

N° d'ordre :11/2011-M/CH

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



FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du grade de :

MAGISTER

EN :CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par :

M^R ALLALOU NACER

Thème

*** Elaboration de Nouveaux Récepteurs Calix [4] résorcinarénes.
Application à la reconnaissance moléculaire***

Soutenu publiquement le **19/12/2011**, devant le jury composé

Mme Ratiba NEDJAR	Professeur	Présidente	à l'U.S.T.H.B
Mme Baya BOUTEMEUR	Professeur	Directrice de Mémoire	à l'U.S.T.H.B
Mr Ali BOUDINA	Maître de Conférences/A	Examineur	à l'U.S.T.H.B
Mme Ferroudja BALI	Maître de Conférences/A	Examinatrice	à l'U.S.T.H.B
Mr Nadjib BENOSMANE	Maître de conférences/B	Invité	à l'U de M'Sila

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique appliquée option hétérocycle sous la direction du Professeur HAMDI. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et la sollicitude constante qu'il m'a témoignés lors de l'accomplissement de ce travail.

M^{me} BOUTEMEUR, je tiens à la remercier d'avoir pris en charge, avec efficacité et ténacité, le suivi de ce travail, je lui exprime ma profonde gratitude pour le soutien scientifique qu'elle m'a accordé, mais surtout pour sa disponibilité toutes les fois que le besoin se faisait sentir, pour l'écoute consentie et la clarté de ses relations humaines.

Madame Ratiba NEDJAR professeur à la faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B d'Alger, me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'elle trouve ici la preuve de ma respectueuse gratitude. .

Je remercie vivement, Mme Ferroudja BALI Maître de conférence à la faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B d'Alger, pour l'honneur qu'elle m'a fait d'accepter de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Ali BOUDINA, Maître de conférence à la faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B d'Alger, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de faire parti du jury.

Je remercie Monsieur Nadjib BENOUSMANE Maître de conférence B d'avoir accepté de faire parti du jury.

Je remercie Monsieur Y. RACHEDI professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B et membre de notre laboratoire. Je remercie Monsieur H. GERMOUCHE professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B qui nous permis de réaliser quelques spectres HPLC.

Merci à tous mes collègues du laboratoire.

Je remercie toute ma famille particulièrement ma mère ,ma femme, mes enfants , mon frère et ma sœur .

SOMMAIRE

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

PARTIE : I

Chapitre I. Mise au point bibliographique sur les Calix [4] resorcinarenes

I.1 Introduction	2
I.2 Historique.....	2
I.3 Nomenclature.....	3
I.4 Conformation des calix [4] arènes.....	4
I.5 Processus de synthèse en une seule étape du calix [4] résorcinarènes.....	5

Chapitre II. Généralités sur l'utilisation des fours à micro-onde

I.1 Introduction.....	6
II.2 Spécificités de l'activation micro-onde.....	6
II.3 Chauffage sous irradiations micro-ondes sans solvant.	7

PARTIE : II

Chapitre I. Introduction sur la synthèse par four à Micro-ondes

I.1 Introduction.....	9
I.2 Synthèse des calix [4] resorcinarenes sous irradiation micro-ondes.....	9
I.3 Mécanisme réactionnel.....	12
I.4 La Solubilité des calix [4] résorcinarènes	11
I.5 Evaluation de la pureté par HPLC.....	11
I.6 Etude en spectroscopie UV.....	12
I.7 Etude par spectroscopie Infra-Rouge.....	13
I.8 Etude par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C	15
I.8.1 Etude par ^1H RMN.....	15
I.8.2 Etude RMN ^{13}C	18

Chapitre II. Fonctionnalisation des calix [4] résorcinarènes

II.1 Introduction.....	19
II.2 O-Acylation des calix [4] résorcinarènes.....	19
II.3 Evaluation de la pureté des composés B1-B7 par HPLC.....	21
II.4 La solubilité des résorcinarènes o-acyles.....	22
II.5 Caractérisation des calix [4] résorcinarènes o-acyles par UV-Visible.....	22
II.6 caractérisation des calix [4] resorcinarenes o-acyles par Infra-Rouge.....	24

PARTIE : III

Application sur les calix [4] résorcinarènes

I. Introduction.....	28
II. Etude du phénomène d'inclusion deux molécules invitées (thiamine et glycine) vis à vis des calix [4] résorcinarènes.....	28
II.1.Choix de la molécule invitée	28
II.1.1Complexe d'inclusion à partir de la thiamine.....	30
a/ Le rôle de la thiamine	30
b/ Nomenclature et structure chimique.....	31
II.1.2 Complexe d'inclusion à partir de la glycine.....	31
a/ Le rôle de la glycine	32
b/Nomenclature et structure chimique.....	32
III. Les méthodes d'inclusion.....	32
IV. Techniques de caractérisation des complexe d'inclusion.....	33
IV.1. Etude en spectroscopie UV- Visible.....	33
IV.2 Etude par la spectroscopie infra rouge (FTIR).....	35

Partie expérimentale

I. Matériels et méthodes.....	41
II. Synthèses des dérivés calix [4] résorcinarénes.....	41
III. Réaction de O-Acylation.....	42
III.1.Synthèse du phényle benzoate.....	42
III.2.Synthèse des dérivés des calix [4] résorcinarénes O-Acylé.....	42
IV. Dispositif expérimental pour l'inclusion.....	44
IV.1.Matériel de la réaction d'inclusion.....	44
IV.2.Conditions expérimentales.....	44
IV.3. Solvant utilisés.....	45
V. Méthodes de préparation des complexes d'inclusions.....	45
CONCLUSION GENERALE.....	46
ANNEXE.....	47
REFERENCES.....	73

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

EtOH : Ethanol.

MeOH: Méthanol.

HCl : Acide chlorhydrique.

EG : Ethylène glycol.

MO : Micro-onde.

Rd : Rendement.

Pf : Point de fusion.

TR : Temps de la Réaction.

Tr : 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.

¹H- RMN: Résonnance Magnétique Nucléaire du proton.

λ_{max} : Longueur d'Onde d'Absorption Maximale.

KBr : Bromure de potassium.

R : Radical.

K₂CO₃ : Carbonate de Potassium.

KOH : Hydroxyde de potassium.

TBAB : Bromure de tétrabutylammonium.

Δλ : Déplacement Bathochromique.

T : Température.

°C : Degré Celsius.

C : Concentration.

M : Mol/l.

h : Heure.

MM : Masse molaire.

g/mol : Gramme/mol.

nm : Nanomètre

MHz : Méga hertz

Figure1 : Formule générale des calix[n]resorcinarènes	02
Figure2 : Formule générale des calixarènes.....	03
Figure3 : Conformations des calix[4]résorcinarènes	04
Figure4 : Four a micro-onde domestique modifié	07
Figure5 : Spectre HPLC du calix [4] résorcinaréne A₆	11
Figure6 : Spectre UV-visible du calix [4] résorcinaréne A₆	12
Figure7 : Spectre FTIR du calix [4] résorcinaréne A₆	13
Figure8 : Les protons aromatiques de l'unité de résorcinol	16
Figure9 : Spectre HPLC du composé B₆	19
Figure10 : Spectre UV calix[4]résorcinarènes o.acylée B₆	20
Figure11 : Superposition des spectres UV des produits A₆ et B₆	21
Figure12 : Spectre FTIR du calix[4]resorcinaréne o.acylé B₅	22
Figure13 : Superposition des spectres FTIR des composés A₅ et B₅	23
Figure14 : Spectre FTIR du composé B₆	24
Figure15 : Superposition des spectres FTIR des composés A₆ et B₆	24
Figure16 : La structure de la molécule pyrophosphate de thiamine	28
Figure17 : La structure de la molécule thiamine	28
Figure18 : La structure de la molécule glycine	29
Figure29 : Spectres UV-visible de la thiamine, calix[4]résorcinaréne pur et le complexe d'inclusion (calix[4]résorcinaréne/thiamine).....	31
Figure20 : Spectres UV-visible de la glycine, calix[4]résorcinaréne A₆ et le complexe d'inclusion (calix[4]résorcinaréne/glycine).....	32
Figure21 : Superposition des spectres UV du complexe d'inclusion et du calix[4]résorcinaréne A₆	33
Figure22 : Spectre FTIR de la thiamine.....	34
Figure23 : Spectre FTIR du composé A₆	34
Figure24 : Superposition des spectres FTIR du complexe d'inclusion, de la thiamine et du calix[4]résorcinaréne: A₆	36
Figure25 : Spectre FTIR de la Glycine.....	37
Figure26 : Superposition des spectres FTIR du complexe d'inclusion, de la glycine et du calix[4]résorcinaréne pur: A₆	38
Figure27 : Spectre FTIR de la bande de vibration de la fonction OH des trois composés (A₆ , thiamine, complexe d'inclusion).....	39
Figure28 : Spectre UV des calix[4]resorcinarènes.....	48

Figure29 : Spectre IR des calix[4]resorcinarènes	48
Figure30 : Spectre HPLC A₁	49
Figure31 : Spectre HPLC A₄	50
Figure32 : Spectre HPLC du A₅	51
Figure33 : Spectre HPLC du A₂	52
Figure34 : Spectre HPLC du A₃	53
Figure35 : Spectre HPLC du A₇	54
Figure36 : Spectre RMN ¹ H A₃	55
Figure37 : Spectre RMN ¹³ C A₃	56
Figure38 : Spectre RMN ¹ H A₆	57
Figure39 : Spectre RMN ¹³ C A₆	58
Figure40 : Spectre RMN ¹³ C A₇	59
Figure41 : Spectre RMN ¹ H A₁	60
Figure42 : Spectre FTIR du composé A₁	61
Figure43 : Spectre FTIR du composé A₂	61
Figure44 : Spectre FTIR du composé A₃	62
Figure45 : Spectre FTIR du composé A₄	62
Figure46 : Spectre FTIR du composé A₅	63
Figure47 : Spectre FTIR du composé A₆	63
Figure48 : Spectre FTIR du composé A₇	64
Figure49 : Spectre FTIR du composé B₁	64
Figure50 : Spectre FTIR du composé B₂	65
Figure51 : Spectre FTIR du composé B₃	65
Figure52 : Spectre FTIR du composé B₄	66
Figure53 : Spectre FTIR du composé B₅	66
Figure54 : Spectre FTIR du composé B₆	67
Figure55 : Spectre FTIR du composé B₇	67
Figure56 : Spectre HPLC du B₄	68
Figure57 : Spectre HPLC du B₂	69
Figure58 : Spectre HPLC du B₃	70
Figure59 : Spectre HPLC du B₁	71
Figure60 : Spectre HPLC du B₅	72

Tableau 1 : Illustre les différentes caractéristiques physiques des produits obtenus A_i	10
Tableau 2 :Temps de rétention et les puretés des produits obtenus A_i	12
Tableau 3 : Bandes d'absorption des calix[4]resorcinarenes A_i	13
Tableau 4 : Bandes de vibrations observées en spectroscopie FTIR pour tous les composés A_i	14
Tableau 5 : ¹ H RMN des composés (A₄ , A₅ , A₆ , A₇).....	15
Tableau 6 Illustre les valeurs des déplacements chimiques des protons H _a , H _b et H _c (A₄ , A₅ , A₆ , A₇)	15
Tableau 7 :RMN du ¹³ C des composés (A₅ , A₆ , A₇).....	16
Tableau 8 : Caractéristiques physiques et le temps de réaction des produits B_i	18
Tableau 9 :Temps de rétention des composés B_i	19
Tableau 10 :Bandes d'absorption en UV-visible des produits B_i	21
Tableau 11 : Bande de Vibrations observées dans le spectre FTIR des produits B_i	25
Tableau 12 : Bandes d'absorption en UV-visible des produits (A₆ , A₆/th , A₆/gl) pour le temps de la réaction :15mn.....	30
Tableau 13 : Bandes d'absorption en UV-visible des produits (A₆ , A₆/th , A₆/gl) pour le temps de la réaction : 24h.....	30
Tableau 14 : Bandes de vibration FTIR des produits (A₆ , A₆/th , A₆/gl)	38

Schéma1 :Schéma de la synthèse a une seule étape	05
Schéma2 : Schéma de la synthèse des calix [4] résorcinarènes.....	09
Schéma3 : Mécanisme réactionnel de la synthèse des calix[4]résorcinarènes.....	10
Schéma4 :Réaction de la O.ACylation du phénol	17
Schéma 5 :Réaction O.Acylation des Calix [4] résorcinarènes.....	18
Schéma6 : Complexe d'inclusion calix[4]résorcinarènes A ₆ /Thiamine	27
Schéma7 : Complexe d'inclusion calix[4]résorcinarènes A ₆ /Glycine.....	28

INTRODUCTION

GENERALE

Le résorcinol est considéré comme matière première intéressante dans plusieurs domaines (pharmacie, agriculture, colorants), l'une des réactions qui a été étudiée ces dernières années est sa condensation avec les aldéhydes aliphatiques et aromatiques pour l'obtention des calix [4] résorcinarènes appartenant à la famille des calixarènes [1, 2, 3, 4, 4, 6,7].

Les calix [4] resorcinarenes sont des entités macrocycliques constituées de 4 unités résorcinoliques, reliées entre elles par des ponts méthyléniques au niveau des positions ortho de la fonction hydroxyle. Ils présentent une cavité hydrophile au niveau des groupements hydroxyles et une autre cavité hydrophobe au niveau des noyaux benzéniques. Les calix [4]résorcinarenes ont en effet une structure intéressante pour la complexation des cations mais ils ont surtout la propriété de pouvoir être fonctionnalisés de façon très variée [8].

En effet, il est facile de fonctionnaliser ces molécules, soit sur la partie haute et basse pour leur conférer de façon modérée et/ou contrôlée diverses propriétés.

Notre étude comporte trois parties :

La première partie contient deux chapitres, l'un est consacré à une mise au point bibliographique sur la chimie des calix [4] résorcinarenes et l'autre aux généralités sur le micro -onde et son utilisation.

Dans la deuxième partie, deux chapitres ont été développés :

- L'un sur la synthèse des calix[4] résorcinarènes par les deux modes de chauffages
- L'autre sur la réaction de la O- Acylation de ces derniers.

La troisièmes partie est consacrée à l'application des calix [4] résorcinarènes dans le domaine de reconnaissance moléculaire des molécules à intérêt biologiques telles que : la thiamine et la glycine.

Partie I

CHAPITRE I

Mise au point bibliographique sur les

Calix [4] resorcinarenes

I.1 Introduction :

Les calix [4] resorcinarenes constituent une famille d'oligomères cycliques de résorcinol et d'aldéhyde, leur chimie est extrêmement développée et leurs propriétés complexantes très variées. En particulier, les calix [n] resorcinarenes sont des entités macrocycliques constituées de n unités résorcinoliques ($n = 4-20$) reliées entre elles par des ponts méthyléniques au niveau des positions ortho de la fonction hydroxyle. Ces macrocycles sont obtenus par condensation des aldéhydes sur le résorcinol en milieu basique [9]. Ils présentent une cavité hydrophile au niveau des groupements hydroxyle et une cavité hydrophobe entre les noyaux benzéniques selon la **Figure 1**.

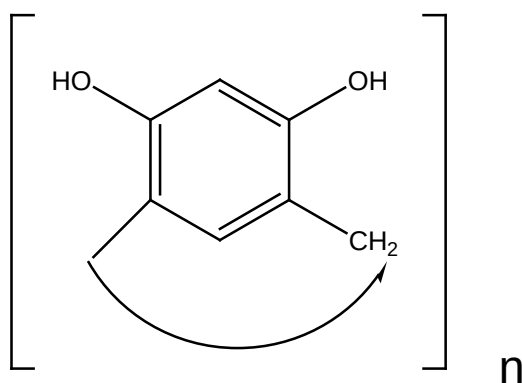


Figure 1 : Formule générale des calix [n] resorcinarenes

I.2 Historique :

L'origine des calixarènes remonte à plus d'un siècle, quand en 1872, A. Von Baeyer, qui s'intéressait à la préparation de nouveaux colorants artificiels, explora la réaction des cétones et d'aldéhydes avec différents phénols [10]. Dans le cas de la réaction entre le formaldéhyde et le phénol, il observa la formation d'une résine sombre. A l'époque, il était loin de comprendre la nature des produits formés. Trente ans plus tard L. Baekeland, s'intéressant à cette même condensation, produisit en 1907 la Bakélite, premier polymère synthétique commercialisé [11]. Au début des années 40, A. Zinke et E. Ziegler, en étudiant la réactivité de phénols *para*-substitués avec le formaldéhyde, proposèrent l'existence d'une structure de type tétramère cyclique (non confirmée) en plus des polymères linéaires attendus [12]. Ce n'est qu'à la fin des années 70 que cette hypothèse fut totalement confirmée par une étude cristallographique réalisée par G. D. Andretti [13].

Avec l'essor de la chimie bio-organique à la même époque D. C. Gutsche tenta d'approfondir les connaissances acquises sur ce type de macrocycles en jouant sur les conditions expérimentales de cette réaction afin de modifier la taille des oligomères cycliques formés. Il a établi le rôle joué par la proportion et la nature de la base employée dans le processus de condensation. Il a mis à point l'existence de composés comportant 4 à 8 unités phénoliques présentant des propriétés réceptrices intéressantes [14]. Actuellement des oligomères comportant jusqu'à 16 unités phénoliques peuvent être synthétisés [15, 16, 17].

I.3 Nomenclature :

Gutsche introduisit le terme calix [n] résorcinarènes, dans lequel le préfixe calix, provenant du grec, signifie vase **Figure 2**.

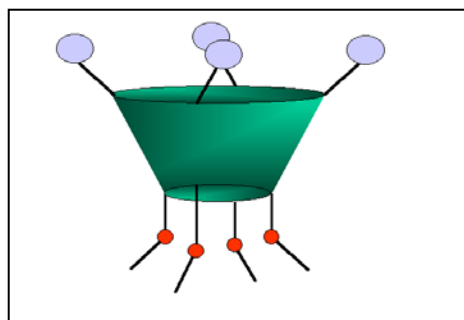


Figure 2 : Formule générale des calixarènes

Le suffixe résorcinarènes est utilisé en raison de la présence des groupements aromatiques résorcinoliques reliés en position ortho pour former la structure cyclique, le nombre entre crochet indiquant quant à lui le nombre d'unités résorcinoliques. Ainsi le tétramère cyclique ($n = 4$) composé de 4 unités résorcinol, est nommé de manière abrégée, calix [4] résorcinarènes. C'est dans les calix [4] résorcinarènes que l'on retrouve une forme conique en raison des liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les groupements hydroxyles imposant ainsi une inclinaison des résorcinols et permettant de les assimiler à des vases (en grec : calix). L'addition de préfixes supplémentaires permet d'identifier la nature des groupements en position para sur les résorcinols.

I.4 Conformation des calix [4] résorcinarènes :

A l'état solide, tout comme en solution, le calix [4] résorcinarènes adopte une forme conique (liaisons H) dans laquelle peuvent se distinguer deux bords : le bord inférieur ou bord étroit où se retrouvent les groupements hydroxyles, et le bord supérieur ou bord large constitué par les groupements en position para.

Le squelette calix [4] résorcinarènes fait preuve d'une grande flexibilité en raison d'une rotation possible des unités phénoliques au niveau des pont méthyléniques. Ainsi les calix [4] résorcinarènes peuvent exister sous la forme de quatre conformations par basculement de ces unités de part et d'autre du plan moyen délimité par les groupements méthylènes (**Figure 3**). Elles sont appelées cône, cône partiel, 1,2 alternée et 1,3 alternée [19].

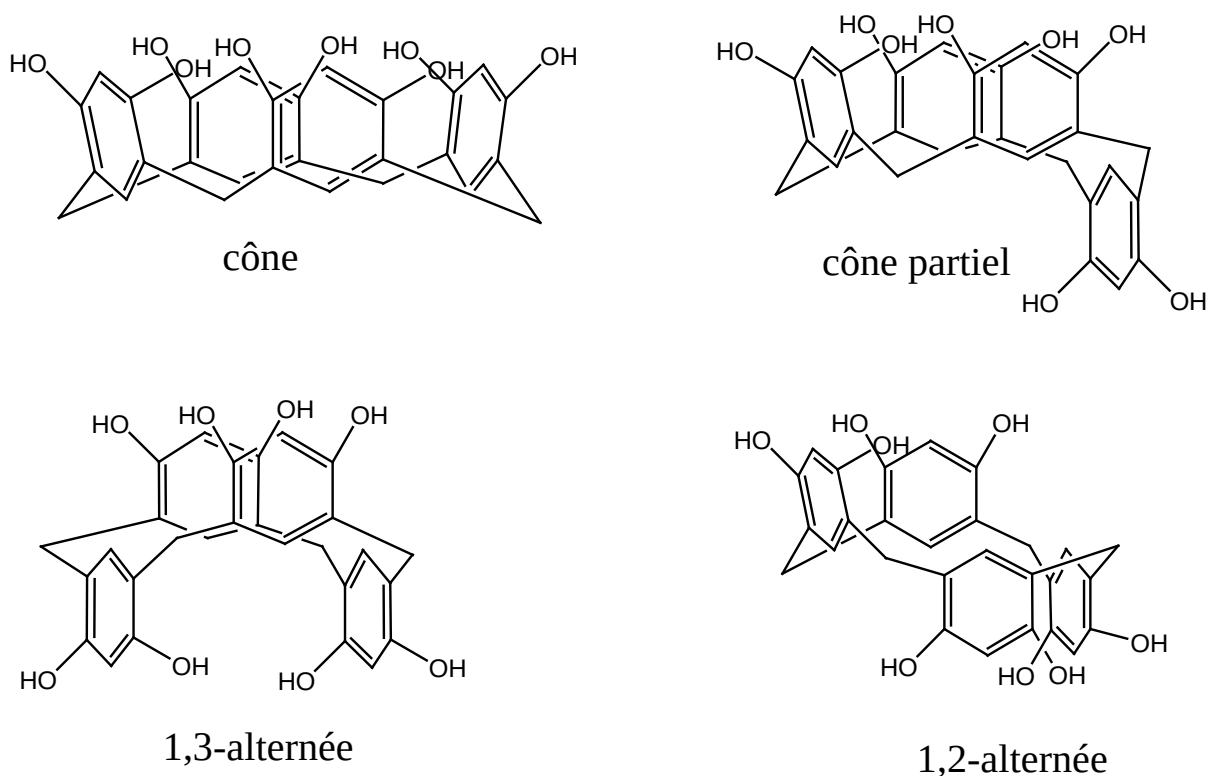


Figure 3 : Conformations des calix [4] résorcinarènes

I.5 Procédé de synthèse des calix [4] résorcinarénes :

Les calix [4] résorcinarénes sont obtenus par la réaction de condensation d'aldéhydes sur le résorcinol en présence d'une base, telle qu'elle a été décrite par Zinke et Ziegler [20]. Cette réaction permet d'obtenir les différents calix [n] résorcinarénes souhaités en jouant sur la nature de la base, le rapport des réactifs et la température de chauffage [21].

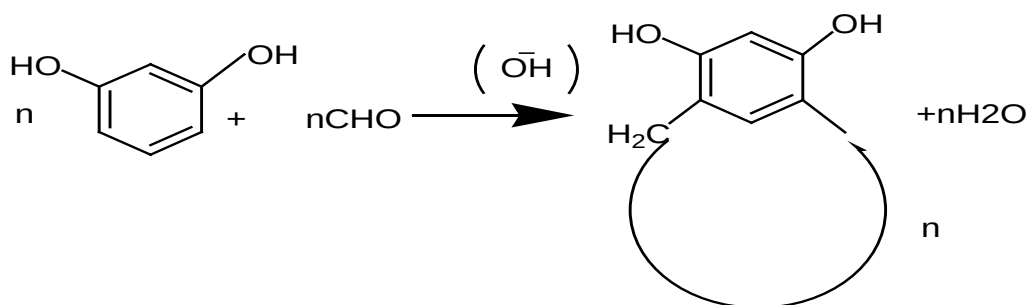


Schéma 1 : Synthèse à une seule étape

Bien que l'utilisation de la base dans la réaction de condensation du formaldéhyde sur le résorcinol demeure la méthode de choix pour la synthèse des calix [4] résorcinarénes mais N. Caro, Ber en 1892 a réalisé la réaction avec l'acide-catalyse dans des conditions appropriées, rapporte également le même produit [22].

CHAPITRE II

Généralités sur l'utilisation des fours à micro-ondes

II.1 Introduction :

C'est au cours des années 1975 que les fours micro-ondes domestiques sont apparus dans les laboratoires [23]. Utilisés initialement pour sécher la verrerie ou réaliser des réactions de minéralisation, ce n'est que depuis le milieu des années 1980 [24-25-26-27-28] que le four à micro-ondes s'est révélé être un bon équipement pour réaliser des synthèses organiques, remplaçant le célèbre « reflux ». Ce chauffage au cœur de la matière assure un gain de temps considérable ainsi que l'augmentation de la sélectivité et du rendement. Cette nouvelle approche de la synthèse porte le nom « chimie verte » [29-30-31-32-33-34-35]. En effet une nouvelle dynamique anime de nombreux laboratoires en cherchant à développer la chimie en respectant au mieux l'environnement.

