

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Organique Appliquée

Par

M^{lle} OUDINA Malika

Thème

FONCTIONNALISATIONS NON CONVENTIONNELLES DES
CALIX[4]RESORCINARENES:
APPLICATION, RECONNAISSANCE ET DISCRIMINATION
MOLECULAIRE

Soutenu publiquement le: 22 /01 / 2012, devant le jury composé de:

M^{me} S. DJEBBAR	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Président
M^{me} B. BOUTEMEUR	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Directeur de thèse
M^r Y. FOUJIL-CHERIF	Maître de Conférences	à l'U.S.T.H.B	Examineur
M^{me} O. FERROUKHI	Maitre de Conférences	à l'U.S.T.H.B	Examineur

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de la Faculté de Chimie « groupe hétérocycles » (U.S.T.H.B). Je tiens particulièrement à remercier Monsieur le Professeur **M. HAMDI** Directeur du Laboratoire de m'avoir accueillie dans son laboratoire, je le remercie pour ses conseils précieux et ses encouragements.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame **B. BOUTEMEUR**, Professeur à l'U.S.T.H.B pour m'avoir dirigé tout au long de ce travail avec beaucoup de patience, pour sa compréhension, son aide précieuse ainsi que pour ses conseils perpétuels et ses encouragements et pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée.*

*Je voudrais adresser mes sincères remerciements à Madame **S.DJABBAR** Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Madame **O. FERROUKHI** Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B et Monsieur **Y. FOUJIL-CHERIF** Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, en acceptant de faire partie du jury de ma thèse.*

*C'est un plaisir autant qu'un devoir d'exprimer mes gratitudes à toutes les personnes de laboratoire qui ayant contribué, chacune à sa manière, pour le bon déroulement de ma formation, et la réalisation de ce travail et en particulier **Karima, Yamina, Amel, Nadjib et Ahmed**.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à ma famille, je pense très fort à vous tous en écrivant ces mots et en particulier à ma mère **Ouardia** et mes sœurs **K. Romaissa** et **Malika**. J'espère pourvoir un jour vous rendre un peu de tout ce que vous m'avez apporté. Merci de m'avoir toujours laissé libre dans mes choix et de m'avoir soutenue jusqu'au bout, c'est en grande partie grâce à vous que je suis arrivée là. Votre courage sera toujours un exemple pour moi.*

*J'adresse sincèrement un très grand Merci pour tous mes amis et surtout à **Samira, Hassiba, Hafida, Meriem, Wassila, Nadia, Rosa, Lydia, Leila, Sidali** et **Nacer**.*

*Finalement je tiens à remercier en particulier **D .Karima** et **F. Abdelhak** qui m'ont supportée dans tous les sens du terme et sur qui j'ai toujours pu compter pendant la préparation de ma thèse. Leurs bonnes humeurs, leurs sens de l'amitié et leurs énergies m'a beaucoup aidée.*

Sommeire

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

PARTIE I

Synthèse des calix[4]résorcinarènes

I.Généralités sur les calix[4]résorcinarènes	3
I.1. Historique.....	5
I.2. Nomenclature des calix[4]résorcinarènes	6
I.3. Les formes spatiales des calix[4]résorcinarènes	7
I.4. La fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes.....	9
I.5. Application des calix[4]résorcinarènes	10
II. Synthèse des calix[4]résorcinarènes	11
II.1. Comparaison des deux modes de chauffage	11
II.2. Synthèse utilisant le chauffage conventionnel.....	12
II.3. Synthèse utilisant le chauffage non conventionnel.....	13
II.4. Mécanisme de la réaction de condensation des aldéhydes aromatiques sur le résorcinol	14
III. Résultats et discussions	15
III.1.Les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarènes.....	15
III.2. Caractérisation des calix[4]résorcinarènes.....	17
a.Etude par spectroscopie UV-visible	17
b.Etude par spectroscopie infra rouge (FTIR)	18
c. Etude des spectres ¹ H-RMN des calix[4]résorcinarènes	20
Conclusion.....	22
Références bibliographiques	23

PARTIE II:

Fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes

I. Introduction.....	26
I.1. Réaction d'O-Alkylation.....	27
I.2. Fonctionnalisation en position ortho des deux groupes hydroxyles des calix[4]résorcinarènes	28
II. Synthèse des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés	30
II.1. Mécanisme réactionnel de la O-Alkylation des calix[4]résorcinarènes	30
II.2. Résultats et discussions	31
II.2.1. Les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarènes O-Alkylés	31
II.2.2. Caractérisation des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés	33
a. Etude par spectroscopie UV-visible	33
b. Etude par spectroscopie infra rouge (FTIR)	37
III. Synthèse des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes	41
III.1. Mécanisme de la réaction de diazotation	41
III.2. Résultats et discussions	43
III.2.1. Les données physico-chimiques des différents tétra-azo-calix[4]résorcinarènes	43
III.2. Caractérisation des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes	45
a. Etude par la spectroscopie ultra - violet (UV) visible	45
b. Etude par la spectroscopie infra rouge (FTIR)	48
Conclusion.....	51
Références bibliographiques	52

PARTIE III

Application sur les calix[4]résorcinarènes

I. Introduction.....	53
II. Complexation du calix[4]résorcinarène A₁ par des ions cuivre (II) à différentes concentrations.....	55
II.1 Résultats et discussions	55
II.1.1 Les données physico-chimiques du complexe à différentes concentrations	55
II.1.2 Caractérisation des complexes [A ₁ +Cu(II)] à différentes concentrations	57
a. Etude par spectroscopie UV-visible	57

b. Etude par spectroscopie infra-rouge (FTIR)	61
III. Complexation du tétra-azo-calix[4]résorcinarène C₁ par une série de cations métalliques	63
III.1 Résultats et discussions	63
III.1.1 Les données physico-chimiques des différents complexes [C ₁ +M (II)]	63
III.1.2. Caractérisation des différents complexes [C ₁ +M (II)]	65
a. Etude par spectroscopie UV-visible	65
b. Etude par spectroscopie infra rouge (FTIR)	68
Conclusion.....	71
Références bibliographiques	72

Partie Expérimentale

I. Matériels et méthodes d'analyses	74
II. Les différentes synthèses.....	74
II.1. Synthèse des calix[4]résorcinarènes A_i.....	74
II.1.1. Le chauffage conventionnel (Mode de chauffage A)	74
II.1.2. Le chauffage non conventionnel (Mode de chauffage B)	74
II.2. Synthèse des calix[4]résorcinarènes fonctionnalisés	76
II.2.1. Synthèse des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés B _i	76
II.2.2. Synthèse des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C _i	78
II.3. Complexation des calix[4]résorcinarènes	80
II.3.1. Complexation du calix[4]résorcinarène A ₁ par des ions cuivre (II) à différentes concentrations.....	80
II.3.2. Complexation du tétra-azo-calix[4]résorcinarène C ₁ par une série de cations métalliques	81

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives	86
---	----

Annexes

Annexes	88
---------------	----

IUPAC :	Union internationale de chimie pure et appliquée.
EtOH :	Ethanol.
MeOH:	Méthanol.
HCl :	Acide chlorhydrique.
EG :	Ethylène glycol.
MO :	Micro-onde.
Rd :	Rendement.
P _f :	Point de fusion.
T _R :	Temps de la Réaction.
t _R :	Temps de Rétention.
HPLC :	Chromatographie Liquide à Haute Pression.
CCM :	Chromatographie en Couche Mince.
UV :	Ultra-violet.
UV-visible:	Ultra-violet visible.
FT-IR :	Infra Rouge à Transformée de Fourier.
¹ H- RMN:	Résonnance Magnétique Nucléaire du proton.
λ _{max} :	Longueur d'Onde d'Absorption Maximale.
KBr :	Bromure de potassium.
R :	Radical.
K ₂ CO ₃ :	Carbonate de Potassium.
DMF :	Diméthylformamide.
PEG :	Polyéthylène Glycol.
R'X :	Halogénure d'alkyle.
CH ₂ O :	Formaldéhyde.
Et ₂ NH :	Diéthylamine.
p-COOH-C ₆ H ₄ N ₂ Cl	Sel diazonium aromatique.
OFCHA :	Acide octa-fonctionnalisé calix[4]résorcinarène-hydroxamique.
BrC ₂ H ₅ :	Bromoéthane.

KOH :	Hydroxyde de potassium.
TBAB :	Bromure de tétrabutylammonium.
$\Delta\lambda$:	Déplacement Bathochromique.
T :	Température.
CuCl_2 :	Chlorure de cuivre.
$^{\circ}\text{C}$:	Degré Celsius.
C :	Concentration.
M :	Mol/l.
C_{Cu} (M)	Concentration du cuivre II (mol/l).
M^{2+} :	Métaux de transitions.
h :	Heure.
MM :	Masse molaire.
g/mol :	Gramme/mol.
nm :	Nanomètre.
MHz :	Méga hertz.

Tableau 1	Les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarénes A_i	15
Tableau 2	La longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ en (nm) des composés A_i	17
Tableau 3	Résultats FTIR des calix[4]résorcinarénes synthétisés A_i	20
Tableau 4	Résultats ¹ H-RMN des calix[4]résorcinarénes A_i	21
Tableau 5	Les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarénes O-Alkylés....	32
Tableau 6	La longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ en (nm) des composés B_i	34
Tableau 7	$\lambda_{\max}$ en nm, $\Delta\lambda$ en nm des différents composés A_i et B_i	37
Tableau 8	Résultats FTIR des calix[4]résorcinarénes O-Alkylés B_i	38
Tableau 9	Les données physico-chimiques des différents tétra-azo-calix[4]résorcinaréne C_i .	43
Tableau 10	La longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ en (nm) des composés C_i	45
Tableau 11	$\lambda_{\max}$ en nm, $\Delta\lambda$ en nm des différents composés A_i et C_i	48
Tableau 12	Résultats FTIR des tétra-azo-calix[4]résorcinarénes C_i synthétisés.....	49
Tableau 13	Les données physico-chimiques des du complexe [A₁+Cu(II)] à différentes concentrations.....	56
Tableau 14	$\lambda_{\max}$ en (nm) des complexes [A₁+Cu(II)] à différentes concentrations.....	58
Tableau 15	$\lambda_{\max}$ en nm, $\Delta\lambda$ en nm du complexe [A₁+Cu(II)] à différentes concentrations et le ligand A₁	60
Tableau 16	Résultats FTIR du ligand A₁ et du complexe [A₁+Cu(II)] à différentes concentrations.....	62
Tableau 17	Les données physico-chimiques des différents complexes [C₁+M (II)].....	64
Tableau 18	La longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ en (nm) des différents complexes [C₁+M(II)].....	66
Tableau 19	$\lambda_{\max}$ en nm, $\Delta\lambda$ en nm des différents complexes [C₁+M (II)] et le ligand C₁	68
Tableau 20	Résultats FTIR du ligand C₁ et des différents complexes [C₁+M (II)].....	69

Figure 1	Représentation du calix[4]arène.....	03
Figure 2	Quelques exemples de macrocycles dérivés de la plateforme calixarénique : (a): calix[4]arène, (b): thiacalix[4]arène, (c): thiamercaptocalix[4]arène, (d): calix[4]résorcinarène, (e): silfinylcalix[4]arène, (f): calix[4]pyrogallolarène....	04
Figure 3	Tétramère cyclique (1)proposé Zinke Et Ziegler.....	04
Figure 4	Tétramère cyclique (2)proposéparNiederletVogel.....	04
Figure 5	Numérotation du calix[4]arène.....	06
Figure 6	Numérotation ducalix[4]résorcinarène.....	06
Figure 7	Représentation des calix[4]arènes et de la désignation des jantes.....	07
Figure 8	Les différentes conformations des calix[4]résorcinarènes.....	08
Figure 9	Lesdifférentes configurations relatives des substituants sur le pont méthylène..	08
Figure 10	Les quatre conformations ducalix[4]résorcinarène: (A) crown; (B) boat; (C) chair; (D) saddle.....	09
Figure 11	Représentation des faces dans les calix[4]résorcinarènes.....	10
Figure 12	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A₁ analysé sur HPLC : colonne C ₁₈ , phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).....	16
Figure 13	Spectre UV-visible du calix[4]résorcinarène A₁	18
Figure 14	Spectre FTIR de calix[4]résorcinarène A₁	19
Figure 15	Les protons caractéristiques dans le calix[4]résorcinarène A₁	21
Figure 16	Les trois positions de fonctionnalisation pour un calix[4]arène.....	26
Figure 17	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B₁ analysé sur HPLC : colonne C ₁₈ , phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).....	33
Figure 18	Spectre UV-visible de calix[4]résorcinarène O-Alkylé B₁	35
Figure 19	Superposition des spectres UV-visible du composé A₁ et de B₁	35
Figure 20	Superposition des spectres FTIR des composés A₁ et B₁	39
Figure 21	Superposition des spectres FTIR des composés A₆ et B₆	40
Figure 22	Chromatogramme du tétra-azo-calix[4]résorcinarène C₁ analysé sur HPLC: colonne C ₁₈ , phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).....	44
Figure 23	Spectre UV-visible dutétra-azo-calix[4]résorcinarène C₁	46
Figure 24	Superposition des spectres UV-visible des composés A₁ et C₁	46
Figure 25	Spectre FTIR du tétra-azo-calix[4]résorcinarène C₁	50
Figure 26	Superposition des spectres IR des composés A₁ et C₁	50
Figure 27	Structure du calix[4]résorcinarène (OFCHA).....	54
Figure 28	Structure descax[4]résorcinarènes (L1) et (L2).....	54
Figure 29	Structure des bases de schiff.....	54
Figure 30	Chromatogramme du complexe [A₁+Cu(II)]à C= 10 ⁻² M analysé sur HPLC: colonne C ₁₈ , phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).....	57
Figure 31	Spectre UV-visible du complexe [A₁+Cu(II)] à 10 ⁻² M.....	59
Figure 32	Superposition des spectres UV-visible du ligand A₁(L) et le complexe [A₁+Cu(II)] à 10 ⁻² M.....	59
Figure 33	Spectre UV-visible du complexe [A₁+Cu(II)] à différentes concentrations de Cu (II): (1)2*10 ⁻³ M, (2) 4*10 ⁻³ M, (3) 8*10 ⁻³ M, (4) 10 ⁻² M, (5) 2*10 ⁻² M, (6) 4*10 ⁻² M,(7) 8*10 ⁻² M.....	61
Figure 34	Superposition des spectres FTIR du ligand A₁ et du complexe [A₁+Cu(II)] à C= 10 ⁻² M.....	62

Figure 35	Chromatogramme du complexe $[C_1+Ni(II)]$ analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).....	65
Figure 36	Spectre UV-visible du complexe $[C_1+Ni(II)]$	67
Figure 37	Superposition des spectres UV-visible du ligand C_1 (L) et du complexe $[C_1+Ni(II)]$	67
Figure 38	Superposition des spectres FTIR du ligand C_1 et le complexe $[C_1+Ni(II)]$	70
Figure 39	Spectre FTIR du composé A_2	88
Figure 40	Spectre UV-visible du composé A_2	88
Figure 41	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_2 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	88
Figure 42	Superposition des spectres FTIR des composés A_2, B_2	89
Figure 43	Superposition des spectres UV-visible des composés A_2, B_2	89
Figure 44	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_2 analysé sur HPLC : colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	89
Figure 45	Superposition des spectres FTIR des composés A_2, C_2	90
Figure 46	Superposition des spectres UV-visible des composés A_2, C_2	90
Figure 47	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène C_2 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	90
Figure 48	Spectre FTIR du composé A_3	91
Figure 49	Spectre UV-visible du composé A_3	91
Figure 50	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_3 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	91
Figure 51	Superposition des spectres FTIR des composés A_3, B_3	92
Figure 52	Superposition des spectres UV-visible des composés A_3, B_3	92
Figure 53	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_3 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	92
Figure 54	Superposition des spectres FTIR des composés A_3, C_3	93
Figure 55	Superposition des spectres UV-visible des composés A_3, C_3	93
Figure 56	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène C_3 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	93
Figure 57	Spectre FTIR du composé A_4	94
Figure 58	Spectre UV-visible du composé A_4	94
Figure 59	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_4 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	94
Figure 60	Superposition des spectres FTIR des composés A_4, B_4	95
Figure 61	Superposition des spectres UV-visible des composés A_4, B_4	95
Figure 62	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_4 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	95
Figure 63	Spectre FTIR du composé A_5	96
Figure 64	Spectre UV-visible du composé A_5	96
Figure 65	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_5 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	96
Figure 66	Superposition des spectres FTIR des composés A_5, B_5	97
Figure 67	Superposition des spectres UV-visible des composés A_5, B_5	97
Figure 68	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_5 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	97
Figure 69	Spectre FTIR du composé A_6	98
Figure 70	Spectre UV-visible du composé A_6	98
Figure 71	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_6 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	98

Figure 72	Superposition desspectres FTIR des composés A₆ , B₆	99
Figure 73	Superposition desspectres UV-visible des composés A₆ , B₆	99
Figure 74	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B₆ analysé sur HPLC : colonne C ₁₈ , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	99
Figure 75	Superposition desspectres FTIR des composés A₆ , C₆	100
Figure 76	Superposition desspectres UV-visible des composés A₆ , C₆	100
Figure 77	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène C₆ analysé sur HPLC: colonne C ₁₈ , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	100
Figure 78	Spectre FTIR du composé A₇	101
Figure 79	Spectre UV-visible du composé A₇	101
Figure 80	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A₇ analysé sur HPLC: colonne C ₁₈ , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	101
Figure 81	Superposition desspectres FTIR des composés A₇ , B₇	102
Figure 82	Superposition desspectres UV-visible des composés A₇ , B₇	102
Figure 83	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B₇ analysé sur HPLC: colonne C ₁₈ , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	102
Figure 84	Spectre FTIR du composé A₈	103
Figure 85	Spectre UV-visible du composé A₈	103
Figure 86	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A₈ analysé sur HPLC: colonne C ₁₈ , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	103
Figure 87	Superposition desspectres FTIR des composés A₈ , B₈	104
Figure 88	Superposition desspectres UV-visible des composés A₈ , B₈	104
Figure 89	Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B₈ analysé sur HPLC: colonne C ₁₈ , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	104
Figure 90	Spectre FTIR du complexe [C₁+Co(II)]	105
Figure 91	Chromatogramme du complexe [C₁+Co(II)] analysé sur HPLC: colonne C ₁₈ , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	105
Figure 92	Spectre UV-visible du complexe [C₁+Co(II)]	105
Figure 93	Spectre FTIR du complexe [C₁+Cu(II)]	106
Figure 94	Chromatogramme du complexe [C₁+Cu(II)] analysé sur HPLC: colonne C ₁₈ , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	106
Figure 95	Spectre UV-visible du complexe [C₁+Cu(II)]	106
Figure 96	Spectre FTIR du complexe [C₁+Fe(II)]	107
Figure 97	Spectre UV-visible du complexe [C₁+Fe(II)]	107
Figure 98	Spectre FTIR du complexe [C₁+Zn(II)]	108
Figure 99	Spectre UV-visible du complexe [C₁+Zn(II)]	108
Figure 100	Spectre FTIR du complexe [C₁+Mn(II)]	109
Figure 101	Spectre UV-visible du complexe [C₁+Mn(II)]	109
Figure 102	Spectre FTIR du complexe [A₁+Cu(II)] à C= 4*10 ⁻³ M en solution aqueuse.....	110
Figure 103	Chromatogramme du complexe [A₁+Cu(II)] à C= 4*10 ⁻³ M en solution aqueuse analysé sur HPLC : colonne C ₁₈ , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).....	110

Schéma 1	L'effet d'un champ électrique sur les molécules polaires.....	12
Schéma 2	Synthèse des calix[4]résorcinarènes par le chauffage conventionnel.....	13
Schéma 3	Synthèse des calix[4]résorcinarènes par le chauffage non conventionnel.....	13
Schéma 4	Mécanisme proposé pour la synthèse des calix[4]résorcinarènes par catalyse acide.....	14
Schéma 5	Synthèse des pyrogallol[4]arènes O-Alkylés.....	28
Schéma 6	Synthèse des calix[4]résorcinarènes C-Alkylés.....	28
Schéma 7	Synthèse des dérivés tétra-azo-calix[4]résorcinarènes.....	29
Schéma 8	Synthèse des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés B_i	30
Schéma 9	Mécanisme proposé pour la synthèse des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés.....	31
Schéma 10	Formes limites des composés B_i	36
Schéma 11	Synthèse des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i	41
Schéma 12	Mécanisme proposé pour la synthèse des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i ...	42
Schéma 13	Formes limites des composés C_i	47
Schéma 14	Synthèse du complexe à différentes concentrations.....	55
Schéma 15	Synthèse des complexes [C₁+M (II)].....	63

Introduction générale

Les rejets industriels des métaux sont la première cause de la pollution et constituent un grave problème d'environnement lié, en particulier, à la toxicité de certains éléments chimiques. Dans un concept de "dépollution" une approche originale fait intervenir la possibilité de chélater le métal sous forme de complexe. L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la grande diversité de leurs applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie, débordant sur la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique.

La recherche de nouvelles molécules capables de complexer sélectivement les cations métalliques s'est poursuivie et une nouvelle classe de composés macrocycliques a été développée, connus sous le nom de "calix[n]arènes".

La richesse des calix[n]arènes réside dans le fait qu'ils possèdent un grand nombre de sites fonctionnalisables, donnant ainsi accès à de véritables bouquets de ligands arrangés autour d'une même unité centrale.

Les propriétés complexantes de ces composés découlent directement de la structure particulière du cœur macrocyclique.

De nos jours, le terme calix[n]arène désigne une large variété de composés dérivés de cette structure primaire. Il regroupe les cyclo-oligomères dérivés du phénol, du résorcinol, du pyrogallol, les thiacalix[n]arènes, les sulfinylcalix[n]arènes, les mercaptocalix[n]arènes....

Dans notre travail, nous nous intéresserons uniquement aux calix[n]résorcinarènes dérivés du résorcinol et plus particulièrement aux calix[4]résorcinarènes qui feront l'objet d'une plateforme pour les réactions de complexation.

Les calix[4]résorcinarènes sont des composés macrocycliques résultant de la réaction de condensation du résorcinol avec des aldéhydes (aromatiques ou aliphatiques). Ils constituent d'excellentes plateformes de préorganisation pour la confection de ligands.

Notre travail se décompose en 3 parties majeures :

La première partie est consacrée à la synthèse des calix[4]résorcinarènes par la réaction de condensation du résorcinol avec les aldéhydes aromatiques selon deux modes de chauffage:

- Le chauffage thermique ou reflux classique pendant plusieurs heures (chauffage conventionnel).
- Le chauffage sous irradiations micro-ondes à une puissance de 100 W pendant quelques minutes (le chauffage non conventionnel).

La deuxième partie de ce travail décrit la fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes, visant deux sites respectivement:

- La position ortho entre les groupements hydroxyles: par une réaction de diazotation.
- Les groupements hydroxyles: par une réaction d'O-alkylation.

La troisième partie de ce mémoire porte sur la réaction de complexation des calix[4] résorcinarènes par des cations métalliques. Pour cela, nous avons partagé notre travail en deux parties:

- La complexation des calix[4]résorcinarènes purs par des ions cuivre (II) à différentes concentrations.
- La complexation des calix[4]résorcinarènes fonctionnalisés par les métaux de transitions (M^{2+}).

Les différents produits obtenus ont été identifiés par quelques techniques de caractérisations telles que la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FT-IR), la spectroscopie UV-visible et par HPLC.

Partie

I

*synthèse
des calix[4]résorcinarénés*

I. Généralités sur les calix[4]résorcinarènes

Un calix[n]arène est par définition un macrocycle formé de n entités phénoliques ($n = 4$ à 20), substituées ou non, liées entre elles par des ponts méthyléniques aux niveaux des positions ortho de la fonction hydroxyle. Les métacyclophanes, plus communément appelés calixarènes depuis que Gutsche en 1978 les ait nommés ainsi [1], sont des molécules cyclo-oligomériques du phénol. Le nom calixarène vient du fait que le tétramère cyclique ressemble morphologiquement à une forme de vase: calice ou calix. Le suffixe « arène » est dû à la présence d'unités phénoliques (Figure 1).

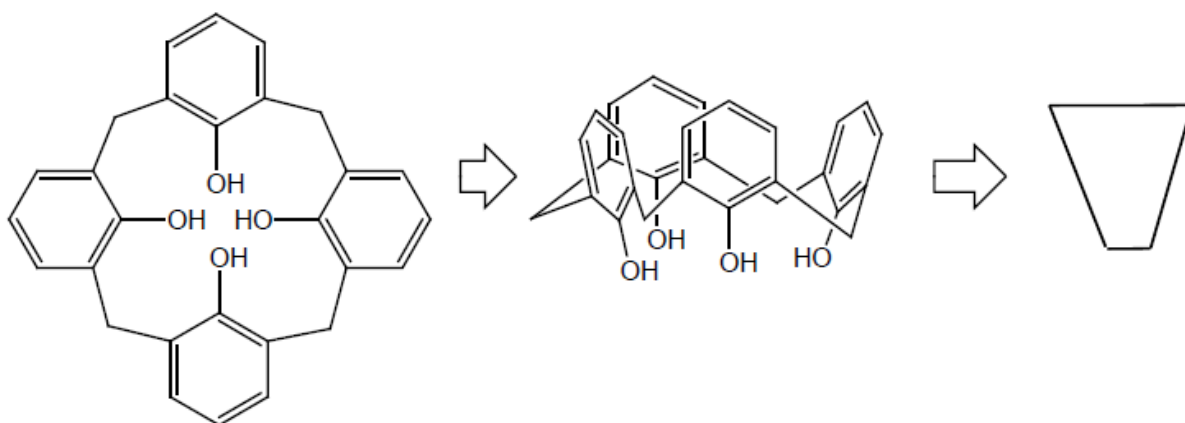


Figure 1: Représentation du calix[4]arène.

Cette structure tridimensionnelle particulière offre de nombreuses perspectives notamment dans la chimie de coordination. Les calix[n]arènes sont des molécules sur lesquelles diverses fonctions peuvent être incorporées et confère alors un rôle d'organisateur spatial, de ce fait le calix[n]arène peut être assimilable au-delà de ses propriétés de macrocycles à une « plateforme » organisatrice. De plus leur haute stabilité thermique et chimique permet un large éventail de conditions de travail et d'utilisation.

De nos jours, le terme calix[n]arène désigne une large variété de composés dérivés de cette structure primaire. Il regroupe les cyclo-oligomères dérivés du phénol, du résorcinol, du pyrogallol, les thiacalix[n]arènes, les sulfinylcalix[n]arènes, les mercaptocalix[n]arènes...etc.

Dans ce travail, nous intéresserons uniquement aux calix[n]résorcinarènes dérivés du résorcinol et plus particulièrement aux calix[4]résorcinarènes qui vont être la plateforme des complexes que nous allons synthétiser.

Voici quelques exemples de macrocycles et de dérivés calixaréniques(**Figure 2**):

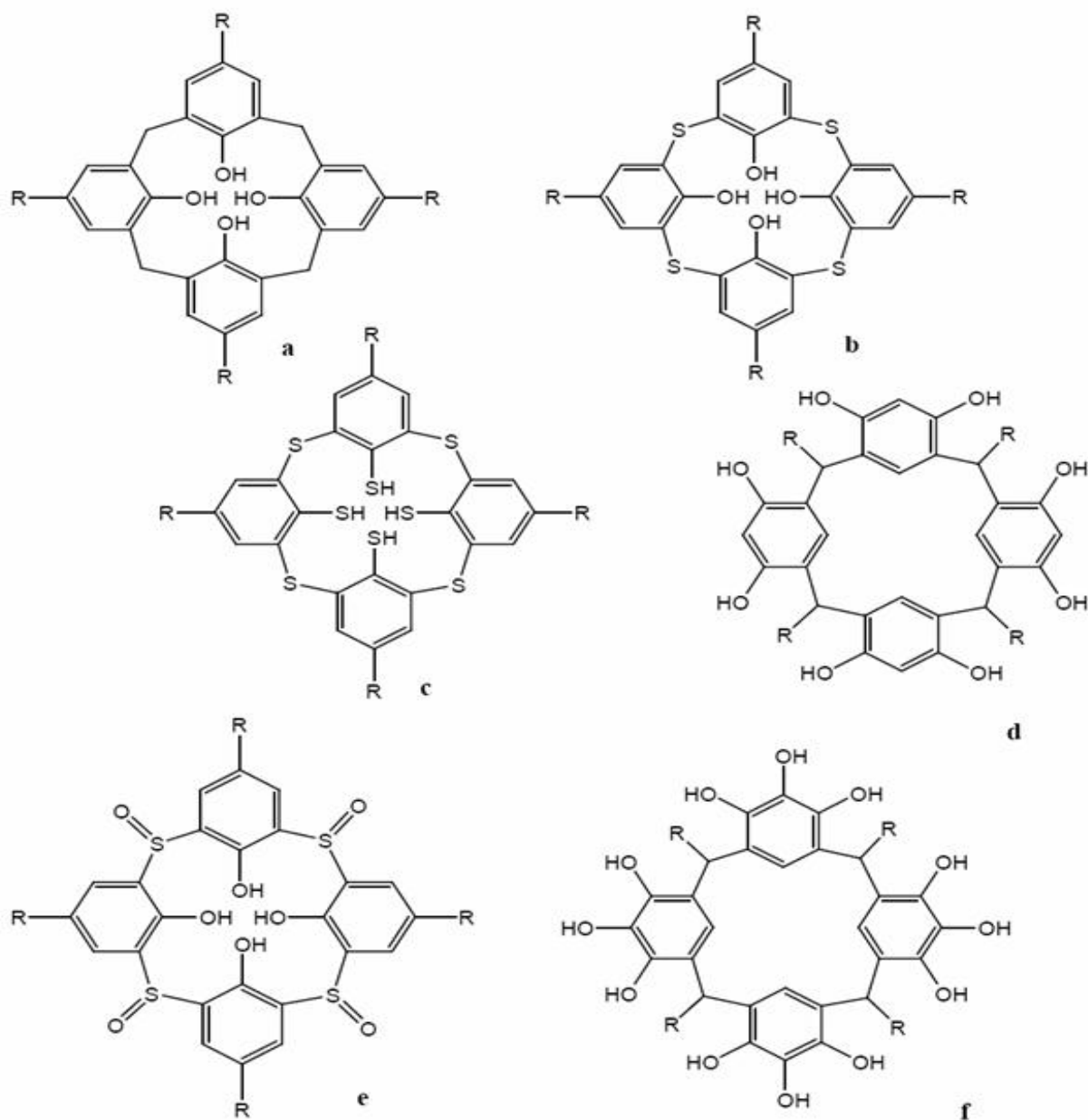


Figure2: Quelques exemples de macrocycles dérivés de la plateforme calixarénique:(**a**): calix[4]arène, (**b**): thiacalix[4]arène, (**c**): thiamercaptocalix[4]arène, (**d**): calix[4]résorcinarène, (**e**): silfinylcalix[4]arène, (**f**): calix[4]pyrogallolarène.

Deux raisons essentielles ont contribué au développement spectaculaire de cette classe de composés macrocycliques:

a- Les propriétés réceptrices de certains conformères qui forment avec de nombreux substrats des complexes d'inclusion.

b- Ces composés peuvent être modifiés de diverses manières soit au niveau des groupements hydroxyles soit au niveau de l'anneau phénolique, ils sont considérés comme plateforme utile pour la construction de récepteurs moléculaires aussi bien pour les molécules neutres que pour les ions.

La richesse des calix[4]résorcinarènes réside dans le fait qu'ils possèdent un grand nombre de sites fonctionnalisables, donnant ainsi accès à de véritables bouquets de ligands arrangés autour d'une même unité centrale [2-4].

I.1. Historique

Les calixarènes sont connus depuis longtemps, remontant à 1872, lorsqu'Adolph Von Baeyer a rapporté l'état des réactions entre les phénols et les aldéhydes [5-7]. Beaucoup de produits ne pouvaient pas être identifiés à ce moment-là. Il a fallu presque 70 ans avant que Zincke et Ziegler ont attribué une structure cyclique tétramère au produit **(1)** (**Figure 3**) issue de la réaction de condensation du phénol avec le formaldéhyde en milieu basique [8-9]. En 1940, une autre classe de tétramère cyclique: produit **(2)** (**Figure 4**), obtenue à partir de la réaction de condensation du résorcinol avec les aldéhydes par catalyse acide, a été identifiée par Niederlet et Vogel [10].

En 1978, C.D. Gutsche a introduit le terme "calixarène" pour le tétramère cyclique **(1)** décrit par Zincke et Ziegler afin de simplifier la nomenclature de ces macrocycles. Ensuite, le nom "calix[4]résorcinarène" ou tout simplement "résorcinarène" a été récemment suggéré par Schneider [11], Gutsche [12] et Böhmer [13] pour le tétramère cyclique **(2)** obtenu par Niederlet et Vogel.

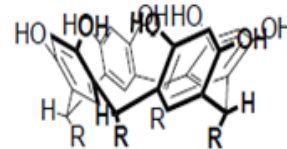
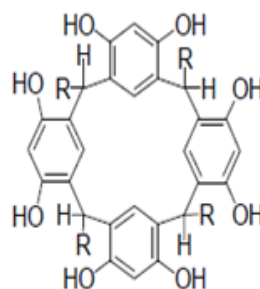
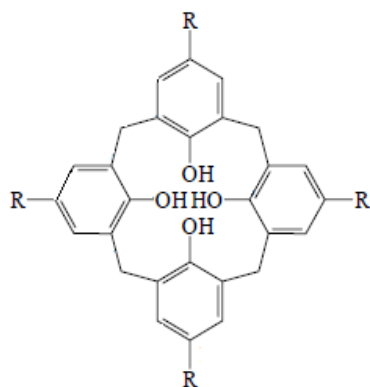


Figure 3: Tétramère cyclique (1) **Figure 4:** Tétramère cyclique (2)
proposé Zinke Et Ziegler. proposé par Niederlet et Vogel.

I.2. Nomenclature des calix[4]résorcinarènes

Pour la désignation la plus simple du calixarène, Gutsche a suggéré une nomenclature qui aujourd'hui admise et remplace souvent celle de l'IUPAC. En effet, cette dernière donne pour la classe de ces substances des noms compliqués. à titre d'exemple elle donne pour le *p*-tertbutylcalix[4]arène: pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.11^{5,19}]octaosa-

1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetraol-5,11,17,23-tetrakis (1,1-dimethylethyl) (**Figure 5**). Par contre la nomenclature des calix[4]résorcinarènes substitués devient plus compliquée pour cela Gutsche a suivi une numérotation sur la structure de base de calix[4]résorcinarène afin d'indiquer la position des substituants. En conséquence, le tétramère cyclique *p*-tertbutylphenol et le formaldéhyde acquiert le nom: 5,11,17,23-tétra-tert-butylcalix[4]arène-25-,26,27,28 tétraol. De même le produit obtenu à partir du résorcinol et de l'acétaldéhyde est nommé selon Gutsche: 2,8,14,20-tetraméthylcalix[4]résorcinarène-4,6,10,12,16,18,22,24 octa-ol et selon IUPAC: 2, 8, 14, 20-tetraméthylpentacyclo

[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.11^{5,19}]octaosa 1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-4, 6, 10,

12, 16, 18, 22, 24-octaol (**Figure 6**).

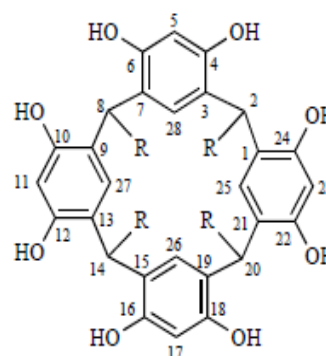
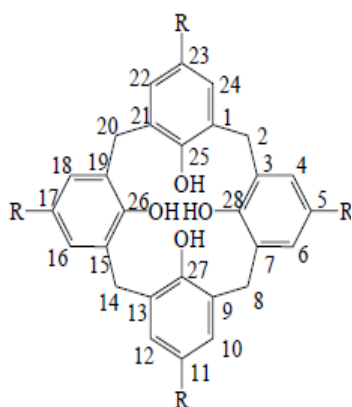


Figure 5: Numérotation du

Figure 6: Numérotation du

Calix[4]arène. calix[4]résorcinarène.

La numérotation se fait de l'extérieure dans le sens des aiguilles d'une montre et à l'intérieure dans le sens contraire. La même numérotation s'applique à la nomenclature du calixphenol. Dans le cas des calix[4]résorcinarènes les huit groupes d'hydroxyles ne sont pas particulièrement indiqué, puisqu'ils sont déjà constitutifs du nom. Si par exemple l'un des huit groupes d'hydroxyles est présent sous forme de méthyl-éther, le calix[4]résorcinarène se nomme: 6.10.12.16.18.22.24-Heptahydroxy-4-méthoxy-2,8,14,20-tetramethylcalix[4]résorcinarène ou tout simplement 4-O-méthyl-2,8,14,20-tétra-méthylcalix[4]résorcinarène.

Puisque les noms des calixarènes dérivent d'une vase grec, de préférence leurs structures devraient être dessinées avec leurs groupements hydroxyles dirigés vers le bas (Endo) et leurs p-substituants vers le haut (Exo). En conséquence, la face (Endo) a été indiquée comme «jante inférieure» et la face (Exo) comme «jante supérieure» (**Figure 7**).

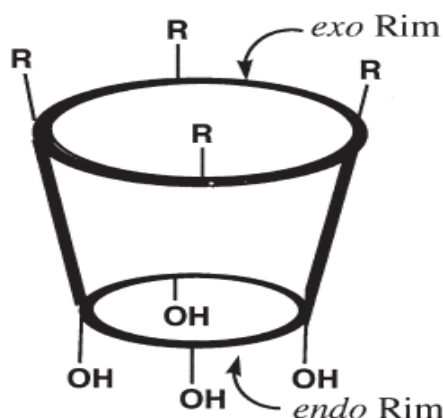


Figure 7: Représentation des calix[4]arènes et de la désignation des jantes.

I.3. Les formes spatiales des calix[4]résorcinarènes

En théorie, les calix[4]résorcinarènes peuvent exister sous plusieurs formes isomères, qui sont régies par trois facteurs.

- a- Le premier facteur concerne la conformation de l'anneau macrocyclique, qui peut adopter cinq conformations symétriques possibles: la couronne (C_{4v}), le bateau (C_{2v}), la chaise (C_{2h}), le diamant (C_s) et la conformation selle (D_{2d}) selon la figure ci-dessous (**Figure 8**).

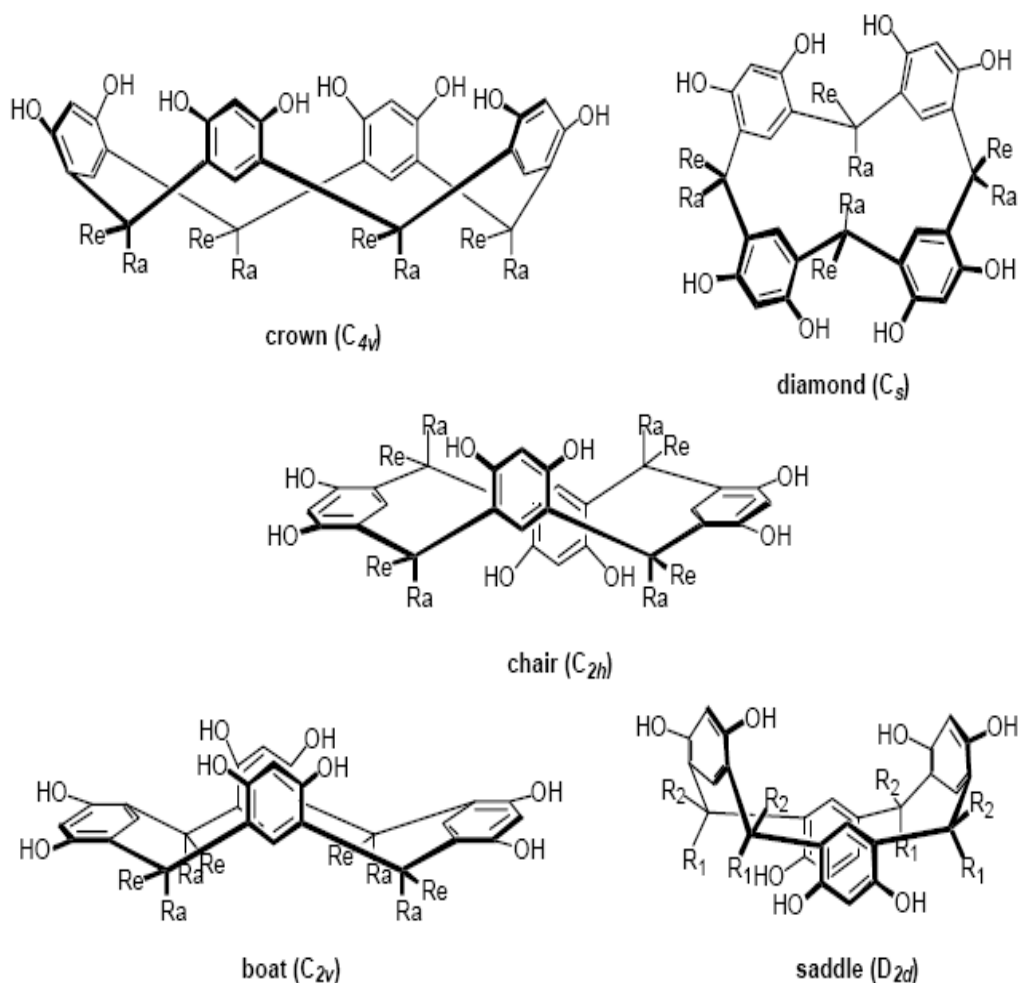


Figure 8: Les différentes conformations des calix[4]résorcinarènes.

b- Le deuxième facteur concerne la configuration relative des substituants sur les ponts de méthylène entre les unités aromatiques représentées dans la **figure 9**.

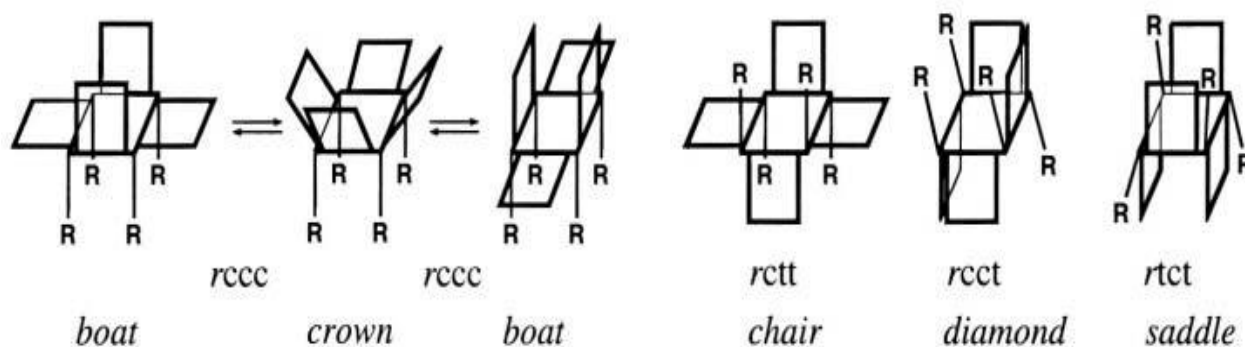


Figure 9: Les différentes configurations relatives des substituants sur le pont méthylène.

- c- Le troisième facteur est la configuration individuelle des substituants qui peuvent être soit axial ou équatorial.

Seuls quatre calix[4]résorcinarènes ont été observés expérimentalement, malgré le grand nombre d'isomères possibles qui peuvent exister théoriquement (**Figure 10**).

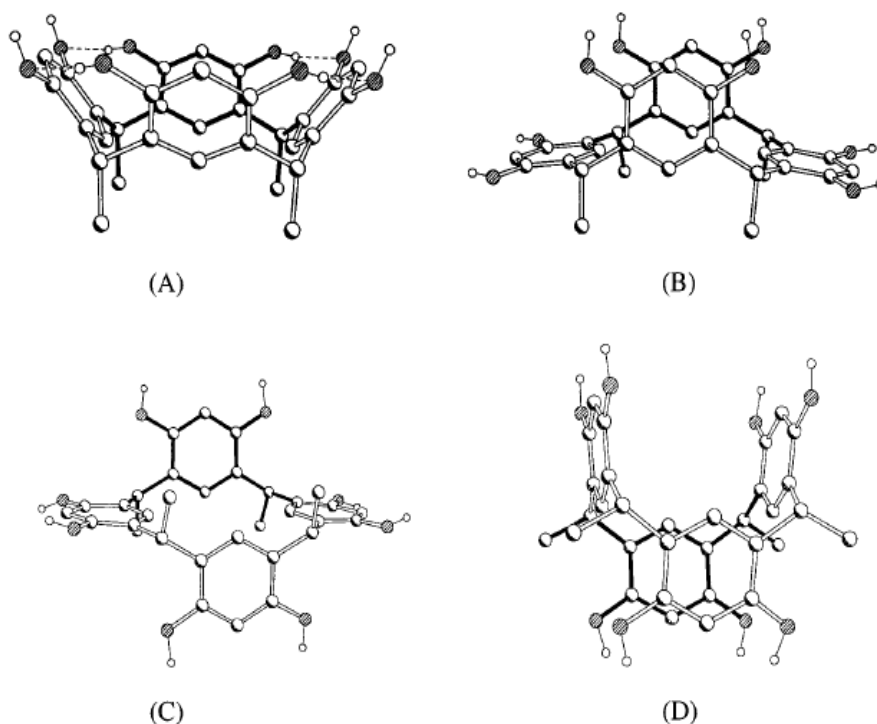


Figure 10: Les quatre conformations du calix[4]résorcinarène: (A) crown; (B) boat; (C) chair; (D) saddle.

I.4. La fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes

Les calix[4]résorcinarènes sont difficiles à manipuler en solution du fait de leur faible solubilité dans la plupart des solvants. L'introduction de groupements fonctionnels permet la synthèse d'une grande variété de dérivés plus solubles avec de nouvelles propriétés. Ces derniers permettent le contrôle de la conformation de ces dérivés ainsi que l'amélioration des propriétés complexantes et extractantes et les propriétés de la sélectivité.

Les calix[4]résorcinarènes présentent deux faces qui pourraient être accessibles pour la fonctionnalisation, à savoir la face supérieure et la face inférieure de la molécule (**Figure 11**).

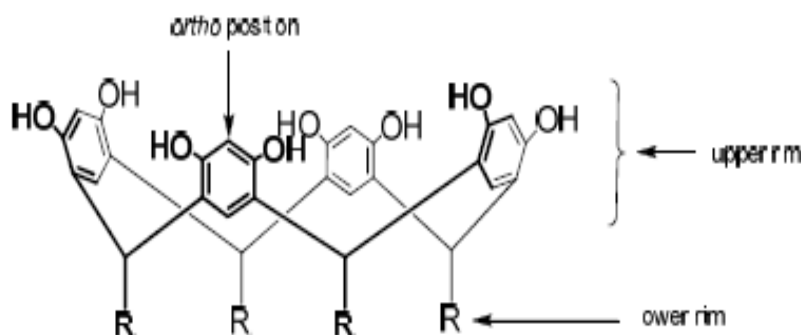


Figure 11: Représentation des faces dans les calix[4]résorcinarènes.

La partie supérieure des calix[4]résorcinarènes présente également deux sites qui peuvent être fonctionnalisés:

- Les groupements hydroxyles.
- La position ortho du résorcinol.

