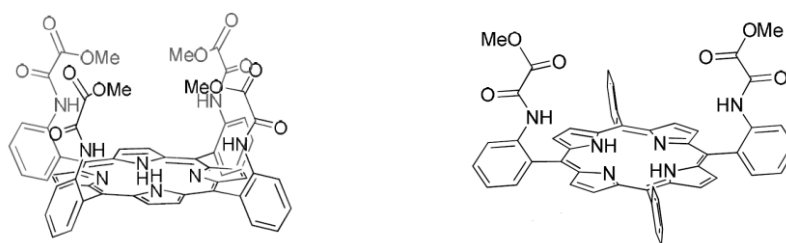


Figure 8 : Dérivés porphyriniques tétra et di substitués portant des groupements coordonnants de type oxamate (Figure 2).⁵

Ensuite, la métallation de ces deux composés selon le protocole décrit en Figure 9 par des ions lanthanides (Y et La) a été étudiée:

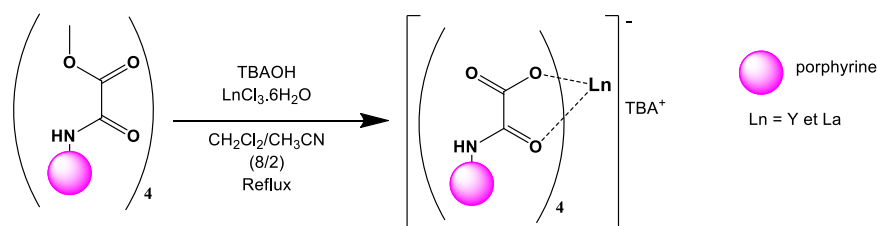


Figure 9 : Métallation des dérivés tétrasubstitués méthyl oxamate de porphyrine.⁵

Cependant, le précipité obtenu après métallation, n'est pas soluble dans les solvants organiques et l'eau ; de même, la saponification de dérivés méthyl oxamate de porphyrine conduit à la formation d'un composé insoluble, ce qui rend la caractérisation des polymères de coordination éventuellement formés très difficile.

Les macrocycles de type calixarène portant des groupements coordinants oxamates n'ont, à notre connaissance, jamais été reportés dans la littérature. Dans ce qui suit, nous proposons de décrire la synthèse et la caractérisation, ainsi que les études spectroscopiques qui ont été effectués sur les complexes formés en présence de divers métaux.

2. Synthèse des dérivés oxamates de CA et TCA

Notre objectif est la synthèse, d'une part des ligands tétrasubstitués **L24-L28** en conformation 1,3-alternée et d'autre part des ligands disubstitués **L29** et **L30** en conformation cône :

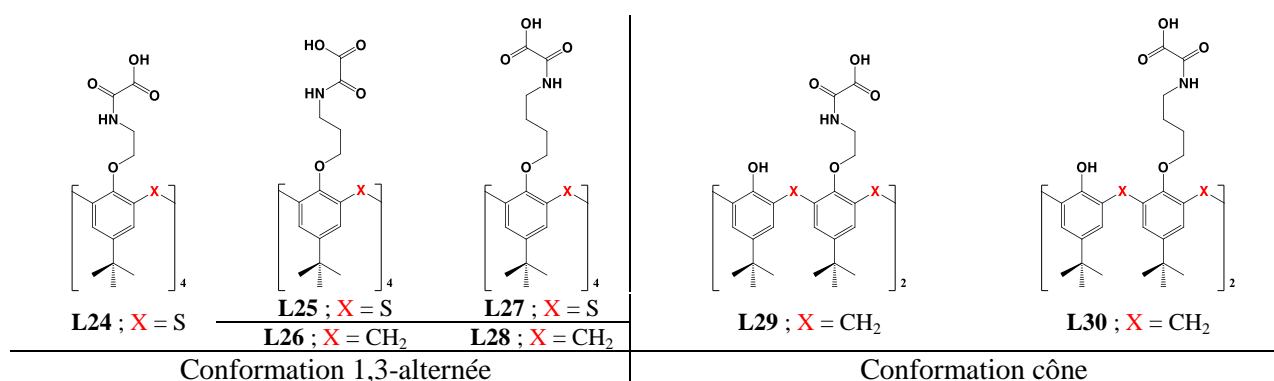


Figure 10 : Les dérivés oxamate L24-L30.

Nous avons obtenu les dérivés oxamate de **CA** et **TCA** (**L24-L30**, Figure 10), après saponification des dérivés éthyloxamate **I16-I20**, **I25** et **I26** en milieu basique en utilisant 2 équivalents d'hydroxyde de potassium par fonction ester suivie par l'acidification du milieu (Figure 11).

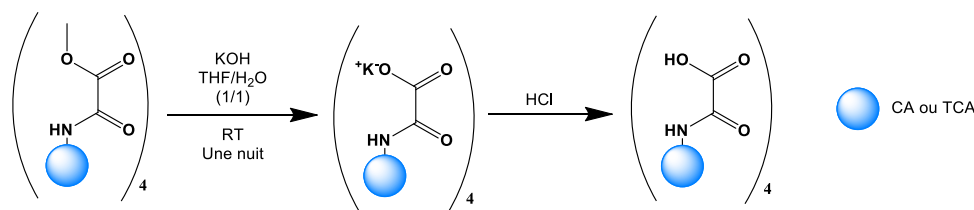


Figure 11 : Schéma général de synthèse des dérivés oxamate L24-L30.

Le rendement de réaction (Tableau 1) pour les composés L24-L30 est compris entre 83 et 94 %.

Tableau 1 : Les rendements d'obtention des composés L24-L30.

Composé	L24	L25	L26	L27	L28	L29	L30
Rendement	94 %	85 %	92 %	83 %	87 %	86 %	89 %

Dans cette famille de ligands, nous avons fait varier : 1) la nature du macrocycle (CA ou TCA) et 2) la longueur de la chaîne connectant l'acide oxamique au squelette CA (ou TCA). Pour une présentation schématique voir Figure 12.

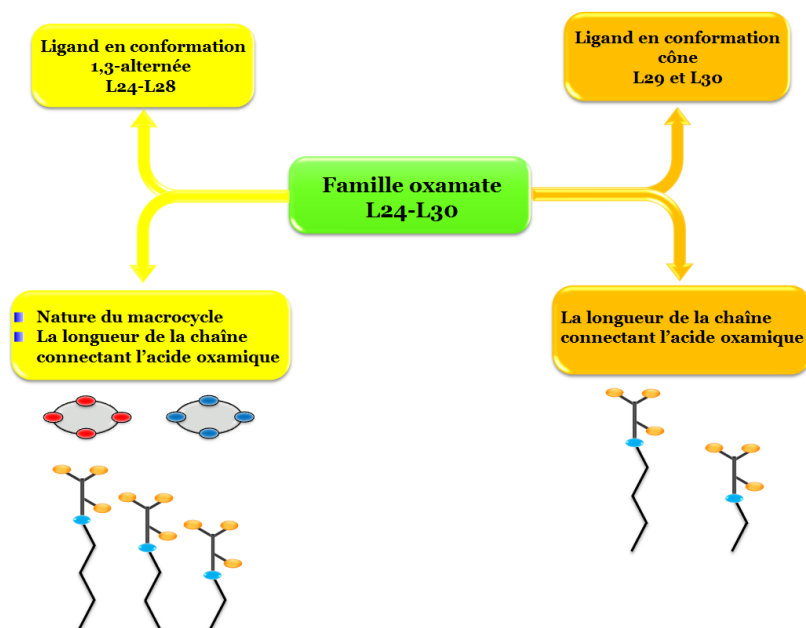


Figure 12 : Représentation schématique des ligands L24-L30.

3. Étude des ligands à l'état cristallin

Pour l'instant, avec cette famille de ligands portant des groupements oxamates, nous n'avons pas obtenu de complexes ou polymères de coordination à l'état cristallin. Nous avons, donc, étudié les propriétés complexantes de ces ligands en solution (voir § 3.1&3.2).

Les dérivés en conformation 1,3-alternée ne sont pas solubles dans le chloroforme ce qui est nécessaire pour les études de l'extraction liquide-liquide. Donc, l'étude d'extraction liquide-liquide a été menée seulement sur les produits **L29** et **L30** en conformation cône (voir § 3.3).

4. Études de complexation en solution

Pour comparer les propriétés complexantes des dérivés oxamate synthétisés, nous avons divisé cette famille en deux groupes selon leurs conformations : 1,3-alternée (**L24-L28**) et cône (**L29-L30**).

Le protocole suivi pour cette étude a été défini dans l'annexe II.

La formation des complexes a été suivie par spectroscopie UV visible, par ajouts de faibles volumes d'une solution de sel métallique (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) à la solution de ligand en augmentant le rapport $R_{M/L} = [M] / [L]$ ($[M]$: concentration en métal et $[L]$: concentration en ligand). Le rapport $R_{M/L}$ nécessaire en fin de titrage dépend de la stabilité des complexes : en effet dès que nous n'observons plus que les effets de dilution, le sel métallique n'est plus ajouté.

4.1. Étude de complexation en solution des dérivés oxamates en conformation 1,3 alternée (**L24-L28**)

Lors de l'étude des spectres d'absorption UV du composé **L27** traité par un sel de HgCl_2 , on observe un point isobestique situé vers 245 nm qui correspond à au moins un équilibre (Figure 13).

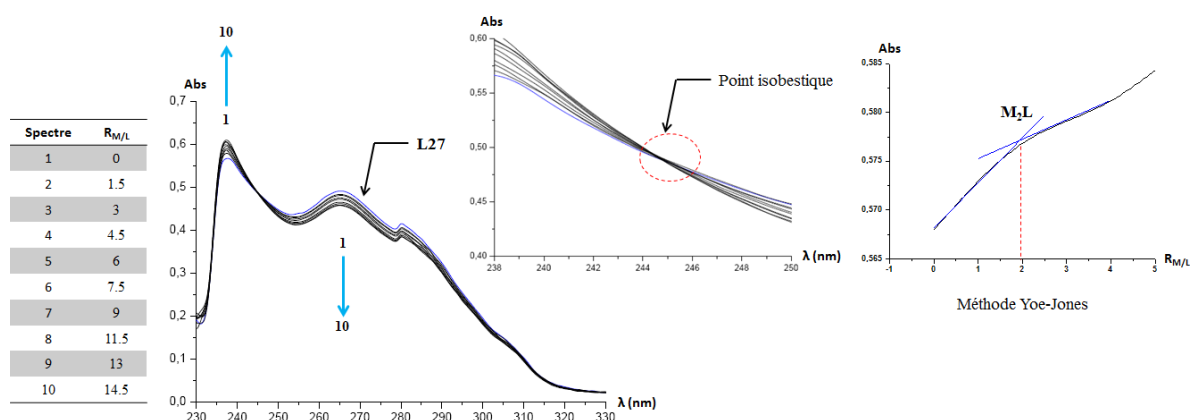


Figure 13 : Spectres d'absorption UV lors de la complexation de Hg^{2+} par **L27** et méthode de Yoe-Jones appliquée pour déterminer la stoechiométrie métal/ligand ($M/L = 2$ dans ce cas).

Le même comportement est observé pour **L24** avec Co^{2+} , Zn^{2+} et Hg^{2+} , pour **L25** avec Hg^{2+} et pour **L26** avec Co^{2+} et Hg^{2+} .

En appliquant la méthode de Yoe-Jones,⁶ on peut déterminer, comme présenté Figure 13, la stœchiométrie Métal/Ligand.

Les spectres d'absorption résultant de la complexation de Cu^{2+} par **L25** montrent un effet hyperchrome des maximums d'absorption (Figure 14). La même observation est faite pour les autres ligands utilisés (**L24**, **L26-L28**).

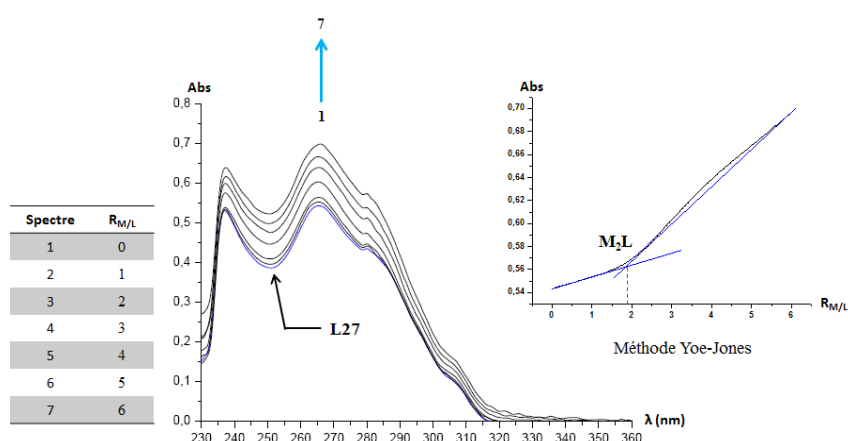


Figure 14 : Spectres d'absorption lors de la complexation de Cu^{2+} par L25 ; détermination de la nucléarité du complexe (un complexe binucléaire ici).

Les spectres d'absorption résultant de la complexation de Cd^{2+} et Ni^{2+} par les ligands **L24-L28** présentent un effet hypsochrome des maximums d'absorption (Figure 15) lors de l'ajout de CdCl_2 et NiCl_2 .

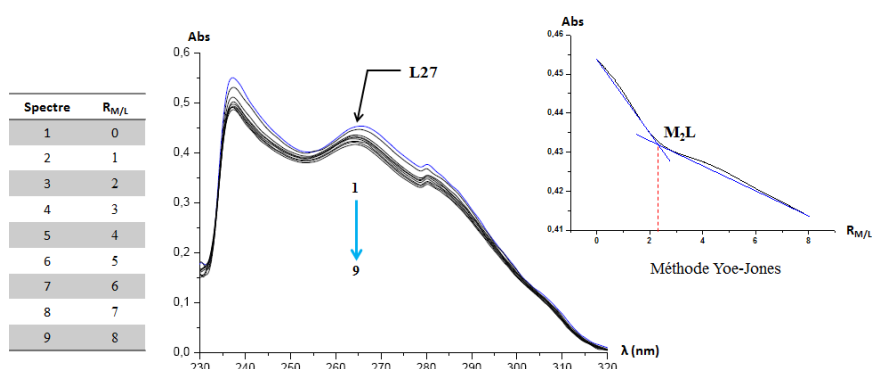


Figure 15 : Spectres d'absorption lors de la complexation de Ni^{2+} par L27 (effet hypsochrome); détermination de la nucléarité du complexe (un complexe binucléaire ici).

Le même phénomène a été observé dans le cas de complexation de Zn^{2+} par les ligands **L25-L28**, la complexation de Co^{2+} par **L25**, **L27** et **L28** et la complexation de Hg^{2+} par **L28**.

Les mêmes effets hypsochromes ont été observés dans le cas de complexation de Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par **L27** et de complexation de Ni^{2+} par **L24** (Figure 16).

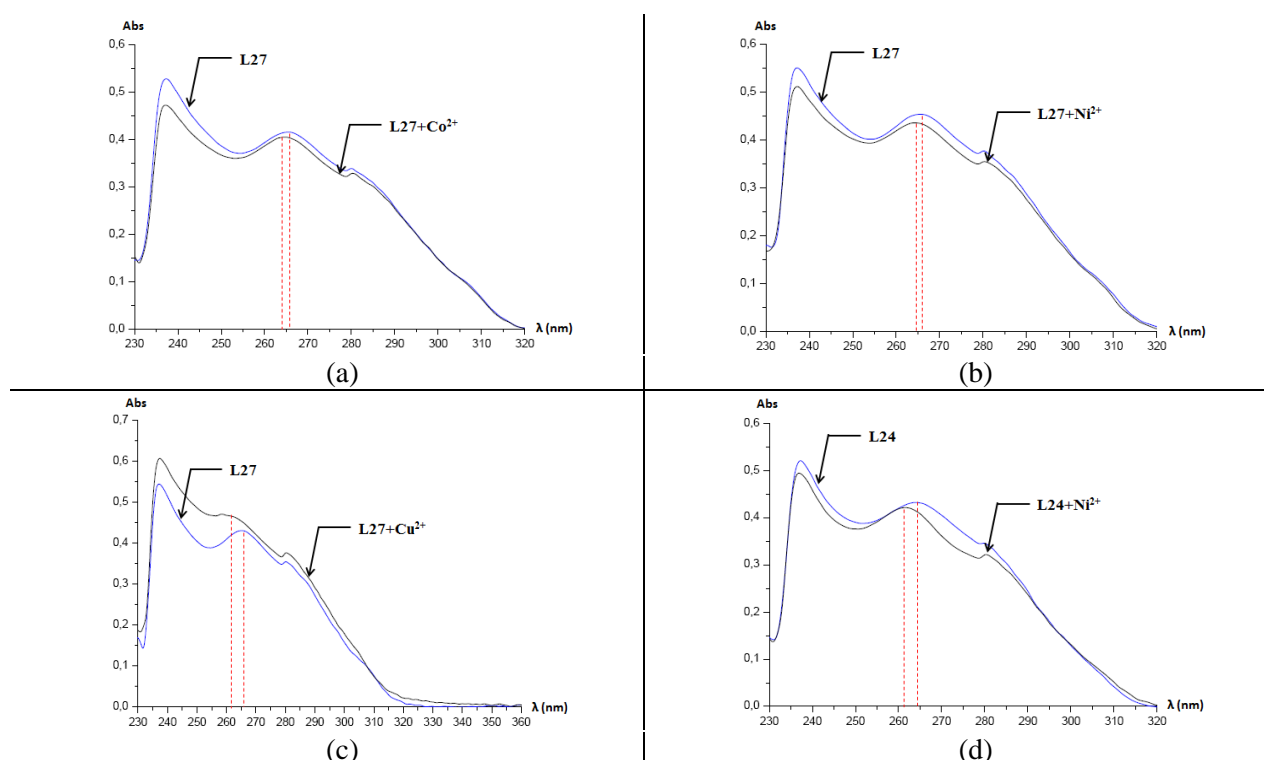


Figure 16 : Effet hypsochrome dans le cas de complexation : (a) Co^{2+} par L27, (b) Ni^{2+} par L27, (c) Cu^{2+} par L27 et (d) Ni^{2+} par L24.

Afin d'effectuer une première détermination expérimentale des constantes de stabilité β des complexes, des traitements numériques des données spectrophotométriques par le logiciel LETAGROP⁷ ont été entrepris (voir Annexe II). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Constantes de stabilité expérimentales β et stœchiométries des complexes de métaux de transition avec L24-L28.

Tecto n	Cation					
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
L24	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	8.5	8.2	9.8	8.7	8.8
L25	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	9.4	9.1	9.0	9.6	8.7
L26	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	7.8	7.8	7.7	7.8	7.0
L27	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	9.8	8.7	10.4	10.1	8.8
L28	M : L	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
	log β	9.3	8.8	8.7	9.1	8.5

Ces résultats montrent la formation de complexes binucléaires entre les ligands **L24-L28** et les cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}). Les valeurs des logarithmes des constantes de stabilités (log β) varient entre un minimum de 5.8 pour le complexe formé entre le

cation Hg^{2+} et le ligand **L26** et un maximum de 10.5 pour le complexe entre Cu^{2+} et le ligand **L27**.

Le profil de stabilité des complexes binucléaires (Figure 17) montre une faible stabilité des complexes formés entre le ligand **L26** et les cations Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} , qui présentent une valeur de constante de stabilité analogue ($\log \beta \approx 7.8$ en moyenne), puis, la stabilité diminue d'un facteur 83 pour les complexes formés avec les cations Cd^{2+} et Hg^{2+} ($S_{\text{L26}}(\text{Co}^{2+}/\text{Hg}^{2+}) = \beta(\text{Co}^{2+}) / \beta(\text{Hg}^{2+}) = 83$).

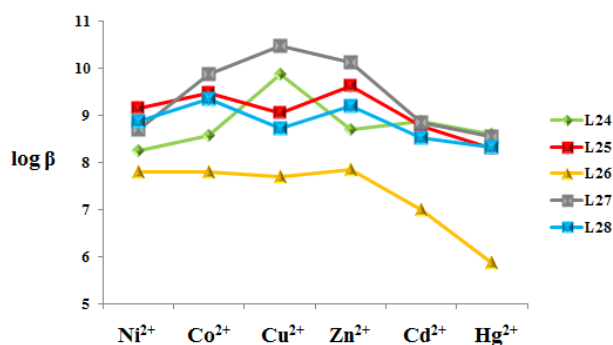


Figure 17 : Profil de stabilité ($\log \beta = f(\text{métal})$) des complexes binucléaires formés avec L24-L28 en fonction des tailles de cations métalliques étudiés.

Ceci peut être expliqué par la taille des cations métalliques utilisés : on observe que la stabilité des complexes binucléaires augmente lorsque le rayon ionique (r_i) des cations métalliques étudiés diminue : Ni^{2+} ($r_i = 60 \text{ pm}$) \approx Cu^{2+} ($r_i = 57 \text{ pm}$) = Co^{2+} ($r_i = 58 \text{ pm}$) \approx Zn^{2+} ($r_i = 60 \text{ pm}$) < Cd^{2+} ($r_i = 78 \text{ pm}$) < Hg^{2+} ($r_i = 96 \text{ pm}$) pour la coordinence de quatre.⁸

Les ligands **L25** et **L28** présentent un profil de stabilité analogue ; il faut cependant noter que le complexe formé avec Zn^{2+} est légèrement plus stable par rapport aux autres cations métalliques étudiés.

Les profils de stabilité des complexes binucléaires formés avec les ligands **L24** et **L27** et les cations métalliques présentent une évolution analogue des constantes de stabilité ; cependant l'espèce formée avec Cu^{2+} est 40-60 fois plus stable par rapport à celle formée avec Ni^{2+} .

On peut également noter que les ligands **L25** et **L28** montrent une plus grande affinité pour le cation Zn^{2+} , alors que les ligands **L24** et **L27** possèdent une plus grande affinité pour Cu^{2+} .

Ces résultats prouvent que la complexation, en solution, des cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) est indépendante de la nature du macrocycle et de la longueur de la chaîne connectant la fonction oxamate aux squelettes calixarène.

4.2. Étude de complexation en solution des dérivés oxamates en conformation cône

Dans cette partie, nous avons comparé les propriétés complexantes des deux dérivés oxamates en conformation cône (**L29** et **L30**). La méthodologie est la même que celle utilisée au § 3.1.

Les spectres d'absorption résultant de la complexation des cations Cd^{2+} et Ni^{2+} par le ligand **L29** se caractérisent par la formation d'un point isobestique situé vers 256 nm signifiant la présence d'au moins un équilibre (Figure 18). De même, pour le cation Hg^{2+} , les spectres d'absorption résultant de sa complexation par les ligands **L29** et **L30** montrent un point isobestique situé vers 256 nm.

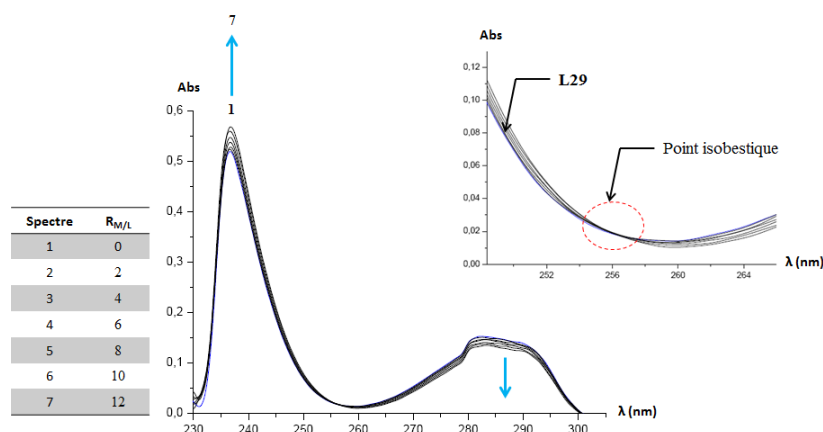


Figure 18 : Spectres d'absorption lors de la complexation de Cd^{2+} par **L29** ; détermination du point isobestique formé.

L'ajout d'une solution de chlorure de cuivre à des solutions contenant respectivement les ligands **L29** et **L30** (Figure 19) entraîne une augmentation des maximums d'absorption sans déplacement des longueurs d'onde (effet hyperchrome).

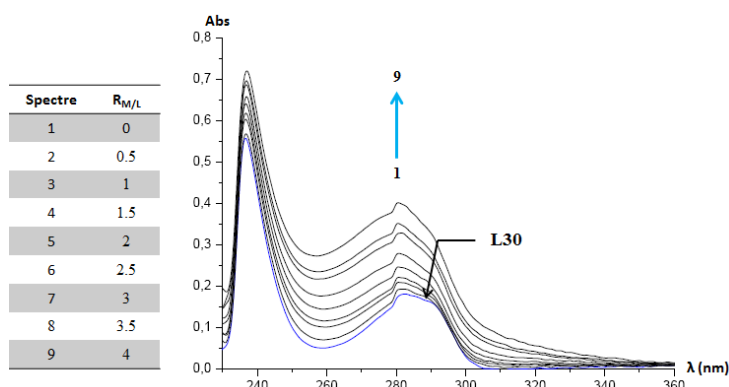


Figure 19 : Spectres d'absorption lors de la complexation de Cu^{2+} par **L30**.

Par contre, les spectres d'absorption résultant de la complexation des cations Co^{2+} et Zn^{2+} par les ligands **L29** et **L30** montrent un effet hypsochrome des maximums d'absorption. Le même cas a été observé pour la complexation de Ni^{2+} et Cd^{2+} par le ligand **L30** (Figure 20).

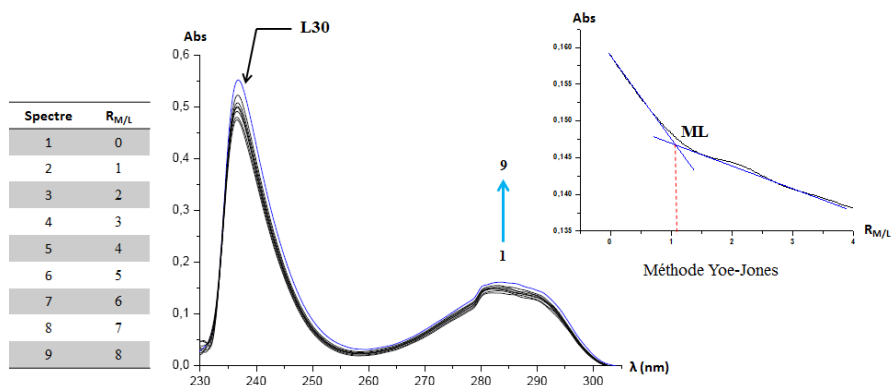


Figure 20 : Spectres d'absorption lors de la complexation de Cd^{2+} par L30 (effet hypsochrome); détermination de la nucléarité du complexe (un complexe binucléaire ici).

Comme au § 3.1, l'interprétation des données UV à l'aide du programme LETAGROP a permis de déterminer la stœchiométrie des complexes formés ainsi que d'estimer une valeur expérimentale de leurs constantes de stabilité. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Constantes de stabilité expérimentales β et stœchiométries des complexes de métaux de transition avec L29 et L30.

Ligand		Cation					
		Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
L29	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	3.3	4.6	2.6	2.9	2.1	2.4
L30	M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	log β	4.5	4.1	3.0	3.2	4.5	4.5

L'exploitation des données UV-visible montre la formation d'espèces mononucléaires avec tous les cations métalliques étudiés (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}). Les traitements numériques ont conduit à des valeurs des logarithmes des constantes de stabilités variant entre 2.1 et 4.5.

Le profil de stabilité des complexes (Figure 15) montre une grande affinité du ligand **L29** pour le cation Ni^{2+} par rapport aux autres cations métalliques, la sélectivité de **L29** pour ce cation est de 343 ($S_{\text{L29}}(\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}) = \beta(\text{Ni}^{2+}) / \beta(\text{Cd}^{2+})$). Ce phénomène peut être expliqué par une complémentarité en taille entre Ni^{2+} (49 pm)⁸ et la cavité formée par les deux chélatants oxamate.

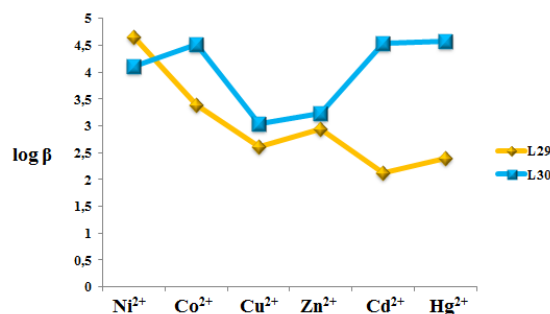


Figure 21 : Profil de stabilité des complexes mononucléaires formés entre les ligands L29 et L30 et les cations métalliques en fonction de taille croissante de ces derniers

Pour les cations Cd²⁺ et Hg²⁺, les complexes formés avec le ligand **L29** sont moins stables, en raison de la grande taille de ces cations (97 et 110 pm respectivement pour Cd²⁺ et Hg²⁺). Par contre, pour le ligand **L30**, le profil de stabilité des complexes formés avec les cations métalliques (Cd²⁺ et Hg²⁺) et Co²⁺ montre des affinités proches (log β ≈ 4.5).

La formation de complexes mononucléaires, quelle que soit la taille du cation métallique, pourrait résulter de l'effet de pince » ou chélate par les deux fonctions coordinantes oxamates présentes sur la même face du macrocycle (Figure 22).

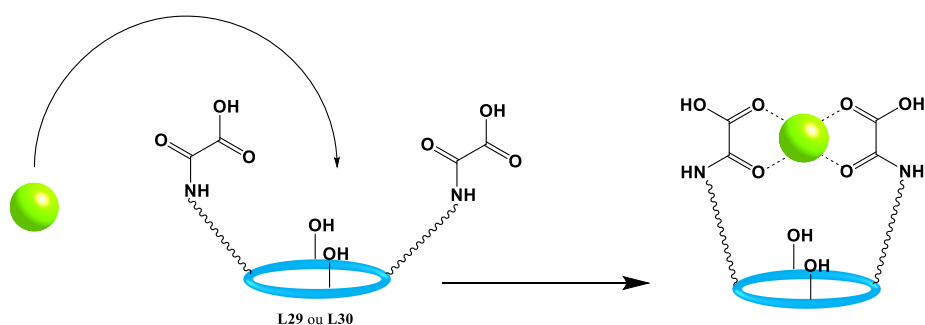


Figure 22 : Proposition de coordination pour les espèces mononucléaire observées lors de la complexation des cations métalliques par les ligands L29 et L30 (effet de pince).

4.3. Étude d'extraction liquide-liquide des ligands L29 et L30

En parallèle aux études de la complexation des cations métalliques en solution, nous avons investigué l'extraction des cations métalliques d'une solution aqueuse dans du chloroforme contenant le ligand **L29** ou **L30**. Ce processus a été suivi par spectroscopie UV-visible (Voir annexe II).

Les mêmes cations métalliques étudiés dans la partie complexation en solution ont fait l'objet d'étude par extraction et le calcul de pouvoir extractant a été comparé à la constante de stabilité déterminée par spectroscopie.

Les résultats des mesures de l'extraction liquide-liquide sont présentés Figure 23.

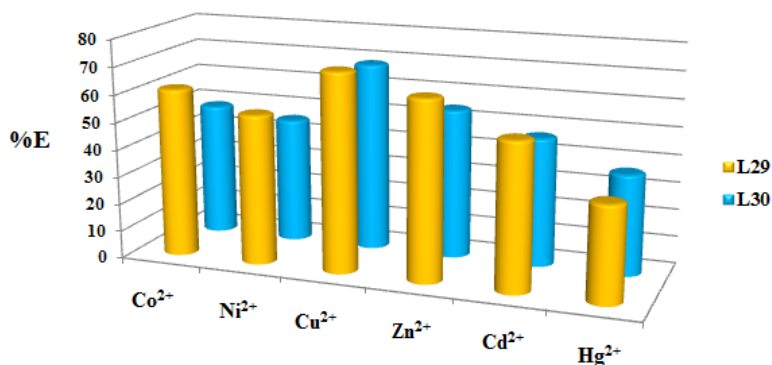


Figure 23 : Histogramme représentant les pourcentages d'extraction liquide-liquide des cations métalliques par les ligands L29 et L30.

Malgré la différence de la longueur de la chaîne portant la fonction oxamate pour les ligands **L29** et **L30**, nous observons que ces derniers présentent le même type de pouvoir extractant pour la série d'ions étudiés : $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$.

Ces résultats montrent que le pouvoir extractant ne suit pas le pouvoir complexant en milieu homogène. Ceci nous laisse conclure que la complexation n'est pas le facteur prédominant de l'extraction liquide-liquide.

5. Conclusion

En conclusion, pour la série des oxamates synthétisés (**L24-L30**), nous avons obtenu une famille des ligands tétrasubstitués (**L24-L28**) et deux ligands disubstitués (**L29** et **L30**).