II.2 Spécificités de l'activation micro-onde :

L'activation micro-onde résulte de deux contributions :

- Une d'origine purement thermique résultant de l'agitation moléculaire causée par l'inversion des dipôles avec les alternances du champ électrique [36].
- Une contribution spécifique, d'origine électrostatique résultant d'interactions de type dipôles - dipôles entre les molécules polaires et le champ électrique [37-38].

L'importance relative de ces deux types d'effets peut être appréciée en faisant des comparaisons entre les résultats obtenus sous radiations micro-ondes et ceux obtenus par chauffage classique. La synthèse chimique sous radiations micro-ondes constitue donc une technique de plus en plus utilisée en synthèse organique, elle permet de tester rapidement et avec des rendements appréciables de nouvelles voies de synthèses [39]. Quelques essais de synthèses industrielles ont été réalisés mais c'est surtout en laboratoire que l'on pratique ce type d'activation. Nous proposons un schéma d'un four à micro-onde domestique modifié utilisé en synthèse organique **Figure 4**.



Figure 4 : Four a micro-onde domestique modifié

II.3 Chauffage sous irradiations micro-ondes sans solvant :

Travailler en phase solide implique une certaine préparation du solide. En effet, l'imprégnation des réactifs sur le solide se fait à partir d'une solution de ces réactifs dans un solvant volatil (éthanol, dichlorométhane,...) dans laquelle est ajoutée le support solide minéral, après homogénéisation, la pâte obtenue est passée soit à l'évaporateur rotatif soit séchée à l'air libre et ensuite soumise aux radiations micro-ondes [40]. La quantité de support s'estime en évaluant la surface des molécules à adsorber[41]. Prenons l'exemple de la réduction du benzyle sur alumine. On peut estimer la surface de la molécule de benzyle à : $500 \text{ pm} \times 1 \text{ nm}$ ($0,5 \text{ nm}^2$). Celle du tétrahydroborate de sodium à : $200 \text{ pm} \times 200 \text{ pm}$ ($0,04 \text{ nm}^2$)[33]. 500 mg de benzyle correspond à $1,4 \times 10^{21}$ molécules, soit une surface de 700 m^2 . Or l'alumine utilisée ici possède une surface spécifique de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$: il faut donc pour

Adsorber le benzyle et NaBH_4 environ 3g d'alumine. En fin d'utilisation, les argiles peuvent être régénérées par un lavage au méthanol suivi d'un séchage au four micro-ondes [42-43-44].

Partie II

CHAPITRE I

Synthèses

Des

Calix [4] resorcinarenes

I.1 Synthèse des calix [4] résorcinarènes par la méthode conventionnelle :

Nous avons procédé à la synthèse des calix [4] résorcinarènes par la méthode conventionnelle (reflux classique) selon la méthode de M Hadidi et ses collaborateurs [45]. Les calix [4] résorcinarènes ont été ainsi obtenus en mélangeant des quantités équimolaires de résorcinol et d'aldéhydes dans un mélange d'éthanol et d'acide chlorhydrique concentré (2 /1). Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant six heures (06h), après l'addition de l'eau, le précipité apparaît, filtré et lavé plusieurs fois à l'eau pour enlever les traces d'acide.

Remarque : nous sommes limités dans notre cas aux aldéhydes aliphatiques.

I.2 Synthèse des calix [4] résorcinarènes sous radiation micro-ondes :

La même réaction a été reprise sous radiation micro-ondes en mélangeant des quantités équimolaires de résorcinol et d'aldéhydes dans un mélange de 2-éthoxy éthanol et d'acide chlorhydrique(37%) dans le rapport 2/1 selon la méthode de M Hadidi et ses Collaborateurs [45]. Le mélange réactionnel est soumis aux radiations micro-ondes pendant trois minutes avec une puissance de 100W. Après l'addition de l'eau distillée le précipité se forme, filtré puis lavé à l'eau plusieurs fois.

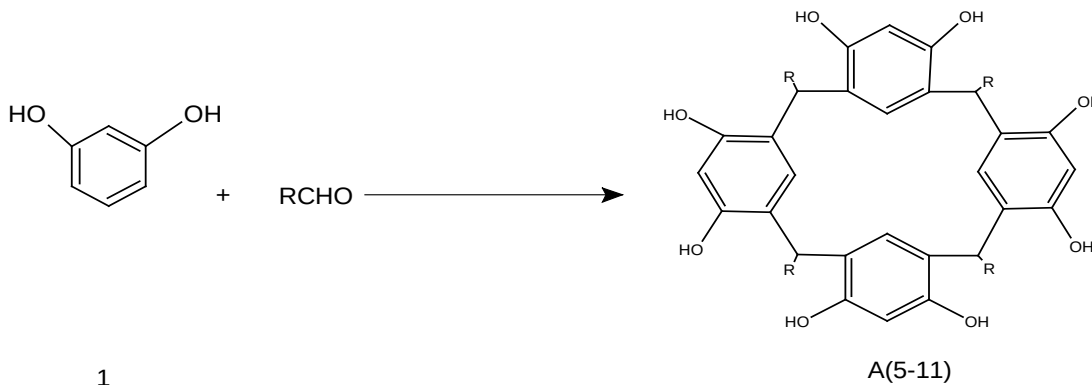
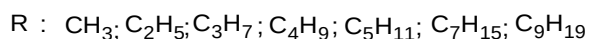


Schéma 2 : Synthèse des calix [4] résorcinarènes

I.3 Mécanisme réactionnel :

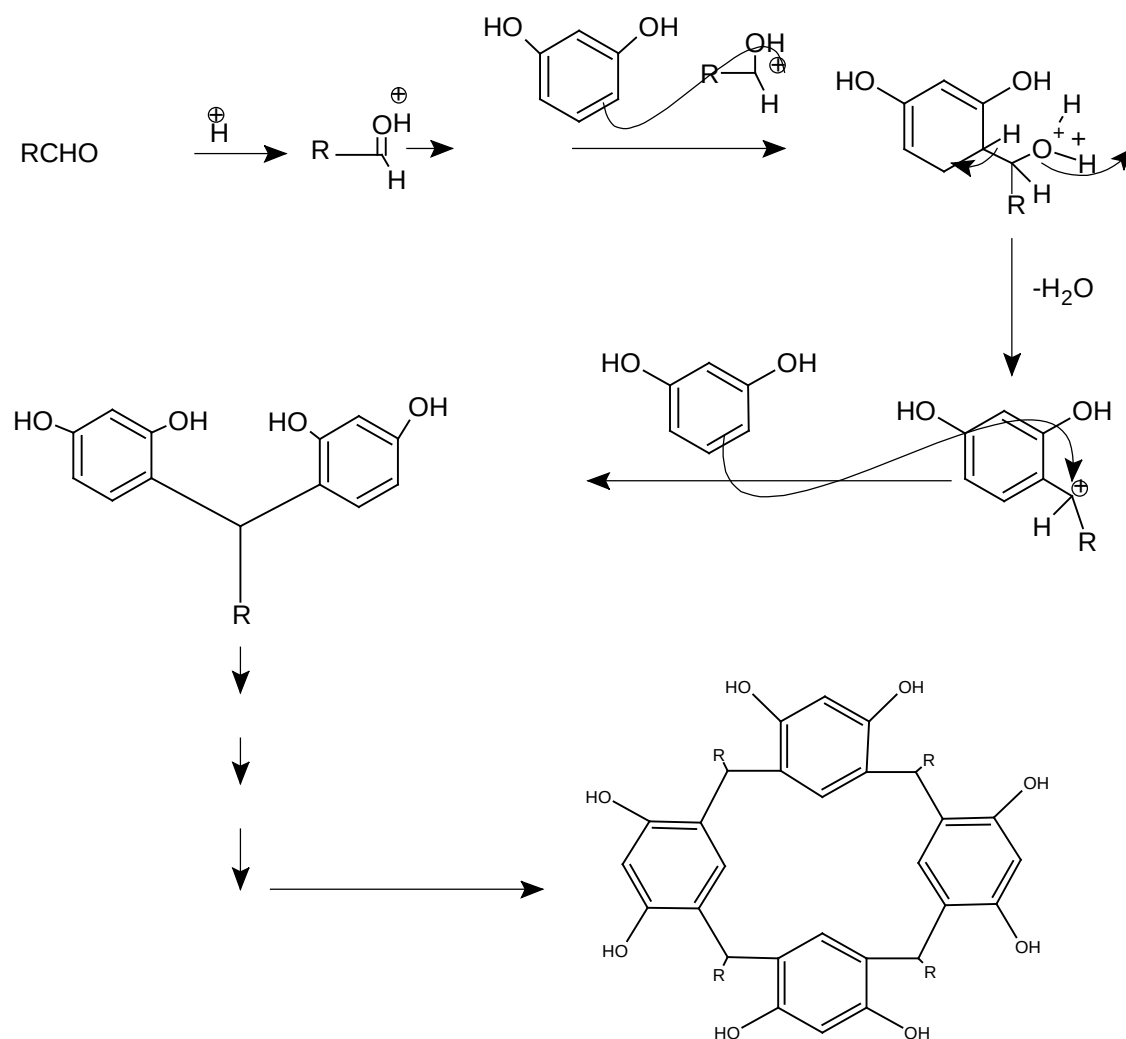


Schéma 3 : Mécanisme réactionnel de la synthèse des calix [4] résorcinarènes

Le tableau ci-dessous illustre les différentes caractéristiques des produits obtenus :

Composés	R	Rdt % (conv)	Tr (mn) (conv)	Rdt %(MO)	T (mn) (MO)	PF(°C)	PF Litt.(°C)
A₁	CH ₃	60	360	72	3	>298	>300
A₂	C ₂ H ₅	53	360	69	3	>298	-----
A₃	C ₃ H ₇	58	420	62	5	>298	-----
A₄	C ₄ H ₉	69	420	75	5	>298	>300
A₅	C ₅ H ₁₁	70	480	84.5	6	>298	>300
A₆	C ₆ H ₁₃	72	480	80	6	>298	>300
A₇	C ₇ H ₁₅	69	480	85	6	>298	295 décomp

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des produits A_i

La synthèse par la méthode non conventionnelle (MO) nécessite de très faibles volumes de solvant (environ 4 ml) au lieu de 10 à 15ml (reflux classique) avec une réduction considérable sur le temps de la réaction (de 360 à 3 ou 6 mn). Les rendements sont comparables ou légèrement supérieurs à ceux obtenus avec un chauffage classique.

I.4/ Etude de la solubilité des calix [4] résorcinarènes :

Nous avons étudié la solubilité de tous nos produits dans différents solvants. Généralement les calix [4] resorcinarenes sont solubles dans l'acétonitrile et les alcools, particulièrement l'éthanol qui reste le meilleur solvant.

I.5 Evaluation de la pureté par HPLC :

L'analyse par HPLC a été effectuée sur une colonne C₁₈ en mode inverse, en utilisant comme phase mobile acétonitrile / eau (70/30), avec un débit de 1ml/min. Les produits ont été solubilisés dans l'acétonitrile, Parmi les différents chromatogrammes nous proposons celui du composé **A₆** (Figure 5).

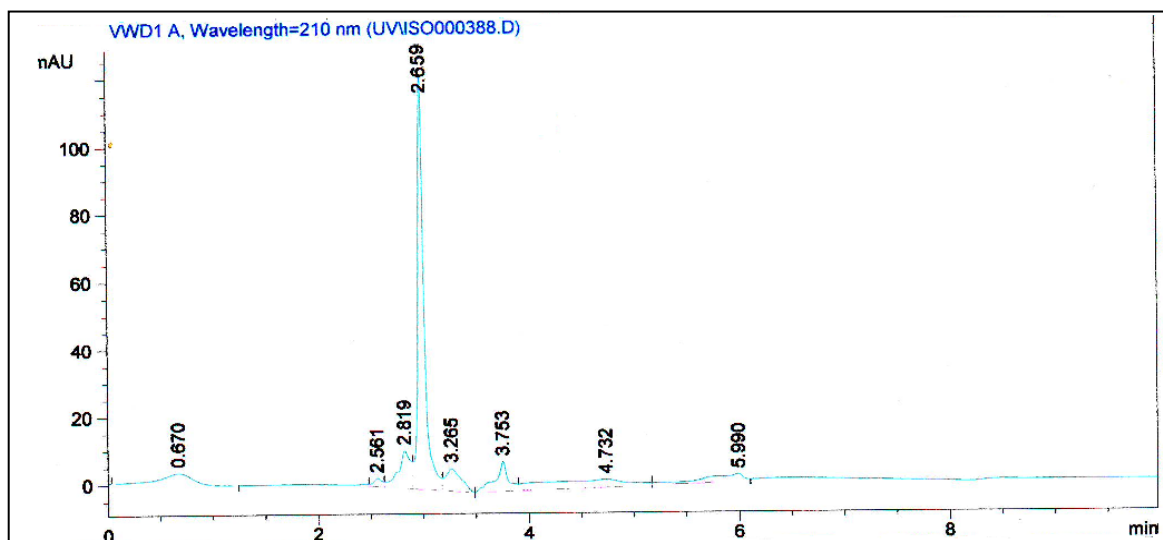


Figure 5 : Chromatogramme du produit **A₆**

Les résultats des temps de rétention et les puretés des produits obtenus sont rapportés dans le tableau 2.

Composés	Tr (mn)	Puretés (%)
A₁	2.129	71.40
A₂	2.197	53.89
A₃	2.218	81.60
A₄	2.237	74.22
A₅	2.405	83.90
A₆	2.659	71.83
A₇	2.918	95.33

Tableau 2 : Evaluation des puretés des composés des produits obtenus **A_i**

Nous remarquons que les valeurs des temps de rétention pour tous les calix [4] résorcinarénes varient entre 2.13-2.92 mn. Nous constatons également que plus la chaîne aliphatique augmente plus la valeur du temps de rétention est grande.

I.6/ Etude en spectroscopie UV-visible :

Les spectres UV-visible des calix [4] resorcinarenes montrent une bande d'absorption dans le domaine variant entre 286-288 nm. Parmi les différents spectres nous proposons celui du composé **A₆** (figure I.2), celui-ci montre une bande à 288 nm attribuable à la transition $\pi-\pi^*$ de la double liaison C=C des cycles benzéniques [46].

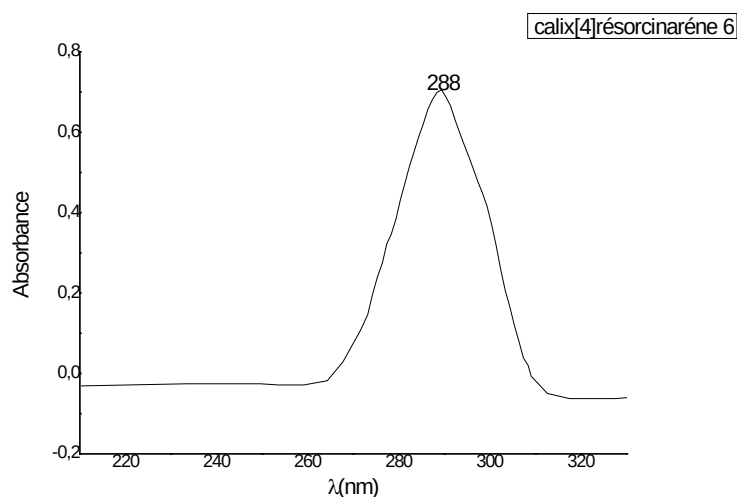


Figure 6 : Spectre d'UV-visible du produit **A₆**

Le tableau ci-dessous représente les bandes d'absorption de tous les calix [4] resorcinarenes synthétisés :

Composés	λ nm	Absorbance	Attribution
A₁	288.09	1.68	C=C
A₂	287.02	0.55	C=C
A₃	286.09	2.12	C=C
A₄	287.92	0.38	C=C
A₅	287.17	0.81	C=C
A₆	288.00	0.82	C=C
A₇	287.35	1.17	C=C

Tableau 3 : Bandes d'absorption des produits **A_i**

I.7 Etude par spectroscopie Infra-Rouge :

L'analyse Infra-Rouge a été réalisée en suspension dans KBr, les fréquences des principales bandes de vibrations des composés **A** (1-7) se trouvent dans tableau I-4. Parmi les différents spectres, nous proposons celui du composé **A6** qui montre une bande caractéristique de la fonction OH à 3412 cm^{-1} , une bande à 2962 cm^{-1} attribuable aux C-H aliphatique et une bande à 1619 cm^{-1} caractéristique des doubles liaisons C=C aromatiques et enfin la bande à 1287 cm^{-1} due aux vibrations de la liaison C-O.

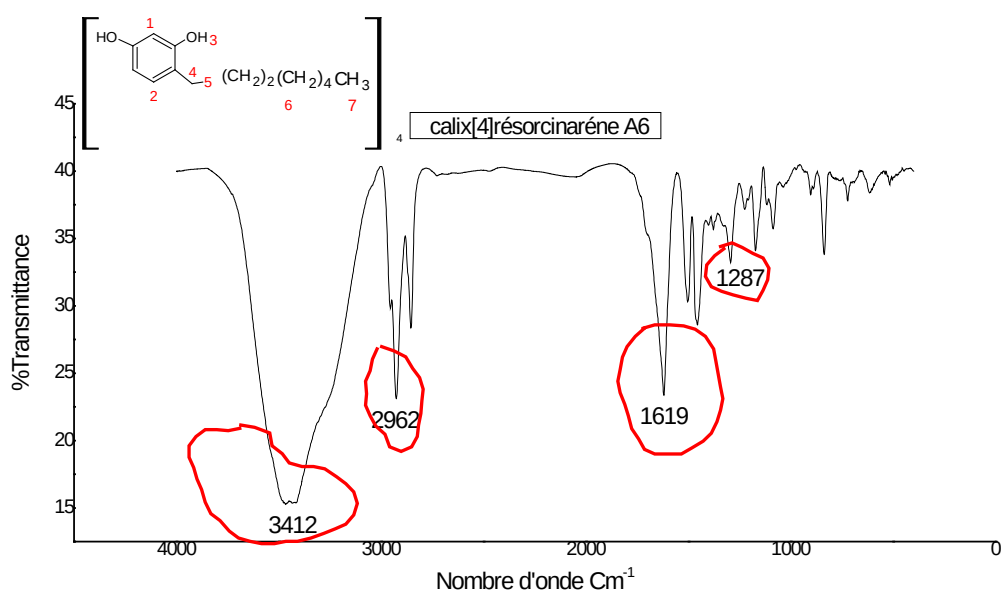


Figure 7: Spectre FTIR du produit **A₆**

Le tableau 4 : représente les fréquences (cm^{-1}) des différentes bandes de vibrations observées en spectroscopie FTIR pour tous les composés:

Fonctions Composés	γ (O-H) cm^{-1}	γ (C-H) cm^{-1} aliphatique	γ (C=C) cm^{-1}	γ (C-O) cm^{-1}
A₁	3432.43	2962.71	1619.32	1261.86
A₂	3382.20	2947.46	1620.34	1261.10
A₃	3374.58	2962.71	1627.97	1277.12
A₄	3427.97	2963.27	1605.08	1278.08
A₅	3397.46	2948.58	1609.88	1292.37
A₆	3412.71	2962.98	1606.96	1287.47
A₇	3313.56	2955.08	1609.88	1298.27

Tableau 4 : Bandes des vibrations des produits **A_i**

I.8 Etude par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C :

La structure de quelques calix [4] résorcinarènes a été identifiée par ^1H RMN et par le ^{13}C .

I.8.1 Etude par ^1H RMN :

Les spectres ^1H RMN confirment la structure chimique des calix [4] résorcinarènes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.

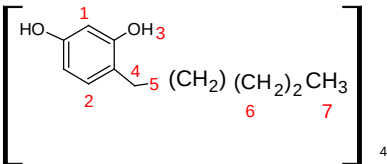
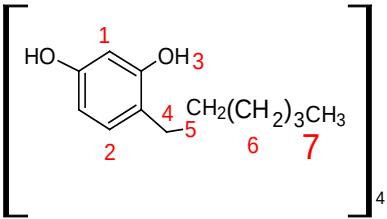
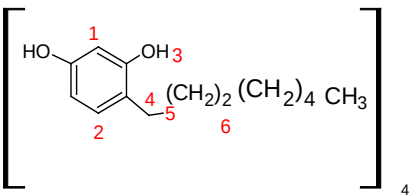
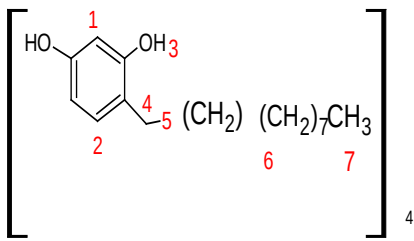
Structure	δ_{ppm}	Nbre de protons	Multiplicité	Attribution
A₄ 	8.62	8	S	OH (3)
	4.28	4	T	CH (4)
	6.23	4	S	ArH (1)
	7.55	4	S	ArH (2)
	0.89	12	T	CH ₃ (7)
	1.27	16	M	CH ₂ (6)
	2.28	8	M	CH ₂ (5)
A₅ 	8.65	8	S	OH (3)
	4.28	4	T	CH (4)
	6.23	4	S	ArH (1)
	7.52	4	S	ArH (2)
	0.92	12	T	CH ₃ (7)
	1.33	24	M	CH ₂ (6)
	2.27	8	M	CH ₂ (5)
A₆ 	8.60	8	S	OH (3)
	4.28	4	T	CH (4)
	6.10	4	S	ArH (1)
	7.24	4	S	ArH (2)
	0.88	12	T	CH ₃ (7)
	1.27	32	M	CH ₂ (6)
	2.28	16	M	CH ₂ (5)
A₇ 	7.25	8	S	OH (3)
	4.35	4	T	CH (4)
	6.20	4	S	ArH (1)
	7.14	4	S	ArH (2)
	0.86	12	T	CH ₃ (7)
	1.27	56	M	CH ₂ (6)
	2.24	8	M	CH ₂ (5)

Tableau 5 : Déplacements chimiques ^1H des composés (**A₄**, **A₅**, **A₆**, **A₇**)

Les calix [4] résorcinarènes sont généralement identifiés par les protons aromatiques de l'unité résorcinol H_a et H_b et du proton méthylène H_c (figure I.5). Les trois protons apparaissent en tant que singuliers, les valeurs des déplacements chimiques des trois protons sont regroupées dans le tableau 6.

Composées	H_a	H_b	H_c
A4	6.23	7.55	4.28
A5	6.23	7.52	4.28
A6	6.10	7.24	4.28
A7	6.20	7.14	4.35

Tableau.6 : Déplacements chimiques des protons H_a , H_b et H_c

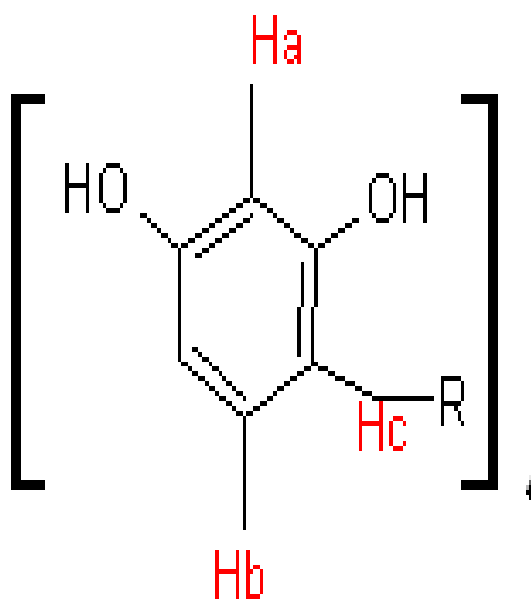


Figure 8 : Protons aromatiques de l'unité de résorcinol

I.8.2 Etude par RMN ^{13}C :

Les spectres RMN ^{13}C ont été réalisés dans CDCl_3 ou l'acétone $-\text{d}_6$. Les déplacements chimiques sont rapportés dans le tableau 7.

Composés	$\delta^{13}\text{C}$
A5	14.43, 23.42, 28.65, 32.65, 34.15, 34.23, 103, 124, 125, 152
A6	14.23, 23.42, 29.65, 30.65, 35.15, 53.97, 107, 137, 151
A7	14.14, 22.71, 27.97, 29.62, 31.94, 35.54, 38.36, 97.37, 107.5, 138.15, 150

Tableau 7 : Déplacements chimiques ^{13}C des composés (**A₅**, **A₆**, **A₇**)

Conclusion :

La structure des calix [4] resorcinarenes a été confirmée par les différentes méthodes d'analyse (UV visible, FTIR, RMN du proton et du carbone 13).