I. 5. Application des calix[4]résorcinarènes

Les calix[4]arènes et les calix[4]résorcinarènes connaissent un développement considérable au cours de ces dernières années grâce à leurs nombreuses applications dans différents domaines tels que: chimie, cosmétologie, technologie, environnement, ...etc.

Il se trouve que les calix[4]résorcinarènes sont utilisés:

- Comme transporteurs à travers des membranes cellulaires dans la séparation des ions métalliques [14,15].
- Les calix[4]résorcinarènes sont utilisés dans la complexation sélective des cations,
- Comme molécules sondes: électrodes d'ions et molécules sélectives, sondes chromogènes et fluorescentes, composés optiques non linéaires ...etc.
- Comme catalyseurs.

Les calix[4]résorcinarènes sont également utilisés comme photorécepteurs électro photographiques[16], toners photographiques[17], colorants pour cheveux[18], additifs de carburant diesel[19], agents antistatiques[20], antioxydants[21], stabilisateurs[22], dispositifs de détection de la température[23], des composés de matériel sensible à la pression d'enregistrement[24], des composés d'imperméabilisation de flamme[25], des composés en verres de sûreté [26], des matériaux pour l'enregistrement optique [27] et d'agents antibactériens[28].

II. Synthèse des calix[4]résorcinarènes

Les calix[4]résorcinarènes sont préparés à partir de la réaction de condensation du résorcinol avec les aldéhydes (aliphatiques ou aromatiques) selon deux modes de chauffage:

Mode A: Le chauffage thermique ou reflux classique pendant plusieurs heures (chauffage conventionnel).

Mode B: Le chauffage sous irradiations micro-ondes à une puissance de 100 W pendant quelques minutes (chauffage non conventionnel).

II.1. Comparaison des deux modes de chauffage

Le micro-onde est utilisée comme un moyen de chauffage dans la synthèse organique dans lequel l'énergie thermique est générée par les interactions entre des molécules polaires ou des espèces ioniques avec le champ électrique. En effet, quand un champ électrique s'applique sur un produit diélectrique (molécule d'eau) celui-ci a la propriété de s'orienter. Ainsi si les molécules polaires sont sous l'effet d'un champ électrique continu les dipôles s'orientent dans le sens du champ. Dans un champ crée par un courant alternatif de fréquence $A = 2450 \text{ MHz}$, l'orientation des dipôles change 2.45109 fois par seconde (**Schéma 1**). Ce phénomène se traduit par une agitation continue des molécules (polaires), on parle alors d'une friction intermoléculaire qui entraîne un dégagement de chaleur interne dont l'intensité est souvent estimée à 10°C/s , de même ce dégagement de la chaleur dans la matière est quasiment instantané.

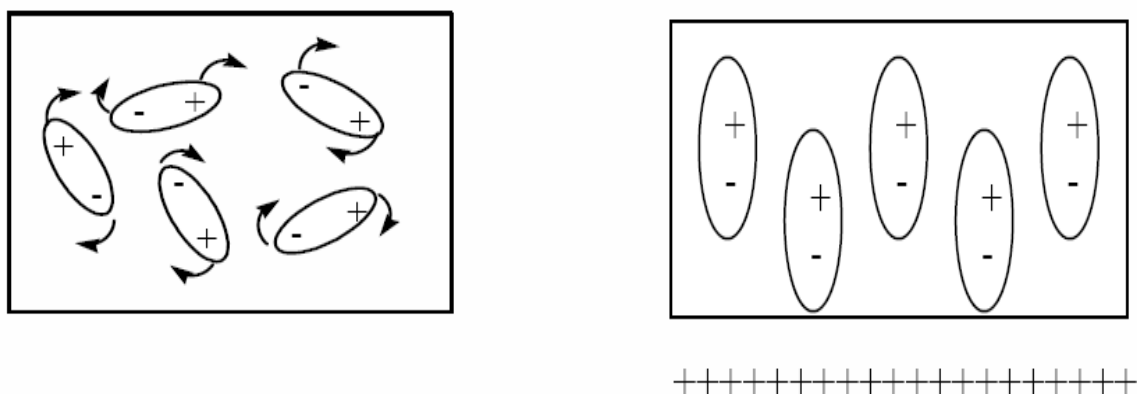


Schéma 1: L'effet d'un champ électrique sur les molécules polaires.

Le chauffage classique ou conventionnel est un chauffage long mesuré par heure. Les gradients de température observés dans ce cas montrent une décroissance en s'éloignant des parois du récipient, avec des points de surchauffe au niveau de celles-ci, et souvent on observe le phénomène de « caramélisation ».

Le micro-onde peut minimiser ou éliminer l'utilisation des solvants, contrairement au chauffage classique, seulement l'absence de solvant peut mener à la caramélisation des réactifs. Le micro-onde minimise ou élimine aussi la dispersion des produits chimiques nocifs dans l'environnement.

Non seulement, le micro-onde réduit le temps à quelques minutes mais, il facilite la pénétration des micro-ondes dans la matière, ce qui se traduit par un chauffage rapide (10°C/s) et homogène (tous les points de la matière sont équivalents) et une amélioration du rendement.

Compte tenu du rôle important des micro-ondes et leurs avantages dans la synthèse organique, les fours domestiques ont été employés avec un grand succès, et remplacent avantageusement les fours à micro-ondes spécialisés dont les prix restent trop élevés.

II.2. Synthèse utilisant le chauffage conventionnel

La réaction de condensation des aldéhydes aliphatiques sur le résorcinol a été déjà étudiée dans notre laboratoire par M. Hadidi et ses collaborateurs [29].

Nous avons repris cette réaction avec des aldéhydes aromatiques. Le mélange réactionnel est porté à reflux dans l'éthanol (EtOH) en présence d'acide chlorhydrique (HCl) concentré pendant plusieurs heures selon le **Schéma 2**:

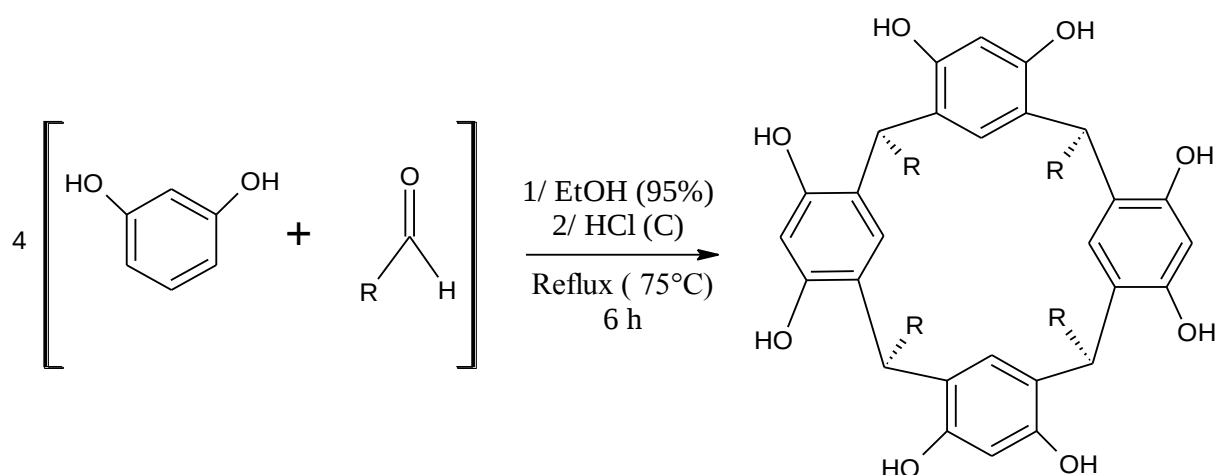


Schéma 2: Synthèse des calix[4]résorcinarènes par le chauffage conventionnel.

II.3. Synthèse utilisant le chauffage non conventionnel

La synthèse des calix[4]résorcinarènes obtenus précédemment a été reprise sous irradiation micro-ondes (MO) utilisant l'éthylène glycol (EG) comme solvant et l'HCl concentré comme catalyseur acide dans le rapport volumique (2/1) pendant quelques minutes [29]. Le schéma simple de la réaction est représenté ci-dessous (**Schéma 3**).

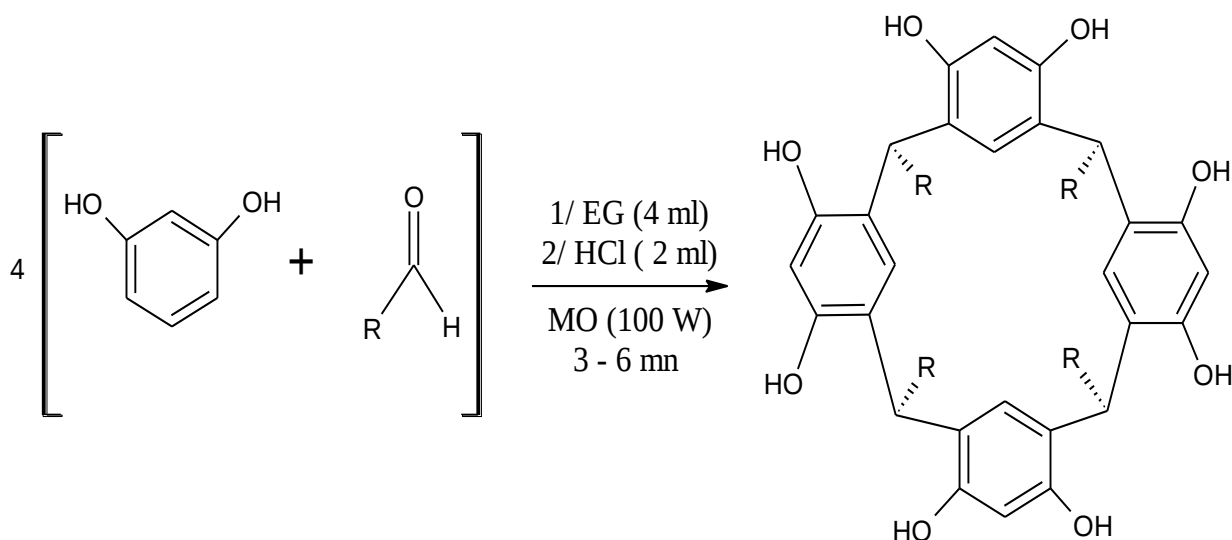


Schéma 3: Synthèse des calix[4]résorcinarènes par le chauffage non conventionnel.

Dans cette partie, nous avons réalisé la synthèse de huit (8) calix[4]résorcinarènes **A**, en utilisant un mélange équimolaire du résorcinol et d'aldéhyde aromatique en présence d'un catalyseur acide selon les deux modes de chauffage **A** et **B** cités précédemment. Pour la purification, nous avons lavé plusieurs fois à l'eau distillée les produits obtenus pour enlever les traces d'acide et le résorcinol non réagi sachant qu'il est soluble dans l'eau.

II.4. Mécanisme de la réaction de condensation des aldéhydes aromatiques sur le résorcinol

La condensation des aldéhydes aromatiques sur le résorcinol en milieu acide a été interprétée comme une réaction de substitution électrophile sur le noyau benzénique selon le mécanisme suivant (**Schéma4**).

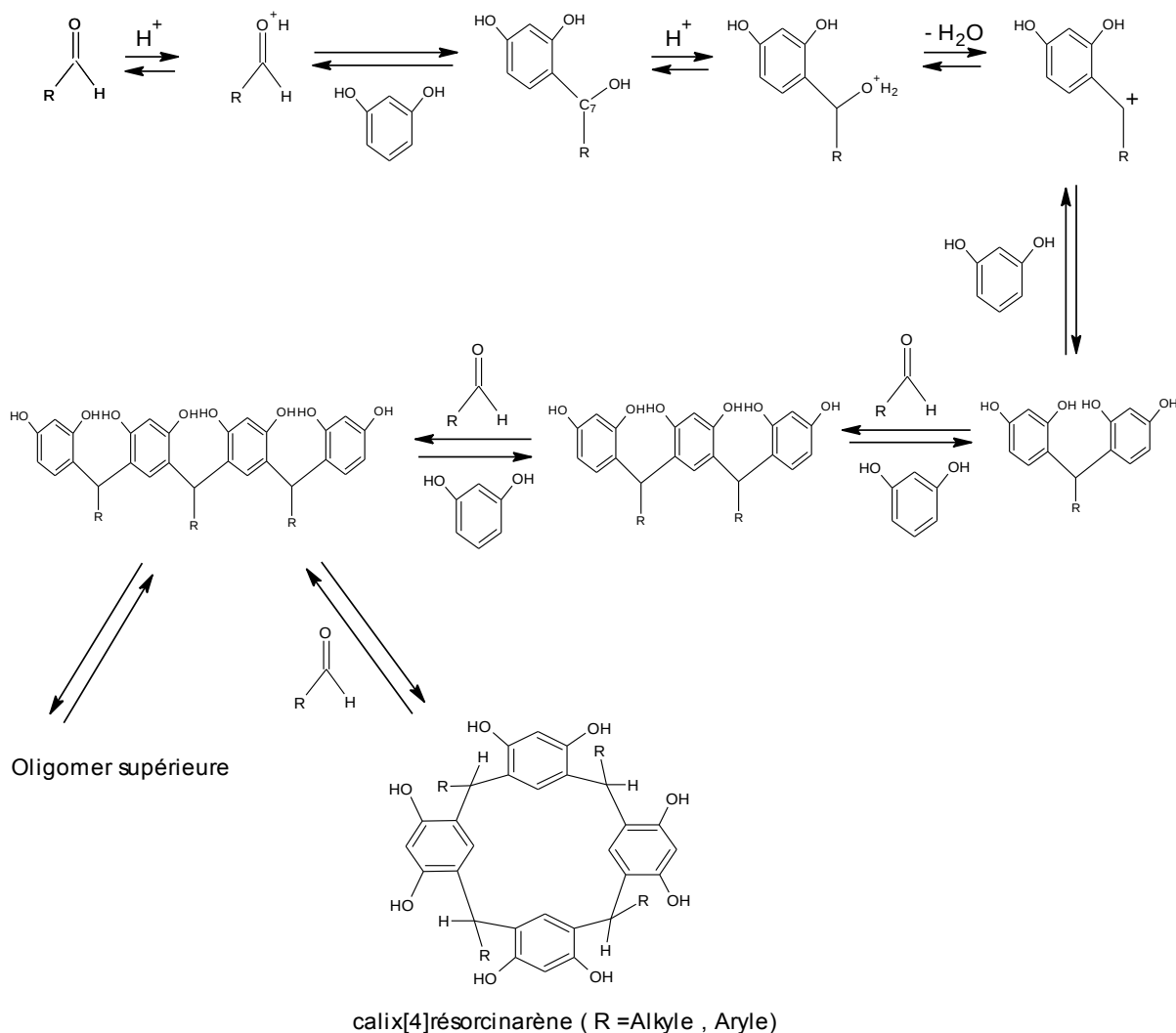


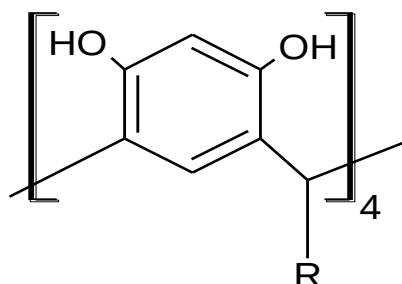
Schéma 4: Mécanisme proposé pour la synthèse des calix[4]résorcinarènes par catalyse acide.

La première étape implique la protonation de l'aldéhyde suivie d'une substitution électrophile de résorcinol. Le groupement hydroxyle du carbone C₇ est ensuite protoné pour former un intermédiaire cationique par la perte d'une molécule d'eau. Cet intermédiaire subit une deuxième substitution électrophile avec une seconde molécule du résorcinol pour former un dimère. Ce processus est répété afin de former des trimères, tétramères et enfin les polymères d'ordre supérieur. À ce stade, une cyclisation du tétramère se produit pour l'obtention des calix[4]résorcinarènes.

III. Résultats et discussions

III.1. Les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarènes

Dans les conditions opératoires choisies, nous avons préparés huit (8) calix[4]résorcinarènes dont les données physico-chimiques [les rendements(Rd), les points de fusion (P_f), le temps de la réaction (T_R), le temps de rétention (t_R) et les puretés en HPLC] sont reportés dans le tableau 1.



La structure ducalix[4]résorcinarène A_i .

Tableau 1: Les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarènes A_i .

Composés : A_i		Mode de chauffage	T_R (min)	Rd (%)	P_f (°C)	HPLC	
						t_R (min)	Pureté (%)
A_1	R : C_6H_5	A	360	89	>300	-	-
		B	4	95	>300	2.943	81.49
A_2	R : 4-HOC $_6$ H $_4$	A	360	80	>300	-	-
		B	4	88	>300	2.931	61.23
A_3	R : 4-(CH $_3$)OC $_6$ H $_4$	A	360	74	>300	-	-
		B	5	78	>300	2.962	62.45
A_4	R : 2-HOC $_6$ H $_4$	A	360	79	>300	-	-
		B	6	84	>300	2.914	64.76
A_5	R : 4-O $_2$ NC $_6$ H $_4$	A	360	64	>300	-	-
		B	5	72	>300	2.945	63.89
A_6	R : 4-H $_3$ CC $_6$ H $_4$	A	360	75	>300	-	-
		B	3	80	>300	2.964	72.79
A_7	R : 2,6-(Cl) C $_6$ H $_3$	A	360	69	>300	-	-
		B	5	86	>300	2.921	60.69
A_8	R : 3-BrC $_6$ H $_4$	A	360	70	>300	-	-
		B	3	81	>300	2.934	57.03

Le tableau ci-dessus montre que:

- Les deux modes de chauffage donnent accès au même produit par les points de fusion.
- Les rendements obtenus par le mode de chauffage **B** sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec le mode de chauffage classique **A** (de 72 à 95 % et de 64 à 89 % respectivement).
- Une réduction remarquable du temps de la réaction a été observée par l'utilisation du micro-onde (de 360 mn à 3-6 mn).

La pureté de tous les calix[4]résorcinarènes **A_i** a été vérifiée par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) et par Chromatographie Liquide à Haute Pression (HPLC).

L'analyse par HPLC a été réalisée sur une colonne C₁₈ utilisant comme phase mobile (eau-acétonitrile 25-75) à une longueur d'onde de 254 nm, avec un débit de 1 mL/mn.

À titre d'exemple le chromatogramme du composé **A₁** est présenté sur la **figure 12**.

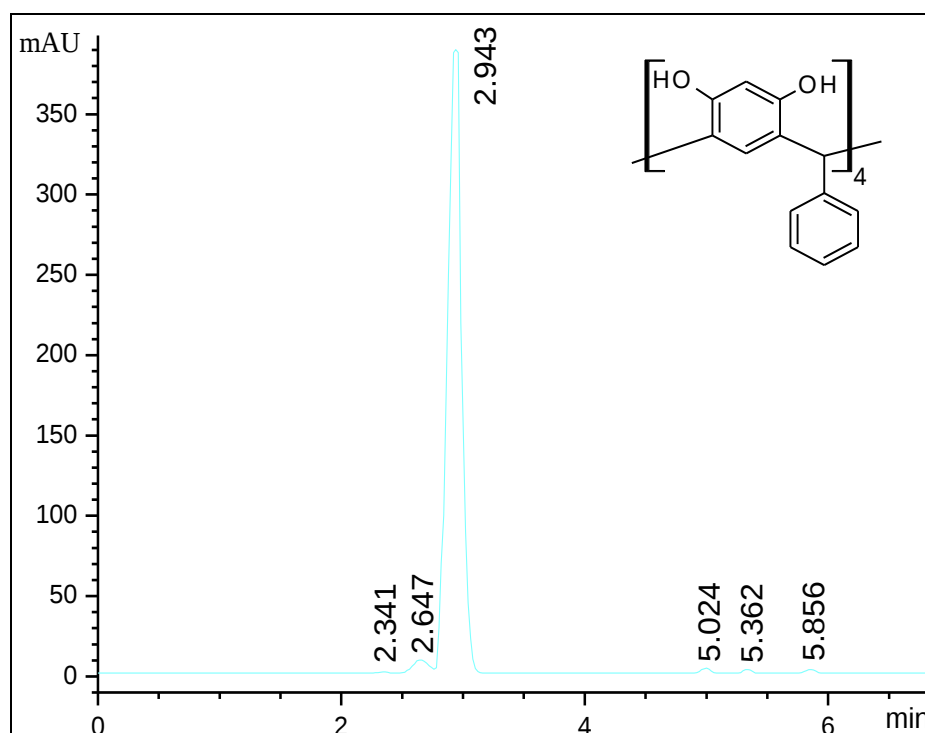


Figure 12: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène **A₁** analysé sur HPLC: colonne C₁₈, phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).

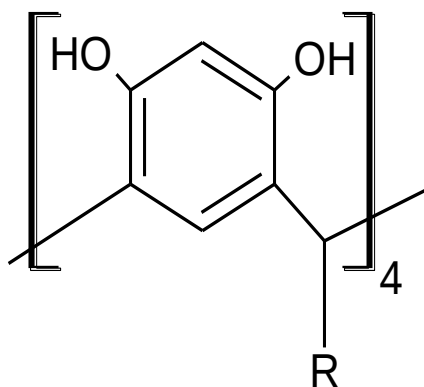
III.2. Caractérisation des calix[4]résorcinarènes

La structure des calix[4]résorcinarènes A_i synthétisés a été identifiée par quelques méthodes d'analyse (UV, FTIR, ^1H - RMN).

a. Etude par spectroscopie UV-visible

L'étude par spectroscopie UV-visible a été utilisée afin de déterminer la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} en (nm) des produits A_i .

Les spectres d'absorption UV-visible des composés A_i ont été enregistrés dans le domaine 250-400 nm en solution dans le méthanol (MeOH) où les concentrations sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.



La structure du calix[4]résorcinarène A_i .

Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2: La longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} en (nm) des composés A_i .

Composés : A_i		λ_{max} (nm)	Transition	Groupe ment
A_1	R : C_6H_5	286	$\pi - \pi^*$	C=C
A_2	R : 4-HOC $_6\text{H}_4$	287	$\pi - \pi^*$	C=C
A_3	R : 4-(CH $_3$)OC $_6\text{H}_4$	286	$\pi - \pi^*$	C=C
A_4	R : 2-HOC $_6\text{H}_4$	285	$\pi - \pi^*$	C=C
A_5	R : 4-O $_2$ NC $_6\text{H}_4$	286	$\pi - \pi^*$	C=C
A_6	R : 4-H $_3$ CC $_6\text{H}_4$	287	$\pi - \pi^*$	C=C
A_7	R : 2,6-(Cl) C $_6\text{H}_3$	289	$\pi - \pi^*$	C=C
A_8	R : 3-BrC $_6\text{H}_4$	286	$\pi - \pi^*$	C=C

Les résultats de l'analyse spectroscopie UV-visible montrent que tous les composés **A_i** absorbent dans le domaine de l'ultra-violet: $285 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 289 \text{ nm}$.

Tous les spectres des produits **A_i** montrent une seule bande d'absorption caractéristique des doubles liaisons $\text{C} = \text{C}$ du cycle benzénique attribuée au déplacement des électrons π selon la transition électronique $\pi - \pi^*$.

À titre d'exemple le spectre UV-visible du composé **A₁** dont la bande caractéristique à 286 nm est représenté sur la **figure13**.

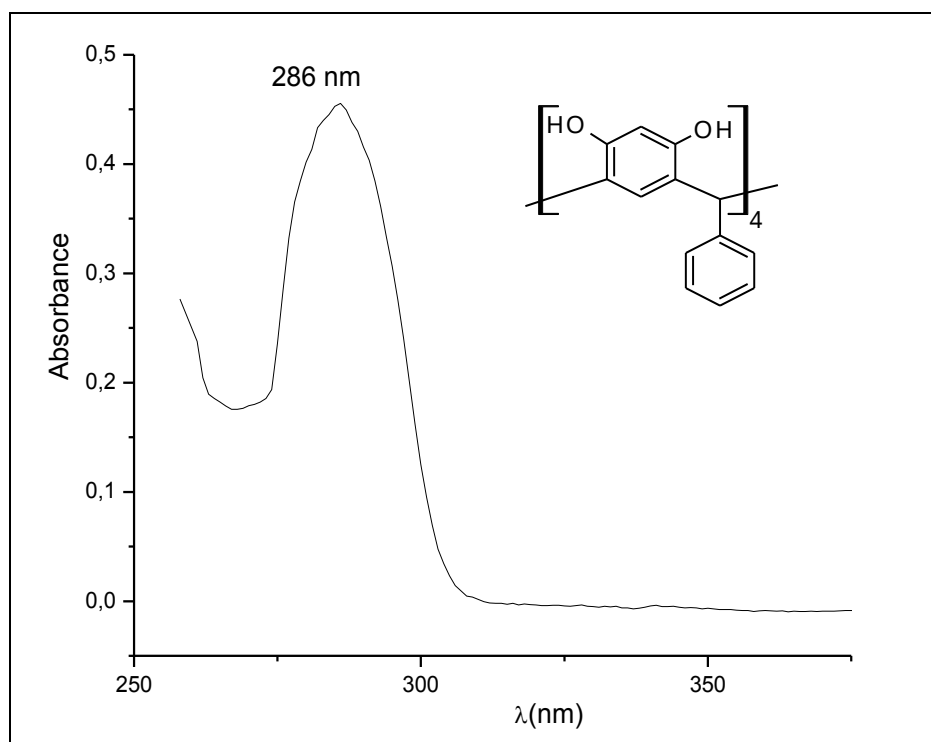


Figure 13: Spectre UV-visible du calix[4]résorcinarène **A₁**.

b. Etude par spectroscopie infra rouge (FTIR)

Nous avons utilisé l'analyse FTIR pour identifier les différentes fonctions qui existent dans les calix[4]résorcinarènes **A_i**. L'enregistrement des spectres FTIR s'est fait sur des calix[4]résorcinarènes **A_i** à l'état cristallisé en dispersion dans le KBr dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Les spectres FTIR des composés **A_i** révèlent:

- Une bande large et intense apparaît dans le domaine de 3300-3500 cm^{-1} due aux vibrations d'élongations de la fonction alcool (-OH).
- Une autre bande moins intense apparaît dans le domaine 1280-1290 cm^{-1} , renseigne sur la présence des groupements (C-O).
- D'autres bandes apparaissent entre 1410-1624 cm^{-1} attribuables aux vibrations des doubles liaisons C=C du cycle benzénique.
- Nous relevons la présence des bandes caractéristiques des substituants en positions 3, 4 du groupement phényle comme le groupement nitro à 1351 cm^{-1} dans le cas de **A₅**, les halogènes (à 766 cm^{-1} pour Cl et à 476 cm^{-1} pour Br) dans le cas **A₇** et **A₈** respectivement.
- L'apparition de deux bandes d'absorption l'une à 1117 cm^{-1} correspondante à la vibration de la fonction éther C-O-C dans le composé **A₃** et l'autre située dans le domaine 2832-2859 cm^{-1} attribuée à la vibration des groupements C-H du groupement CH_3 dans les composés **A₃** et **A₆** respectivement.

À titre d'exemple, le spectre FTIR du composé **A₁** est présenté sur la **figure 14**:

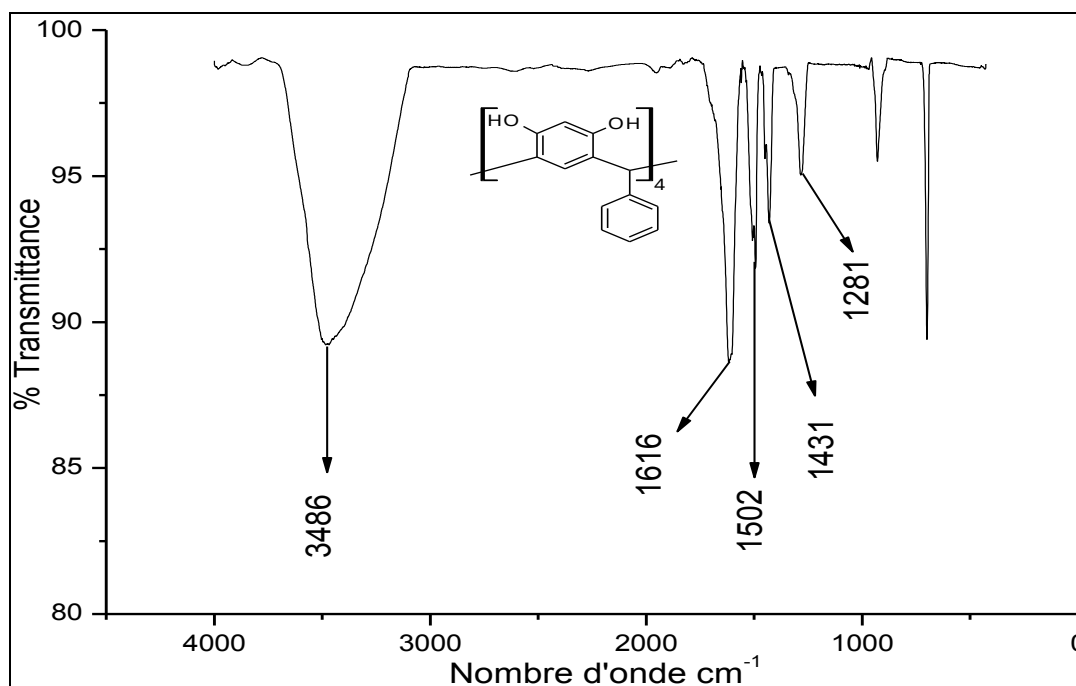
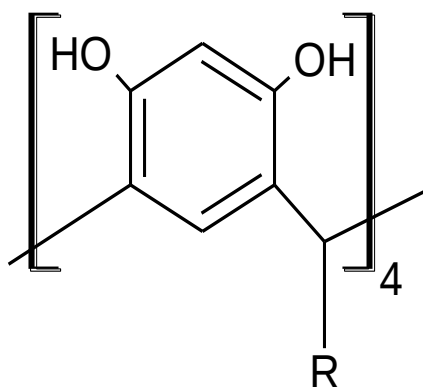


Figure 14: Spectre FTIR de calix[4]résorcinarène **A₁**.

La structure du calix[4]résorcinarène A_i .

Les résultats de l'étude sont regroupés dans le tableau 3:

Tableau 3: Résultats FTIR des calix[4]résorcinarènes synthétisés A_i .

Composés A_i	ν (OH) (cm^{-1})	ν (-C-O) (cm^{-1})	ν (-C=C-) (cm^{-1})	ν (C-O-C) (cm^{-1})	ν (-NO ₂) (cm^{-1})	ν (C-Cl) (cm^{-1})	ν (C-Br) (cm^{-1})	ν (-CH ₃) (cm^{-1})
A_1	3486	1281	1616, 1502, 1431	-	-	-	-	-
A_2	3449	1281	1624, 1500, 1419	-	-	-	-	-
A_3	3455	1287	1604, 1505, 1417	1117	-	-	-	2832
A_4	3426	1285	1614, 1514, 1424	-	-	-	-	-
A_5	3457	1282	1617, 1504, 1432	-	1351	-	-	-
A_6	3438	1289	1611, 1502, 1424	-	-	-	-	2859
A_7	3439	1286	1611, 1509, 1421	-	-	766	-	-
A_8	3460	1288	1611, 1503, 1410	-	-	-	476	-

c. Etude des spectres ^1H -RMN des calix[4]résorcinarènes

Les protons caractéristiques des calix[4]résorcinarènes sont:

- les protons aromatiques de l'unité du résorcinol H_a et H_b apparaissent dans la région 5.52 ppm à 5.62 ppm.
- Le signal à 5.54 ppm correspond au proton du pont méthylène H_c .

Les trois protons apparaissent en tant que singulet(**Figure15**).

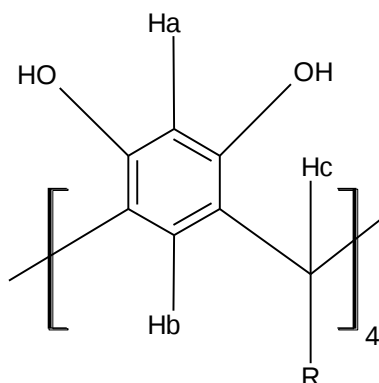


Figure 15: Les protons caractéristiques dans le calix[4]résorcinarène A_i .

Dans le tableau4, nous regroupons toutes les résultats d'analyses RMN du proton H des composés A_i [30].

Tableau 4: Résultats ^1H -RMN des calix[4]résorcinarènes A_i

Composés A_i	solvant	δ (ppm) et H correspondant
A_1	CDCl_3	δ : 7.14 ,7.07, 7.06 (m, 20H, ArH), 6.52 (s, 4H, ArH meta OH), 5.96 (s, 4H, ArH ortho OH), 5.34 (s, 4H, CH), 8.40-8.46(s, 8H, ArOH).
A_2	CDCl_3	δ : 6.89 (m, 8H, ArH), 6.61, (m, 8H, ArH), 6.52 (s, 4H, ArH meta OH), 5.96 (s, 4H, ArH ortho OH), 5.34 (s, 4H, CH), 8.40-8.46(s, 12H, ArOH).
A_3	CDCl_3	δ : 6.95 (m, 8H, ArH meta OCH_3), 6.65 (m, 8H, ArH ortho OCH_3), 6.52 (s, 4H, ArH meta OH), 5.96 (s, 4H, ArH ortho de OH), 5.34 (s, 4H, CH), 8.40-8.46(s, 8H, ArOH), 3.73 (s, 12H, OCH_3).
A_4	CDCl_3	δ : 6.90, 6.89 (m, 8H, ArH), 6.70 (m, 4H, ArH), 6.61 (m, 4H, ArH), 6.52 (s, 4H, ArH meta de OH), 5.96 (s, 4H, ArH ortho OH), 5.34 (s, 4H, CH), 8.40-8.46(s, 12H, ArOH).
A_5	CDCl_3	δ : 8.07, (m, 8H, ArH ortho NO_2), 7.32 (m, 8H, ArH meta NO_2), 6.52 (s, 4H, ArH meta OH), 5.96 (s, 4H, ArH ortho de OH), 5.34 (s, 4H, CH), 8.40-8.46(s, 8H, ArOH).
A_6	CDCl_3	δ : 6.94 (m, 16H, ArH), 6.52 (s, 4H, ArH meta OH), 5.96 (s, 4H, ArH ortho OH), 5.34 (s, 4H, CH), 8.40-8.46 (s, 8H, ArOH), 2.35 (s, 12H, CH_3) ,
A_7	CDCl_3	δ : 7.03, 6.95 (m, 12H, ArH),), 6.52 (s, 4H, ArH meta OH), 5.96 (s, 4H, ArH ortho OH), 5.34 (s, 4H, CH), 8.40-8.46(s, 8H, ArOH).
A_8	CDCl_3	δ : 7.24, 7.23 (m, 8H, ArH (o) et (o') de Br),7.03, 7.00 (m, 8H, ArH (m) et (p) de Br), 6.52 (s, 4H, ArH meta OH), 5.96 (s, 4H, ArH ortho OH), 5.34 (s, 4H, CH), 8.40-8.46(s, 8H, ArOH).

Conclusion

Dans cette partie, nous avons repris la réaction de condensation du résorcinol avec les aldéhydes aromatiques en utilisant deux modes de chauffage: le chauffage thermique (chauffage conventionnel) et le chauffage sous irradiations micro-ondes (chauffage non conventionnel).

- L'utilisation du micro-onde nous a permis d'améliorer les conditions opératoires particulièrement le temps de la réaction qui passe de quelques heures à quelques minutes (de 360 mn à 3 ou 4 min) et la réduction de la quantité de solvant de la réaction (de 20 à 4 mL).
- Les rendements sont comparables ou meilleurs dans certains cas à ceux obtenus par la méthode de chauffage conventionnel.
- La pureté des produits a été vérifiée par CCM et HPLC.
- L'analyse de nos produits par spectroscopie infra rouge (FTIR) confirme leur structure par la présence d'une bande large et intense caractéristique de la fonction alcool (-OH) dans le domaine de 3300-3500 cm^{-1} et une autre bande dans le domaine 1280-1290 cm^{-1} attribuée à la transition de la bande (C-O).
- Dans tous les spectres UV-visible des calix[4]résorcinarènes **A_i**, la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} apparaît dans le domaine: 285 nm $\leq \lambda_{\text{max}} \leq$ 289 nm caractéristique des doubles liaisons C=C du cycle benzénique.
- Tous les calix[4]résorcinarènes synthétisés ont un point de fusion supérieur à 300°C ce qui est compatible avec la littérature.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. a) C.D. Gutsche; *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Ed. Royal Society of Chemistry, **1989**, ISBN 0-85186-916-5. b) C.D. Gutsche; *Calixarenes revisited, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Ed. Royal Society of Chemistry, **1998**, ISBN 0-85404-502-3.
- [2]. A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.*, **1997**, 975, 1713.
- [3]. L. Mandolini, R. Ungaro, *Calixarenes in Action*. London: Imperial College Press, **2000**, 271.
- [4]. C. Wieser, C.B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 165, 93.
- [5]. A. Baeyer. *Dtsch. Chem. Ges.*, **1872**, 5, 25.
- [6]. A. Baeyer. *Dtsch. Chem. Ges.*, **1872**, 5, 280.
- [7]. A. Baeyer. *Dtsch. Chem. Ges.*, **1872**, 5, 1094.
- [8]. A. Zinke, E. Ziegler. *Wiener. Chem. Zig.*, **1944**, 47, 151.
- [9]. A. Zinke, E. Ziegler. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1944**, 77, 264.
- [10]. J. B. Niederland, H.J. Vogel. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 2512.
- [11]. U. Schneider, H. Schneider. *J. Chem. Ber.* **1994**, 127, 2455.
- [12]. C. D. Gutsche, *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry*; Stoddart, J. F., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1989**; Vol. 1.
- [13]. J. Vicens, V. Böhmer, Eds. *Calixarenes: a Versatile Class of Macrocyclic Compounds*. Kluwer Academic Press: Dordrecht, **1991**.
- [14]. N. Benosmane, S. M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, *Separation and Purification Technology*, **2009**, 65, 211.
- [15]. N. Benosmane, B. Guedioura, S. M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, *Materials Science and Engineering*, **2010**, C 30, 860.
- [16]. S. Maeda, *KokaiTokkyoKoho, JP*, **1992**, 05, 323, 632.
- [17]. S. Kuramoto, M. Orihara, T. Hagiwara, *KokaiTokkyoKoho, JP*, **1991**, 04, 295, 862, M. Yasuno, M. Kobayashi, *KokaiTokkyoKoho, JP*, **1991**, 05, 127, 426, S. Yamanaka, K. Sukata, S. Sugawara, *Eur. Pat. Appl., EP*, **1992**, 514, 867, K. Iwasa, O. Mukushiro, J. Matura, *KokaiTokkyoKoho, JP*, **1995**, 07, 234, 547, L. H. Ueda, *KokaiTokkyoKoho, JP*,

- 1993,05,119,534, K. Isawa, O. Mukushiro, J. Matsura, *KokaiTokkyoKoho, JP*,1995,07,234,544, T. Hagiwara, S. Kuramoto, K. Kawasaki, *KokaiTokkyoKoho, JP*05,216,278; S.-I. Yamanaka, K. Sukata, *Pat. Appl., EP*, **1994**, 712,049, M. Tomita, Y. Asahina, F. Sasaki, F. Kondo, C. Mochizuki, Y. Iwamoto, T. Minamitani, *KokaiTokkyoKoho, JP*05,341,577; T. Takahashi, T. Nagatsu, K. Tanaka, *KokaiTokkyoKoho, JP*, **1994**,07,295,299.
- [18]. H. Noack, H. L. Weinelt, B. Noll, B. Ger. *Offen, DE*,**1991**,4,135,760.
- [19]. R. L. Sung, T. F. Derosa, B. J. Kaufman, *US, US*,**1992**,5,199,959, I. Alam, R. L. Sung, *US, US*,**1994**, 5,482,520.
- [20]. K. Nishihara, I. Hiroi, Y. Matsumoto, *KokaiTokkyoKoho, JP*, **1991**, 05,209,170.
- [21]. D. Ehrhardt, S. Hauptmann, G. Mann, *Ger. (East), DD*,**1989**,290,427, D. Ehrhardt, S. Hauptmann, G. Mann, W. Mertens, B. Noll, F. Weinelt, H. Weinelt, *Ger. (East), DD*,**1988**, 291,088, D. Ehrhardt, S. Hauptmann, G. Mann, W. Mertens, B. Noll, F. Weinelt, G. Weinelt, *Ger. (East), DD*,**1991**,290,412.
- [22]. D. Ehrhardt, S. Hauptmann, G. Mann, F. Weinelt, G. Noll, H. Weinelt, H. G. Fuchs, I. Solf, L. Wever, *Ger. (East), DD*,**1991**, 290,429, G. Goermar, M. Schulz, K. Seiffarth, J. Bachmann, *Ger. (East), DD*,**1985**, 290,905, K. Seiffarth, M. Schulz, G. Goermar, J. Bachmann, *Ger. (East), DD*,**1986**,273,844.
- [23]. T. Komori, S. Shinkai, *KokaiTokkyoKoho, JP*,**1993**, 05,271,175.
- [24]. H. Sato, K. Yoshikawa, O. Mukushiro, M. Kanasugi, *KokaiTokkyoKoho, JP*,**1995**, 088,192,573.
- [25]. A. Petri, *Eur. Pat. Appl., EP*, **1990**, 350,092.
- [26]. H. Shobi, N. Ueda, A. Bando, *KokaiTokkyoKoho, JP*, **1994**, 07,237,944, A. Bando, H. Shobi, N. Ueda, *KokaiTokkyoKoho, JP*, **1994**, 07,247,140.
- [27]. T. Nobori, S. Shinkai, *KokaiTokkyoKoho, JP*, **1992**, 06,95, 292.
- [28]. S. J. Harris, *PCT Int. Appl., WO*,**1994**,95,19,974.
- [29]. M. Hedidi, S. M. Hamdi, T. Mazari, B. Boutemour, C. Rabia, F. Chemat, M. Hamdi, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 5652.

[30]. Jumina, R. E. Sarjono, B. Paramitha, I. Hendaryani, D. Siswanta, S. J. Santosa, C. Anwar, H. Sastrohamidjojo, K. Ohtoc, T. Oshimad, *JP*, **2007**, 54, 1167.



Partie

II

*Fonctionnalisation
des calix[4]résorcinarènes*

I. Introduction

Les calix[4]arènes parents « non-modifiés » sont des polyphénols qui, sous forme neutre ne présentent pas de propriétés complexantes notables. De plus, ils ont une faible solubilité dans la plupart des solvants organiques. Cette caractéristique est due aux fortes liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les groupements hydroxyles. Ces derniers peuvent être fonctionnalisés de façon très variée.

Des substitutions de groupements fonctionnels peuvent être effectuées sur l'édifice calixarénique ou calixrésorcinérique. Les types de substitution sont présentés ici sur l'exemple d'un édifice de « calix[4]arène ». Le greffage de groupements fonctionnels peut se faire en trois positions différentes (**Figure 16**):

- Au niveau des ponts méthyléniques entre les noyaux aromatiques

Cette modification permet d'augmenter les sites de coordinations et de modifier la taille de la cavité des calix[4]arènes ou des calix[4]résorcinarènes [1].

- Sur le bord supérieur, en position para des unités phénoliques

Ce type de fonctionnalisation permet d'obtenir des calix[4]arènes hydrosolubles, avec des propriétés complexantes très importantes vis-à-vis des métaux de transitions (Ni, Zn et Cu). Le greffage partiel [2] ou complet sur l'ensemble des positions para « bord supérieur » des calix[4]arènes, peut être effectué avec des sulfonates, des phosphonates et des amines.

- Sur le bord inférieur, constitué par les groupements hydroxyles

La substitution sur le bord inférieur est très importante car elle permet de générer une cavité hydrophile et préorganisée qui confère aux dérivés calixaréniques des propriétés de récepteurs analogues à celles développées pour les éthers-couronnes et les macrocycles en général [3].

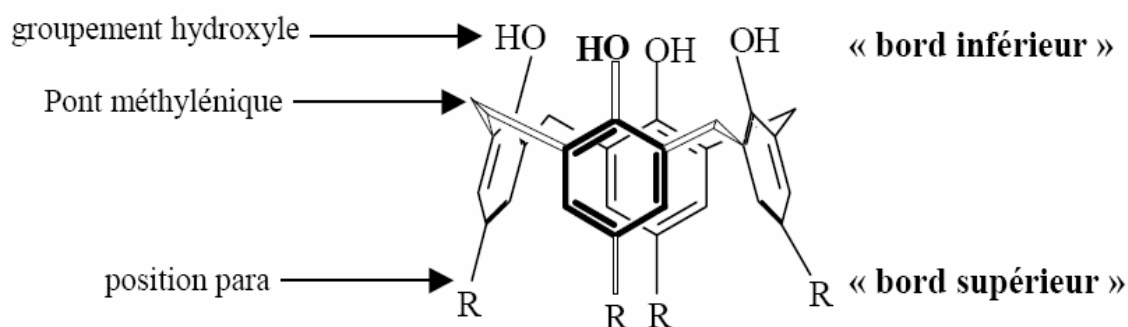


Figure 16: Les trois positions de fonctionnalisation pour un calix[4]arène.

Deux possibilités de fonctionnalisation ont attirées notre attention pour les calix[4]résorcinarènes, l'une concerne la fonctionnalisation des groupements hydroxyles et l'autre la fonctionnalisation de la position ortho entre les deux groupes d'hydroxyles. Ces deux possibilités peuvent se faire indépendamment, ce qui est l'avantage principal des calix[4]résorcinarènes.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à ces deux types de fonctionnalisation, d'une part nous effectuerons une O-Alkylation des calix[4]résorcinarènes par remplacement des hydrogènes des groupements hydroxyles (-OH) par des radicaux (R) provenant des dérivés halogénés, nous passons ensuite à la synthèse de quelques dérivés tétra-azo-calix[4]résorcinarènes par une réaction de diazotation sur la position ortho des deux groupes hydroxyles.

I.1. Réaction d'O-Alkylation

Plusieurs réactions d'O-Alkylation sur les calix[4]résorcinarènes ont été décrites dans la littérature[4], généralement ces réactions ont été réalisées dans des conditions simples et avec des bons rendements [5].

Les réactions d'O-Alkylation ont été aussi effectués sur les pyrogallol[4]arènes avec succès par l'action de l'éthyl-bromoacétate en milieu basique (K_2CO_3 /acétone) après un reflux de 5 à 7 jours mais les rendements sont relativement faible (11-27%) [6].

Dans le but d'améliorer ces rendements, l'ensemble des conditions de la réaction d'O-Alkylation sur les pyrogallol[4]arènes a été modifié, en remplaçant le chauffage à reflux par le chauffage sous irradiations micro-ondes avec certains réactifs alkylants. La réaction a été réalisée par l'action du chlorure de benzyle sur le pyrogallol[4]arène, en ajoutant le carbonate de potassium (K_2CO_3), dans le DMF en présence de polyéthylène glycol (PEG) sous irradiation micro-ondes (MO) pendant environ 3 min. les produits totalement O-Alkylés ont été séparés avec un degré de pureté meilleur dans un temps très court et avec des bons rendements (> 50%) par rapport aux résultats des réactions de chauffage conventionnel [7].(Schéma 5).