Les études en solution ont été menées. Les études de la complexation par spectroscopie UV-visible ont montré la formation d'espèces binucléaires et mononucléaires, respectivement, avec des ligands en conformation 1,3 alternée et cône (**L24-L30**) ; ceci est dû à un effet de pince procuré par les branches du macrocycle (**CA** ou **TCA**) portant des fonctions oxamate.

De plus, nous avons observé l'affinité de certains ligands pour un cation métallique spécifique : **L29** pour Ni²⁺ ou bien **L24** et **L27** pour Cu²⁺. Lors des études d'extraction en solution, nous avons remarqué une non concordance entre le pouvoir extractant des ligands **L29** et **L30** et le pouvoir complexant. Enfin, l'affinité des ligands envers les cations étudiés ne dépend ni de la nature du macrocycle (**CA** ou **TCA**) ni la longueur des bras portant la fonction oxamate.

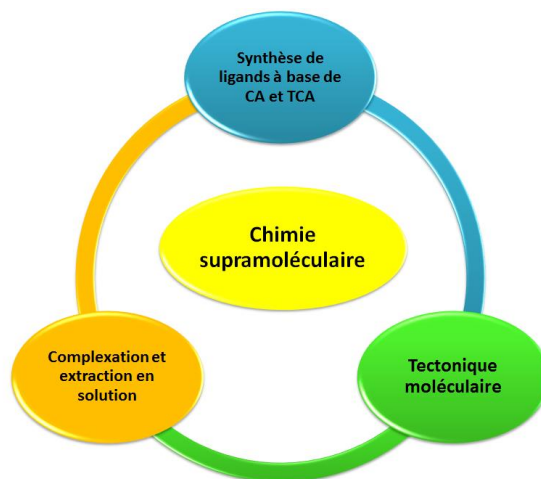
REFERENCE

- 1 M. Martinez Belmonte, D. J. Price, *Acta Cryst.*, **2010**, *66*, 147.
- 2 F. R. Fortea-Pérez, I. Schlegel, M. Julve, D. Armentano, G. De Munno, S.-E. Stiriba, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *743*, 102.
- 3 J. Ferrando-Soria, M. Castellano, R. Ruiz-Garcia, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, C. Ruiz-Perez, J. Pasan, L. Canadillas-Delgado, D. Armentano, Y. Journaux, E. Pardo, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 12124.
- 4 K. D. Hargrave, F. K. Hess, J. T. Oliver, *J. Med. Chem.*, **1983**, *26*, 1158.
- 5 F. Sguerra, Thèse Université de Strasbourg, **2012**.
- 6 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 5th Ed., Saunders: New York, **1988**, 525.
- 7 L. G. Sillen, B. Warnqvist, *Arkiv. Kemi*, **1968**, *31*, 377.
- 8 R. D. Shannon, *Acta. Cryst.* **1976**, *32*, 751.



**Conclusion
générale**

Le travail effectué au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre de la chimie supramoléculaire et de la tectonique moléculaire. Il couvre plusieurs domaines : (i) la synthèse de nouveaux ligands à base de composés macrocycliques appartenant aux familles des calixarènes et des thiacalixarènes, (ii) l'étude des propriétés complexantes et extractantes des nouveaux dérivés calixaréniques *vis-à-vis* des métaux de transition et (iii) l'auto-assemblage avec des métaux afin de former des architectures périodiques étendues à l'état cristallin.

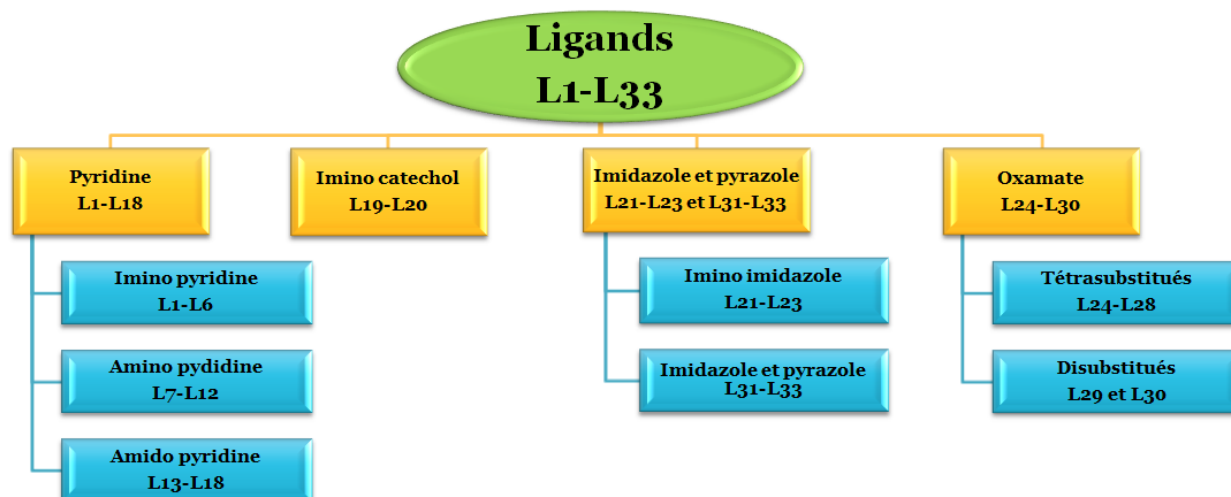


L'objet de ce travail est donc la synthèse et l'étude (coordination en solution, extraction ainsi que la formation de réseaux de coordination) de séries de ligands à base de calixarène et de thiacalixarène bloqués en conformation 1,3-alternée et portant des groupements coordinants de type pyridine, catéchol, imidazole, pyrazole et pour la première fois des oxamate. Afin de simplifier leurs études en solution et à l'état cristallin, nous avons répartis les macrocycles synthétisés en quatre grandes familles selon les groupements coordinants qu'ils portent.

Dans le premier chapitre, des généralités sur les macrocycles calixarènes et thiacalixarènes ont été données au préalable.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit la synthèse des intermédiaires nécessaires aux différentes synthèses des ligands ciblés.

Dans les chapitres suivants sont décrites séparément les 4 familles de ligands : leur synthèse, leurs propriétés complexantes et extractantes *vis-à-vis* des métaux de transition (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) et finalement les composés de coordination obtenus à l'état cristallin.



Le troisième chapitre « Synthèse et étude de CA et TCA portant des groupements pyridine », présente la synthèse et les structures par diffraction des rayons X de trois séries de ligands, en fonction de la nature du bras servant de jonction entre le macrocycle et les groupements coordinants : imine, amine et amide. Les études de complexation en solution, par spectroscopie UV-visible, pour les ligands **L1-L18**, ont montré, la formation d'espèces binucléaires, surtout avec les ligands pouvant offrir un effet chélate (imino et amino *ortho* pyridine) et des espèces mononucléaires avec les *méta*- et *para*-pyridine. Ces études restent cependant à confirmer, quand c'est possible, par des études supplémentaires à l'état solide. Pour les ligands **L1**, **L7** et **L8**, imino et amino *ortho* pyridine, les complexes binucléaires d'agent ont été étudiés à l'état solide. L'extraction liquide-liquide montre que les ligands **L1**, **L2**, **L7** et **L8** (imino et amino *ortho* pyridine) extraient mieux le mercure (%E atteint 88%), tandis que l'extraction des autres cations métalliques ne dépasse en général pas 20%. Ceci n'est pas en accord avec les constantes de stabilité calculées à partir des mesures faites en solution, indiquant ainsi que la complexation n'est pas le facteur prépondérant pour l'extraction.

Malgré de très nombreux essais, nous avons seulement réussi à cristalliser le tecton **L17** avec le cation argent. L'étude structurale a montré la formation d'un réseau linéaire tubulaire. Par contre pour le tecton **L3**, nous obtenons un réseau tridimensionnel poreux de type diamant avec le même cation.

Le quatrième chapitre « Synthèse et étude de CA et TCA portant des groupements catéchol », décrit la synthèse des ligands **L19** et **L20**. Les études de complexation en solution des cations Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+} montrent la formation d'espèces binucléaires sauf pour les cations Cd^{2+} et Hg^{2+} . En effet, dans ces cas, les variations des spectres d'absorption sont trop faibles pour être exploitées pour le calcul des constantes de stabilité. Le complexe dimérique

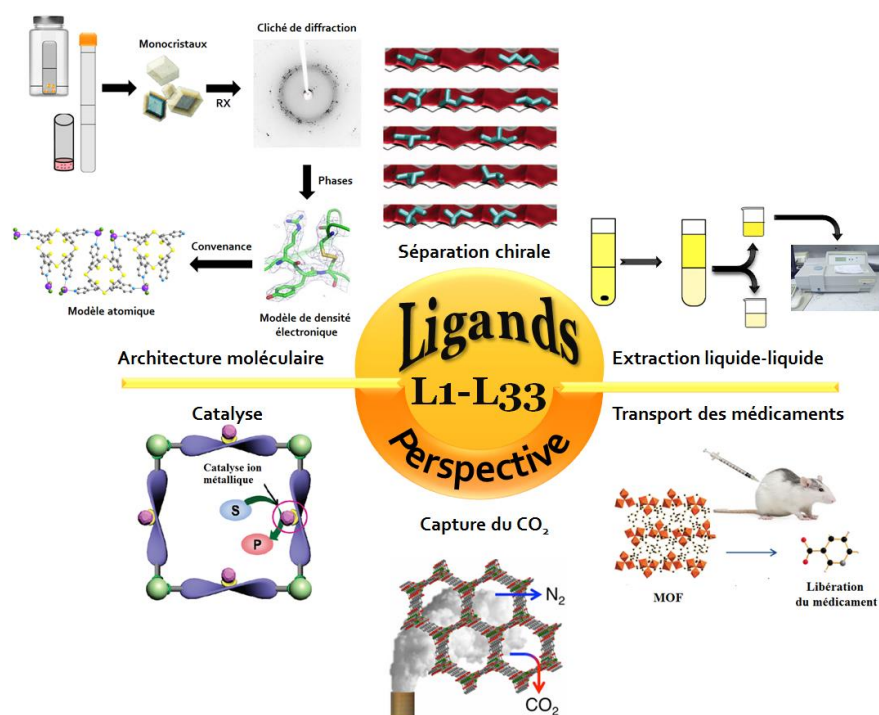
[**L19**(Cu)₂], obtenu en phase solide confirme la stœchiométrie observée en solution. De plus, l'étude structurale a permis de mettre en évidence l'oxydation du catéchol en semiquinone, sans doute « catalysée » par le cuivre. Ce dernier phénomène est soutenu par les variations des spectres d'absorption observées en solution pour ce métal ainsi que pour les autres métaux étudiés. Il reste à confirmer si ce phénomène peut être observé avec d'autres métaux. Les résultats de l'extraction liquide-liquide montrent également une extraction plus forte pour le cation Cu²⁺ par rapport aux autres cations métalliques. Ceci est conforme avec la formation d'un complexe binucléaire stable avec une constante d'association plus élevée que pour les autres métaux.

Le cinquième chapitre « Synthèse et étude de **CA** et **TCA** portant des groupements imidazole et pyrazole », présente la synthèse d'une série de dérivés imino imidazole (**L21-L23**) à base de **CA** et de **TCA** et une série imidazole et pyrazole à base de **TCA** uniquement (**L31-L33**). Les études de complexation par spectroscopie UV-visible ont montré la formation d'espèces binucléaires et, dans certains cas, des espèces mononucléaires pour certaines concentrations. L'extraction liquide-liquide montre que le ligand **L31** extrait fortement le mercure (%E = 83%) alors que le pouvoir extractant des autres ligands ne dépasse pas les 20%. Les résultats d'extraction ne sont pas en accord avec les résultats de complexation, et des investigations supplémentaires doivent être menées, comme par exemple, de la modélisation à l'interface. Les études à l'état cristallin montrent que le ligand **L31** (groupement imidazole) avec une jonction alkyl longue forme un réseau de coordination tridimensionnel poreux; tandis que l'auto-assemblage du ligand **L33** avec une jonction alkyl courte favorise la formation d'un réseau monodimensionnel. Dans ces deux cas, la stœchiométrie observée n'est pas en accord avec les mesures en solution. Des tentatives d'obtention d'autres assemblages sont évidemment en cours, ce qui permettrait de confronter les résultats observés en solution avec plus de résultats à l'état solide.

Le sixième chapitre, « Synthèse et étude de **CA** et **TCA** portant des groupements oxamate », présente, pour la première fois, le greffage du groupement oxamate sur des macrocycles de type calixarène et thiacalixarène. Cette famille est divisée en deux séries : les ligands tétrasubstitués en conformation 1,3-alternée (**L24-L28**) et les ligands disubstitués en conformation cône (**L29** et **L30**). Les études de complexation par spectroscopie UV-visible ont montré la formation d'espèces binucléaires et mononucléaires, respectivement, avec des ligands en conformation 1,3-alternée et cône (**L24-L30**). Cette différence de comportement est dû à l'effet de pince procuré par les branches du macrocycle (**CA** ou **TCA**) portant des fonctions oxamate. Lors des études

d'extraction en solution, nous avons remarqué une non concordance entre le pouvoir extractant des ligands **L29** et **L30** et leur pouvoir complexant. Enfin, l'affinité des ligands envers les cations étudiés ne dépend ni de la nature du macrocycle (**CA** ou **TCA**) ni de la longueur des bras portant le groupement oxamate.

Les perspectives de ce travail sont étendues. Prochainement nous allons continuer à combiner les ligands synthétisés avec des métaux afin d'obtenir de nouvelles architectures à l'état cristallin, pour lesquelles il est très difficile de prédire la connectivité vu le nombre de sites coordinants portés par les ligands (groupements coordinants greffés, bras, macrocycles). Il serait très intéressant de voir se dessiner des tendances concernant les critères concernant les ligands déjà synthétisés pour la formation de (i) complexes de coordination isolés, (ii) réseaux 1D ou 2D et surtout (iii) réseaux poreux tridimensionnels qui pourraient présenter des propriétés d'inclusion et de séparation.



De plus, nous désirons approfondir les études d'extraction liquide-liquide de métaux de transition par les ligands synthétisés. Nous projetons de varier plusieurs facteurs (température, pH, nature du contre ion, solvant, température, concentration,...). Enfin, nous envisageons effectuer des études de transport de substrats à travers une membrane. Ce phénomène peut-être fort intéressant pour le transport de médicaments si toute fois les composés transporteurs ne sont pas toxiques.

Fin.

ANNEXE I
Partie expérimentale

1. Méthodes générales

1.1. Solvants et Réactifs

Tous les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification particulière.

Les solvants ont été séchés, si nécessaire, par distillation sous atmosphère d'argon avec le desséchant approprié :

- ◆ Le Tétrahydrofurane (THF) est séché sur Sodium.
- ◆ L'Acétone est séchée sur P₂O₅.
- ◆ Le Toluène est séché sur CaH₂.
- ◆ La Triéthylamine est séchée sur KOH.

L'acétonitrile analytique a été conservé sur tamis moléculaire sous argon. Le chloroforme, diméthylformamide analytiques ont été conservés sous argon.

La liste des solvants utilisés est présentée ci-dessous :

◆ Chloroform	Riedel-de-Haen	(≥99.8%)
◆ Tetrahydrofuran	Riedel-de-Haen	(≥99.9%)
◆ Ethanol	Riedel-de-Haen	(≥99.8%)
◆ N,N-Diméthylformamide	Alfa Aesar	(≥99.0%)
◆ Acetonitrile	Sds	(≥99.0%)
◆ Acetone	Carlo Ebra	(≥99.0%)
◆ Propan-2-ol	Carlo Ebra	(≥99.7%)
◆ Chloroform	Carlo Ebra	(≥99.8%)
◆ Dichloromethane	Carlo Ebra	(≥99.5%)
◆ Methanol	Carlo Ebra	(≥99.9%)
◆ Diéthyl ether	Carlo Ebra	(≥99.8%)

1.2. Colonne chromatographique

Silica gel Si 60 (0.040-0.063 mm) Merck TA1337567 943

1.3. Chromatographie sur couche mince

TLC Silica gel 60 F254 on aluminium sheets, Merck HX934320

1.4. Analyse et caractérisation

RMN: Les spectres RMN du ¹H et ¹³C ont été enregistrés, à température ambiante, à partir des spectromètres Bruker AV I (300 MHz), Bruker AV III (400 MHz) et Bruker AV I (500 MHz) (Service central de RMN de la Fédération de Recherche de Chimie de l'Université de Strasbourg).

Les symboles suivants sont utilisés pour décrire les spectres :

s	d	t	td	q	m
Singulet	Doublet	Triplet	Triplet dédoublé	Quadruplet	Multiplet

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS), standard interne, dans les solvants suivants :

	Chloroforme	DMSO	Pyridine	MeOD
RMN ¹ H (en ppm)	7.26	2.5	7.22 ; 7.58 et 8.74	3.31 et 4.87
RMN ¹³ C (en ppm)	77.1	39.5	123.9 ; 135.9 et 150.4	49.1

Spectroscopie de masse : les spectres de masse ont été enregistrés en mode Electrospray ou MALDI-TOF (au service de Spectroscopie de Masse dans la Faculté de Chimie de l'Université de Strasbourg) en utilisant :

- ◆ Spectromètre MicroTOF LC (Bunker Daltonics, Bremen) pour Electrospray
- ◆ Spectromètre MALDI-TOF Dynamo Finnigan pour MALDI-TOF

Analyses élémentaires : les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service de microanalyses de la Fédération de Recherche de Chimie de l'Université de Strasbourg.

Point de fusion : les points de fusion a été mesuré sur un appareil à point de fusion capillaire Stuart Scientific.

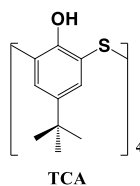
Analyse RX : les diffractions des rayons X sur des monocristaux ont été effectuées au laboratoire par Nathalie Kyritsakas-Gruber sur un diffractomètre Bruker APEX8 CCD.

Remarque : Pour toutes les structures cristallines obtenues, les données cristallographiques sont présentées sur le CD qui accompagne ce manuscrit.

UV-Visible : les spectres UV-Visible ont été enregistrés, à température ambiante et en solution, à partir de spectromètre Uvikon XL, les longueurs d'onde ont été données en nm et les coefficients d'extinction sont présentés en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Du fait que certaines réactions sont sensibles à l'oxygène et l'humidité de l'air, toutes les synthèses ont été effectuées sous atmosphère inerte (Argon).

2. Synthèse de TCA : 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-thiacalix[4]arène



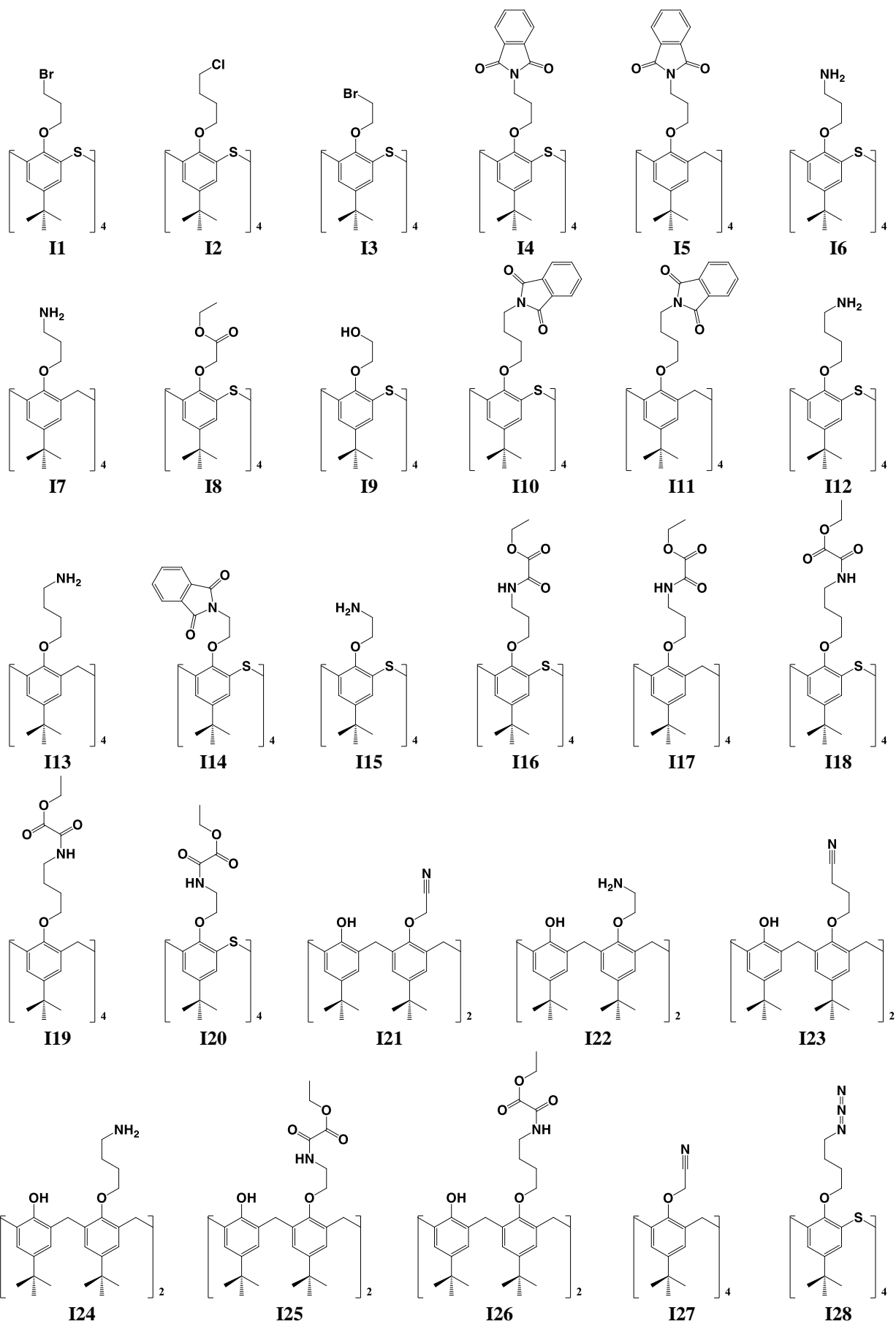
La synthèse a été réalisée selon N. Iki, C. Kabuto, T. Fukushima, H. Kumagai, H. Takeya, S. Miyanari, T. Miyashib, S. Miyanoa, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 1437.

Cette annexe est composée de deux parties :

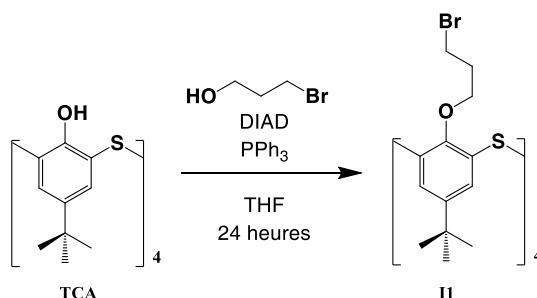
- ◆ La première partie décrit la synthèse des intermédiaires nécessaires aux différentes réactions (Voir § 3).
- ◆ La deuxième partie décrit l'obtention des Tectons (Voir § 4)

3. Synthèse des intermédiaires

Dans cette partie, nous décrivons la synthèse des intermédiaires nécessaire aux différentes réactions pour l'obtention des tectons :



3.1. Synthèse de **I1** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(3-bromopropoxy)thiacalix[4]arène



La synthèse a été réalisée selon I. Bitter et V. Csokai, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 2261.

Formule : C₅₂H₆₈O₄S₄Br₄

Masse moléculaire : 1204.97 g.mol⁻¹

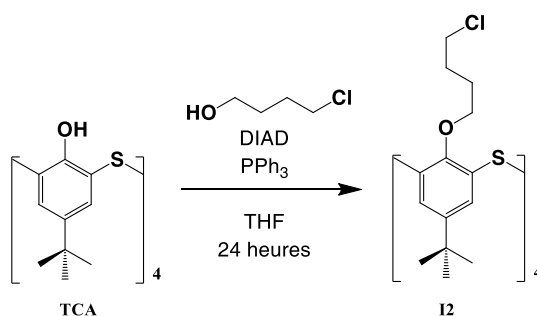
Point de fusion : > 320 °C

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I1**

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ		
1.32	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.98	t	8H CH ₂ -O
1.55	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	7.37	s	8H Ar-H
3.07	t	8H	Br-CH ₂			

3.2. Synthèse de **I2** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[chlorobutoxy]thiacalix[4]arène



La synthèse a été effectuée selon I. Bitteret, V. Csokai, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 2261.

Formule : C₅₆H₇₆Cl₄O₄S₄

Masse moléculaire : 1080.34 g.mol⁻¹

Point de fusion : > 320 °C

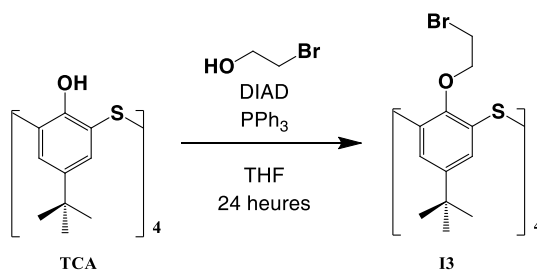
Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I2**

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 300 MHz :

δ				δ		
1.19	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.30	t	8H Cl-CH ₂
1.19	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N	3.76	t	8H CH ₂ -O
1.50	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N	7.24	s	8H Ar-H

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 30.4 ; 31.3 ; 32.2 ; 34.4 ; 67 ; 125.2 ; 128.1 ; 146.4 ; 156.3.

3.3. Synthèse de I3 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[bromoéthoxy]thiacalix[4]arène



La synthèse a été effectuée selon I. Bitter et V. Csokai, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 2261.

Formule : $C_{48}H_{60}Br_4O_4S_4$

Masse moléculaire : $1148.86 \text{ g.mol}^{-1}$

Point de fusion : $> 320 \text{ }^\circ\text{C}$

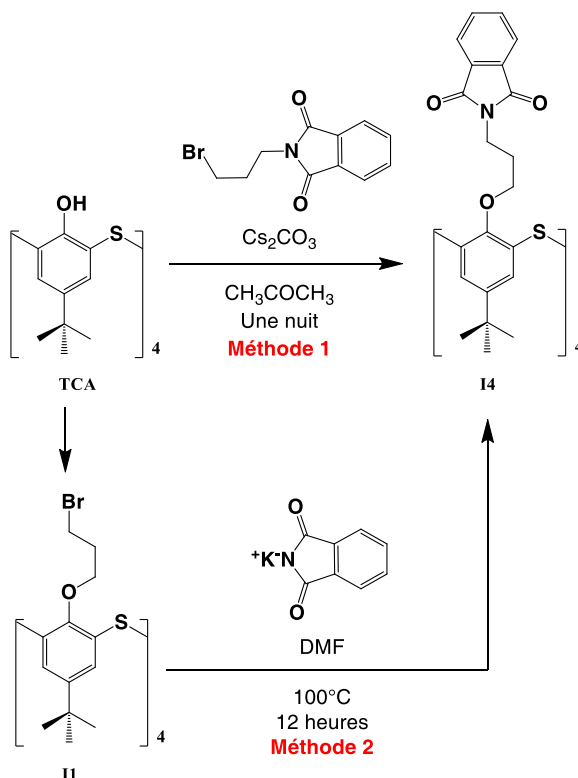
Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I3**

Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 500 MHz :

δ				δ			
1.31	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.11	t	8H	$\text{CH}_2\text{-O}$
2.56	t	8H	Br-CH_2	7.36	s	8H	Ar-H

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 125 MHz : $\delta = 31.6 ; 34.7 ; 67.3 ; 127.4 ; 128.1 ; 147.5 ; 153.4$.

3.4. Synthèse de I4 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(phthalimidopoxy)thiacalix[4]arène



Méthode 1 : La synthèse a été réalisée selon I. I. Stoikov, A. V. Galukhin, E. N. Zaikov et I. S. Antipin, *Mendeleev Commun.*, **2009**, *19*, 193.

Méthode 2 : Dans 80 mL de DMF, sont mélangés 1.5 g de **I1** (1.24 mmol) et 4.6 g (24.84 mmol) de phthalimide de potassium. Le mélange est mis sous agitation, à 100°C, pendant 12 heures. La réaction est évaporée à sec. Le résidu obtenu est solubilisé dans 100 mL de CHCl₃ et lavé trois fois par 100 mL de H₂O. La phase organique est évaporée à sec, le résidu obtenu est précipité par ajout de MeOH (50 mL). Le produit **I4** en conformation 1,3 alternée (1.6 g ; Rdt = 87.9%) est récupéré sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₈₄H₈₄N₄O₁₂S₄

Masse moléculaire : 1469.84 g.mol⁻¹

Point de fusion : 254 °C

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I4**

Microanalyse pour C₈₄H₈₄N₄O₁₂S₄ :

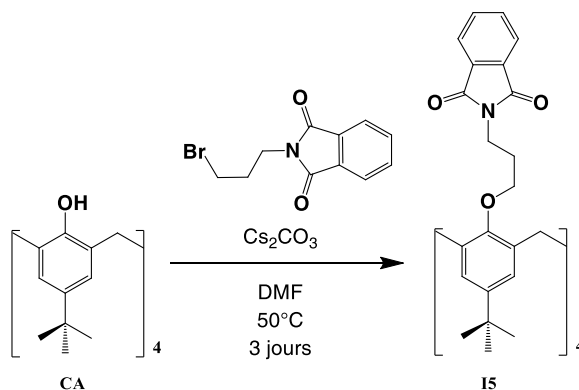
	%N	%C	%H
Calculée	3.81	68.64	5.76
Trouvée	3.85	68.69	5.72

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.15	s	36H	C(CH ₃) ₃	7.3	s	8H	Ar-H
1.68	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	7.68	m	8H	Ar-H
3.62	t	8H	N-CH ₂	7.79	m	8H	Ar-H
3.92	t	8H	CH ₂ -O				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 28.7 ; 31.1 ; 34.1 ; 35.2 ; 67.6 ; 123.2 ; 128.3 ; 129.1 ; 132.1 ; 133.8 ; 145.7 ; 157.2 ; 168.1.

3.5. Synthèse de **I5** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(phthalimidopropoxy)calix[4]arène



Dans un bicol de 250 mL, on fait réagir 1.5 g (2.31 mmol) de **CA** avec 7.5 g (23.11 mmol) de Cs₂CO₃ dans 80 mL de DMF. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant deux heures. Ensuite, 6.19 g (23.11 mmol) de *N*-(3-bromopropyl)phthalimide a été ajouté et le mélange chauffé à 50°C pendant 3 jours. La solution a été filtrée, le précipité est lavé 3 fois avec CHCl₃ (60 mL). La totalité du filtrat est évaporée et le résidu a été solubilisé dans CHCl₃ (50 mL) et lavé deux fois avec 50 mL de HCl (1N). La phase organique est évaporée, le résidu obtenu est recristallisé deux fois dans MeOH afin d'obtenir le composé **I5** en conformation 1,3 alternée (1.7 g ; Rdt = 55%).

Formule : C₈₈H₉₂N₄O₁₂

Masse moléculaire : 1397.69 g.mol⁻¹

Point de fusion : 256 °C

Microanalyse pour $C_{88}H_{92}N_4O_{12}$:

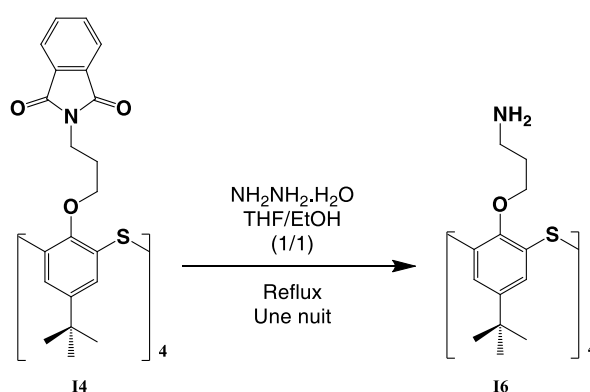
	%N	%C	%H
Calculée	4.01	75.62	6.63
Trouvée	4.01	75.86	6.56

Spectre 1H RMN dans $CDCl_3$ à 500 MHz :

δ				δ			
1.17	s	36H	$C(CH_3)_3$	3.69	s	8H	Ar- CH_2 -Ar
1.69	m	8H	$CH_2-CH_2-CH_2$	6.95	s	8H	Ar- H
3.47	t	8H	Phth- CH_2	7.7	m	8H	Ar- H
3.63	t	8H	CH_2-O	7.82	m	8H	Ar- H

Spectre ^{13}C RMN dans $CDCl_3$ à 125 MHz : $\delta = 29.4 ; 31.5 ; 33.7 ; 35.2 ; 38.8 ; 68.6 ; 123.1 ; 126.3 ; 132.1 ; 132.9 ; 133.8 ; 143.7 ; 154.4 ; 168.1$.

3.6. Synthèse de I6 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis- [aminopropoxy]thiacalix[4]arène



La synthèse a été réalisée selon E. Métay, M-C. Duclos, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, J. Schulz, R. Kannappan, C. Bucher, E. Saint-Aman et C. Chaix, *Supramol. Chem.*, **2009**, *21*, 68.