CHAPITRE II

Fonctionnalisation

Des

Calix [4] resorcinarenes

II.1 Introduction :

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été développés sur la fonctionnalisation des calix [4] résorcinarènes [47, 48, 49,50]. L'intérêt de ces calix [4] résorcinarènes réside sur le fait qu'ils possèdent un grand nombre de sites fonctionnalisables qui peuvent être substitués, tant sur la partie haute que sur la partie basse du macrocycle. Ces fonctionnalisations conduisent à une très grande variété de composés utilisés dans diverses applications. Les groupements hydroxyles des calix [4] résorcinarènes qui constituent un des sites favorables pour l'introduction d'autres groupements fonctionnels présentant diverses réactivités. La fonctionnalisation des hydroxyles du calix [4] résorcinarènes peut être totale ou partielle selon les conditions opératoires choisies. Parmi ces réactions de fonctionnalisation, nous citons l'O-Acylation du phénol sous radiations micro-ondes qui a été décrite par Dariusz [51].

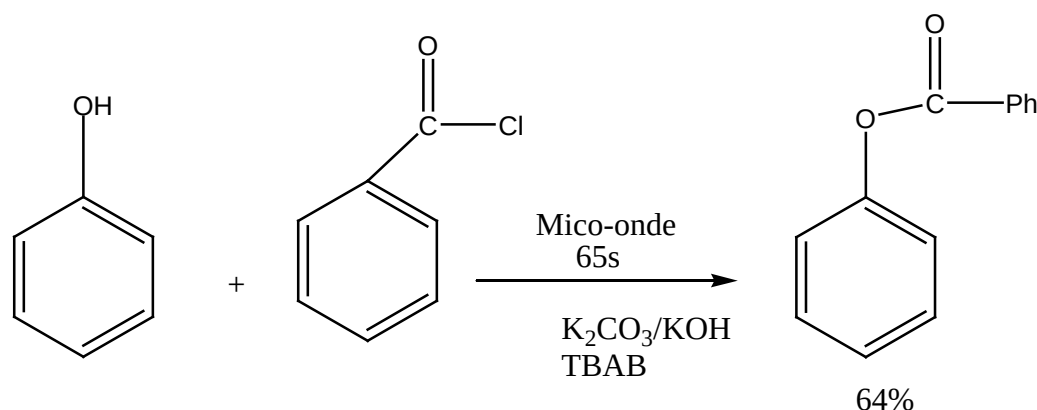


Schéma. 4 : O-Acylation du phénol

II.2 O-Acylation des calix [4] résorcinarènes :

Parmi les différentes fonctionnalisations des calix [4] resorcinarenes, nous avons tenté la O- Acylation. Pour cela nous avons d'abord repris la réaction d'O- Acylation du phénol par le chlorure de benzoyle sous radiations micro-ondes qui a été décrite par Dariusz [51]. Cette réaction a donné lieu à la formation d'un produit dont le point de fusion est comparable à celui de la littérature. Par la suite, nous avons testé la O-Acylation des calix [4] résorcinarènes **A(1-7)** en utilisant le chlorure de benzoyle comme agent d'acylation selon la méthode décrite par Dariusz [51]. Un mélange équimolaire de calix [4] résorcinarènes et de

chlorure de benzoyle en présence de base (K_2CO_3/KOH) et d'un catalyseur (TBAB) est soumis aux radiations micro-ondes pendant quelques minutes. Le résidu de la réaction est solubilisé dans le dichlorométhane, après évaporation de la phase organique, un solide blanc est obtenu. Le rendement est de 54 % et le point de fusion est de 100 -100,2°C.

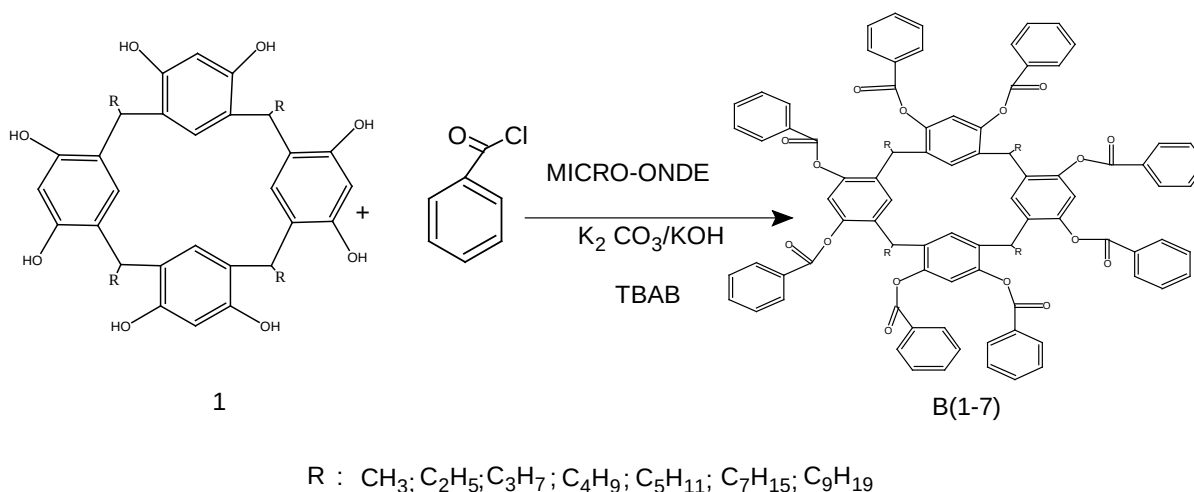


Schéma 5: O-Acylation des calix [4] résorcinarènes

Le tableau II.1 ci-dessous illustre les différentes caractéristiques physiques et le temps de réaction des produits obtenus par l'O-Acylation des calix [4] resorcinarènes.

Composés	R	Rdt %	t (mn)	Pf (°C)	Pf litt(°C)
B₁	CH_3	52	2	190	-----
B₂	C_2H_5	61	3	134	-----
B₃	C_3H_7	63	3	148	-----
B₄	C_4H_9	73	3	262	-----
B₅	C_5H_{11}	63	3	254	-----
B₆	C_6H_{13}	49	4	188	-----
B₇	C_7H_{15}	48	4	180	-----

Tableau 8 : Caractéristiques physiques et le temps de réaction des produits **B_i**

Suite aux résultats ci-dessus, nous remarquons que les points de fusion des composés obtenus sont bien inférieurs à 300°C (point de fusion caractéristique des calix [4] résorcinarènes de départ) ce qui suppose qu'il y a eu réaction.

II.4 Evaluation de la pureté des composés B1-B7 par HPLC :

L'analyse par HPLC a été effectuée dans le but d'identifier les nouveaux composés formés et d'évaluer leur pureté. Cette analyse est effectuée sur une colonne C₁₈ en mode inverse, en utilisant comme phase mobile acétonitrile / eau (70/30), avec un débit de 1ml/min. Les produits ont été solubilisés dans l'acétonitrile. Parmi les différents chromatogrammes des produits analysés, nous proposons celui du composé **B₆** **Figure 9**.

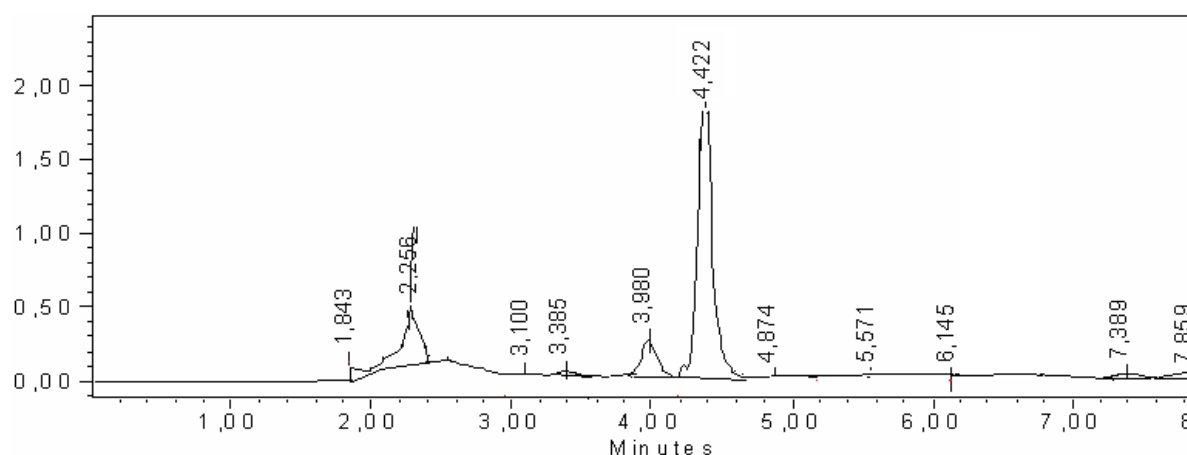


Figure 9 : Chromatogramme du composé **B₆**

L'ensemble des résultats obtenus pour tous les produits sont rapportés dans le tableau 9.

Composés	T _r	Pureté (%)
B1	3.46	59.96
B2	3.87	69.26
B3	4.27	83.75
B4	4.31	85.12
B5	4.35	76.67
B6	4.42	67.45
B7	4.65	75.94

Tableau 9 : Evaluation des puretés des composés **B_i**

Nous remarquons que les valeurs des temps de rétention des produits obtenus sont différentes de celles des calix [4] résorcinarènes ce qui suppose la formation de nouveaux produits. On constate dans le chromatogramme particulièrement un pic d'intensité relativement faible, qui laisse supposer la présence en faible quantité du produit de départ.

II.5. La solubilité des calix [4] résorcinarènes o-acylés:

On a étudié la solubilité des produits **B** (1-7) avec des différents solvants. Les calix [4] résorcinarènes O. acylés sont plus solubles dans le dichlorométhane contrairement aux calix [4] résorcinarènes qui eux sont plus solubles dans l'éthanol.

II.6. Etude en spectroscopie UV-visible des composés Bi :

Tous les spectres des produits **B** montre deux bandes d'absorption dans le domaine 246 à 280 nm. Parmi ces spectres nous proposons celui du composé **B₆** qui montre deux bandes absorptions: l'une à 280 nm attribuable à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la double liaison C=C aromatiques et l'autre à 252 nm correspondante à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction C=O (Figure 10).

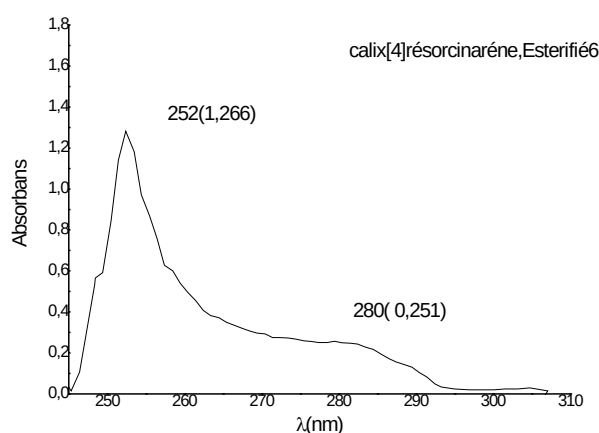


Figure 10: Spectre UV calix [4] résorcinarènes o-acylé **B₆**

Si nous comparons le spectre UV-visible du calix [4] résorcinarènes (**A₆**) avec celui de calix [4] résorcinarènes O-Acylé(**B₆**), nous remarquons qu'il y a eu un déplacement hypsochrome de la bande caractéristique des doubles liaisons C=C de 8 nm (288 nm à 280 nm) avec apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 252 nm caractéristique de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction C=O ce qui laisse supposer une fonctionnalisation des groupements hydroxyles du calix [4] résorcinarènes (Figure 11).

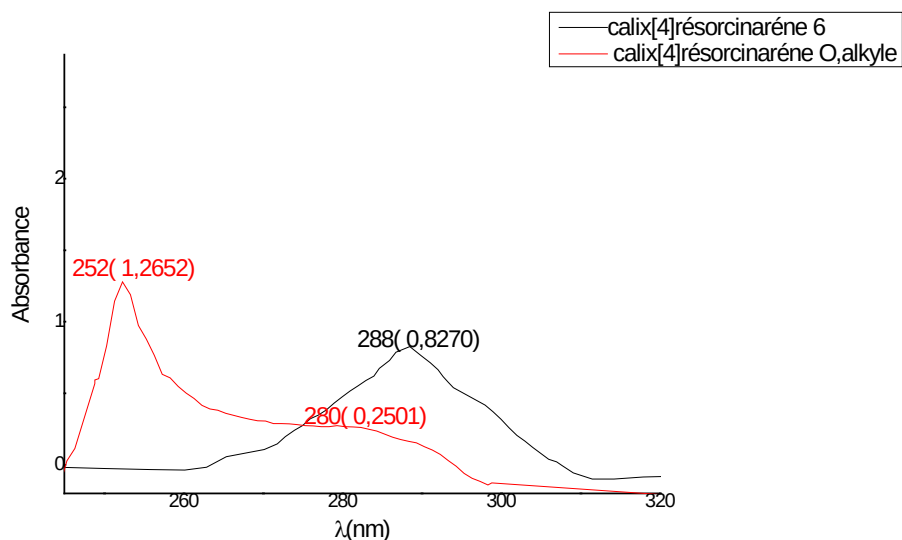


Figure 11: Superposition des spectres UV des produits **A₆** et **B₆**

Le tableau 10 représente les bandes d'absorption observées en UV visible de tous les

Composés **Bi** :

Composés	λ nm	Composés	λ nm	Absorbance	Attributions
A₁	288	B₁	268.33	0.097	C=C
			246.52	0.4257	C=O
A₂	287	B₂	269.98	0.22	C=C
			247.85	1.06	C=O
A₃	286	B₃	278.94	0.1700	C=C
			247.97	0.818	C=O
A₄	287	B₄	280.04	0.3639	C=C
			257.94	0.6483	C=O
A₅	287	B₅	276.74	0.61	C=C
			247.09	1.641	C=O
A₆	288	B₆	280.08	0.2501	C=C
			252.02	1.2652	C=O
A₇	287	B₇	275.95	0.264	C=C
			246.75	1.47	C=O

Tableau.10: Bandes d'absorption en UV-visible des produits **Bi**

Le passage d'un calix [4] résorcinarènes non substitué à un calix [4] résorcinarènes substitué provoque un déplacement hypsochrome de la longueur d'onde caractéristique des doubles liaisons C=C aromatiques de 8 à 20nm avec apparition d'une nouvelle bande caractéristique de la fonction carbonyle (C=O) dont la valeur de la longueur est comprise entre $246 \leq \lambda_{\max} \leq 252\text{nm}$.

II.7 Etude en spectroscopie Infra -rouge des composés Bi :

L'étude en FTIR révèle l'absence de la bande d'absorption de la fonction hydroxyle pour quelques composés (**B₂-B₅**) ce qui suppose une O-Acylation totale et pour d'autres produits (**B₁, B₆** et **B₇**) on observe la présence une bande de faible intensité caractéristique de la fonction hydroxyle. Parmi les différents spectres FTIR, nous proposons deux exemples :

O-Acylation totale : cas du produit **B₅**

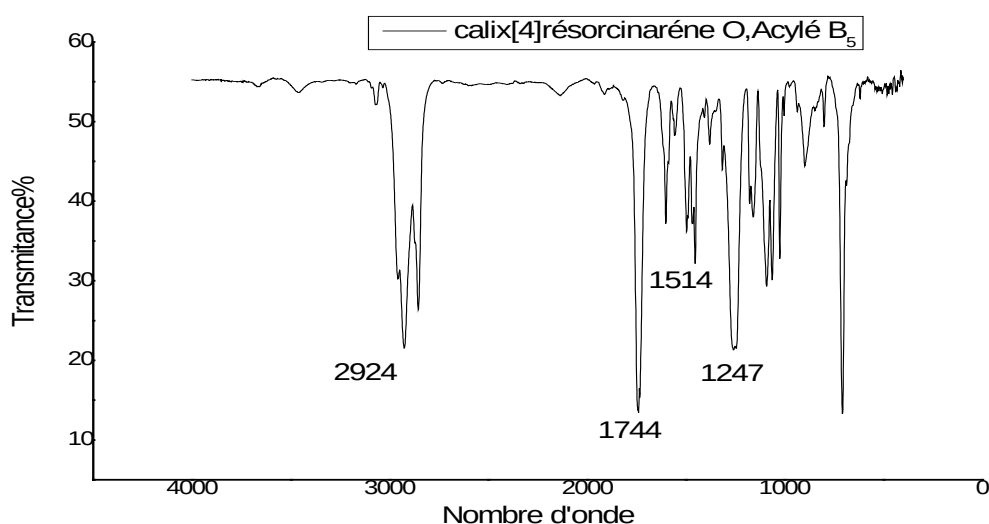


Figure 12 : Spectre FTIR du calix [4] resorcinarenes O-Acylé **B₅**

Dans le spectre du composé **B₅**, nous relevons l'absence de la bande caractéristique du groupement hydroxyle dans le domaine $3300\text{-}3450\text{cm}^{-1}$ et l'apparition d'une nouvelle bande à 1744cm^{-1} attribuable à la fonction ester avec conservation des autres bandes.

La superposition des spectres infra-rouge (Figure 13) du calix [4] résorcinarènes pur **A**₅ et du calix [4] résorcinarènes O- Acylé **B**₅ montre la disparition de la bande d'absorption de la fonction OH et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 1744 cm⁻¹ caractéristique de du groupement C=O(fonction ester) avec conservation des autres bandes d'absorption ceci confirme la O-Acylation totale du calix [4] resorcinarenes **A**₅ .

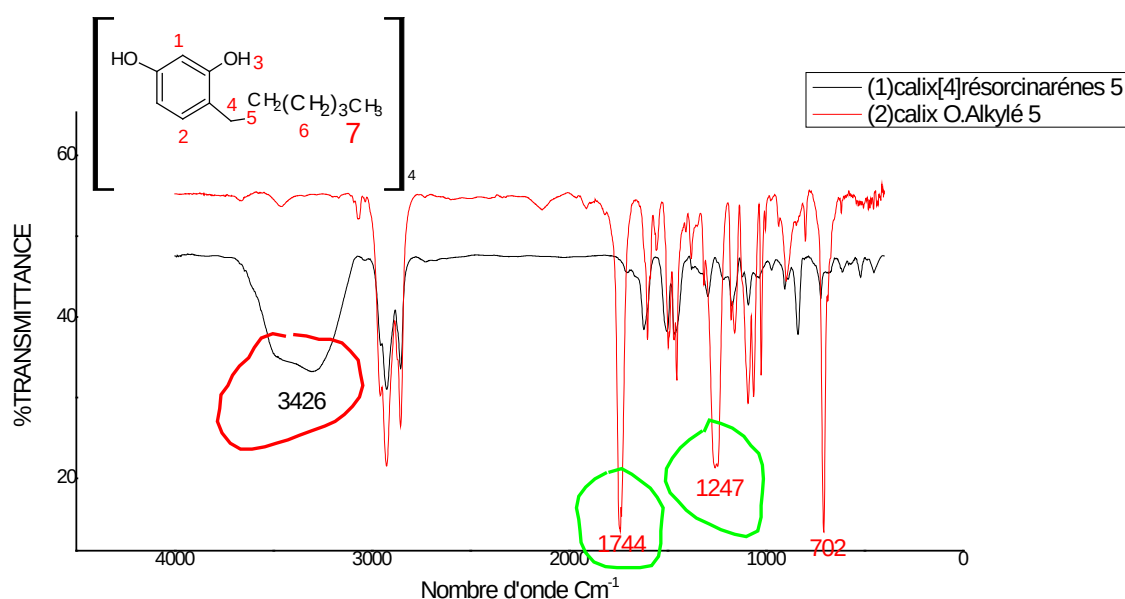


Figure 13:Superposition des spectres FTIR des composés **A**₅ et **B**₅

O-Acylation partielle : cas du produit **B**₆

Le spectre du composé **B**₆ révèle :

- Une bande d'absorption moins intense dans le domaine à 3430 cm⁻¹ due aux vibrations d'élongation de la fonction alcool (-OH).
- Une nouvelle bande à 1705 cm⁻¹ attribuée au groupement C=O de la fonction ester .
- Les autres bandes sont conservées dans ces spectres, telles que :
- La bande de vibration des doubles liaisons C=C du cycle benzénique située 1583et celle du groupement C-O à 1247 cm⁻¹(Figure 14)

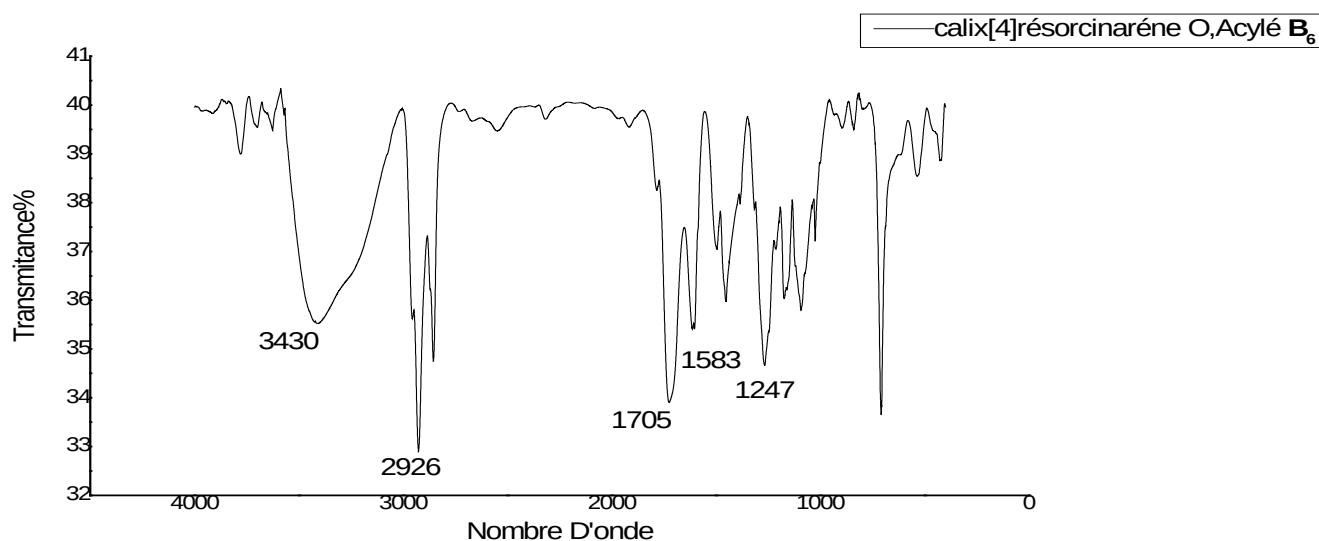


Figure.14 : Spectre FTIR du composé **B₆**

La superposition des spectres infra rouge (Figure 15) du calix [4] résorcinarènes pur **A₆** et du calix [4] résorcinarènes O-Acylé **B₆** montre la diminution de l'intensité de la bande d'absorption de la fonction OH avec l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 1705 cm^{-1} caractéristique de la fonction C=O. Toutes les autres bandes d'absorption sont conservées, ceci confirme l'O-Acylation partielle du calix [4] resorcinarenes **A₆**.