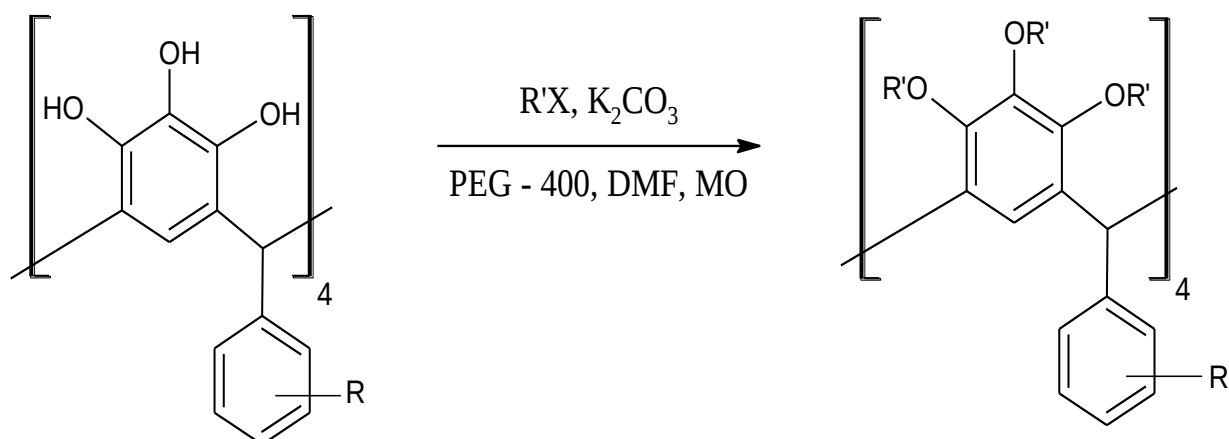


Schéma 5: Synthèse des pyrogallol[4]arènes O-Alkylés.

I.2. Fonctionnalisation en position ortho des deux groupes hydroxyles des calix[4]résorcinarènes

Des nouveaux calix[4]résorcinarènes fonctionnalisés en position ortho entre les deux groupements hydroxyles par la réaction de C-Alkylation ont été largement étudiés[8-12], ces composés peuvent donner lieu à des systèmes intéressants avec certaines propriétés de reconnaissance spéciale.

Nous citons comme exemple la réaction de Mannich sur les calix[4]résorcinarènes utilisant le formaldéhyde (CH₂O) et le diéthylamine (Et₂NH) dans le rapport (1/5/5). Les produits C-Alkylés isolés ont été séparés et caractérisés par FTIR, ¹H-NMR et par les données d'analyse élémentaire[13](Schéma 6).

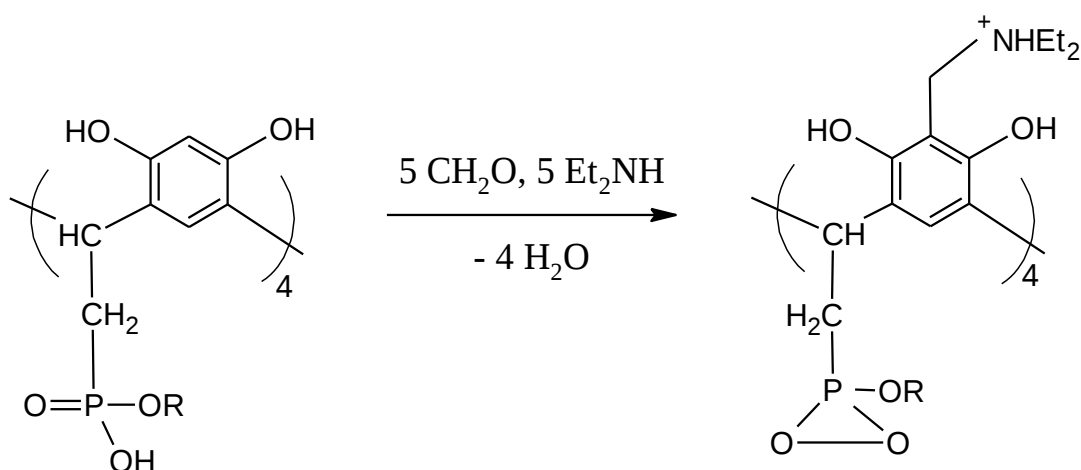


Schéma 6: Synthèse des calix[4]résorcinarènes C-Alkylés.

Des réactions de diazotation sur les calix[4]résorcinarènes ont été aussi réalisées avec succès en utilisant les sels diazonium comme: l'acide sulphanilique, l'acide anthranilique, l'o-aminophenol et l'acide p-aminobenzoïque. Les produits isolés ont été séparés et caractérisés par: FTIR, ^1H -NMR et leurs rendements varient entre 60 à 70% [14](Schéma 7).

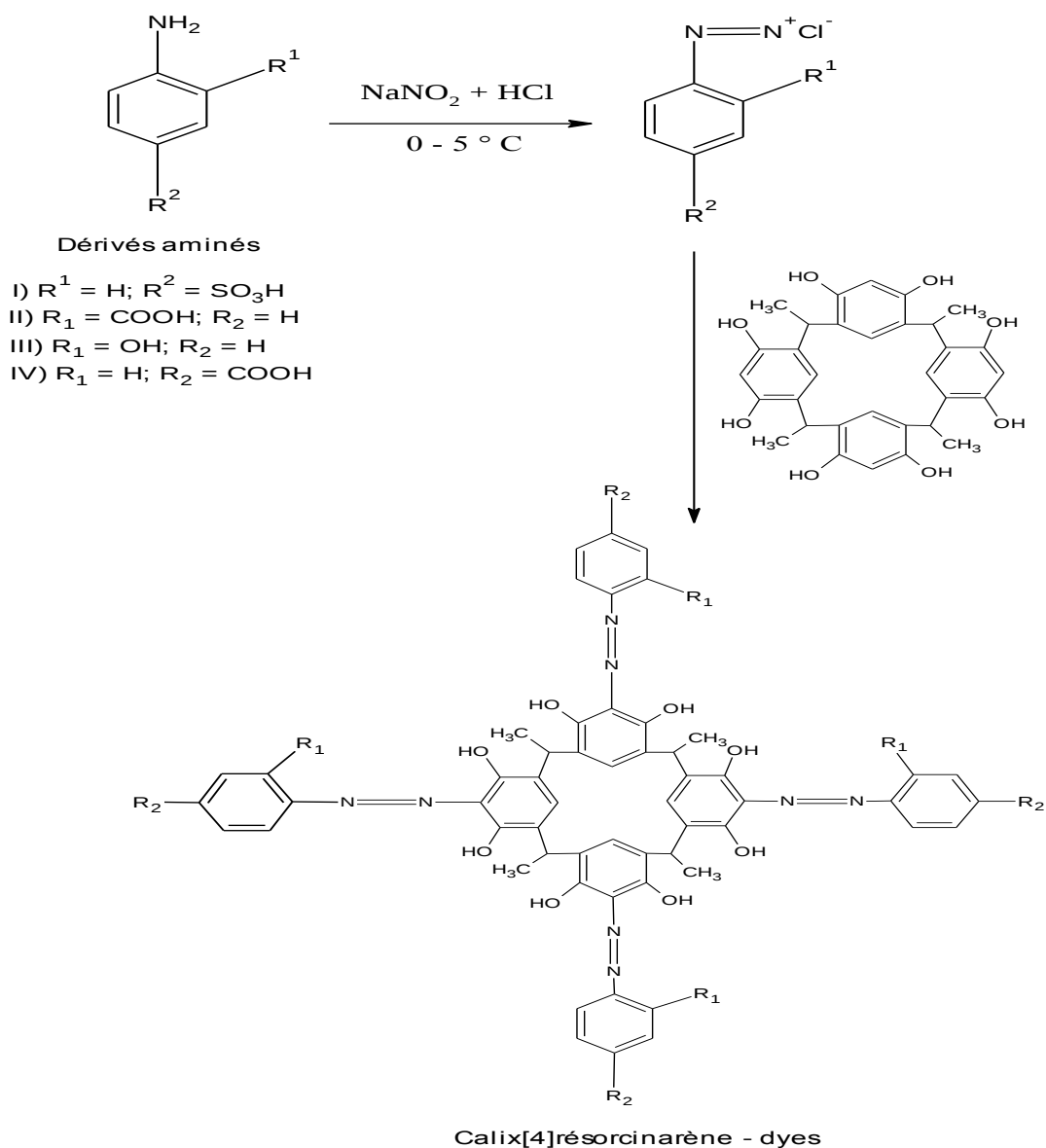


Schéma 7: Synthèse des dérivés tétra-azo-calix[4]résorcinarènes.

Dans cette partie, nous avons repris la réaction de diazotation, en utilisant les calix[4]résorcinarènes **A_i** et un sel diazonium aromatique tel que le: p-COOH-C₆H₄N₂Cl afin d'accéder aux composés tétra-azo-calix[4]résorcinarènes qui feront l'objet d'une étude concernant la sélectivité et les propriétés complexantes dans la dernière partie de ce mémoire.

II. Synthèse des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés

Nous avons procédé à la synthèse des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés **B_i** par une réaction de substitution nucléophile des groupements hydroxyles par un réactif halogéné (BrC_2H_5) en milieu basique ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$) et en présence de Bromure de tétrabutylammonium (TBAB) comme catalyseur sous irradiation micro-onde (MO) pendant quelques minutes [15]. Le schéma de la réaction est représenté ci-dessous (Schéma 8).

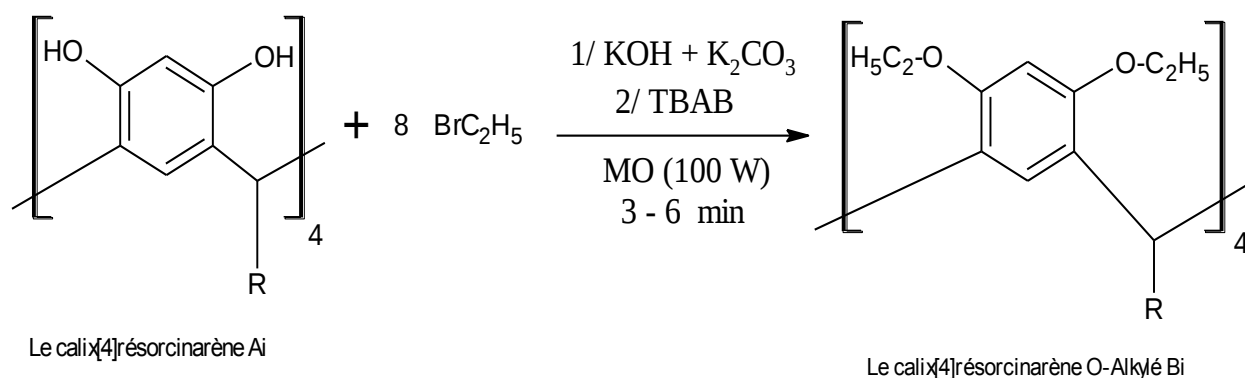


Schéma 8: Synthèse des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés **B_i**.

II. 1. Mécanisme réactionnel d'O-Alkylation des calix[4]résorcinarènes

La réaction d'O-Alkylation sur les calix[4]résorcinarènes **A_i** au milieu basique a été interprétée en terme de réaction de substitution nucléophile entre un dérivé halogéné (BrC_2H_5) et l'alcoolate correspond au calix[4]résorcinarène selon le mécanisme suivant (Schéma 9).

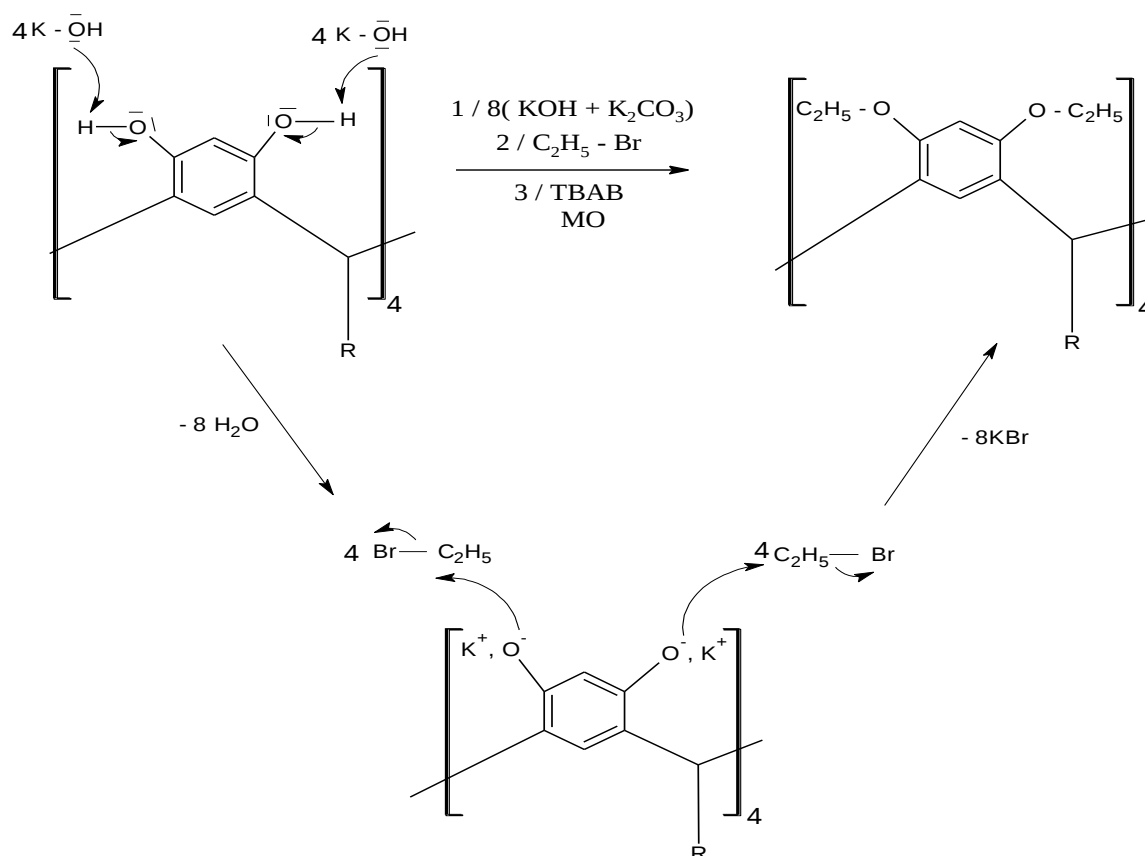
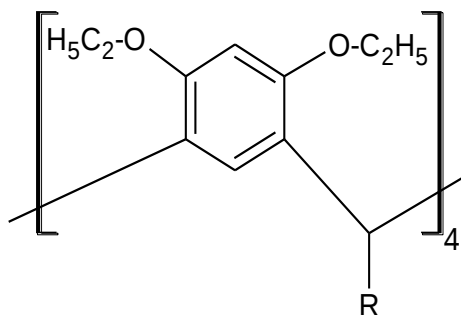


Schéma 9: Mécanisme proposé pour la synthèse des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés.

II.2. Résultats et discussions

II.2.1. Les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarènes O-Alkylés

Dans les conditions opératoires choisies, nous avons préparés huit (8) calix[4]résorcinarènes O-Alkylés $\mathbf{B}_i$ dont les données physico-chimiques [les rendements (R_d), les points de fusion (P_f), le temps de la réaction (T_R), le temps de rétention (t_R) et les puretés en HPLC] sont reportées dans le tableau 5.



La structure du calix[4]résorcinarène O-Alkylé $\mathbf{B}_i$.

Tableau 5: Les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarènes O-Alkylés.

Composés: B_i		T _R (min)	Rd (%)	P _f (°C)	HPLC	
					t _R (min)	Pureté (%)
B₁	R : C ₆ H ₅ , R' : C ₂ H ₅	4	83	190	4.603	80.03
B₂	R : 4-HOC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	4	70	185	4.522	60.43
B₃	R : 4-(CH ₃)OC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	5	64	195	4.586	61.76
B₄	R : 2-HOC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	6	77	179	4.267	63.54
B₅	R: 4-O ₂ NC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	5	80	175	4.621	62.01
B₆	R : 4-H ₃ CC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	3	73	193	4.962	71.93
B₇	R : 2,6-(Cl) C ₆ H ₃ , R' : C ₂ H ₅	5	60	180	4.583	59.98
B₈	R : 3-BrC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	3	54	189	4.507	54.83

D'après les résultats ci-dessus, nous constatons que:

- Les points de fusion des composés **B_i** sont inférieurs à ceux des produits de départ **A_i** ce qui montre qu'il y'a eu réaction.
- Les rendements des composés **B_i** varient entre 54 et 83 %.
- Les temps de rétention (t_R) des composés **B_i** sont différents de ceux des produits de départ **A_i**.

La pureté de tous les calix[4]résorcinarènes O-Alkylés **B_i** a été vérifiée par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) et par Chromatographie Liquide à Haute Pression (HPLC).

À titre d'exemple le chromatogramme du composé **B**₁ est présenté sur la Figure 17.

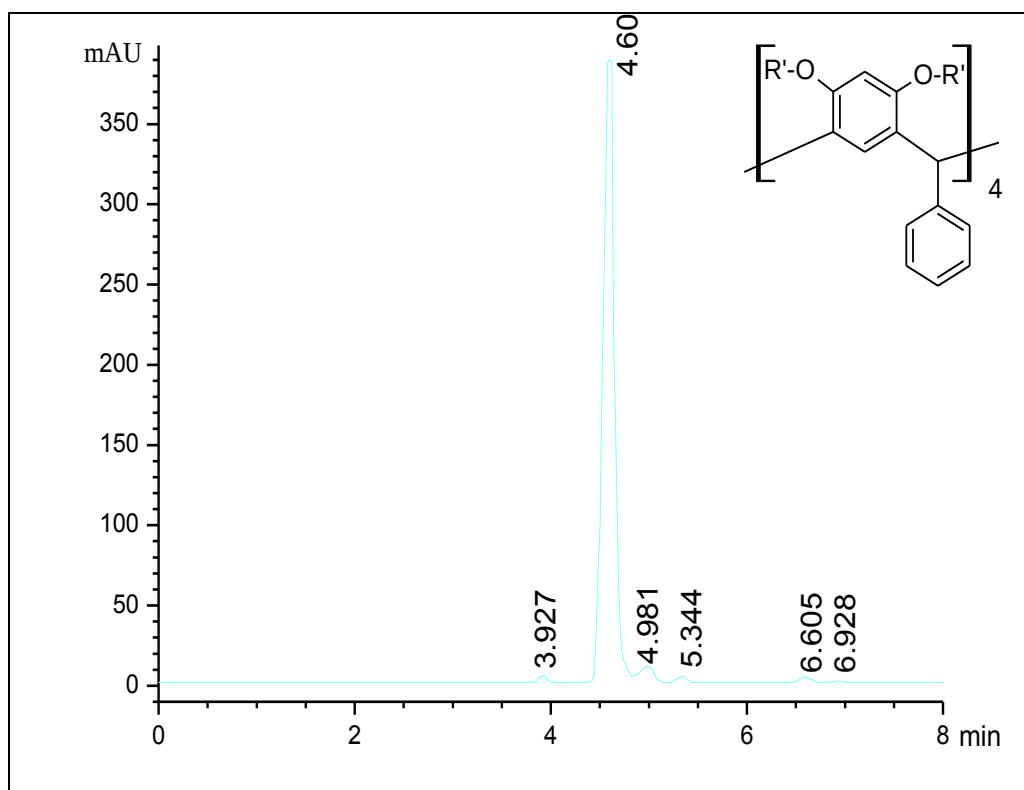


Figure 17: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène **B**₁ analysé sur HPLC: colonne C₁₈, phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).

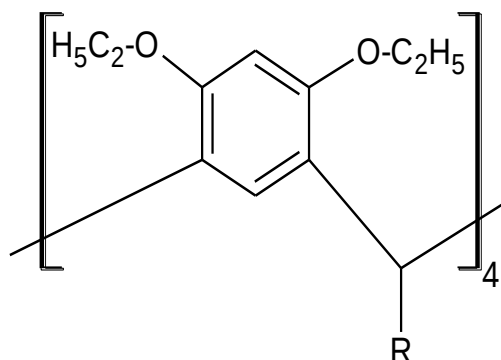
II.2.2. Caractérisation des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés

La structure des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés synthétisés a été identifiée par quelques méthodes d'analyse (UV, FTIR).

a. Etude par spectroscopie ultra - violet (UV) visible

L'étude par l'analyse spectroscopie UV-visible a été utilisée afin de déterminer la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} en (nm).

Les spectres d'absorption des composés **B**_i ont été enregistrés dans le domaine 270-400 nm en solution dans le méthanol où les concentrations sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.



La structure du calix[4]résorcinarène O-Alkylé **B_i**.

Les résultats enregistrés sont reportés dans le tableau 6.

Tableau 6: La longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ en (nm) des composés **B_i**.

Composés : B_i		($\lambda_{\max}$) (nm)	Transition	Groupement
B₁	R : C ₆ H ₅ , R' : C ₂ H ₅	298	$\pi - \pi^*$	C=C
B₂	R : 4-HOC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	297	$\pi - \pi^*$	C=C
B₃	R : 4-(CH ₃)OC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	299	$\pi - \pi^*$	C=C
B₄	R : 2-HOC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	297	$\pi - \pi^*$	C=C
B₅	R : 4-O ₂ NC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	297	$\pi - \pi^*$	C=C
B₆	R : 4-H ₃ CC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	299	$\pi - \pi^*$	C=C
B₇	R : 2,6-(Cl) C ₆ H ₃ , R' : C ₂ H ₅	299	$\pi - \pi^*$	C=C
B₈	R : 3-BrC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	297	$\pi - \pi^*$	C=C

Les spectres d'absorption UV-visible montrent une seule bande caractéristique des doubles liaisons C = C du cycle benzénique attribuée au déplacement des électrons π selon la transition électronique $\pi - \pi^*$ dans le domaine de l'ultra-violet: $297 \text{ nm} \leq \lambda_{\max} \leq 299 \text{ nm}$.

À titre d'exemple le spectre UV-visible du composé **B**₁ dont la bande caractéristique à 298 nm est représenté sur la **figure 18**.

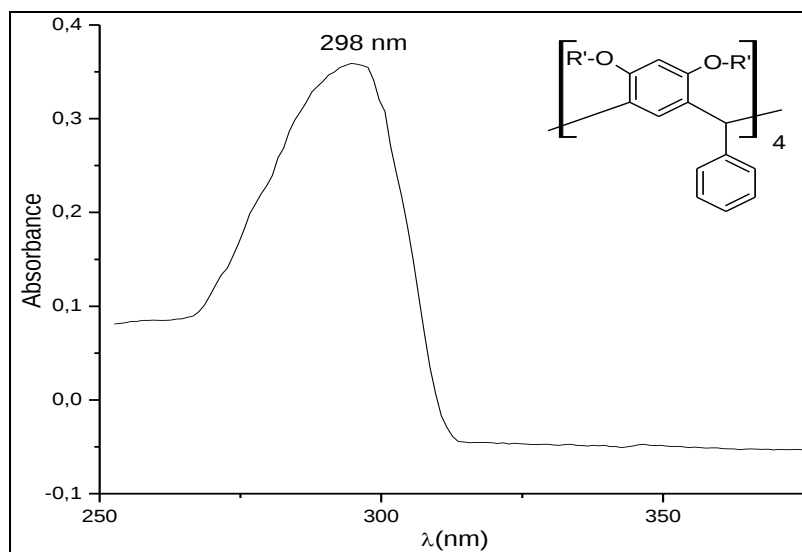


Figure18: Spectre UV-visible de calix[4]résorcinarène O-Alkylé **B**₁.

Comme on pouvait s'y attendre, le passage de la fonction alcool à la fonction éther affecte le spectre d'absorption UV-visible.

À titre d'exemple, nous proposons la superposition des spectres UV-visible des composés **A**₁ et de **B**₁ selon la **figure19**.

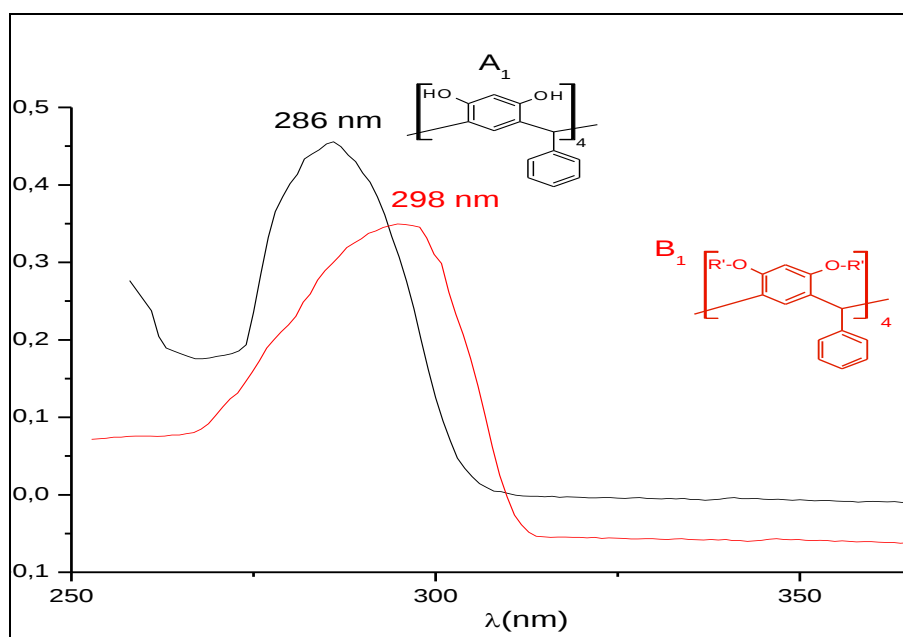


Figure 19: Superposition des spectres UV-visible du composé **A**₁ et de **B**₁.

D'après les résultats d'analyse UV-visible, un léger déplacement de 10 à 13 nm vers les fortes longueurs d'onde d'absorption est observé. Ce déplacement bathochromique est dû probablement à l'effet inductif donneur généré par le groupe alkyle (R' : $-C_2H_5$) de la fonction éther.

Ce phénomène est expliqué par le déplacement du doublet électronique porté par l'atome d'oxygène du groupe ($-O-C_2H_5$) vers le noyau aromatique qui se propage le long du cycle engendrant les différentes formes limites (**Schéma 10**):

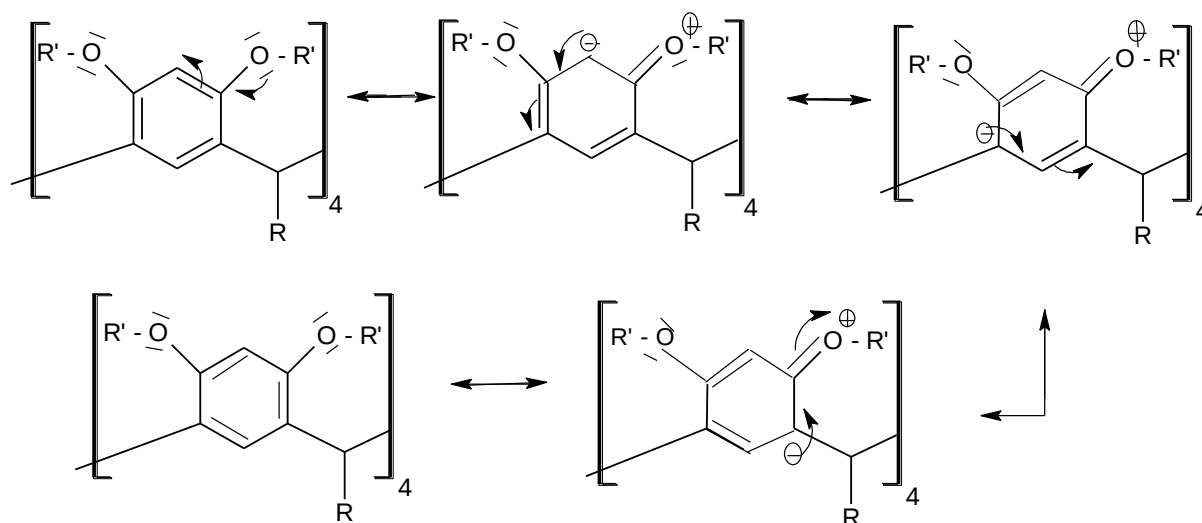


Schéma 10: Formes limites des composés **B_i**.

Si on compare les composés **A_i** et **B_i**, on constate que le nombre de formes mésoomères augmente, ce qui est expliqué par l'effet bathochromique.

Nous reportons dans le tableau 7, la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ et le déplacement bathochromique $\Delta\lambda$ en nm pour chaque composé **A_i** et **B_i**.

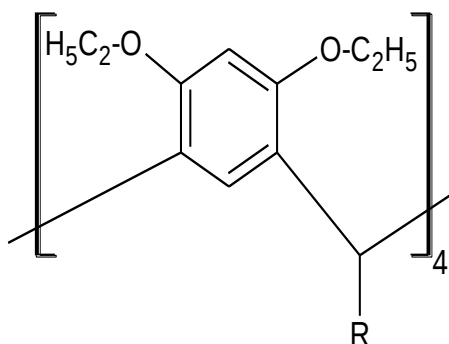
Tableau 7: $\lambda_{\max}$ en nm, $\Delta\lambda$ en nm des différents composés **A_i** et **B_i**.

Composés: A_i		$\lambda_{\max}$ (nm)	Composés: B_i		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
A₁	R : C ₆ H ₅	286	B₁	R : C ₆ H ₅ , R' : C ₂ H ₅	298	12
A₂	R : 4-HOC ₆ H ₄	287	B₂	R : 4-HOC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	297	10
A₃	R : 4-(CH ₃)OC ₆ H ₄	286	B₃	R : 4-(CH ₃)OC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	299	13
A₄	R : 2-HOC ₆ H ₄	285	B₄	R : 2-HOC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	297	12
A₅	R : 4-O ₂ NC ₆ H ₄	286	B₅	R : 4-O ₂ NC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	297	11
A₆	R : 4-H ₃ CC ₆ H ₄	287	B₆	R : 4-H ₃ CC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	299	12
A₇	R : 2,6-(Cl) C ₆ H ₃	289	B₇	R : 2,6-(Cl) C ₆ H ₃ , R' : C ₂ H ₅	299	10
A₈	R : 3-BrC ₆ H ₄	286	B₈	R : 3-BrC ₆ H ₄ , R' : C ₂ H ₅	297	11

b. Etude par spectroscopie infra rouge (FTIR)

Nous avons utilisé l'analyse FTIR pour identifier les différentes fonctions qui existent dans les calix[4]résorcinarènes O-Alkylés **B_i**. L'enregistrement des spectres FTIR s'est fait sur des calix[4]résorcinarènes **B_i** à l'état cristallisé en dispersion dans le KBr dans le domaine 400-4000 cm⁻¹.

Les analyses FTIR mettent en évidence la disparition de la bande caractéristique de la fonction alcool (-OH) pour certains composés et une diminution de la l'allure de la même bande pour d'autres composés avec l'apparition d'une nouvelle bande de vibration correspondante à la fonction éther (C-O-C). Ainsi un décalage considérable de 29-55 cm⁻¹ marqués sur les spectres FTIR des composés **B_i** attribué à la vibration du groupement (C-O).

La structure du calix[4]résorcinarène O-Alkylé **B_i**.

Les résultats de l'étude sont regroupés dans le tableau 8:

Tableau 8: Résultats FTIR des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés **B_i**.

Composé B_i	$\nu(\text{C-O-C})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{OH})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{-CO})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C=C})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{NO}_2)$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C-Cl})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CBr})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CH}_3)$ (cm^{-1})
B₁	1111	-	1245	1616, 1502, 1431	-	-	-	-
B₂	1103	3449 _f	1226	1624, 1500, 1419	-	-	-	-
B₃	1118	3455 _f	1251	1604, 1505, 1417	-	-	-	2832
B₄	1113	3426 _f	1249	1614, 1514, 1424	-	-	-	-
B₅	1105	3457 _f	1234	1617, 1504, 1432	1351	-	-	-
B₆	1113	3438 _f	1243	1611, 1502, 1424	-	-	-	2859
B₇	1115	-	1249	1611, 1509, 1421	-	766	-	-
B₈	1116	-	1259	1611, 1503, 1410	-	-	476	-

f: faible.

Les spectres FTIR des composés **B_i** révèlent:

- Pour certains composés comme: **B₂**, **B₃**, **B₄**, **B₅**, **B₆**, une bande moins intense apparaît dans le domaine de $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations d'élongation de la fonction alcool (-OH) pour d'autres composés comme: **B₁**, **B₇**, **B₈**, cette bande disparaît complètement.
- Une nouvelle bande apparaît dans le domaine $1100\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la fonction éther (C-O-C).
- Une autre bande moins intense apparaît dans le domaine $1220\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ renseigne sur la présence des groupements (C-O).
- Les autres bandes sont conservées dans ces spectres, telles que:

- Les bandes de vibration des doubles liaisons C=C du cycle benzénique situés entre $1410\text{--}1624\text{ cm}^{-1}$.
- Les bandes caractéristiques des substituants en positions 3, 4 du groupement phényle comme le groupement nitro à 1351 cm^{-1} dans le cas **B**₅, les halogènes (à 766 cm^{-1} pour Cl et à 476 cm^{-1} pour Br) dans les composés **B**₇ et **B**₈.
- La bande de vibration du groupement éther C-O-C dans le composé **B**₃ situé à 1118 cm^{-1} .
- Une autre bande située dans le domaine $2832\text{--}2859\text{ cm}^{-1}$ attribué à la vibration des groupements C-H du groupement CH₃ dans les composés **B**₃ et **B**₆ respectivement.

À titre d'exemple, nous avons la superposition des spectres FTIR des composés **A**₁ et **B**₁ selon la **figure 20**:

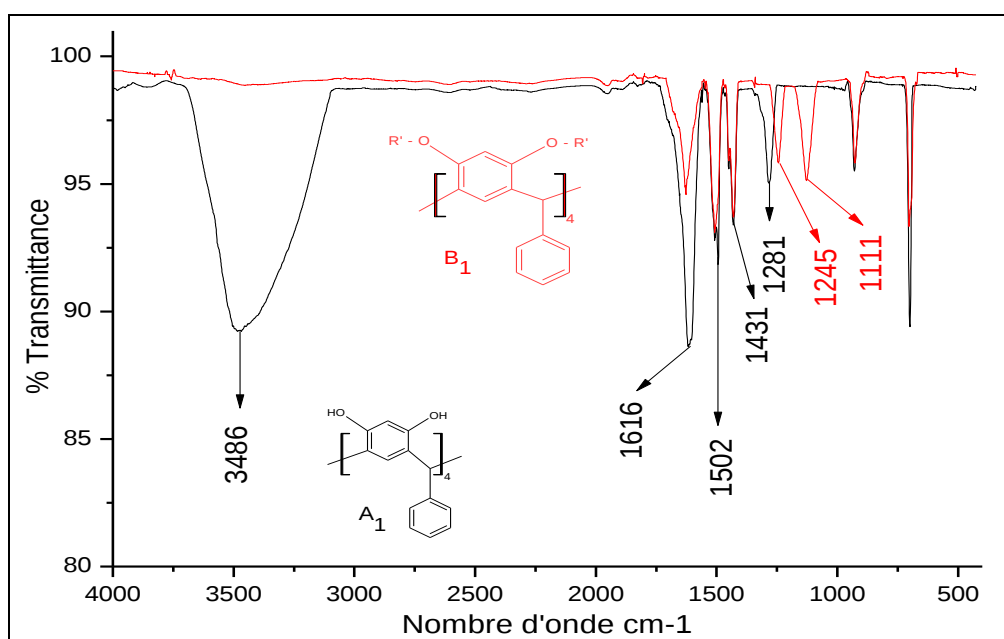


Figure 20: Superposition des spectres FTIR des composés **A**₁ et **B**₁.

La superposition des spectres FTIR du composé **A**₁ et **B**₁ révèle

- La disparition totale de la bande caractéristique de la fonction alcool (-OH).
- L'apparition d'une bande à 1111 cm^{-1} caractéristique de la fonction éther (C-O-C).
- La bande caractéristique du groupement (C=O), se trouve déplacé vers les faibles fréquences de $1281\text{ à }1245\text{ cm}^{-1}$.

- **Tous ces résultats supposent l'O-Alkylation totale du calix[4]résorcinarène **A**₁.**

Nous avons également la superposition des spectres FTIR des composés **A₆** et **B₆** (Figure 21).

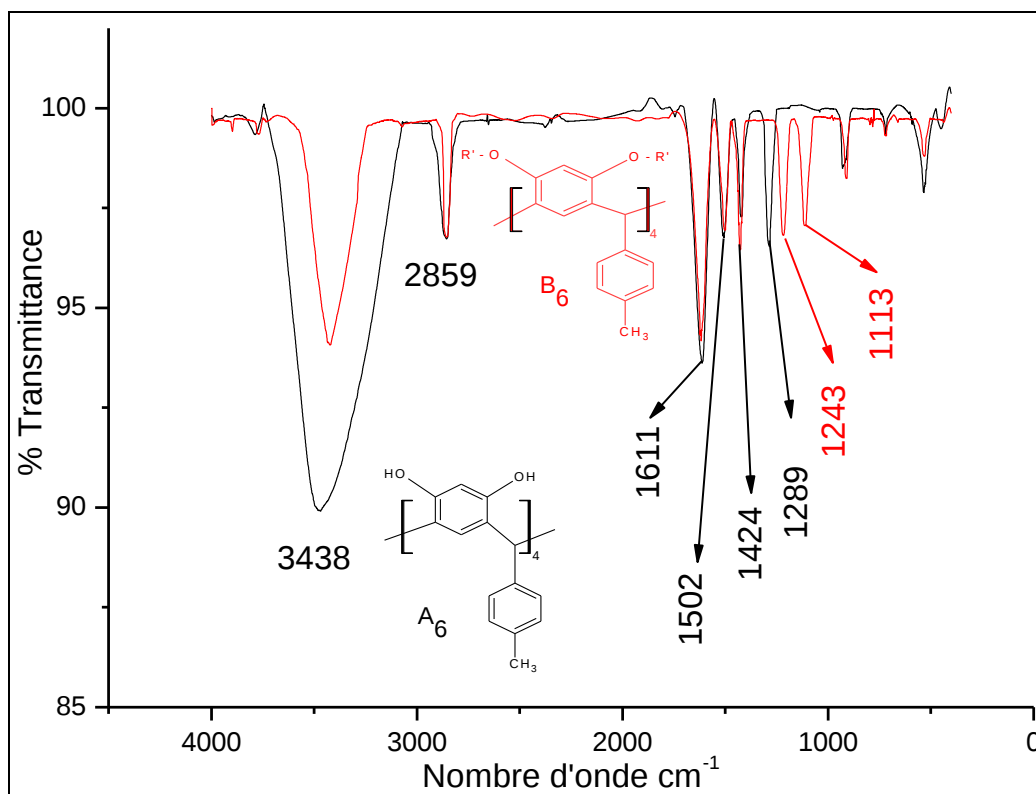


Figure 21: Superposition des spectres FTIR des composés **A₆** et **B₆**.

La superposition des spectres FTIR des composés **A₆** et **B₆** révèle :

- Une diminution de l'allure de la bande caractéristique de la fonction alcool (-OH).
 - L'apparition d'une bande à 1113 cm⁻¹ caractéristique de la fonction éther (C-O-C).
 - La bande caractéristique du groupement (C-O) se trouve déplacer vers les faibles fréquences de 1289 à 1243 cm⁻¹.
- *Toutes ces constatations supposent l'O-Alkylation partielle du calix[4]résorcinarène A₆.*

III. Synthèse des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes

Nous avons procédé à la synthèse des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes **C_i** par une réaction de diazotation à partir des calix[4]résorcinarènes **A_i** et d'un sel diazonium aromatique tel que le p-COOH-C₆H₄N₂Cl en présence de l'acétate de sodium (CH₃COONa), le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à T=60°C et soumis sous agitation constante pendant 30 min [14,16] selon le **schéma 11**.

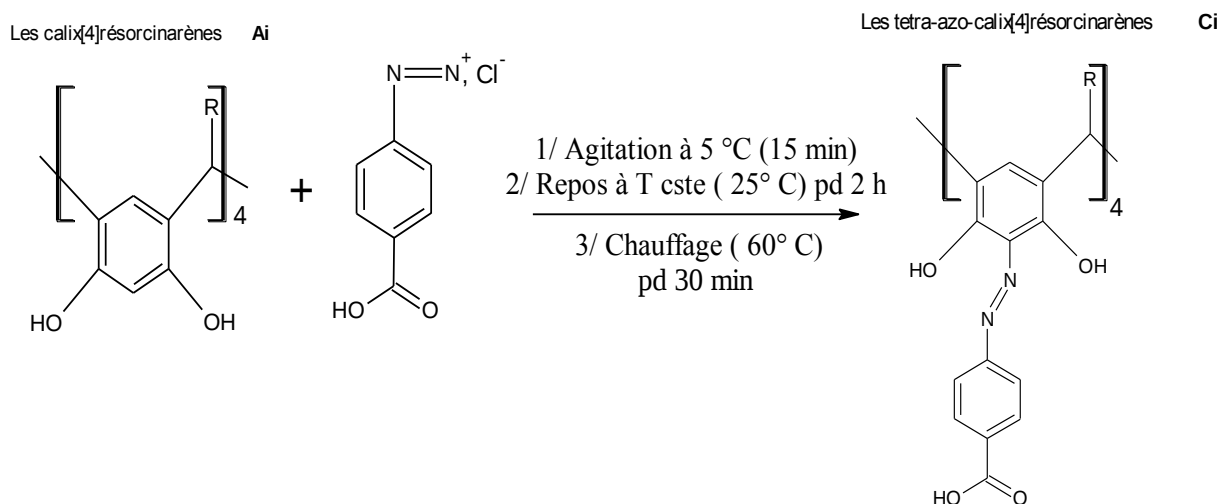


Schéma11: Synthèse des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes **C_i**.

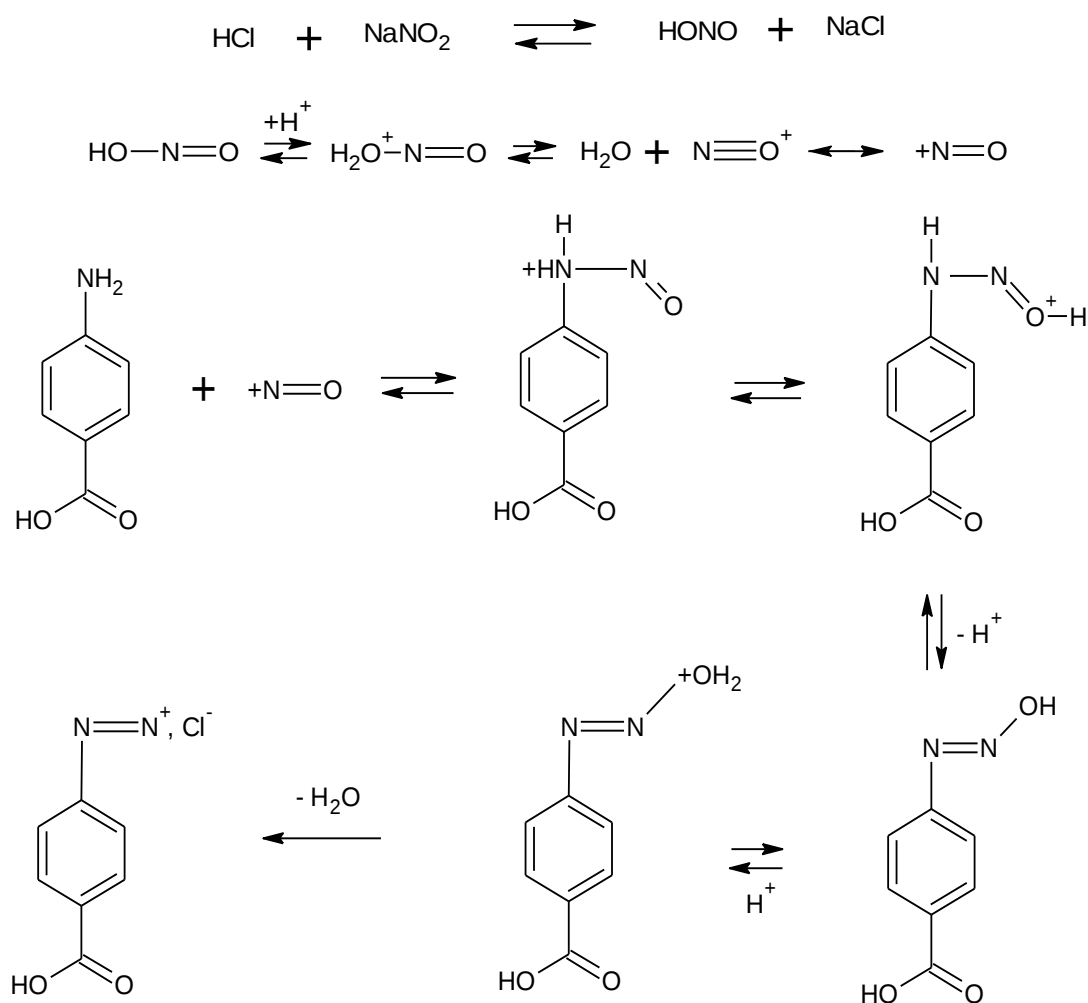
III.1. Mécanisme de la réaction de diazotation

Cette réaction se fait en deux étapes:

- **La première étape:** correspond à la formation de sel diazonium.
- **La deuxième étape:** permet l'obtention des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes **C_i**.

Le mécanisme de la réaction est donné selon le schéma 12.

1^{ère} étape: formation de sel de diazonium.



2^{ème} étape: L'obtention du tétra-azo-calix[4]résorcinarènes.

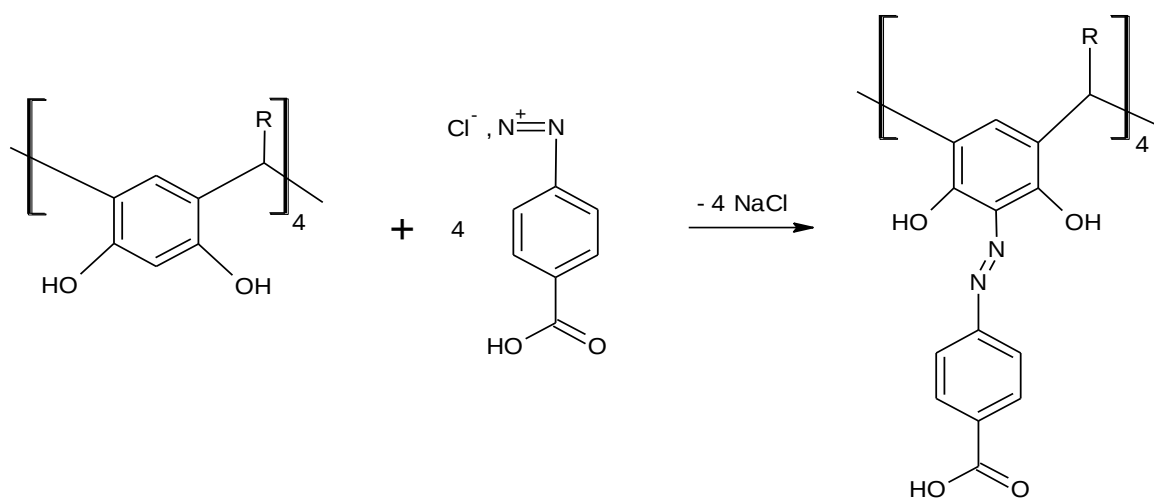
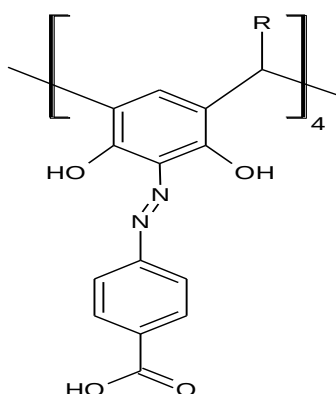


Schéma12: Mécanisme proposé pour la synthèse des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i .