Formule : $C_{52}H_{76}N_4O_4S_4$

Masse moléculaire : $949.44 \text{ g.mol}^{-1}$

Point de fusion : $274 \text{ }^\circ\text{C}$

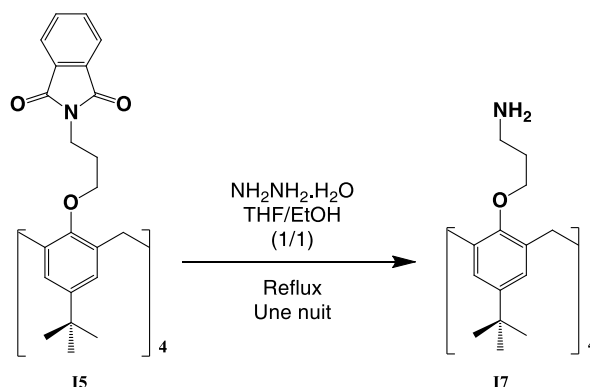
Structure cristalline : Voir annexe III, structure I6

Spectre 1H RMN dans $CDCl_3$ à 500 MHz :

δ				δ			
1.23	m	8H	$CH_2-CH_2-CH_2$	3.9	t	8H	O- CH_2
1.28	s	36H	$C(CH_3)_3$	7.33	s	8H	Ar- H
2.44	t	8H	N- CH_2				

Spectre ^{13}C RMN dans $CDCl_3$ à 125 MHz : $\delta = 31.3 ; 33.3 ; 34.3 ; 39.4 ; 67.1 ; 127.8 ; 128.1 ; 145.5 ; 157.1$.

3.7. Synthèse de I7 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[aminopropoxy]calix[4]arène



La synthèse a été réalisée selon E. Métaï, M-C. Duclos, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, J. Schulz, R. Kannappan, C. Bucher, E. Saint-Aman, C. Chaix, *Supramol. Chem.*, **2009**, *21*, 68.

Formule : C₅₆H₈₄N₄O₄

Masse moléculaire : 877.29 g.mol⁻¹

Point de fusion : 248 °C

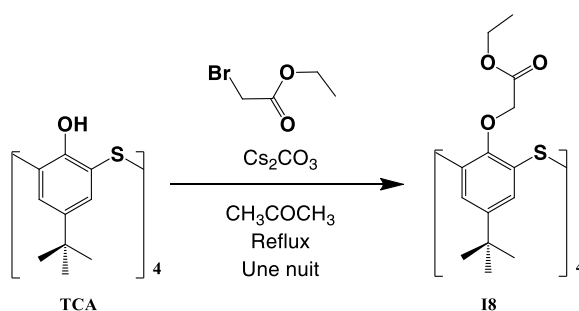
Structure cristalline : Voir Annexe III, structure I7

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.27	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	3.43	t	8H	O-CH ₂
1.28	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.79	s	8H	Ar-CH ₂ -Ar
2.48	t	8H	N-CH ₂	6.97	s	8H	Ar-H

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 31.6 ; 33.5 ; 33.9 ; 39.2 ; 39.6 ; 68.7 ; 125.9 ; 133 ; 143.6 ; 154.9.

3.8. Synthèse de I8 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis [(ethoxycarbonyl)methoxy] thiocalix[4]arène



La synthèse a été réalisée selon N. Iki, F. Narumi, T. Fujimoto, N. Morohashi, S. Miyano, *Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2745.

Formule : C₅₆H₇₂O₁₂S₄

Masse moléculaire : 1067.44 g.mol⁻¹

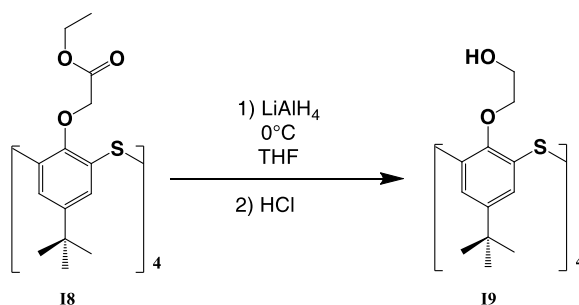
Point de fusion : > 320 °C

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 400 MHz :

δ				δ			
1.24	s	36H	$C(CH_3)_3$	4.6	s	8H	O- CH_2
1.27	t	12H	CH_3-CH_2-	7.5	s	8H	Ar- H
4.22	q	8H	CH_3-CH_2-				

Spectre ^{13}C RMN dans $CDCl_3$ à 100 MHz : $\delta = 14.2 ; 31.1 ; 34.2 ; 60.5 ; 68.2 ; 127.7 ; 133.4 ; 146.2 ; 157.7 ; 167.9$.

3.9. Synthèse de **I9** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis(2-hydroxyethoxy) thiactalix[4]arène



La synthèse a été réalisée selon W. Sim, J. Y. Lee, J. Kwon, M. J. Kim, J. S. Kim, Bull., *Korean Chem. Soc.*, **2002**, 23, 879.

Formule : $C_{48}H_{64}O_8S_4$

Masse moléculaire : $897.28 \text{ g.mol}^{-1}$

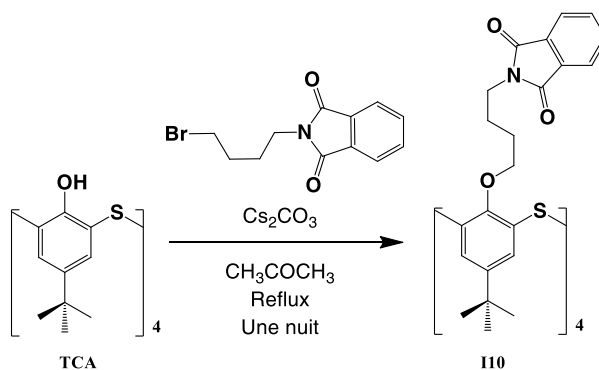
Point de fusion : $> 320 \text{ }^\circ\text{C}$

Spectre 1H RMN dans $CDCl_3$ à 500 MHz :

δ				δ			
1.27	s	36H	$C(CH_3)_3$	3.98	s	8H	O- CH_2
2.28	s	4H	$HO-CH_2-$	7.34	s	8H	Ar- H
3.23	s	8H	$HO-CH_2-$				

Spectre ^{13}C RMN dans $CDCl_3$ à 125 MHz : $\delta = 31.1 ; 34.4 ; 60.8 ; 70.5 ; 127.8 ; 128.1 ; 147.3 ; 155.7$.

3.10. Synthèse de **I10** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis(phthalimidobutoxy) thiactalix[4]arène



La synthèse a été réalisée selon I. I. Stoikov, A. V. Galukhin, E. N. Zaikov, I. S. Antipin, *Mendeleev Commun.*, **2009**, 19, 193.

Formule : $C_{88}H_{92}N_4O_{12}S_4$

Masse moléculaire : $1525.95 \text{ g.mol}^{-1}$

Point de fusion : > 320 °C

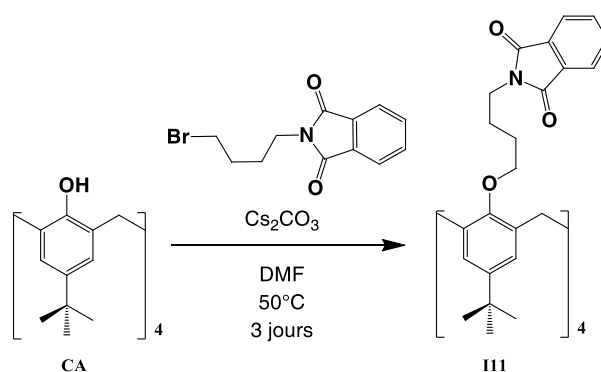
Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I10**

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.23	m	8H	Phth-CH ₂ -CH ₂ -	3.9	t	8H	CH ₂ -O
1.28	s	36H	C(CH ₃) ₃	7.34	s	8H	Ar-H
1.56	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -O	7.67	m	8H	Ar-H
3.57	t	8H	Phth-CH ₂	7.81	m	8H	Ar-H

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 25 ; 26.3 ; 31.4 ; 34.2 ; 37.7 ; 68.2 ; 123.2 ; 128.3 ; 132.2 ; 133.8 ; 145.8 ; 157 ; 168.1.

3.11. Synthèse de **I11** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis(phthalimidobutoxy) calix[4]arène



3 g (4.53 mmol) de **CA** et 15 g (45.11 mmol) de Cs₂CO₃ sont mis à réagir dans 120 mL de DMF. Le mélange est agité à température ambiante pendant deux heures. 13 g (45.15 mmol) de N-(4-Bromobutyl)phthalimide a été ajouté et le milieu chauffé à 50 °C pendant trois jours. Le mélange est filtré et le précipité est lavé plusieurs fois avec CHCl₃ (100 mL). Le filtrat est évaporé. Le résidu est solubilisé dans 100 mL du CHCl₃ et lavé deux fois avec 100 mL de HCl (1N). La phase organique est évaporée. Le produit **I11** en conformation 1,3 alternée (1.9 g ; Rdt = 29%) est obtenu par une double recristallisation dans 40 mL du mélange CHCl₃/MeOH (2/20) sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₉₂H₁₀₀N₄O₁₂

Masse moléculaire : 1453.8 g.mol⁻¹

Point de fusion : 244 °C

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I11**

Microanalyse pour C₉₂H₁₀₀N₄O₁₂ :

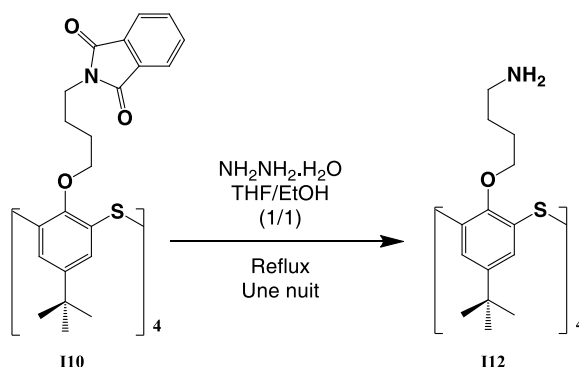
	%N	%C	%H
Calculée	3.85	76.01	6.93
Trouvée	3.86	76.12	6.98

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 400 MHz :

δ				δ			
1.22	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.71	s	8H	Ar-CH ₂ -Ar
1.38	m	8H	Phth-CH ₂ -CH ₂ -	6.94	s	8H	Ar-H
1.61	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -O	7.7	m	8H	Ar-H
3.45	t	8H	Phth-CH ₂	7.84	m	8H	Ar-H
3.61	t	8H	CH ₂ -O				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 100 MHz : δ = 25.2 ; 26.9 ; 31.7 ; 33.8 ; 37.7 ; 38.6 ; 70.1 ; 123.2 ; 126.3 ; 132.2 ; 133.2 ; 133.8 ; 143.6 ; 154.4 ; 168.2.

3.12. Synthèse de I12 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis (aminobutoxy) thiactalix[4]arène



La synthèse a été réalisée selon A. V. Galukhin, K. V. Shabalin, I. S. Antipin, A. I. Kononov, I. I. Stoikov, *Mendeleev Commun.*, **2013**, 23, 41.

Formule : C₅₆H₈₄N₄O₄S₄

Masse moléculaire : 1005.55 g.mol⁻¹

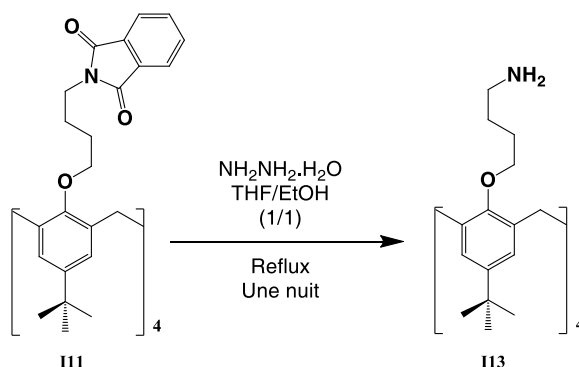
Point de fusion : 206 °C

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 300 MHz :

δ				δ			
1.03	m	8H	NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2.53	t	8H	NH ₂ -CH ₂
1.23	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -O	3.81	t	8H	CH ₂ -O
1.24	s	36H	C(CH ₃) ₃	7.28	s	8H	Ar-H

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 500 MHz : δ = 26.4 ; 30.2 ; 31.3 ; 34.2 ; 42.3 ; 68.4 ; 127.6 ; 128.1 ; 145.4 ; 157.

3.13. Synthèse de I13 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis (aminobutoxy) calix[4]arène



La synthèse a été réalisée selon C. Danila, M. Bolte, V. Böhmer, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 172.

Formule : C₆₀H₉₂N₄O₄

Masse moléculaire : 933.4 g.mol⁻¹

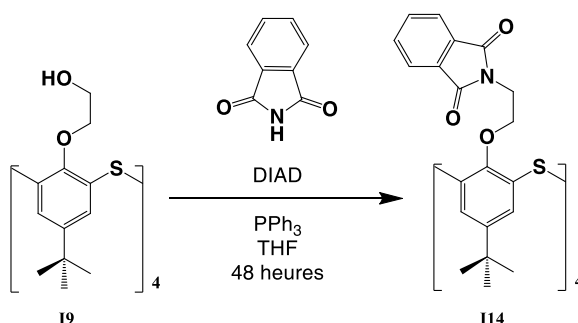
Point de fusion : 206 °C (Décomposition)

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.22	m	8H	NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	3.41	t	8H	CH ₂ -O
1.26	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.73	s	8H	Ar-CH ₂ -Ar
1.3	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -O	6.94	s	8H	Ar-H
2.6	t	8H	NH ₂ -CH ₂				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 27.1 ; 30.4 ; 31.6 ; 33.8 ; 38.9 ; 42.3 ; 70.4 ; 125.9 ; 133 ; 143.4 ; 154.6.

3.14. Synthèse de I14 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis(phthalimidoéthoxy) thiocalix[4]arène



Dans un tricol de 250 mL, sont introduits 3.8 g (14.22 mmol) de triphénylphosphine et 20 mL de THF. La solution est agitée à 0 °C pendant 15 minutes. 2.9 mL (14.22 mmol) de DIAD dans 10 mL de THF a été ajouté goutte à goutte et le mélange est agité pendant 30 minutes. 2.1 g (14.22 mmol) de phthalimide a été ajouté et le mélange agité pendant 15 minutes. 20 mL d'une solution de **I9** (0.88 mmol) dans THF, a été ajouté goutte à goutte et le mélange est agité durant 48 heures à température ambiante. Le mélange est évaporé à sec. Après précipitation par ajout de MeOH (30 mL), le produit **I14** en conformation 1,3 alternée (0.98 g ; Rdt = 77.77%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₈₀H₇₆N₄O₁₂S₄

Masse moléculaire : 1413.74 g.mol⁻¹

Point de fusion : 316 °C

Microanalyse pour C₈₀H₇₆N₄O₁₂S₄ :

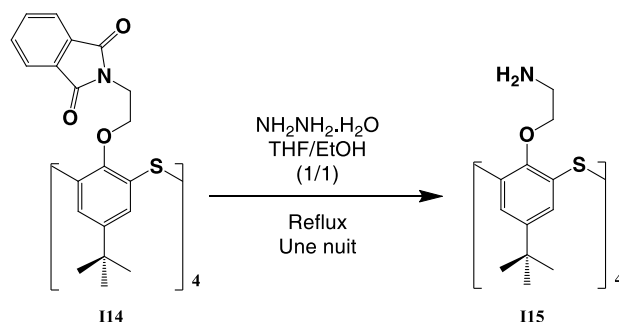
	%N	%C	%H
Calculée	3.96	67.97	5.42
Trouvée	3.91	67.89	5.43

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.35	s	36H	C(CH ₃) ₃	7.71	m	8H	Ar-H
3.83	t	8H	Phth-CH ₂	7.79	s	8H	Ar-H
4.22	t	8H	CH ₂ -O	7.87	m	8H	Ar-H

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 31.3 ; 34.5 ; 36.5 ; 64.9 ; 123.3 ; 129 ; 130.5 ; 132.2 ; 133.9 ; 146.9 ; 156.9 ; 167.8.

3.15. Synthèse de **I15** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis (aminoéthoxy) thiocalix[4]arène



La synthèse a été réalisée selon A. V. Galukhin, K. V. Shabalin, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, I. I. Stoikov, *Mendeleev Commun.*, **2013**, 23, 41.

Formule : C₄₄H₆₄N₄O₄S₄

Masse moléculaire : 893.34 g.mol⁻¹

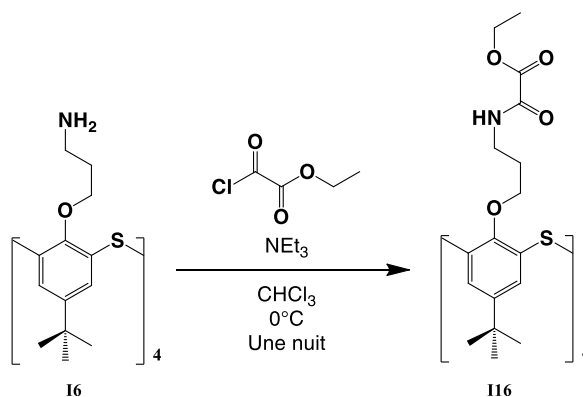
Point de fusion : 254 °C (Décomposition)

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.27	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.88	t	8H	CH ₂ -O
2.36	t	8H	NH ₂ -CH ₂	7.34	s	8H	Ar-H

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 31.3 ; 34.3 ; 41.6 ; 71.3 ; 127.8 ; 128.2 ; 146.3 ; 156.7.

3.16. Synthèse de **I16** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(éthyl-2-oxo-2-aminoacétate)propoxy] thiocalix[4]arène



Dans un tricol de 100 mL, 0.6 g de **I6** (0.63 mmol) est solubilisé dans 20 mL de CHCl₃. Le mélange est agité à 0 °C. Deux solutions, 450 µL de triéthylamine (3.15 mmol) dans 10 mL de CHCl₃ et 360 µL d'éthyl chloro(oxo)acétate (3.15 mmol) dans 10 mL de CHCl₃, ont été ajoutées simultanément en goutte à goutte. Après une nuit, la réaction est arrêtée. La solution est lavée quatre fois avec H₂O (4x40ml), ensuite la phase organique est évaporée à sec. Le produit **I16** en conformation 1,3 alternée (0.58 g ; Rdt = 68%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₆₈H₉₂N₄O₁₆S₄

Masse moléculaire : 1349.74 g.mol⁻¹

Point de fusion : 242 °C

Microanalyse pour C₆₈H₉₂N₄O₁₆S₄ :

	%N	%C	%H
Calculée	4.15	60.51	6.87
Trouvée	4.00	60.17	7.00

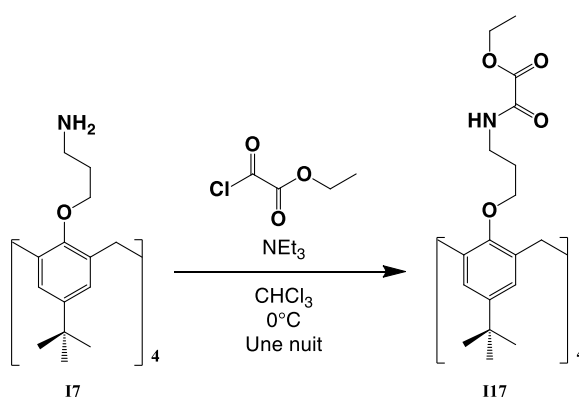
Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.21	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.85	t	8H	CH ₂ -O
1.22	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	4.43	q	8H	CH ₃ -CH ₂
1.37	t	12H	CH ₃ -CH ₂	7.32	s	8H	Ar-H
3.05	q	8H	NH-CH ₂				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 14 ; 28.8 ; 31.2 ; 34.3 ; 36.3 ; 63.3 ; 66 ; 127.5 ; 128.1 ; 146.4 ; 156.5 ; 160.7.

ESI : m/z = 1371.53 {[M+Na]⁺, calculée = 1372.73}.

3.17. Synthèse de **I17** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(éthyl-2-oxo-2-aminoacétate)propoxy] calix[4]arène



Deux solutions, 230 µL de triéthylamine (1.7 mmol) dans 10 mL de CHCl₃ et 190 µL d'éthyl chloro(oxo)acétate (1.7 mmol) dans 10 mL de CHCl₃, ont été ajoutés simultanément en goutte à goutte dans 15 mL (CHCl₃) d'une solution de **I7** (0.25 g ; 0.28 mmol). Après une nuit d'agitation à 0 °C, la solution est évaporée à sec. Le produit **I17** en conformation 1,3 alternée (0.19 g ; Rdt = 68.8%) est purifié par une colonne de silice {(AcOEt/Cyclohexane) : (1/1)}.

Formule : C₇₂H₁₀₀N₄O₁₆

Masse moléculaire : 1277.58 g.mol⁻¹

Point de fusion : 202 °C

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I17**

Microanalyse pour C₇₂H₁₀₀N₄O₁₆ :

	%N	%C	%H
Calculée	4.39	67.69	7.89
Trouvée	4.33	67.41	7.95

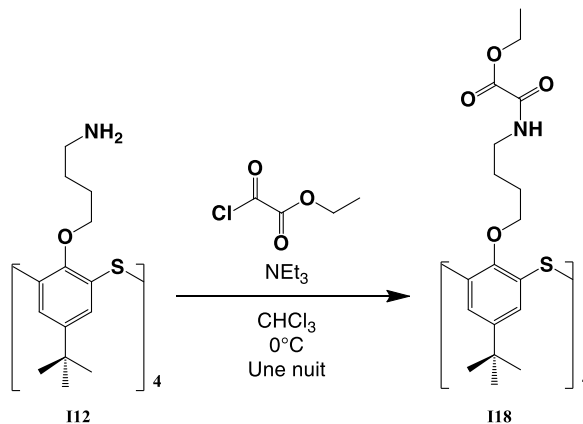
Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 300 MHz :

δ				δ			
1.21	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	3.84	s	8H	Ar-CH ₂ -Ar
1.24	s	36H	C(CH ₃) ₃	4.34	q	8H	CH ₃ -CH ₂
1.37	t	12H	CH ₃ -CH ₂	6.98	s	8H	Ar-H
3.06	q	8H	NH-CH ₂	7.06	t	4H	CH ₂ -NH-CO
3.34	t	8H	CH ₂ -O				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 14 ; 29.3 ; 31.6 ; 33.9 ; 36.9 ; 39.2 ; 63.2 ; 67.5 ; 125.6 ; 133.1 ; 144.4 ; 154.5 ; 156.5 ; 160.7.

ESI : $m/z = 1299.69$ $\{[M+Na]^+, \text{calculée} = 1300.56\}$; 661.33 $\{[M+CH_3CN+H+H]^{2+}, \text{calculée} = 660.29\}$

3.18. Synthèse de I18 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(éthyl-2-oxo-2-aminoacétate)butoxy] thiocalix[4]arène



Dans un tricol de 100 mL, 0.25 g de **I12** (0.24 mmol) est solubilisé dans 20 mL de $CHCl_3$. Le mélange est agité à 0 °C. Deux solutions, 170 μ L de triéthylamine (1.24 mmol) dans 10 mL de $CHCl_3$ et 140 μ L d'éthyl chloro(oxo)acétate (1.24 mmol) dans 10 mL de $CHCl_3$, ont été ajoutées simultanément en goutte à goutte. Après une nuit, la réaction est arrêtée. La solution est lavée quatre fois avec H_2O (4x40 mL), ensuite la phase organique est évaporée à sec. Le produit **I18** en conformation 1,3 alternée (0.22 g ; Rdt = 63.2%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : $C_{72}H_{100}N_4O_{16}S_4$

Masse moléculaire : 1405.84 $g \cdot mol^{-1}$

Point de fusion : 242 °C (Décomposition)

Microanalyse pour $C_{72}H_{100}N_4O_{16}S_4$:

	%N	%C	%H
Calculée	3.99	61.51	7.17
Trouvée	4.01	61.21	7.18

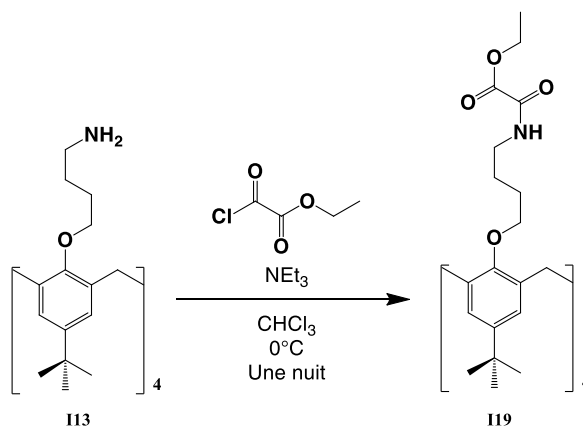
Spectre 1H RMN dans $CDCl_3$ à 500 MHz :

δ				δ			
1.13	m	8H	O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	3.82	t	8H	CH ₂ -O
1.23	s	36H	C(CH ₃) ₃	4.32	q	8H	CH ₃ -CH ₂
1.35	t	12H	CH ₃ -CH ₂	7.29	t	4H	CH ₂ -NH-CO
1.41	m	8H	NH-CH ₂ -CH ₂	7.15	s	8H	Ar-H
3.18	q	8H	NH-CH ₂				

Spectre ^{13}C RMN dans $CDCl_3$ à 125 MHz : $\delta = 14$; 25.4 ; 26.5 ; 31.4 ; 34.2 ; 39.8 ; 63.2 ; 68.4 ; 128 ; 128.2 ; 145.7 ; 156.5 ; 156.9 ; 160.7.

ESI : $m/z = 1427.6$ $\{[M+Na]^+, \text{calculée} = 1428.82\}$.

3.19. Synthèse de **I19** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(éthyl-2-oxo-2-aminoacétate)butoxy] calix[4]arène



Dans un tricol de 100 mL, 0.65 g de **I13** (0.69 mmol) est solubilisé dans 30 mL de CHCl_3 . Le mélange est agité à 0 °C. Deux solutions, 500 μL de triéthylamine (3.63 mmol) dans 10 mL de CHCl_3 et 400 μL d'éthyl chloro(oxo)acétate (3.5 mmol) dans 10 mL de CHCl_3 , ont été ajoutées simultanément en goutte à goutte. Après une nuit, la réaction est arrêtée. La solution est lavée quatre fois avec H_2O (4x50 mL), ensuite la phase organique est évaporée à sec. Le produit **I19** en conformation 1,3 alternée (0.89 g ; Rdt = 96.1%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après précipitation dans l'éther.

Formule : $\text{C}_{76}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_{16}$

Masse moléculaire : 1333.69 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 212 °C (Décomposition)

Microanalyse pour $\text{C}_{76}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_{16}$:

	%N	%C	%H
Calculée	4.2	68.44	8.16
Trouvée	4.11	68.14	8.22

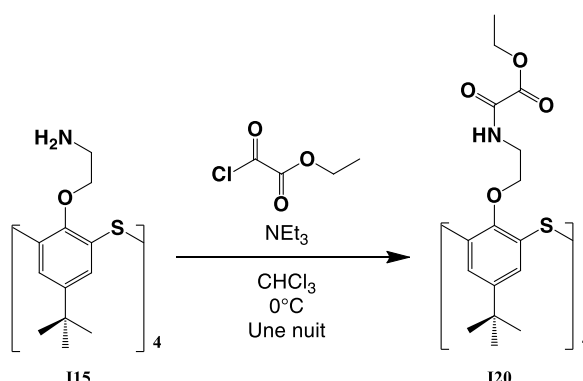
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 500 MHz :

δ				δ			
1.22	m	8H	O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	3.36	t	8H	CH ₂ -O
1.25	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.75	s	8H	Ar-CH ₂ -Ar
1.38	t	12H	CH ₃ -CH ₂	4.33	q	8H	CH ₃ -CH ₂
1.43	m	8H	NH-CH ₂ -CH ₂	6.94	t	4H	CH ₂ -NH-CO
3.24	q	8H	NH-CH ₂	7.2	s	8H	Ar-H

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 125 MHz : $\delta = 14$; 25.6 ; 27 ; 31.6 ; 33.8 ; 38.9 ; 39.9 ; 63.15 ; 70, 126, 133.1 ; 143.8 ; 154.5 ; 156.6 ; 160.7.

MALDI : $m/z = 1355.77$ $\{[\text{M}+\text{Na}]^+\}$, calculée = 1356.69}.

3.20. Synthèse de **I20** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(éthyl-2-oxo-2-aminoacétate)éthoxy] thiacalix[4]arène



Dans un tricol de 100 mL, 0.35 g de **I15** (0.39 mmol) est solubilisé dans 20 mL de CHCl_3 . Le mélange est agité à 0 °C. Deux solutions, 270 μL de triéthylamine (1.95 mmol) dans 10 mL de CHCl_3 et 210 μL d'éthyl chloro(oxo)acétate (1.95 mmol) dans 10 mL de CHCl_3 , ont été ajoutées simultanément en goutte à goutte. Après une nuit, la réaction est arrêtée. La solution est lavée quatre fois avec H_2O (4x40 mL), ensuite la phase organique est évaporée à sec. Le produit **I20** en conformation 1,3 alternée (0.38 g ; Rdt = 76.3%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après précipitation dans l'éther.

Formule : $\text{C}_{64}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$

Masse moléculaire : $1293.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 166 °C

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I20**

Microanalyse pour $\text{C}_{64}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$:

	%N	%C	%H
Calculée	4.33	59.42	6.54
Trouvée	4.21	59.64	6.76

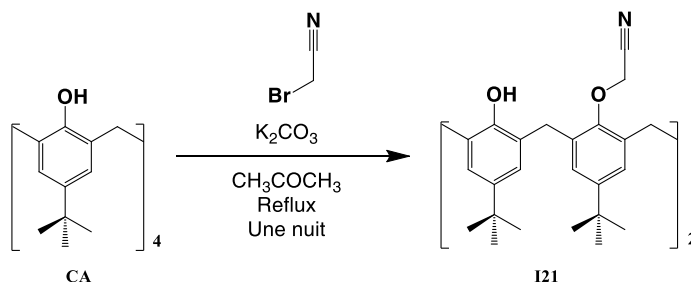
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 400 MHz :

δ			δ			
1.19	s	36H	4.35	q	8H	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$
1.38	t	12H	7.52	s	8H	Ar- H
3.45	q	8H	8.3	t	4H	$\text{CH}_2\text{-NH-CO}$
4.33	t	8H				$\text{CH}_2\text{-O}$

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 125 MHz : $\delta = 14 ; 31.2 ; 34.2 ; 39.4 ; 63.2 ; 70 ; 127.3 ; 132.4 ; 146.3 ; 156.7 ; 157.3 ; 160.6$.

ESI : 773.69 $\{[\text{M}+(\text{COOHx5})+\text{Na}+\text{H}]^{2+}$, calculée = 773.81 $\}$; 547.23 $\{[\text{M}-(\text{COCOOHx2})+(\text{Hx2})]^{2+}$, calculée = 547.74 $\}$; 445.41 $\{[\text{M}+\text{CH}_3\text{CN}+(\text{Hx3})]^{2+}$, calculée = 445.87 $\}$; 387.35 $\{[\text{M}+(\text{COOHx4})+(\text{Nax3})+\text{H}]^{4+}$, calculée = 445.87 $\}$.

3.21. Synthèse de I21 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis-[cyanométhoxy]- 26,28-dihydroxycalix[4]arène



La synthèse a été effectuée selon B. Schazmann, G. McMahon, K. Nolan, D. Diamond, *Supramol. Chem.*, **2005**, *17*, 393.

Formule : C₄₈H₅₈N₂O₄

Masse moléculaire : 726.99 g.mol⁻¹

Point de fusion : 288 °C

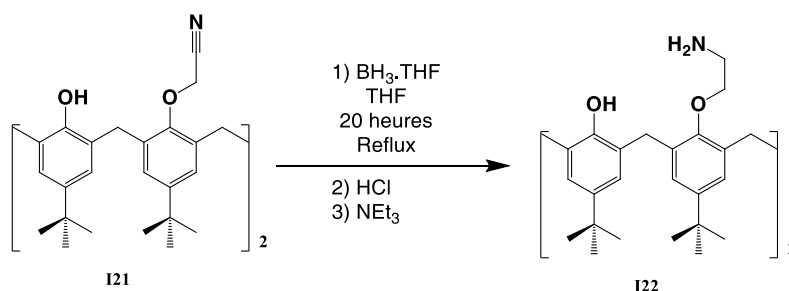
Structure cristalline : Voir Annexe III, structure I21

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.01	s	18H	C(CH ₃) ₃	4.81	s	4H	O-CH ₂
1.32	s	18H	C(CH ₃) ₃	6.73	s	4H	Ar-H
3.45	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar	7.12	s	4H	Ar-H
4.23	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 31.5 ; 31.9 ; 34.5 ; 60.9 ; 115.5 ; 125.7 ; 126.6 ; 128.2 ; 135.4 ; 142.9 ; 149 ; 150.3.