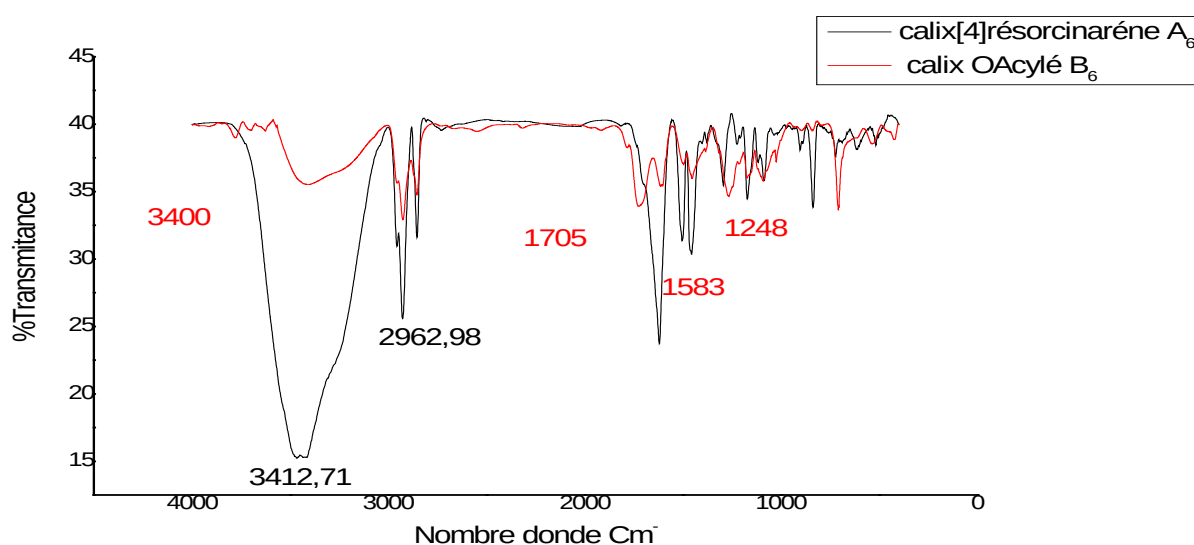


Figure 15: Superposition des spectres FTIR des composés **A₆** et **B₆**

Le tableau 14 regroupe les valeurs des bandes d'absorption de tous les produits **Bi**

Fonctions composés	$\gamma(\text{OH}) \text{ cm}^{-1}$	$\gamma (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$	$\gamma(\text{C=C}) \text{ cm}^{-1}$	$\gamma(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$
B1	3464.43	1778.81	1512.71	1251.86
B2	-----	1770.27	1575.68	1251.10
B3	-----	1745.95	1583.78	1260.12
B4	-----	1697.30	1600.08	1252.89
B5	-----	1729.73	1502.70	1251.46
B6	3400.08	1705.41	1583.78	1247.57
B7	3432.43	1737.84	1548.24	1248.32

Tableau 11 : Bandes de vibrations des produits **Bi**.

Conclusion:

Les résultats d'analyse UV-visible, FTIR et HPLC confirment la O-Acylation des calix [4] résorcinarènes particulièrement par la présence d'une bande d'absorption en UV – visible dans le domaine $246\text{nm} \leq \lambda_{\text{max}} \text{ nm} \leq 252\text{nm}$ et en FTIR, d' une bande caractéristique de du groupement C=O de la fonction ester entre 17 05 et 1778 cm^{-1} .



Partie

APPLICATION

DES

CALIX [4] RESORCINARENES

I. Introduction :

Un des facteurs important des calix [4] résorcinarènes est sans aucun doute leur pouvoir complexant [52,53 ,54 ,55]. De nombreux travaux sur les différentes applications des calix [4] resorcinarenes en tant que récepteurs macrocycliques [56], dendrimers dans des systèmes biologiques [57], nano capsules [58], nano particules[59], détecteurs en chimie optique[60], membranes sélectives[61], phases stationnaires de H.P.L.C [62] ont été décrits.

Les calix [4] resorcinarenes sont des substrats de synthèse montrant des similitudes structurales avec des éthers couronne et des cyclodextrines. Ils peuvent être utilisés pour la reconnaissance moléculaire comme une conséquence directe de leur structure en vase.

Les calix [4] resorcinarenes ont été largement utilisés pour la reconnaissance des ions. Cependant la capacité des calix [4] resorcinarenes d'agir comme récepteurs artificiels de biomolécules comme les acides aminés et peptides est reconnue depuis longtemps [63-64].

II. Etude du phénomène d'inclusion :

II.1. Choix de la molécule invitée:

Notre choix s'est porté sur la thiamine et la glycine pour l'étude de la reconnaissance moléculaire des calix [4] résorcinarènes pour les raisons suivantes :

La thiamine et la glycine présentent chacune deux groupements fonctionnels: Une fonction alcool et une fonction amine dans le cas de la thiamine et une fonction acide et une amine pour la glycine. Par la présence de ces fonctions, il peut y avoir la formation d'interactions de types Van Der Waals ou liaisons hydrogènes intermoléculaires entre elles et les groupements hydroxyles des calix [4] résorcinarènes.

a/ Rôle de la thiamine :

La thiamine ou vitamine B₁ est indispensable au métabolisme des sucres pour fournir de l'énergie. Elle est soluble dans l'eau, se décompose par la chaleur ($T > 100^{\circ}\text{C}$) contrairement à d'autres vitamines. L'organisme humain est incapable de faire ses réserves en vitamine B₁, c'est pourquoi il doit recevoir quotidiennement une quantité suffisante à partir de l'alimentation (pain complet, riz, lait, fruit secs, légumes...) [65]. Une fois parvenue dans les cellules, la thiamine reçoit des groupements phosphorés pour donner principalement le pyrophosphate de thiamine ou TPP (figure-4), cette transformation la rend physiologiquement plus active. La thiamine joue surtout le rôle de co-enzyme dans le processus de transformation des glucides, des protéines et des lipides de l'alimentation. Ce qui lui permet de transformer le glucose de l'organisme en énergie.

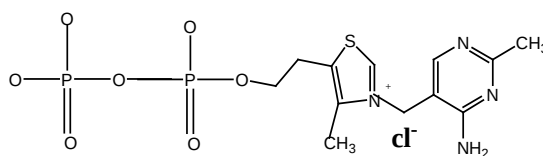


Figure 16: Structure de la molécule pyrophosphate de thiamine

B/ Nomenclature et structure chimique de la thiamine:

La thiamine de formule brute: $C_{12}H_{17}ClN_4OS$ et de poids moléculaire de 337.27g/mol est nommée en nomenclature (IUPAC) : 2-[3-[(4-amino- 2-méthyl- pyrimidine- 5-yl) méthyle]- 4-méthyl- thiazole- 5-yl] éthanol [66].

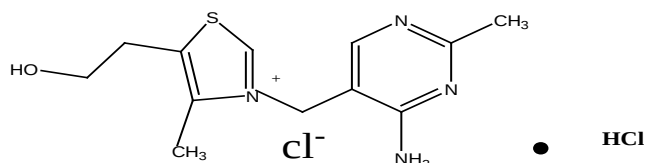


Figure 17: Structure de la molécule thiamine

II.1.1 Complexe d'inclusion à partir de la thiamine :

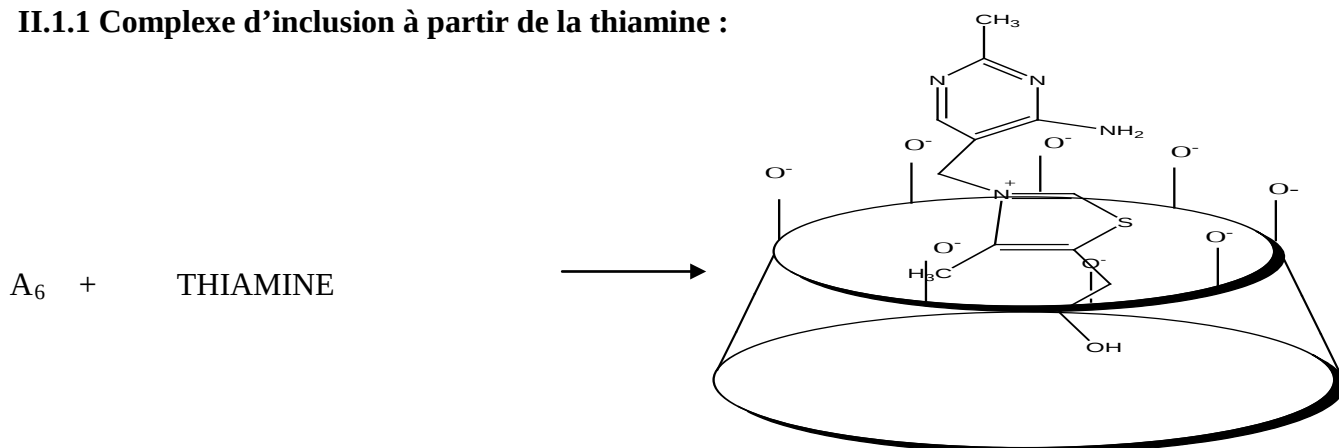


Schéma 6: Complexe d'inclusion calix [4] résorcinarènes A_6

A/ rôle de la glycine :

La glycine (appelée glycolle) ou acide aminoacétique est hydrophobe. La glycine est le plus simple des acides aminés, c'est aussi le seul à ne pas avoir de pouvoir rotatoire puisque ne présente pas de carbone asymétrique [67].

Cet acide aminé joue un rôle de neuromédiateur inhibiteur au niveau de la moelle épinière, c'est un précurseur des porphyrines, de la créatine et de l'acide urique.

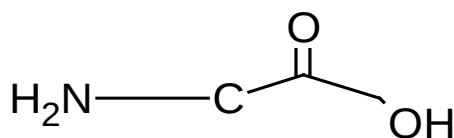


Figure 18 : Structure de la molécule glycine

B/Nomenclature et structure chimique de la glycine:

La glycine de formule brute: $C_2H_5NO_2$ et de poids moléculaire 75.06g/mol est nommée selon la nomenclature (IUPAC) : acide 2-aminoéthanoïque [68].

II.1.2 Complexe d'inclusion à partir de la glycine :

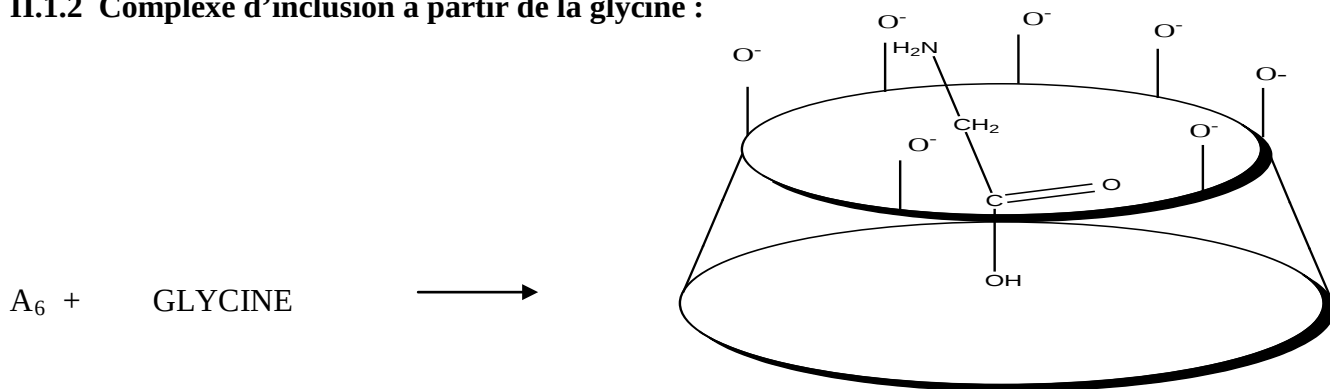


Schéma 7: Complexe d'inclusion calix [4] résorcinarènes A_6 /Glycine

III. Les méthodes d'inclusion :

III.1.Mélange physique (PM)

La préparation se fait par un mélange manuel d'une quantité de la molécule hôte et d'une quantité de la molécule invitée, le tout est broyé dans un mortier.

III.2. Co-évaporation :

On prend des quantités équimolaires de la molécule hôte et de la molécule invitée dans un solvant approprié (méthanol) chacune à part, les deux solutions sont mélangées et agitées, le mélange est versé dans une boîte de Pétri, laissé à l'air libre jusqu'à évaporation du solvant.

IV. Techniques de caractérisation des complexes d'inclusion:

Les différents complexes d'inclusion ont été caractérisés par la spectroscopie FTIR et UV-visible.

IV.1. Etude en spectroscopie UV- Visible

Dans le tableau I.1 et I.2 ci-dessous, nous rapportons les résultats obtenus par la méthode Co- évaporation pour deux temps de réaction dans les rapports 1/1 et 2/1(calix/thiamine ou glycine).

A/ temps de la réaction : 15 minutes

Produits	Rapport	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
A6 pur		288	-----
A6/Th	(1 :1)	280	8
A6/Gly	(1 :1)	282	6
A6/Th	(2 :1)	280	8
A6/Gly	(2 :1)	282	6

Tableau 12 : Bandes d'absorption en UV-visible des produits (**A₆**, **A₆/th**, **A₆/gl**) pour le temps de la réaction : 15mn

B/temps de la réaction : 24 heures

Produits	Rapport	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
A6		288	-----
A6/Th	(1 :1)	280	8
A6/Gly	(1 :1)	282	6
A6/Th	(2 :1)	280	8
A6/Gly	(2 :1)	282	6

Tableau 13 : Bandes d'absorption en UV-visible des produits (**A₆**, **A₆/th**, **A₆/gl**) pour le temps de la réaction : 24h

D'après les résultats ci-dessus, nous remarquons que le complexe s'est formé pratiquement en 15mn, il n'y'a pas eu de changement après la prolongation du temps de 24 h.

D'après (figure I.6) le calix [4] résorcinarènes **A₆** absorbe à 288 nm, la thiamine à 264 nm. Après l'inclusion de la thiamine la bande d'absorption du calix [4] résorcinarènes subit un déplacement de 8 nm avec l'absence de la bande caractéristique de la thiamine à 264 nm.

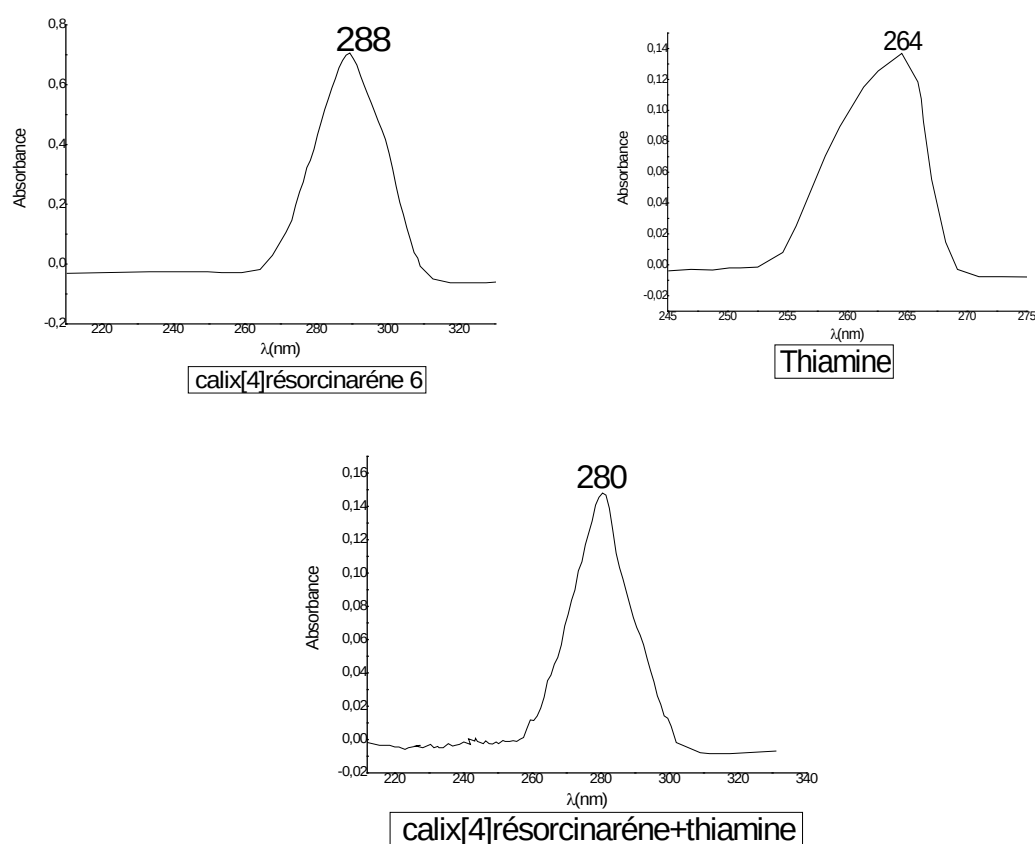


Figure 19: Spectres UV-visible de la thiamine, du calix [4] résorcinarènes pur et du complexe d'inclusion (calix [4] résorcinarènes/thiamine).

Dans le cas de la complexation par la glycine, la bande d'absorption subit un déplacement de 6 nm avec l'absence de la bande caractéristique de la glycine à 234 nm.

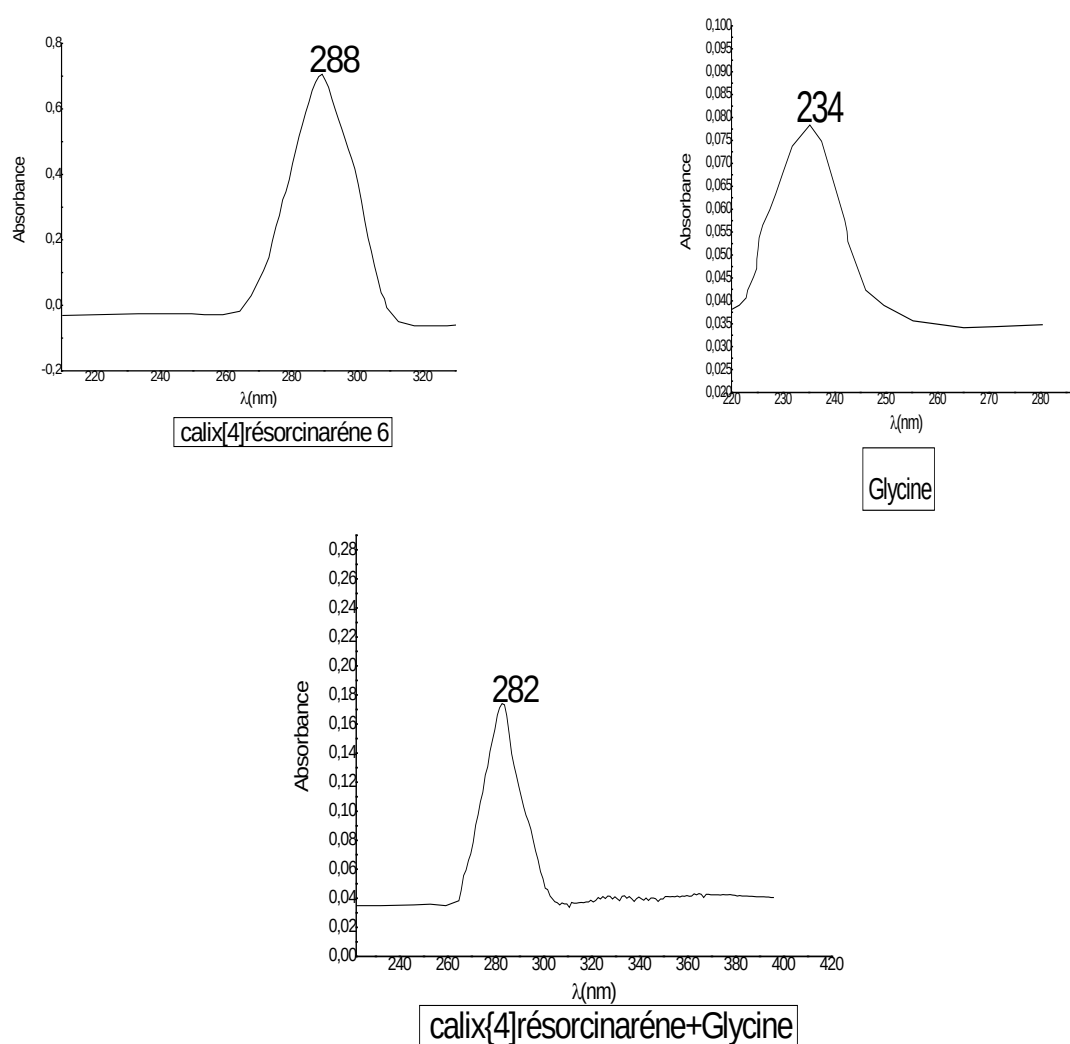


Figure 20 : Spectres UV-visible de la glycine, du calix [4] résorcinarènes A6 et du complexe d'inclusion calix [4] résorcinarènes/glycine)

A titre d'exemple, nous proposons la superposition des spectres UV du calix [4] resorcinarenes **A₆** et du complexe d'inclusion par la thiamine.

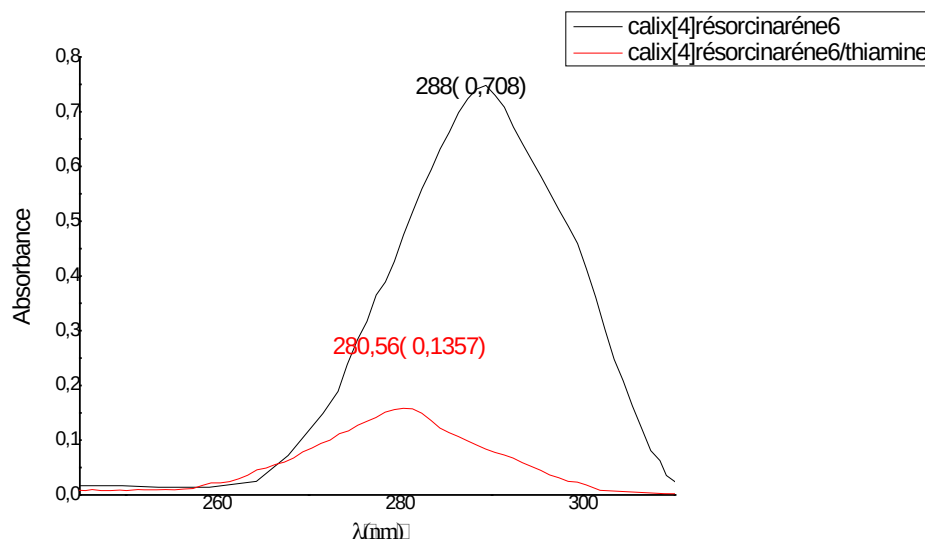


Figure 21 : Superposition des spectres UV du complexe d'inclusion et du Calix [4] résorcinarènes **A₆**

IV.2. Etude par la spectroscopie Infra-Rouge (FTIR) :

Nous avons utilisé la spectroscopie FTIR pour identifier la nature des interactions entre le calix [4] résorcinarènes et la thiamine ou la glycine. Les spectres FTIR des complexes calix [4] résorcinarènes/Thiamine et calix [4] résorcinarènes /Glycine ont été comparés aux spectres du calix [4] resorcinarenes **A₆**, de la Thiamine et de la Glycine.

Le spectre de la thiamine pure(figure-I.9) montre une bande entre 3228 et 3510 cm^{-1} attribuable à la fonction alcool et la fonction amine sachant que les bandes caractéristiques de ces deux fonctions apparaissent dans le même domaine , la bande à 2796 cm^{-1} est caractéristique des CH aliphatiques, la fonction amine du cycle pyrimidique apparaît à 1662 cm^{-1} , la liaison C---N dans le cycle thiazole à 1358 cm^{-1} la liaison C---O à 1034 cm^{-1} à enfin la liaison C---S dans le cycle thiazole à 686 cm^{-1} .

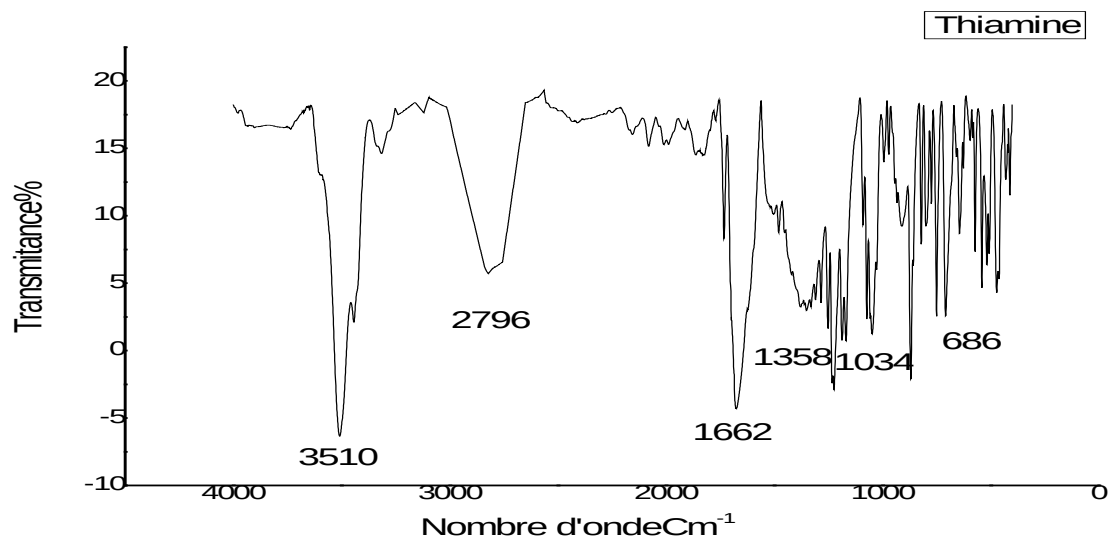


Figure 22 : Spectre FTIR de la thiamine

Le spectre du calix [4] résorcinarénes (**A₆**) est caractérisé par une bande large et intense dans le domaine de 3412 cm⁻¹ due aux vibrations d'élongations de la fonction alcool, les vibrations des groupes CH aliphatiques apparaissent à 2962 cm⁻¹ et la bande de la vibration des doubles liaisons C=C à 1619 cm⁻¹ (figure-I.10).