III.2. Résultats et discussions

III.2.1. Les données physico-chimiques des différents tétra-azo-calix[4]résorcinarènes

Dans les conditions opératoires choisies, nous avons préparés quatre (4) tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i de couleur Rouge-brique par la réaction de diazotation dont les données physico-chimiques [les rendements(Rd), les points de fusion (P_f), le temps de rétention (t_R) et les puretés en HPLC] sont reportés dans le tableau 9.



La structure du tétra-azo-calix[4]résorcinarène C_i .

Tableau 9: Les données physico-chimiques des différents tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i

Composés: C_i		Rd (%)	Couleur C_i	P_f (°C)	HPLC	
					t_R (min)	Pureté (%)
C_1	R : C_6H_5	78	Rouge-brique	>300	3.683	79.34
C_2	R : 4-HOC $_6H_4$	75	Rouge- brique	>300	3.703	53.25
C_3	R : 4-(CH $_3$)OC $_6H_4$	70	Rouge- brique	>300	3.402	61.94
C_6	R : 4-H $_3$ CC $_6H_4$	71	Rouge- brique	>300	3.762	77.76

La pureté de tous les tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i a été vérifiée par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) et par Chromatographie Liquide à Haute Pression (HPLC).

L'analyse par HPLC a été réalisée sur une colonne C_{18} , en utilisant comme phase mobile eau-acétonitrile 25-75 à une longueur d'onde de 254 nm, avec un débit de 1 mL/mn.

- D'après les résultats ci-dessus, nous constatons que les produits **C_i** obtenus par la réaction de diazotation sont différents de ceux des produits de départ **A_i** et ceci est confirmé à partir des résultats de l'analyse Chromatographie Liquide à Haute Pression (HPLC), tel que le temps de rétention (t_R) de chaque composé **C_i** est différent de celui du produit de départ **A_i**.
- Les rendements des composés **C_i** varient entre 70 et 78 %.
- Les points de fusion des composés **C_i** sont tous supérieurs à 300 °C.

À titre d'exemple le chromatogramme du composé **C₁** est présenté sur la figure 22.

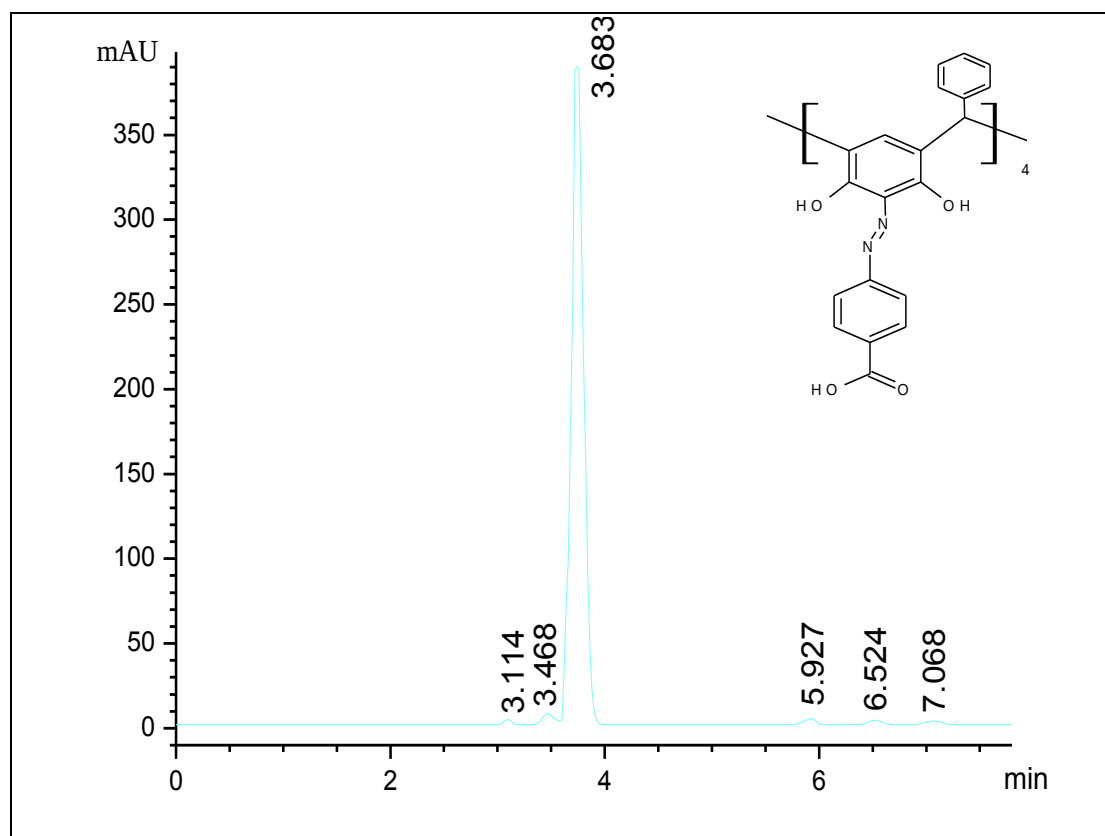


Figure 22: Chromatogramme du tétra-azo-calix[4]résorcinarène **C₁** analysé sur HPLC : colonne **C₁₈**, phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).

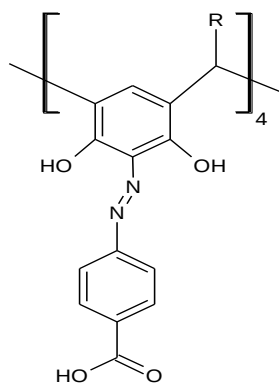
III.2. Caractérisation des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes

La structure des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i synthétisés a été identifiée par quelques méthodes d'analyse (UV, FTIR).

a. Etude par la spectroscopie ultra - violet (UV)visible

L'étude par spectroscopie UV-visible a été utilisée afin de déterminer la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ en (nm).

Les spectres d'absorption des composés C_i ont été enregistrés dans le domaine 290-400 nm en solution dans le méthanol où les concentrations sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.



La structure du tétra-azo-calix[4]résorcinarène C_i .

Tous les résultats sont reportés dans le tableau 10.

Tableau 10: La longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ en (nm) des composés C_i .

Composés: C_i		$\lambda_{\max}$ (nm)	Transition	Groupement
C_1	R : C_6H_5	307	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
C_2	R : 4-HOC $_6$ H $_4$	304	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
C_3	R : 4-(CH $_3$)OC $_6$ H $_4$	306	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
C_6	R : 4-H $_3$ CC $_6$ H $_4$	305	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N

Les spectres d'absorption UV-visible montrent une seule bande caractéristique des doubles liaisons C = C du cycle benzénique et N=N du groupement diazonium attribuée au déplacement des électrons π selon la transition électronique $\pi - \pi^*$ dans le domaine de l'ultra-violet: $304 \text{ nm} \leq \lambda_{\max} \leq 307 \text{ nm}$.

À titre d'exemple le spectre UV-visible du composé **C₁** dont la bande caractéristique à 307 nm est représenté sur la **figure 23**.

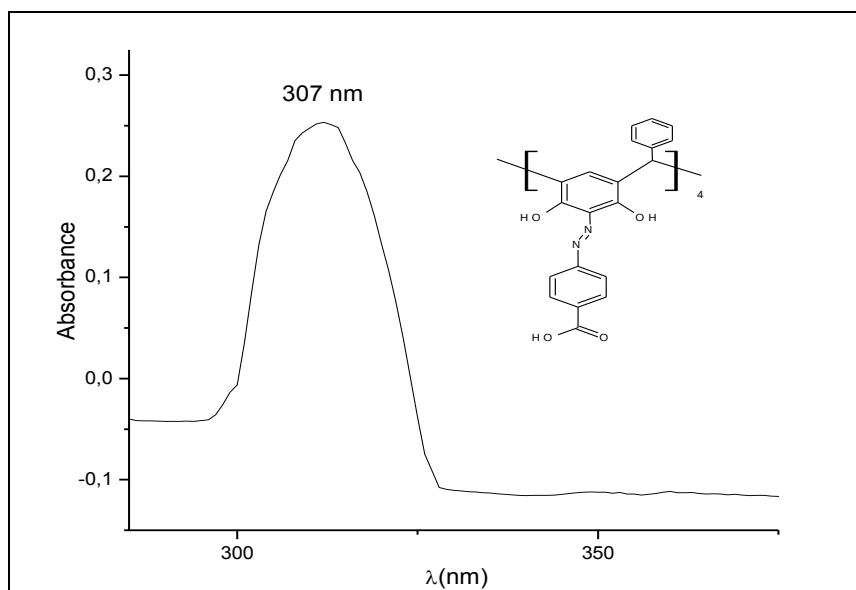


Figure 23: Spectre UV-visible du tétra-azo-calix[4]résorcinarène **C₁**.

Comme on pouvait s'y attendre, la fonctionnalisation en position ortho des groupes hydroxyles des calix[4]résorcinarènes **A_i** affecte le spectre d'absorption UV-visible.

À titre d'exemple, nous proposons la superposition des spectres UV-visible des composés **A₁** et de **C₁** selon la **figure 24**.

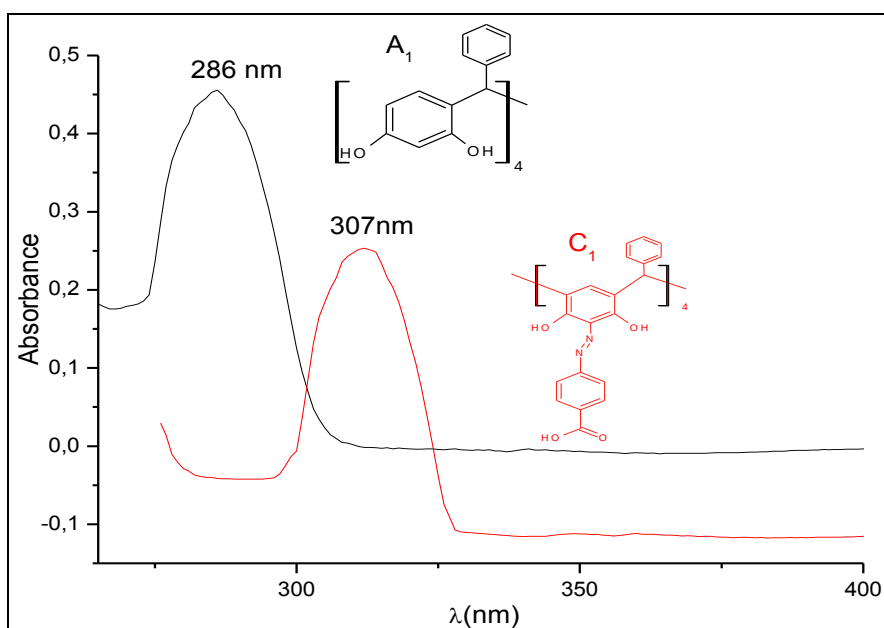


Figure 24: Superposition des spectres UV-visible des composés **A₁** et **C₁**.

D'après les résultats d'analyse UV-visible, un léger déplacement de 17 à 21 nm vers les fortes longueurs d'onde d'absorption est observé. Ce déplacement bathochromique est dû probablement à l'extension de la conjugaison des doubles liaisons C=C du cycle benzénique et des doubles liaisons N=N du groupement diazonium qui passe de la fonction alcool vers la fonction acide.

Ce phénomène est expliqué par le déplacement du doublet électronique porté par l'atome d'oxygène du groupe (-O-H) vers le noyau aromatique qui se propage le long du cycle engendrant les différentes formes limites (**Schéma 13**):

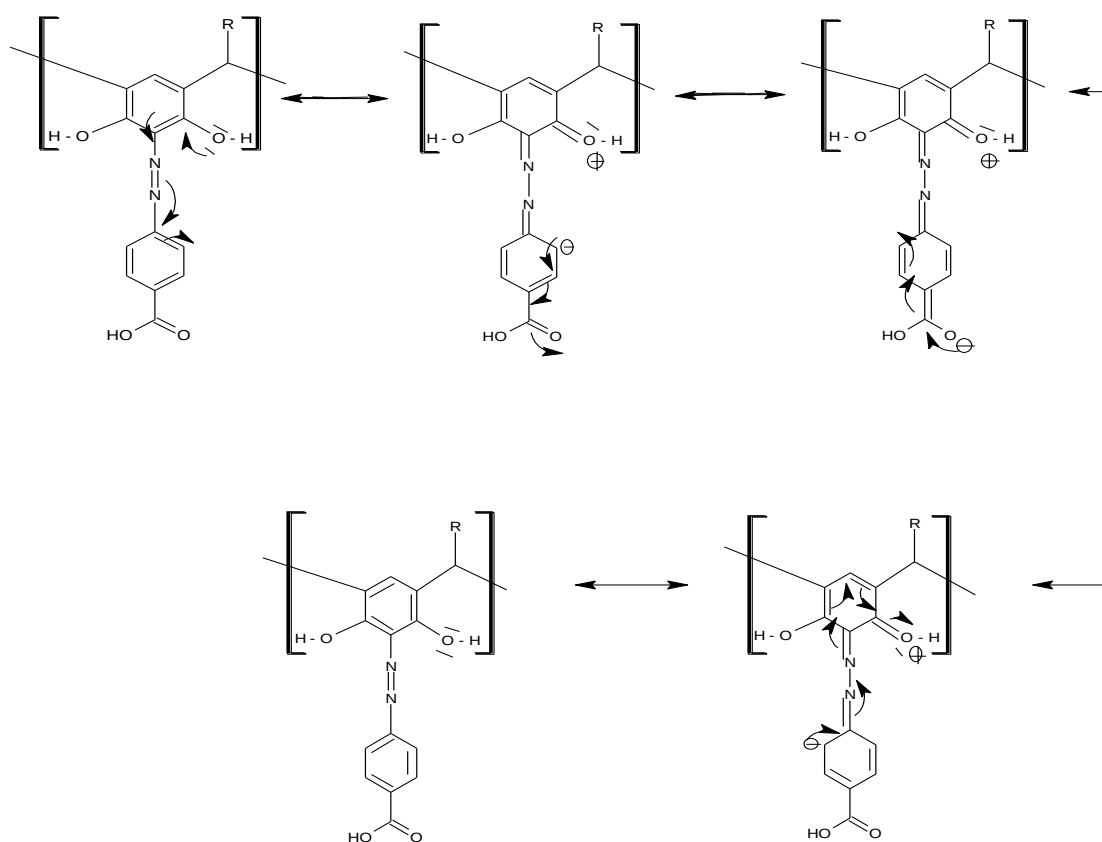


Schéma 13: Formes limites des composés C_i .

Si on compare les composés A_i et C_i , on constate que le nombre de formes mésoomères augmente, ce qui est expliqué par l'effet bathochromique.

Nous reportons dans le tableau 11, la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ et le déplacement bathochromique $\Delta\lambda$ en nm pour chaque composé A_i et C_i .

Tableau 11: $\lambda_{\max}$ en nm, $\Delta\lambda$ en nm des différents composés A_i et C_i .

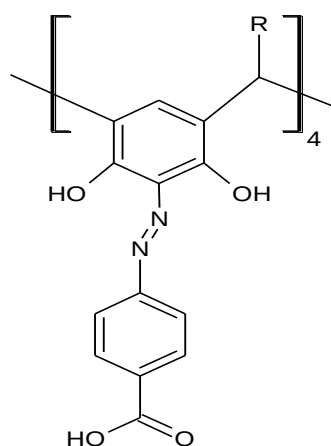
Composés: A_i		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Composés: C_i		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta\lambda(\text{nm})$
A_1	R : C_6H_5	286	C_1	R : C_6H_5	307	21
A_2	R : 4-HOC $_6H_4$	287	C_2	R : 4-HOC $_6H_4$	304	17
A_3	R : 4-(CH $_3$)OC $_6H_4$	286	C_3	R : 4-(CH $_3$)OC $_6H_4$	306	20
A_6	R : 4-H $_3$ CC $_6H_4$	287	C_6	R : 4-H $_3$ CC $_6H_4$	305	18

b. Etude par la spectroscopie infra rouge (FTIR)

Nous avons utilisé l'analyse FTIR pour identifier les différentes fonctions qui existent dans les tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i . L'enregistrement des spectres FTIR s'est fait sur des calix[4]résorcinarènes C_i à l'état cristallisé en dispersion dans le KBr dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Les analyses FTIR mettent en évidence l'apparition d'une nouvelle bande de vibration correspondante au groupe C=O porté par la fonction acide carboxylique (-COOH).

Les résultats de l'étude sont regroupés dans le tableau 12:



La structure du tétra-azo-calix[4]résorcinarène C_i .

Tableau 12: Résultats FTIR des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i .

Composés C_i	ν (-C=O) (cm^{-1})	ν (-OH) (cm^{-1})	ν (-C-O) (cm^{-1})	ν (-C=C-) (cm^{-1})	ν (-N=N-) (cm^{-1})	ν (C-O-C) (cm^{-1})	$\nu(\text{CH}_3)$ (cm^{-1})
C_1	1742	3486	1281	1616, 1431	1502	-	-
C_2	1749	3449	1281	1624, 1419	1500	-	-
C_3	1737	3455	1287	1604, 1417	1505	1117	2832
C_6	1729	3438	1289	1611, 1424	1502	-	2859

Les spectres FTIR des composés C_i révèlent:

- Une nouvelle bande apparaît dans le domaine 1725-1750 cm^{-1} attribué au groupe C=O porté par la fonction acide carboxylique (-COOH).
- Une bande de vibration correspondante au groupement (-N=N-) apparaît dans le domaine 1500-1505 cm^{-1} , se trouve masquée par les bandes intenses dues aux vibrations des doubles liaisons (C=C) du cycle benzénique.
- Les autres bandes sont conservées dans ces spectres, telles que:
 - La bande de vibration située dans le domaine de 3300-3500 cm^{-1} attribuée à la fonction alcool (-OH).
 - Une autre bande moins intense apparaît dans le domaine 1280-1290 cm^{-1} , indique la présence des groupements (C-O).
 - Les bandes de vibration des doubles liaisons C=C du cycle benzénique situés entre 1410-1624 cm^{-1} .
 - La bande de vibration caractéristique du groupement éther C-O-C dans le composé C_3 situé à 1117 cm^{-1} .
 - Une autre bande située dans le domaine 2832-2859 cm^{-1} attribué à la vibration du groupe CH des groupements CH_3 dans les composés C_3 et C_6 respectivement.

À titre d'exemple, nous avons le spectre FTIR du composé **C₁** est présenté sur la figure 25:

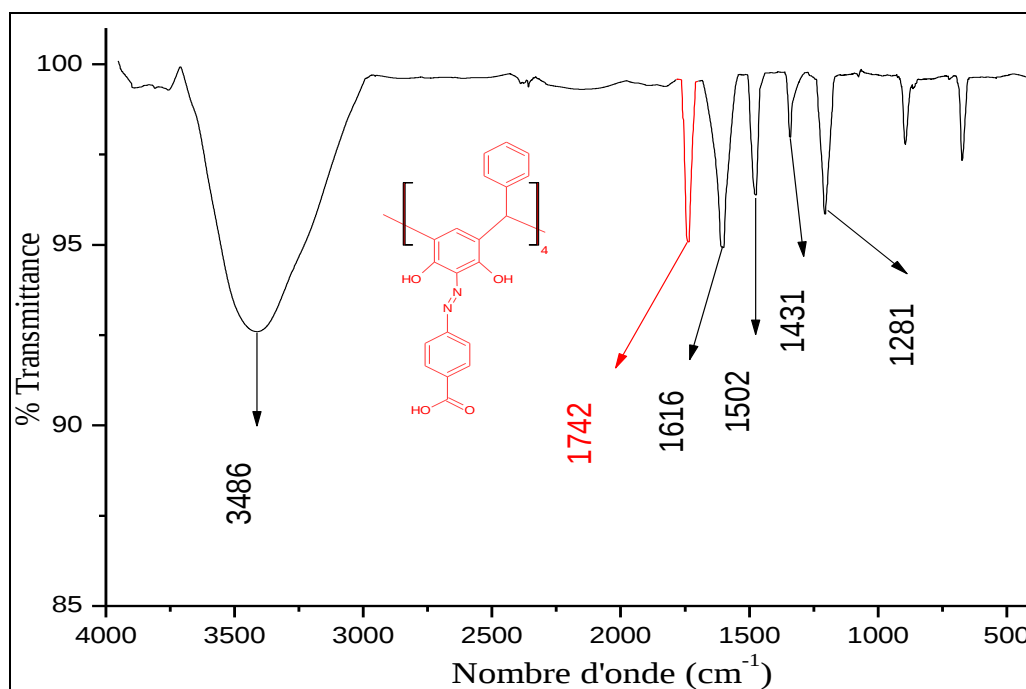


Figure 25: Spectre FTIR du tétra-azo-calix[4]résorcinarène **C₁**.

Et la superposition des spectres FTIR des composés **A₁** et **C₁** selon la figure 26.

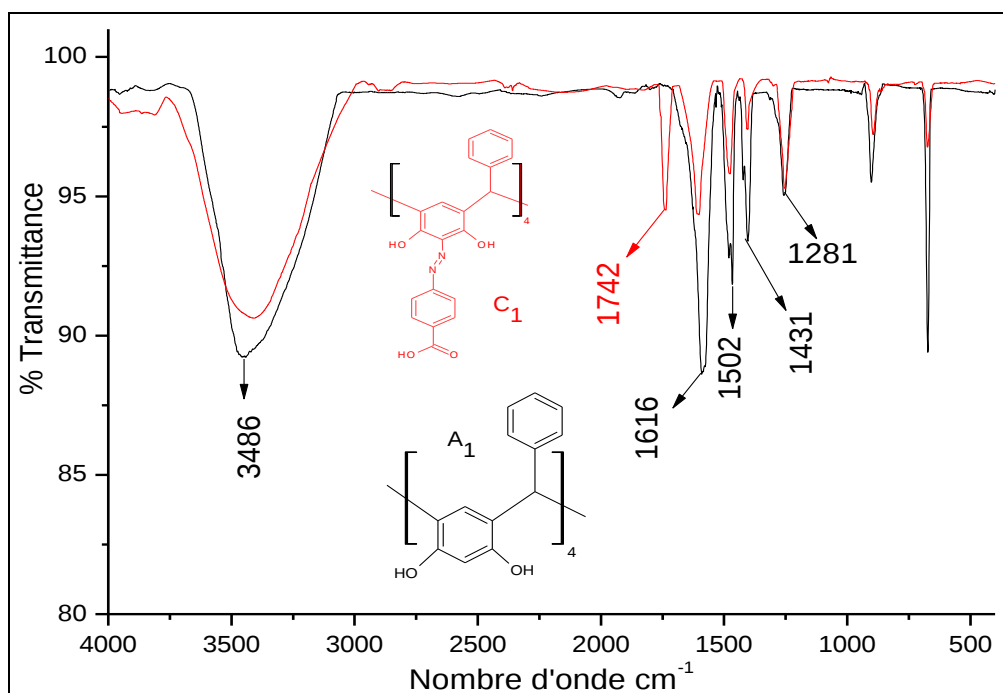


Figure 26: Superposition des spectres FTIR des composés **A₁** et **C₁**.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons tenté à la fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes, visant deux sites:

- Les groupements hydroxyles.
- La position ortho des groupements hydroxyles.

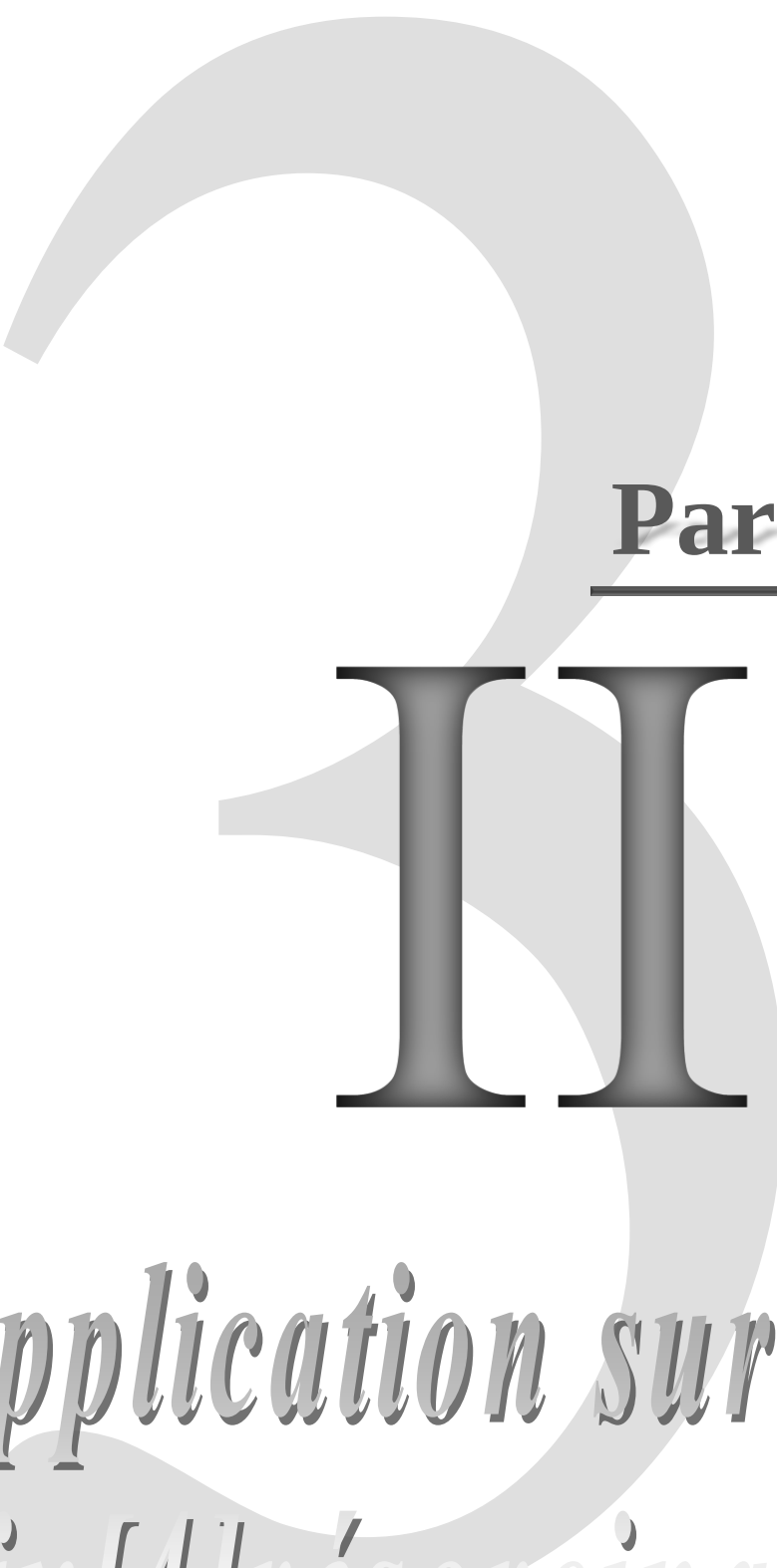
Dans un premier lieu, nous avons procédé à la fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes au niveau des groupements hydroxyles par une réaction d'O-Alkylation en utilisant le micro-onde. Les produits obtenus sont isolés avec des bons rendements et de degré de pureté acceptable.

Dans un deuxième lieu, nous avons tenté à la fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes au niveau de la position ortho par une réaction de diazotation utilisant les sels diazonium comme agent alkylants. Les produits obtenus sont isolés avec des bons rendements et de degré de pureté acceptable.

Toutes ces approches synthétiques ont été confirmées par quelques techniques de caractérisations: la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR), la spectroscopie UV-visible et par HPLC.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. A. Pochini, R. Ungaro, "Calixarenes and Related Hosts", J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, *Executive Eds*, J. M. Lehn *Chairman of the Editorial Board*, "Comprehensive Supramolecular Chemistry", 1^{er} ed., Elsevier Science Ltd., Oxford, **1996**, Vol. 2, 103.
- [2]. A. Arduini, A. Pochini, A. R. Sicuri, A. Secchi et R. Ungaro, *Gazz. Chim. Ital.*, **1994**, 124, 129.
- [3]. C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. NO, L. J. Bauer, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 409.
- [4]. N. Jeguirim Cheriaa, «Synthèse d'amido-calix[4]arènes pour la complexation et la nanochimie» Thèse de doctorat, *Université Louis Pasteur de Strasbourg- Université 7 Novembre à Carthage*, **2006**.
- [5]. (a) M. Rohr, C. Geyer, R. Wandeler, M. S. Schneider, E. F. Murphy, A. Baiker, *Green Chem.*, **2001**, 3, 123; (b) M. Majdoub, A. Loupy, A. Petit, S. Roudesli, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 617.
- [6]. J. Han, Y. H. Cai, L. Liu, C. G. Yan, Q. Li, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 2275.
- [7]. Y. Chaoguo, C. Weifeng, C. Jiao, J. Tiantian, Y. Yong, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 9614.
- [8]. M. Yohichi, M. Tahanao, *Tetrahedron Lett*, **1993**, 46, 7433.
- [9]. Z. Hayvah, M. Hayvah, H. Dal *Molecules*, **2004**, 9, 860.
- [10]. R. K. Mahajan, I. Kaur, V. Sharma, M. Kumar *Sensors*, **2002**, 2, 417.
- [11]. A. A. Alemi, B. Shaabani, K. A. Dilmaghani, S. T. Ganjali, *Molecules*, **2001**, 6, 417.
- [12]. T. D. Guo, Q. Y. Zheng, L. M. Yang, Z. T. Huang, J. Incl. *Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2000**, 36, 327.
- [13]. I. R. Knyazeva, Yu. M. Sadykova, A. R. Burilov, M. A. Pudovik, A. I. Konovalov, *Russian Journal of General Chemistry*, **2009**, Vol. 79, No. 11, 2456.
- [14]. K. J. Vinod, G. P. Shibu and H. K. Parin. *E-Journal of Chemistry*, **2008**, 5(S1), 1037.
- [15]. D. Bogdal, J. Pielichowski, A. Boron, *Int. Org. Chem.*, **1998**, 31, 155.
- [16]. P. K. Jayswal, J. R. Patel, V. B. Patel, M. H. Patel, *Acta Chim. Slov*, **2008**, 55, 302.



Partie

III

*Application sur les
calix[4]résorcinarénes*

I. Introduction

La richesse des calix[4]résorcinarènes réside sur le fait qu'ils possèdent des propriétés complexantes qui engendrent de nombreuses applications dans l'industrie. Ces composés macrocycliques ont été largement utilisés pour la reconnaissance sélective des cations, des anions et des molécules neutres.

Les propriétés complexantes de ces molécules, à l'instar de celles de nombreux autres calix[4]arènes, découlent directement de la structure particulière du cœur macrocyclique. Celle-ci est, en effet, parfaitement adaptée à la confection de molécules-cages dont la taille et les propriétés complexantes peuvent être modulées en faisant varier les substituants greffés sur les parties haute et basse du calixarène. La richesse des calixarènes réside dans le fait qu'ils possèdent un grand nombre de sites fonctionnalisables, donnant ainsi accès à de véritables bouquets de ligands arrangés autour d'une même unité centrale [1-3].

La possibilité de former des complexes à base de calix[4]résorcinarène à partir de la face supérieure est beaucoup plus grande grâce à la forte polarisation négative générée par les oxygènes qui lui permet d'attirer un cation par exemple et de le retenir dans l'espace vide situé au centre du macrocycle. On obtient alors un complexe très stable que l'on pourra dissocier ultérieurement afin de récupérer le cation.

De nombreux travaux ont été décrits dans la littérature sur la complexation des calix[4]résorcinarènes [4-7]. Nous citons la complexation des calix[4]résorcinarènes par des métaux alcalins particulièrement les ions potassium [8-10]. La réaction de complexation par d'autres ions métalliques tels que le: Zr, Ti, Th et Y sur des dérivés d'acide octa-fonctionnalisé calix[4]résorcinarène-hydroxamique (OFCHA) a été rapportée par Agrawal et al [11-14]. Cette même réaction a été reprise par Jain et al [15-19] avec d'autres ions métalliques tels que U, Ce et V (Figure 27).

Sergey et al [20] ont rapporté la complexation de deux calix[4]résorcinarènes: le 2,8,14,20-tétraméthyl- (L1) et le 2,8,14,20-tétraphényl- (L2) par l'ion ytterbium (Yb^{3+}) (Figure 28).

La réaction de complexation des calixarènes par l'ion Césium (Cs^+) a été rapportée par Buschmann et al [21], ils ont déterminé les constantes de stabilités des complexes par une étude spectroscopique UV-visible en fonction de la concentration d'ion Cs^+ . Kejal et ses collaborateurs ont rapporté la complexation des calix[4]résorcinarènes fonctionnalisés (base de Schiff) par l'ion cuivre (II) utilisant l'extraction liquide-liquide [22,23](Figure 29).

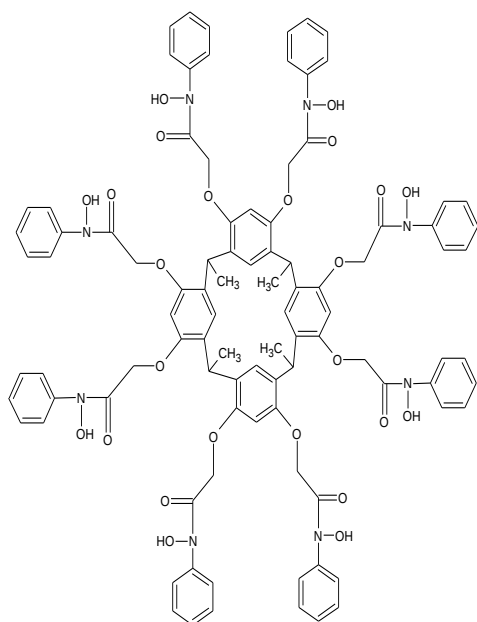
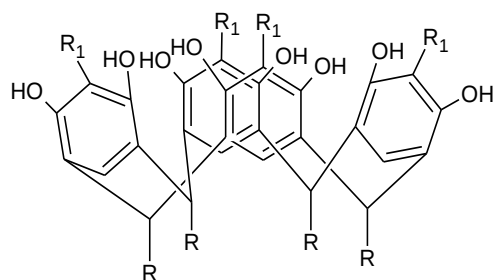


Figure 27: Structure du calix[4]-Résorcinarène (OFCHA)^[15-19].



Calix[4]résorcinarène	R	R ₁
L ₁	- CH ₃	- CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂
L ₂	- C ₆ H ₅	- CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂

Figure 28: Structure des calix[4]résorcinarènes (L₁) et (L₂)^[20].

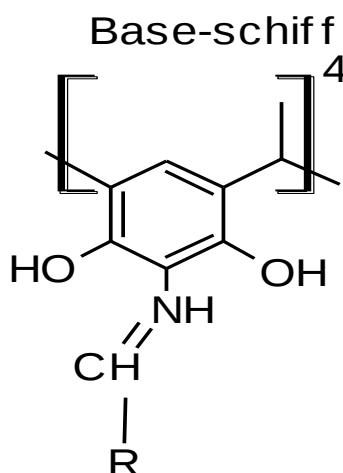


Figure 29: Structure des bases de schiff^[22,23].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la complexation des calix[4]résorcinarènes par des ions métalliques (métaux de transitions). Ce travail est réparti en deux parties majeures:

La première partie décrit la complexation du calix[4]résorcinarène **A₁** par l'ion Cuivre (II) à différentes concentrations.

La deuxième partie est consacrée à la complexation du tétra-azo-calix[4]résorcinarène **C₁** par des cations métalliques tels que: Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺.

II. Complexation du calix[4]résorcinarène A_1 par des ions cuivre (II) à différentes concentrations

Dans cette partie, nous avons synthétisé des complexes à partir du calix[4]résorcinarène A_1 comme ligand (L) et du cation métallique Cu (II) en solution aqueuse par une procédure qui consiste à préparer la solution de calix[4]résorcinarène (A_1) dans de l'eau bi-distillée en acidifiant avec l'HCl (0.01 M) à pH = 4.5 à fin d'éviter la formation de l'anion-calix[4]résorcinarène (L) et ensuite l'ajouter à la solution du sel ($CuCl_2$) à différentes concentrations. Le mélange est soumis sous agitation pendant 5 semaines à la température ambiante [21]. Le schéma de la réaction est représenté comme suite (Schéma 14).

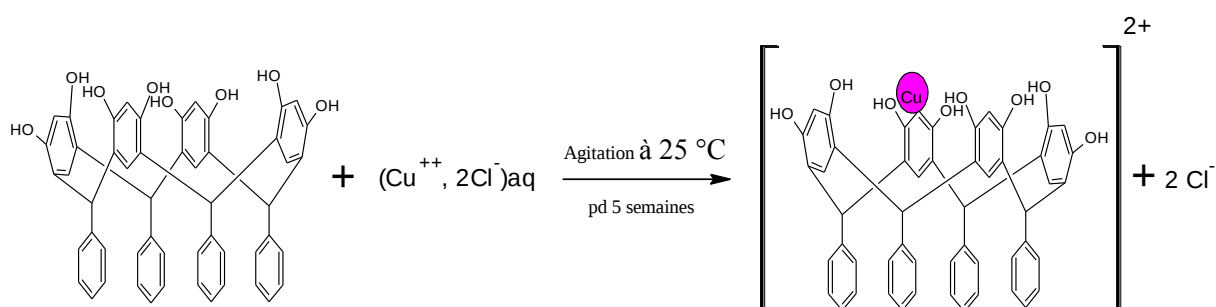


Schéma14: Synthèse du complexe [A_1 + Cu(II)] à différentes concentrations.

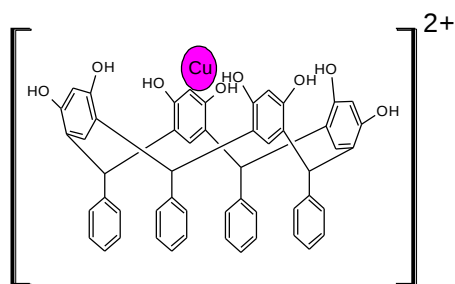
II.1. Résultats et discussions

II.1.1. Les données physico-chimiques du complexe à différentes concentrations

Dans les conditions opératoires choisies, nous avons préparé le complexe [A_1 + Cu(II)] à différentes concentrations en Cu(II) [$2 \cdot 10^{-3}$ à $8 \cdot 10^{-2}$ M]. Les données physico-chimiques [les rendements (Rd), les points de fusion (P_f), couleur, le temps de rétention (t_R)] sont reportées dans le tableau 13.

La pureté des complexes a été vérifiée par Chromatographie en Couche Mince (CCM) et par Chromatographie Liquide à Haute Pression (HPLC).

L'analyse par HPLC a été réalisée sur une colonne C_{18} , en utilisant comme phase mobile (eau-acétonitrile 25-75) à une longueur d'onde $\lambda = 254$ nm, avec un débit de 1mL/mn.

La structure du complexe $[A_1+Cu(II)]$.**Tableau 13:** Les données physico-chimiques des du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à différentes concentrations.

	$C_{Cu}(M)$	Couleur	Rd (%)	$P_f(^{\circ}C)$	HPLC	
					t_R (min)	Pureté (%)
Complexe: [A₁+Cu(II)]	$2 \cdot 10^{-3}$	Orange Clair	65	> 300	-	-
	$4 \cdot 10^{-3}$		54	> 300	2.954	54.09
	$8 \cdot 10^{-3}$		78	> 300	-	-
	10^{-2}		84	> 300	2.934	69.26
	$2 \cdot 10^{-2}$		66	> 300	-	-
	$4 \cdot 10^{-2}$		70	> 300	-	-
	$8 \cdot 10^{-2}$		75	> 300	-	-

D'après les résultats ci-dessus, nous constatons que:

- Le complexe $[A_1+ Cu(II)]$ est obtenu avec de bons rendements variant entre 54 et 84 % pour toutes les concentrations de Cu(II).
- Le point de fusion du complexe reste supérieur à $300^{\circ}C$.
- Le temps de rétention (t_R) pour les concentrations $C=4 \cdot 10^{-3}$ M et $C=10^{-2}$ M est très proche de celui du produit de départ **A₁**.

À titre d'exemple le chromatogramme du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à $C = 10^{-2}$ M est présenté sur la figure 30.

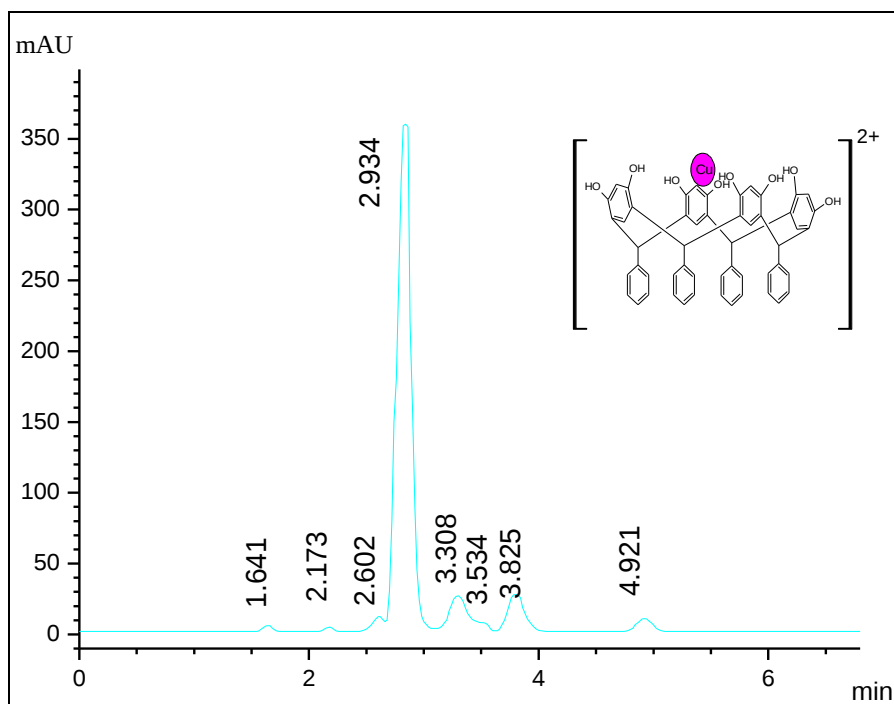


Figure 30: Chromatogramme du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à $C = 10^{-2}$ M analysé sur HPLC : colonne C_{18} , phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).

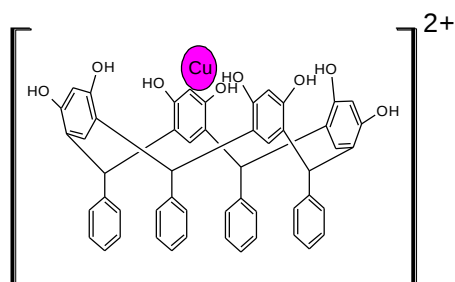
II.1.2. Caractérisation des complexes $[A_1+Cu(II)]$ à différentes concentrations

La structure du complexe $[A_1+Cu(II)]$ synthétisé a été identifiée par quelques méthodes d'analyse (UV, FTIR).

a. Etude par spectroscopie UV-visible

L'étude par l'analyse spectroscopie UV-visible a été utilisée afin de déterminer la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} en (nm).

Les spectres d'absorption en UV-visible du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à différentes concentrations ont été enregistrés dans le domaine 280-400 nm en solution dans le méthanol ou les concentrations sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.



La structure du complexe $[A_1+Cu(II)]$.

Les résultats sont reportés dans le tableau 14.

Tableau 14: $\lambda_{\max}$ en (nm) des complexes $[A_1+Cu(II)]$ à différentes concentrations.

	C_{Cu} (M)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Transition	Groupe ment
Ligand A₁	10^{-2}	286	$\pi - \pi^*$	C=C
Complexe: [A₁+Cu(II)]	2.10^{-3}	294	$\pi - \pi^*$	C=C
	4.10^{-3}	294	$\pi - \pi^*$	C=C
	8.10^{-3}	294	$\pi - \pi^*$	C=C
	10^{-2}	293	$\pi - \pi^*$	C=C
	2.10^{-2}	294	$\pi - \pi^*$	C=C
	4.10^{-2}	295	$\pi - \pi^*$	C=C
	8.10^{-2}	295	$\pi - \pi^*$	C=C

Les spectres d'absorption UV-visible montrent une seule bande caractéristique des doubles liaisons C = C du cycle benzénique attribuée au déplacement des électrons π selon la transition électronique $\pi - \pi^*$ dans le domaine de l'ultra-violet: $293 \text{ nm} \leq \lambda_{\max} \leq 295 \text{ nm}$.

À titre d'exemple le spectre UV-visible du complexe $[A_1 + Cu(II)]$ à $C = 10^{-2}$ M dont la bande caractéristique à 294 nm est représentée sur la **figure 31**.

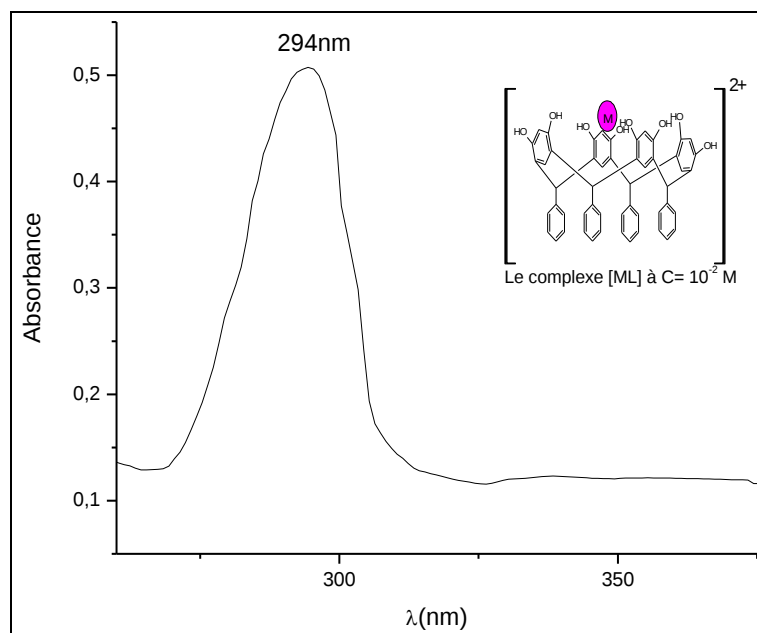


Figure 31: Spectre UV-visible du complexe $[A_1 + Cu(II)]$ à 10^{-2} M.

Comme on pouvait s'y attendre, la coordination du cuivre II avec le ligand A_1 affecte le spectre d'absorption UV-visible. À titre d'exemple, nous proposons la superposition des spectres UV-visible du ligand A_1 (L) et le complexe $[A_1 + Cu(II)]$ à 10^{-2} M. (**Figure 32**).