3.22. Synthèse de I22 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis-[aminoéthoxy]- 26,28-dihydroxycalix[4]arène



La synthèse a été effectuée selon A. Casnati, L. Baldini, F. Sansone, R. Ungaro, N. Armaroli, D. Pompei, F. Barigelletti, *Supramol. Chem.*, **2002**, *14*, 281.

Formule : C₄₈H₆₆N₂O₄

Masse moléculaire : 735.05 g.mol⁻¹

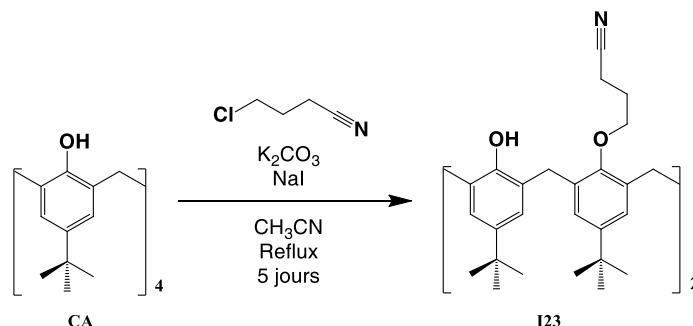
Point de fusion : 222 °C

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 400 MHz :

δ				δ			
1.08	s	18H	C(CH ₃) ₃	4.05	s	4H	O-CH ₂
1.22	s	18H	C(CH ₃) ₃	4.30	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar
2.1	t	4H	-NH ₂	6.95	s	4H	Ar-H
3.28	t	4H	CH ₂ -NH ₂	7.02	s	4H	Ar-H
3.35	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar				

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 100 MHz : $\delta = 31.1 ; 41.4 ; 76.8 ; 78 ; 128.8 ; 129.4 ; 130.1 ; 133.5 ; 136.4 ; 137 ; 152.1 ; 157.1$.

3.23. Synthèse de I23 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis-[cyanopropyl]- 26,28-dihydroxycalix[4]arène



La synthèse a été effectuée selon J. Scheerder, M. Fochi, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 7815.

Formule : $\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$

Masse moléculaire : $783.09 \text{ g.mol}^{-1}$

Point de fusion : $< 320 \text{ }^\circ\text{C}$

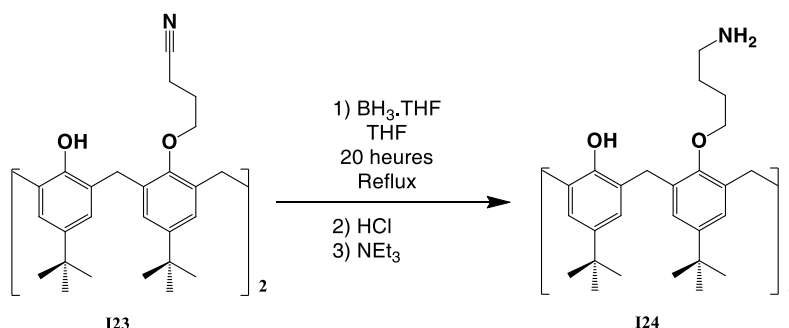
Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I23**

Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 500 MHz :

δ				δ			
1.02	s	18H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.09	t	4H	$\text{O}-\text{CH}_2$
1.29	s	18H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.18	AB	4H	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$
2.32	m	4H	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	6.87	s	4H	$\text{Ar}-\text{H}$
3.03	t	4H	CH_2-NH_2	7.06	s	4H	$\text{Ar}-\text{H}$
3.39	AB	4H	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$	7.39	s	2H	$-\text{OH}$

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 100 MHz : $\delta = 14.4 ; 26.7 ; 31 ; 31.7 ; 32 ; 33.9 ; 34 ; 73.4 ; 119.4 ; 125.3 ; 125.8 ; 127.5 ; 132.5 ; 142.1 ; 147.6 ; 148.7 ; 150.3$.

3.24. Synthèse de I24 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis-[aminobutyl]- 26,28-dihydroxycalix[4]arène



La synthèse a été effectuée selon A. Casnati, L. Baldini, F. Sansone, R. Ungaro, N. Armaroli, D. Pompei, F. Barigelletti, *Supramol. Chem.*, **2002**, 14, 281.

Formule : $\text{C}_{52}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4$

Masse moléculaire : $791.15 \text{ g.mol}^{-1}$

Point de fusion : $< 320 \text{ }^\circ\text{C}$

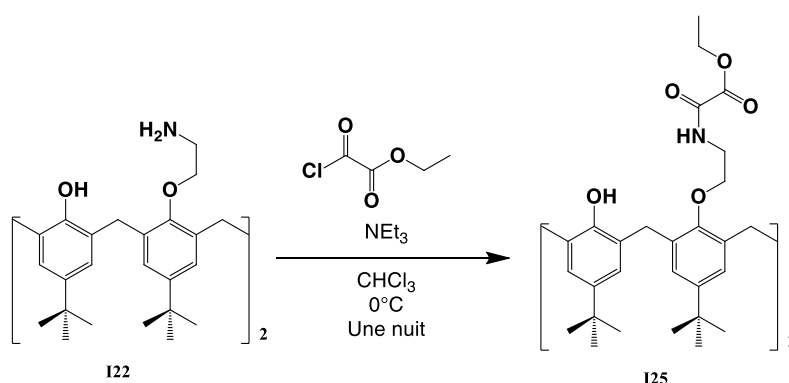
Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I23**

Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 300 MHz :

δ				δ			
0.97	s	18H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3.99	t	4H	$\text{O}-\text{CH}_2$
1.28	s	18H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.27	AB	4H	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$
1.86	m	4H	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	6.80	s	4H	$\text{Ar}-\text{H}$
2.05	m	4H	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	7.04	s	4H	$\text{Ar}-\text{H}$
2.86	t	4H	CH_2-NH_2	7.58	s	2H	$-\text{OH}$
3.30	AB	4H	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$				

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 100 MHz : $\delta = 27 ; 30 ; 30.6 ; 31.3 ; 33.4 ; 41.6 ; 124.6 ; 125 ; 127.3 ; 132.2 ; 141 ; 146.3 ; 149.5 ; 150.3$.

3.25. Synthèse de **I25** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis-[aminobutyl]- 26,28-dihydroxycalix[4]arène



Dans un tricol de 100 mL, 0.2 g de **I22** (0.27 mmol) est solubilisé dans 20 mL de CHCl_3 . Le mélange est agité à 0 °C. Deux solutions, 110 μL de triéthylamine (0.81 mmol) dans 10 mL de CHCl_3 et 80 μL d'éthyl chloro(oxo)acétate (0.68 mmol) dans 10 mL de CHCl_3 , ont été ajoutées simultanément en goutte à goutte. Après une nuit, la réaction est arrêtée. La solution est lavée quatre fois avec H_2O (4x40 mL), ensuite, la phase organique est évaporée à sec. Le produit **I25** en conformation cône (0.20 g ; Rdt = 81%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{10}$

Masse moléculaire : $935.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 284 °C

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I25**

Microanalyse pour $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{10}$:

	%N	%C	%H
Calculée	3.00	71.92	7.98
Trouvée	2.74	71.91	7.96

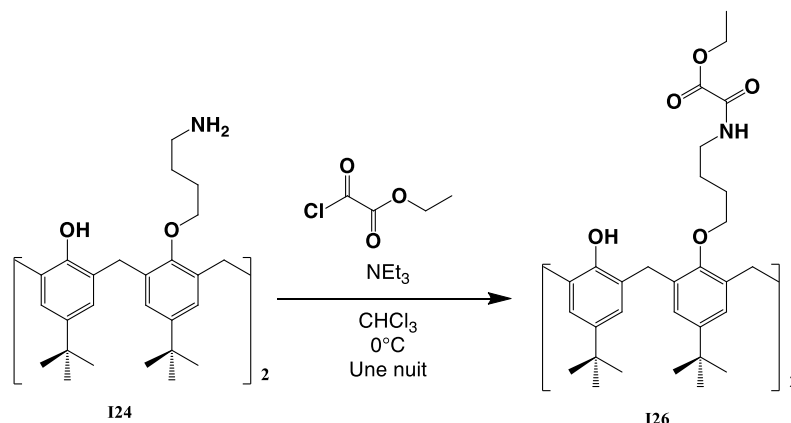
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 500 MHz :

δ				δ			
1.03	s	18H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.19	AB	4H	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$
1.22	s	18H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.23	q	4H	CH_3-CH_2-
1.25	t	6H	CH_3-CH_2-	6.9	s	4H	$\text{Ar}-\text{H}$
3.35	AB	4H	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$	7.03	s	4H	$\text{Ar}-\text{H}$
4.02	q	4H	$\text{CH}_2-\text{NH}-$	7.82	s	2H	$-\text{OH}$
4.14	t	4H	$\text{O}-\text{CH}_2$	8.72	t	2H	$-\text{NH}-\text{CO}$

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 125 MHz : $\delta = 13.7 ; 31 ; 31.6 ; 31.9 ; 33.8 ; 34 ; 39.8 ; 62.9 ; 74.4 ; 125.3 ; 125.8 ; 127.4 ; 132.7 ; 142.1 ; 147.8 ; 148.7 ; 150.1 ; 157.6 ; 160.4$.

MALDI : $m/z = 957.51 \{[\text{M}+\text{Na}]^+, \text{calculée} = 958.17\}$.

3.26. Synthèse de I26 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis-[(éthyl-2-oxo-2-aminoacétate)butoxy]-26,28-dihydroxycalix[4]arène



Dans un tricol de 100 mL, 0.85 g de **I24** (1.07 mmol) est solubilisé dans 20 mL de CHCl_3 . Le mélange est agité à 0°C . Deux solutions, 370 μL de triéthylamine (2.68 mmol) dans 10 mL de CHCl_3 et 310 μL d'éthyl chloro(oxo)acétate (2.68 mmol) dans 10 mL de CHCl_3 , ont été ajoutées simultanément et goutte à goutte. Après une nuit, la réaction est arrêtée. La solution est lavée quatre fois avec H_2O (4x40 mL), ensuite la phase organique est évaporée à sec. Le produit **I26** en conformation cône (0.20 g ; Rdt = 61%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après purification par une colonne de silice avec AcOEt/Cyclohexane (1/1).

Formule : $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_{10}$

Masse moléculaire : $991.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 248°C

Microanalyse pour $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_{10}\cdot\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$:

	%N	%C	%H
Calculée	2.60	71.21	8.40
Trouvée	2.64	71.8	8.37

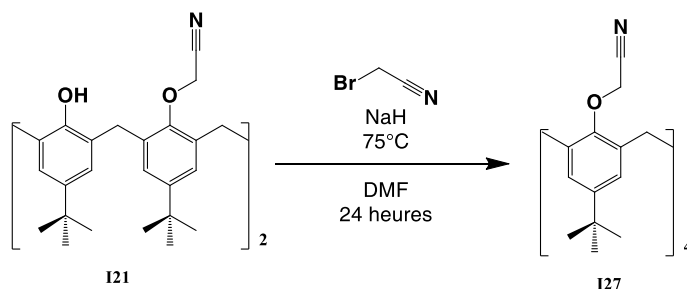
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 500 MHz :

δ				δ			
0.91	s	18H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3.79	t	4H	$\text{O}-\text{CH}_2$
1.27	s	18H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.21	AB	4H	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$
1.31	t	6H	CH_3-CH_2-	4.27	q	4H	CH_3-CH_2-
1.97	m	4H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	6.74	s	4H	$\text{Ar}-\text{H}$
1.97	m	4H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	7.04	s	4H	$\text{Ar}-\text{H}$
3.30	AB	4H	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$	7.22	s	2H	$-\text{OH}$
3.57	q	4H	$\text{CH}_2-\text{NH}-$	7.91	t	2H	$-\text{NH}-\text{CO}$

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 125 MHz : $\delta = 13.9 ; 26 ; 27 ; 30.9 ; 31.6 ; 31.7 ; 33.8 ; 39.5 ; 63 ; 125.1 ; 125.5 ; 127.8 ; 132.3 ; 141.7 ; 146.9 ; 149.7 ; 150.4 ; 157.2 ; 160.8$.

MALDI : $m/z = 990.57 \{[\text{M}]^+, \text{calculée} = 991.30\}$.

3.27. Synthèse de **I27** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis (cyanométhoxy) calix[4]arène



La synthèse a été effectuée selon H. Halouani, I. Dumazet-Bonnamour, M. Perrin, R. Lamartine, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6521.

Formule : C₅₂H₆₀N₄O₄

Masse moléculaire : 805.06 g.mol⁻¹

Point de fusion : 248 °C

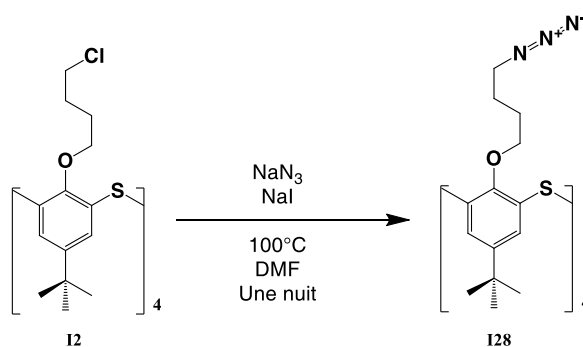
Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I27**

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.01	s	36H	C(CH ₃) ₃	4.80	s	8H	O-CH ₂
3.20	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar	6.78	s	8H	Ar-H
4.27	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 100 MHz : δ = 31.5 ; 34.4 ; 59.8 ; 126.2 ; 133.2 ; 147.3 ; 152.1 ; 170.9.

3.28. Synthèse de **I28** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis (azidobutoxy) calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.1 g de **I2** (0.09 mmol), 0.12 g d'azoture de sodium (1.84 mmol) et 40 mL de DMF en présence de NaI sous forme catalytique. Le mélange est agité à 100°C pendant une nuit. Après évaporation du DMF, le résidu est solubilisé dans 30 mL de CHCl₃, lavé trois fois avec H₂O (3x30 mL). Ensuite, le CHCl₃ est évaporé, le produit **I28** en conformation 1,3 alternée (0.07 g ; Rdt = 69%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après précipitation dans méthanol.

Formule : C₅₆H₇₆N₁₂O₄S₄

Masse moléculaire : 1109.54 g.mol⁻¹

Point de fusion : 244 °C (Décomposition)

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **I28**

Microanalyse pour : C₅₆H₇₆N₁₂O₄S₄:

	%N	%C	%H
Calculée	15.15	60.62	6.90
Trouvée	15.28	60.61	6.96

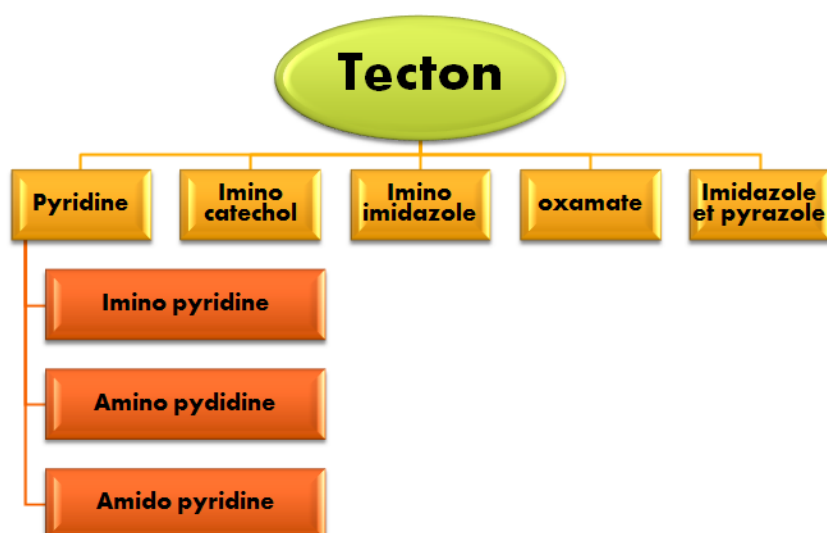
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 300 MHz :

δ				δ			
1.14	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$	3.14	t	8H	$\text{CH}_2\text{-N}$
1.26	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3.83	t	8H	O-CH_2
1.39	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$	7.30	s	8H	Ar-H

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 75 MHz : $\delta = 25.3 ; 26.2 ; 31.3 ; 34.2 ; 51.3 ; 68.2 ; 127.8 ; 128.2 ; 145.7 ; 156.9$.

4. Synthèse des Tectons

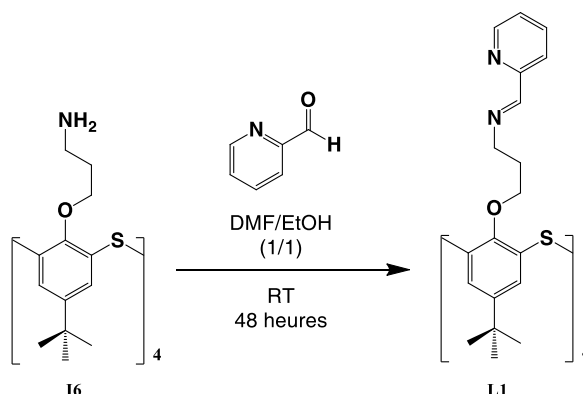
Dans les parties qui suit nous présentons la synthèse de différents tectons **L1-L33** obtenus lors de nos travaux. Ces nouveaux produits sont classés par famille selon la fonction greffée sur **CA** ou bien **TCA** :



Nous disposons de cinq familles de tectons dont la première (Famille des pyridines) est composée en trois parties selon la position du site de coordinant sur le noyau aromatique.

5. Synthèse des imino pyridines

5.1. Synthèse de **L1** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(2-pyridylidéniminopropoxy) thiacalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL sont introduits 0.7 g (0.73 mmol) de **I6**, 560 μ L (5.84 mmol) de pyridine-2-carboxaldéhyde et 40 mL du mélange EtOH/DMF (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant 2 jours. 100 mL d'acétonitrile a été ajouté et le précipité blanc formé (**L1** ; 0.49 g ; Rdt = 51%) a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'éther de pétrole (100 mL). Le filtrat est stocké au réfrigérateur. Après une semaine, un autre précipité blanc (**L1** ; 0.26 g ; Rdt = 27%) a été récupéré. Le tecton **L1** en conformation 1,3 alternée (0.75 ; Rdt = 78%) est obtenu.

Formule : $C_{76}H_{88}N_8O_4S_4$

Masse moléculaire : 1305.82 $g \cdot mol^{-1}$

Point de fusion : 182 °C

UV : dans $CHCl_3/MeOH(1/1)$, $\lambda_{max} = 238$ nm, $\epsilon = 75318$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L1**

Microanalyse pour : $C_{76}H_{88}N_8O_4S_4 \cdot H_2O$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.46	68.95	6.85
Trouvée	8.22	68.9	6.82

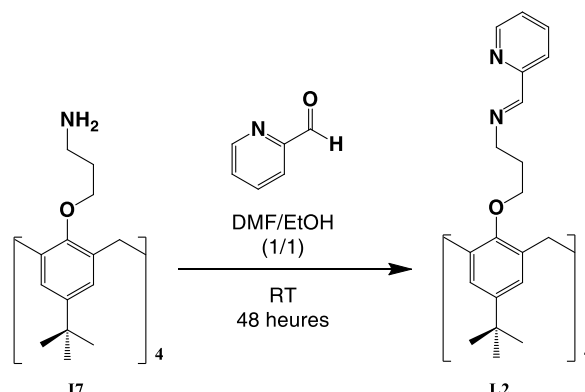
Spectre 1H RMN dans $CDCl_3$ à 300 MHz :

δ			δ		
1.2	s	36H	$C(CH_3)_3$	7.33	s 8H Ar-H
1.44	m	8H	$CH_2-CH_2-CH_2$	7.69	t 4H Py-H
3.45	t	8H	CH_2-N	8	d 4H Py-H
4	t	8H	O- CH_2	8.24	s 4H CH=N
7.28	m	4H	Py-H	8.59	d 4H Py-H

Spectre ^{13}C RMN dans $CDCl_3$ à 100 MHz : $\delta = 29.9$; 31.3 ; 31.4 ; 34.3 ; 58.3 ; 66.8 ; 120.8 ; 124.5 ; 127.6 ; 128 ; 136.4 ; 145.6 ; 149.2 ; 154.8 ; 156.8 ; 161.5.

ESI : $m/z = 1306.59$ $\{[M+H]^+, \text{calculée} = 1306.82\}$.

5.2. Synthèse de **L2** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(2-pyridylidéniminopoxy) calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL sont introduits 0.5 g (0.56 mmol) de **I7**, 440 μL (4.55 mmol) de pyridine-2-carboxaldéhyde et 40 mL du mélange EtOH/DMF (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant 2 jours. 100 mL d'acétonitrile a été ajouté et le précipité blanc formé (**L2** ; 0.31 g ; Rdt = 41.7%) a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'éther de pétrole (90 mL). Le filtrat est stocké au réfrigérateur. Après une semaine, un autre précipité blanc (**L2** ; 0.16 g ; Rdt = 21.5%) a été récupéré. Le tecton **L2** (0.47 g ; Rdt = 63.2%) est obtenu en conformation 1,3 alternée.

Formule : $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_4$

Masse moléculaire : $1233.67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : $124 \text{ }^\circ\text{C}$

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1/1), $\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$, $\varepsilon = 51872 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Microanalyse pour $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_4$:

	%N	%C	%H
Calculée	9.08	77.89	7.84
Trouvée	8.96	77.76	8.00

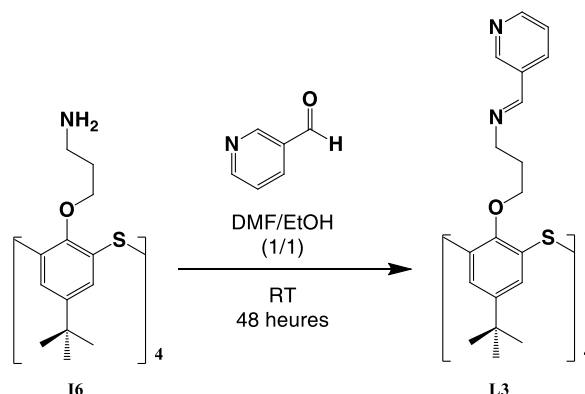
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 300 MHz :

δ			δ				
1.23	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7.26	m	4H	Py- H
1.47	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	7.69	t	4H	Py- H
3.46	t	8H	$\text{CH}_2\text{-N}$	7.98	d	4H	Py- H
3.51	t	8H	O-CH_2	8.23	s	4H	CH=N
3.81	s	8H	Ar- CH_2 -Ar	8.6	d	4H	Py- H
6.97	s	8H	Ar- H				

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 75 MHz : $\delta = 30.3 ; 31.6 ; 33.9 ; 58.4 ; 68.3 ; 120.8 ; 124.5 ; 125.7 ; 133 ; 136.4 ; 143.8 ; 149.2 ; 154.6 ; 154.8 ; 161.3$.

ESI: $m/z = 1333.65 \{[\text{M}+\text{CH}_3\text{COOH}+\text{K}]^+\}$, calculée = 1332.82 ; $1233.66 \{[\text{M}]^+\}$, calculée = 1233.67 ; $1144.73 \{\text{M}-(\text{Py}-\text{CH})\}$, calculée = 1144.57.

5.3. Synthèse de **L3** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(3-pyridylideniminopropoxy) thiocalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL sont introduits 0.7 g (0.73 mmol) de **I6**, 560 μ L (5.84 mmol) de pyridine-3-carboxaldéhyde et 40 mL du mélange EtOH/DMF (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant 2 jours. 100 mL d'acétonitrile a été ajouté et le précipité blanc formé (**L3** ; 0.33 g ; Rdt = 34.3%) a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'éther de pétrole (100 mL). Le filtrat est stocké au réfrigérateur. Après une semaine, un autre précipité blanc (**L3** ; 0.35 g ; Rdt = 36.3%) a été récupéré. Le tecton **L3** (0.68 g ; Rdt = 70.6%) est obtenu en conformation 1,3 alternée.

Formule : $C_{76}H_{88}N_8O_4S_4$

Masse moléculaire : $1305.82 \text{ g.mol}^{-1}$

Point de fusion : $188 \text{ }^\circ\text{C}$

UV : dans $CHCl_3/MeOH$ (1/1), $\lambda_{max} = 238 \text{ nm}$, $\epsilon = 94719 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L3**

Microanalyse pour $C_{76}H_{88}N_8O_4S_4.C_2H_5OH.H_2O$:

	%N	%C	%H
Calculée	8,18	68,39	7,06
Trouvée	8,20	68,47	6,68

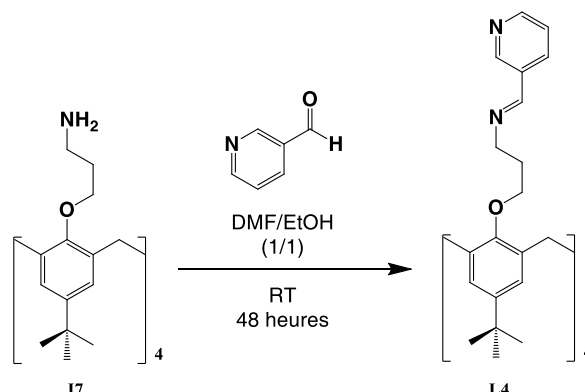
Spectre $^1\text{H RMN}$ dans $CDCl_3$ à 300 MHz :

δ			δ		
1.21	s	36H	7.31	s	8H
		$C(CH_3)_3$			Ar- H
1.39	m	8H	8.01	t	4H
		$CH_2-CH_2-CH_2$			Py- H
3.39	t	8H	8.12	s	4H
		CH_2-N			CH=N
3.97	t	8H	8.60	d	4H
		O- CH_2			Py- H
7.29	m	4H	8.79	d	4H
		Py- H			Py- H

Spectre $^{13}\text{C RMN}$ dans $CDCl_3$ à 75 MHz : $\delta = 30 ; 31.3 ; 34.3 ; 58.8 ; 66.6 ; 123.6 ; 127.5 ; 128 ; 131.8 ; 134.4 ; 145.7 ; 150 ; 151.3 ; 156.8 ; 157.4$.

ESI : $m/z = 1305.59 \{[M]^+, \text{calculée} = 1305.82\} ; 653.29 \{[M+H+H]^{2+}, \text{calculée} = 653.91\} ; 435.87 \{[M+H+H+H]^{3+}, \text{calculée} = 436.27\}$.

5.4. Synthèse de **L4** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(3-pyridylidéniminopoxy) calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL sont introduits 0.5 g (0.56 mmol) de **I7**, 440 μ L (4.55 mmol) de pyridine-3-carboxaldéhyde et 40 mL du mélange EtOH/DMF (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant 2 jours. 100 mL d'acétonitrile a été ajouté et le précipité blanc formé (**L4** ; 0.34 g ; Rdt = 48.3%) a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'éther de pétrole (60 mL). Le filtrat est stocké au réfrigérateur. Après une semaine, un autre précipité blanc (**L4** ; 0.18 g ; Rdt = 25.6%) a été récupéré. Le tecton **L4** (0.52 g ; Rdt = 73.9%) est obtenu en conformation 1,3 alternée.

Formule : $C_{80}H_{96}N_8O_4$

Masse moléculaire : 1233.67 $g \cdot mol^{-1}$

Point de fusion : 122 °C

UV : dans $CHCl_3/MeOH$ (1/1), $\lambda_{max} = 238$ nm, $\epsilon = 62528$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

Microanalyse pour $C_{80}H_{96}N_8O_4 \cdot H_2O$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.95	76,77	7.89
Trouvée	8.83	76,41	7,98

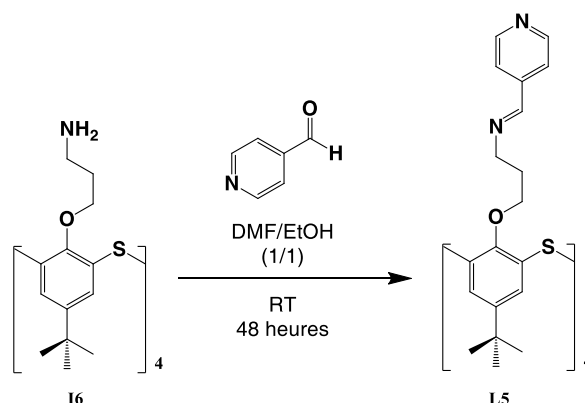
Spectre 1H RMN dans $CDCl_3$ à 300 MHz :

δ			δ				
1.23	s	36H	$C(CH_3)_3$	7.30	m	4H	Py- H
1.38	m	8H	$CH_2-CH_2-CH_2$	8	t	4H	Py- H
3.38	t	8H	CH_2-N	8.11	s	4H	CH=N
3.48	t	8H	O- CH_2	8.6	d	4H	Py- H
3.82	s	8H	Ar- CH_2 -Ar	8.79	d	4H	Py- H
6.96	s	8H	Ar- H				

Spectre ^{13}C RMN dans $CDCl_3$ à 75 MHz : $\delta = 30.3$; 31.7 ; 34 ; 39.1 ; 58.8 ; 68.1 ; 123.6 ; 125.6 ; 131.8 ; 133 ; 134.4 ; 143.8 ; 150 ; 151.2 ; 154.6 ; 157.2.

ESI : $m/z = 1233.76$ $\{[M]^+, \text{calculée} = 1233.67\}$; 617.88 $\{[M+H+H]^{2+}, \text{calculée} = 617.83\}$.

5.5. Synthèse de **L5** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(4-pyridylideneiminopropoxy) thiocalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL sont introduits 0.7 g (0.73 mmol) de **16**, 560 μ L (5.84 mmol) de pyridine-4-carboxaldéhyde et 40 mL de mélange EtOH/DMF (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant 2 jours. 100 mL d'acétonitrile a été ajouté et le précipité blanc formé (**L5** ; 0.53 g ; Rdt = 55%) a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'éther de pétrole (100 mL). Le filtrat est stocké au réfrigérateur. Après une semaine, un autre précipité blanc (**L5**; 0.25 g ; Rdt = 25.9%) a été récupéré. Le tecton **L5** (0.78 g ; Rdt = 80.9%) est obtenu en conformation 1,3 alternée.

Formule : $C_{76}H_{88}N_8O_4S_4$

Masse moléculaire : $1305.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : $244 \text{ }^\circ\text{C}$

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1/1), $\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$, $\varepsilon = 116016 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L5**

Microanalyse pour $C_{76}H_{88}N_8O_4S_4\cdot C_2H_5OH\cdot H_2O$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.2	68.54	6.86
Trouvée	8.11	68.76	6.71

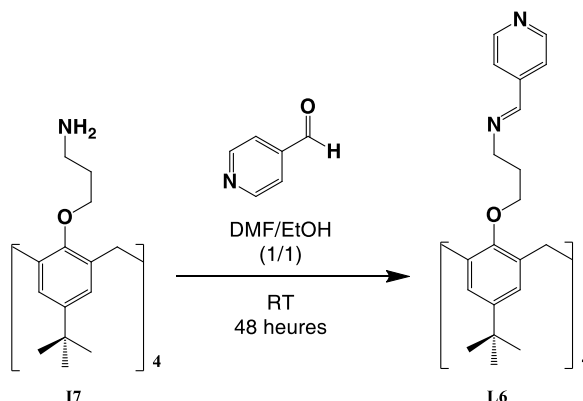
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 300 MHz :

δ			δ		
1.21	s	36H	$C(\text{CH}_3)_3$	7.31	s 8H Ar- H
1.38	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	7.50	d 8H Py- H
3.39	t	8H	$\text{CH}_2\text{-N}$	8.06	s 4H CH=N
3.97	t	8H	O- CH_2	8.64	d 8H Py- H

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 100 MHz : $\delta = 29.8 ; 31.3 ; 34.3 ; 58.7 ; 66.5 ; 121.8 ; 127.4 ; 128 ; 143 ; 145.7 ; 150.4 ; 156.7 ; 158.4$.

ESI : $m/z = 1306.59 \{[\text{M}+\text{H}]^+, \text{calculée} = 1306.82\} ; 653.29 \{[\text{M}+\text{H}+\text{H}]^{2+}, \text{calculée} = 653.91\}$.

5.6. Synthèse de **L6** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(4-pyridylidéniminopoxy) calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL sont introduits 0.5 g (0.56 mmol) de **17**, 440 μ L (4.55 mmol) de pyridine-4-carboxaldéhyde et 40 mL de mélange EtOH/DMF (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant 2 jours. 100 mL d'acétonitrile a été ajouté et le précipité blanc formé (**L6** ; 0.29 g ; Rdt = 41.2%) a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'éther de pétrole (60 mL). Le filtrat est stocké au réfrigérateur. Après une semaine, un autre précipité blanc (**L6** ; 0.16 g ; Rdt = 22.7%) a été récupéré. Le tecton **L6** (0.45 g ; Rdt = 63.9%) est obtenu en conformation 1,3 alternée.