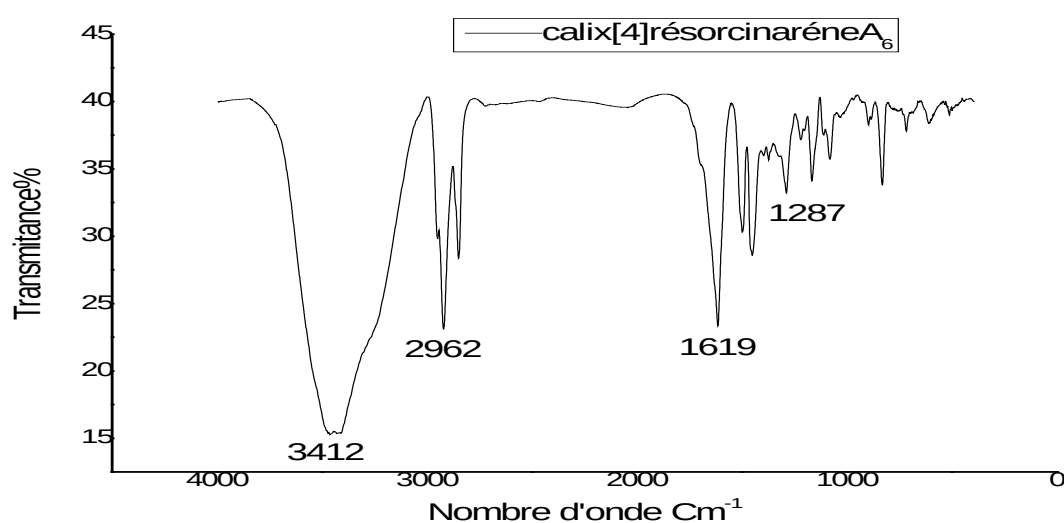


Figure 23: Spectre FTIR du composé **A₆**

La superposition des spectres de la Thiamine, , du calix [4] resorcinarènes **A₆** et du complexe d'inclusion **A₆/Thiamine** montre une modification au niveau de la bande caractéristique des groupements OH des calix[4]résorcinarènes après réaction d'inclusion ce qui laisse supposer que ces groupements (OH) sont engagés dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires avec les groupements fonctionnels de la molécule thiamine(figure-I.11) .

La bande caractéristique de la fonction amine du cycle pyrimidine de la thiamine à 1658 cm^{-1} est maintenue constante dans le spectre du complexe, la bande à 1049 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-O est déplacée vers 1070 cm^{-1} . La présence de toutes ces bandes montre que le cycle pyrimidine n'est pas inclus à l'intérieur de la cavité du calix [4] resorcinarènes.

Par contre l'absence de la bande caractéristique de la liaison C-S à 686 cm^{-1} suppose que le cycle thiazole est inclus à l'intérieur de la cavité du calix [4] resorcinarènes sous l'effet des interactions du type liaison hydrogène ou Van Der Waals. Toutes ces conclusions nous permettent de supposer que dans le cas de la molécule de thiamine la réaction d'inclusion a eu lieu partiellement.

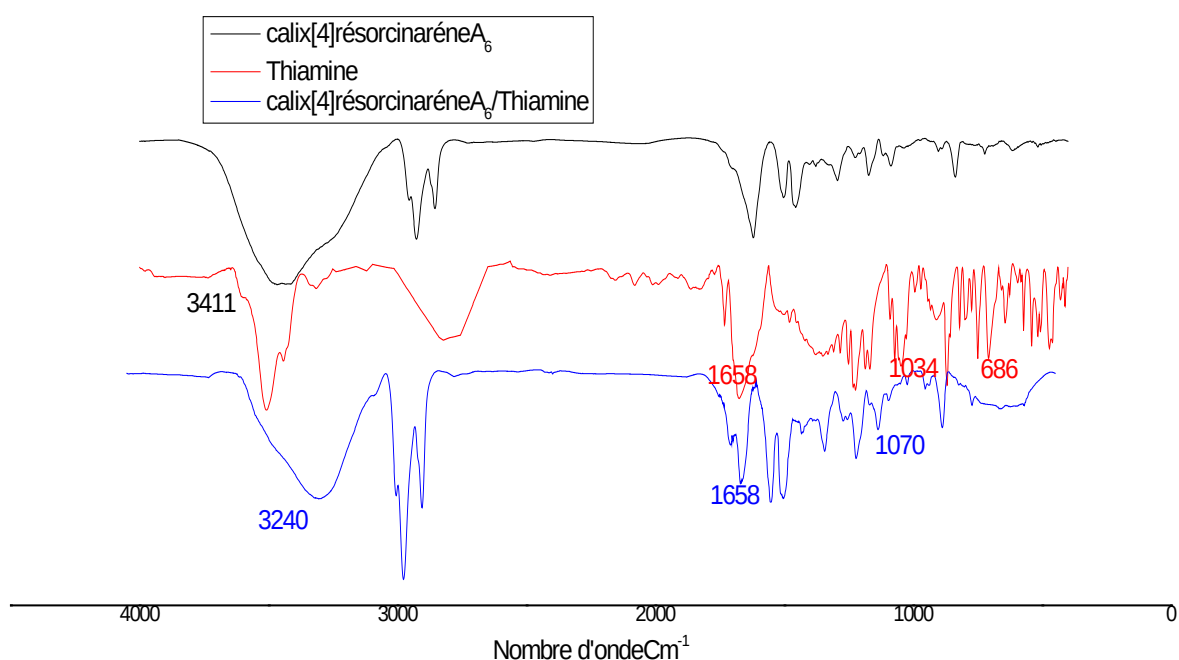


Figure 24 : Superposition des spectres FTIR du complexe d'inclusion, de la thiamine et du calix [4] résorcinarènes: **A₆**

Le spectre de la Glycine pure (figure-I.12) présente les pics caractéristiques suivant:

La bande qui apparaît entre 3228 à 3505 cm^{-1} est attribuable à la fonction amine et la fonction alcool, la bande à 2979 cm^{-1} caractéristiques des CH aliphatiques, la bande à 1680 cm^{-1} attribuable au carbonyle de la fonction acide et enfin la bande à 1044 cm^{-1} caractéristique de la liaison C---O.

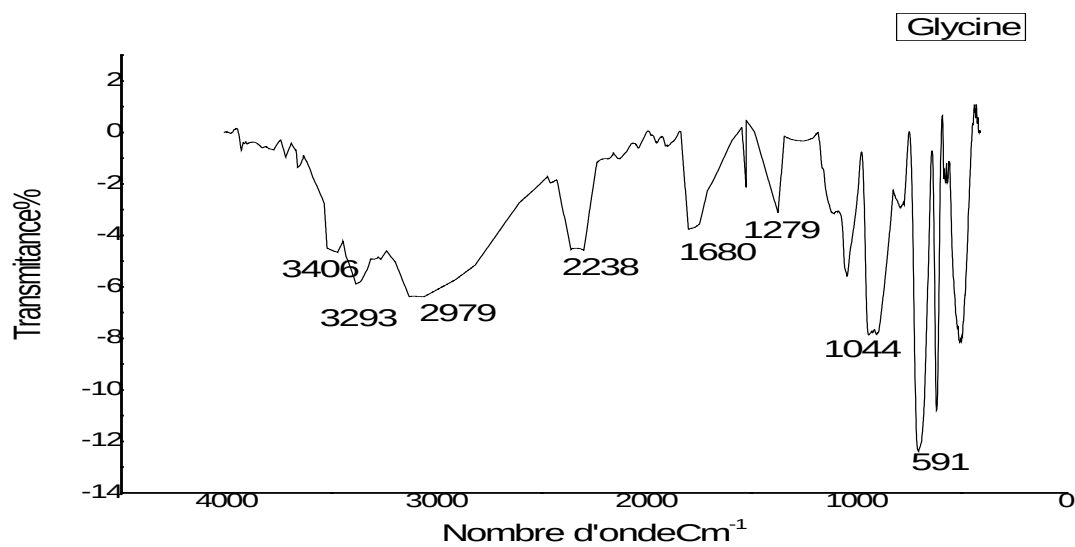


Figure 25: Spectre FTIR de la Glycine

La superposition des spectres de la Glycine, et du calix [4] resorcinarènes **A6** et du complexe d'inclusion **A₆/glycine** montre une modification au niveau de l'allure de la bande caractéristique des groupements OH des calix [4] résorcinarènes après réaction d'inclusion ce qui suppose que ces groupements sont engagés dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires avec les fonctions de la molécule de Glycine. De même, on a remarquée l'apparition de la bande caractéristique du groupement carbonyle de la fonction acide à 1658 cm^{-1} , nous ne pouvons rien dire au sujet de la fonction amine du fait qu'elle se trouve dans le même domaine que la fonction OH. Par la présence de la bande caractéristique de la fonction acide, nous pouvons supposer une inclusion partielle de la glycine à l'intérieur de la cavité du calix[4]resorcinarènes. L'inclusion s'est faite éventuellement par la fonction amine.

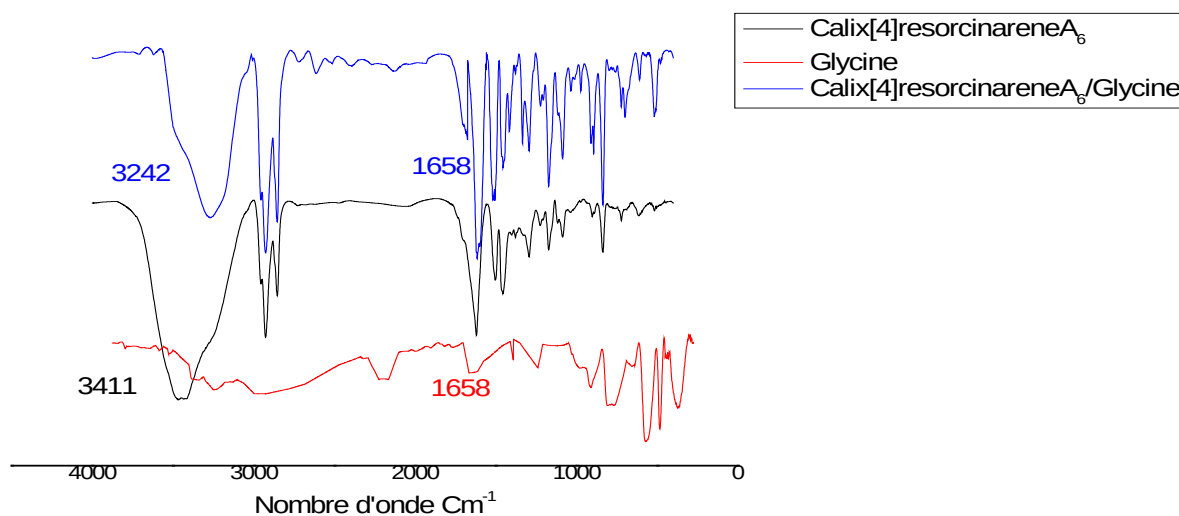


Figure 26: Superposition des spectres FTIR du complexe d'inclusion, de la glycine et du calix [4] résorcinarènes pur: **A₆**

Dans le Tableau I.2, nous reportons la bande de vibration FTIR de la fonction hydroxyle des calix [4] resorcinarenes avant et après inclusion.

Produits	Rapport	$\gamma(\text{OH})\text{cm}^{-1}$	$\Delta \gamma (\text{OH}) \text{cm}^{-1}$
A6		3411.29	-----
A6/Th	(1 :1)	3240.18	171.11
A6/Gly	(1 :1)	3242.79	168.5
A6/Th	(2:1)	3245.39	176.31
A6/Gly	(2:1)	3250.83	170.87

Tableau 14 : Bande de vibration FTIR des produits (**A₆** , **A₆/th**, **A₆/gly**)

Les résultats ci-dessus montrent que la valeur de la bande d'absorption de la fonction hydroxyle du complexe diminue d'environ 200 cm^{-1} par rapport à celle du calix [4] resorcinarènes de départ A_6 .

A titre d'exemple, nous proposons la superposition de la bande d'absorption de la fonction hydroxyle dans le cas du complexe de la thiamine

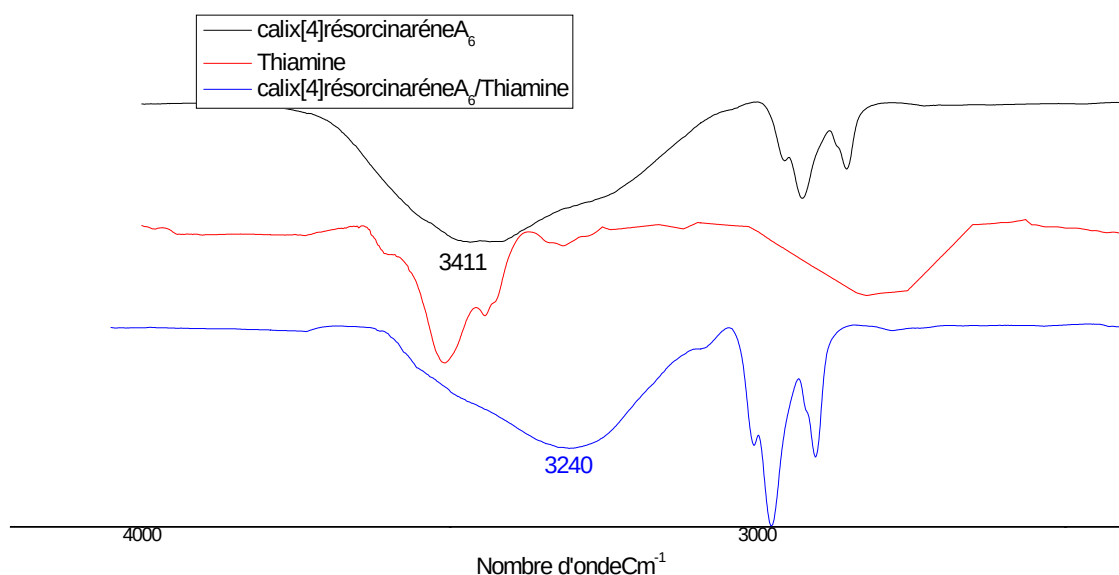


Figure 27 : Spectre FTIR de la bande de vibration de la fonction OH des trois composés (A_6 , thiamine, complexe d'inclusion)

CONCLUSION :

L'inclusion partielle de la thiamine et la glycine dans les cavités du calix [4] résorcinarènes entraîne des variations au niveau des spectres UV-visible et FTIR. Ces variations sont dues probablement aux interactions du type Van Der Waals ou liaisons hydrogènes entre les molécules invitées (thiamine ou glycine) et la molécule hôte (calix [4] résorcinarènes).

Partie

Expérimentale

I. Matériels et méthodes :

Les points de fusion (P_f) sont mesurés dans des tubes capillaires sur un appareil SMP3. Les analyses chromatographiques CCM ont été réalisées sur plaques Gel de silice Merck (60 F254). Les spectres Infra Rouge ont été enregistrés sur un appareil de type Perkin Elmer Spectrum One, à Transformée de Fourier. Les spectres UV- Visible sont enregistrés sur un appareil CARY50SCAN U-V visible spectrométrie VARIAN. Les spectres de RMN du proton ont été réalisés sur un spectromètre 300 MHz Bruker SY 300. Les temps de rétention et les rendements ont été déterminés par chromatographie HPLC de Pompe Waters 600 contrôleur, détecteur Waters 996PDA, Injecteur manuel Readyne avec volume injecteur 20 microlitre, colonne C18 Supelco Discovery (250*4.6*5).

II. Synthèse des Calix [4] résorcinarènes :

Dans un ballon de 250mL on introduit 10 mmoles de résorcinol, 10 mmoles aldéhyde, 4ml (40 mmoles) de 2-Ethoxyethanol et 2 ml (60 mmoles) d'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel est soumis aux radiations micro-ondes pendant 3 mn avec une puissance de 100 w. Après refroidissement, le résidu obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer toute trace d'acide, le produit obtenu une fois séché donne les composés A_i .

II.1 Synthèse de -4,6,10,12,16,18,22,24- Octahydroxy- 2,8,14,20- Tetrakis [méthyle]-15, 11, 17, 23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosa (25),3,5,7 (28),9,11, 13(27) , 15,17,19(26),21,23 dodecane : A_1

Rendement : 72 %

Point de fusion : > 294°C

II.2 Synthèse de -4,6,10,12,16,18,22,24- Octahydroxy- 2,8,14,20-Tetrakis [éthyl]-15, 11, 17,23- tétra pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosa (25),3,5,7(28) ,9,11,13(27), 15 , 17,19(26),21,23 dodecane : A_2

Rendement : 69 %

Point de fusion : > 294°C

II.3 Synthèse de -4,6,10,12,16,18,22,24- Octahydroxy- 2,8,14,20-Tetrakis [propyle]-15, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosa (25),3,5,7(28),9, 11,13(27), 15,17,19(26),21,23 dodecane : A_3

Rendement : 62 %

Point de fusion : > 294 °C

II.4 Synthèse de -4,6,10,12,16,18,22,24- Octahydroxy- 2,8,14,20-Tetrakis [butyle]-l5, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacosa(25),3,5,7(28), 9,11,13(27), 15,17, 19 (26),21,23 dodecane. A₄

Rendement : 75 %

Point de fusion : > 294 °C

Spectre de 1H-RMN dans CDCl₃ à 300 MHz, δ en ppm

δ = 8.62 (s, 8H, OH) .7,55 (s, 4H, ArH).6.23 (s, 4H, ArH) .4,28(s, 4H, ArCH). 1.27 (s, 8H, CH₃CH₂ CH₂). 0.89(s, 12H, CH₃)

II.5 Synthèse de -4,6,10,12,16,18,22,24- Octahydroxy- 2,8,14,20-Tetrakis [pentyle] -l5, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosa (25),3,5,7(28),9, 11,13 (27),15, 17,19(26),21,23 dodecane. A₅

Rendement : 84.5%

Point de fusion : > 294 °C

Spectre de 1H-RMN dans CDCl₃ à 300 MHz, δ en ppm

δ = 8.65 (s, 8H, OH). 7, 52 (s, 4H, ArH). 6.23 (s, 4H, ArH). 4,28 (s, 4H, ArCH). 1.27 (s, 4H,CH₂). 0.92(s, 12H, CH₃)

II.6 Synthèse de -4,6,10,12,16,18,22,24- Octahydroxy- 2,8,14,20-Tetrakis [hexyle] -l5, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacosa(25),3,5,7(28), 9,11,13(27),15,17, 19(26),21,23 dodecane. A₆

Rendement : 80 %

Point de fusion : > 294 °C

Spectre de 1H-RMN dans CDCl₃ à 300 MHz, δ en ppm

δ = 8.60 (s, 8H, OH). 7,24 (s, 4H, ArH) .6.10 (s, 4H, ArH) . 4,28 (s, 4H, ArCH) . 1.27 (s, 4H,CH₂) .. 0.88(s, 12H, CH₃)

II.7 Syntheses de -4,6,10,12,16,18,22,24- Octahydroxy- 2,8,14,20-Tetrakis [heptyle] -l5, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosa(25),3,5,7(28),9, 11,13(27), 15, 17,19(26),21,23 dodecane. A₇

Rendement : 85 %

Point de fusion : > 294 °C

Spectre de ^1H -RMN dans CDCl_3 à 300 MHz, δ en ppm

$\delta = 7.25$ (s, 8H, OH). 7, 14 (s, 4H, ArH). 6.20 (s, 4H, ArH). 4, 35 (s, 4H, ArCH). 1.27 (s, 4H, CH_2). 0.86 (s, 12H, CH_3)

III. Réaction de O –Acylation :

Avant de tester la réaction d'O Acylation sur les Calix [4] resorcinarenes, nous l'avons testée d'abord sur le phénol dont le mode opératoire est donné ci-dessous :

III.1 Synthèse du phényle benzoate :

Dans un ballon de 250mL on introduit 0,47g (5 mmoles) de phénol, 0.7ml (6 mmoles) de chlorure de benzoyle, 0,16g (5 mmoles) de bromure de tétrabutylammonium, 2.76g (20mmoles) de carbonate de potassium et 1.12g (20mmoles) d'hydroxyde de potassium. Le mélange réactionnel est soumis aux radiations micro-ondes pendant 1mn. Le résidu est repris dans le dichlorométhane. Après évaporation, un solide blanc est obtenu.

Rendement : 65 %

Point de fusion := 69 °C comparable à celui décrit dans la littérature.

III.2 Synthèse des dérivés des Calix [4] résorcinarènes O Acylés :

Pour la réaction de O Acylation de tous les Calix [4] resorcinarenes, nous avons travaillé avec le même mode opératoire qui a servi à la synthèse du phényle benzoate.

Dans un ballon de 250mL on introduit 0.5 mmoles de produit **A_i**, 0.56ml (4.8 mmoles) de chlorure de benzoyle, 1,28 g (4 mmoles) de bromure de tétrabutylammonium 0.276g (20mmoles) de carbonate de potassium et 0.112g (20mmoles) d'hydroxyde de potassium. Le mélange réactionnel est soumis aux radiations micro-ondes pendant 3mn. Le résidu est solubilisé dans le dichlorométhane. Après évaporation, le composé **B_i** est obtenu.

III.2.1 Synthèse -4,6,10,12,16,18,22,24- Octaphénylester- 2,8,14,20-Tetrakis [méthyl]-15, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosa(25),3,5,7(28), 9,11,13(27), 15, 17,19(26),21,23 dodecane. **B₁**

Rendement : 52 %

Point de fusion : = 190 °C

III.2.2 Synthèse-4,6,10,12,16,18,22,24- Octaphénylester - 2,8,14,20-Tetrakis [éthyle]-15, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosa(25),3,5, 7(28),9,11,13(27), 15,17,19(26),21,23 dodecane. **B₂**

Rendement : 61 %

Point de fusion : =134°C

III.2.3 Synthèse -4,6,10,12,16,18,22,24- Octaphénylester - 2,8,14,20-Tetrakis [propyle] -15, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3, 7}.1^{9, 13}.1^{15,19}] octacos(25),3,5,7(28),9,11, 13(27), 15,17,19(26),21,23 dodecane. B₃.

Rendement : 63 %

Point de fusion : =148 °C

III.2.4 Synthèse-4,6,10,12,16,18,22,24- Octaphénylester - 2,8,14,20-Tetrakis [butyle] -15, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3, 7}.1^{9, 13}.1^{15,19}] octacos(25),3,5,7(28),9, 11,13(27), 15, 17,19(26),21,23 dodecane. B₄.

Rendement : 73 %

Point de fusion : =262 °C

III.2.5 Synthèse -4,6,10,12,16,18,22,24- Octaphénylester - 2,8,14,20-Tetrakis [pentyle] -15, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3, 7}.1^{9, 13}.1^{15,19}] octacos(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17, 19(26),21,23 dodecane.B₅.

Rendement : 63 %

Point de fusion : =254 °C

III.2.6 Synthèse-4,6,10,12,16,18,22,24- Octaphénylester- 2,8,14,20- Tetrakis [hexyle] -15, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3, 7}.1^{9, 13}.1^{15,19}] octacos(25),3,5,7(28),9 ,11,13(27),15, 17,19(26),21,23 dodecane. B₆.

Rendement : 49 %

Point de fusion : =188°C

III.2.7 Synthèse -4,6,10,12,16,18,22,24- Octaphénylestere - 2,8,14,20-Tetrakis [heptyle] -15, 11, 17,23- tétra pentacyclo [19.3.1.1^{3, 7}.1^{9, 13}.1^{15,19}] octacos(25),3,5,7(28),9,11,13(27), 15,17,19(26),21,23 dodecane. B₇.

Rendement : 48 %

Point de fusion := 180 °C.

IV. Dispositif expérimental pour la réaction de complexation d'inclusion:

IV.1 Matériels :

Le Calix [4] résorcinarènes (**A₆**), la thiamine (Groupe Sidal Matière première), méthanol (Fluka), la glycine (Aldrich), l'eau distillée fraîche a été employée durant notre étude.

IV.2 Solvant :

Le choix du méthanol, comme solvant d'étude permet une bonne solubilité des ligands à étudier.

V. Méthodes de préparation des complexes d'inclusion :

Les complexes d'inclusion du Calix [4] résorcinarènes (**A₆**) avec la thiamine et la glycine ont été préparés dans le rapport molaire (1 /1) et (2/1) avec deux méthodes différentes : mélange physique et co-évaporation du solvant [69-70].

V.1. Mélange physique :

a/ On mélange 0,1g de la thiamine et 0,261g Calix [4] résorcinarènes **A₆** respectivement dans un mortier en céramique pendant 15 min.

b/ On mélange 0,011g de la glycine et 0,132g de Calix [4] résorcinarènes **A₆** dans un mortier en céramique pendant 15 min.