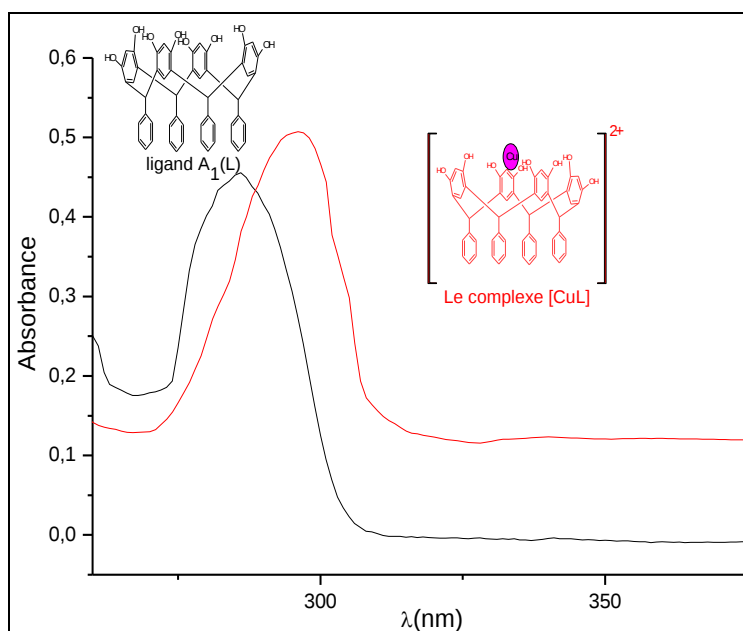


Figure 32: Superposition des spectres UV-visible du ligand A_1 (L) et le complexe $[A_1 + Cu(II)]$ à 10^{-2} M.

D'après les résultats d'analyse UV-visible, un léger déplacement de 7 à 9 nm de la bande d'absorption UV-visible vers les fortes longueurs d'onde d'absorption est observé. Ce qui laisse supposer qu'il y'a eu complexation.

Nous reportons dans le tableau 15, la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ et le déplacement bathochromique $\Delta\lambda$ en nm pour le complexe $[A_1+Cu(II)]$ à différentes concentrations et le ligand A_1 .

Tableau 15: $\lambda_{\max}$ en nm, $\Delta\lambda$ en nm du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à différentes concentrations et le ligand A_1 .

Composé: A_1	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Complexe: $[A_1+Cu(II)]$	$C_{Cu}(\text{M})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta\lambda(\text{nm})$
	286		2.10^{-3}	294	8
	286		4.10^{-3}	294	8
	286		8.10^{-3}	294	8
	286		10^{-2}	293	7
	286		2.10^{-2}	294	8
	286		4.10^{-2}	295	9
	286		8.10^{-2}	295	9

En outre, on note que l'absorbance augmente avec la concentration de l'ion $Cu(II)$, ce qui suppose que la complexation du calix[4]résorcinarène A_1 est favorisée par les concentrations les plus élevées en cuivre(II)(Figure 33).

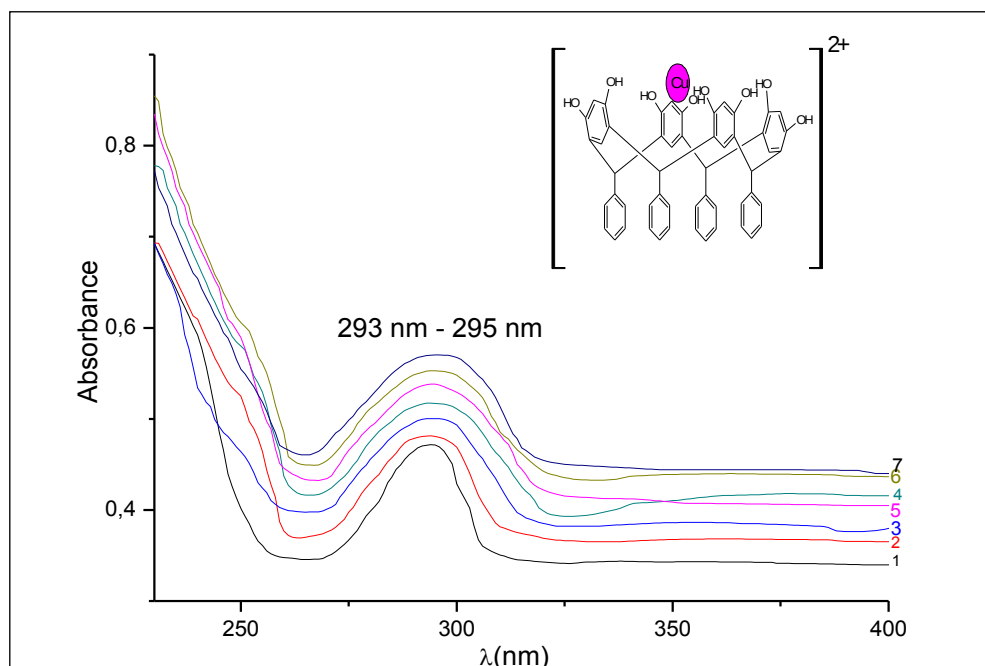


Figure 33: Spectre UV-visible du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à différentes concentrations de Cu (II): (1) $2 \cdot 10^{-3}$ M, (2) $4 \cdot 10^{-3}$ M, (3) $8 \cdot 10^{-3}$ M, (4) 10^{-2} M, (5) $2 \cdot 10^{-2}$ M, (6) $4 \cdot 10^{-2}$ M, (7) $8 \cdot 10^{-2}$ M.

b. Etude par spectroscopie infra-rouge (FTIR)

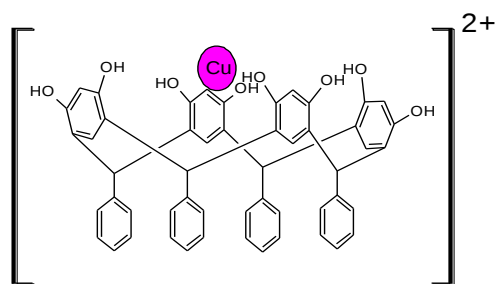
Nous avons enregistré le spectre FTIR du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à l'état cristallisé en dispersion dans le KBr dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

L'analyse FTIR du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à différentes concentrations met en évidence:

- L'apparition d'une nouvelle bande dans le domaine $518-597\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations d'élongation de la fréquence ν (Cu-O) des groupements hydroxyles.
- Un décalage considérable de 44 à 86 cm^{-1} de la bande de vibration de la liaison (C-O) vers les faibles fréquences apparaît dans le domaine $1195-1237\text{ cm}^{-1}$.

• **Ces deux résultats confirment la coordination du cuivre II avec le ligand A_1 .**

- Les autres bandes sont conservées dans le spectre du complexe $[A_1+Cu(II)]$, tels que:
 - Les bandes de vibration des doubles liaisons C=C du cycle benzénique situés entre $1411-1626\text{ cm}^{-1}$.
 - Une bande large et intense caractéristique de la fonction alcool (-OH) située dans le domaine de $3300-3500\text{ cm}^{-1}$.

La structure du complexe $[A_1+Cu(II)]$.

Les résultats de l'étude FTIR sont regroupés dans le tableau 16:

Tableau 16: Résultats FTIR du ligand A_1 et du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à différentes concentrations.

A_1 et $[A_1+Cu(II)]$	$C_{Cu}(M)$	$\nu (-OH) (cm^{-1})$	$\nu (C=C) (cm^{-1})$	$\nu (C-O) (cm^{-1})$	$\nu (Cu-O) (cm^{-1})$
Composé A_1	10^{-2}	3486	1619, 1507, 1425	1281	-
Complexe $[A_1+Cu(II)]$	2.10^{-3}	3488	1610, 1511, 1413	1206	518 (faible)
	4.10^{-3}	3482	1613, 1505, 1421	1195	538 (faible)
	8.10^{-3}	3485	1626, 1501, 1411	1224	585 (faible)
	10^{-2}	3486	1616, 1502, 1431	1237	523 (faible)
	2.10^{-2}	3479	1625, 1508, 1441	1227	547 (faible)
	4.10^{-2}	3487	1617, 1506, 1410	1211	533 (faible)
	8.10^{-2}	3489	1631, 1512, 1438	1199	597 (faible)

À titre d'exemple, nous proposons la superposition des spectres FTIR du ligand A_1 et du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à $C = 10^{-2} M$ (Figure 34).

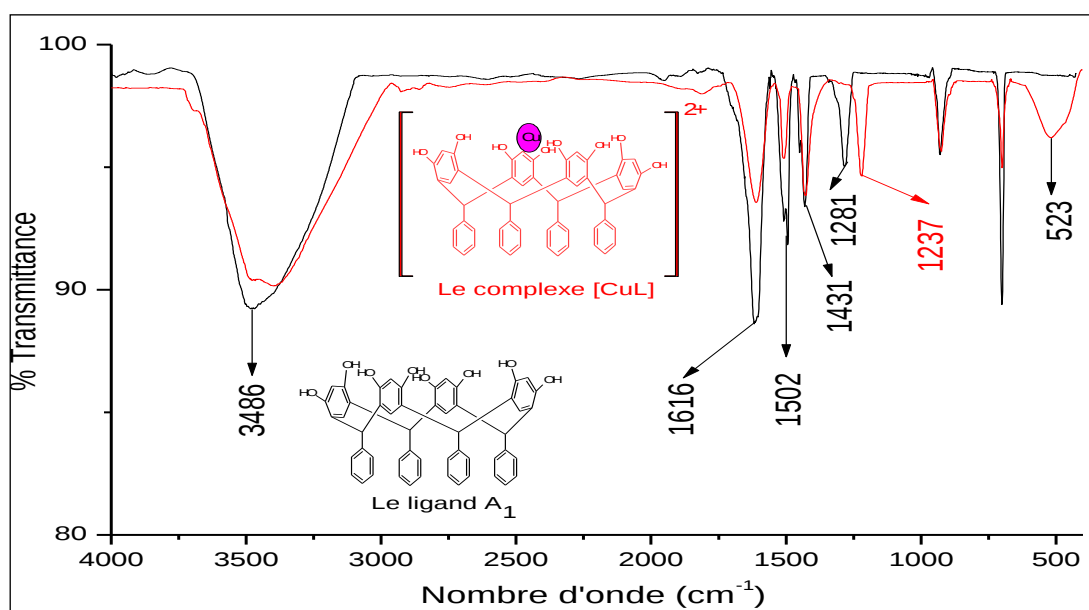


Figure 34: Superposition des spectres FTIR du ligand A_1 et du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à $C = 10^{-2} M$.

III.Complexation du tétra-azo-calix[4]résorcinarène C_1 par une série de cations métalliques

Dans cette partie de travail, nous avons synthétisé des complexes à partir du tétra-azo-calix[4]résorcinarène $C_1(L)$ et d'une série de cations métalliques M^{2+} (métaux de transitions), tels que M: Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) par une simple procédure qui consiste d'abord à préparer les solutions des sels de M^{2+} dans l'eau distillée et une solution de ligand (C_1) dans le MeOH, en suite la solution de ligand est ajoutée lentement aux solutions individuelles des sels M^{2+} [22,23]. Ces mélanges sont portés à reflux pendant 1h sous agitation constante (Schéma 15).

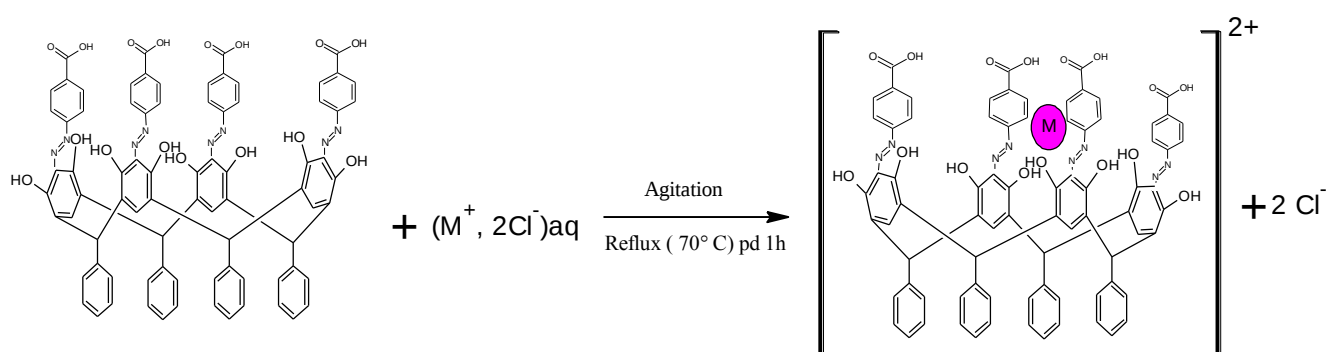
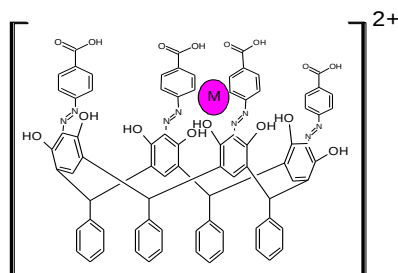


Schéma15: Synthèse des complexes $[C_1+M (II)]$.

III.1. Résultats et discussions

III.1.1. Les données physico-chimiques des différents complexes $[C_1+M (II)]$

Dans les conditions opératoires choisies, nous avons préparé six (6) complexes $[C_1+M (II)]$ dont les données physico-chimiques [les rendements (Rd), les points de fusion (P_f), couleur, le temps de rétention (t_R)] sont reportées dans le tableau 17.



La structure des complexes $[C_1+M (II)]$.

Tableau 17: Les données physico-chimiques des différents complexes $[C_1+M(II)]$.

Complexes: $[C_1+M(II)]$	Couleur	Rd (%)	$P_f(^{\circ}C)$	HPLC	
				t_R (min)	Pureté (%)
$[C_1+Mn(II)]$	Vert	88	> 300	-	-
$[C_1+Fe(II)]$	Vert-foncé	86	> 300	-	-
$[C_1+Co(II)]$	Vert-foncé	91	> 300	3.659	57.86
$[C_1+Ni(II)]$	Vert-foncé	61	> 300	3.694	69.45
$[C_1+Cu(II)]$	Marron-foncé	82	> 300	3.555	64.39
$[C_1+Zn(II)]$	Vert	82	> 300	-	-

D'après les résultats ci-dessus, nous constatons que:

- Les complexes $[C_1+M(II)]$ sont obtenus avec des bons rendements variant entre 61 et 91 %.
- Les points de fusion des complexes $[C_1+M(II)]$ sont tous supérieurs à $300^{\circ}C$.
- Le temps de rétention (t_r) des complexes $[C_1+M(II)]$ pour $M^{2+} = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} est très proche de celui du produit de départ (C_1).

La pureté des complexes $[C_1+M(II)]$ a été vérifiée par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) et par Chromatographie Liquide à Haute Pression (HPLC).

L'analyse par HPLC a été réalisée sur une colonne C_{18} , en utilisant comme phase mobile (eau-acétonitrile 25-75) à une longueur d'onde $\lambda = 254$ nm, avec un débit de 1mL/mn.

À titre d'exemple le chromatogramme du complexe $[C_1+Ni(II)]$ est présenté sur la **figure 35**.

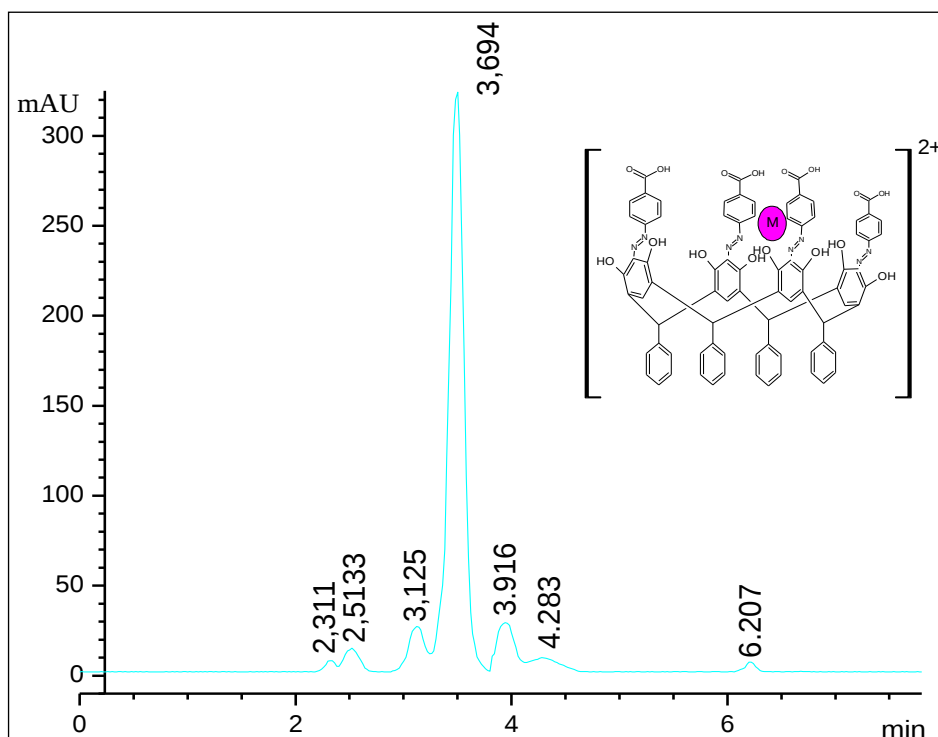


Figure 35: Chromatogramme du complexe $[C_1+Ni(II)]$ analysé sur HPLC : colonne C_{18} , phase mobile (Eau-Acétonitrile 25-75).

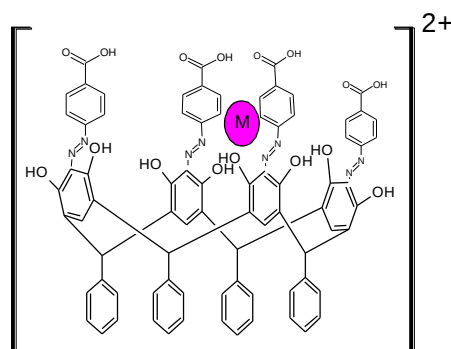
III.1.2. Caractérisation des différents complexes $[C_1+M(II)]$

La structure des différents complexes $[C_1+M(II)]$ synthétisés a été identifiée par quelques méthodes d'analyse (UV, FTIR).

a. Etude par spectroscopie UV-visible

L'étude par spectroscopie UV-visible a été utilisée afin de déterminer la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} en (nm).

Les spectres d'absorption en UV-visible des complexes $[C_1+M(II)]$ ont été enregistrés dans le domaine 350-500 nm en solution dans le méthanol où les concentrations sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

La structure des complexes $[C_1+M(II)]$.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 18.

Tableau 18: La longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ en (nm) des différents complexes $[C_1+M(II)]$.

		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Transition	Groupe ment
Ligand C₁		307	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
Complexes : [C ₁ +M(II)]	[C₁+Mn (II)]	376	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
	[C₁+Fe (II)]	370	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
	[C₁+Co (II)]	366	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
	[C₁+Ni (II)]	412	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
	[C₁+Cu (II)]	365	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
	[C₁+Zn (II)]	371	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N

Tous les spectres UV-visible des complexes $[C_1+M(II)]$ montrent une seule bande d'absorption caractéristique des doubles liaisons C = C du cycle benzénique et N=N du groupement diazonium attribuée au déplacement des électrons π selon la transition électronique $\pi - \pi^*$ dans le domaine de l'ultra-violet: $350 \text{ nm} \leq \lambda_{\max} \leq 420 \text{ nm}$.

À titre d'exemple le spectre UV-visible du complexe $[C_1+Ni(II)]$ dont la bande caractéristique à 412 nm est représenté sur la **figure 36**.

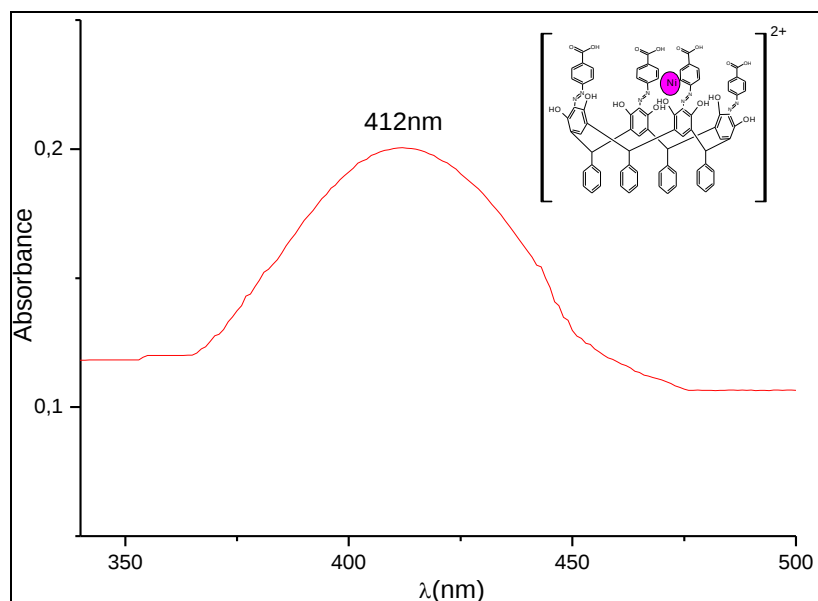


Figure 36: Spectre UV-visible du complexe $[C_1+Ni(II)]$.

Comme on pouvait s'y attendre, la coordination du métal (M^{2+}) avec le ligand C_1 affecte le spectre d'absorption UV-visible.

À titre d'exemple, nous proposons la superposition des spectres UV-visible du ligand $C_1(L)$ et du complexe $[C_1+Ni(II)]$ (**Figure 37**).

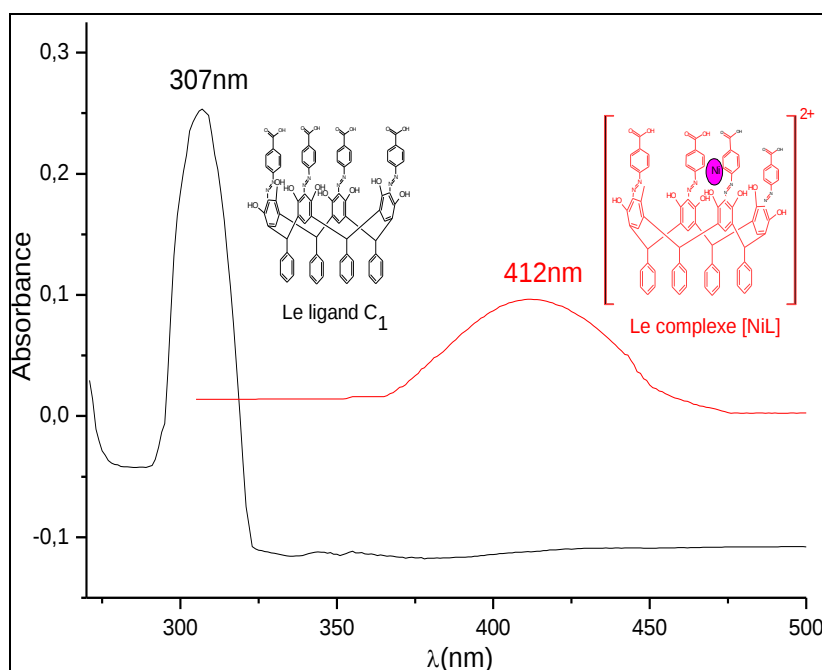


Figure 37: Superposition des spectres UV-visible du ligand $C_1(L)$ et du complexe $[C_1+Ni(II)]$.

D'après les résultats d'analyse UV-visible de tous les complexes, un déplacement considérable de la bande d'absorption UV-visible de 58 à 105 nm vers les fortes longueurs d'onde d'absorption est observé. Ce qui laisse supposer une réaction de complexation du composé C_1 par les ions métalliques.

Dans le tableau 19, la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$, le déplacement bathochromique $\Delta\lambda$ en nm pour les différents complexes $[C_1+M(II)]$ et le ligand C_1 ont été indiqués.

Tableau 19: $\lambda_{\max}$ en nm, $\Delta\lambda$ en nm des différents complexes $[C_1+M(II)]$ et le ligand C_1 .

Composé: C_1	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Complexes: $[C_1+M(II)]$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta\lambda(\text{nm})$
	307	$[C_1+Mn(II)]$	376	69
	307	$[C_1+Fe(II)]$	370	63
	307	$[C_1+Co(II)]$	366	59
	307	$[C_1+Ni(II)]$	412	105
	307	$[C_1+Cu(II)]$	365	58
	307	$[C_1+Zn(II)]$	371	64

b. Etude par spectroscopie infra rouge (FTIR)

L'enregistrement des spectres FTIR s'est fait sur des complexes $[C_1+M(II)]$ à l'état cristallisé en dispersion dans le KBr dans le domaine: 400-4000 cm^{-1} .

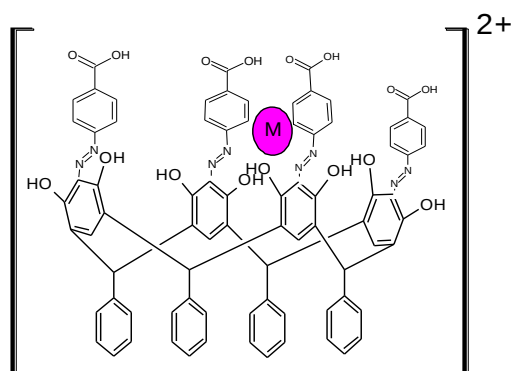
L'analyse FTIR des différents complexes $[C_1+M(II)]$ met en évidence:

- L'apparition d'une nouvelle bande de faible intensité dans le domaine 518-597 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation de la fréquence ν (M-O) des groupements hydroxyles.
- L'apparition d'une autre nouvelle bande de faible intensité dans le domaine 409-448 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation de la fréquence ν (M-N) des groupements diazonium.
- Un décalage considérable de la bande de vibration de la liaison (C-O) de 57-92 cm^{-1} a été observé dans le domaine 1189-1224 cm^{-1} .
- Un autre léger décalage de la bande de vibration de la liaison (-N=N-) de 10-25 cm^{-1} a été détecté dans le domaine 1477-1492 cm^{-1} .

• Ces résultats confirment la coordination du métal M^{2+} avec le ligand C_1 .

- Les autres bandes sont conservées dans le spectre du complexe $[C_1+Cu(II)]$, telles que:

- Les bandes de vibration des doubles liaisons C=C du cycle benzénique situés entre 1425-1636 cm^{-1} .
- Une bande large et intense caractéristique de la fonction alcool (-OH) située dans le domaine de 3300-3500 cm^{-1} .
- La bande attribuée au groupement C=O porté par la fonction acide carboxylique (-COOH) située dans le domaine 1735-1744 cm^{-1} .



La structure des complexes $[\text{C}_1+\text{M} (\text{II})]$.

Les résultats de l'étude sont regroupés dans le tableau 20:

Tableau 20: Résultats FTIR du ligand C_1 et des différents complexes $[\text{C}_1+\text{M} (\text{II})]$.

Composés	$\nu(\text{-OH})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{-C=O})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{-C=C-})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{-N=N-})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C-O})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{M-O})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{M-N})_{\text{azo}}$ (cm^{-1})
Ligand : C_1	3486	1742	1616, 1431	1502	1281	-	-
$[\text{C}_1+\text{Mn} (\text{II})]$	3476	1738	1621, 1436	1486	1189	532	424
$[\text{C}_1+\text{Fe} (\text{II})]$	3474	1740	1615, 1425	1480	1224	518	409
$[\text{C}_1+\text{Co} (\text{II})]$	3477	1739	1632, 1430	1492	1202	580	448
$[\text{C}_1+\text{Ni} (\text{II})]$	3486	1744	1616, 1431	1482	1212	534	422
$[\text{C}_1+\text{Cu} (\text{II})]$	3478	1735	1636, 1427	1479	1217	527	418
$[\text{C}_1+\text{Zn} (\text{II})]$	3484	1743	1613, 1432	1477	1208	597	423

À titre d'exemple, nous proposons la superposition des spectres FTIR du ligand C_1 et du complexe $[C_1+Ni(II)]$ (Figure 38).

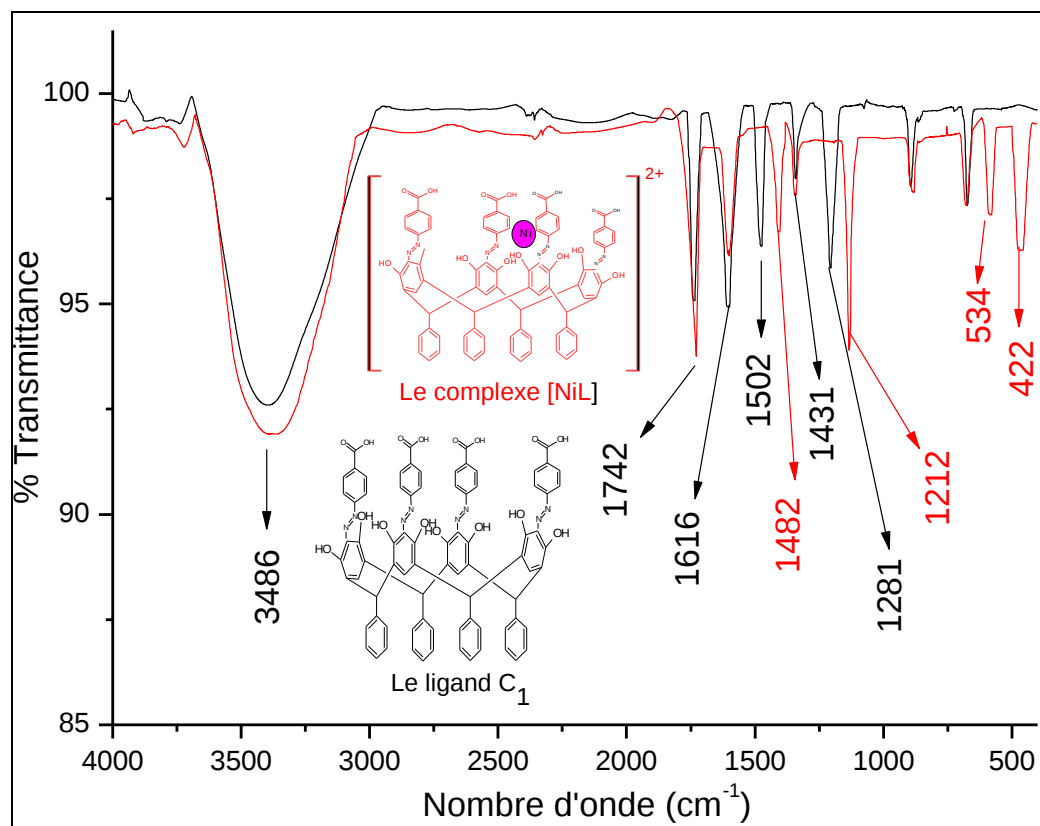


Figure 38: Superposition des spectres FTIR du ligand C_1 et le complexe $[C_1+Ni(II)]$.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons procédé à la réaction de complexation des calix[4]résorcinarènes par des cations métalliques. Pour cela, notre travail est divisé en deux parties majeures:

- 1- Complexation du calix[4]résorcinarène **A₁** par les ions cuivre (II) à différentes concentrations.
- 2- Complexation du tétra-azo-calix[4]résorcinarène **C₁** par les métaux de transitions M^{2+} tels que: Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II).

La complexation du calix[4]résorcinarène **A₁** par des ions cuivre (II) à différentes concentrations réalisée par une simple procédure a permis l'obtention de nouveaux complexes avec des bons rendements et de degré de pureté acceptable.

La complexation du tétra-azo-calix[4]résorcinarène **C₁** par les métaux de transitions M^{2+} tels que M^{2+} : Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) par une simple procédure a permis l'obtention de nouveaux complexes avec des bons rendements et de degré de pureté acceptable.

Toutes ces approches synthétiques ont été confirmées par quelques techniques de caractérisations: la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR), la spectroscopie UV-visible et par HPLC.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. A. Ikeda, S.Shinkai, *Chem.Rev.*, **1997**, 97(5), 1713.
- [2]. L. Mandolini, R.Ungaro, *Calixarenes in Action. London: Imperial College Press*, **2000**, 271.
- [3]. C.Wieser, C.B.Dieleman, D Matt, *Chem.Rev.*, **1997**, 165, 93.
- [4]. D. Kleinhans, «Studies in the Selective Synthesis of Bidentate Resorcinarene Ligands» Thèse de Master, University of Stellenbosch, **2010**.
- [5]. S. Steyer, «Utilisation de la plateforme calix[4]arène pour la formation de phosphites et phosphinites fonctionnels. Application en hydroformylation d'oléfines »Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, **2005**.
- [6]. J. Haddaoui, «Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins», Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, **2004**.
- [7]. Y. D. Gaetano, « Nouveaux systèmes complexant sélectifs d'ions métalliques supportés », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I en Chimie, **2010**.
- [8]. A.J. Wright, S.E. Matthews, W.B. Fischer, P.D. Beer, *J.Chem. Eur.* **2001**, 7, 3474.
- [9]. O.D. Fox, N.K. Dalley, R.G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7111.
- [10]. J. Taraszewska, M. Kozbial, *Chem. Anal.* **2002**, 47, 409.
- [11]. Y.K. Agrawal, *Talanta*, **2002**, 58, 875.
- [12]. Y.K. Agrawal, S. Sudhakar, *Purif. Technol.* **2002**, 27, 111.
- [13]. Y.K. Agrawal, S. Sudhakar, *Talanta*, **2002**, 57, 97.
- [14]. Y.K. Agrawal, S.K. Menon, S. Sudhakar, *Purif. Technol.* **2001**, 24, 197.
- [15]. V.K. Jain, S.G. Pillai, R.A. Pandya, Y.K. Agrawal, P.S. Shrivastav, *Anal. Sci.*, **2005**, 21, 129.
- [16]. V.K. Jain, S.G. Pillai, R.A. Pandya, Y.K. Agrawal, P.S. Shrivastav, *Talanta* **2005**, 65, 466.
- [17]. V.K. Jain, S.G. Pillai, P.H. Kanaiya, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 1316.
- [18]. V.K. Jain, S.G. Pillai, H.C. Mandalia, *J. Chil. Chem. Soc.*, **2006**, 51, 977.
- [19]. V.K. Jain, S.G. Pillai and H.S. Gupte, *J. Iran. Chem. Soc.*, **2008**, Vol. 5, No. 4, 646.
- [20]. S. V. Shevchuk, N. V. Rusakova, A. M. Turianskaya, Y. V. Korovin, N.A. Nazarenko, A.I. Gren and Y. E. Shapiro, *Analytical Communications*, **1997**, 34, 201.
- [21]. H. J. Buschmann, G. Wenz, E. Cleve, E. Schollmeyer, *Acta Chim. Slov.*, **2000**, 47, 55.

[22]. F. Karipcin, E. Kabalcilar, S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar. *SpectrochimicaActa Part A* - **2009**,174.

[23].F. Karipcin, B. Dede, S. P. Ozkorucuklu, E. Kabalcilar. *Dyes and pigments*, **2010**, 84, 14.

Partie expérimentale

I. Matériels et méthodes d'analyses

- Les points de fusion (P_f) ont été effectués sur un appareil SMP3 dans un tube capillaire.
- L'analyse par Chromatographie en Couche Mince (CCM) a été réalisée sur des plaques Gel de silice Merck (60 F254).
- L'analyse par Chromatographie Liquide à Haute Pression (HPLC) a été réalisée sur une colonne C_{18} utilisant comme phase mobile (eau-acétonitrile 25-75) à une longueur d'onde de 245 nm, avec un débit de 1 mL/mn.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée en utilisant un appareil de type Perkin Elmer Spectrum One, à Transformée de Fourier dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$, couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leurs traitement.
- Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un appareil de type CARY50SCAN U-V visible spectrometer VARIAN.

II. Les différentes synthèses

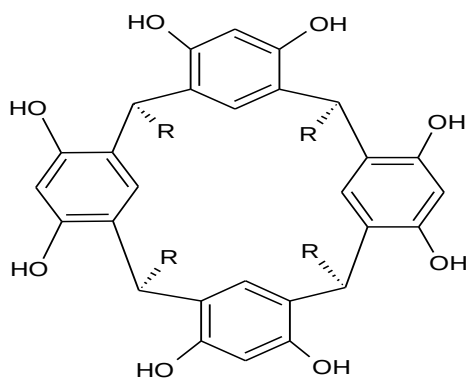
II.1. Synthèse des calix[4]résorcinarènes A_i

II.1.1. Le chauffage conventionnel (Mode de chauffage A)

Un mélange équimolaire de résorcinol (Fluka-Chémie.AG) et d'aldéhydes aromatiques (Fluka-Chémie.AG) dans 24 mL d'éthanol (95%) et 7 mL d'HCl concentré est porté au reflux sous agitation constante à 75°C pendant 6 heures, puis le mélange réactionnel est versé dans un bain de glace. Le précipité formé est filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide. Le produit obtenu est séché à l'air libre pendant 48 heures et ensuite soumis aux différentes analyses.

II.1.2. Le chauffage non conventionnel (Mode de chauffage B)

Un mélange équimolaire de résorcinol et d'aldéhydes aromatiques dans 4 mL d'éthylène glycol (EG) comme solvant en présence de 2 mL d'acide chlorhydrique concentré (HCl) comme catalyseur acide, le mélange réactionnel est activé sous irradiation micro-onde pendant une minute à 100W, cette activation est répétée plusieurs fois pendant 3 à 6 min sous les mêmes conditions, le résidu réactionnel est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'air libre pendant 48 heures et ensuite soumis aux différentes analyses.

Structure du calix[4]résorcinarène A_i .

Nous rapportons dans le tableau ci-dessous les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarènes A_i obtenus par les deux modes de chauffage **A** et **B**.

Composés : A_i		Mode de chauffage	T_R (min)	Rd (%)	P_f (°C)	HPLC	
						t_R (min)	Pureté (%)
A_1	R : C_6H_5	A	360	89	>300	-	-
		B	4	95	>300	2.943	81.49
A_2	R : 4-HOC $_6$ H $_4$	A	360	80	>300	-	-
		B	4	88	>300	2.931	61.23
A_3	R : 4-(CH $_3$)OC $_6$ H $_4$	A	360	74	>300	-	-
		B	5	78	>300	2.962	62.45
A_4	R : 2-HOC $_6$ H $_4$	A	360	79	>300	-	-
		B	6	84	>300	2.914	64.76
A_5	R : 4-O $_2$ NC $_6$ H $_4$	A	360	64	>300	-	-
		B	5	72	>300	2.945	63.89
A_6	R : 4-H $_3$ CC $_6$ H $_4$	A	360	75	>300	-	-
		B	3	80	>300	2.964	72.79
A_7	R : 2,6-(Cl) C $_6$ H $_3$	A	360	69	>300	-	-
		B	5	86	>300	2.921	60.69
A_8	R : 3-BrC $_6$ H $_4$	A	360	70	>300	-	-
		B	3	81	>300	2.934	57.03

Les composés A_i obtenus par le mode de chauffage **B** sont caractérisés par spectroscopie FTIR et UV-visible, dont les résultats sont regroupés respectivement dans les deux tableaux suivants:

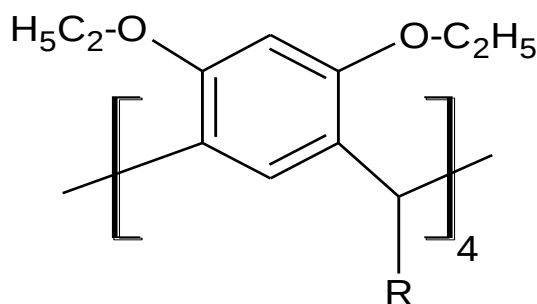
Composés: A_i		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Transition	Groupe
A_1	R : C_6H_5	286	$\pi - \pi^*$	C=C
A_2	R : 4-HOC $_6H_4$	287	$\pi - \pi^*$	C=C
A_3	R : 4-(CH $_3$)OC $_6H_4$	286	$\pi - \pi^*$	C=C
A_4	R : 2-HOC $_6H_4$	285	$\pi - \pi^*$	C=C
A_5	R : 4-O $_2$ NC $_6H_4$	286	$\pi - \pi^*$	C=C
A_6	R : 4-H $_3$ CC $_6H_4$	287	$\pi - \pi^*$	C=C
A_7	R : 2,6-(Cl) C $_6H_3$	289	$\pi - \pi^*$	C=C
A_8	R : 3-BrC $_6H_4$	286	$\pi - \pi^*$	C=C

Composés A_i	ν (OH) (cm $^{-1}$)	ν (-C-O) (cm $^{-1}$)	ν (-C=C-) (cm $^{-1}$)	ν (C-O-C) (cm $^{-1}$)	ν (-NO $_2$) (cm $^{-1}$)	ν (C-Cl) (cm $^{-1}$)	ν (C-Br) (cm $^{-1}$)	ν (-CH $_3$) (cm $^{-1}$)
A_1	3486	1281	1616, 1502, 1431	-	-	-	-	-
A_2	3449	1281	1624, 1500, 1419	-	-	-	-	-
A_3	3455	1287	1604, 1505, 1417	1117	-	-	-	2832
A_4	3426	1285	1614, 1514, 1424	-	-	-	-	-
A_5	3457	1282	1617, 1504, 1432	-	1351	-	-	-
A_6	3438	1289	1611, 1502, 1424	-	-	-	-	2859
A_7	3439	1286	1611, 1509, 1421	-	-	766	-	-
A_8	3460	1288	1611, 1503, 1410	-	-	-	476	-

II.2. Synthèse des calix[4]résorcinarènes fonctionnalisés

II.2.1. Synthèse des calix[4]résorcinarènes O-Alkylés B_i

Un mélange de 5.0mmol decalix[4]résorcinarène A_i , de (8 et/ou 12)*6.0 mmol de bromo éthane (BrC $_2$ H $_5$) (Merck) est ajouté au mélange de 20 mmol(2.8 g) de carbonate de potassium (K $_2$ CO $_3$) et 20 mmol(1.1 g) d'hydroxyde de potassium (KOH) dans un ballon de 250 mL en présence de (8 et/ou 12) * 0,5 mmol(0.17 g) bromure de tétrabutylammonium (TBAB) comme catalyseur. Le mélange réactionnel est activé sous irradiation micro-onde pendant une minute à 100W puis l'activation est répétée plusieurs fois pendant 3 à 6 min sous les mêmes conditions. Après refroidissement, le résidu soumet à l'extraction avec du chloroforme (2 * 25 mL), la solution obtenue est séchée avec MgSO $_4$, filtrée, puis évaporée. Le produit obtenu après évaporation est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'air libre pendant 48 heures et ensuite soumis aux différentes analyses.

Structure ducalix[4]résorcinarène O-Alkylé **B_i**.

Les données physico-chimiques des différents calix[4]résorcinarènes O-Alkylés **B_i** obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

Composés: B_i			T_R (min)	Rd (%)	P_f (°C)	HPLC	
						t_R (min)	Pureté (%)
B₁	R : C ₆ H ₅ ,	R' : C ₂ H ₅	4	83	190	4.603	80.03
B₂	R : 4-HOC ₆ H ₄ ,	R' : C ₂ H ₅	4	70	185	4.522	60.43
B₃	R : 4-(CH ₃)OC ₆ H ₄ ,	R' : C ₂ H ₅	5	64	195	4.586	61.76
B₄	R : 2-HOC ₆ H ₄ ,	R' : C ₂ H ₅	6	77	179	4.267	63.54
B₅	R : 4-O ₂ NC ₆ H ₄ ,	R' : C ₂ H ₅	5	80	175	4.621	62.01
B₆	R : 4-H ₃ CC ₆ H ₄ ,	R' : C ₂ H ₅	3	73	193	4.962	71.93
B₇	R : 2,6-(Cl) C ₆ H ₃ ,	R' : C ₂ H ₅	5	60	180	4.583	59.98
B₈	R : 3-BrC ₆ H ₄ ,	R' : C ₂ H ₅	3	54	189	4.507	54.83

Les composés **B_i** obtenus sont caractérisés par spectroscopie FTIR et UV-visible, dont les résultats sont regroupés respectivement dans les deux tableaux suivants:

Composés: B_i		λ_{max} (nm)	Transition	Groupement
B₁	R: C ₆ H ₅ , R': C ₂ H ₅	298	$\pi - \pi^*$	C=C
B₂	R: 4-HOC ₆ H ₄ , R': C ₂ H ₅	297	$\pi - \pi^*$	C=C
B₃	R: 4-(CH ₃)OC ₆ H ₄ , R': C ₂ H ₅	299	$\pi - \pi^*$	C=C
B₄	R: 2-HOC ₆ H ₄ , R': C ₂ H ₅	297	$\pi - \pi^*$	C=C
B₅	R: 4-O ₂ NC ₆ H ₄ , R': C ₂ H ₅	297	$\pi - \pi^*$	C=C
B₆	R: 4-H ₃ CC ₆ H ₄ , R': C ₂ H ₅	299	$\pi - \pi^*$	C=C
B₇	R: 2,6-(Cl) C ₆ H ₃ , R': C ₂ H ₅	299	$\pi - \pi^*$	C=C
B₈	R: 3-BrC ₆ H ₄ , R': C ₂ H ₅	297	$\pi - \pi^*$	C=C

Composés B_i	$\nu(\text{C-O-C})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{OH})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{-CO})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C=C})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{NO}_2)$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C-Cl})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C-Br})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CH}_3)$ (cm^{-1})
B₁	1111	-	1245	1616, 1502, 1431	-	-	-	-
B₂	1103	3449 _f	1226	1624, 1500, 1419	-	-	-	-
B₃	1118	3455 _f	1251	1604,1505, 1417	-	-	-	2832
B₄	1113	3426 _f	1249	1614,1514, 1424	-	-	-	-
B₅	1105	3457 _f	1234	1617, 1504,1432	1351	-	-	-
B₆	1113	3438 _f	1243	1611, 1502, 1424	-	-	-	2859
B₇	1115	-	1249	1611,1509, 1421	-	766	-	-
B₈	1116	-	1259	1611, 1503, 1410	-	-	476	-

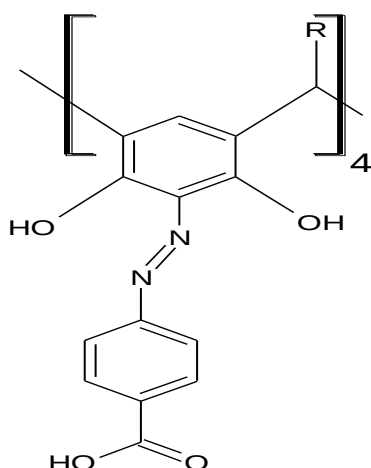
f: faible.

II.2.2. Synthèse des tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i

Une solution (**solution 1**) qui contient 10mmol(1.37g) d'acide para-amino-benzoïque (Fluka), 2 mL de HCl concentré et 15 mL d'eau distillée est préparée et ensuite refroidi à 0°C.

Une autre solution (**solution 2**) qui contient 11.6mmol(0.8 g) de nitrite de sodium (NaNO_2) dissout dans 10 mL d'eau distillée, est ajouté goutte à goutte à la **solution 1** sous agitation constante en maintenant la température au tour de 5 °C afin d'obtenir le sel diazonium aromatique correspondant ($\text{p-COOH-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$).