Formule : $C_{80}H_{96}N_8O_4$

Masse moléculaire : $1233.67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : $166 \text{ }^\circ\text{C}$

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1/1), $\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$, $\varepsilon = 38128 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L6**

Microanalyse pour $C_{80}H_{96}N_8O_4\cdot H_2O$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.95	76.77	7.89
Trouvée	8.83	76.41	7.98

Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 300 MHz :

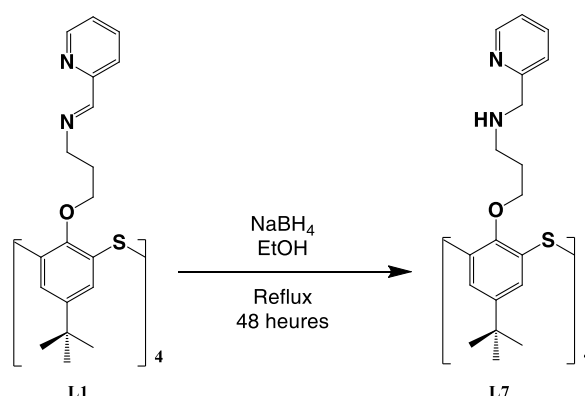
δ			δ		
1.23	s	36H	6.96	s	8H
		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$			Ar- H
1.36	m	8H	7.50	d	8H
		$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$			Py- H
3.38	t	8H	8.04	s	4H
		$\text{CH}_2\text{-N}$			CH=N
3.47	t	8H	8.65	d	8H
		O- CH_2			Py- H
3.82	s	8H			
		Ar- CH_2 -Ar			

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 75 MHz : $\delta = 30.1 ; 31.7 ; 34 ; 39.2 ; 58.8 ; 68 ; 121.8 ; 125.5 ; 133 ; 143 ; 143.9 ; 150.4 ; 154.6 ; 158.2$.

ESI : $m/z = 1234.76 \{[\text{M}+\text{H}]^+, \text{calculée} = 1234.67\}$.

6. Synthèse des amino pyridines

6.1. Synthèse de **L7** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(2-pyridinylmethylamino)propoxy] thiocalix[4]arène



Dans un ballon de 100 mL, sont introduits 0,2 g de **L1** (0.15 mmol) et 30 mL de EtOH en présence de 0.12 g de NaBH_4 (3 mmol). La réaction est mise à reflux pendant 48 heures puis le solvant est évaporé à sec. Le solide est ensuite mis en suspension dans 50 mL d'eau distillée et le tecton **L7** est extrait trois fois avec CHCl_3 (3x50 mL). La phase organique est évaporée et le produit **L7** en conformation 1,3 alternée (0.17 g ; Rdt = 85%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : $\text{C}_{76}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4$

Masse moléculaire : 1313.89 g.mol⁻¹

Point de fusion : 172 °C

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1/1), λ_{max} = 261 nm, ϵ = 49260 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour $\text{C}_{76}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.53	69.47	7.36
Trouvée	8.22	69.18	7.46

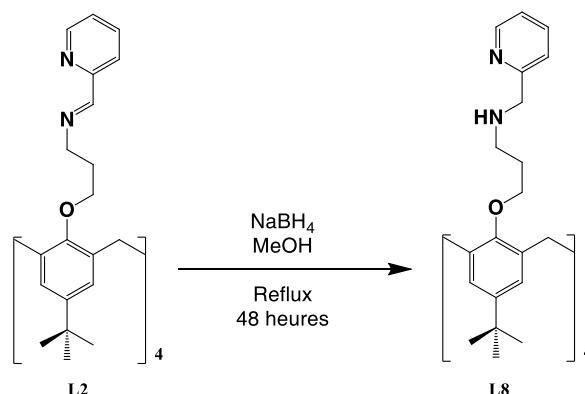
Spectre ¹H RMN dans CDCl_3 à 300 MHz :

δ				δ			
1.22	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7.09	m	4H	Py- H
1.29	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	7.27	d	4H	Py- H
2.48	t	8H	$\text{CH}_2\text{-N}$	7.3	s	8H	Ar- H
3.78	s	8H	Py- CH_2	7.57	m	4H	Py- H
3.91	t	8H	O- CH_2	8.48	d	4H	Py- H

Spectre ¹³C RMN dans CDCl_3 à 125 MHz : δ = 29.7 ; 31.3 ; 34.2 ; 46.4 ; 55.4 ; 67.3 ; 121.7 ; 121.9 ; 136.3 ; 145.5 ; 149.1 ; 157.1 ; 160.3.

ESI : m/z = 1313.63 $\{[\text{M}]^+\}$, calculée = 1313.89 ; 657.34 $\{[\text{M}+\text{H}+\text{H}]^{2+}\}$, calculée = 657.94.

6.2. Synthèse de **L8**: 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(2-pyridinylmethylamino)propoxy] calix[4]arène



Dans un ballon de 100 mL, sont introduits 0,5 g de **L2** (0.4 mmol) et 40 mL de MeOH en présence de 0.31 g de NaBH₄ (8.1 mmol). La réaction est mise à reflux pendant 48 heures, ensuite, le solvant est évaporé à sec. Le solide est ensuite mis en suspension dans 50 mL d'eau distillée et le tecton **L8** est extrait trois fois avec CHCl₃ (3x50 mL). La phase organique est évaporée et le produit **L8** en conformation 1,3 alternée (0.42 g ; Rdt = 83.5%) est obtenu sous forme d'une poudre jaune claire.

Formule : C₈₀H₁₀₄N₈O₄

Masse moléculaire : 1240.82 g.mol⁻¹

Point de fusion : 122 °C

UV : dans CHCl₃/MeOH (1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 28688 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L8**

Microanalyse pour C₈₀H₁₀₄N₈O₄ :

	%N	%C	%H
Calculée	9.02	77.38	8.44
Trouvée	8.73	77.24	8.58

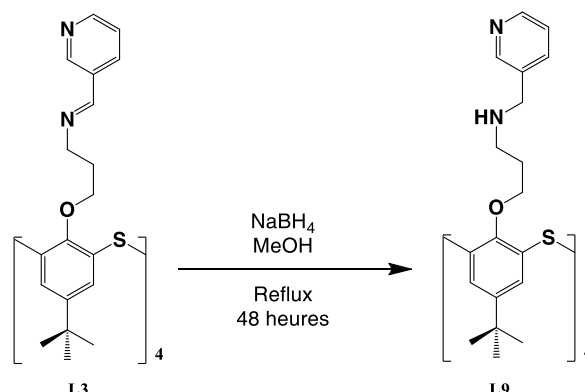
Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ			δ			
1.22	s	36H	6.93	s	8H	Ar- <i>H</i>
1.51	m	8H	7.11	t	4H	Py- <i>H</i>
2.55	t	8H	7.28	d	4H	Py- <i>H</i>
3.46	t	8H	7.59	t	4H	Py- <i>H</i>
3.69	s	8H	8.50	d	4H	Py- <i>H</i>
3.83	s	8H				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 300 MHz : δ = 30.5 ; 31.7 ; 33.9 ; 38.7 ; 46.7 ; 55.4 ; 69.4 ; 121.8 ; 122.1 ; 126.3 ; 133 ; 136.4 ; 143.4 ; 149.2 ; 154.6 ; 160.4.

ESI : m/z = 1241.83 {[M+H]⁺, calculée = 1241.82} ; 621.41 {[M+H+H]²⁺, calculée = 621.91}.

6.3. Synthèse de **L9** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(3-pyridinylmethylamino)propoxy] thiocalix[4]arène



Dans un ballon de 100 mL, sont introduits 0.3 g de **L3** (0.23 mmol) et 30 mL de MeOH en présence de 0.18 g de NaBH₄ (4.6 mmol). La réaction est mise à reflux pendant 48 heures, ensuite, le solvant est évaporé à sec. Le solide est ensuite mis en suspension dans 50 mL d'eau distillée et le tecton **L9** est extrait trois fois avec CHCl₃ (3x50 mL). La phase organique est évaporée et le produit **L9** en conformation 1,3 alternée (0.28 g ; Rdt = 94%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₇₆H₉₆N₈O₄S₄

Masse moléculaire : 1313.89 g.mol⁻¹

Point de fusion : 192 °C

UV : dans CHCl₃/MeOH (1/1), λ_{max} = 264 nm, ε = 50020 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L9**

Microanalyse pour C₇₆H₉₆N₈O₄S₄.H₂O :

	%N	%C	%H
Calculée	8.41	68.53	7.42
Trouvée	8.18	68.25	7.32

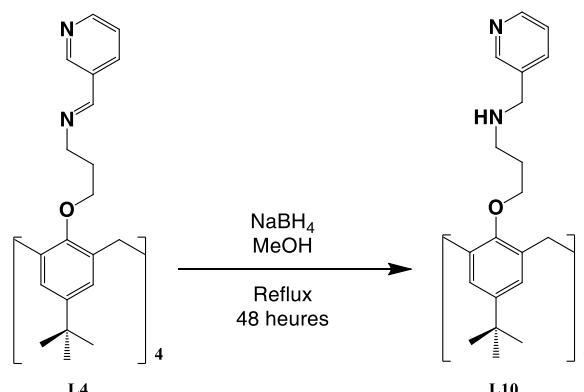
Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 300 MHz :

δ	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	δ	m	4H	Py- <i>H</i>
1.15	s	36H	C(CH ₃) ₃	7.18	s	8H	Ar- <i>H</i>
1.22	t	8H	CH ₂ -N	7.53	td	4H	Py- <i>H</i>
2.37	s	8H	Py-CH ₂	8.43	d	4H	Py- <i>H</i>
3.59	t	8H	NH-CH ₂	8.45	d	4H	Py- <i>H</i>

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 29.4 ; 31.3 ; 34.3 ; 46.2 ; 51.3 ; 66.6 ; 123.3 ; 127.4 ; 127.9 ; 135.6 ; 135.9 ; 145.6 ; 148.4 ; 149.6 ; 156.7.

ESI : 1313.65 {[M]⁺, calculée = 1313.89} ; 657.32 {[M+H]²⁺, calculée = 657.93}.

6.4. Synthèse de **L10** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(3-pyridinylmethylamino)propoxy] calix[4]arène



Dans un ballon de 100 mL, sont introduits 0.5 g de **L4** (0.4 mmol) et 40 mL de MeOH en présence de 0.31 g de NaBH₄ (8,1 mmol). La réaction est mise à reflux pendant 48 heures, ensuite, le solvant est évaporé à sec. Le solide est mis en suspension dans 50 mL d'eau distillée et le tecton **L10** est extrait trois fois avec CHCl₃ (3x50 mL). La phase organique est évaporée et le produit **L10** en conformation 1,3 alternée (0.38 g ; Rdt = 75.5%) est obtenu sous forme d'une poudre jaune claire.

Formule : C₈₀H₁₀₄N₈O₄

Masse moléculaire : 1241.73 g.mol⁻¹

Point de fusion : 138 °C

UV : dans CHCl₃/MeOH (1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 20488 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₈₀H₁₀₄N₈O₄.H₂O :

	%N	%C	%H
Calculée	8.89	76.27	8.48
Trouvée	8.52	76.53	8.42

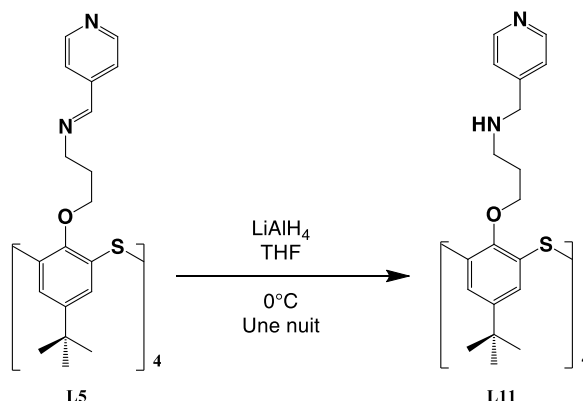
Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ			δ		
1.23	s	36H	C(CH ₃) ₃	6.92	s 8H Ar- H
1.23	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	7.18	t 4H Py- H
2.24	t	8H	CH ₂ -N	7.56	d 4H Py- H
3.36	t	8H	O-CH ₂	8.44	d 4H Py- H
3.63	s	8H	Ar-CH ₂ -Ar	8.47	d 4H Py- H
3.74	s	8H	CH ₂ -N		

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 30.1 ; 31.7 ; 33.9 ; 39 ; 46.4 ; 51.4 ; 68.5 ; 123.3 ; 125.7 ; 133 ; 135.6 ; 135.9 ; 143.6 ; 148.4 ; 149.6 ; 154.5.

ESI : m/z = 1241.82 {[M]⁺, calculée = 1241.73} ; 621.41 {[M+H+H]²⁺, calculée = 621.86}.

6.5. Synthèse de **L11** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(4-pyridinylmethylamino)propoxy] thiocalix[4]arène



Dans un ballon de 100 mL, sont introduits 0.2 g de **L5** (0.15 mmol) et 30 mL de THF. Le mélange est agité à $T = 0^\circ\text{C}$. 0.057 g (1.5 mmol) de LiAlH_4 a été ajouté progressivement durant 3 minutes. La réaction est portée à température ambiante pendant une nuit. 30 mL d'eau distillée a été ajouté progressivement durant 5 minutes et le mélange agité à température ambiante pendant deux heures. Le précipité blanc ainsi formé a été récupéré par filtration et séché sous vide à $T = 70^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. Le produit **L11** en conformation 1,3 alternée (0.18 g ; Rdt = 91%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : $\text{C}_{76}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4$

Masse moléculaire : $1313.89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 264°C

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1/1), $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$, $\varepsilon = 13945 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Microanalyse pour $\text{C}_{76}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.41	68.53	7.42
Trouvée	8.40	68.61	7.40

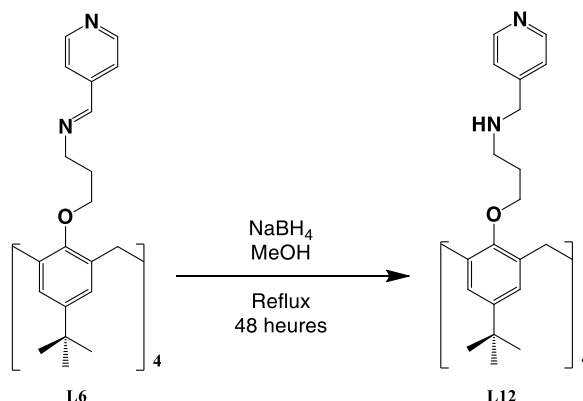
Spectre ^1H RMN dans CD_2Cl_2 à 300 MHz :

δ				δ			
1.16	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	3.89	t	8H	O-CH_2
1.26	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7.19	d	8H	Py- H
2.24	t	8H	$\text{CH}_2\text{-N}$	7.33	s	8H	Ar- H
3.63	s	8H	$\text{NH-CH}_2\text{-Py}$	8.45	d	8H	Py- H

Spectre ^{13}C RMN dans CD_2Cl_2 à 500 MHz : $\delta = 29.5 ; 31.1 ; 34.2 ; 46.2 ; 52.6 ; 65.5 ; 122.8 ; 127.3 ; 127.9 ; 145.7 ; 149.6 ; 149.8 ; 156.7$.

ESI : $m/z = 1313.64 \{[\text{M}]^+\}$, calculée = 1313.89 ; $657.33 \{[\text{M}+\text{H}+\text{H}]^{2+}\}$, calculée = 657.94.

6.6. Synthèse de **L12**: 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(4-pyridinylmethylamino)propoxy] calix[4]arène



Dans un ballon de 100 mL, sont introduits 0.5 g de **L6** (0.4 mmol) et 40 mL de MeOH en présence de 0.31 g de NaBH₄ (8.1 mmol). La réaction est mise à reflux pendant 48 heures, ensuite, le solvant est évaporé à sec. Le solide est ensuite mis en suspension dans 50 mL d'eau distillée et le tecton **L10** est extrait trois fois avec CHCl₃ (3x50 mL). La phase organique est évaporée et le produit **L12** en conformation 1,3 alternée (0.47 g ; Rdt = 93.4%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₈₀H₁₀₄N₈O₄

Masse moléculaire : 1241.73 g.mol⁻¹

Point de fusion : 142 °C

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L11**

UV : dans CHCl₃/MeOH (1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 24948 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₈₀H₁₀₄N₈O₄ :

	%N	%C	%H
Calculée	9.02	77.38	8.44
Trouvée	8.57	77.26	8.57

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

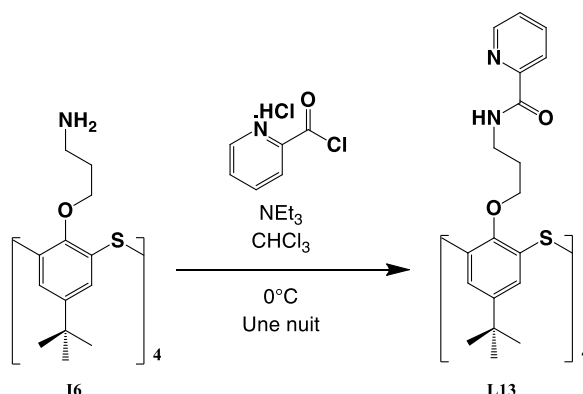
δ				δ			
1.24	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.76	s	8H	Py-CH ₂
1.24	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	6.93	s	8H	Ar-H
2.40	t	8H	CH ₂ -N	7.18	d	8H	Py-H
3.39	t	8H	O-CH ₂	8.48	d	8H	Py-H
3.65	s	8H	Ar-CH ₂ -Ar				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 30.1 ; 31.7 ; 33.9 ; 39 ; 46.5 ; 52.8 ; 68.5 ; 122.8 ; 125.7 ; 133.1 ; 143.7 ; 149.7 ; 154.6.

ESI : m/z = 1241.82 {[M]⁺, calculée = 1241.73} ; 621.41 {[M+H+H]²⁺, calculée = 621.86}.

7. Synthèse des amido pyridines

7.1. Synthèse de **L13** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-[(2-pyridinylamido)propoxy] thiacalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.49 g de chlorure d'acide de 2-pyridine sous forme de chlorhydrate (2.52 mmol) et 30 mL de CHCl_3 en présence de 690 μL de NEt_3 (5.05 mmol). La réaction est refroidie à 0 °C et 0.3 g de **I6** (0.31 mmol) a été ajouté. Le mélange est agité pendant une nuit. Après évaporation du solvant, 50 mL de H_2O est ajouté et le mélange est placé dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. Le précipité blanc a été récupéré par filtration et séché sous vide à 70 °C pendant 24 heures. Le produit **L13** en conformation 1,3 alternée (0.32 g ; Rdt = 77%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$

Masse moléculaire : 1369,82 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 288 °C

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(1/1)$, $\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ nm}$, $\epsilon = 71184 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **L13**

Microanalyse pour $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.18	66.64	6.48
Trouvée	7.98	66.41	6.46

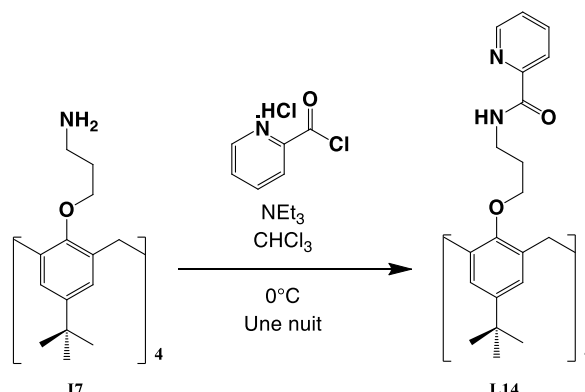
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 300 MHz :

δ				δ			
1.17	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7.38	m	4H	Py- H
1.31	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	7.80	t	4H	Py- H
3.26	q	8H	$\text{CH}_2\text{-NH}$	8.13	t	4H	- NH -CO
3.97	t	8H	O-CH_2	8.13	m	4H	Py- H
7.38	s	8H	Ar- H	8.57	d	4H	Py- H

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 125 MHz : $\delta = 29.1 ; 34.3 ; 35.9 ; 65.7 ; 122 ; 126.1 ; 127.2 ; 128.2 ; 146.3 ; 148.2 ; 149.7 ; 156.5 ; 164.2$.

ESI : $m/z = 1369.54 \{[\text{M}]^+, \text{calculée} = 1369.82\} ; 685.29 \{[\text{M}+\text{H}+\text{H}]^{2+}, \text{calculée} = 685.91\}$.

7.2. Synthèse de L14 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-[(2-pyridinylamido)propoxy] calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.49 g de chlorure d'acide de 2-pyridine sous forme de chlorhydrate (2.73 mmol) et 30 mL de CHCl_3 en présence de 740 μL de NEt_3 (5.47 mmol). La réaction est refroidie à 0 °C et 0.3 g de **I7** (0.34 mmol) a été ajouté. Le mélange est agité pendant une nuit. Après évaporation du solvant, 50 mL de H_2O est ajouté et le mélange est placé dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. Le précipité blanc a été récupéré par filtration. Le produit **L14** en conformation 1,3 alternée (0.18 g ; Rdt = 41%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après recristallisation dans l'éther.

Formule : $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_8$

Masse moléculaire : 1297.67 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 272 °C

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L14**

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(1/1)$, $\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ nm}$, $\epsilon = 36488 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Microanalyse pour $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_8\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.29	71.08	7.61
Trouvée	8.20	72.16	7.26

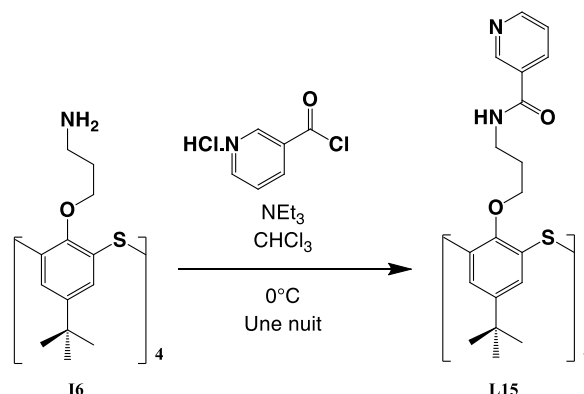
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 300 MHz :

δ				δ			
1.20	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7.37	m	4H	Py- H
1.27	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	7.79	m	4H	Py- H
3.25	q	8H	$\text{CH}_2\text{-NH}$	7.95	t	4H	- NH -CO
3.46	t	8H	O-CH_2	8.13	d	4H	Py- H
3.85	s	8H	Ar- CH_2 -Ar	8.51	t	4H	Py- H
7.01	s	8H	Ar- H				

Spectre ^{13}C RMN dans CDCl_3 à 125 MHz : $\delta = 29.4 ; 31.6 ; 33.9 ; 36.2 ; 39.1 ; 67.2 ; 122 ; 125.4 ; 126.1 ; 133.1 ; 137.3 ; 144.4 ; 148 ; 149.7 ; 154.5 ; 164.1$.

ESI : $m/z = 649.37$ $\{[\text{M}+\text{H}+\text{H}]^{2+}$, calculée = 649.83}.

7.3. Synthèse de L15 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-[(3-pyridinylamido)propoxy]thiacalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.49 g de chlorure d'acide de 3-pyridine sous forme de chlorhydrate (2.52 mmol) et 30 mL de CHCl_3 en présence de 690 μL de NEt_3 (5.05 mmol). La réaction est refroidie à 0 °C et 0.3 g de **I6** (0.31 mmol) a été ajouté. Le mélange est agité pendant une nuit. Après évaporation du solvant, 50 mL de H_2O est ajouté et le mélange est placé dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. Le précipité blanc a été récupéré par filtration et séché sous vide à 70 °C pendant 24 heures. Le produit **L15** en conformation 1,3 alternée (0.33 g ; Rdt = 79%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$

Masse moléculaire : 1369,82 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 262 °C (Décomposition)

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(1/1)$, $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$, $\epsilon = 59608 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Microanalyse pour $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$:

	%N	%C	%H
Calculée	7.87	64.11	6.65
Trouvée	7.88	64.34	6.41

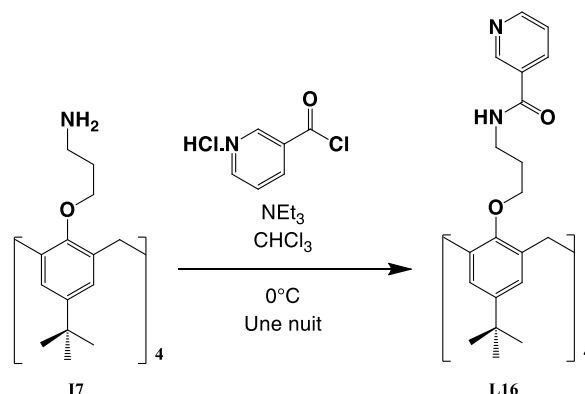
Spectre ^1H RMN dans DMSO à 500 MHz :

δ				δ			
1.14	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7.48	m	4H	Py- <i>H</i>
1.59	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	8.11	td	4H	Py- <i>H</i>
3.25	q	8H	$\text{CH}_2\text{-NH}$	8.68	t	4H	-NH-CO
3.89	t	8H	O- CH_2	8.68	m	4H	Py- <i>H</i>
7.36	s	8H	Ar- <i>H</i>	8.95	d	4H	Py- <i>H</i>

Spectre ^{13}C RMN dans DMSO à 125 MHz : $\delta = 29.8 ; 31.3 ; 34.3 ; 36.8 ; 39.4 ; 68.9 ; 123.9 ; 128.2 ; 129.8 ; 130.5 ; 135.3 ; 145.8 ; 148.7 ; 152.2 ; 157.7 ; 165.3$.

ESI : $m/z = 1370.56 \{[\text{M}+\text{H}]^+, \text{calculée} = 1370.82\}$.

7.4. Synthèse de L16 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-[(3-pyridinylamido)propoxy] calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.49 g de chlorure d'acide de 3-pyridine sous forme de chlorhydrate (2.73 mmol) et 30 mL de CHCl_3 en présence de 740 μL de NEt_3 (5.47 mmol). La réaction est refroidie à 0 °C et 0.3 g de **I7** (0.34 mmol) a été ajouté. Le mélange est agité pendant une nuit. Après évaporation du solvant, 50 mL de H_2O est ajouté et le mélange est placé dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. Le précipité blanc a été récupéré par filtration. Le produit **L16** en conformation 1,3 alternée (0.30 g ; Rdt = 68%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après recristallisation dans l'éther.

Formule : $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_8$

Masse moléculaire : 1297.67 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 244 °C

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L16**

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(1/1)$, $\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ nm}$, $\epsilon = 37472 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Microanalyse pour $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_8\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.29	71.08	7.61
Trouvée	8.23	71.36	7.44

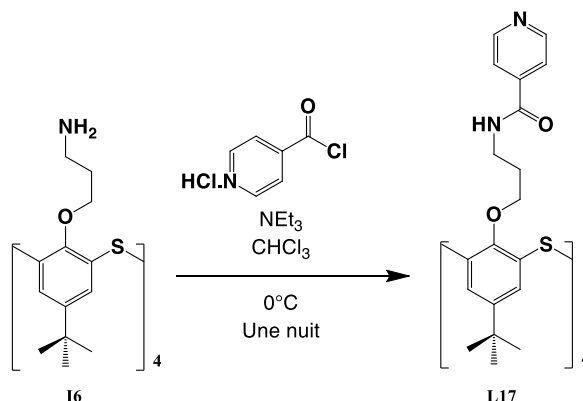
Spectre ^1H RMN dans DMSO à 300 MHz :

δ				δ			
1.14	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7.48	m	4H	Py- H
1.73	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	8.13	td	4H	Py- H
3.28	q	8H	$\text{CH}_2\text{-NH}$	8.67	t	4H	- NH -CO
3.48	t	8H	O-CH_2	8.67	m	4H	Py- H
3.62	s	8H	Ar- CH_2 -Ar	8.97	d	4H	Py- H
6.94	s	8H	Ar- H				

Spectre ^{13}C RMN dans DMSO à 125 MHz : $\delta = 30.5 ; 31.8 ; 33.9 ; 36.9 ; 38.2 ; 69.8 ; 123.9 ; 126.9 ; 130.6 ; 133.1 ; 135.3 ; 142.9 ; 148.7 ; 152.2 ; 154.8 ; 165.3$.

ESI : $m/z = 1298.74 \{[\text{M}+\text{H}]^+, \text{calculée} = 1298.67\}$.

7.5. Synthèse de L17 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-[(4-pyridinylamido)propoxy] thiocalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.49 g de chlorure d'acide de 4-pyridine sous forme de chlorhydrate (2.52 mmol) et 30 mL de CHCl_3 en présence de 690 μL de NEt_3 (5.05 mmol). La réaction est refroidie à 0 °C et 0.3 g de **I6** (0.31 mmol) a été ajouté. Le mélange est agité pendant une nuit. Après évaporation du solvant, 50 mL de H_2O est ajouté et le mélange est placé dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. Le précipité blanc a été récupéré par filtration et séché sous vide à 70 °C pendant 24 heures. Le produit **L17** en conformation 1,3 alternée (0.31 g ; Rdt = 74%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$

Masse moléculaire : 1369,82 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 224 °C

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L17**

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(1/1)$, $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$, $\epsilon = 60656 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Microanalyse pour $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$:

	%N	%C	%H
Calculée	7.77	63.31	6.71
Trouvée	7.74	63.31	6.48

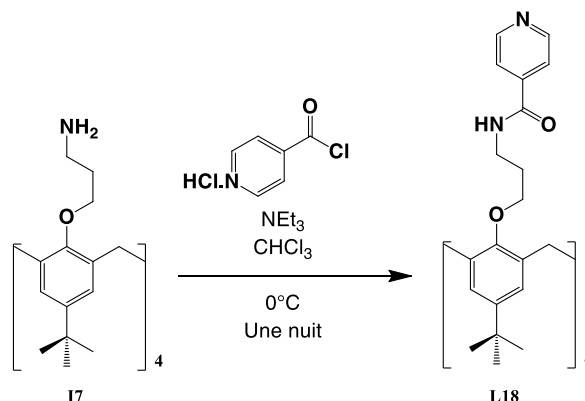
Spectre ^1H RMN dans CDCl_3 à 500 MHz :

δ				δ			
1.16	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7.02	t	4H	-NH-CO
1.48	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	7.33	s	8H	Ar-H
3.22	q	8H	$\text{CH}_2\text{-NH}$	7.50	d	4H	Py-H
3.90	t	8H	O- CH_2	8.61	d	4H	Py-H

Spectre ^{13}C RMN dans DMSO à 125 MHz : $\delta = 29.8 ; 31.3 ; 34.2 ; 36.9 ; 68.9 ; 121.6 ; 128.2 ; 129.9 ; 141.9 ; 145.8 ; 150.6 ; 157.7 ; 165.2$.

ESI : $m/z = 1369.65 \{[\text{M}]^+\}$, calculée = 1369.82 ; $685.29 \{[\text{M}+\text{H}+\text{H}]^{2+}$, calculée = 685.91}.

7.6. Synthèse de L18 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-[(4-pyridinylamido)propoxy] calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.49 g de chlorure d'acide de 4-pyridine sous forme de chlorhydrate (2.73 mmol) et 30 mL de CHCl_3 en présence de 740 μL de NEt_3 (5.47 mmol). La réaction est refroidie à 0 °C et 0.3 g de **I7** (0.34 mmol) a été ajouté. Le mélange est agité pendant une nuit. Après évaporation du solvant, 50 mL de H_2O est ajouté et le mélange est placé dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. Le précipité blanc a été récupéré par filtration. Le produit **L18** en conformation 1,3 alternée (0.30 g ; Rdt = 68%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après recristallisation dans l'éther.

Formule : $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_8$

Masse moléculaire : 1297.67 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Point de fusion : 246 °C

UV : dans $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(1/1)$, $\lambda_{\text{max}} = 236 \text{ nm}$, $\epsilon = 33128 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Microanalyse pour $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_8\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$:

	%N	%C	%H
Calculée	8.40	72.04	7.56
Trouvée	8.46	72.09	7.50

Spectre ^1H RMN dans DMSO à 500 MHz :

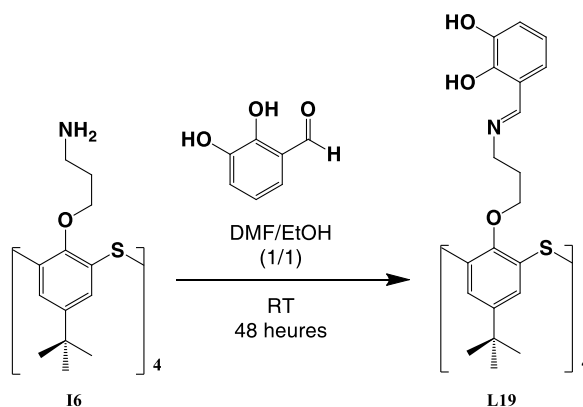
δ				δ			
1.13	s	36H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	6.93	s	8H	Ar- H
1.73	m	8H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	7.70	d	4H	Py- H
3.27	q	8H	$\text{CH}_2\text{-NH}$	8.70	d	4H	Py- H
3.47	t	8H	O- CH_2	8.75	t	4H	- NH -CO
3.61	s	8H	Ar- CH_2 -Ar				

Spectre ^{13}C RMN dans DMSO à 125 MHz : $\delta = 30.4 ; 31.8 ; 33.9 ; 37 ; 38.1 ; 69.8 ; 121.6 ; 126.9 ; 133.1 ; 142 ; 142.9 ; 150.6 ; 154.8 ; 165.2$.