V.2. Co-évaporation des solvants:

a/ on prépare la solution de la molécule invitée (solution **A₁**) pour cela on dissout 0,1g de la thiamine dans 5ml de méthanol, puis 0,261g de **A₆** de la molécule hôte (solution **B**) dans 5ml de méthanol. Les deux solutions **A** et **B** sont mélangées puis agitées pendant 15 min et 24h respectivement. Le mélange est ensuite versé dans une boîte de pétri puis laissé à l'air libre pour l'évaporation totale du solvant (méthanol).

b/ on prépare la solution de la molécule invitée (solution **A₂**) pour cela on dissout 0,011g de la glycine dans 5ml d'eau distillée fraîche, puis 0,132g de **A₆** (solution **B**) dans le méthanol. Les deux solutions **A**, et **B** sont mélangées puis agitées pendant 15 min, et 24h respectivement. Le mélange est versé dans une boîte de pétri puis laissé à l'air libre pour l'évaporation totale du solvant (méthanol).

Les produits obtenus sont ensuite soumis aux différentes analyses que nous avons déjà décrites.

CONCLUSION

GENERALE

Au terme de ce travail, les objectifs que nous nous sommes fixés ont été atteints, à savoir la reconnaissance moléculaire des calix [4] résorcinarènes par des biomolécules par le biais des réactions de complexation d'inclusion.

Nous avons synthétisé les calix [4] résorcinarènes **A (1-7)** par les deux modes de chauffage. La méthode non conventionnelle (MO) nécessite de très faibles volumes de solvant avec une réduction considérable sur le temps de la réaction. Les rendements obtenus sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par le chauffage classique.

La réaction d'estérification ou de O Acylation des calix [4] résorcinarènes **A(1-7)** en utilisant le chlorure de benzoyle a donné de nouveaux produits **B(1-7)**.

La détermination de leur structure a été réalisée en utilisant les techniques d'analyses disponibles : UV, IR, HPLC. Les résultats d'analyse confirment l'estérification des calix[4]résorcinarènes particulièrement par la présence d'une bande d'absorption caractéristique de la fonction C=O dans le domaine $246\text{nm} \leq \lambda_{\text{max}} \text{nm} \leq 252\text{nm}$ en UV – visible et l'apparition d'une vibration de la liaison C=O située entre 1705 et 1778 cm^{-1} dans le spectre Infra rouge .

Dans notre dernière partie, nous avons procédé à l'étude de la reconnaissance moléculaire de nos calix [4] résorcinarènes en utilisant le phénomène inclusion. La thiamine et la glycine ont été choisies comme molécules invitées pour leur structure particulière présentant des groupements fonctionnels intéressants. Les résultats d'analyse des complexes d'inclusion (**A₆**/thiamine, **A₆**/glycine) montrent des variations au niveau des spectres UV-visible et FTIR dues probablement aux interactions du types Van Der Waals ou liaisons hydrogènes entre les groupes fonctionnels des molécules invitées et les hydroxyles du calix [4] résorcinarènes considéré. Tous les produits synthétisés ont été obtenus avec des bons rendements et de degré de pureté acceptable et confirmés par quelques techniques d'analyse comme FTIR, UV- visible ou HPLC.

Nous comptons compléter les analyses (^1H RMN, ^{13}C RMN, masse, RX, DSC) de tous ces composés synthétisés afin d'établir leur structure exacte particulièrement dans le cas des complexes d'inclusion.

Dans notre travail, nous avons testé la réaction de complexation par inclusion sur des calix [4] résorcinarènes non modifiés, il serait intéressant de tester cette réaction sur des calix [4] résorcinarènes fonctionnalisés. Les calix [4] résorcinarènes restent de très bons récepteurs, ils méritent d'être encore plus développés.

ANNEXE

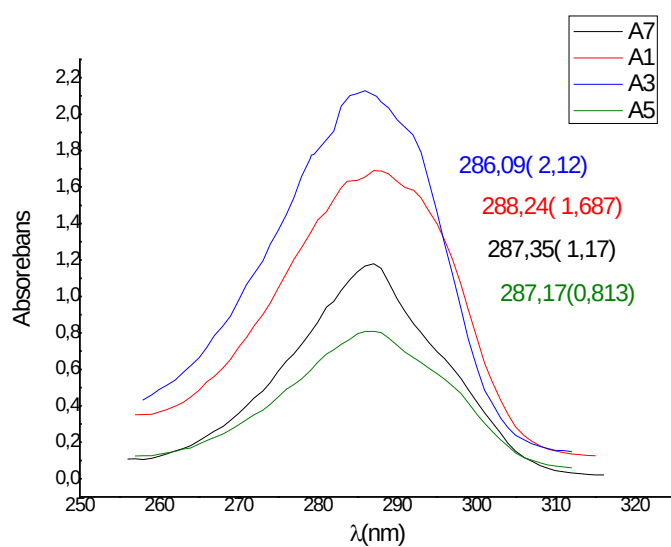


Figure 28 : Spectre UV des calix[4]resorcinarènes

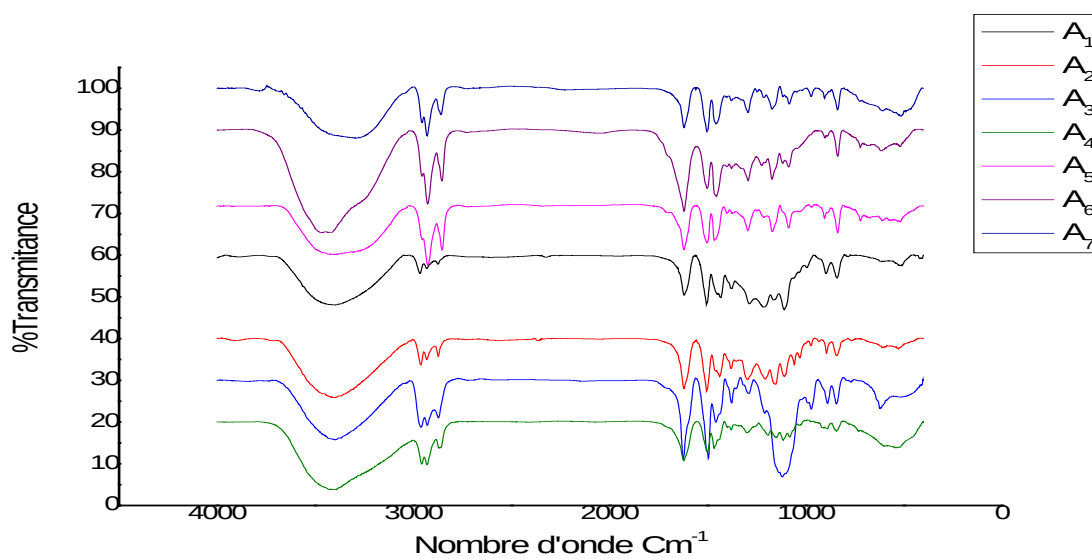
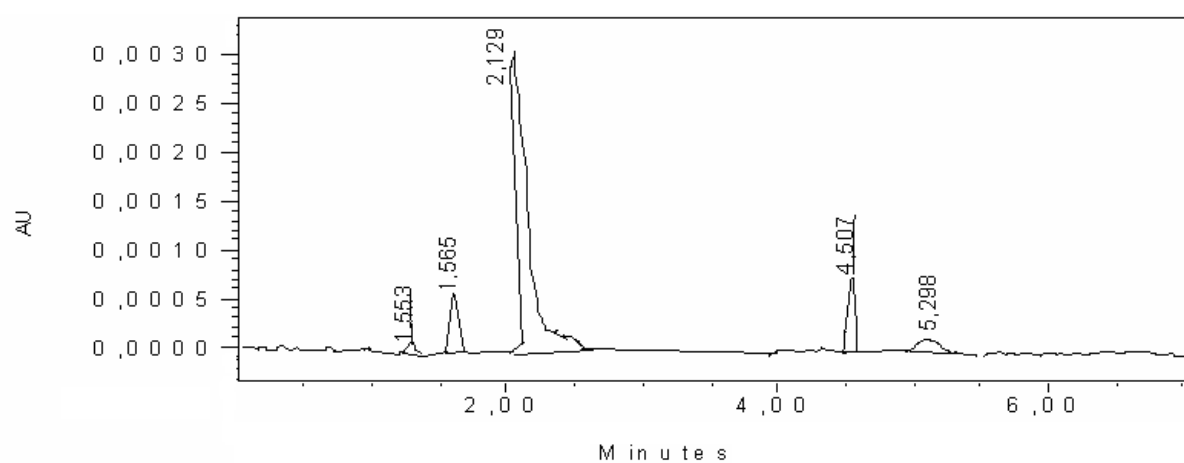
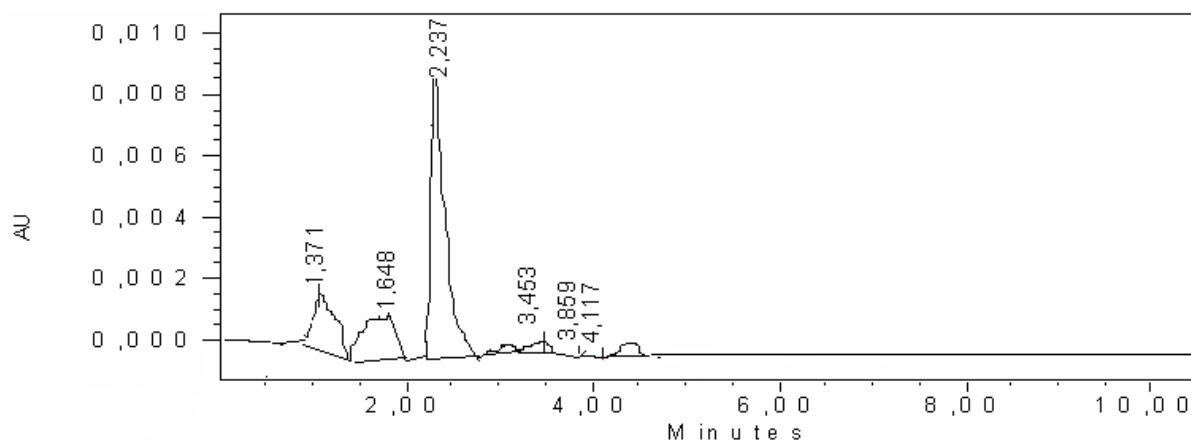


Figure 29 : Spectre IR des calix[4]resorcinarènes



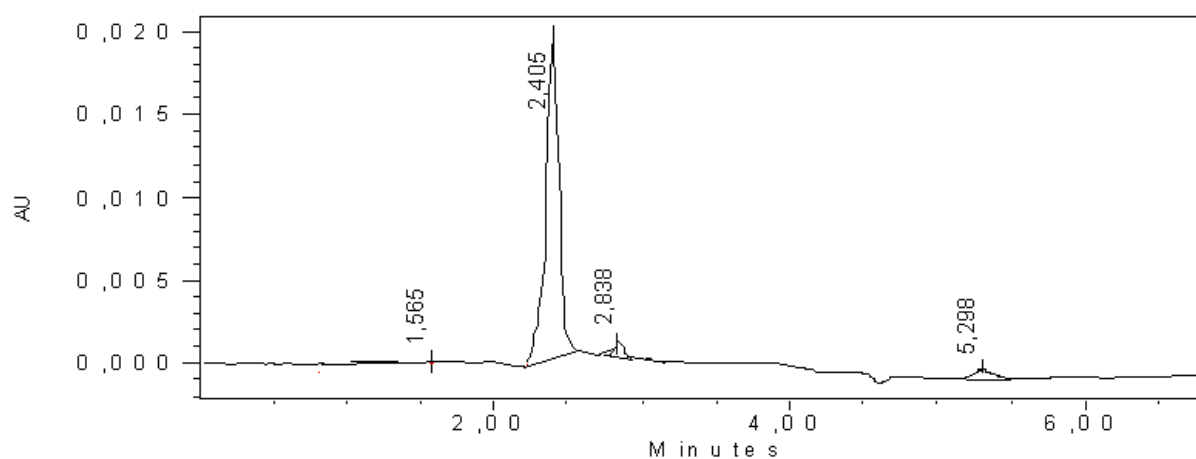
	Nom	Temps de Rétention	I'air	% I'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		1.553	4773,85714	4.77	280	BV			Unknown	S05 S07 S08 S06 S14 S27 S28
2		1.565	7466,03235	7.46	479	VV			Unknown	S05 S07 S08 S06 S14 S27 S28
3		2.129	71457,7358	71.4	19753	VB			Unknown	S05 S07 S08 S09 S11 S21 S06 S10
4		4.507	8186,61456	8.18	1155	VB			Unknown	S05 S06
5		5.298	5194,19677	5.19	408	VB			Unknown	

Figure 30 : Spectre HPLC A₁



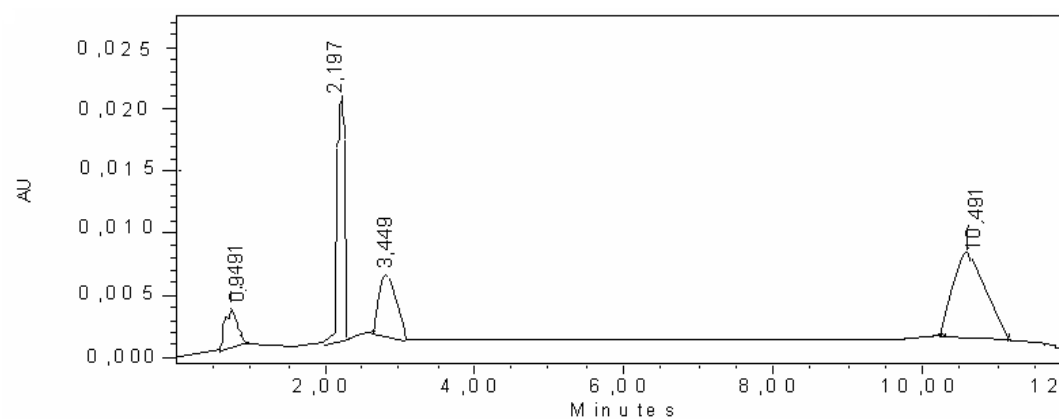
	Nom	Temps de Rétention	l'air	% l'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		1.371	373,19	9.71	2402	BV			Unknown	S05 S07 S08 S06
2		1.648	306,323	7.97	2045	VV			Unknown	I06 S12 S14 S21 S27 S28
3		2.237	2852,61	74.22	12700	VB			Unknown	S05 S07 S06 S14 S27 S28
4		3.453	92,627	2.41	533	BB			Unknown	
5		3.859	146,435	3.81	444	BV			Unknown	S05 S07 S08 S06
6		4.117	72,256	1.88	333	VB			Unknown	

Figure 31 : Spectre HPLC A₄



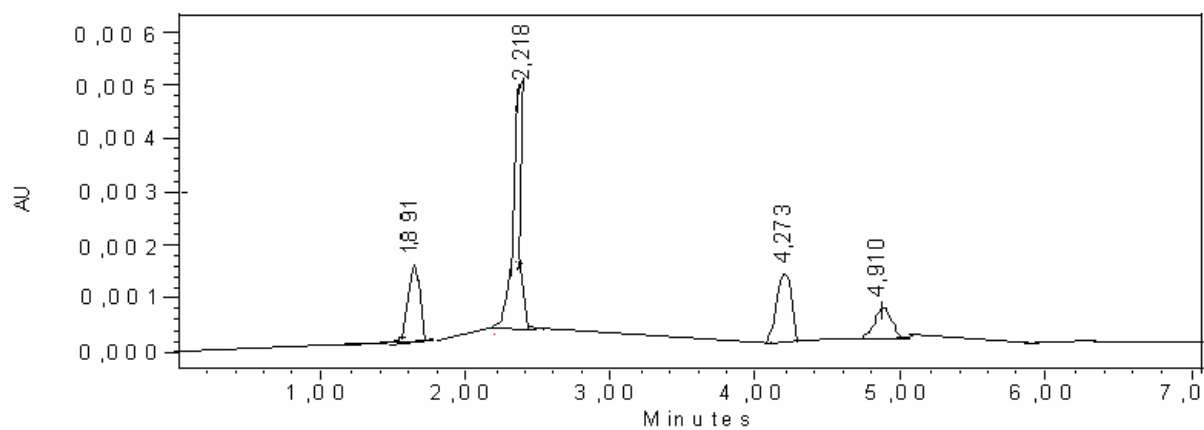
	Nom	Temps de Rétention	l'air	% l'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		1.555	3,66256313	0.22	176	Bb			Unknown	
2		2.405	1396,76839	83.9	19753	BV			Unknown	
3		2.838	137,512598	8.26	1155	VB			Unknown	S05 S07 S08 S06
4		5.298	126,857869	7.62	404	Bb			Unknown	

Figure 32 : Spectre HPLC du A₅



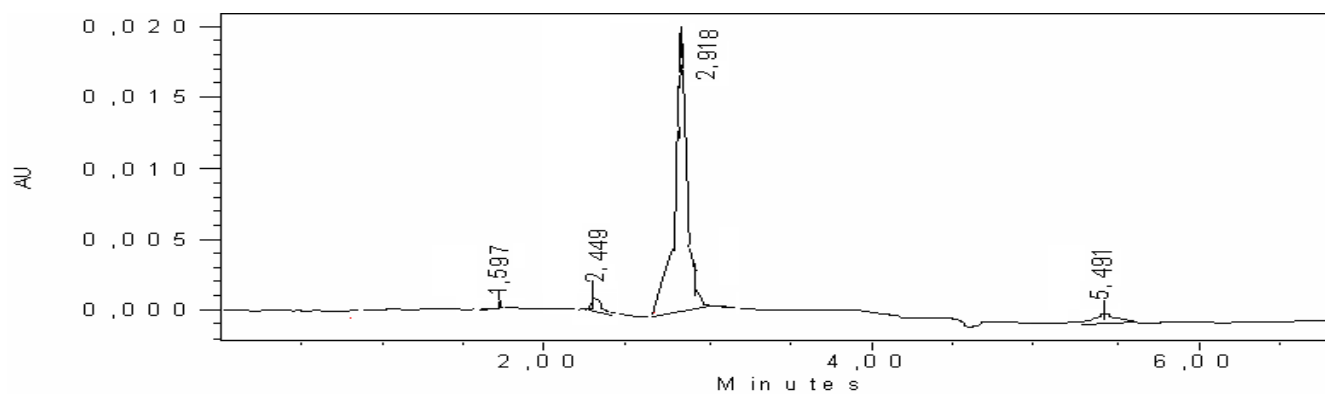
	Nom	Temps de Rétention	I'air	% I'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		0.9491	1260,51297	10.33	2268	bb			Unknown	
2		2.1871	6575,89973	53.89	24947	bb			Unknown	
3		3.4492	2040,24946	16.72	4340	bb			Unknown	
4		10.4910	2325,78677	19.06	6540	bb			Unknown	

Figure 33 : Spectre HPLC du A₂



	Nom	Temps de Rétention	l'air	% l'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		1.891	4475,93159	8.22	330	VV			Unknown	S14 S27 S28
2		2.218	44138,5662	81.06	17893	VB			Unknown	S05 S07 S08 S09 S11 S21 S06 S10
3		4.273	4263,56987	7.83	3100	BV			Unknown	S05 S07 S08 S09 S06 S14 S27 S28
4		4.910	1573,65478	2.89	2200	VB			Unknown	

Figure 34 : Spectre HPLC du A₃



	Nom	Temps de Rétention	I'air	% I'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		1.597	288,461453	0.20	270	Bb			Unknown	
2		2.449	1471,15341	1.02	875	BV			Unknown	
3		2.918	137495,152	95.33	625489	VB			Unknown	
4		5.491	4975,96006	3.45	756	Bb			Unknown	

Figure 35 : Spectre HPLC du A₇

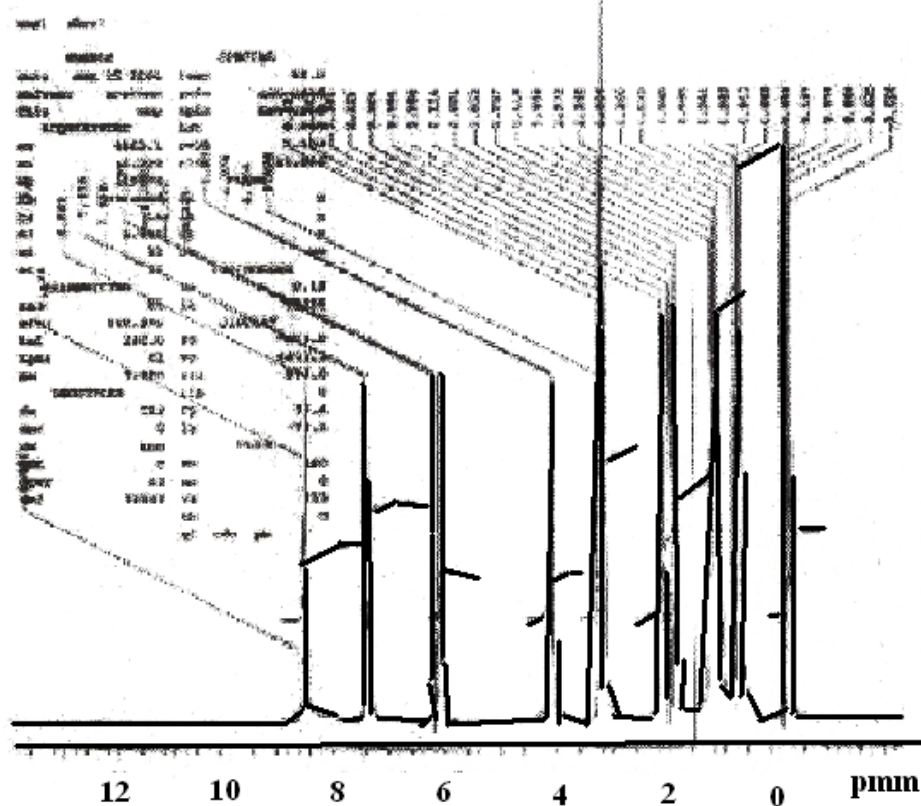


Figure 36 : Spectre RMN ^1H A_3
(300MHz dans acetone-d_6)

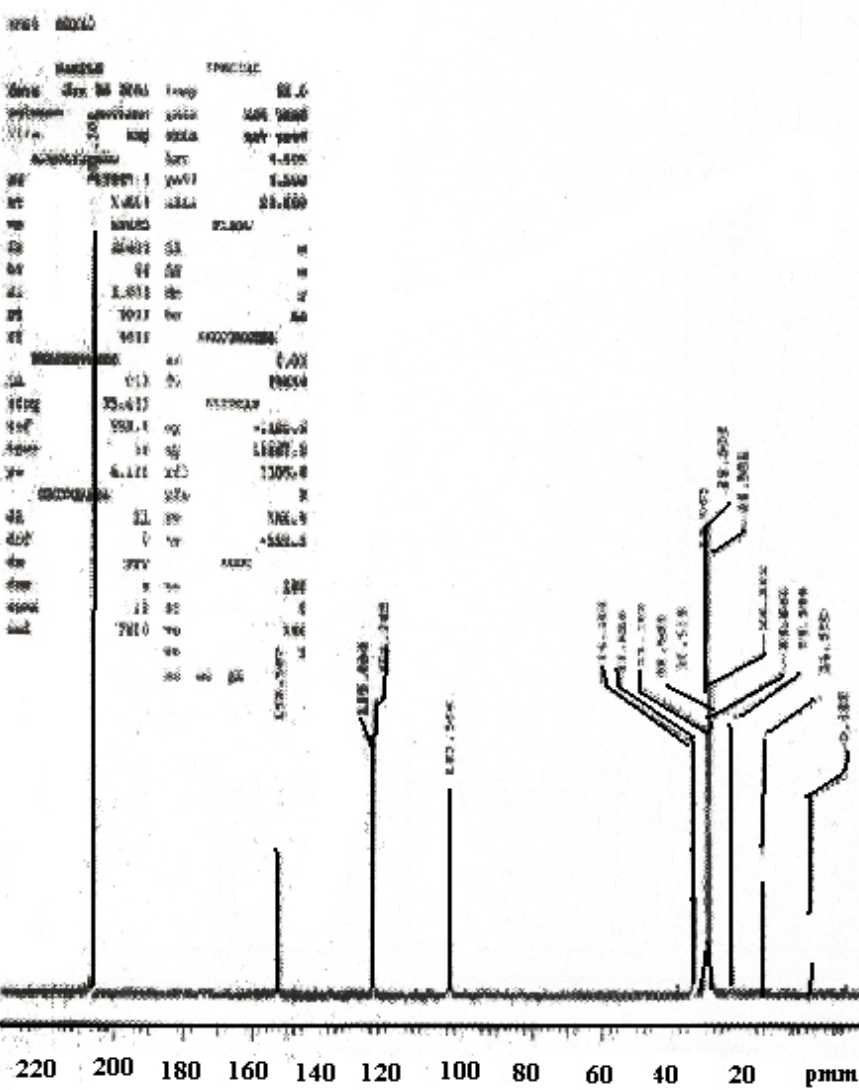


Figure37: Spectre RMN ^{13}C A₃
(300MHz dans acétone-d₆)