Le mélange obtenu est ensuite versé lentement à une autre solution (**solution 3**) qui contient 1 mmol (5 g) de calix[4]résorcinarène **A₁** et 5 g d'acétate de sodium (CH_3COONa), le tout est dissout dans 20 mL d'eau à 0-5°C. Le mélange réactionnel est soumis sous agitation constante pendant 15 min à la même température ensuite laissé reposer à la température ambiante pendant 2h, puis chauffé jusqu'à 60°C pendant 30 mn. Le mélange est ensuite acidifié avec 10 mL HCl (2M) donnant lieu à un résidu marron, ce dernier est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et du méthanol, puis dissous dans une solution saturée de NaHCO_3 et précipité avec l'HCl concentré. Le mélange obtenu est ensuite soumis sous agitation constante pendant une nuit à la température ambiante. Le produit final de couleur rouge-brique est filtré et lavé successivement avec l'eau distillée et du méthanol et puis séché à l'étuve à 80°C pendant 24 heures et ensuite soumis aux différentes analyses.

Structure du tétra-azo-calix[4]résorcinarène C_i .

Les données physico-chimiques des différents tétra-azo-calix[4]résorcinarènes C_i obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

Composés: C_i		Rd (%)	Couleur C_i	$P_f(^{\circ}\text{C})$	HPLC	
					t_R (min)	Pureté (%)
C_1	R : C_6H_5	78	Rouge-brique	>300	3.683	79.34
C_2	R : 4- HOC_6H_4	75	Rouge- brique	>300	3.703	53.25
C_3	R : 4-(CH_3) OC_6H_4	70	Rouge- brique	>300	3.402	61.94
C_6	R : 4- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$	71	Rouge- brique	>300	3.762	77.76

Les composés C_i obtenus sont caractérisés par spectroscopie FTIR et UV-visible, dont les résultats sont regroupés respectivement dans les deux tableaux suivants:

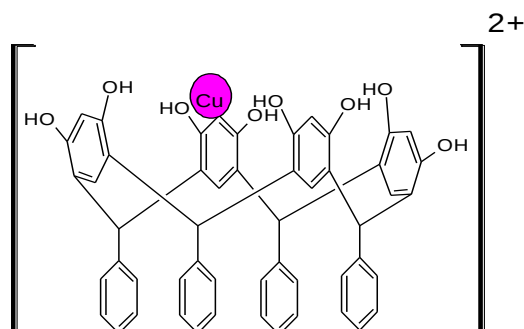
Composés: C_i		$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	Transition	Groupements
C_1	R : C_6H_5	307	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
C_2	R : 4- HOC_6H_4	304	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
C_3	R : 4-(CH_3) OC_6H_4	306	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
C_6	R : 4- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$	305	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N

Composés C_i	ν (-C=O) (cm^{-1})	ν (-OH) (cm^{-1})	ν (-C-O) (cm^{-1})	ν (-C=C-) (cm^{-1})	ν (-N=N-) (cm^{-1})	ν (C-O-C) (cm^{-1})	ν (CH_3) (cm^{-1})
C_1	1742	3486	1281	1616, 1431	1502	-	-
C_2	1749	3449	1281	1624, 1419	1500	-	-
C_3	1737	3455	1287	1604, 1417	1505	1117	2832
C_6	1729	3438	1289	1611, 1424	1502	-	2859

II.3. Complexation des calix[4]résorcinarènes

II.3.1. Complexation du calix[4]résorcinarène A_1 par des ions cuivre (II) à différentes concentrations

Une solution contenant une quantité (0.396 g) du calix[4]résorcinarène A_1 est préparée en utilisant l'eau bi-distillée conditionnée avec l'acide chlorhydrique HCl (0.01 mol/l) à pH = 4.5 pour éviter la formation d'anion-calix[4]résorcinarène A_1 . D'autres solutions qui contiennent 0.5 mmol de $CuCl_2$ (Fluka) à différentes concentrations [$2 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹] sont préparées dans l'eau distillée de volume V. Le solide du ligand (A_1) est ajouté aux solutions des sels [$CuCl_2$] par des petites quantités jusqu'à saturation de la solution. Ces solutions sont soumises sous agitation constante à 25°C pendant cinq semaines. Les précipités obtenus sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée, séchés et ensuite soumis aux différentes analyses.



Structure du complexe [$A_1 + Cu(II)$].

Les données physico-chimiques des différents complexes [$A_1 + Cu(II)$] obtenus sont regroupées dans le tableau suivant:

	$C_{Cu}(M)$	Couleur	Rd (%)	$P_f(^{\circ}C)$	HPLC	
					t_R (min)	Pureté (%)
Complexe: [$A_1 + Cu(II)$]	$2 \cdot 10^{-3}$	Orange Clair	65	> 300	-	-
	$4 \cdot 10^{-3}$		54	> 300	2.954	54.09
	$8 \cdot 10^{-3}$		78	> 300	-	-
	10^{-2}		84	> 300	2.934	69.26
	$2 \cdot 10^{-2}$		66	> 300	-	-
	$4 \cdot 10^{-2}$		70	> 300	-	-
	$8 \cdot 10^{-2}$		75	> 300	-	-

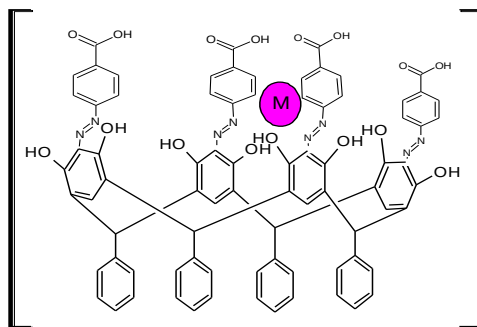
Les complexes **[A₁+Cu(II)]** obtenus sont caractérisés par spectroscopie FTIR et UV-visible, dont les résultats sont regroupés respectivement dans les deux tableaux suivants:

	C _{Cu} (M)	λ _{max} (nm)	Transition	Groupe
Ligand A₁	10 ⁻²	286	π – π [*]	C=C
Complexe: [A₁+Cu(II)]	2.10 ⁻³	294	π – π [*]	C=C
	4.10 ⁻³	294	π – π [*]	C=C
	8.10 ⁻³	294	π – π [*]	C=C
	10 ⁻²	293	π – π [*]	C=C
	2.10 ⁻²	294	π – π [*]	C=C
	4.10 ⁻²	295	π – π [*]	C=C
	8.10 ⁻²	295	π – π [*]	C=C

A₁et [A₁+Cu(II)]	C _{Cu} (M)	ν (-OH) (cm ⁻¹)	ν (C=C) (cm ⁻¹)	ν (C- O) (cm ⁻¹)	ν (Cu-O) (cm ⁻¹)
Composé A₁	10 ⁻²	3486	1619, 1507, 1425	1281	-
Complexe [A₁+Cu(II)]	2.10 ⁻³	3488	1610, 1511, 1413	1206	518 (faible)
	4.10 ⁻³	3482	1613, 1505, 1421	1195	538 (faible)
	8.10 ⁻³	3485	1626, 1501, 1411	1224	585 (faible)
	10 ⁻²	3486	1616, 1502, 1431	1237	523 (faible)
	2.10 ⁻²	3479	1625, 1508, 1441	1227	547 (faible)
	4.10 ⁻²	3487	1617, 1506, 1410	1211	533 (faible)
	8.10 ⁻²	3489	1631, 1512, 1438	1199	597 (faible)

II.3.2. Complexation du tétra-azo-calix[4]résorcinarène **C₁** par une série de cations métalliques

0.5 mmol des sels cationiques (M²⁺, 2Cl⁻) (6,34 mg de FeCl₂, 6,72mg de CuCl₂, 6,91mg de ZnCl₂, 11,89 mg de CoCl₂, 6,29 mg de MnCl₂ et 11,88 mg de NiCl₂) (Fluka)sont dissout dans 15 mL d'eau distillée. 1 mmol (692 mg) du ligand **C₁** est dissout dans 20 mL de méthanol. La solution de ligand **C₁**est ensuite ajoutée lentement aux différentes solutions de sels cationiques (M²⁺, 2Cl⁻) à pH neutre (pH = 7). Les mélanges sont portés à reflux sous agitation constante pendant **1h**. La solution est ensuite réduite au tiers par évaporation lente. Après refroidissement, de petits cristaux se forment, séparés par filtration ensuite lavés plusieurs fois successivement avec un mélange de méthanol-eau (1/1) et diéthyl-éther. Le produit obtenu est séché à l'étuve puis soumis aux différentes analyses.

Structure du complexe $[C_1+M(II)]$.

Les données physico-chimiques des différents complexes $[C_1+M(II)]$ obtenus sont regroupées dans le tableau suivant:

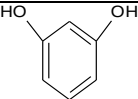
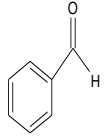
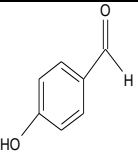
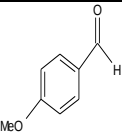
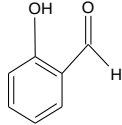
Complexes: $[C_1+M(II)]$	Couleur	Rd (%)	$P_f(^{\circ}C)$	HPLC	
				t_R (min)	Pureté (%)
$[C_1+Mn(II)]$	Vert	88	> 300	-	-
$[C_1+Fe(II)]$	Vert-foncé	86	> 300	-	-
$[C_1+Co(II)]$	Vert-foncé	91	> 300	3.659	57.86
$[C_1+Ni(II)]$	Vert-foncé	61	> 300	3.694	69.45
$[C_1+Cu(II)]$	Marron-foncé	82	> 300	3.555	64.39
$[C_1+Zn(II)]$	Vert	82	> 300	-	-

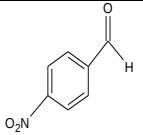
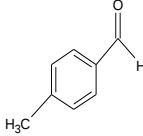
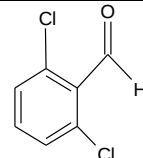
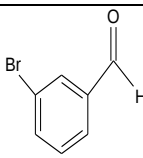
Les complexes $[C_1+M(II)]$ obtenus sont caractérisés par spectroscopie FTIR et UV-visible, dont les résultats sont regroupés respectivement dans les deux tableaux suivants:

		$\lambda_{max}(nm)$	Transition	Groupe ment
Ligand C_1		307	$\pi - \pi^*$	C= C et N=N
Complexes : $[C_1+M(II)]$	$[C_1+Mn(II)]$	376	$\pi - \pi^*$	C= C et N=N
	$[C_1+Fe(II)]$	370	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
	$[C_1+Co(II)]$	366	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
	$[C_1+Ni(II)]$	412	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N
	$[C_1+Cu(II)]$	365	$\pi - \pi^*$	C= C et N=N
	$[C_1+Zn(II)]$	371	$\pi - \pi^*$	C = C et N=N

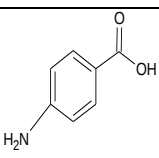
Composés	$\nu(-OH)$ (cm^{-1})	$\nu(-C=O)$ (cm^{-1})	$\nu(-C=C-)$ (cm^{-1})	$\nu(-N=N-)$ (cm^{-1})	$\nu(C-O)$ (cm^{-1})	$\nu(M-O)$ (cm^{-1})	$\nu(M-N)_{azo}$ (cm^{-1})
Ligand : C₁	3486	1742	1616, 1431	1502	1281	-	-
[C₁+Mn (II)]	3476	1738	1621, 1436	1486	1189	532	424
[C₁+Fe (II)]	3474	1740	1615, 1425	1480	1224	518	409
[C₁+Co (II)]	3477	1739	1632, 1430	1492	1202	580	448
[C₁+Ni (II)]	3486	1744	1616, 1431	1482	1212	534	422
[C₁+Cu (II)]	3478	1735	1636, 1427	1479	1217	527	418
[C₁+Zn (II)]	3484	1743	1613, 1432	1477	1208	597	423

Nous reportons dans les tableaux qui se suivent les données physiques de tous les réactifs concernant les différentes réactions: condensation, O-Alkylation, diazotation, complexation.

Les réactifs concernant la réaction de condensation								
Famille	Structure	Formule Brute	nomenclature	MM (g/mol)	Pureté (%)	P _f (°C)	densité	Marque
Alcool		C ₆ H ₆ O ₂	Résorcinol	110.11	98	107-110	-	Fluka Chémie AG
Aldéhyde		C ₇ H ₈ O	Benz-aldéhyde	106.12	99	178-182	1.04	Riedel - de Haën
Aldéhyde		C ₇ H ₆ O ₂	4-hydroxy-benzaldéhyde	122.12	99	115-117	-	Fluka Chémie AG
Aldéhyde		C ₈ H ₈ O ₂	4-méthoxy-benzaldéhyde	136.15	?	-1	1.12	Merck
Aldéhyde		C ₇ H ₆ O ₂	Salicyl-aldéhyde	122.12	98	77-80	1.166	Fluka Chemika

Aldéhyde		$C_7H_5NO_3$	4-nitro- benzaldéhyde	151.12	97	103- 106	-	Fluka
Aldéhyde		C_8H_8O	4-méthyl- benzaldéhyde	120.14	98	?	1.02	Riedel - de Haën
Aldéhyde		$C_7H_4Cl_2O$	2.6-dichloro- benzaldéhyde	175.02	80		-	Fluka Chemika
Aldéhyde		C_7H_5BrO	3-bromo- benzaldéhyde	185.03	97	55-57	-	Fluka Chemika

Les réactifs concernant la réaction d'O-Alkylation							
Famille	Structure	Formule Brute	nomenclature	MM (g/mol)	Pureté (%)	densité	Marque
Dérivéhaloginé	H_5C_2-Br	C_2H_5Br	Bromo- éthane	108.97	100	1.45	Merck

Les réactifs concernant la réaction de diazotation							
Famille	Structure	Formule brute	nomenclature	MM (g/mol)	Pureté (%)	P _f (°C)	Marque
Acide carboxy- lique		$C_7H_7NO_2$	Acide-4- amino- benzoïque	137.14	99.5	186- 188	Fluka

Les réactifs concernant la réaction de complexation					
Famille	Formule brute	nomenclature	MM (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Sels cationique	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Chlorure de manganèse	197.91	99	Merck
Sels cationique	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Chlorure de fer	198.81	98	Merck
Sels cationique	CoCl_2	Chlorure de cobalt	237.93	99	Merck
Sels cationique	NiCl_2	Chlorure de nickel	237.71	97	Merck
Sels cationique	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Chlorure de cuivre	170.48	99	Merck
Sels cationique	ZnCl_2	Chlorure de zinc	138.28	98	Merck

Conclusion générale et perspectives

Au terme de ce mémoire, le but que nous nous étions fixés, à savoir la fonctionnalisation non conventionnelle des Calix[4]résorcinarènes: application, reconnaissance et discrimination moléculaire.

Nous avons repris la réaction de condensation du résorcinol avec les aldéhydes aromatiques en utilisant deux modes de chauffage: le chauffage à reflux (chauffage conventionnel) et le chauffage sous irradiations micro-ondes (chauffage non conventionnel).

L'utilisation du micro-onde nous a permis d'améliorer les conditions opératoires particulièrement le temps de la réaction qui passe de quelques heures à quelques minutes (360mn à 3 ou 4 min) et la quantité de solvant de la réaction (24 à 4 mL). Les rendements sont comparables et meilleurs pour certains cas à ceux obtenus par la méthode de chauffage conventionnel.

Nous avons tenté la fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes:

En premier lieu, nous avons procédé à la fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes au niveau des groupements hydroxyles par une réaction d'O-Alkylation en utilisant le four micro-onde. Les produits obtenus sont isolés avec des bons rendements et de degré de pureté acceptable.

Dans un deuxième lieu, nous avons fonctionnalisé les calix[4]résorcinarènes au niveau de la position ortho par une réaction de diazotation utilisant les sels diazonium comme agents alkylants. La réaction a donné de bons rendements et de degré de pureté acceptable pour les produits obtenus.

Nous avons complexé les calix[4]résorcinarènes par des cations métalliques. Pour cela, nous avons partagé notre travail en deux parties majeures:

La complexation du calix[4]résorcinarène **A₁** par des ions cuivre (II) à différentes concentrations a permis l'obtention de nouveaux complexes avec des bons rendements et de degré de pureté acceptable.

La complexation du tétra-azo-calix[4]résorcinarène **C₁** par les métaux de transitions M^{2+} tels que: $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$. Les produits obtenus sont isolés avec des bons rendements et de degré de pureté acceptable.

Toutes ces approches synthétiques ont été confirmées par quelques techniques de caractérisations: la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR), la spectroscopie UV-visible et par HPLC.

Dans le prolongement de ce travail et afin de mieux comprendre le phénomène de reconnaissance et discrimination moléculaire, il serait intéressant de:

- Synthétiser des calix[4]résorcinarènes porteurs de plusieurs groupements fonctionnels capables de mieux chélater les ions métalliques.
- Poursuivre l'étude de la complexation des calix[4]résorcinarènes par les différents cations métalliques tels que: les alcalins, les alcalino-terreux et les métaux lourds.
- Faire une étude complète sur les propriétés complexantes des calix[4]résorcinarènes en tant que récepteurs d'ions métalliques à travers la mesure des constantes de stabilité (**K_S**)des complexes formés par spectrophotométrie UV-visible ainsi que par l'exploitation des changements des déplacements chimiques dans les spectres de RMN du proton.
- Compléter l'étude de la complexation par l'aspect énergétique en déterminant les énergies d'enthalpie (**ΔH**), l'énergie d'entropie (**ΔS**) et même l'énergie libre (**ΔG**).
- Accéder aux différentes méthodes d'analyse (la masse, ¹H-RMN, analyse élémentaire...) afin de déterminer la structure exacte de toutes ces approches synthétiques.

Annexes

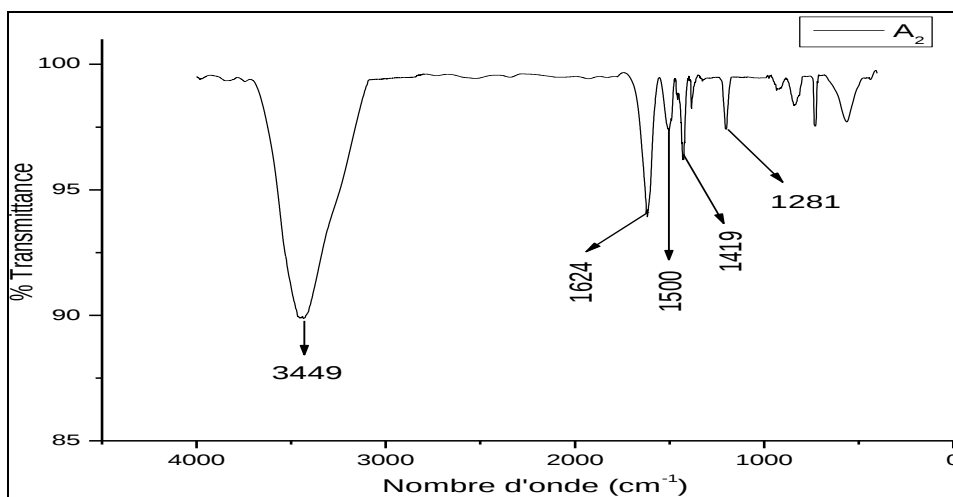


Figure 39: Spectre FTIR du composé A_2

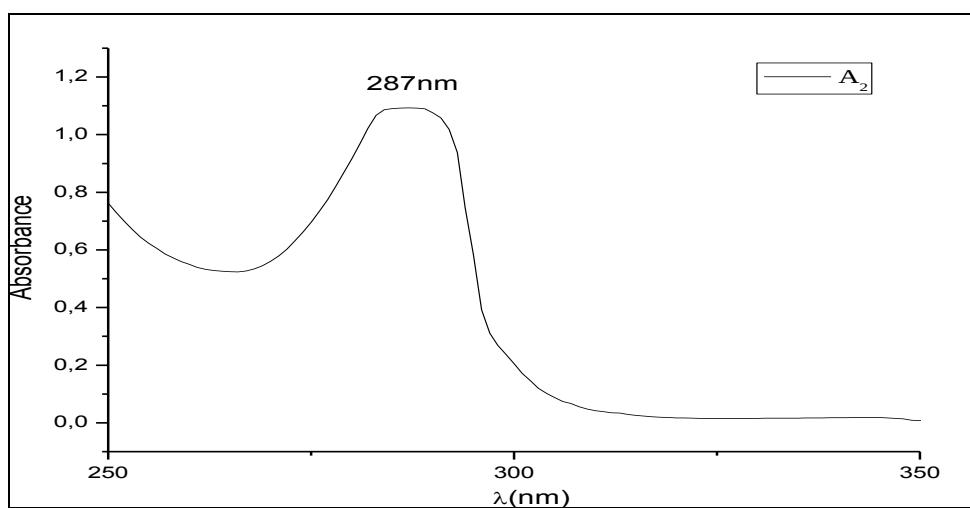


Figure 40: Spectre UV-visible du composé A_2

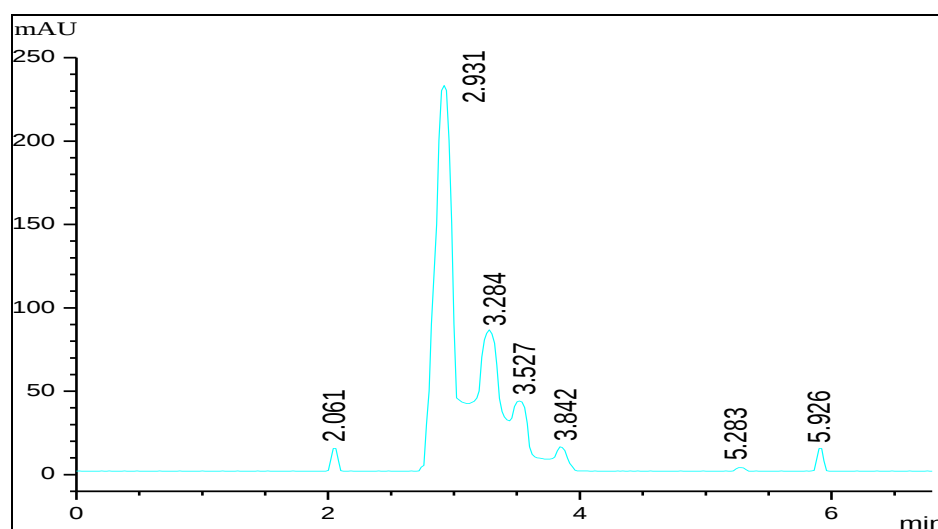


Figure 41: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_2 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

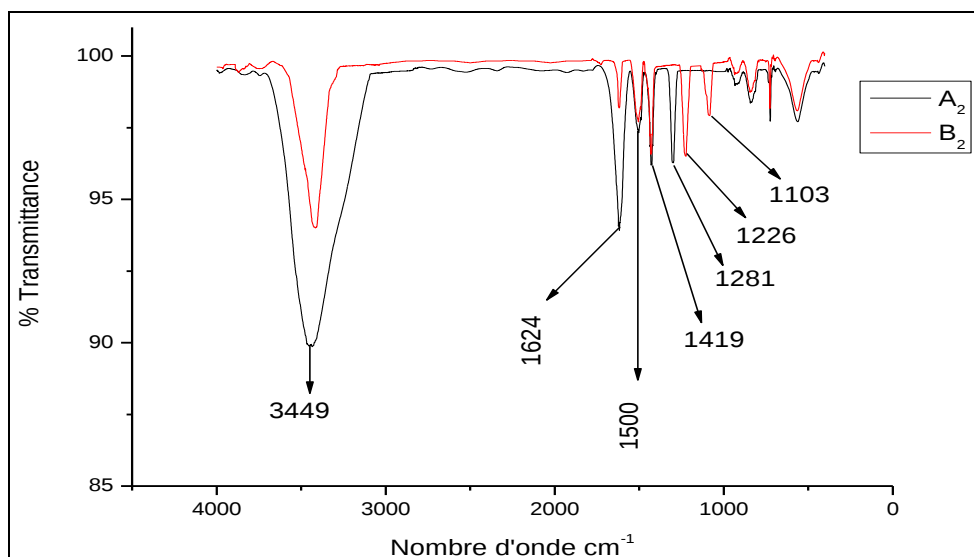


Figure 42: Superposition des spectres FTIR des composés A_2 , B_2

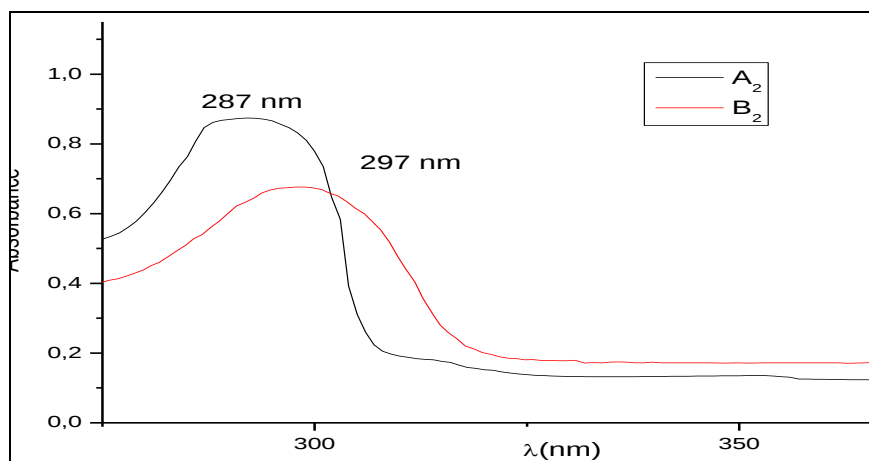


Figure 43: Superposition des spectres UV-visible des composés A_2 , B_2

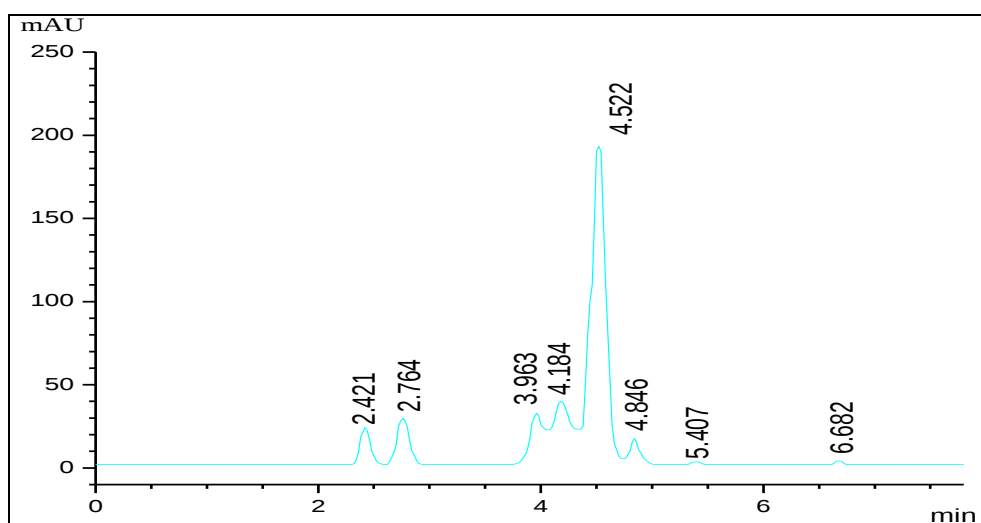


Figure 44: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_2 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

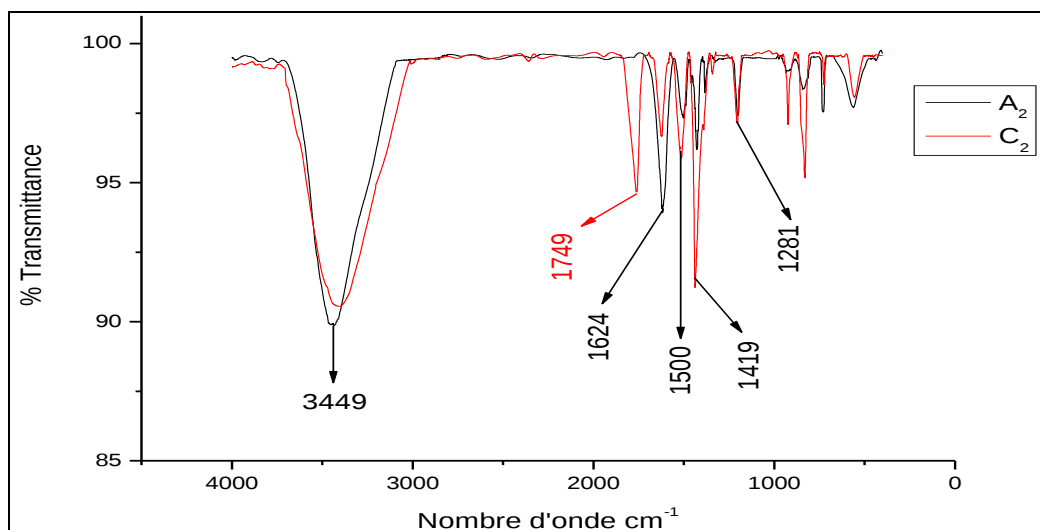


Figure 45: Superposition des spectres FTIR des composés A_2 , C_2

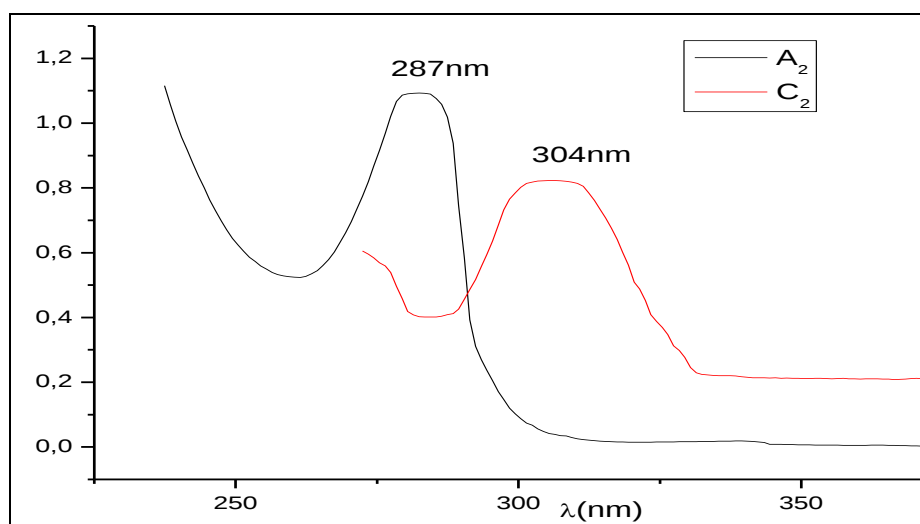


Figure 46: Superposition des spectres UV-visible des composés A_2 , C_2

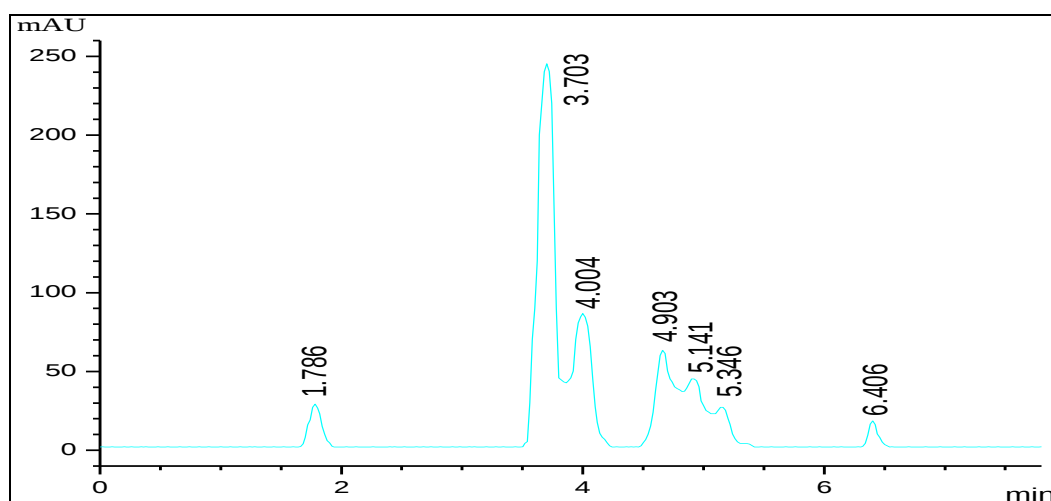


Figure 47: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène C_2 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

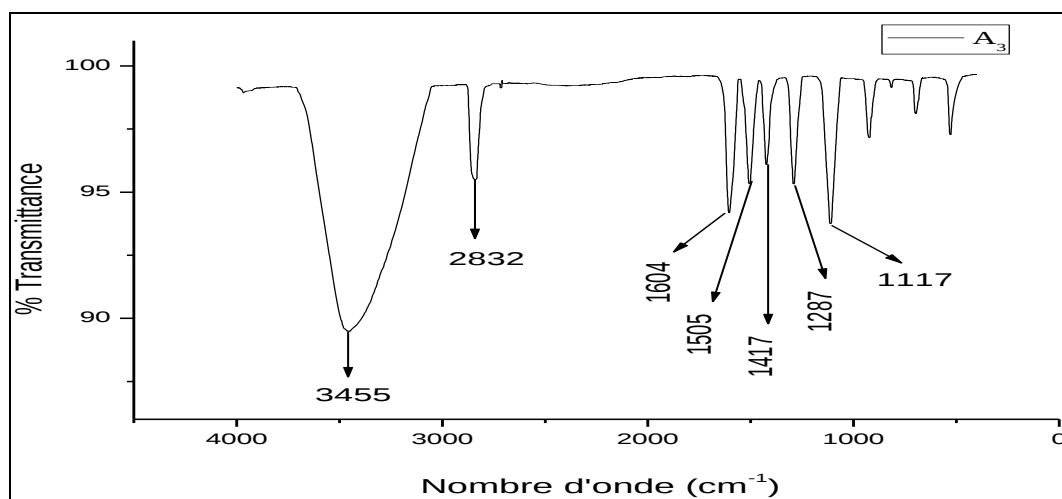


Figure 48: Spectre FTIR du composé A_3

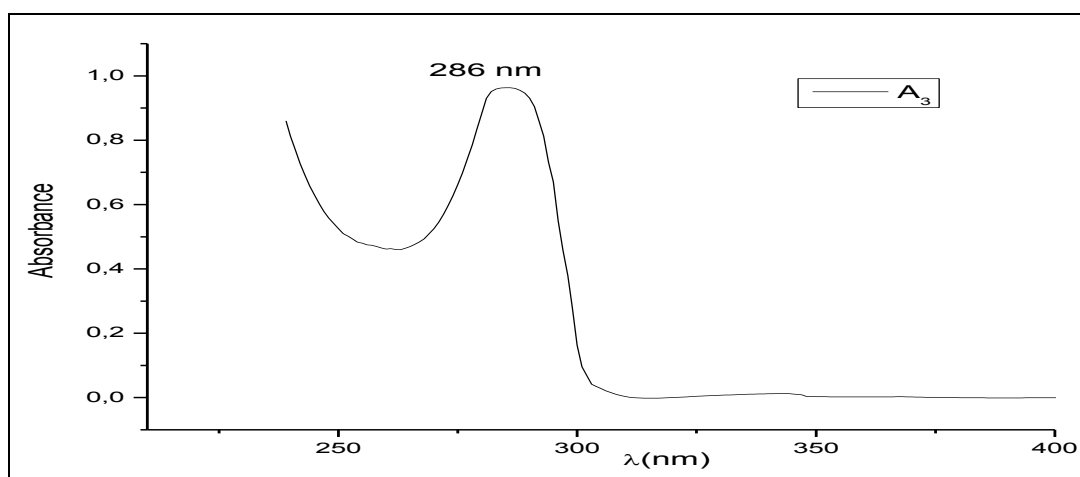


Figure 49: Spectre UV-visible du composé A_3

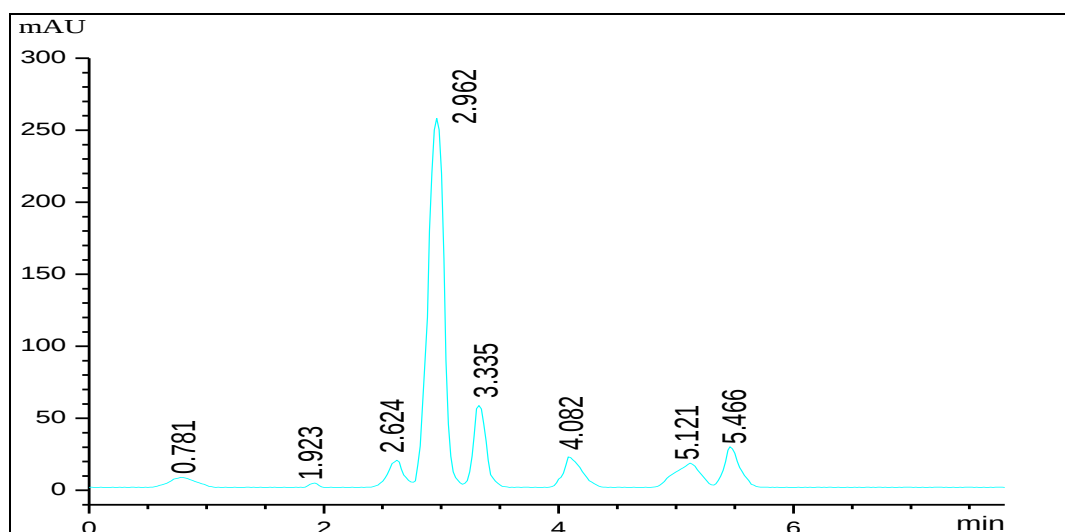


Figure 50: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_3 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

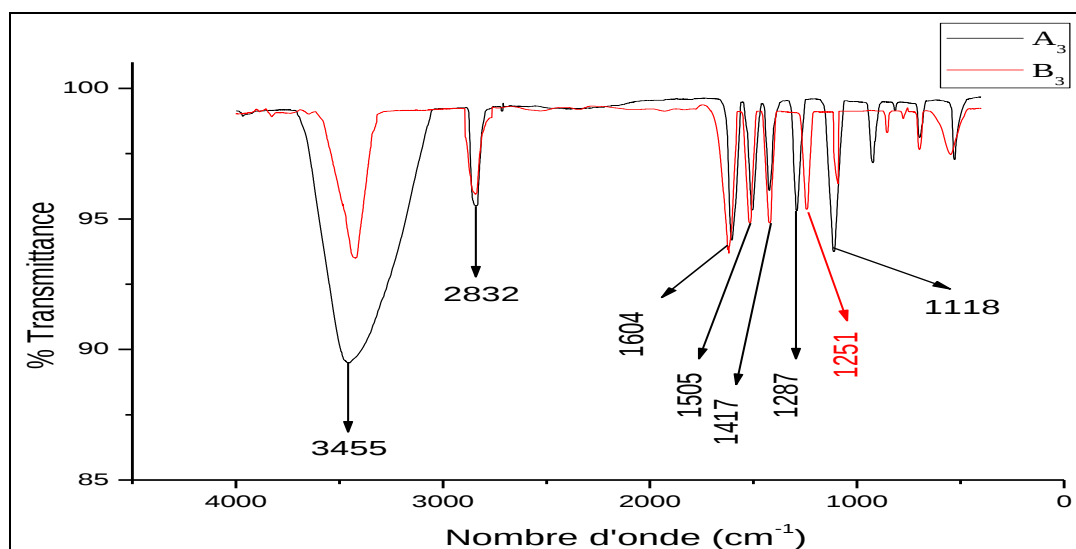


Figure 51: Superposition des spectres FTIR des composés A_3 , B_3

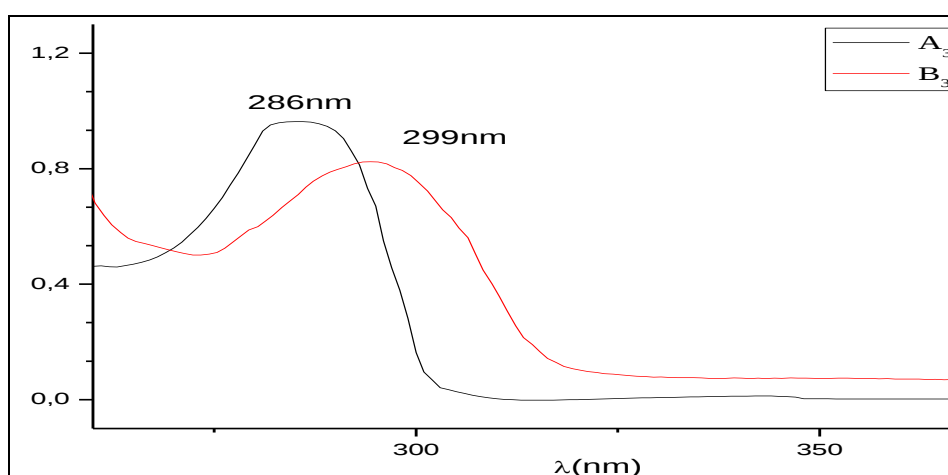


Figure 52: Superposition des spectres UV-visible des composés A_3 , B_3

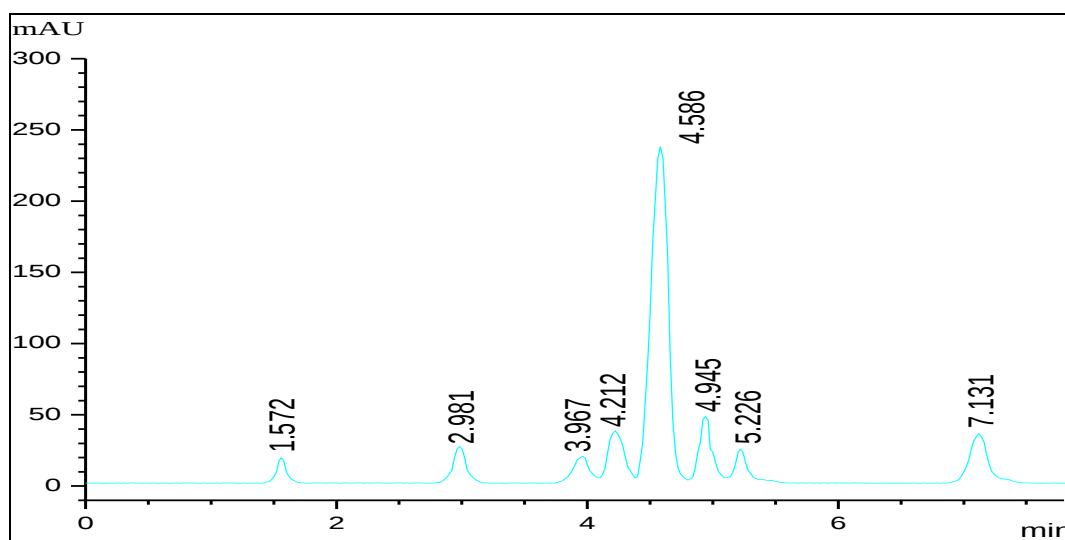


Figure 53: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_3 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

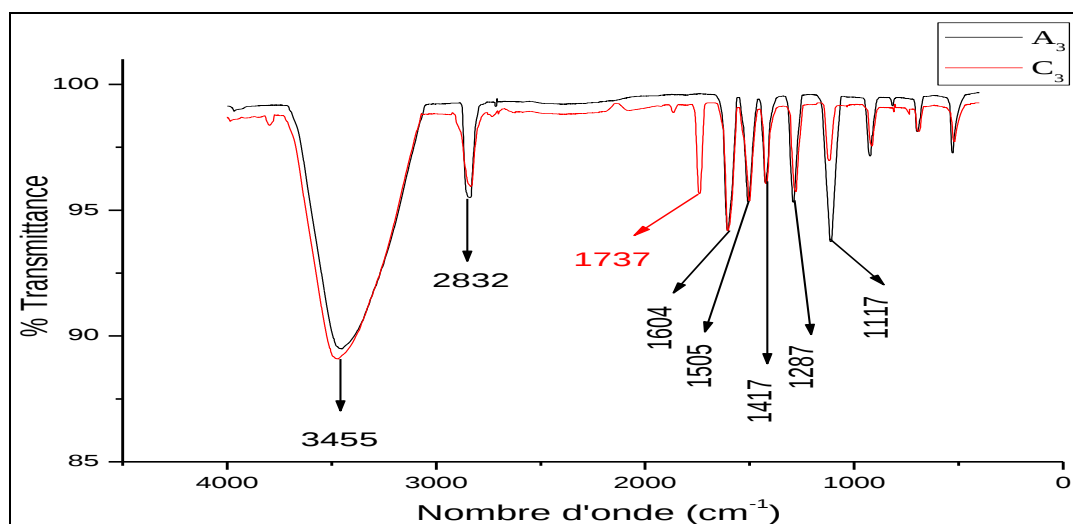


Figure 54: Superposition des spectres FTIR des composés A_3 , C_3

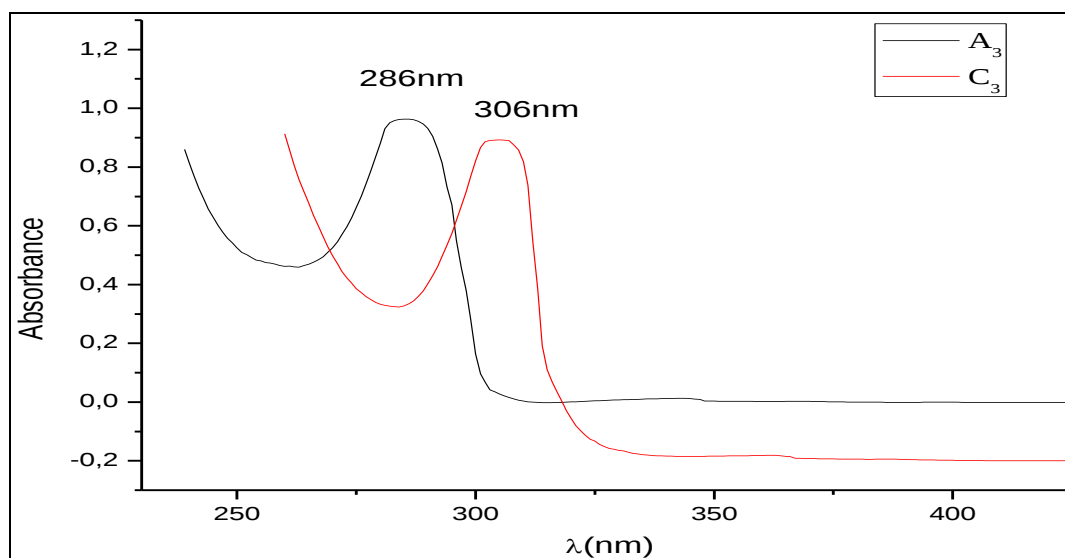


Figure 55: Superposition des spectres UV-visible des composés A_3 , C_3

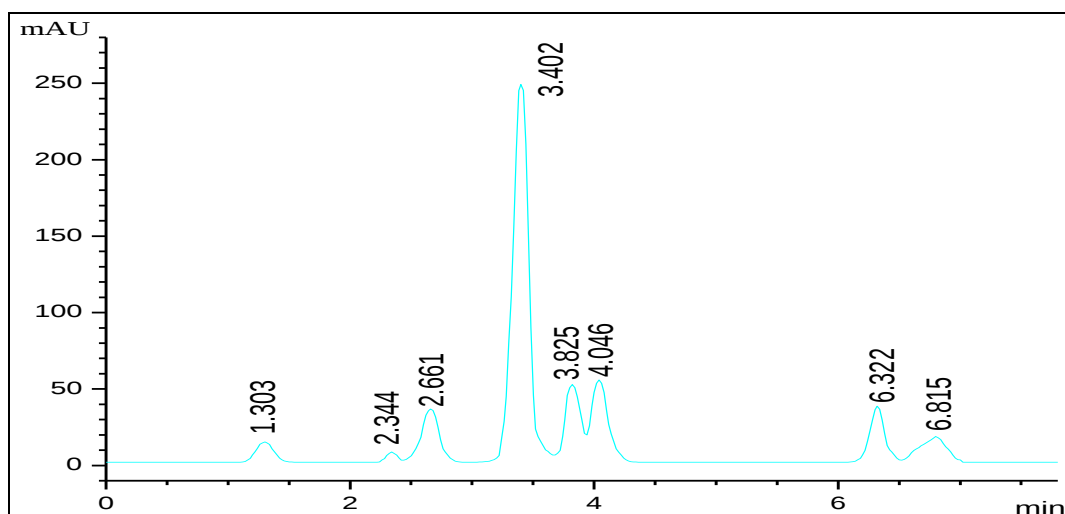


Figure 56: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène C_3 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