ESI : $m/z = 1297.73 \{[\text{M}]^+, \text{calculée} = 1297.67\} ; 649.37 \{[\text{M}]^+, \text{calculée} = 649.83\}$.

8. Synthèse des imino catechol

8.1. Synthèse de L19 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tétrakis-(2,3-hydroxybenzyliminopropoxy) thiocalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.5 g de **I6** (0.52 mmol) et 0.73 g (5.26 mmol) de 2,3-dihydroxybenzaldéhyde avec 40 mL du mélange DMF/EtOH (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant 48 heures. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est précipité dans CHCl₃/EtOH (1/15, 32 mL). Le produit récupéré est lavé trois fois avec éthanol froid (3x10 mL). Le composé **L19** en conformation 1,3 alternée est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.48 g ; Rdt = 65.2%).

Formule : C₈₀H₉₂N₄O₁₂S₄

Masse moléculaire : 1429.87 g.mol⁻¹

Point de fusion : 272 °C (décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 266 nm, ε = 96864 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **L19**

Microanalyse pour C₈₀H₉₂N₄O₁₂S₄.(H₂O)₂ :

	%N	%C	%H
Calculée	3.82	65.55	6.60
Trouvée	3.7	65.52	6.55

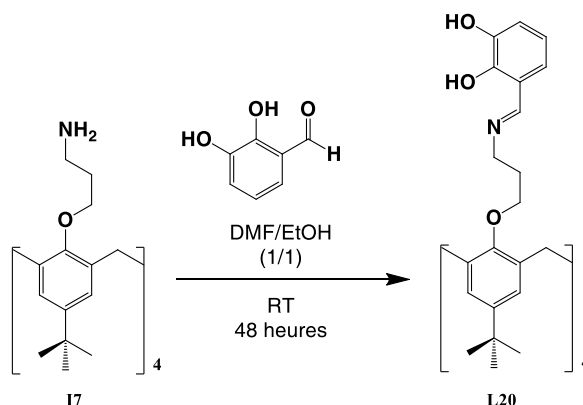
Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 300 MHz :

δ				δ			
1.16	s	36H	C(CH ₃) ₃	6.66	m	8H	Ar- H
1.31	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	6.93	d	4H	Ar- H
3.31	t	8H	CH ₂ -N	7.31	s	8H	Ar- H
3.96	t	8H	O-CH ₂	8.04	s	4H	N=CH

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 75 MHz : δ = 30.3 ; 31.3 ; 34.3 ; 53.8 ; 65.8 ; 116.2 ; 116.5 ; 117.2 ; 121.9 ; 127.1 ; 128 ; 146.3 ; 146.4 ; 154.7 ; 156.2 ; 164.9.

ESI : m/z = 1451.53 {[M+Na]⁺, calculée = 1452.87} ; 1429.55 {[M]⁺, calculée = 1429.87}.

8.2. Synthèse de L20 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-(2,3-hydroxybenzylideneiminopropoxy) calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, on fait réagir 0.5 g (0.56 mmol) de **I7** avec 0.8 g (5.69 mmol) de 2,3-dihydroxybenzaldehyde en présence de 40 mL du mélange DMF/EtOH (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant deux jours. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est précipité dans un mélange CHCl₃/EtOH (1/15, 32 mL). La poudre jaune récupérée est lavée trois fois avec éthanol froid (3x10 mL). Le tecton **L20** (0.47 g ; Rdt = 67.1%) est obtenu en conformation 1,3 alternée.

Formule : C₈₄H₁₀₀N₄O₁₂

Masse moléculaire : 1357.71 g.mol⁻¹

Point de fusion : 268 °C (décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 262 nm, ε = 53048 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Structure cristalline : Voir Annexe III, structure **L20**

Microanalyse pour C₈₄H₁₀₀N₄O₁₂.H₂O :

	%N	%C	%H
Calculée	4,07	73,34	7,47
Trouvée	4,15	73,69	7,39

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 300 MHz :

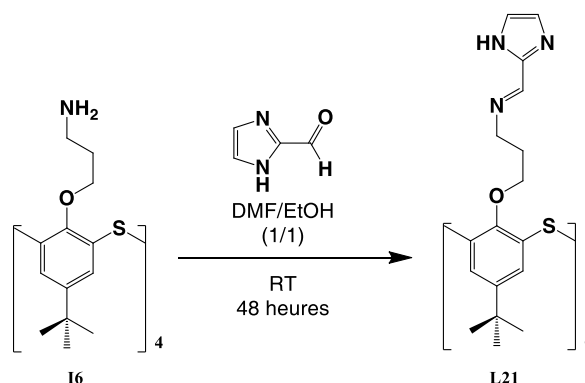
δ				δ			
1.18	s	36H	C(CH ₃) ₃	6.64	m	8H	Ar- H
1.26	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	6.93	d	4H	Ar- H
3.27	t	8H	CH ₂ -N	6.98	s	8H	Ar- H
3.44	t	8H	O-CH ₂	7.98	s	4H	N=CH
3.89	s	8H	Ar-CH ₂ -Ar				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 30.4 ; 31.6 ; 33.9 ; 39.2 ; 53.8 ; 67.2 ; 116.1 ; 116.2 ; 117 ; 121.9 ; 125.4 ; 133.1 ; 144.6 ; 146.3 ; 154.3 ; 155 ; 164.7.

ESI : m/z = 1357.74 {[M]⁺, calculée = 1357.71} ; 679.36 {[M+H]²⁺, calculée = 679.85} ; 453.24 {[M+H+H]³⁺, calculée = 453.57} ; 340.19 {[M+H+H+H]⁴⁺, calculée = 340.42}.

9. Synthèse des imino imidazole

9.1. Synthèse de L21 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tétrakis-[2-imidazolylmethyleneimino]propoxy] thiacalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.5 g de **I6** (0.52 mmol) et 0.51 g d'imidazole-2-carboxaldéhyde (5.26 mmol) avec 40 mL de DMF/EtOH (1/1). Le mélange est agité à température ambiante pendant deux jours. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est précipité dans un mélange CHCl₃/CH₃CN (1/15, 32 mL). Le produit **L21** en conformation 1,3 alternée est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.41 g ; Rdt = 61.8%).

Formule : C₆₈H₈₄N₁₂O₄S₄

Masse moléculaire : 1260.56 g.mol⁻¹

Point de fusion : 262 °C (décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 270 nm, ε = 104766 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₆₈H₈₄N₁₂O₄S₄ :

	%N	%C	%H
Calculée	13.32	64.73	6.71
Trouvée	13.15	64.24	6.73

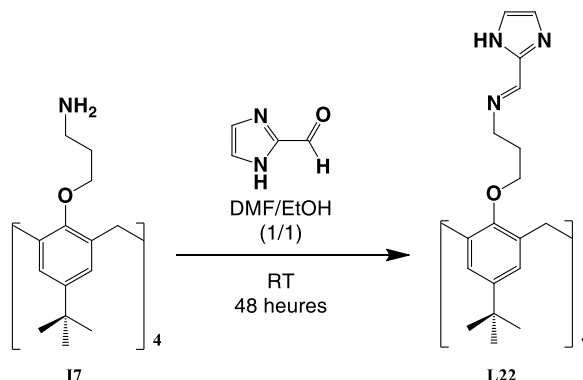
Spectre ¹H RMN dans pyridine à 500 MHz :

δ			δ		
1.21	s	36H	7.52	s	8H
		C(CH ₃) ₃			Imi- <i>H</i>
1.76	m	8H	7.64	s	8H
		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂			Ar- <i>H</i>
3.65	t	8H	8.62	s	4H
		CH ₂ -N			N=CH
4.26	t	8H	14.24	s	4H
		O-CH ₂			N- <i>H</i> (Imi)

Spectre ¹³C RMN dans pyridine à 125 MHz : δ = 31.9 ; 32.2 ; 35.3 ; 59.7 ; 69.2 ; 129.1 ; 129.7 ; 147 ; 147.2 ; 153.9 ; 158.7.

ESI : m/z = 1261.56 {[M+H]⁺, calculée = 1261.56} ; 1183.54 {[M+H-(CH-Imi)]⁺, calculée = 1183.54}.

9.2. Synthèse de **L22** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[2-imidazolylmethylenimino]propoxy] calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.5 g de **17** (0.57 mmol) et 0.55 g d'imidazole-2-carboxaldéhyde (5.7 mmol) avec 40 mL de DMF/EtOH (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant deux jours. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est précipité dans un mélange CHCl₃/CH₃CN (1/15, 32 mL). Le produit **L22** est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.42 g ; Rdt = 61.9%). Le filtrat est conservé dans le réfrigérateur. Après une semaine, un autre précipité de **L22** (0,19 g ; Rdt = 28%) est récupéré. Le tecton **L22** (0.61 g ; Rdt = 89.9%) est obtenu en conformation 1,3 alternée.

Formule : C₇₂H₉₂N₁₂O₄

Masse moléculaire : 1188.74 g.mol⁻¹

Point de fusion : 238 °C (décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 274 nm, ε = 78283 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₇₂H₉₂N₁₂O₄ :

	%N	%C	%H
Calculée	14.13	72.7	7.8
Trouvée	14.44	72.25	7.8

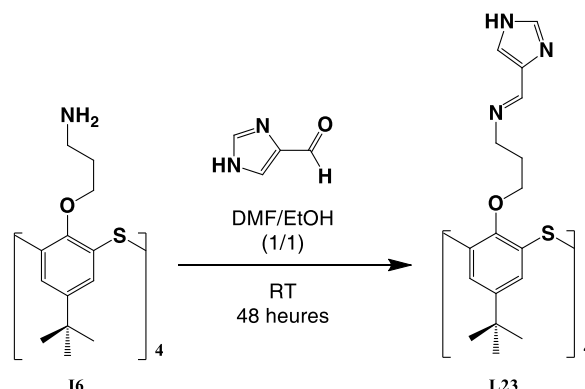
Spectre ¹H RMN dans MeOD à 500 MHz :

δ			δ		
1.03	s	36H	3.75	s	8H
		C(CH ₃) ₃			Ar-CH ₂ -Ar
1.34	m	8H	6.89	s	8H
		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂			Ar-H
3.32	t	8H	7.04	s	8H
		CH ₂ -N			Imi-H
3.42	t	8H	7.99	s	4H
		O-CH ₂			N=CH

Spectre ¹³C RMN dans MeOD à 125 MHz : δ = 30.8 ; 33.4 ; 38.5 ; 58.2 ; 68.3 ; 125.6 ; 133.2 ; 143.6 ; 144.5 ; 150.9 ; 154.8.

ESI : m/z = 1189.73 {[M+H]⁺, calculée = 1189.74} ; 1111.71 {[M+H-(CH-Imi)]⁺, calculée = 1111.71} ; 595.37 {[M+H+H]²⁺, calculée = 595.37} ; 397.25 {[M+H+H+H]³⁺, calculée = 397.24}.

9.3. Synthèse de L23 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[4-imidazolylmethylémino]propoxy] thiacalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, on fait réagir 0.5 g de **I6** (0.52 mmol) avec 0.51 g d'imidazole-4-carboxaldéhyde (5.26 mmol) dans 40 ml de DMF/EtOH (1/1). La réaction est agitée à température ambiante pendant deux jours. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est précipité dans un mélange CHCl₃/CH₃CN (1/15, 32 mL). Le produit **L23** en conformation 1,3 alternée (0.46 g ; Rdt = 69.3%) est obtenu sous forme d'une poudre jaune.

Formule : C₆₈H₈₄N₁₂O₄S₄

Masse moléculaire : 1260.56 g.mol⁻¹

Point de fusion : 242 °C

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 263 nm, ε = 129216 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₆₈H₈₄N₁₂O₄S₄.C₃H₇NO :

	%N	%C	%H
Calculée	13.64	63.89	6.87
Trouvée	13.8	63.6	6.67

Spectre ¹H RMN dans MeOD à 500 MHz :

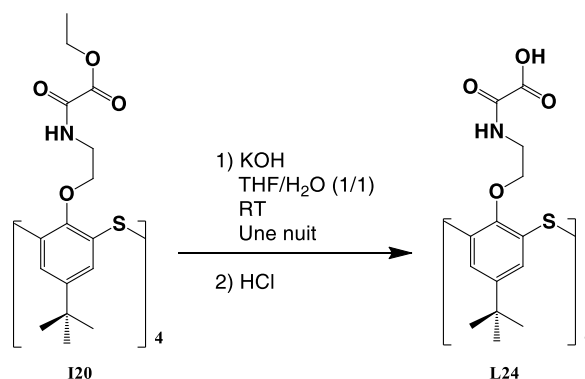
δ			δ		
1.19	s	36H	7.36	s	8H
1.44	m	8H	7.46	s	4H
3.39	t	8H	7.76	s	4H
4.03	t	8H	8.14	s	4H
		C(CH ₃) ₃			Ar- H
		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂			Imi- H
		CH ₂ -N			Imi- H
		O-CH ₂			N=CH

Spectre ¹³C RMN dans MeOD à 125 MHz : δ = 30.4 ; 33.7 ; 58.1 ; 67 ; 127.4 ; 128.1 ; 145.8 ; 157.

ESI : m/z = 1261.56 {[M+H]⁺, calculée = 1261.56} ; 631.28 {[M+H+H]²⁺, calculée = 631.28} ; 421.19 {[M+H+H+H]³⁺, calculée = 421.18}.

10. Synthèse des oxamates en conformation 1,3 Alt

10.1. Synthèse de L24 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(2 oxo-2-aminoacétate)éthoxy] thiacalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.3 g de **I20** (0.23 mmol) et 40 mL du mélange THF/H₂O (1/1) en présence de 0.105 g de KOH (1,85 mmol). La réaction est agitée à température ambiante pendant une nuit. Du HCl (1N) a été ajouté jusqu'à pH = 3. Le THF a été éliminé par évaporateur rotative. Le précipité blanc formé a été récupéré et lavé trois fois avec H₂O (3x15 mL), deux fois avec CH₃COCH₃ (2x20 mL) et deux fois avec éther (2x20 mL), ensuite, séché sous vide à 100 °C pendant 4 heures. Le produit **L24** en conformation 1,3 alternée (0.255 g ; Rdt = 94,09%) est d'une poudre blanche.

Formule : C₅₆H₆₈N₄O₁₆S₄

Masse moléculaire : 1181.42 g.mol⁻¹

Point de fusion : 262 °C

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 51400 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₅₆H₆₈N₄O₁₆S₄ :

	%N	%C	%H
Calculée	4.74	56.93	5.80
Trouvée	4.5	56.6	5.97

Spectre ¹H RMN dans DMSO à 500 MHz :

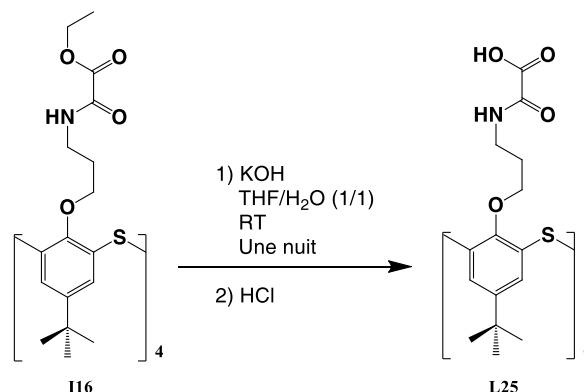
δ			δ		
1.23	s	36H	7.57	s	8H
3.17	q	8H	8.86	t	4H
3.96	t	8H			

C(CH₃)₃
Ar-**H**
NH-CH₂
CH₂-NH-CO
CH₂-O

Spectre ¹³C RMN dans DMSO à 125 MHz : δ = 30.9 ; 34 ; 37.8 ; 66.2 ; 127.8 ; 130.2 ; 146 ; 156.6 ; 158.7 ; 161.9.

ESI : m/z = 1179.33 {[M-H]⁻, calculée = 1180.42} ; 1108.33 {[M-COCOOH-H]⁻, calculée = 1108.4} ; 589.16 {[M-H-H]²⁻, calculée = 589.71}.

10.2. Synthèse de L25 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(2-oxo-2-aminoacétate)propoxy] thiocalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.5 g de **I16** (0.37 mmol) et 40 mL du mélange THF/H₂O (1/1) en présence de 0.17 g de KOH (2.96 mmol). La réaction est agitée à température ambiante pendant une nuit. Du HCl (1N) a été ajouté jusqu'à pH = 3. Le THF est éliminé avec évaporateur rotative. Le précipité blanc formé a été récupéré et lavé trois fois avec H₂O (3x20 mL), deux fois avec CH₃COCH₃ (2x20 mL) et deux fois avec éther (2x20 mL), ensuite, séché sous vide à 100 °C pendant 4 heures. Le produit **L25** en conformation 1,3 alternée (0.39 g ; Rdt = 85.3%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₆₀H₇₆N₄O₁₆S₄

Masse moléculaire : 1237.52 g.mol⁻¹

Point de fusion : 286 °C (Décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 44096 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₆₀H₇₆N₄O₁₆S₄.H₂O :

	%N	%C	%H
Calculée	4.46	57.4	6.26
Trouvée	4.38	57.59	6.32

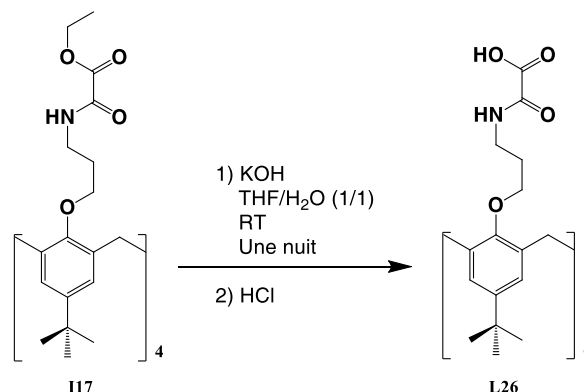
Spectre ¹H RMN dans DMSO à 400 MHz :

δ			δ		
1.2	s	36H	3.8	t	8H
		C(CH ₃) ₃			CH ₂ -O
1.42	m	8H	7.35	s	8H
		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂			Ar-H
3.07	q	8H	8.65	t	4H
		NH-CH ₂			CH ₂ -NH-CO

Spectre ¹³C RMN dans DMSO à 100 MHz : δ = 28.7 ; 30.9 ; 33.8 ; 36 ; 67.8 ; 127.6 ; 128.8 ; 145.4 ; 156.9 ; 158.1 ; 162.

ESI : m/z = 1235.4 {[M-H]⁻, calculée = 1236.52}.

10.3. Synthèse de L26 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(2-oxo-2-aminoacétate)propoxy] calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.2 g de **I17** (0.15 mmol) et 40 mL du mélange THF/H₂O (1/1) en présence de 0.07 g de KOH (1.2 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. Du HCl (1N) a été ajouté jusqu'à pH = 3. Le THF est éliminé par évaporateur rotative. Le précipité blanc formé a été récupéré et lavé trois fois avec H₂O (3x10 mL), deux fois avec CH₃COCH₃ (2x10 mL) et deux fois avec éther (2x10 mL), ensuite, séché sous vide à 100 °C pendant 4 heures. Le produit **L26** en conformation 1,3 alternée (0.16 g ; Rdt = 91.9%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₆₄H₈₆N₄O₁₆

Masse moléculaire : 1165.37 g.mol⁻¹

Point de fusion : 284 °C (Décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 23632 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₆₄H₈₆N₄O₁₆ :

	%N	%C	%H
Calculée	4.8	65.85	7.43
Trouvée	4.79	65.23	7.48

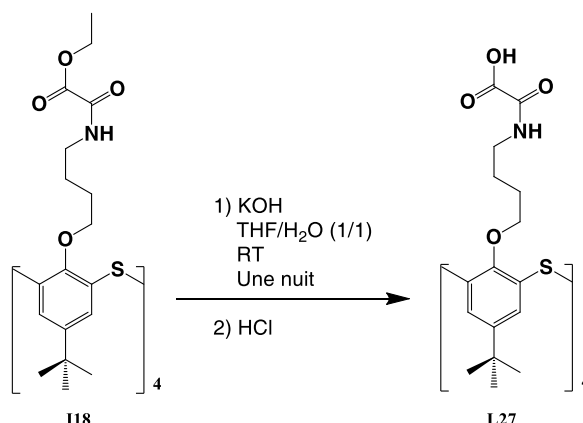
Spectre ¹H RMN dans DMSO à 300 MHz :

δ				δ			
1.18	s	36H	C(CH ₃) ₃	3.62	s	8H	Ar-CH ₂ -Ar
1.58	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	6.95	s	8H	Ar-H
3.1	q	8H	NH-CH ₂	8.69	t	4H	CH ₂ -NH-CO
3.39	t	8H	CH ₂ -O				

Spectre ¹³C RMN dans DMSO à 75 MHz : δ = 29.4 ; 31.4 ; 33.4 ; 36.1 ; 37.6 ; 69 ; 126.3 ; 132.5 ; 142.5 ; 154.2 ; 158.5 ; 162.1.

ESI : m/z = 1187.56 {[M+Na]⁺, calculée = 1188.35}.

10.4. Synthèse de L27 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(2-oxo-2-aminoacétate)butoxy] thiacalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.1 g de **I18** (0.07 mmol) et 40 mL du mélange THF/H₂O (1/1) en présence de 0.03 g de KOH (0.56 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. Du HCl (1N) a été ajouté jusqu'à pH = 3. Le THF est éliminé par évaporateur rotative. Le précipité blanc formé a été récupéré et lavé trois fois avec H₂O (3x5 mL), deux fois avec CH₃COCH₃ (2x5 mL) et deux fois avec éther (2x5 mL), ensuite, séché sous vide à 100 °C pendant 4 heures. Le produit **L27** en conformation 1,3 alternée (0.07 g ; Rdt = 83.33%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₆₄H₈₄N₄O₁₆S₄

Masse moléculaire : 1293.63 g.mol⁻¹

Point de fusion : 246 °C (Décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 48768 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₆₄H₈₄N₄O₁₆S₄ :

	%N	%C	%H
Calculée	4.21	57.81	6.67
Trouvée	4.13	58.43	6.56

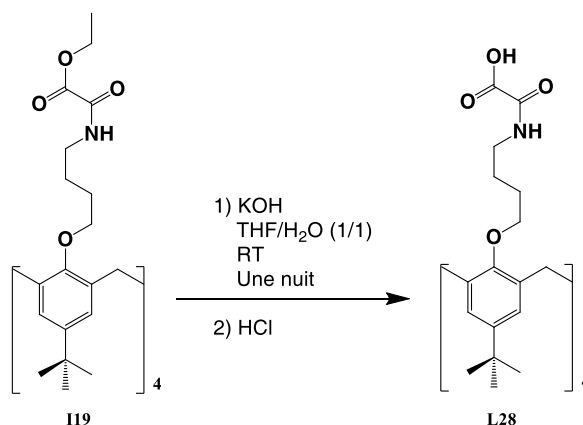
Spectre ¹H RMN dans DMSO à 500 MHz

δ				δ			
1	m	8H	NH-CH ₂ -CH ₂	3.76	t	8H	CH ₂ -O
1.23	s	36H	C(CH ₃) ₃	7.31	s	8H	Ar-H
1.31	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -O	8.84	t	4H	CH ₂ -NH-CO
2.98	q	8H	NH-CH ₂				

Spectre ¹³C RMN dans DMSO à 125 MHz : δ = 25.4 ; 26.2 ; 31.5 ; 34.3 ; 39.2 ; 68.4 ; 127.8 ; 128 ; 145.9 ; 156.9 ; 158.6 ; 162.6.

ESI : m/z = 1356.4 {[M+Na+CH₃CN]⁺, calculée = 1357.63} ; 1293.48 {[M]⁺, calculée = 1293.63} ; 1221.5 {[M-COCOOH]⁺, calculée = 1221.61}.

10.5. Synthèse de L28 : 5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(2 oxo-2-aminoacétate)butoxy] calix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.4 g de **I19** (0.29 mmol) et 40 mL du mélange THF/H₂O (1/1) en présence de 0.14 g de KOH (2.39 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. Du HCl (1N) a été ajouté jusqu'à pH = 3. Le THF est éliminé par évaporateur rotative. Le précipité blanc formé a été récupéré et lavé trois fois avec H₂O (3x20 mL), deux fois avec CH₃COCH₃ (2x20 mL) et deux fois avec éther (2x20 mL), ensuite, séché sous vide à 100 °C pendant 4 heures. Le produit **L28** en conformation 1,3 alternée (0.30 g ; Rdt = 87.3%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₆₈H₉₂N₄O₁₆

Masse moléculaire : 1221.48 g.mol⁻¹

Point de fusion : 248 °C (Décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 18740 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₆₈H₉₂N₄O₁₆ :

	%N	%C	%H
Calculée	4.59	66.86	7.59
Trouvée	4.64	66.44	7.67

Spectre ¹H RMN dans DMSO à 500 MHz :

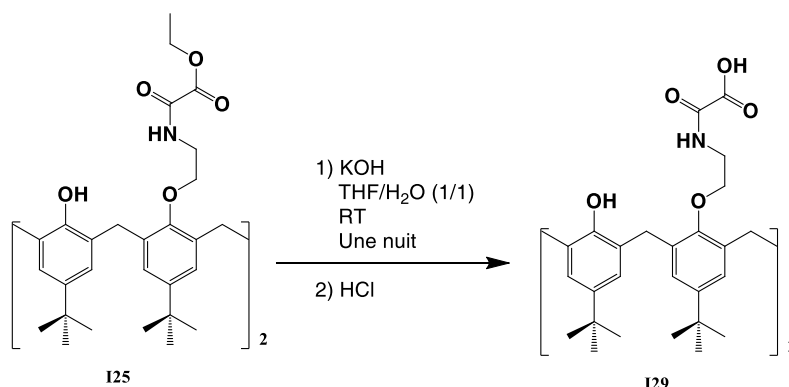
δ			δ		
1.2	s	36H	3.33	t	8H
		C(CH ₃) ₃			CH ₂ -O
1.22	m	8H	3.67	s	8H
		NH-CH ₂ -CH ₂			Ar-CH ₂ -Ar
1.38	m	8H	6.93	s	8H
		CH ₂ -CH ₂ -O			Ar-H
3.05	q	8H	8.78	t	4H
		NH-CH ₂			CH ₂ -NH-CO

Spectre ¹³C RMN dans DMSO à 125 MHz : δ = 25.1 ; 26.4 ; 31.4 ; 33.4 ; 37.8 ; 38.7 ; 69.8 ; 125.8 ; 132.7 ; 142.5 ; 154.1 ; 158.1 ; 162.1.

ESI : m/z = 1219.64 {[M-H]⁻, calculée = 1220.48} ; 609.31 {[M-H-H]²⁻, calculée = 609.74}.

11. Synthèse d'oxamate en conformation cône

11.1. Synthèse de **L29** : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis-[(2-oxo-2-aminoacétate)éthoxy]- 26,28-dihydroxycalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.5 g de **125** (0.53 mmol) et 40 mL du mélange THF/H₂O (1/1) en présence de 0.12 g de KOH (2.13 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. HCl (1N) a été ajouté jusqu'à pH = 3. Le THF est éliminé par évaporateur rotative. Le précipité blanc formé a été récupéré et lavé trois fois avec H₂O (3x20 mL), deux fois avec CH₃COCH₃ (2x20 mL) et deux fois avec éther (2x20 mL), ensuite, séché sous vide à 100 °C pendant 4 heures. Le produit **L29** en conformation cône (0.40 g ; Rdt = 86%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₅₂H₆₆N₂O₁₀

Masse moléculaire : 879.09 g.mol⁻¹

Point de fusion : 266 °C (Décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 20928 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₅₂H₆₆N₂O₁₀.(H₂O)₂ :

	%N	%C	%H
Calculée	3.06	68.25	7.71
Trouvée	2.82	68.33	7.61

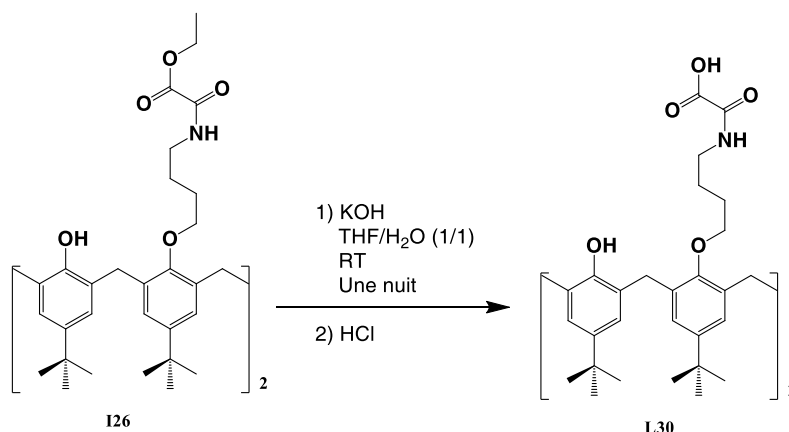
Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
0.99	s	18H	C(CH ₃) ₃	4.17	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar
1.24	s	18H	C(CH ₃) ₃	6.85	s	4H	Ar-H
3.34	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar	7.02	s	4H	Ar-H
3.93	q	4H	CH ₂ -NH-	7.50	s	2H	-OH
4.16	t	4H	O-CH ₂	8.95	t	2H	-NH-CO

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 31 ; 31.6 ; 31.9 ; 33.8 ; 34 ; 40.6 ; 73.1 ; 125.3 ; 125.8 ; 132.5 ; 142.1 ; 147.7 ; 148.7 ; 150.1.

ESI : m/z = 877.47 {[M-H]⁻, calculée = 878.07}.

11.2. Synthèse de L30 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,27-bis-[(2-oxo-2-aminoacétate)butoxy]- 26,28-dihydroxycalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.6 g de **I26** (0.60 mmol) et 40 mL du mélange THF/H₂O (1/1) en présence de 0.14 g de KOH (2.42 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. HCl (1N) a été ajouté jusqu'à pH = 3. Le THF est éliminé par évaporateur rotative. Le précipité blanc formé a été récupéré et lavé trois fois avec H₂O (3x20 mL), deux fois avec CH₃COCH₃ (2x20 mL) et deux fois avec éther (2x20 mL), ensuite, séché sous vide à 100 °C pendant 4 heures. Le produit **L30** en conformation cône (0.49 g ; Rdt = 89%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche.

Formule : C₅₆H₇₄N₂O₁₀

Masse moléculaire : 935.19 g.mol⁻¹

Point de fusion : 232 °C (Décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 237 nm, ε = 22300 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₅₆H₇₄N₂O₁₀.H₂O :

	%N	%C	%H
Calculée	2.94	70.56	8.04
Trouvée	3.11	70.89	7.68

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 300 MHz :

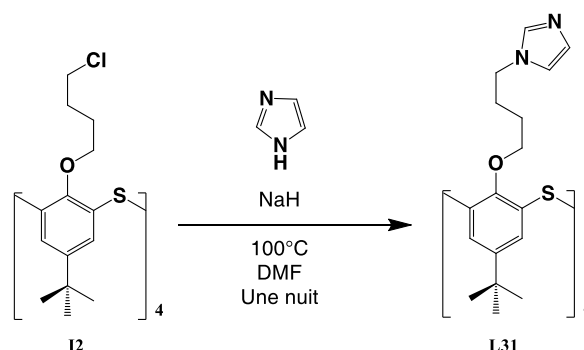
δ				δ			
0.93	s	18H	C(CH ₃) ₃	3.94	t	4H	O-CH ₂
1.25	s	18H	C(CH ₃) ₃	4.21	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar
1.96	m	4H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O	6.77	s	4H	Ar-H
1.96	m	4H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O	7.02	s	4H	Ar-H
3.29	AB	4H	Ar-CH ₂ -Ar	7.41	s	2H	-OH
3.53	q	4H	CH ₂ -NH-	7.98	t	2H	-NH-CO

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 31 ; 31.6 ; 31.9 ; 33.8 ; 34 ; 40.6 ; 73.1 ; 125.1 ; 125.5 ; 127.8 ; 132.3 ; 141.9 ; 147.1 ; 149.6 ; 150.3 ; 157.9.

ESI : m/z = 933.53 {[M-H]⁻, calculée = 934.19}.

12. Synthèse d'imidazoles et pyrazoles

12.1. Synthèse de L31 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[imidazobutyloxy] thiacalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.47 g d'imidazole (6.9 mmol), 0.16 g de NaH (6.9 mmol) et 50 mL de DMF. Le mélange est agité à température ambiante pendant une heure. 0.5 g de **12** (0.46 mmol) a été ajouté et la réaction chauffée à 100 °C pendant une nuit. Après évaporation du DMF, le résidu est solubilisé dans 50 mL de CHCl₃, lavé une fois par NaHCO₃ (10 %, 50 mL) et trois fois avec H₂O (3x50 mL). Ensuite, le CHCl₃ est évaporé, le produit **L31** en conformation 1,3 alternée (0.39 g ; Rdt = 71%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après précipitation dans l'éther.