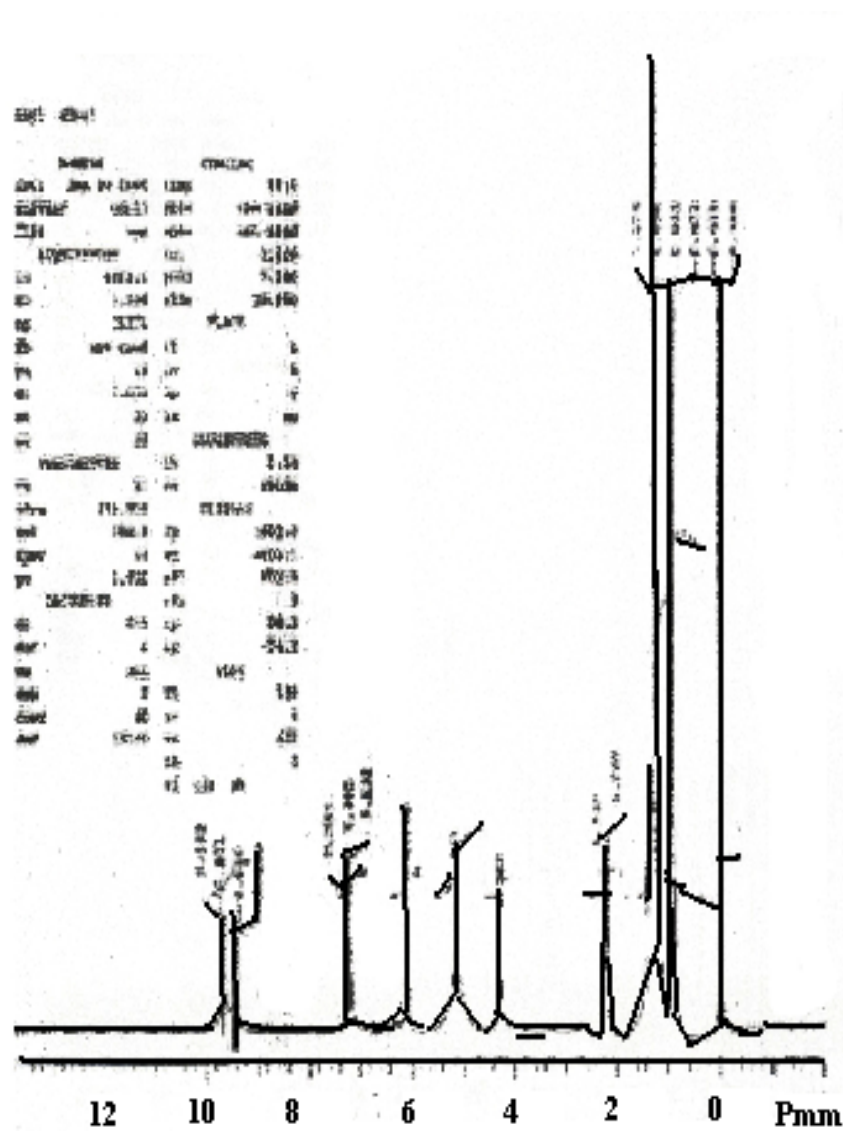


Figure 38 : Spectre RMN ^1H A_6
(300MHz dans acétone-d_6)

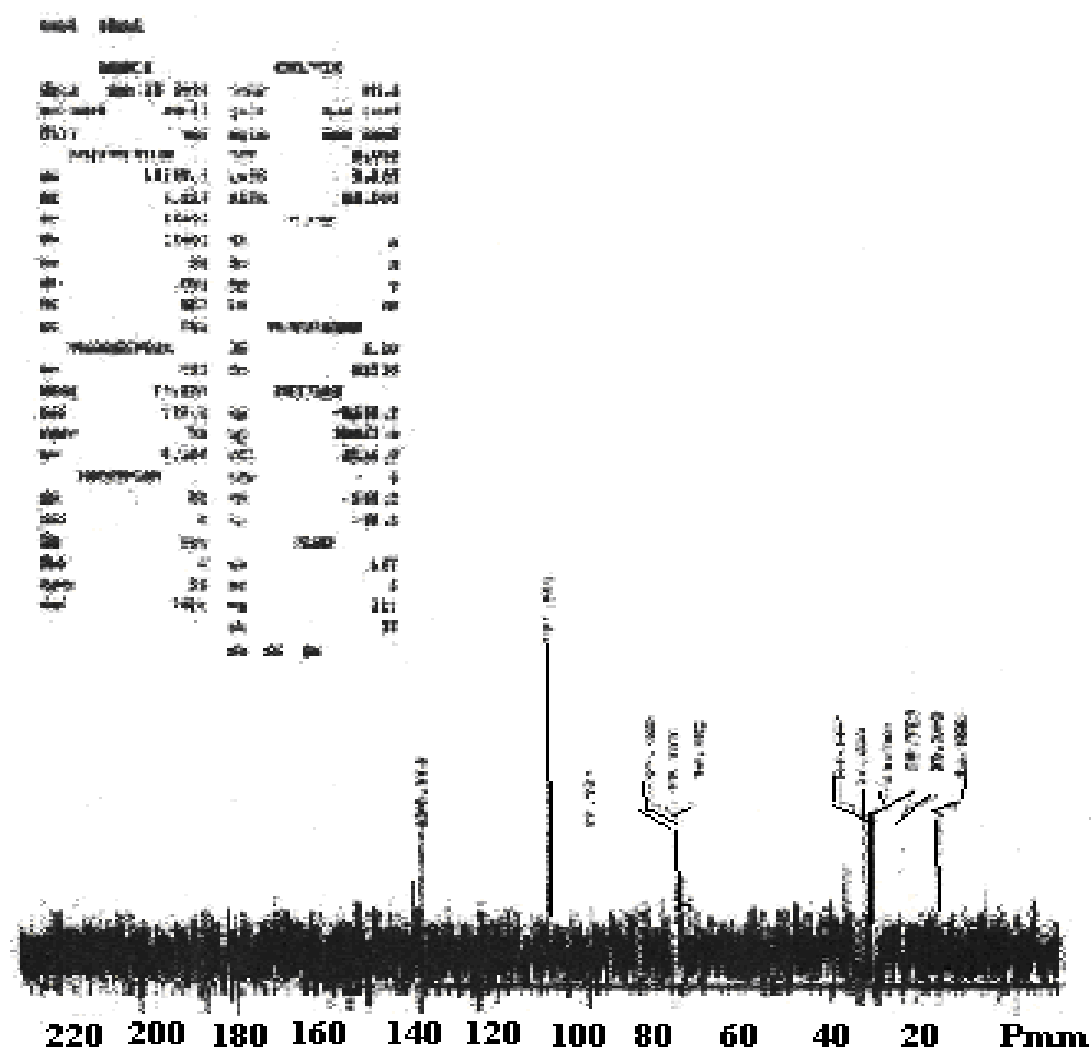


Figure 39 : Spectre RMN ^{13}C A₆
(300MHz dans acétone-d₆)

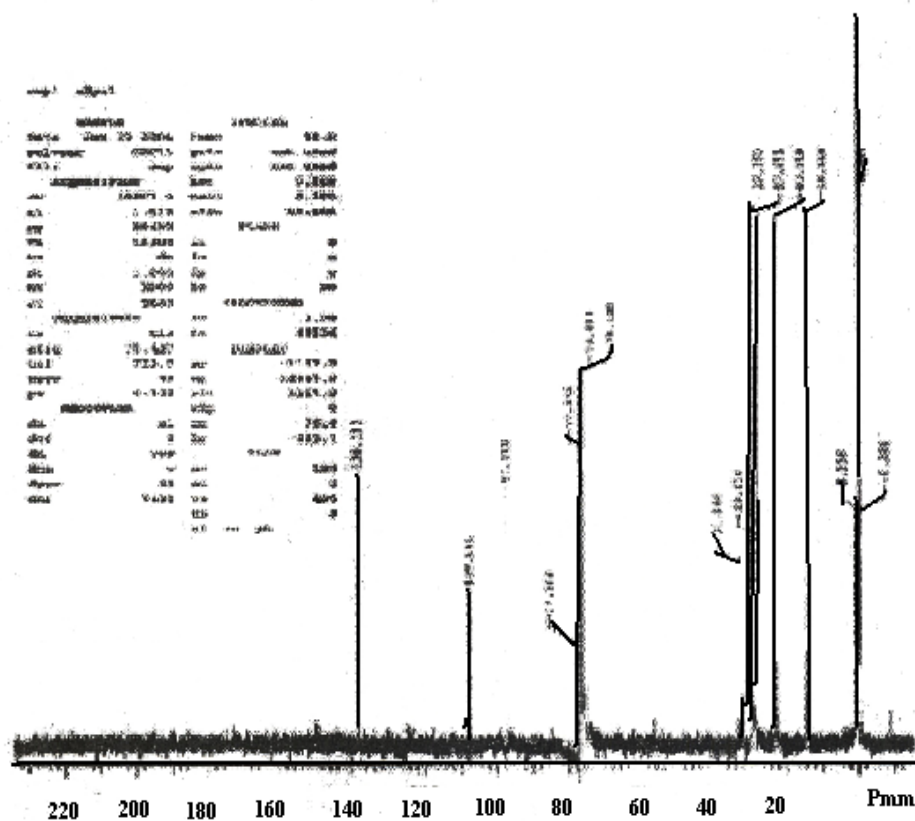


Figure 40 : Spectre RMN ^{13}C A₇
(300MHz dans acétone-d₆)