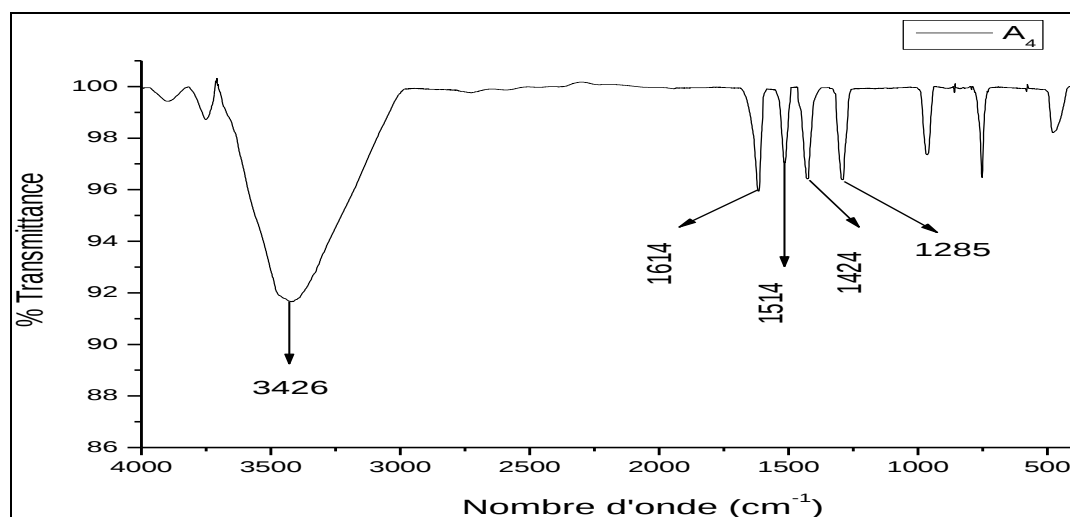


Figure 57: Spectre FTIR du composé A_4

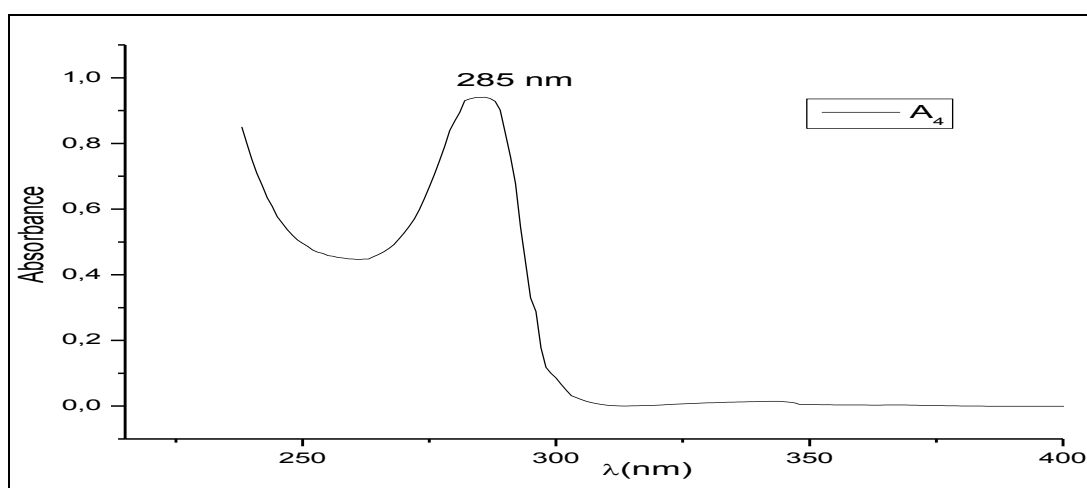


Figure 58: Spectre UV-visible du composé A_4

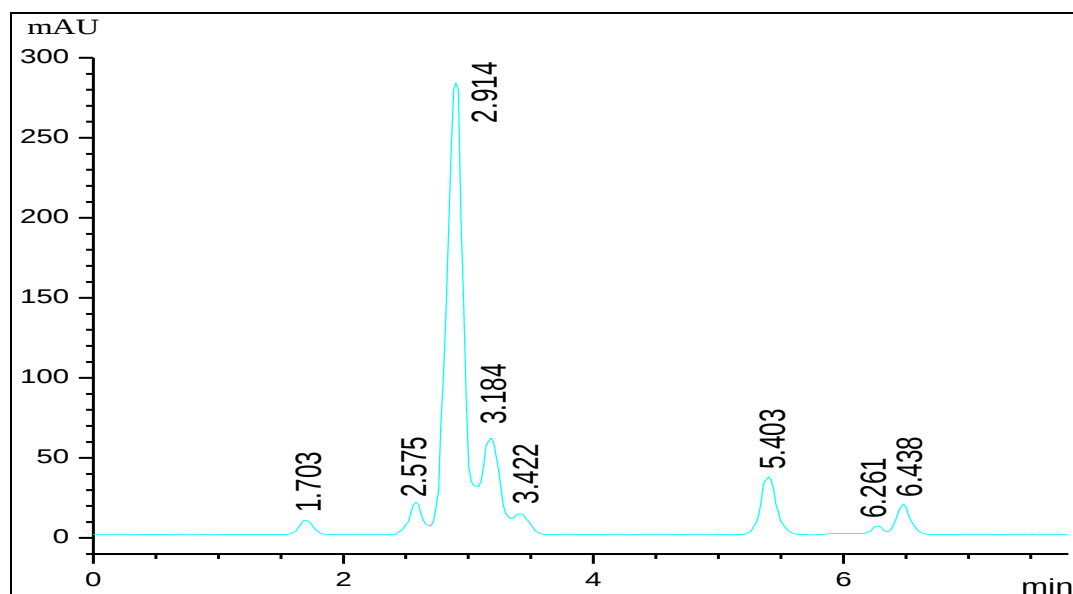


Figure 59: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_4 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

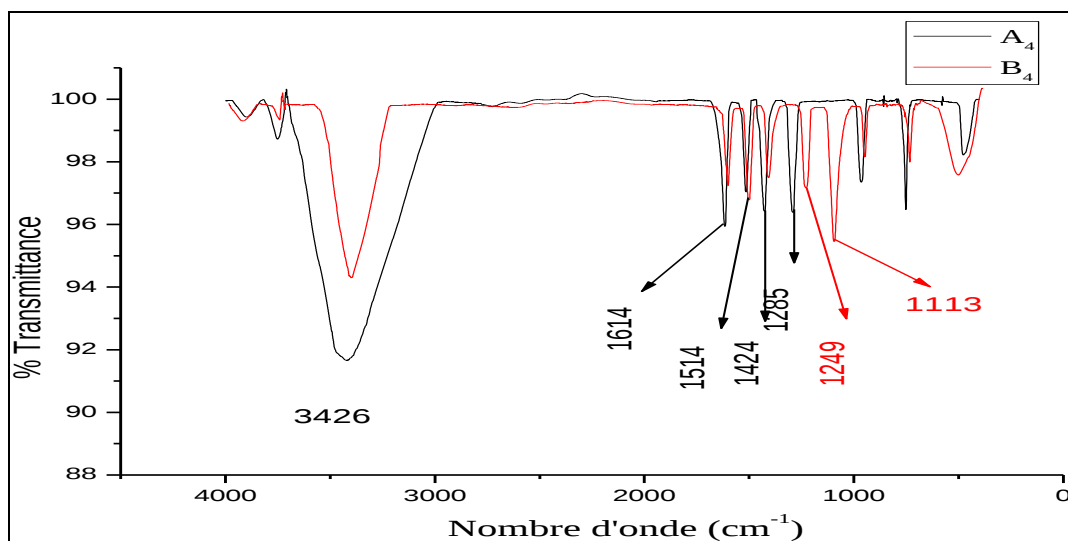


Figure 60: Superposition des spectres FTIR des composés A_4 , B_4

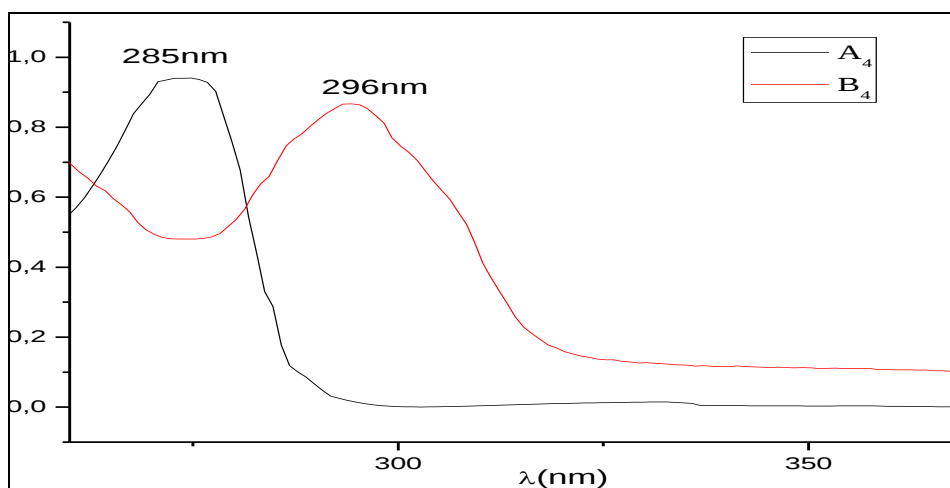


Figure 61: Superposition des spectres UV-visible des composés A_4 , B_4

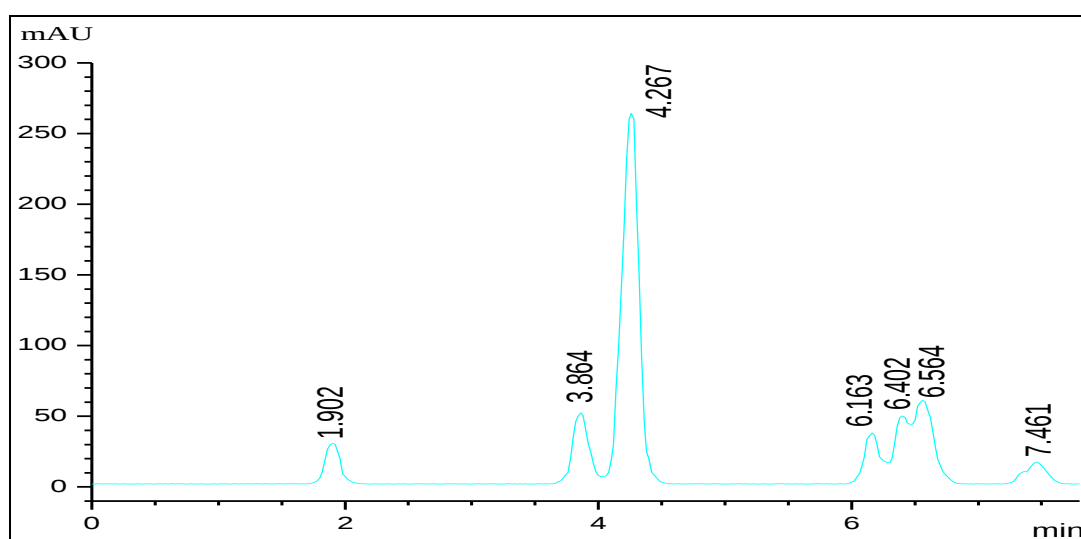


Figure 62: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_4 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

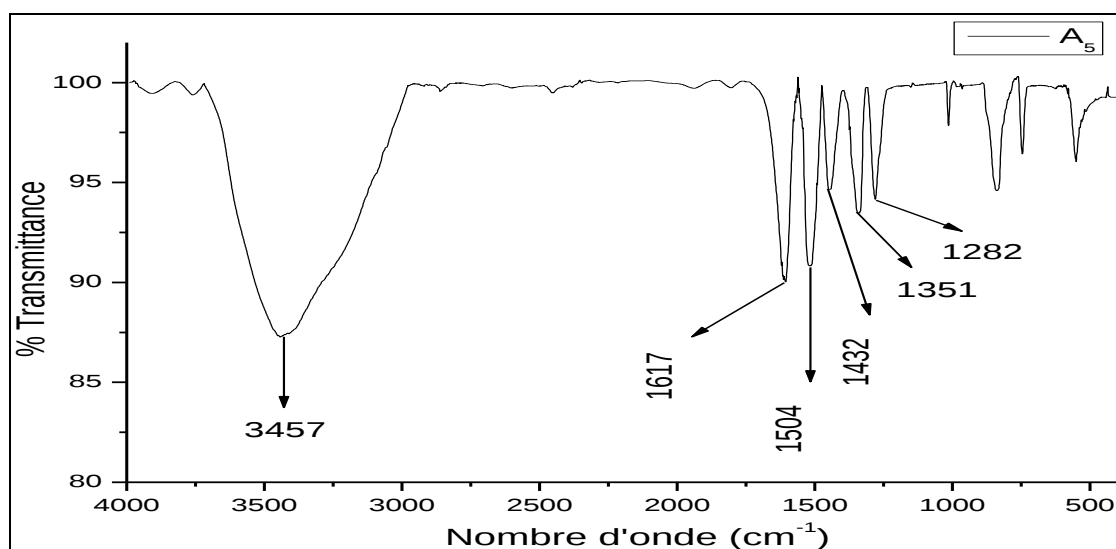


Figure 63: Spectre FTIR du composé A_5

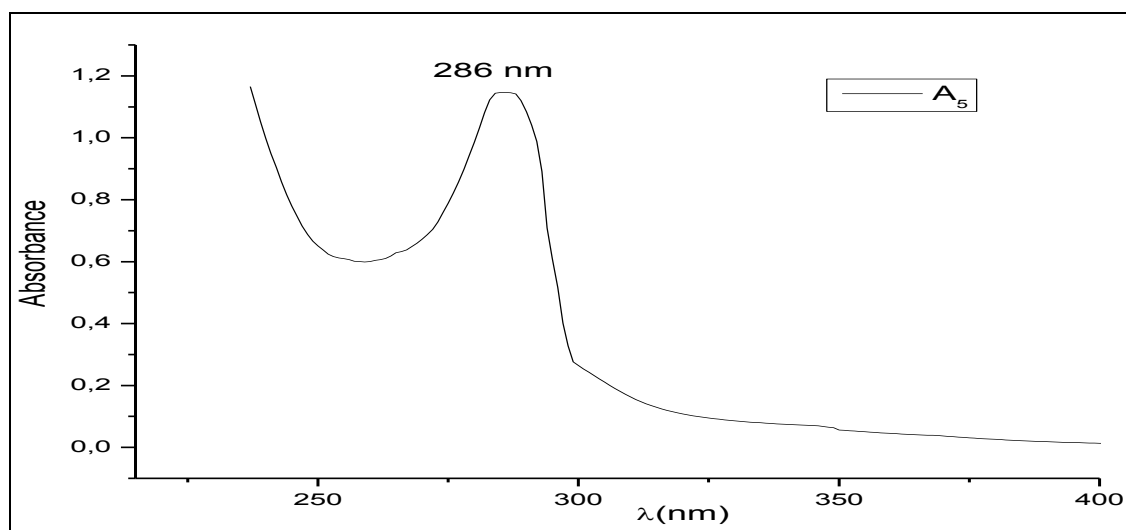


Figure 64: Spectre UV-visible du composé A_5

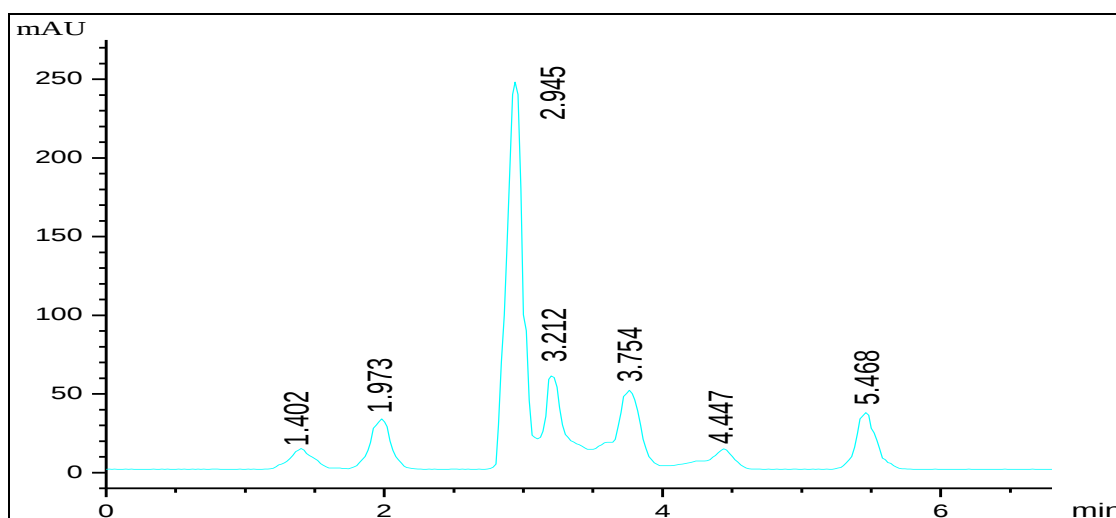


Figure 65: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_5 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

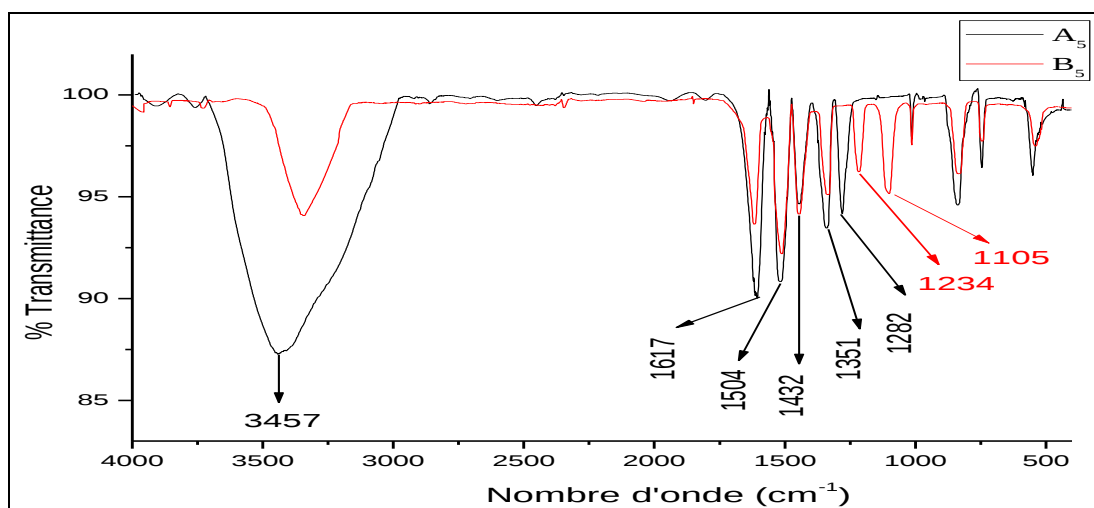


Figure 66: Superposition des spectres FTIR des composés A_5 , B_5

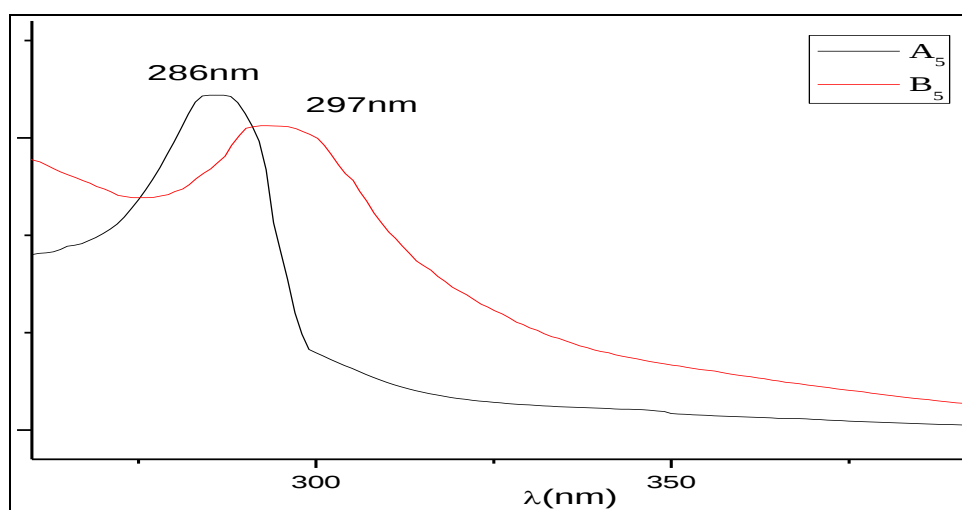


Figure 67: Superposition des spectres UV-visible des composés A_5 , B_5

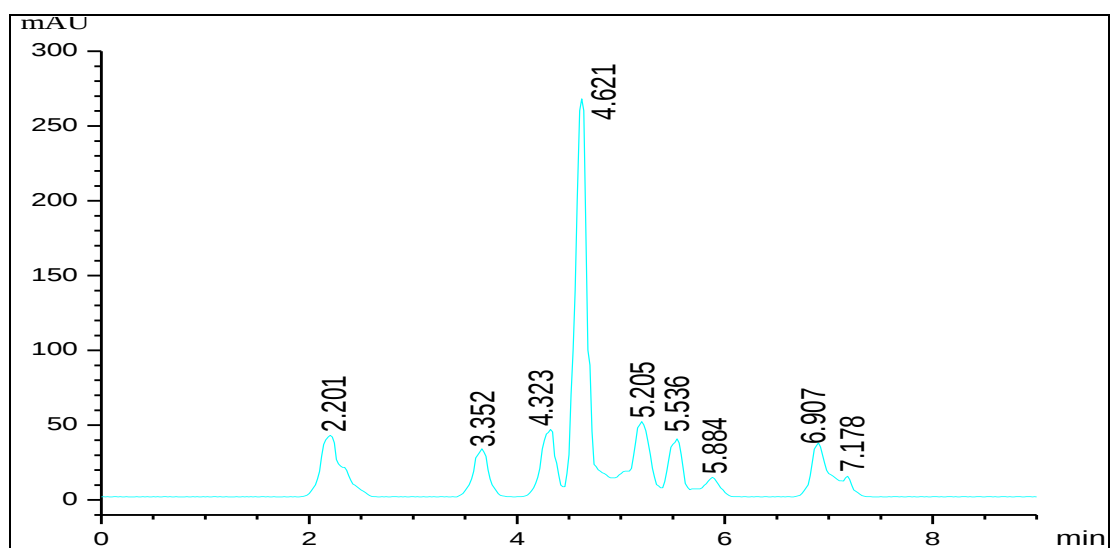


Figure 68: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_5 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

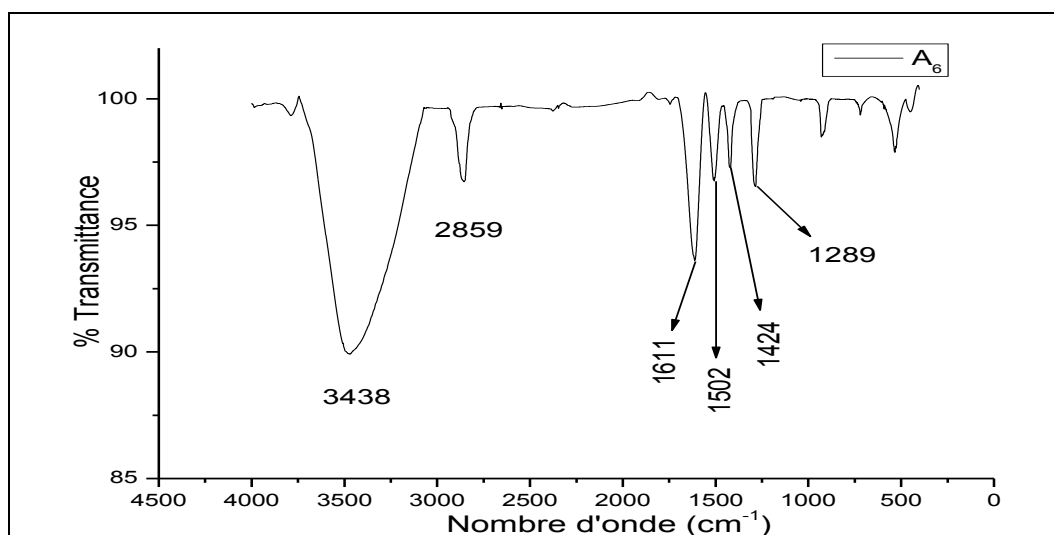


Figure 69: Spectre FTIR du composé A_6

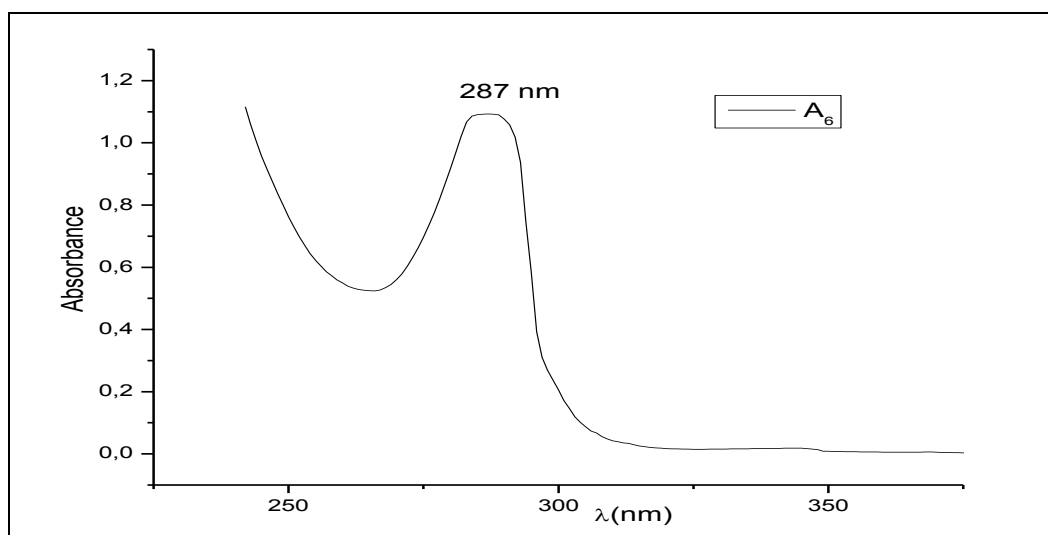


Figure 70: Spectre UV-visible du composé A_6

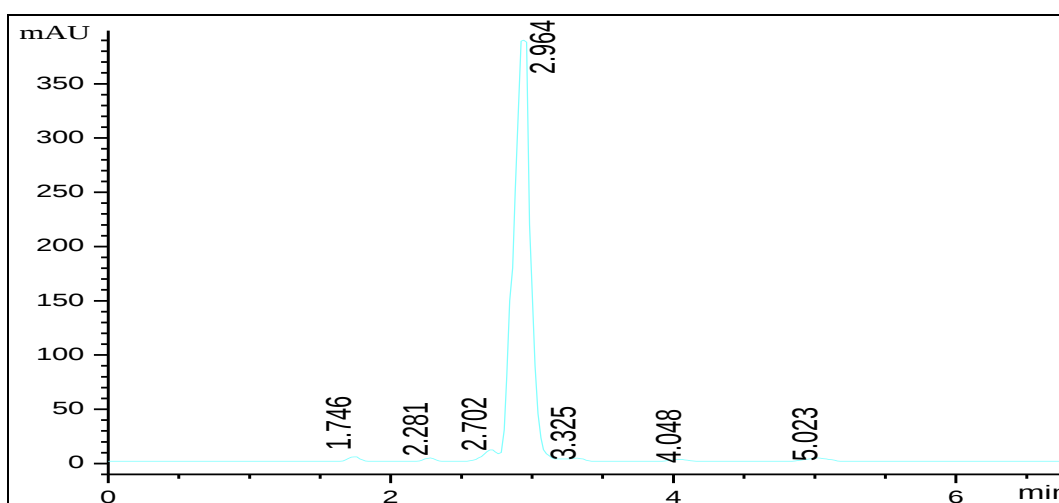


Figure 71: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène A_6 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

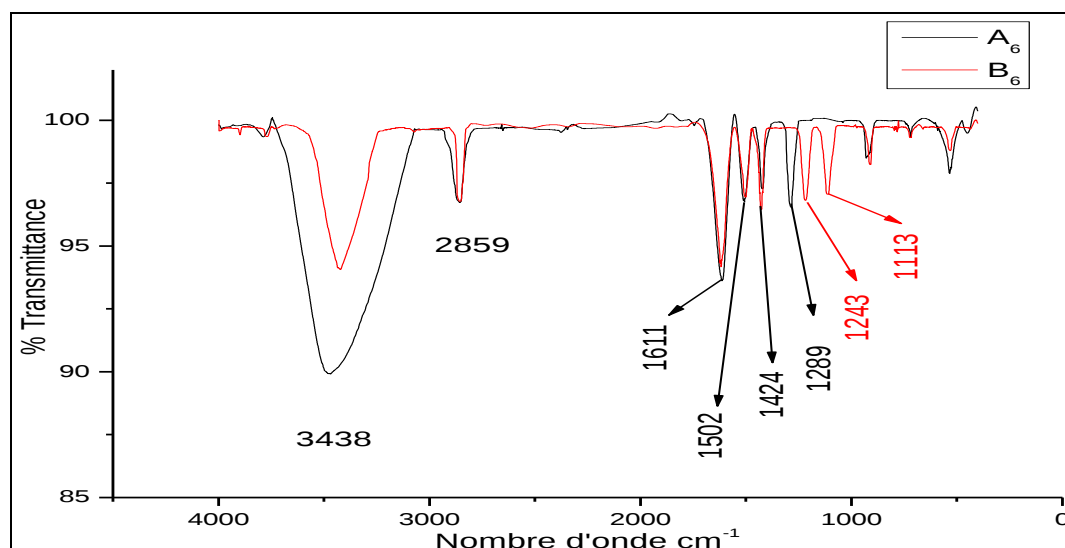


Figure 72: Superposition des spectres FTIR des composés A_6 , B_6

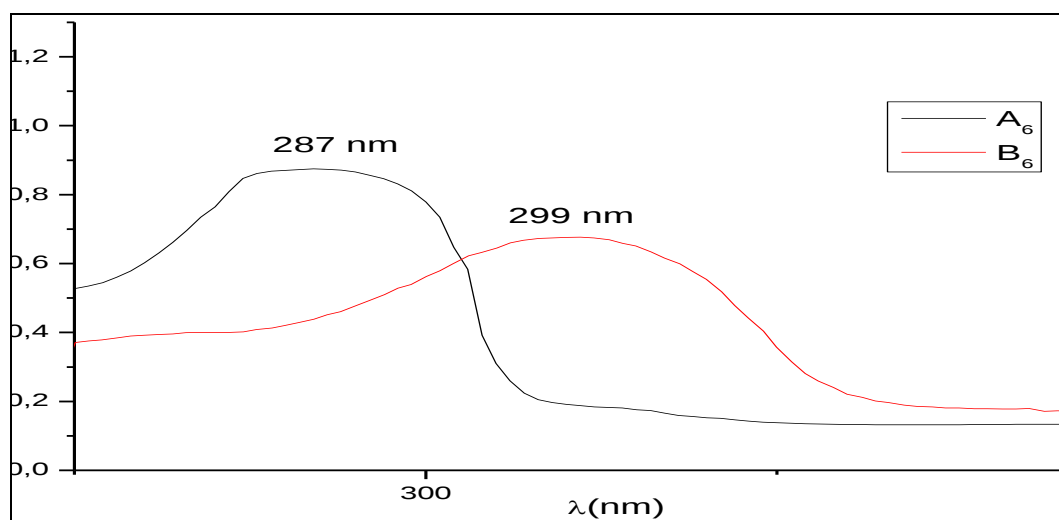


Figure 73: Superposition des spectres UV-visible des composés A_6 , B_6

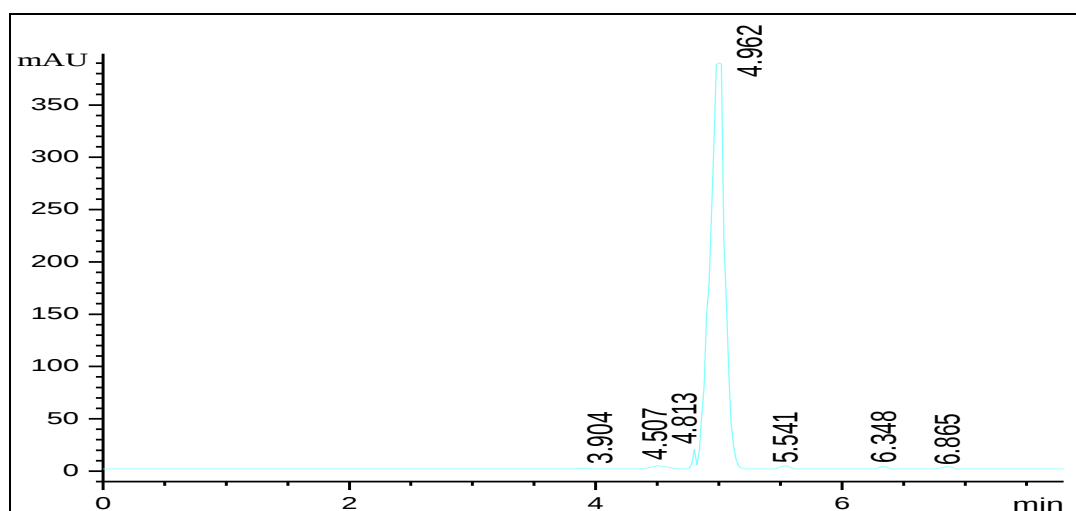


Figure 74: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_6 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

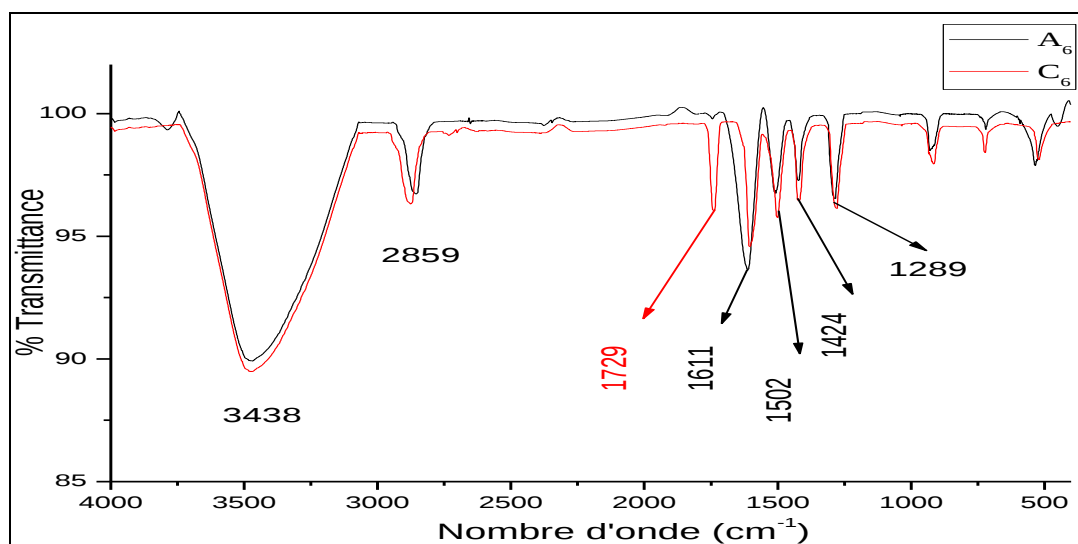


Figure 75: Superposition des spectres FTIR des composés A_6 , C_6

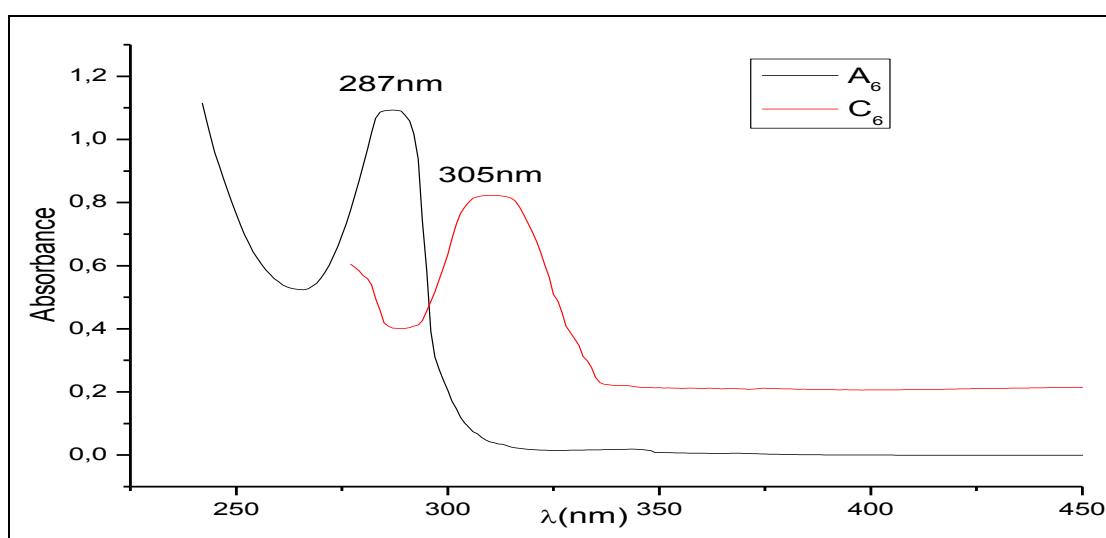


Figure 76: Superposition des spectres UV-visible des composés A_6 , C_6

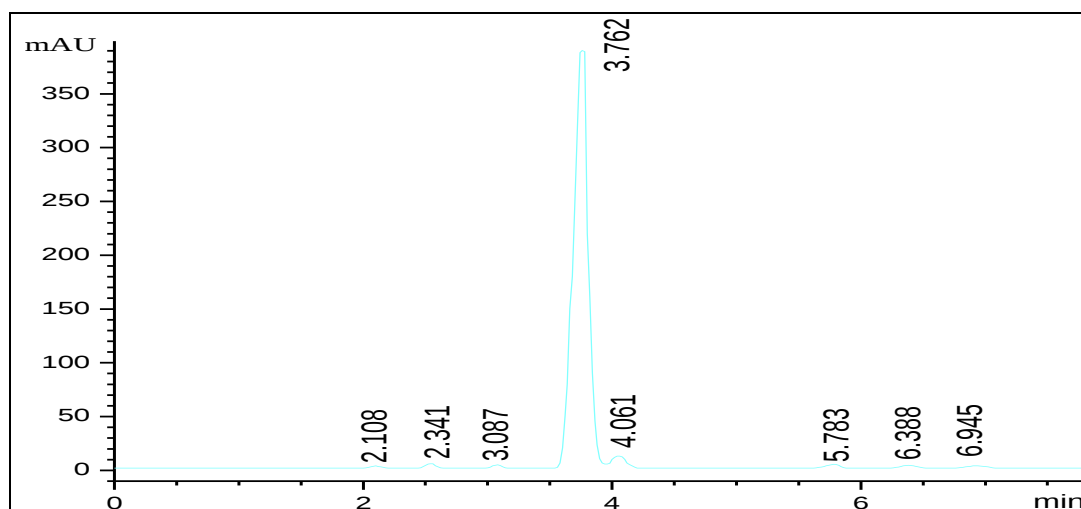


Figure 77: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène C_6 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

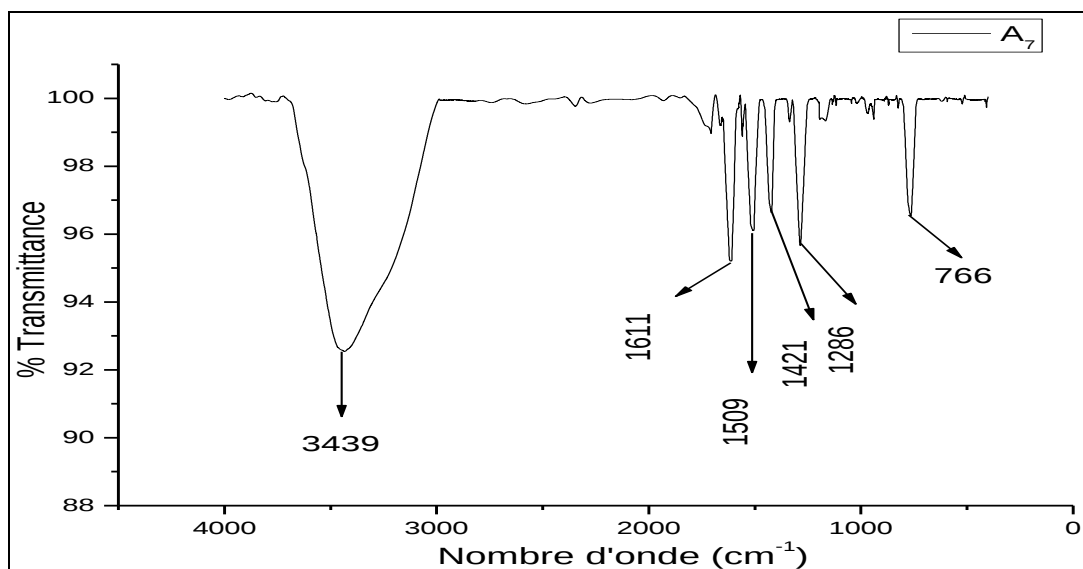


Figure 78: Spectre FTIR du composé A_7

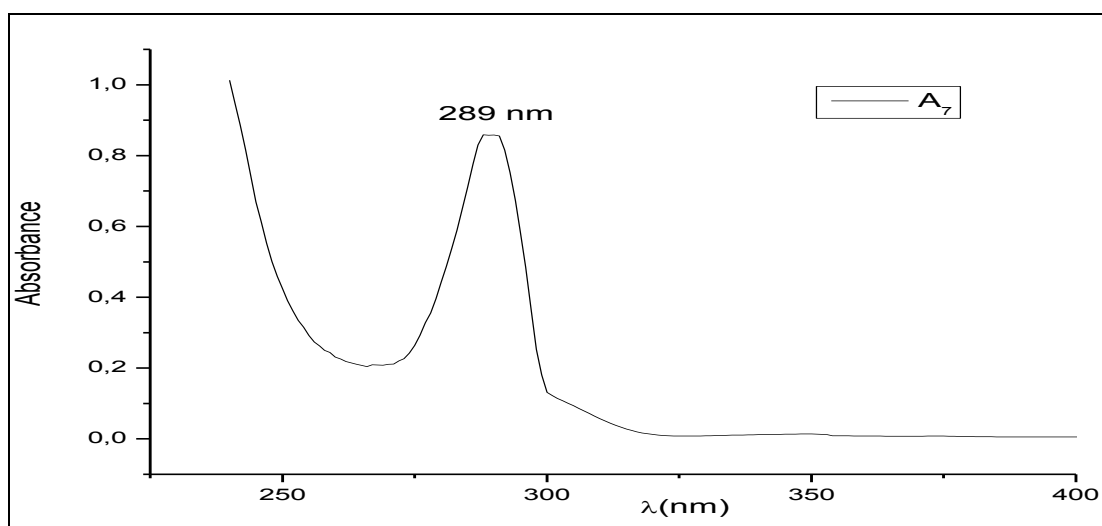


Figure 79: Spectre UV-visible du composé A_7

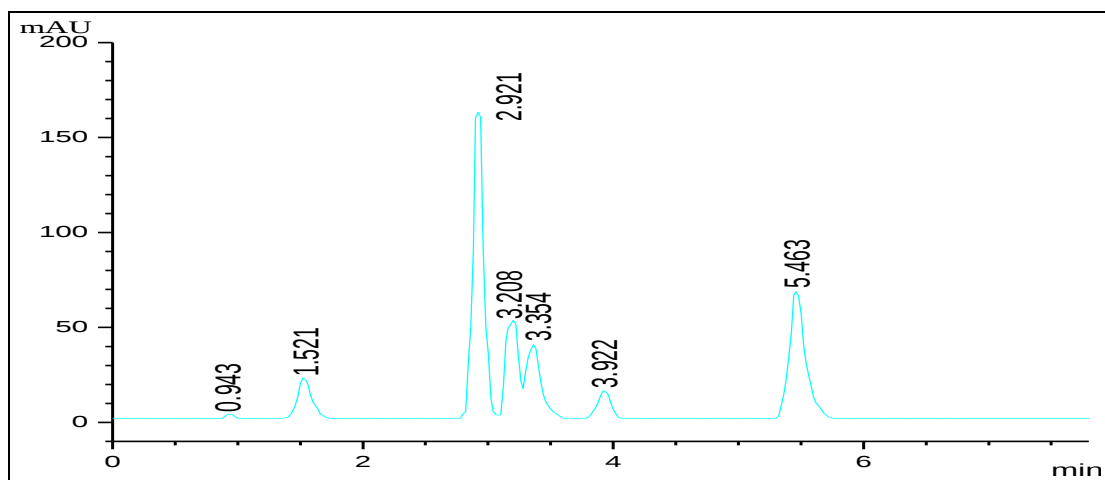


Figure 80: Chromatogramme du calix[4]résorcinaréne A_7 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