Formule : C₆₈H₈₈N₈O₄S₄

Masse moléculaire : 1209.74 g.mol⁻¹

Point de fusion : 302 °C (Décomposition)

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 266 nm, ε = 65944 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₆₈H₈₈N₈O₄S₄.H₂O :

	%N	%C	%H
Calculée	9.13	66.52	7.39
Trouvée	8.82	66.74	7.33

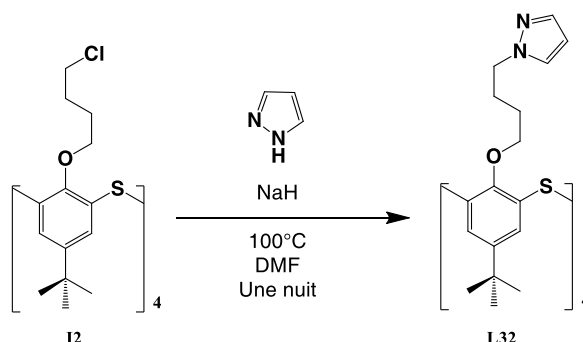
Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 400 MHz :

δ			δ		
1.21	s	36H	6.87	s	4H Imi- <i>H</i>
1.33	m	8H	7.05	s	4H Imi- <i>H</i>
1.71	m	8H	7.31	s	8H Ar- <i>H</i>
3.83	t	8H	7.43	s	4H Imi- <i>H</i>
3.89	t	8H			

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 100 MHz : δ = 26.3 ; 27.7 ; 31.4 ; 34.2 ; 46.5 ; 68.9 ; 118.6 ; 128.4 ; 129.5 ; 129.8 ; 136.9 ; 145.6 ; 157.4.

MALDI : m/z = 1209.64 {[M]⁺, calculée = 1209.74}.

12.2. Synthèse de L32 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[pyrazobutyloxy] thiocalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.47 g de pyrazole (6.9 mmol), 0.16 g de NaH (6.9 mmol) et 50 mL de DMF. Le mélange est agité à température ambiante pendant une heure. 0.5 g de **12** (0.46 mmol) a été ajouté et la réaction chauffée à 100 °C pendant une nuit. Après évaporation du DMF, le résidu est solubilisé dans 50 mL de CHCl₃, lavé une fois par NaHCO₃ (10 %, 50 mL) et trois fois avec H₂O (3x50 mL). Ensuite, le CHCl₃ est évaporé, le produit **L32** en conformation 1,3 alternée (0.28 g ; Rdt = 51%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après purification par une colonne sur silice avec CH₂Cl₂/CH₃OH (97/3).

Formule : C₆₈H₈₈N₈O₄S₄

Masse moléculaire : 1209.74 g.mol⁻¹

Point de fusion : 228 °C

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L32**

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 265 nm, ε = 39040 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Microanalyse pour C₆₈H₈₈N₈O₄S₄.H₂O :

	%N	%C	%H
Calculée	9.13	66.52	7.39
Trouvée	9.02	66.64	7.37

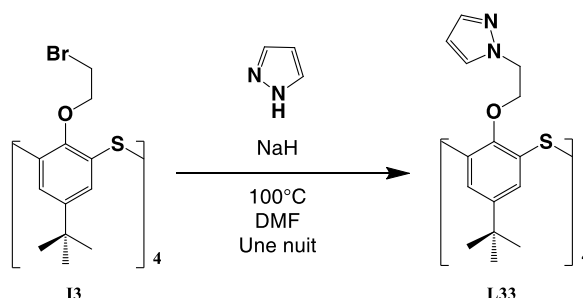
Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 300 MHz :

δ				δ			
1.21	s	36H	C(CH ₃) ₃	6.22	t	4H	Pyr- <i>H</i>
1.31	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N	7.31	s	8H	Ar- <i>H</i>
1.80	m	8H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N	7.48	d	4H	Pyr- <i>H</i>
3.89	t	8H	CH ₂ -N	7.33	d	4H	Pyr- <i>H</i>
4.03	t	8H	O-CH ₂				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 100 MHz : δ = 26.3 ; 26.9 ; 31.4 ; 34.2 ; 51.6 ; 69 ; 105.3 ; 128.4 ; 128.8 ; 129.3 ; 139.3 ; 145.5 ; 157.5.

MALDI : m/z = 1231.60 {[M+Na]⁺, calculée = 1232.72}.

12.3. Synthèse de L33 : 5,11,17,23-Tétra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[pyrazoéthoxy] thiocalix[4]arène



Dans un bicol de 100 mL, sont introduits 0.36 g de pyrazole (5.23 mmol), 0.21 g de NaH (5.23 mmol) et 50 mL de DMF. Le mélange est agité à température ambiante pendant une heure. 0.5 g de **I3** (0.43 mmol) a été ajouté et la réaction est chauffée à 100 °C pendant une nuit. Après évaporation du DMF, le résidu est solubilisé dans 50 mL de CHCl₃, lavé une fois par NaHCO₃ (10 %, 50 mL) et trois fois par H₂O (3x50 mL). Ensuite, le CHCl₃ est évaporé, le produit **L33** en conformation 1,3 alternée (0.39 g ; Rdt = 69%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après précipitation dans l'éther.

Formule : C₆₀H₇₂N₈O₄S₄

Masse moléculaire : 1097.52 g.mol⁻¹

Point de fusion : 262 °C

UV : dans CHCl₃/MeOH(1/1), λ_{max} = 267 nm, ε = 63456 L.mol⁻¹.cm⁻¹

Structure cristalline : Voir annexe III, structure **L33**

Microanalyse pour C₆₀H₇₂N₈O₄S₄.CH₃OCH₃ :

	%N	%C	%H
Calculée	9.56	65.61	7.05
Trouvée	9.62	65.73	7.07

Spectre ¹H RMN dans CDCl₃ à 500 MHz :

δ				δ			
1.13	s	36H	C(CH ₃) ₃	7.11	d	4H	Pyr- <i>H</i>
3.89	t	8H	CH ₂ -Pyr	7.40	s	8H	Ar- <i>H</i>
4.34	t	8H	O-CH ₂	7.42	d	4H	Pyr- <i>H</i>
6.13	t	4H	Pyr- <i>H</i>				

Spectre ¹³C RMN dans CDCl₃ à 125 MHz : δ = 31.1 ; 34.3 ; 50.3 ; 67.4 ; 105.5 ; 128 ; 128.2 ; 128.8 ; 139.1 ; 147.3 ; 156.6.

ESI : m/z = 1097.45 {[M]⁺, calculée = 1097.52}.

ANNEXE II

Méthodes d'étude

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 propriété est intéressante pour des applications telles que la détection, la dépollution, la catalyse, le transport..., mais également pour la formation de nouveaux matériaux, en particulier les polymères de coordination.

1. Objectifs des travaux

Les objectifs de cette annexe sont récapitulés Figure 1.

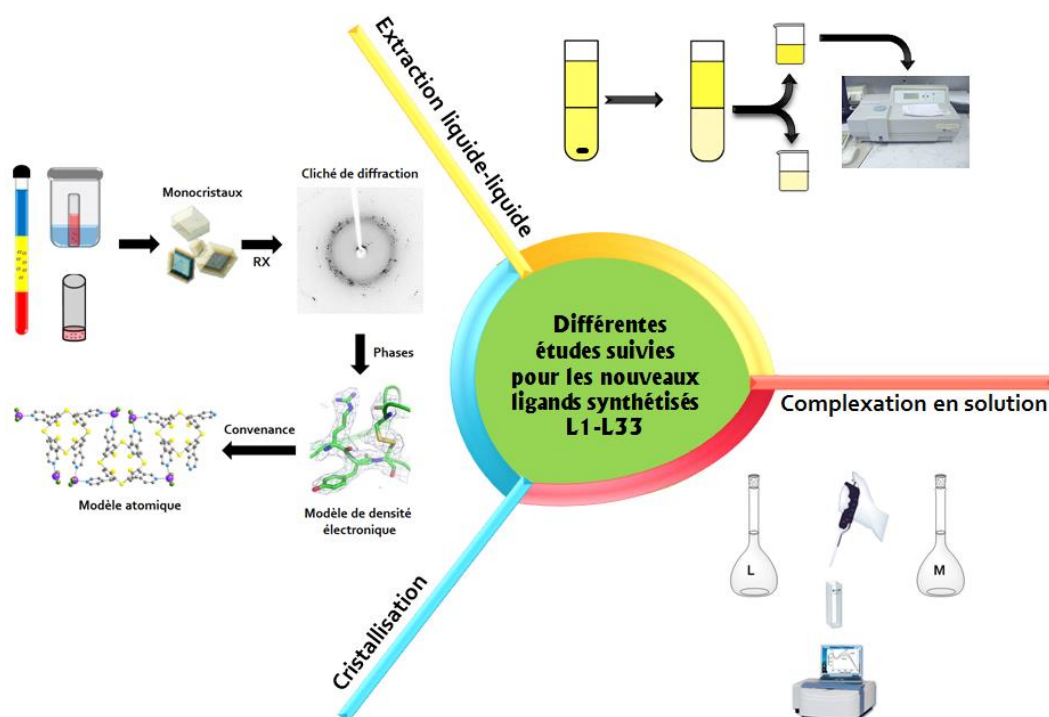


Figure 1 : Les objectifs de l'annexe II.

Nous avons caractérisé les dérivés des calixarènes (**L1-L33**) ainsi que leurs polymères de coordination obtenus à l'état cristallin, les méthodes employées pour la cristallogenèse seront décrites.

Nous avons étudié les propriétés complexantes en solution des ligands (**L1-L33**), *vis-à-vis* des métaux de transition (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) par spectrophotométrie d'absorption dans l'UV. Le calcul des constantes de stabilité sera décrit dans cette partie.

Pour les ligands solubles dans le chloroforme, nous avons également calculé leurs pouvoirs extractant *vis-à-vis* des métaux de transition (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}).

2. Étude à l'état cristallin : cristallogenèse

Il s'agit d'étudier à l'état cristallin, la formation de composés de coordination discrets et infinis, mais aussi de caractériser à l'état solide les ligands synthétisés.

L'obtention de monocristaux dépend de plusieurs facteurs tels que la température, pression, contre ion, nature de solvant,...

Dans notre cas, nous avons utilisé trois techniques pour la cristallogenèse : 1) la diffusion lente des solvants, 2) l'évaporation lente et 3) la diffusion de vapeur.

2.1. Diffusion lente des solvants

2.1.1. Verrerie

Les tubes de cristallisation utilisés sont des tubes de verre ordinaire dans la plupart des cas d'une longueur d'environ 15 cm et d'un diamètre de 4 mm. La variation de la longueur et du diamètre a permis de moduler la vitesse de diffusion du non-solvant dans le solvant. Ils sont scellés à une extrémité et recouverts d'un capuchon en caoutchouc à l'autre extrémité.

2.1.2. Principe

Une solution contenant un ligand est introduite dans un tube de cristallisation (Figure 2), suivie d'un « tampon » (généralement constitué d'un mélange solvant/non-solvant) en proportion 1/1 puis d'une solution contenant l'espèce métallique dissoute dans un non-solvant par rapport au ligand.

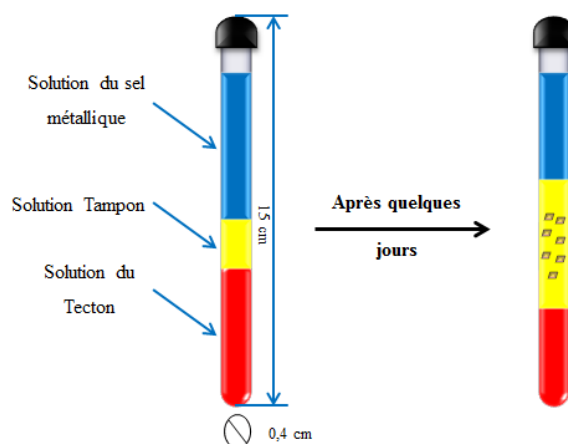


Figure 2 : Technique de diffusion lente des solvants pour la cristallisation..

La réaction de complexation et de formation de réseaux moléculaires se produisent généralement à l'interface entre un solvant et un non-solvant. La cinétique est très variable et varie de quelques heures à plusieurs mois.

2.2. Évaporation lente

La cristallisation par évaporation lente a lieu dans un flacon de cristallisation ouvert : un mélange de solutions de deux réactifs est évaporé lentement à température ambiante (Figure 3).

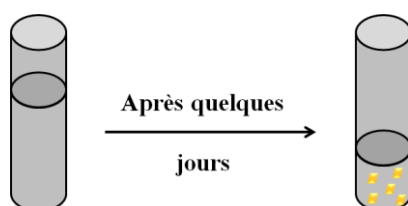


Figure 3 : Technique d'évaporation lente pour la cristallisation.

2.3. Diffusion de vapeur

La cristallisation par diffusion de vapeur a lieu que si une espèce en solution est placée dans un pilulier, ce pilulier est placé dans un flacon qui contient un non-solvant plus volatile que le solvant de la solution ; les cristaux seront obtenus dans le mélange solvant/non-solvant.

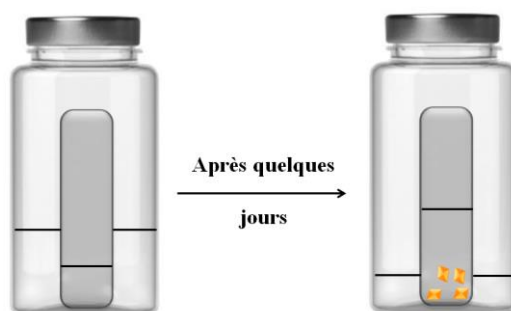


Figure 4 : Technique de diffusion de vapeur pour la cristallisation.

3. Complexation en solution : étude spectrophotométrique

La complexation des cations métalliques par des ligands se traduit souvent par des modifications spectrales en fonction d'ajouts de métal à savoir une diminution ou une augmentation d'absorbance, un déplacement de bande, apparition du bande de transfert de charge métal-ligand (MLCT) ou éventuellement apparition de points *isobestiques* du fait de formation d'une ou plusieurs nouvelles espèces.

3.1. Les cations métalliques

Tous les cations ont été introduits sous forme de chlorure :



Ce sont des produits commerciaux utilisés sans traitement préalable.

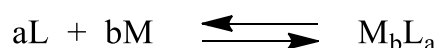
3.2. Protocole expérimental

La méthode utilisée lors de l'étude de la complexation par spectrophotométrie UV est celle de la complexation dans les cuves spectrophométriques en quartz : dans une cuve en quartz de trajet optique 1 cm sont introduits 2 mL de solution de ligand ($0.6-2.510^{-5}$ M) dans un mélange méthanol/chloroforme (1/1), la solution contenant le sel métallique plus concentrée ($1-2.510^{-3}$ M), est ajoutée de façon progressive à l'aide d'une micropipette.

D'après les études de la cinétique, effectuées pour les systèmes considérés, nous avons remarqués que les équilibres sont très rapidement établis.

3.3. Calcul de la constante de stabilité

Le schéma réactionnel général de l'équilibre de complexation d'un métal M^{m+} par un ligand neutre L s'écrit comme suit :



Ce schéma ne tient pas compte des molécules de solvants.

La constante de stabilité est définie par :

$$\beta = \frac{(\text{M}_b\text{L}_a)}{(\text{L})^a(\text{M})^b} = \frac{[\text{M}_b\text{L}_a]}{[\text{L}]^a[\text{M}]^b} \times \frac{\gamma(\text{M}_b\text{L}_a)}{\gamma(\text{L})^a\gamma(\text{M})^b}$$

Ici, les parenthèses (x) représentent les activités et les crochets [x] représentent les concentrations des différents espèces et $\gamma(x)$ leurs facteurs d'activités.

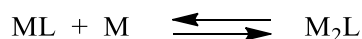
Dans le cas de milieu dilué :

$$\beta = \frac{[\text{M}_b\text{L}_a]}{[\text{L}]^a[\text{M}]^b}$$

La constante de stabilité β se réfère à des équilibres globaux mettant en jeu les constituants et les complexes. Il est possible de définir des constantes de stabilité successives K . Par exemple, considérons ces équilibres :



$$K_{11} = \frac{[ML]}{[L][M]}$$



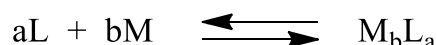
$$K_{21} = \frac{[M_2L]}{[L][M]}$$

$$\beta_{21} = \frac{[M_2L]}{[L][M]^2}$$

D'où

$$\log \beta_{12} = \log K_{11} + \log K_{21}$$

L'existence à haute dilution de plusieurs équilibres en solution n'est pas exclue. Mais pour des raisons de simplicité, nous aborderons le calcul des constantes de stabilité pour des complexes de type ML , M_2L ou ML_2 par exemple.



$$\beta = \frac{[M_bL_a]}{[L]^a[M]^b}$$

La nature des espèces formées en solution et les logarithmes des constantes de stabilité sont déterminées et calculées à l'aide de programme de calcul **LETA**, élaboré par Sillen et Warnqvist.⁴

Le principe de ce programme est basé sur la minimisation de la fonction U , somme des carrés des différences entre les absorbances expérimentales et les absorbances calculées.

$$U = \sum (A_{\text{exp}} - A_{\text{cal}})^2$$

Les valeurs des logarithmes des constantes de stabilité globales apparentes dans un mélange méthanol/chloroforme (1/1) sont la moyenne arithmétique d'au moins deux séries de mesures indépendantes.

Les données à introduire dans le programme sont :

- ◆ les valeurs de concentrations analytiques en ligand et en métal,
- ◆ les absorbances correspondant à des longueurs d'onde où sont observées les plus grandes variations spectrales,
- ◆ les coefficients d'extinction molaire du ligand et du cation à ces longueurs d'onde,
- ◆ un modèle, c'est à dire le nombre et la stœchiométrie des complexes supposés formés, ainsi que des valeurs estimées des constantes.

3.4. Détermination de la stœchiométrie des complexes

Pour confirmer la stœchiométrie des complexes, nous avons utilisé la méthode du rapport molaire où nous avons fixé la concentration de l'un des réactifs tandis que celle de l'autre est variable. Cette méthode se traduit par un dosage direct dans la cuve spectrophotométrique en ajoutant des quantités très petites (environ 20-40 μL pour chaque ajout) à un volume initial (2 mL) de la solution de ligand. Etant donné la faible variation de volume, nous considérons que la concentration initiale du ligand est invariable tandis que celle du métal augmente.

L'absorbance est portée en fonction du rapport molaire (métal/ligand), l'intersection entre deux droites de pentes différentes donne la stœchiométrie des complexes formés (Figure 5) : c'est la méthode de Yoe-Jones.⁵

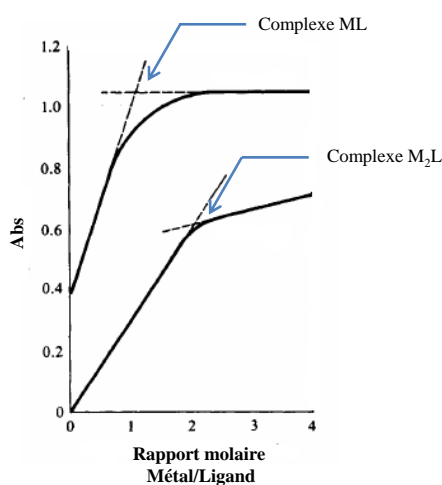


Figure 5 : Méthode de Yoe-Jones : détermination de stœchiométrie des complexes.⁵

4. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique qui permet de faire migrer une espèce chimique, présente au départ dans une phase liquide, vers une autre phase liquide non miscible avec la première phase contenant le ligand.

4.1. Protocole expérimentale

Cette technique consiste à agiter dans un tube en verre : 2 mL d'une solution aqueuse $2,5 \cdot 10^{-4}$ M de chlorure métallique et 2 mL d'une solution $2,5 \cdot 10^{-4}$ M de ligand dans le chloroforme pendant une heure. Après séparation des deux phases, nous avons dosé le sel métallique présent dans la phase aqueuse par le 4-(2-pyridylazo)resorcinol (Figure 6).

4.2. Analyse des métaux

Pour doser les métaux en solution, nous avons utilisé le 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)^{6,7,8,9} comme complexant pour les métaux de transition.

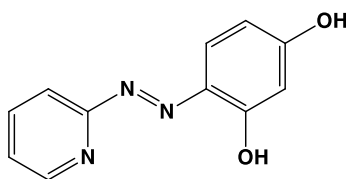


Figure 6 : 4-(2-pyridylazo)resorcinol.

Le PAR est utilisé pour l'analyse spectrophométrique des métaux de transition. Pour pouvoir lier l'absorbance à la concentration, on doit faire un étalonnage, où on trace une courbe qui donne l'évolution de l'absorbance d'une phase aqueuse en fonction de sa concentration en analyte (métaux de transition) en présence du complexant PAR (Figure 7).¹⁰

Les propriétés acide-base du PAR, indiquent que dans un mélange d'eau et de solvant organiques, le PAR existe sous quatre espèces chromophores à savoir H_3L^+ , H_2L , HL^- et L_2^- présentant respectivement une absorption maximum à 420, 392, 414 et à 502 nm. Or le chélatant (H_2L) réagit très rapidement avec les métaux de transition, en solution aqueuse, à $pH \approx 5.5$.¹⁰

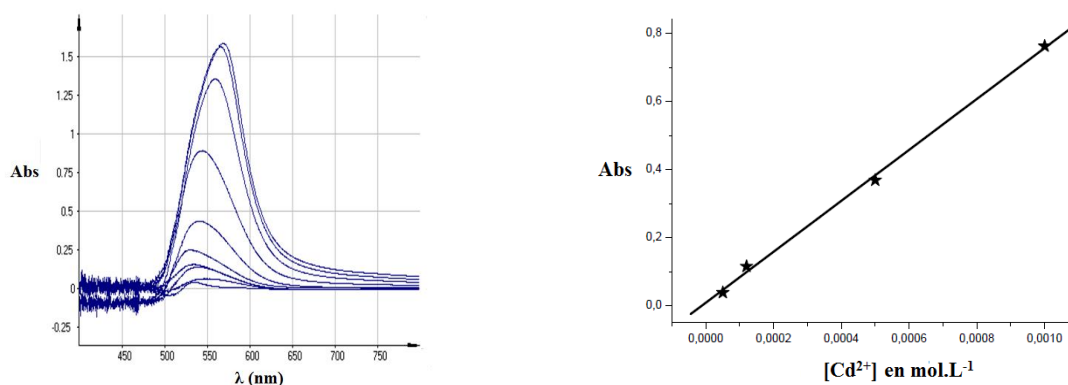


Figure 7 : Exemple d'évolution de l'absorbance des solutions de Cd²⁺ à différentes concentrations en présence de la solution de PAR.¹⁰

La solution de PAR de concentration 2.510^{-4} mol.L⁻¹ a été préparée dans un mélange de solvant H₂O/EtOH (1/1). Le pH de cette solution est ajusté avec l'acétate de sodium et l'acide acétique à pH ≈ 5.5.

4.3. Protocole de dosage des métaux

Le suivi de concentration de métaux de transition avant et après extraction a été réalisé par le complexant PAR suivant le protocole ci-dessous :

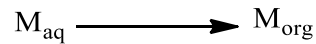
- ◆ Dans une cuve de l'échantillon, 2 mL de la solution de PAR ont été introduit et 300 μL de la solution aqueuse de métal ont été ajouté.
- ◆ Dans le cuve de référence, 2 mL de la solution de PAR ont été introduit et 300 μL de H₂O ont été ajouté.
- ◆ On mesure l'absorbance à 525 nm pour ces deux solutions.

4.4. Paramètres de l'extraction liquide-liquide

4.4.1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (ou de partage) se définit comme un paramètre expérimental, à une température donnée, qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'une espèce chimique M entre deux phases liquides non miscible lorsque l'équilibre est attend.

La mise en contact d'une solution aqueuse contenant un soluté M avec un solvant organique entraîne une distribution de ce soluté entre les deux phases. Lors de ce transfert le potentiel chimique du soluté diminue dans la phase aqueuse alors que celui de la phase organique augmente.



Par définition :

$$\mu_{M,\text{aq}} = \mu_{M,\text{aq}}^{\circ} + RT\ln(a_{M,\text{aq}})$$

$$\mu_{M,\text{org}} = \mu_{M,\text{org}}^{\circ} + RT\ln(a_{M,\text{org}})$$

$\mu_{M,\text{aq}}$ et $\mu_{M,\text{org}}$ sont respectivement le potentiel chimique du soluté M dans la phase aqueuse et organique.

$\mu_{M,\text{aq}}^{\circ}$ et $\mu_{M,\text{org}}^{\circ}$ sont respectivement le potentiel chimique standard du soluté M dans la phase aqueuse et organique.

$a_{M,\text{aq}}$ et $a_{M,\text{org}}$ sont respectivement les activités du soluté M dans la phase aqueuse et organique.

R est la constante des gaz parfaits.

T est la température.

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_{M,\text{aq}} = \mu_{M,\text{org}}$$

Donc

$$\mu_{M,\text{aq}}^{\circ} + RT\ln(a_{M,\text{aq}}) = \mu_{M,\text{org}}^{\circ} + RT\ln(a_{M,\text{org}})$$

Cela permet d'écrire $a_{M,\text{org}} / a_{M,\text{aq}} = \exp(\Delta \mu^{\circ} / RT) = K_M$

Avec $\Delta \mu^{\circ} = \mu_{M,\text{aq}}^{\circ} - \mu_{M,\text{org}}^{\circ}$ c'est l'enthalpie libre standard de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

K_M est une constante thermodynamique qui définit l'équilibre.

Les activités sont reliées aux concentrations $C_{M,\text{aq}}$ et $C_{M,\text{org}}$ du soluté M en phase aqueuse et organique par des relation de type : $a_M = \gamma_M \cdot C_M$ (avec γ_M est le facteur d'activité du soluté M. Le coefficient de partage s'écrit :

$$K_M = (\gamma_{M,\text{org}} / \gamma_{M,\text{aq}}) \cdot (C_{M,\text{org}} / C_{M,\text{aq}})$$

Pour les solutions très diluées, le facteur d'activité (γ) tend vers 1.

Le coefficient de distribution (ou de partage) est défini par la relation suivante :

$$P_M = C_{M, \text{aq}} / C_{M, \text{org}}$$

À l'équilibre et pour des solutions très diluées :

$$K_M = P_M$$

Cette relation qui relie une constante thermodynamique K_M à un coefficient analytique P_M n'est valable que si le système ne contient qu'un seul soluté.

4.4.2. Efficacité de l'extraction

L'expression de la fraction molaire R du soluté M , extrait de la phase aqueuse, est la suivante :

$$R = \frac{C_{M, \text{org}} \cdot V_{\text{org}}}{C_{M, \text{org}} \cdot V_{\text{org}} + C_{M, \text{aq}} \cdot V_{M, \text{aq}}}$$

V_{aq} et V_{org} sont respectivement les volumes de la phase aqueuse et la phase organique.

Le pourcentage de l'extraction est défini par ($E\% = R \cdot 100\%$) est un paramètre beaucoup utilisé.

Dans notre cas, nous avons $V_{\text{org}} = V_{\text{aq}}$, le pourcentage de l'extraction s'écrit alors :

$$E\% = \frac{C_{M, \text{org}}}{C_{M, \text{org}} + C_{M, \text{aq}}} \times 100\% = \frac{C_{M, \text{aq}}^\circ - C_{M, \text{aq}}}{C_{M, \text{aq}}^\circ} \times 100\%$$

Avec est $C_{M, \text{aq}}^\circ$ la concentration initiale du soluté M .

Et d'après la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Abs}^\circ(M) = l \cdot C_{M, \text{aq}}^\circ \cdot \epsilon_M$$

$$\text{Abs}(M) = l \cdot C_{M, \text{aq}} \cdot \epsilon_M$$

$\text{Abs}^\circ(M)$ et $\text{Abs}(M)$ sont respectivement les absorbances du soluté M avant et après extraction.

Donc

$$E\% = \frac{\text{Abs}^\circ(M) - \text{Abs}(M)}{\text{Abs}^\circ(M)}$$

L'extraction liquide-liquide dépend de plusieurs facteurs : température, temps d'agitation, solvant, contre-ion, pH, concentration,...

Dans notre cas, nous avons fixé tous les facteurs :

- ◆ Le chloroforme comme une phase organique où la concentration du ligand est 2.510^{-4} mol.L⁻¹.
- ◆ La solution du métal est à pH = 6 et de concentration 2.510^{-4} mol.L⁻¹.
- ◆ La température est 25 °C.
- ◆ Après des essais sur la cinétique de l'extraction, une heure est le temps d'agitation nécessaire pour attendre l'équilibre thermodynamique.

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

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

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

4 L. G. Sillen, B. Warnqvist, *Arkiv. Kemi*, **1968**, 31, 377.

5 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 5th Ed., Saunders: New York, **1988**, 525.

6 E Y. Hashem, *Spectrochimica Acta Part A*, **2002**, 58, 1401.

7 S. Ahrland, R. G. Herman, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 2422.

8 S. Ren, L. Gao, *Journal of Automatic Chemistry*, **1995**, 17, 115.

9 K. Sato, T. Goto, *Bunseki Kagaku*, **1998**, 47, 735.

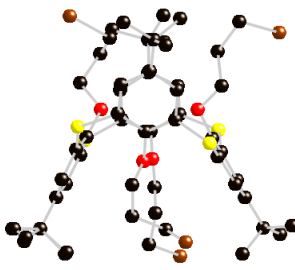
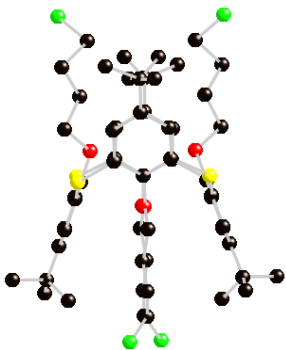
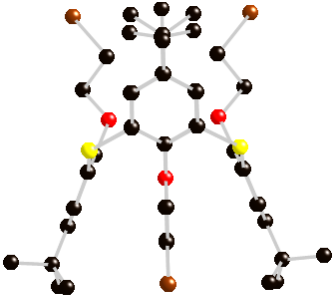
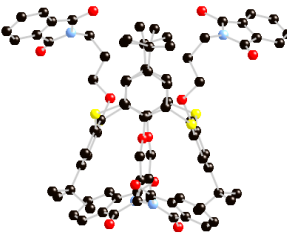
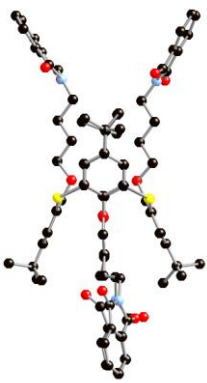
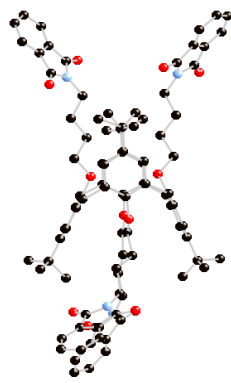
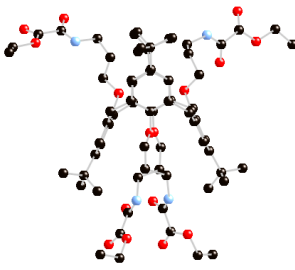
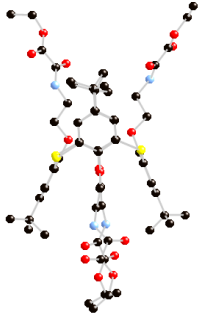
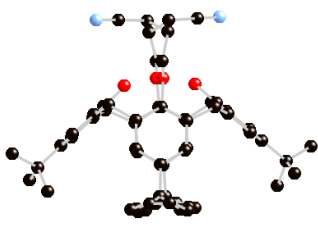
10 K. Benyahia, Master **2012**, Université Belkaid-Tlemcen.

ANNEXE III
Données cristallographiques

Données cristallographiques des intermédiaires



1 mL d'une solution d'intermédiaire (3 mg) dans A est placé dans une enceinte de vapeur de B. Après deux jours, des monocristaux incolores sont formés.

Intermédiaire	I1	I2	I3
Structure			
Formule	$C_{52}H_{68}Br_4O_4S_4$	$C_{56}H_{76}Cl_4O_4S_4$	$C_{48}H_{60}Br_4O_4S_4$
A	$CHCl_3$	$CHCl_3$	$CHCl_3$
B	CH_3OH	CH_3OH	CH_3OH
Intermédiaire	I4	I10	I11
Structure			
Formule	$C_{84}H_{84}N_4O_{12}S_4 \cdot 4H_2O$	$C_{88}H_{92}N_4O_{12}S_4$	$C_{92}H_{100}N_4O_{12} \cdot 2(CH_2Cl_2)$
A	$CHCl_3$	$CHCl_3$	CH_2Cl_2
B	CH_3OH	CH_3OH	CH_3OH
Intermédiaire	I17	I20	I23
Structure			
Formule	$C_{72}H_{100}N_4O_{16} \cdot CHCl_3$	$C_{64}H_{84}N_4O_{16}S_4 \cdot 2(CHCl_3)$	$C_{52}H_{66}N_2O_4$
A	$CHCl_3$	$CHCl_3$	CH_2Cl_2
B	CH_3CN	CH_3CN	CH_3OH

Données cristallographiques des intermédiaires



1 mL d'une solution d'intermédiaire (3 mg) dans A est placé dans une enceinte de vapeur de B. Après deux jours, des monocristaux incolores sont formés.