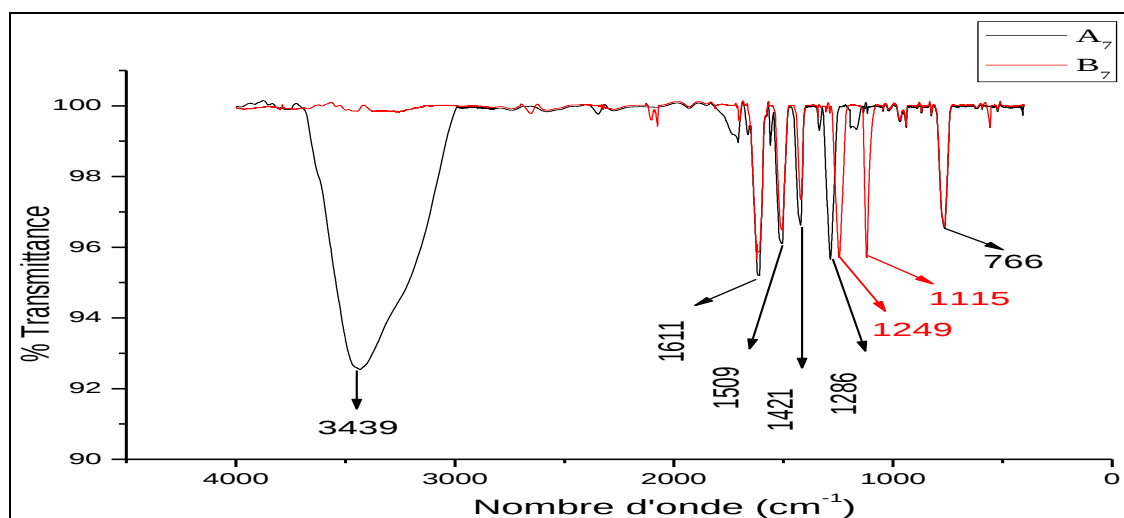


Figure 81: Superposition des spectres FTIR des composés A_7 , B_7

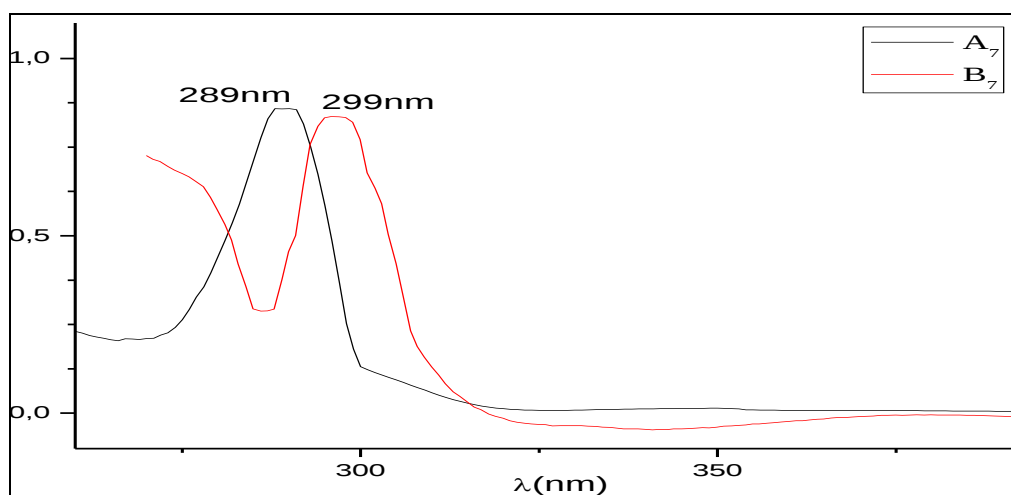


Figure 82: Superposition des spectres UV-visible des composés A_7 , B_7

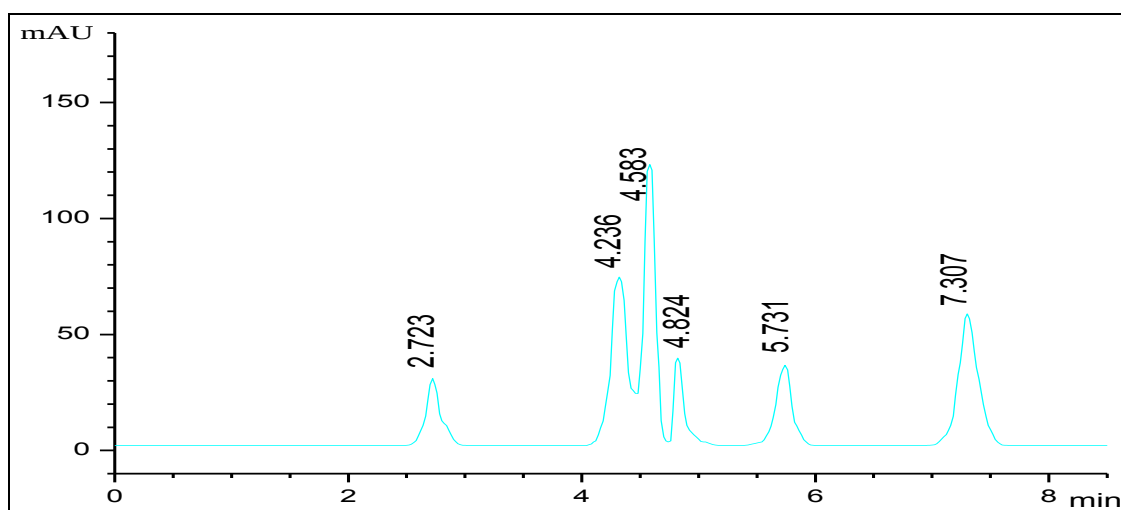


Figure 83: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_7 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

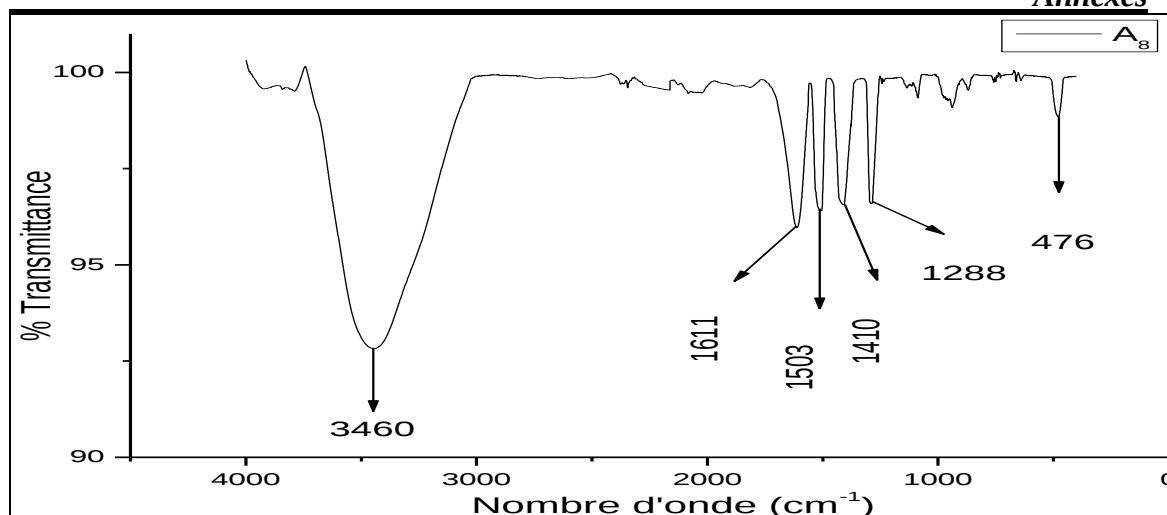


Figure 84: Spectre FTIR du composé **A₈**

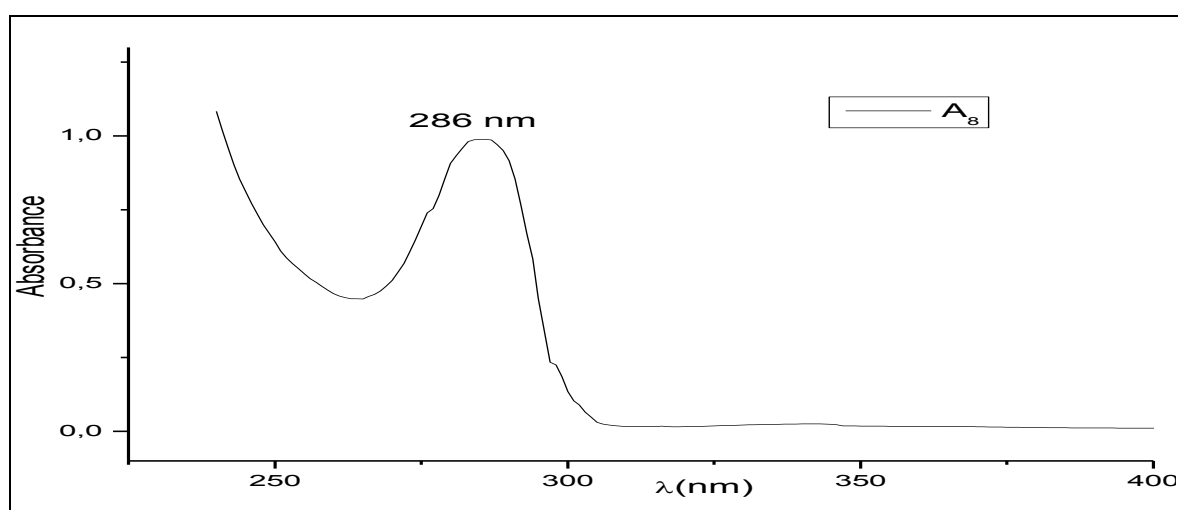


Figure 85: Spectre UV-visible du composé **A₈**

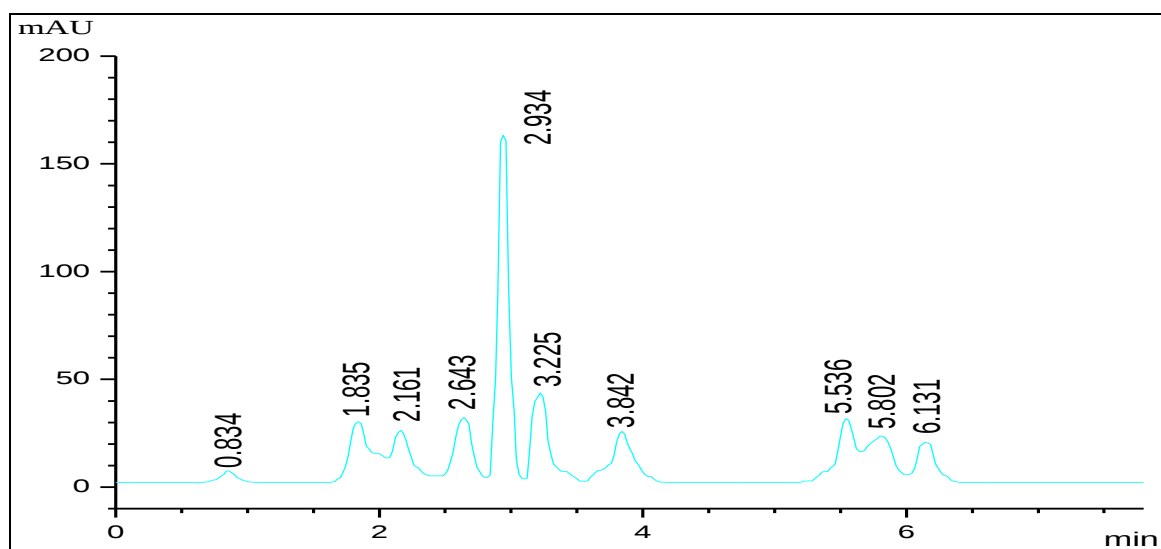


Figure 86: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène **A₈** analysé sur HPLC: colonne C₁₈, phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

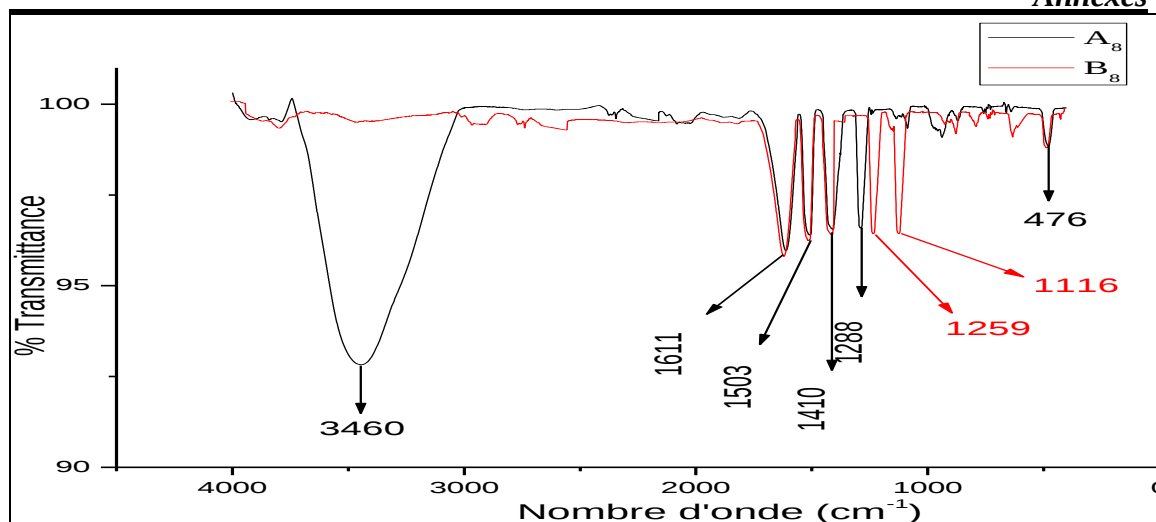


Figure 87: Superposition des spectres FTIR des composés A_8 , B_8

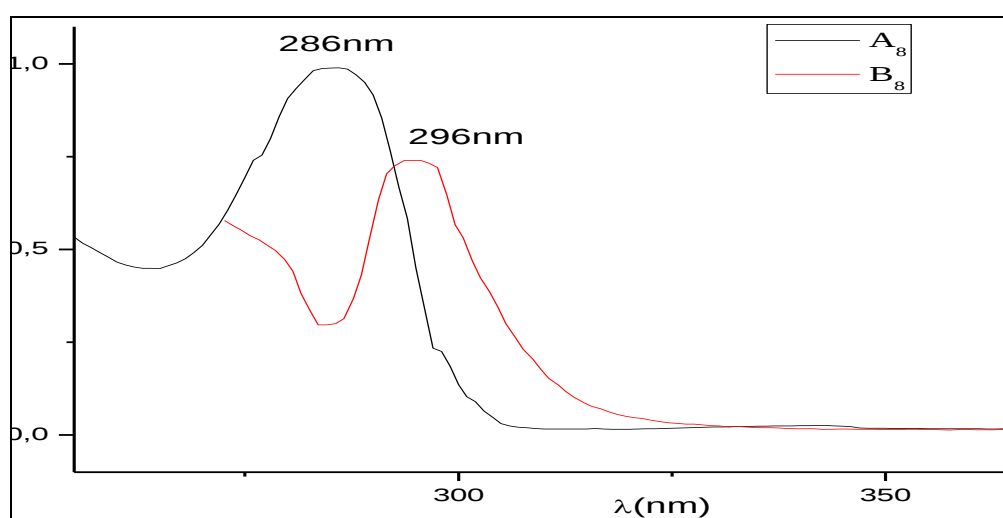


Figure 88: Superposition des spectres UV-visible des composés A_8 , B_8

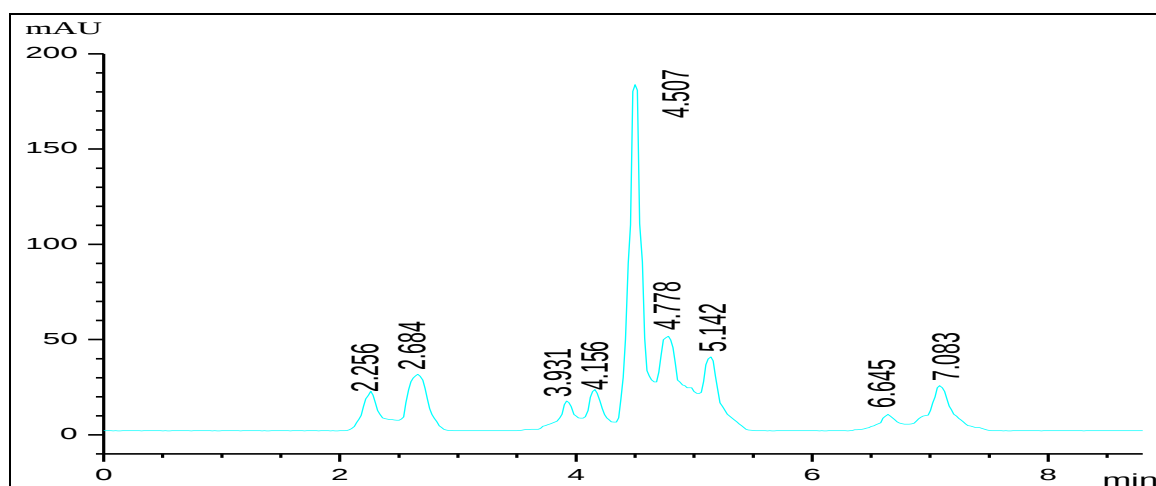


Figure 89: Chromatogramme du calix[4]résorcinarène B_8 analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

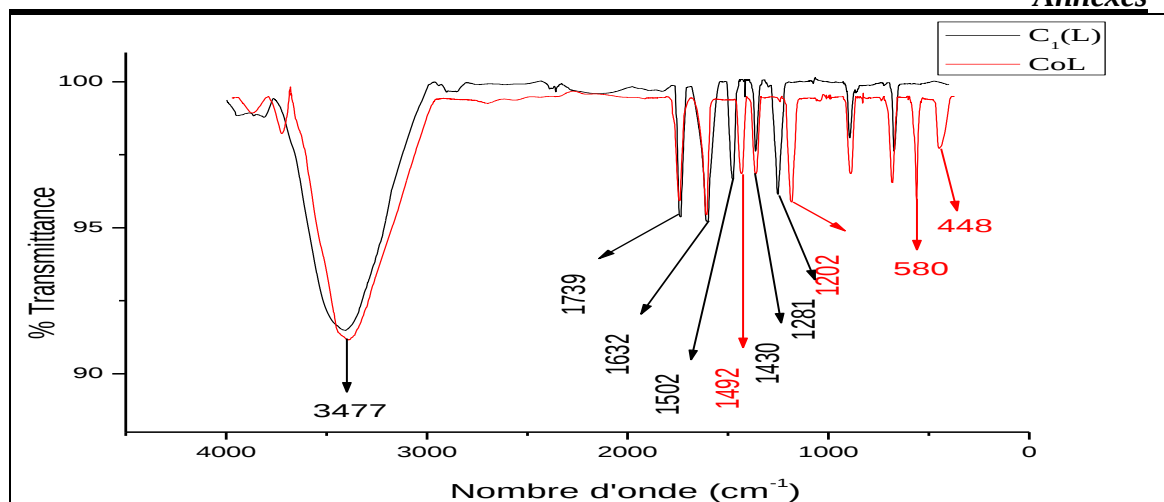


Figure 90: Spectre FTIR du complexe $[C_1+Co(II)]$

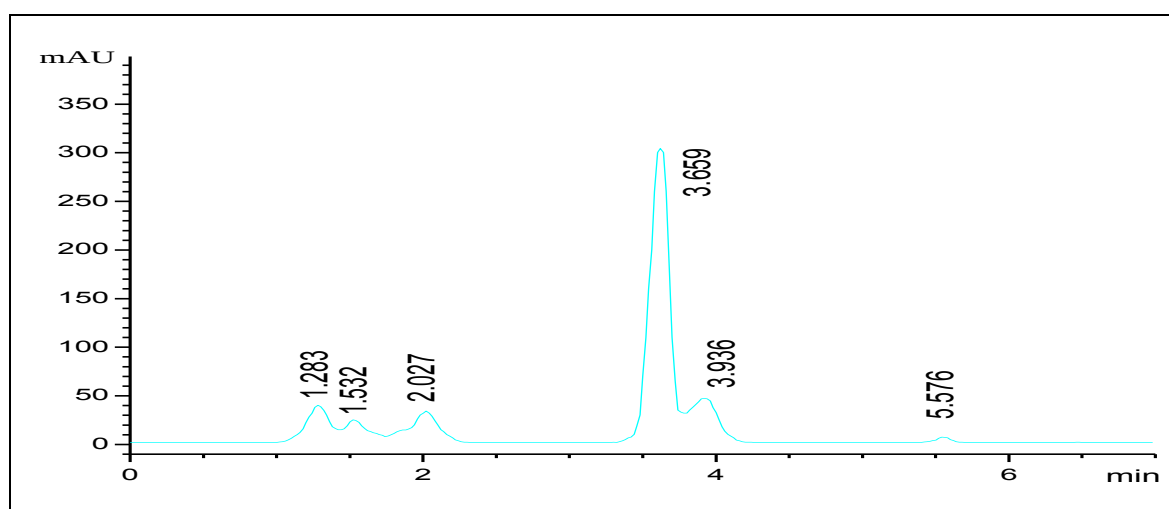


Figure 91: Chromatogramme du complexe $[C_1+Co(II)]$ analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

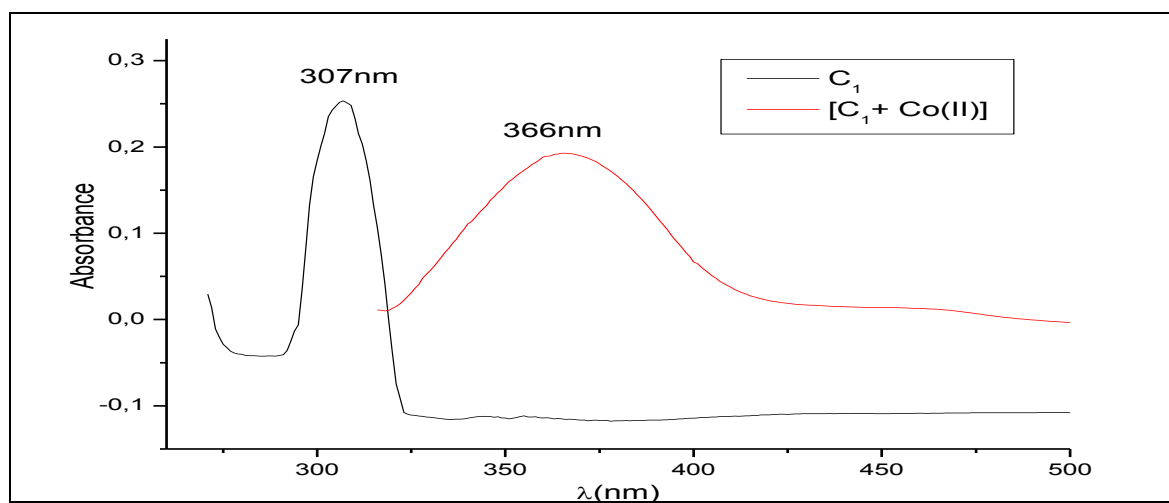


Figure 92: Spectre UV-visible du complexe $[C_1+Co(II)]$.

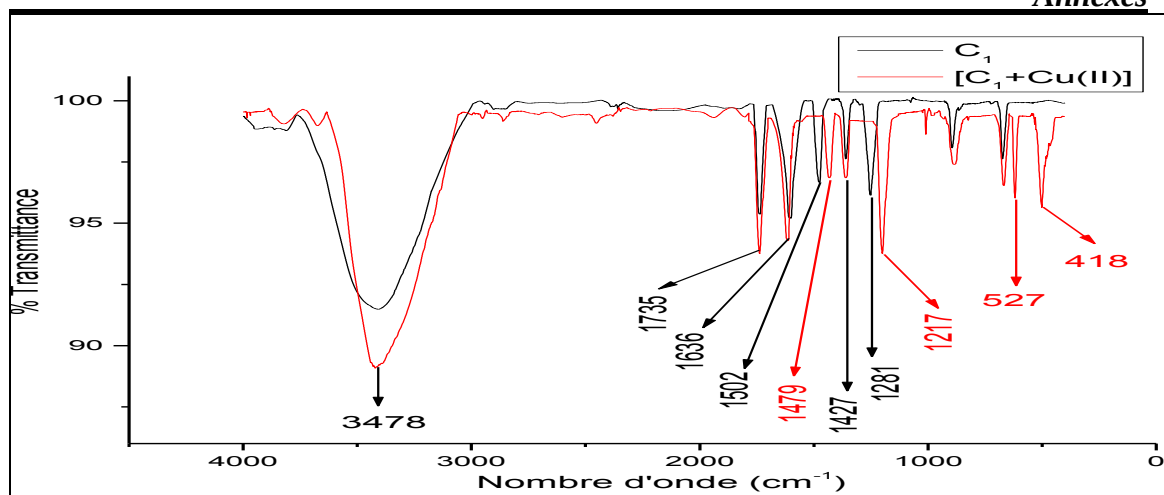


Figure 93: Spectre FTIR du complexe [C₁+Cu(II)]

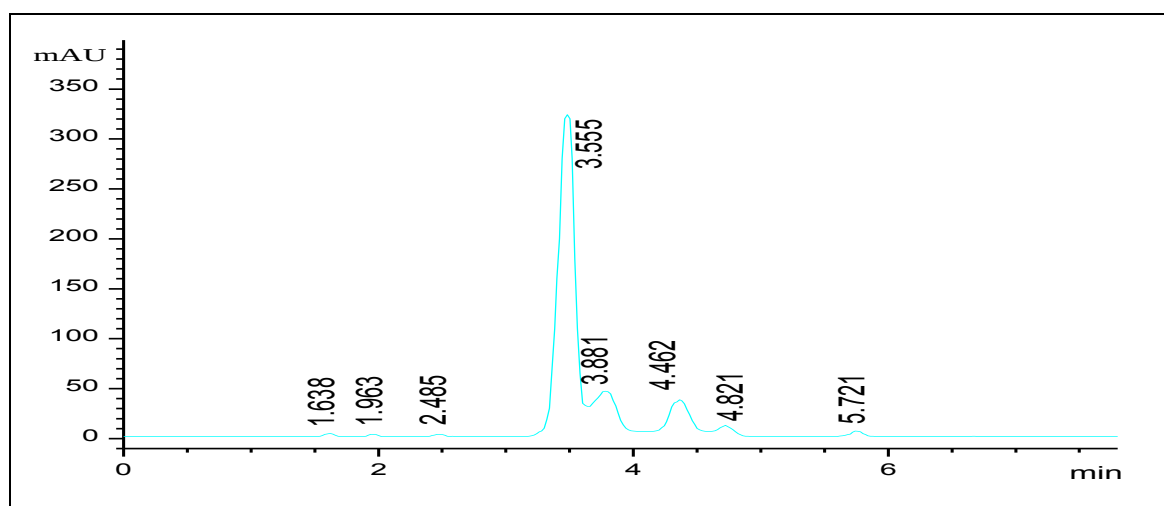


Figure 94: Chromatogramme du complexe [C₁+Cu(II)] analysé sur HPLC: colonne C₁₈, phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).

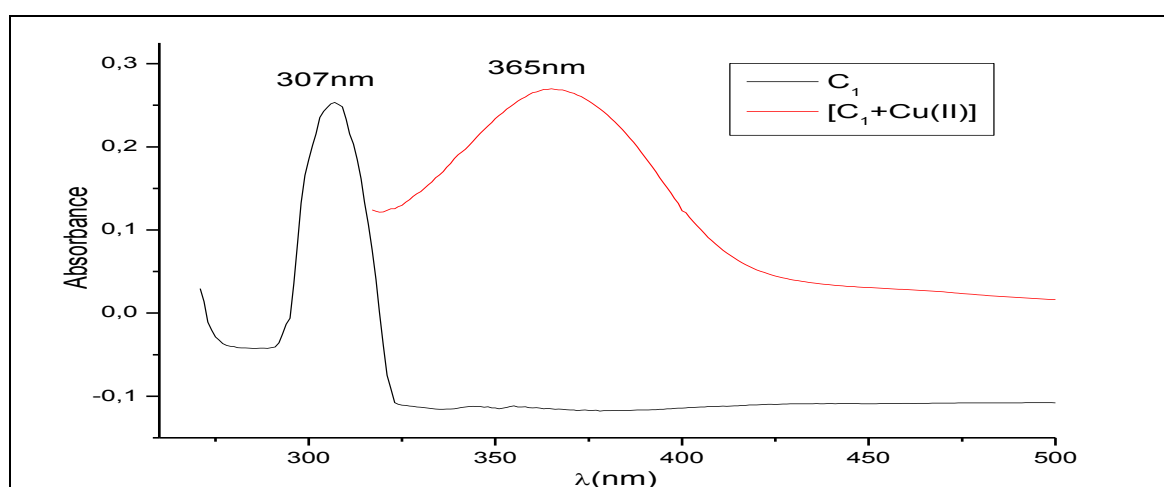


Figure 95: Spectre UV-visible du complexe [C₁+Cu(II)].

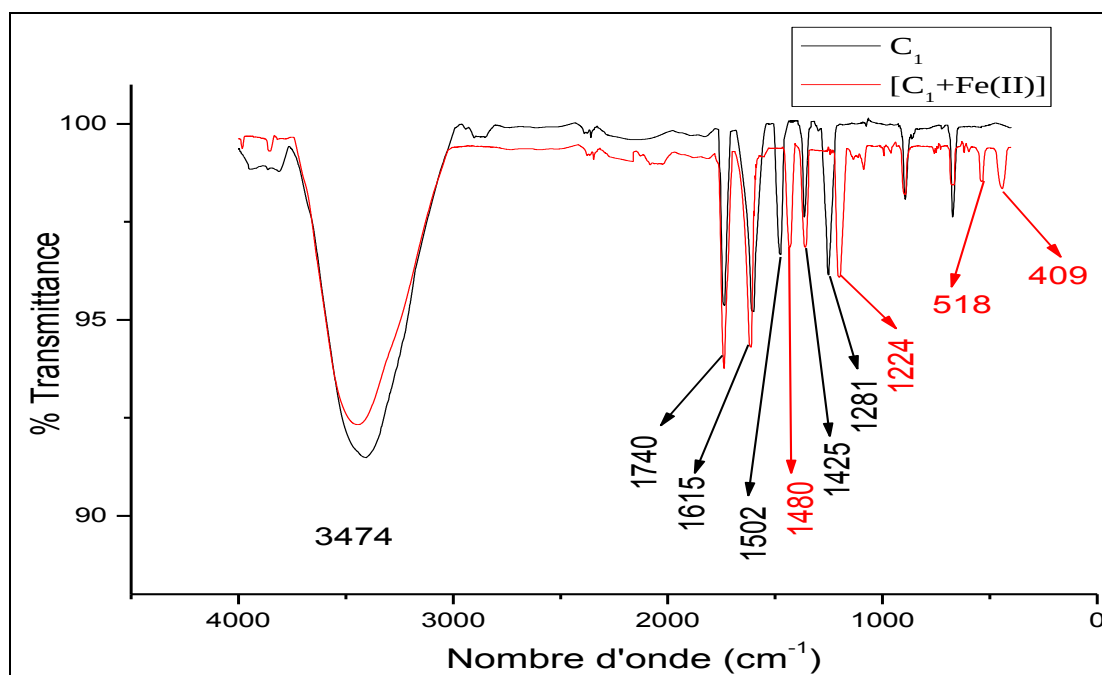


Figure 96: Spectre FTIR du complexe $[C_1+Fe(II)]$

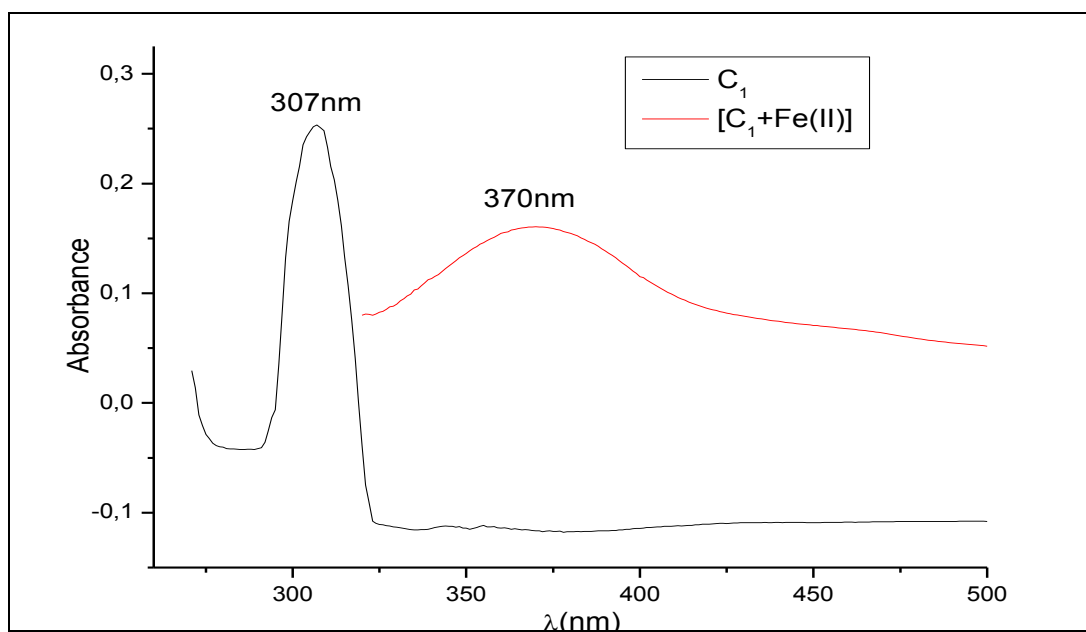


Figure 97: Spectre UV-visible du complexe $[C_1+Fe(II)]$.

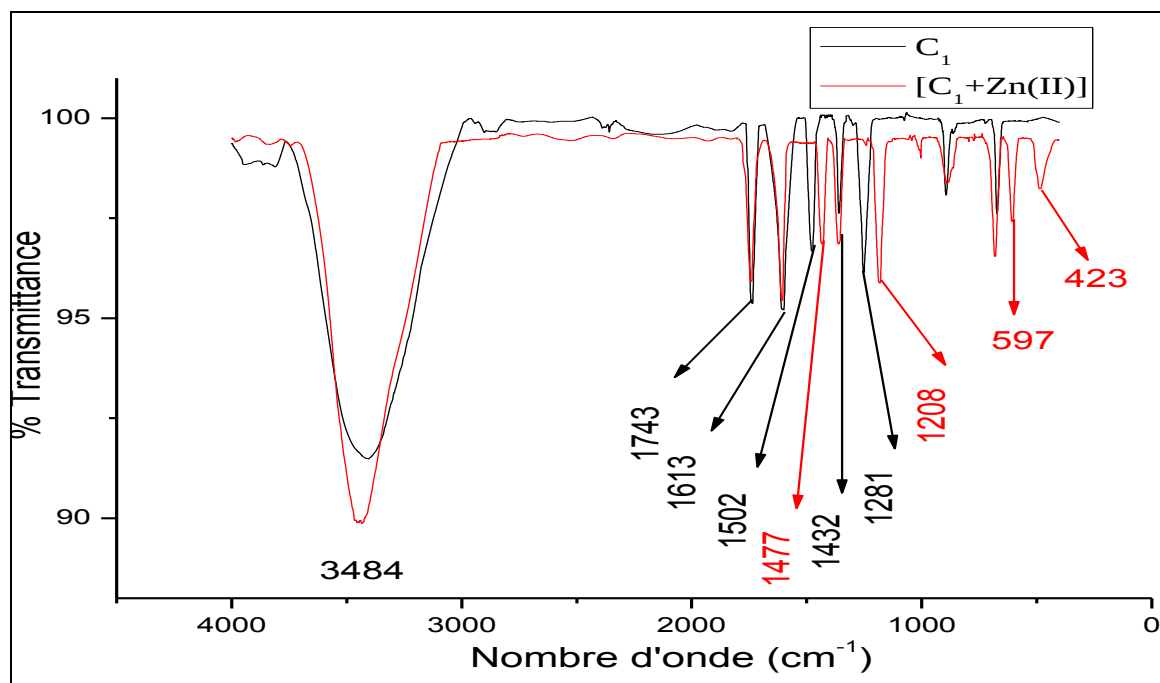


Figure 98 : Spectre FTIR du complexe $[C_1+Zn(II)]$

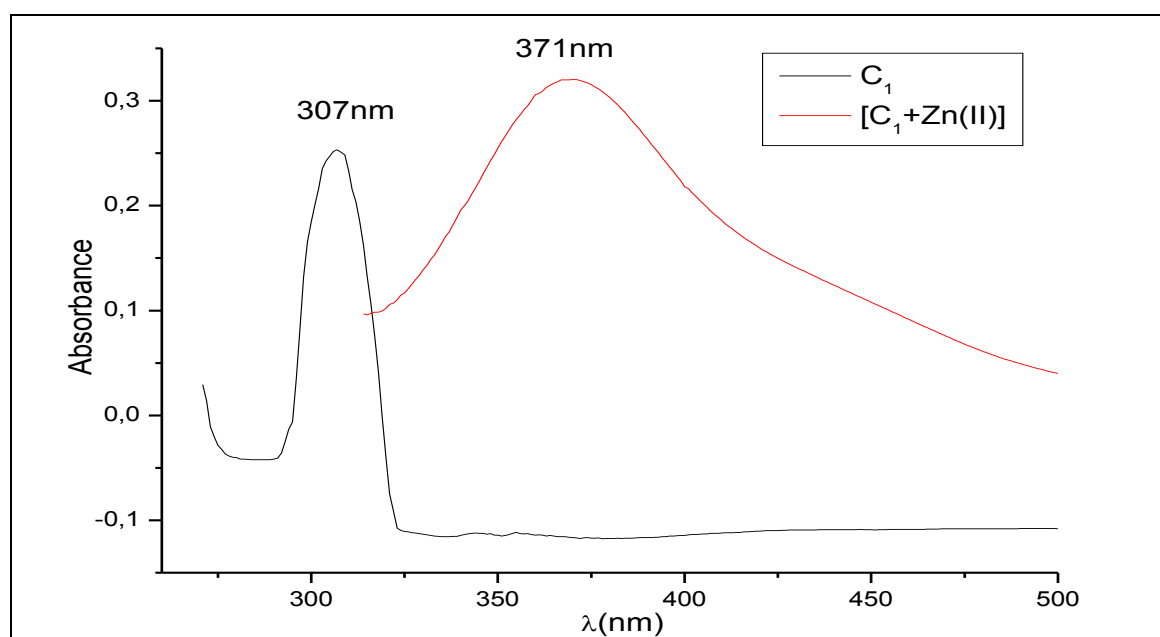


Figure 99: Spectre UV-visible du complexe $[C_1+Zn(II)]$.

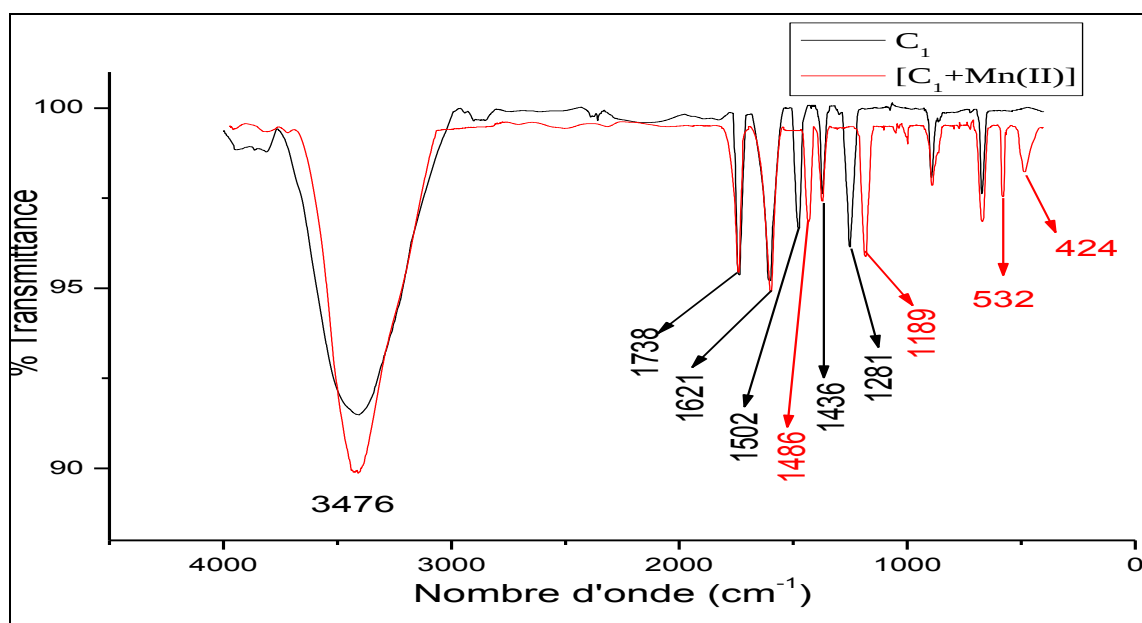


Figure 100: Spectre FTIR du complexe $[C_1+Mn(II)]$

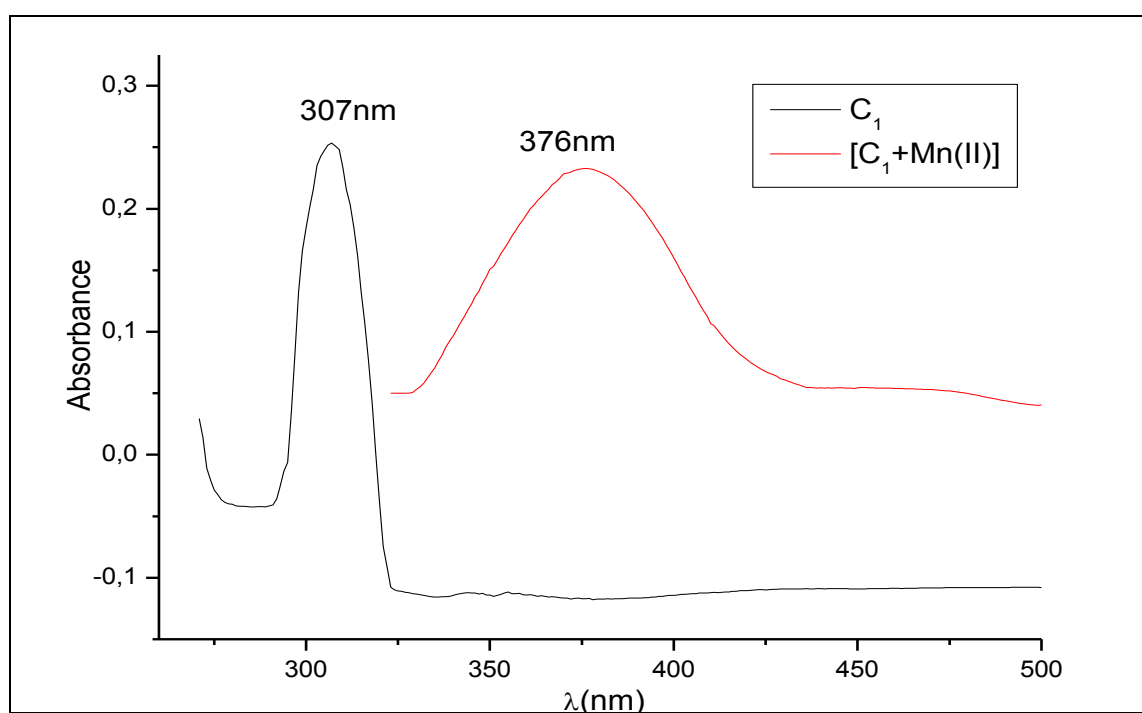


Figure 101: Spectre UV-visible du complexe $[C_1+Mn(II)]$.

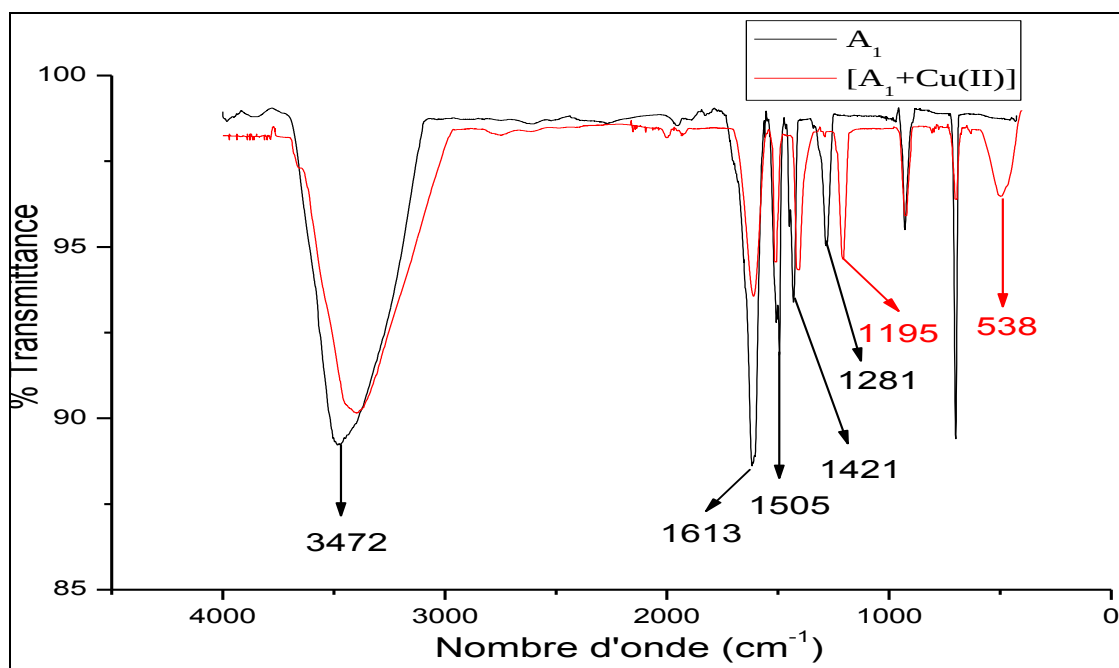


Figure 102: Spectre FTIR du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à $C=4 \cdot 10^{-3}M$ en solution aqueuse.

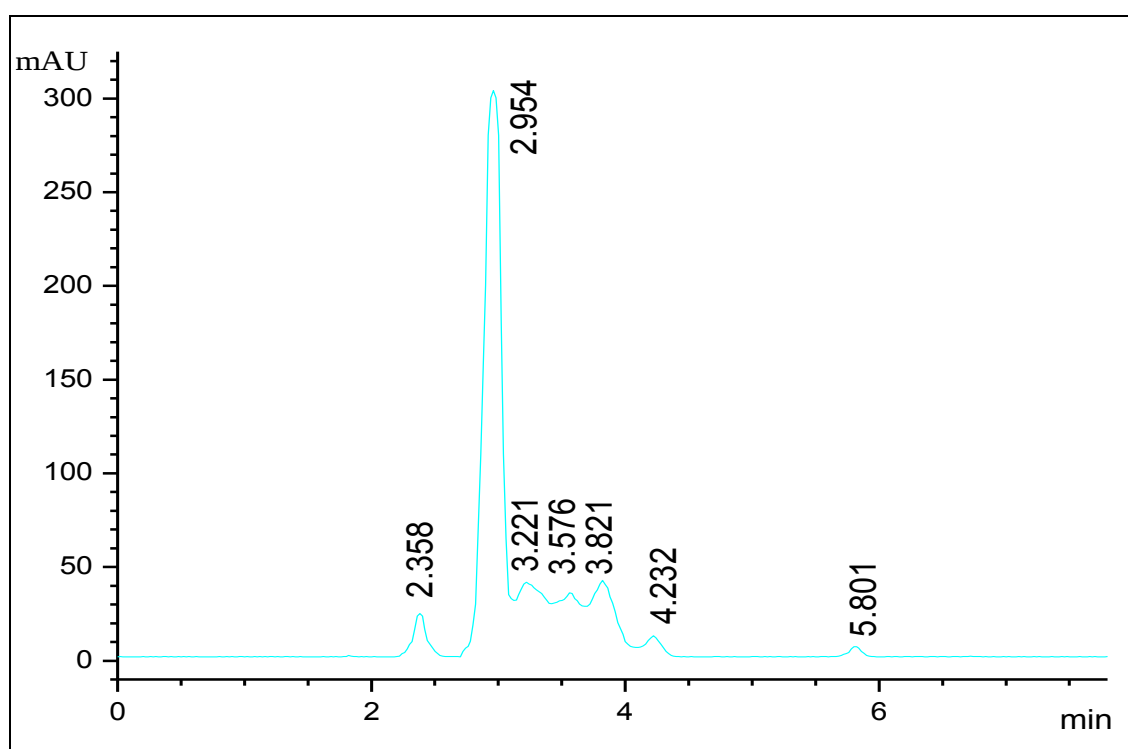


Figure 103: Chromatogramme du complexe $[A_1+Cu(II)]$ à $C=4 \cdot 10^{-3}M$ en solution aqueuse analysé sur HPLC: colonne C_{18} , phase mobile Eau-Acétonitrile (25-75).