Intermédiaire	I21	I25	I27
Structure			
Formule	$C_{48}H_{58}N_2O_4$	$C_{56}H_{74}N_2O_{10}$	$2(C_{52}H_{60}N_4O_4) \cdot CHCl_3$
A	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
B	CH_3OH	C_2H_5OH	CH_3OH
Intermédiaire	I28		
Structure			
Formule	$C_{56}H_{76}N_{12}O_4S_4$		
A	$CHCl_3$		
B	CH_3OH		

Données cristallographiques des intermédiaires

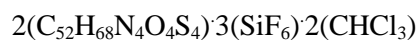
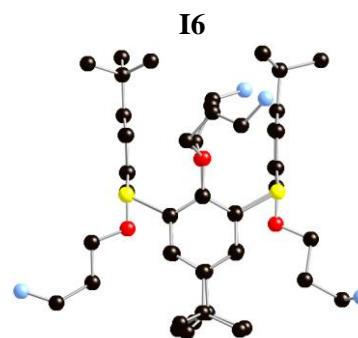


Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; $h=15$ cm) : une solution de l'intermédiaire **I6** (3 mg ; 3.1610^{-3} mmol) dans $CHCl_3$ (1 mL) a été recouverte par CH_3CN . Une solution de $Zn(BF_4)_2$ (2.26 mg ; 9.4710^{-3} mmol) dans CH_3OH (1 mL) a été ajoutée lentement. Après la diffusion lente à température ambiante, des monocristaux incolores ont été formés.

Intermédiaire

Structure

Formule



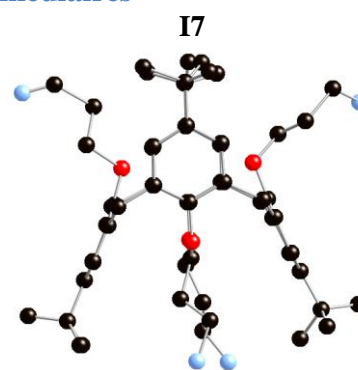
Données cristallographiques des intermédiaires



Les cristaux de l'intermédiaire **I7** est obtenu par diffusion de vapeur de l'éther (A) dans un mélange (B) de solvant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1/1) contenant le ligand **L20** (3 mg ; 2.210^{-3} mmol) et ErCl_3 (2.52 mg ; 6.610^{-3} mmol). Après trois jours, des monocristaux incolores sont obtenus.

Intermédiaire

Structure



Formule



Données cristallographiques des tectons



1 mL d'une solution du Tecton (3 mg) dans A est placé dans une chambre de vapeur de B. Après deux jours, des monocristaux incolores sont formés.

Tecton

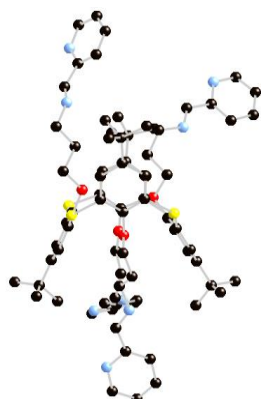
Structure

Formule

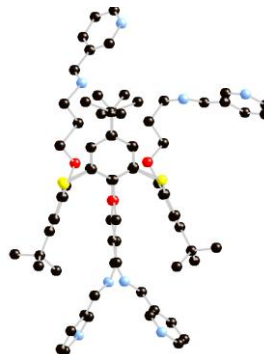
A

B

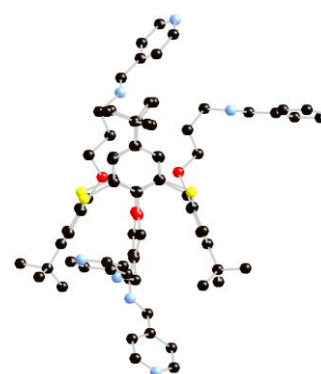
L1



L3



L5



Tecton

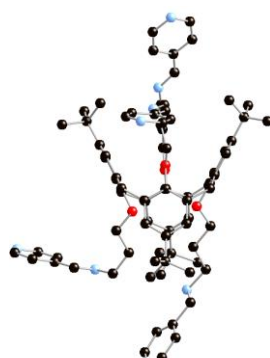
Structure

Formule

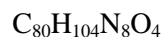
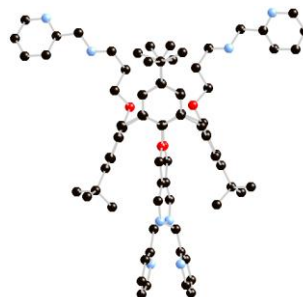
A

B

L6



L8




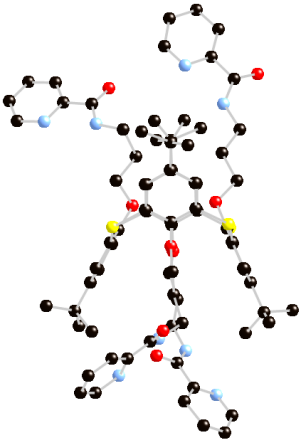
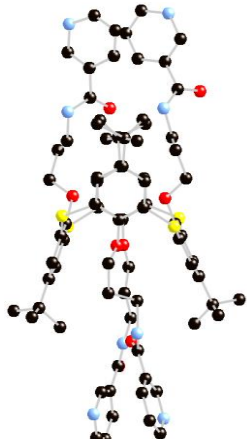
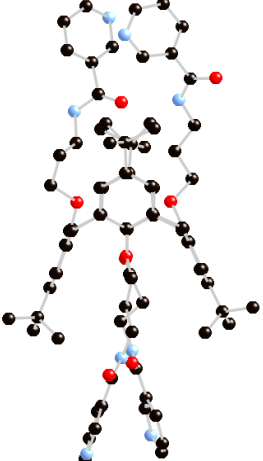
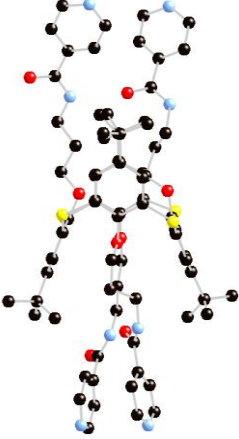
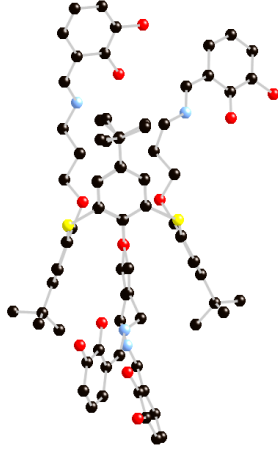
L9



Données cristallographiques des tectons



1 mL d'une solution du Tecton (3 mg) dans A est placé dans une chambre de vapeur de B. Après deux jours, des monocristaux incolores sont formés.

Tecton	L12	L13	L15
Structure			
Formule A	$C_{80}H_{104}N_8O_4$	$C_{76}H_{88}N_8O_8S_4 \cdot H_2O$	$C_{76}H_{88}N_8O_8S_4 \cdot CH_2Cl_2$
B	$CHCl_3$	CH_2Cl_2/CH_3OH	CH_2Cl_2
	CH_3CN	Ether	Ether
Tecton	L16	L17	L19
Structure			
Formule A	$C_{80}H_{96}N_8O_8 \cdot 2(CH_2Cl_2)$	$C_{76}H_{88}N_8O_8S_4$	$C_{80}H_{92}N_4O_{12}S_4 \cdot CH_3OH$
B	$CH_2Cl_2/CHCl_3$	$CH_2Cl_2/CHCl_3$	$CHCl_3$
	CH_3CN/CH_3OH	CH_3CN/CH_3OH	CH_3OH

Données cristallographiques des tectons



1 mL d'une solution du Tecton (3 mg) dans A est placé dans une chambre de vapeur de B. Après deux jours, des monocristaux incolores sont formés.

Tecton	L20	L33	L32
Structure			
Formule	$C_{84}H_{104}N_4O_{12}$	$C_{60}H_{72}N_8O_4S_4 \cdot H_2O$	$C_{68}H_{88}N_8O_4S_4$
A	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	$CHCl_3$
B	Hexane	CH_3OH	CH_3OH

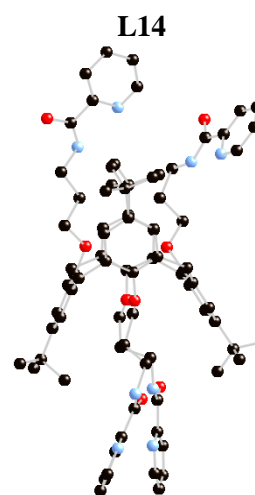
Données cristallographiques des tectons



Les cristaux du tecton sont obtenus par recristallisation dans l'éther

Tecton

Structure



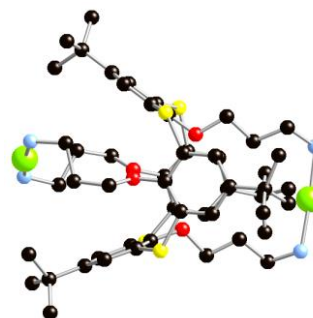
Formule



Données cristallographiques du I6·2AgSbF₆

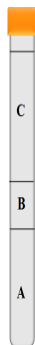


Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; h=15 cm), 1 mL d'une solution de **I6** (3 mg ; 3.1510^{-3} mmol) dans CHCl₃ (A) a été recouvert par 0.5 mL du mélange (1/1) CHCl₃/ iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de AgSbF₆ (3.24 mg ; 9.4510^{-3} mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux incolores a été formés.

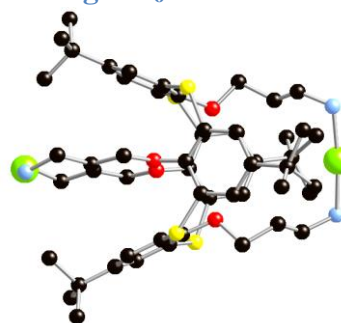


Formula weight	1911.42	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.0259(7) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 34.733(2) Å	$\beta = 95.120(2)^\circ$.
	c = 15.4293(8) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	8020.3(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.583 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.522 mm ⁻¹	
F(000)	3808	
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.91 to 29.40°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 48, 0 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	10890	
Independent reflections	10890 [R(int) = 0.0456]	
Completeness to theta = 29.40°	98.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9278 and 0.9142	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10890 / 23 / 413	
Goodness-of-fit on F ²	1.281	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0856, wR2 = 0.2002	
R indices (all data)	R1 = 0.1448, wR2 = 0.2433	
Largest diff. peak and hole	1.434 and -1.996 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du I6·2AgAsF₆

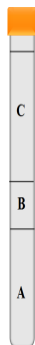


Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; h=15 cm), 1 mL d'une solution de **I6** (3 mg ; 3.1510^{-3} mmol) dans CHCl₃ (A) a été recouvert par 0.5 mL du mélange (1/1) CHCl₃/ iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de AgAsF₆ (2.80 mg ; 9.4510^{-3} mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux incolores a été formés.

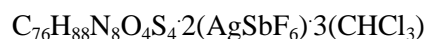
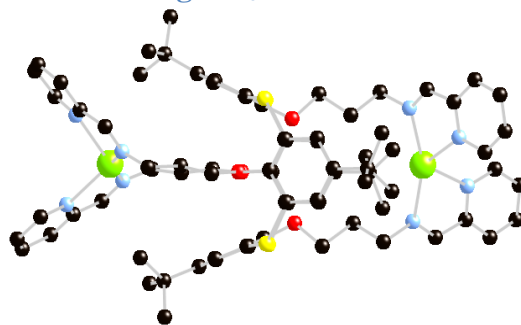


Formula weight	1815.74	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.0246(10) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 34.375(2) Å	$\beta = 96.546(2)^\circ$.
	c = 15.3929(11) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	7898.3(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.527 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.708 mm ⁻¹	
F(000)	3656	
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.18 to 30.11°.	
Index ranges	-21<=h<=21, 0<=k<=47, 0<=l<=21	
Reflections collected	11546	
Independent reflections	11546 [R(int) = 0.0456]	
Completeness to theta = 30.11°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9195 and 0.9045	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11546 / 4 / 413	
Goodness-of-fit on F ²	1.060	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0779, wR2 = 0.2228	
R indices (all data)	R1 = 0.1332, wR2 = 0.2502	
Largest diff. peak and hole	1.300 and -1.845 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du L1·2AgSbF₆



Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; h=15 cm), 1 mL d'une solution de **L1** (3 mg ; $2,2910^{-3}$ mmol) dans CHCl₃ (A) a été recouvert par 0.5 mL du mélange (1/1) CHCl₃/ iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de AgPF₆ (1.70 mg ; $6,8710^{-3}$ mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux incolores a été formés.

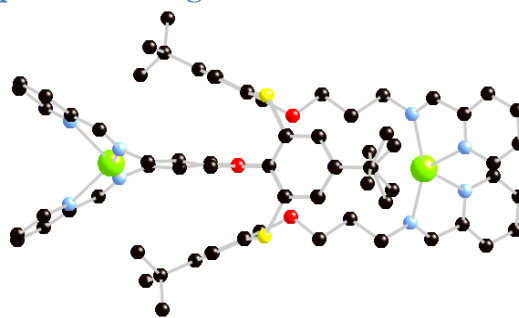


Formula weight	2351.13	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2(1)	
Unit cell dimensions	a = 43.3422(9) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 14.1284(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 15.1300(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	9264.9(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.686 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.419 mm ⁻¹	
F(000)	4696	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.52 to 30.04°.	
Index ranges	-60 ≤ h ≤ 61, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	104386	
Independent reflections	24928 [R(int) = 0.0889]	
Completeness to theta = 30.04°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9324 and 0.8950	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	24928 / 1 / 1081	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0992, wR2 = 0.2693	
R indices (all data)	R1 = 0.1655, wR2 = 0.3168	
Absolute structure parameter	0.41(4)	
Largest diff. peak and hole	1.969 and -1.088 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du L1'2AgBF₄



Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; h=15 cm), 1 mL d'une solution de **L1** (3 mg ; $2,2910^{-3}$ mmol) dans CHCl₃ (A) a été recouvert par 0.5 mL du mélange (1/1) CHCl₃/ iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de AgBF₄ (1.30 mg ; $6,8710^{-3}$ mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux incolores a été formés.

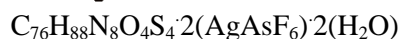
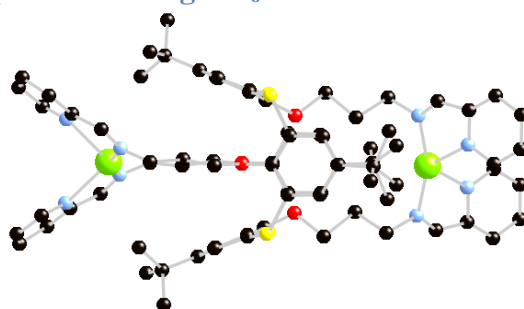


Formula weight	1695.14	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pccn	
Unit cell dimensions	a = 13.5665(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 15.1252(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 42.7230(9) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	8766.6(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.284 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.606 mm ⁻¹	
F(000)	3488	
Crystal size	0.08 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.65 to 28.20°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 21, 0 ≤ l ≤ 59	
Reflections collected	38403	
Independent reflections	10202 [R(int) = 0.0480]	
Completeness to theta = 28.20°	96.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9645 and 0.9531	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10202 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0950, wR2 = 0.2489	
R indices (all data)	R1 = 0.1411, wR2 = 0.2628	
Largest diff. peak and hole	1.176 and -1.256 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du L1·2AgAsF₆



Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; h=15 cm), 1 mL d'une solution de **L1** (3 mg ; $2,2910^{-3}$ mmol) dans CHCl₃ (A) a été recouvert par 0.5 mL du mélange (1/1) CHCl₃/ iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de AgAsF₆ (2.02 mg ; $6,7910^{-3}$ mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux incolores a été formés.

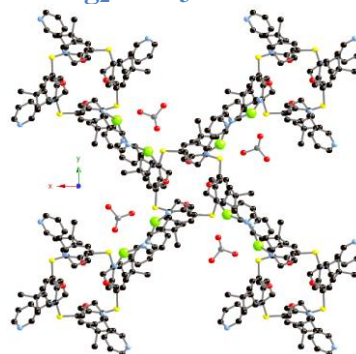


Formula weight	1935.40	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pccn	
Unit cell dimensions	a = 13.7220(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 15.1763(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 43.2444(8) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	9005.6(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.427 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.332 mm ⁻¹	
F(000)	3936	
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.45 to 30.10°.	
Index ranges	0<=h<=19, 0<=k<=19, 0<=l<=60	
Reflections collected	12694	
Independent reflections	12694 [R(int) = 0.0654]	
Completeness to theta = 30.10°	95.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9364 and 0.9244	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12694 / 21 / 535	
Goodness-of-fit on F ²	1.052	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1000, wR2 = 0.2047	
R indices (all data)	R1 = 0.1518, wR2 = 0.2328	
Largest diff. peak and hole	1.309 and -1.236 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du L3·2Ag₂HPO₃



Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; h=15 cm), 1 mL d'une solution de **L3** (3 mg ; $2,2910^{-3}$ mmol) dans CHCl₃ (A) a été recouvert par 0.5 mL du mélange (1/1) CHCl₃/ iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de AgAsF₆ (1.73 mg ; $6,8710^{-3}$ mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux incolores a été formés.

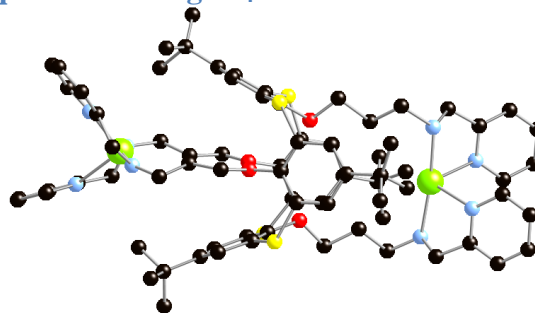


Formula weight	1187.35	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P-4n2	
Unit cell dimensions	a = 19.7698(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 19.7698(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 15.9064(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	6216.94(18) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.269 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.016 mm ⁻¹	
F(000)	2392	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.46 to 29.06°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 27, 0 ≤ k ≤ 27, 0 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	8027	
Independent reflections	8027 [R(int) = 0.0549]	
Completeness to theta = 29.06°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9605 and 0.9415	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8027 / 0 / 273	
Goodness-of-fit on F ²	1.008	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1655	
R indices (all data)	R1 = 0.0809, wR2 = 0.1781	
Absolute structure parameter	0.02(4)	
Largest diff. peak and hole	1.140 and -0.660 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du L7·2AgBF₄



Dans un pilulier, 1 mL du mélange CH₂Cl₂/MeOH (1/1) contenant 3 mg de tecton L7 (2.1910⁻³ mmol) et 1.2 mg d'AgBF₄ (6.5710⁻³ mmol) est placé dans une chambre de vapeur de l'éther. Après deux jours, des monocristaux incolores sont formés.

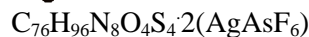
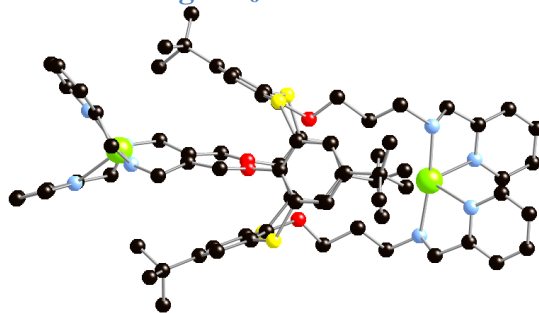


Formula weight	1703.21	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.3890(2) Å	α = 90°.
	b = 42.7117(11) Å	β = 105.2100(10)°.
	c = 19.5923(5) Å	γ = 90°.
Volume	8389.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.349 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.634 mm ⁻¹	
F(000)	3520	
Crystal size	0.09 x 0.08 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.18 to 30.13°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -60<=k<=60, -23<=l<=22	
Reflections collected	74812	
Independent reflections	20269 [R(int) = 0.0702]	
Completeness to theta = 30.13°	81.8 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9510 and 0.9452	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	20269 / 35 / 715	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.2461, wR2 = 0.5158	
R indices (all data)	R1 = 0.2737, wR2 = 0.5317	
Largest diff. peak and hole	2.410 and -3.546 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du L7·2AgAsF₆



Dans un pilulier, 1 mL du mélange CH₂Cl₂/MeOH (1/1) contenant 3 mg de tecton L7 (2.1910⁻³ mmol) et 1.2 mg d'AgAsF₆ (6.5710⁻³ mmol) est placé dans une chambre de vapeur de l'éther. Après deux jours, des monocristaux incolores sont formés.

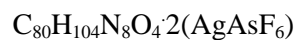
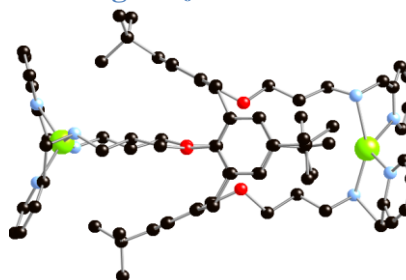


Formula weight	1907.43	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/c	
Unit cell dimensions	a = 10.5532(5) Å	α = 90°.
	b = 21.9078(12) Å	β = 105.363(2)°.
	c = 19.6133(10) Å	γ = 90°.
Volume	4372.5(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.449 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.369 mm ⁻¹	
F(000)	1944	
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.86 to 30.13°.	
Index ranges	-14<=h<=14, 0<=k<=30, 0<=l<=27	
Reflections collected	12356	
Independent reflections	12356 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 30.13°	95.6 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9347 and 0.9224	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12356 / 5 / 477	
Goodness-of-fit on F ²	0.890	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1311, wR2 = 0.3597	
R indices (all data)	R1 = 0.1756, wR2 = 0.3847	
Largest diff. peak and hole	1.949 and -1.894 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du $L8 \cdot 2AgAsF_6$



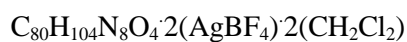
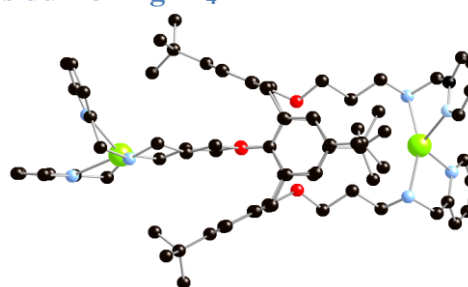
Dans un pilulier, 1 mL du mélange $CH_2Cl_2/MeOH$ (1/1) contenant 3 mg de tecton **L8** (2.4110^{-3} mmol) et 2.14 mg d' $AgAsF_6$ (7.2510^{-3} mmol) est placé dans une chambre de vapeur de l'éther. Après deux jours, des monocristaux incolores sont formés.



Données cristallographiques du $L8 \cdot 2AgBF_4$



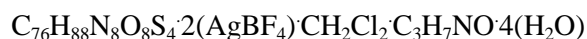
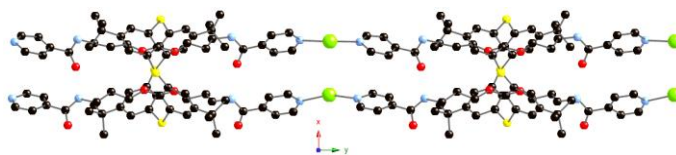
Dans un pilulier, 1 mL du mélange $CH_2Cl_2/MeOH$ (1/1) contenant 3 mg de tecton **L8** (2.4110^{-3} mmol) et 1.4 mg d' $AgBF_4$ (7.2510^{-3} mmol) est placé dans une chambre de vapeur de l'éther. Après deux jours, des monocristaux incolores sont formés.



Données cristallographiques du L17·2AgBF₄

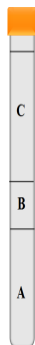


Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; h=15 cm), 1 mL d'une solution de **L17** (3 mg ; 2.1910^{-3} mmol) dans un mélange (A) CH₂Cl₂/DMF (1/1) a été recouvert par 0.5 mL du mélange (1/1) CHCl₃/ iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de AgBF₄ (1.2 mg ; 6.5710^{-3} mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux incolores a été formés.

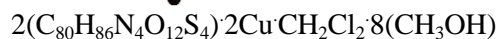


Formula weight	1989.23	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 18.2423(9) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 25.5804(15) Å	$\beta = 91.744(2)^\circ$.
	c = 21.7806(13) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	10159.1(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.301 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.591 mm ⁻¹	
F(000)	4104	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.59 to 30.00°.	
Index ranges	-19<=h<=25, 0<=k<=36, -30<=l<=30	
Reflections collected	23935	
Independent reflections	23935 [R(int) = 0.0456]	
Completeness to theta = 30.00°	97.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9710 and 0.9598	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	23935 / 14 / 1046	
Goodness-of-fit on F ²	1.014	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1536	
R indices (all data)	R1 = 0.1274, wR2 = 0.1805	
Absolute structure parameter	0.05(3)	
Largest diff. peak and hole	1.354 and -1.754 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du L19·2Cu

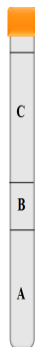


Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; h=15 cm), 1 mL d'une solution de **L19** (3 mg ; $2,0910^{-3}$ mmol) dans CH_2Cl_2 (A) a été recouvert par 0.5 mL du mélange (1/1) CH_2Cl_2 / iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.2 mg ; $6,2710^{-3}$ mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux rouges a été formés.

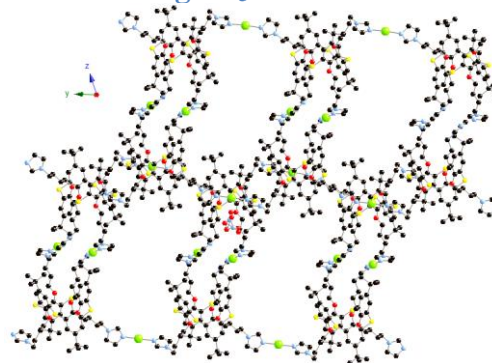


Formula weight	3442.96	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.7186(8) Å	$\alpha = 93.260(2)^\circ$.
	b = 15.7240(7) Å	$\beta = 102.830(2)^\circ$.
	c = 19.5880(10) Å	$\gamma = 94.909(2)^\circ$.
Volume	4092.2(4) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.397 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.723 mm ⁻¹	
F(000)	1810	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.53 to 27.00°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -20<=k<=20, -26<=l<=26	
Reflections collected	98633	
Independent reflections	16297 [R(int) = 0.0580]	
Completeness to theta = 27.00°	96.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9647 and 0.9511	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16297 / 6 / 1025	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1531	
R indices (all data)	R1 = 0.0978, wR2 = 0.1741	
Largest diff. peak and hole	1.222 and -1.053 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du L31·3AgNO₃



Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; h=15 cm), 1 mL d'une solution de **L31** (3 mg ; $2,4710^{-3}$ mmol) dans CHCl₃ (A) a été recouvert par 0.5 mL du mélange (1/1) CHCl₃/ iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de AgNO₃ (1,26 mg ; $7,410^{-3}$ mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux incolores a été formés.

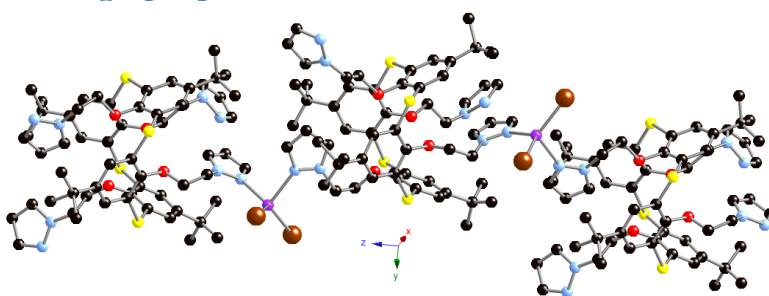


Formula weight	1828.37	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 14.2681(7) Å	$\alpha = 68.7900(10)^\circ$.
	b = 19.2907(13) Å	$\beta = 82.763(2)^\circ$.
	c = 20.7736(12) Å	$\gamma = 80.253(2)^\circ$.
Volume	5240.4(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.159 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.754 mm ⁻¹	
F(000)	1869.9	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.96 to 29.14°.	
Index ranges	-19<=h<=18, -25<=k<=27, 0<=l<=29	
Reflections collected	47667	
Independent reflections	27701 [R(int) = 0.0337]	
Completeness to theta = 29.14°	98.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9565 and 0.9495	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	27701 / 32 / 1025	
Goodness-of-fit on F ²	1.213	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1025, wR2 = 0.2542	
R indices (all data)	R1 = 0.1862, wR2 = 0.2879	
Largest diff. peak and hole	1.939 and -1.055 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques du L33·CdBr₂



Dans un tube en verre ($\varnothing = 0,4$ cm ; $h=15$ cm), 1 mL d'une solution de **L33** (3 mg ; $2,7310^{-3}$ mmol) dans CHCl_3 (A) a été recouvert par 0.5 mL DU mélange (1/1) CHCl_3 / iso-PrOH (B). 1 mL d'une solution de CdBr_2 (2.22 mg ; $8,1910^{-3}$ mmol) dans MeOH (C) a été ajoutée lentement. Après une semaine, des monocristaux incolores a été formés.



Formula weight	2789.490	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 16.2949(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 14.9975(5)$ Å	$\beta = 103.5000(10)^\circ$.
	$c = 27.9890(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$6651.0(4)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.393 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.706 mm ⁻¹	
F(000)	2864	
Crystal size	0.08 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.29 to 30.07°.	
Index ranges	$-22 \leq h \leq 22, 0 \leq k \leq 20, 0 \leq l \leq 39$	
Reflections collected	58422	
Independent reflections	19135 [R(int) = 0.0689]	
Completeness to theta = 30.07°	98.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9046 and 0.8756	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	19135 / 26 / 673	
Goodness-of-fit on F ²	1.035	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.1040, wR2 = 0.2543	
R indices (all data)	R1 = 0.1766, wR2 = 0.2928	
Largest diff. peak and hole	1.471 and -1.340 e.Å ⁻³	

Mohamed Habib Noamane

Synthèse et coordination de dérivés calixarène et de thiacalixarène en conformation 1,3-alternée

Résumé

Les récepteurs moléculaires sont des architectures maintenues par des liaisons covalentes et capables de fixer sélectivement des substances (ioniques et/ou moléculaires) au moyen d'interactions intermoléculaires diverses, aboutissant ainsi à la formation d'un assemblage d'au moins de deux espèces nommé complexe moléculaire.

Au cours de ce travail, des stratégies de synthèse de dérivés de calix[4]arène et de son analogue thiacalix[4]arène en conformation 1,3-alternée ont été mises au point. Ces composés ont été fonctionnalisés par des groupements pyridine, catéchol, imidazole, pyrazole et pour la première fois oxamate. Les composés obtenus ont été caractérisés à la fois en solution par RMN et à l'état cristallin. Les propriétés complexantes *vis-à-vis* des métaux de transition en solution sont présentées. Pour certains dérivés, le pouvoir extractant envers les métaux de transition a été étudié et discuté. Enfin, la formation de réseaux de coordination à l'état cristallin par auto-assemblage de dérivés de calixarène ou de thiacalixarène et le cation argent est présentée et commentée.

Mots-clés : Calixarène, Thiacalixarène, Synthèse, Chimie Supramoléculaire, Chimie de coordination, Interactions non-covalentes, Réseaux de coordination, MOF, complexation en solution, extraction liquide-liquide.

Abstract

Molecular receptors are preorganised architectures held by covalent bonds and capable of binding selectively ionic and / or molecular substrates *via* various intermolecular interactions, leading to the formation of molecular complexes composed of at least two species.

In this work, the synthesis of a library of calix[4]arene and its analogue thiacalix[4]arene in 1,3-alternate conformation based ligands and tectons has been investigated. These two types of platforms have been equipped with pyridine, catechol, imidazole, pyrazole and, for the first time, oxamate units as coordinating sites. All compounds prepared were characterized in solution and in some cases in the crystalline state. Their binding propensity in solution towards transition metals has been determined and discussed. For some derivatives, their metal extracting properties have been investigated and presented. Finally, the formation of extended periodic architectures of the coordination network type in the crystalline state by self-assembly of calixarene based tectons and silver cation was achieved and presented.

Keywords : Calixarene, Thiacalixarene, Synthesis, Supramolecular Chemistry, Coordination Chemistry, Non-Covalent interactions, Coordination networks, MOF, Complexation in solution, liquid-liquid extraction.