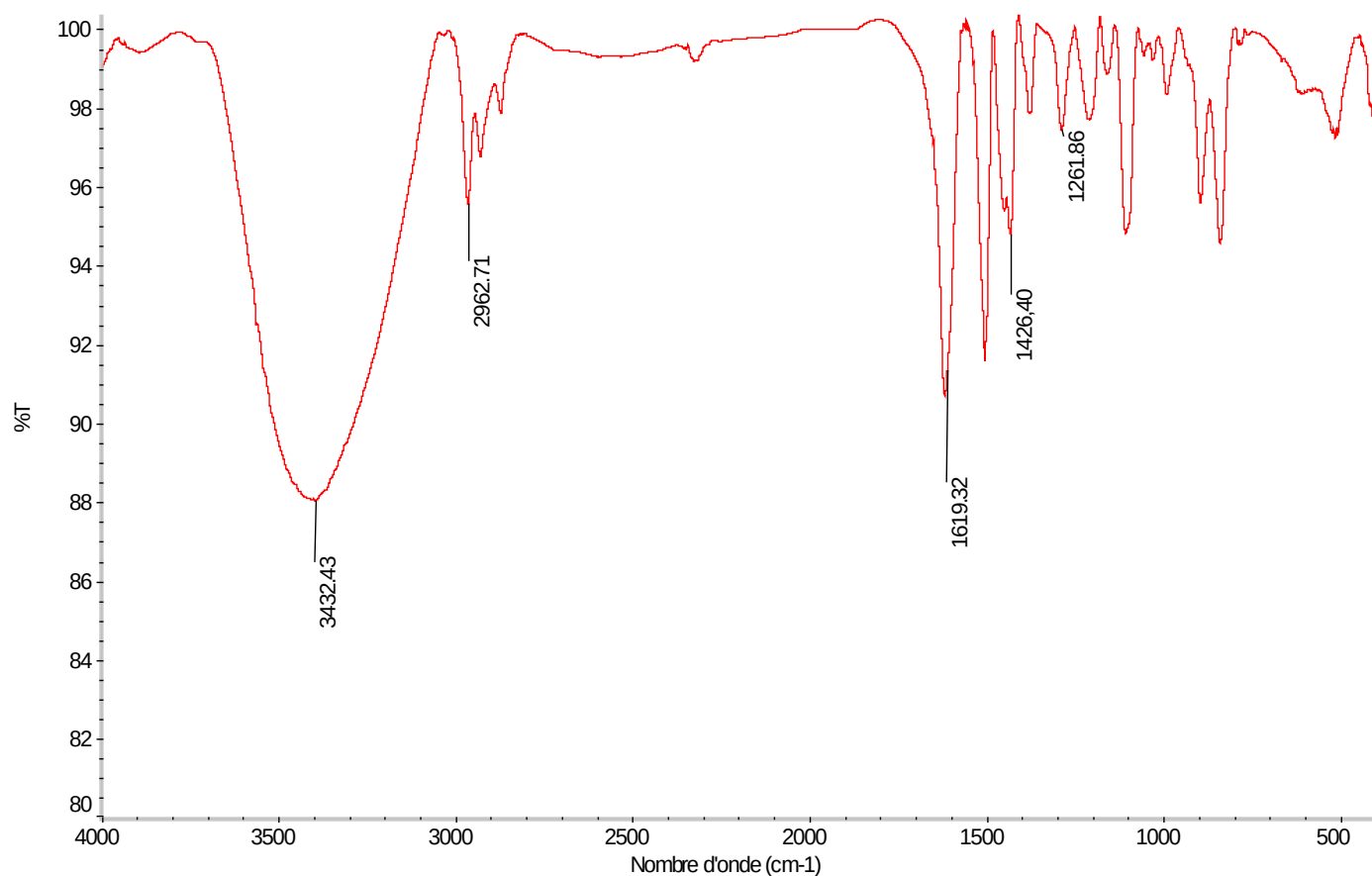


Figure 42 : Spectre FTIR du composé **A₁**

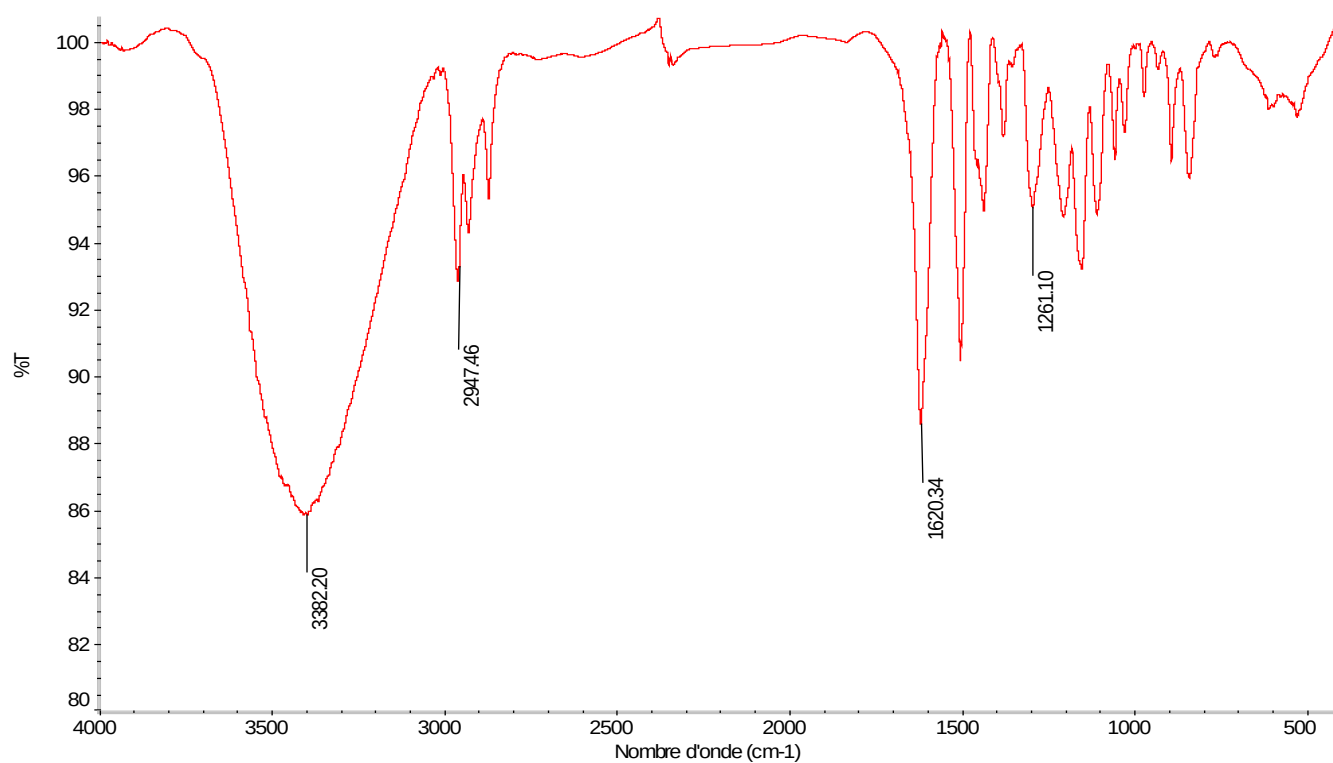


Figure 43 : Spectre FTIR du composé **A₂**

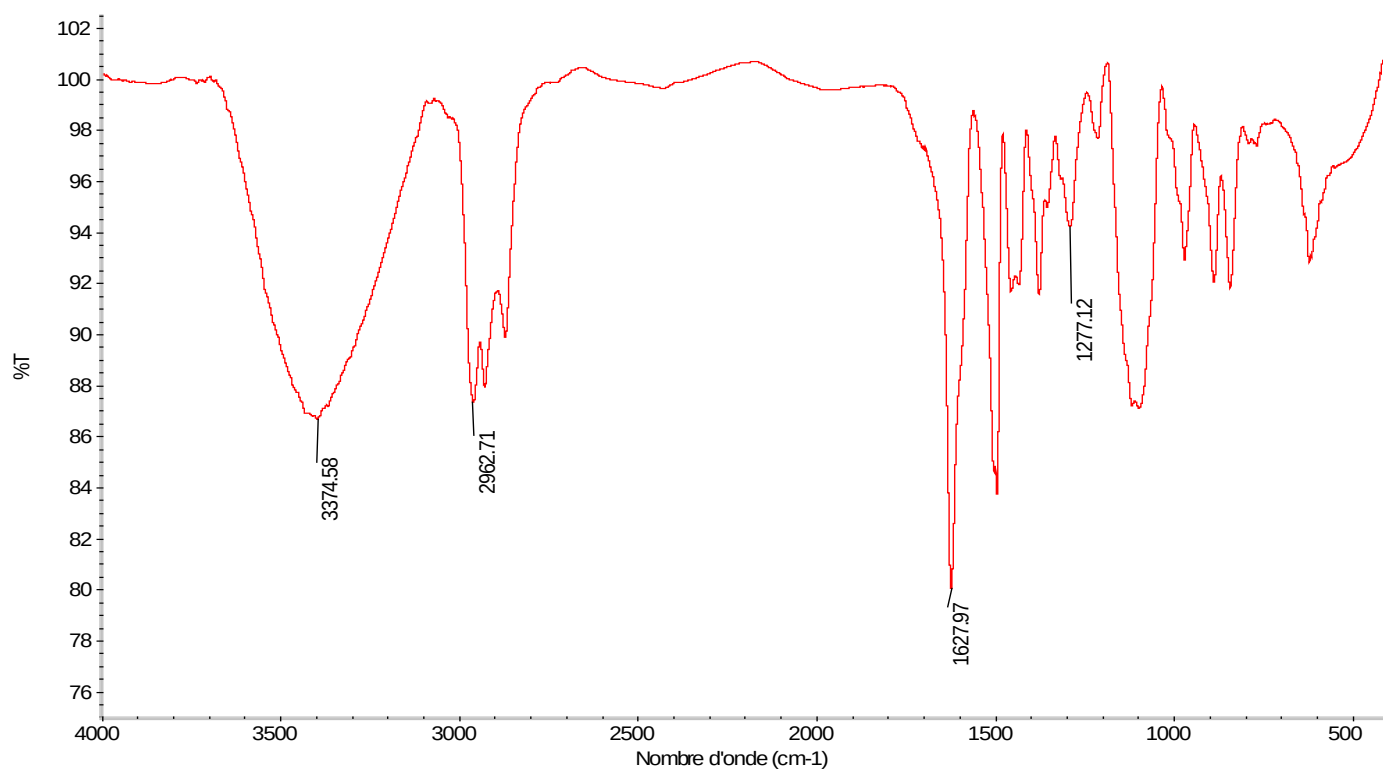


Figure 44 : Spectre FTIR du composé **A₃**

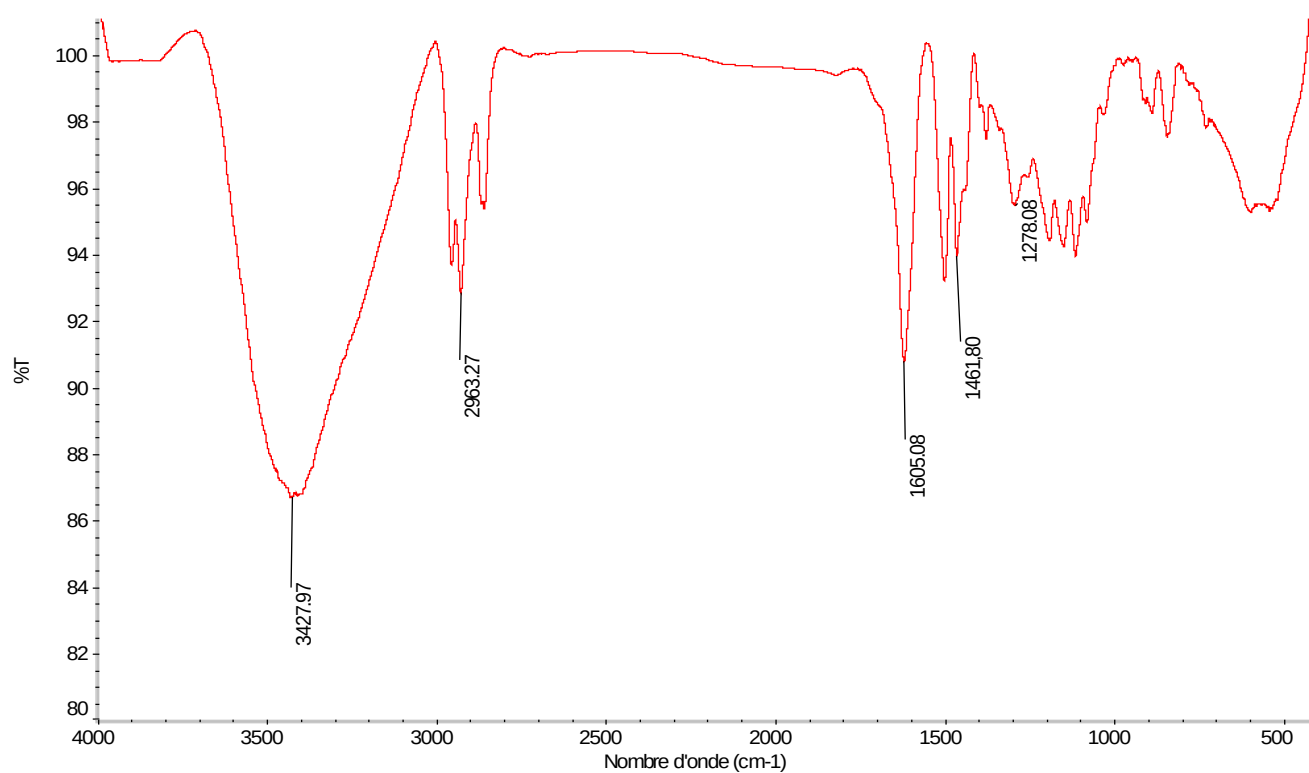


Figure 45 : Spectre FTIR du composé **A₄**

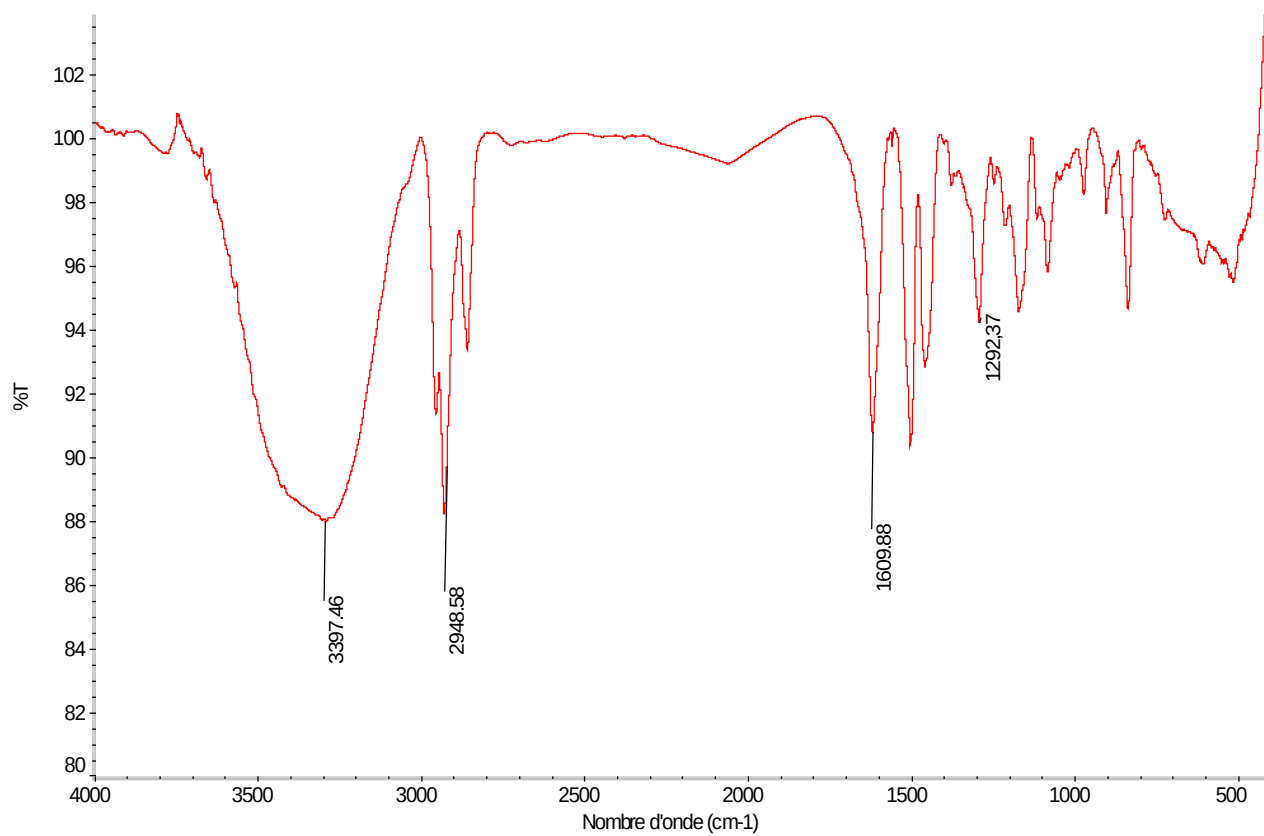


Figure 46 : Spectre FTIR du composé A₅

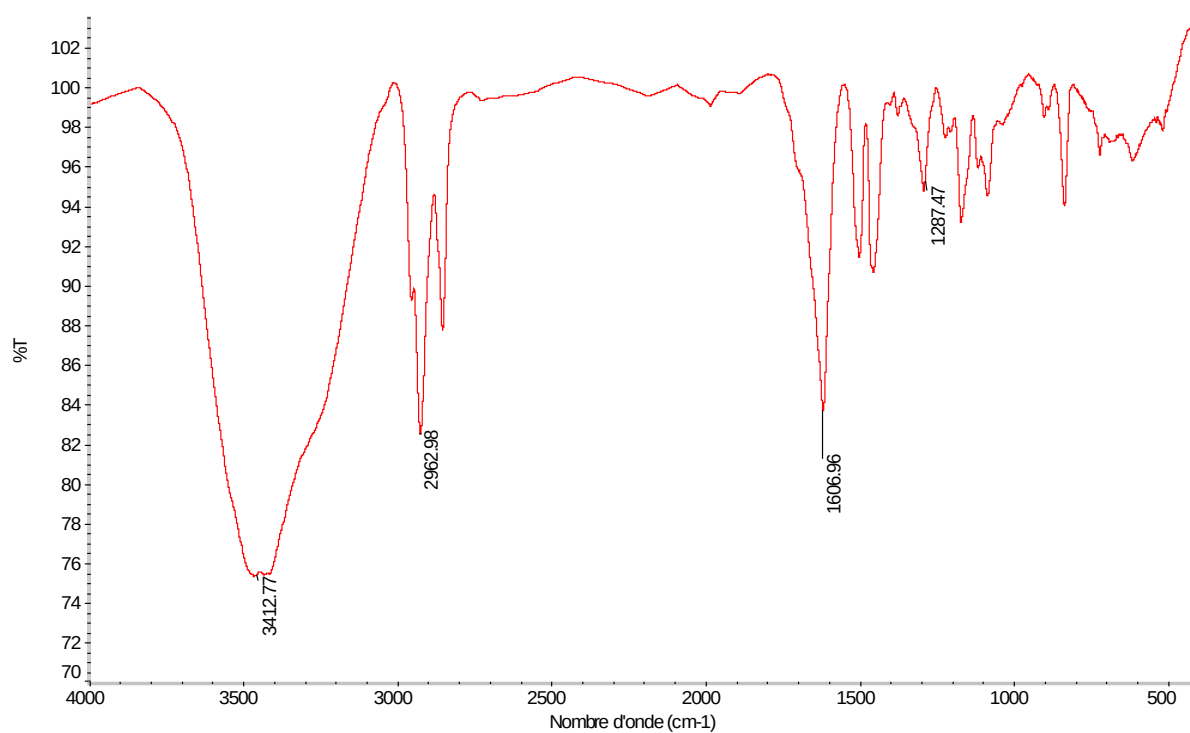


Figure 47 : Spectre FTIR du composé A₆

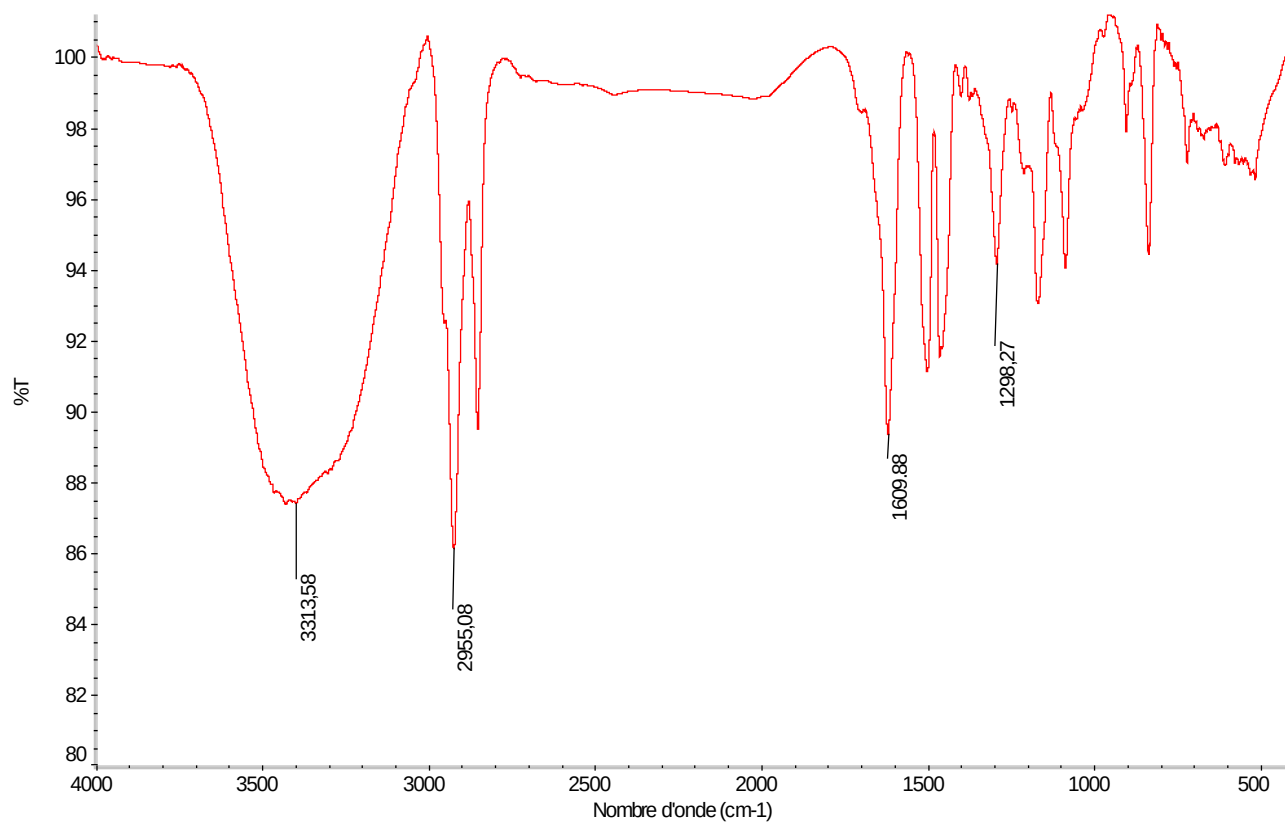


Figure 48 : Spectre FTIR du composé A₇

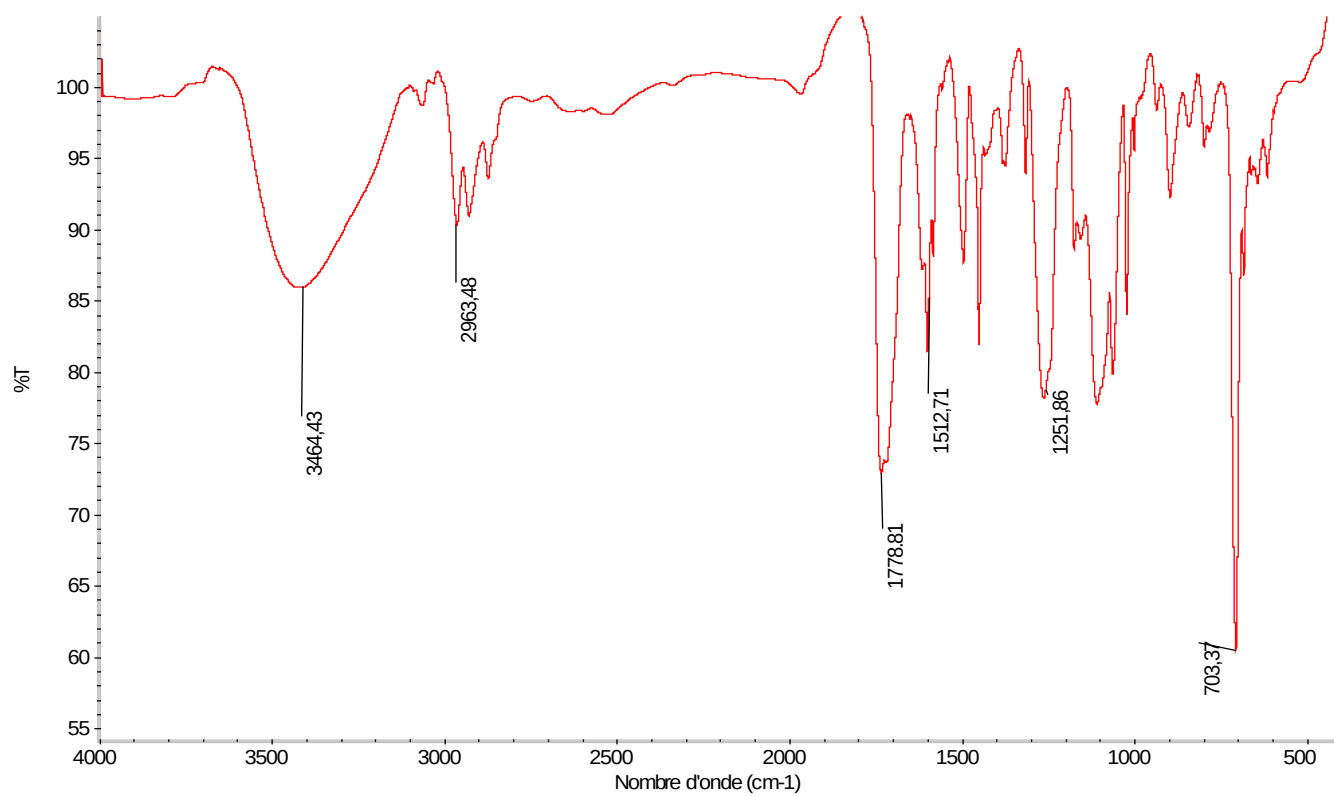


Figure 49 : Spectre FTIR du composé B₁

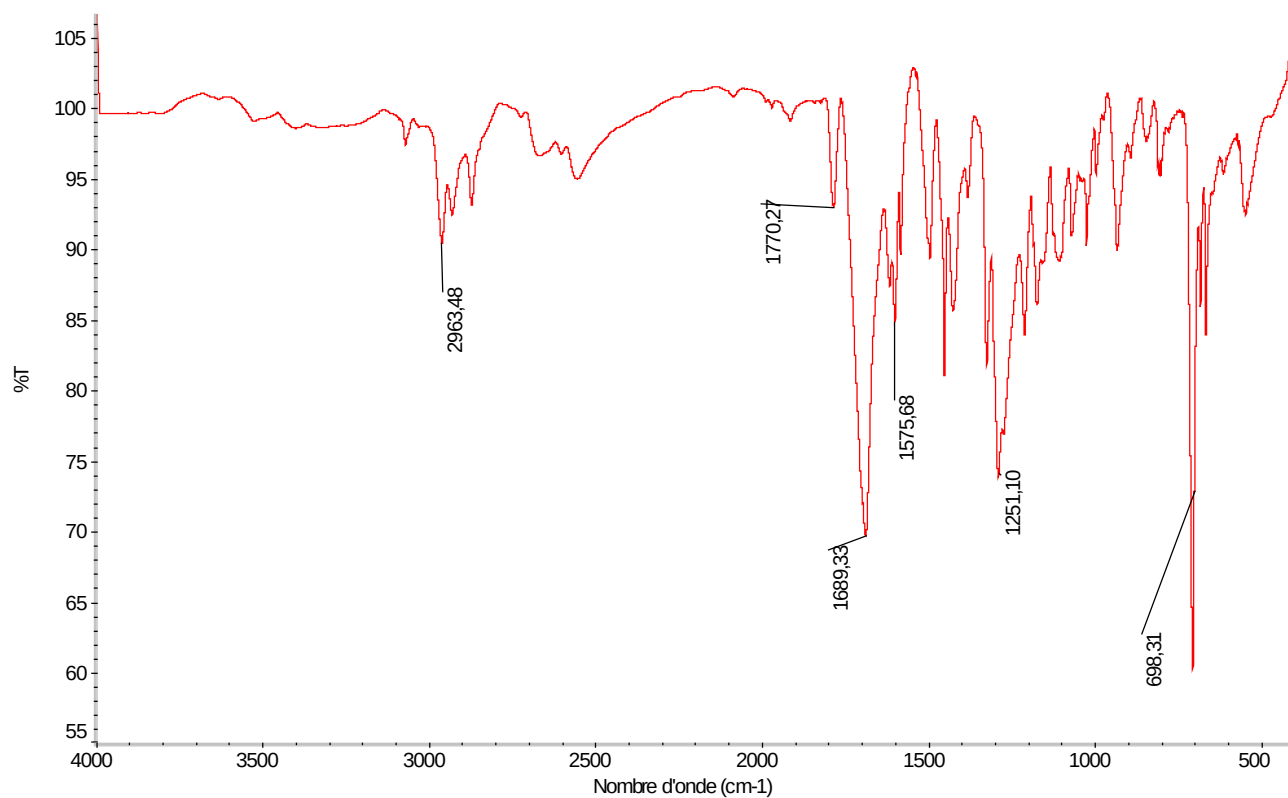


Figure 50 : Spectre FTIR du composé **B₂**

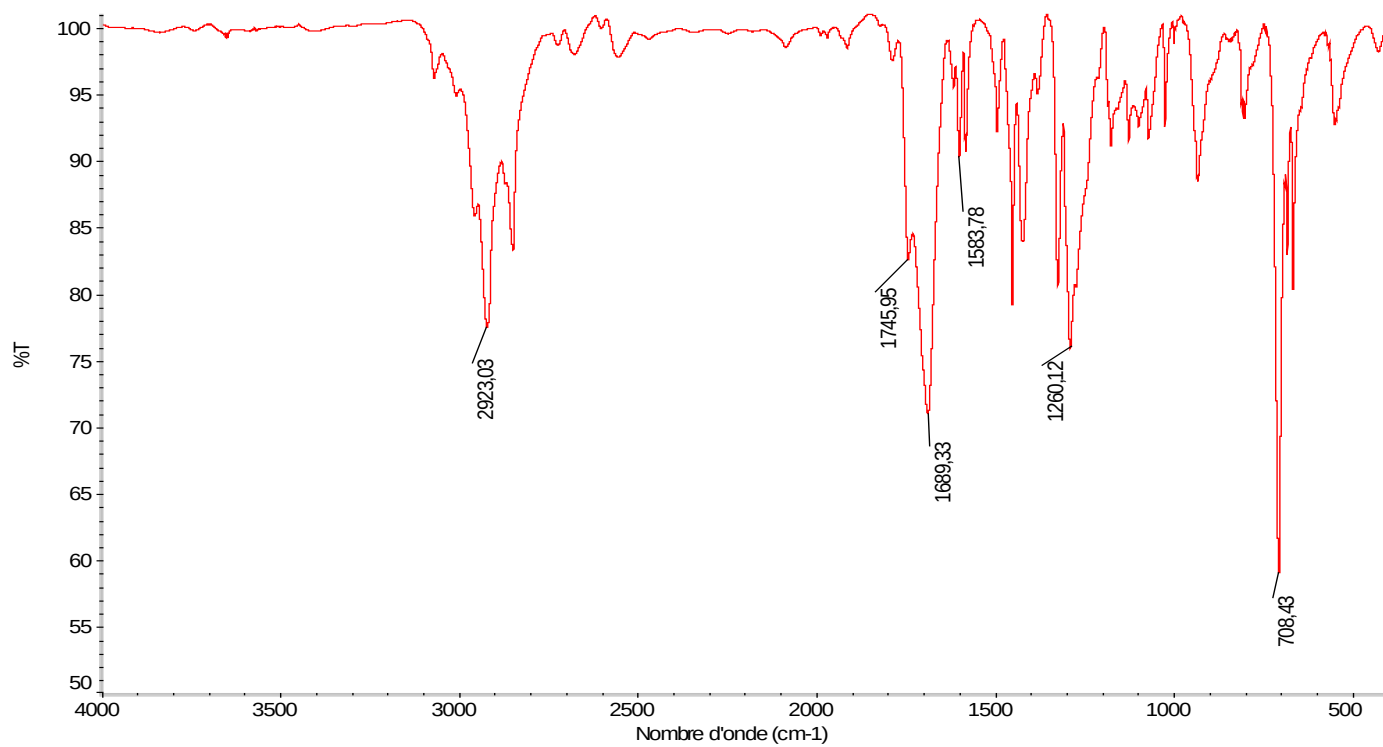


Figure 51 : Spectre FTIR du composé **B₃**

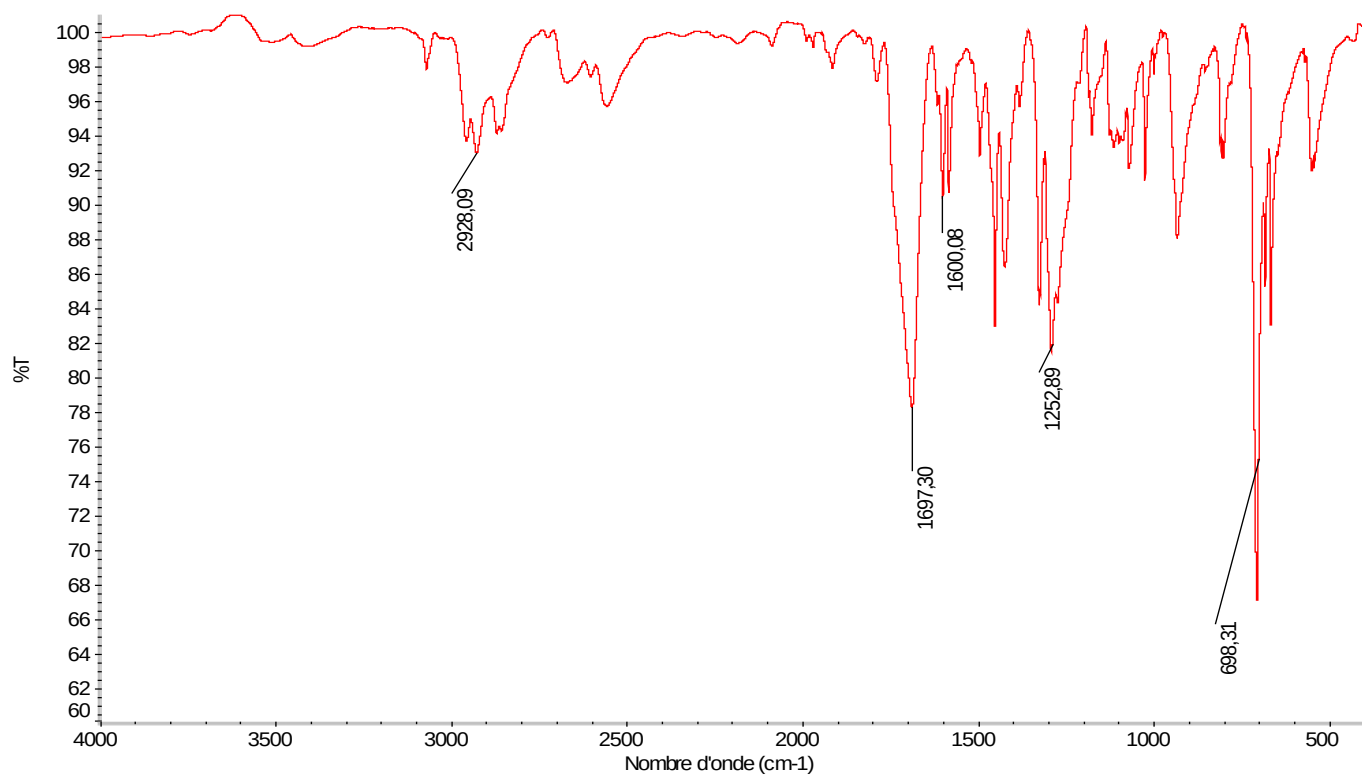


Figure 52 : Spectre FTIR du composé **B₄**

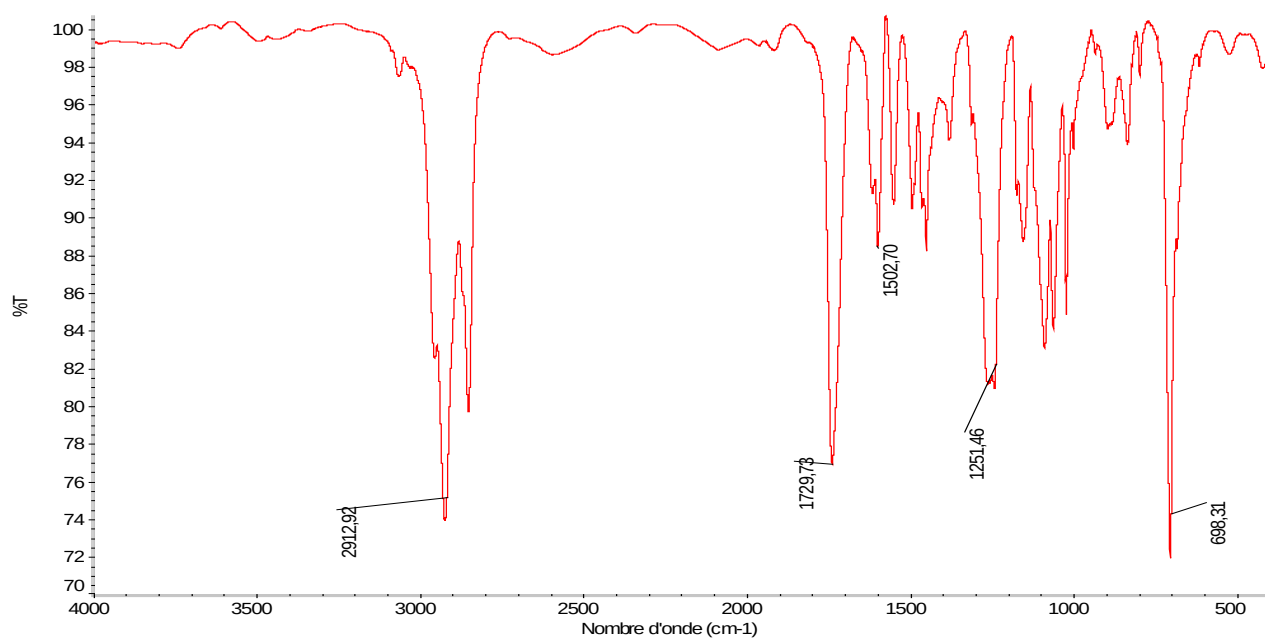


Figure 53 : Spectre FTIR du composé **B₅**

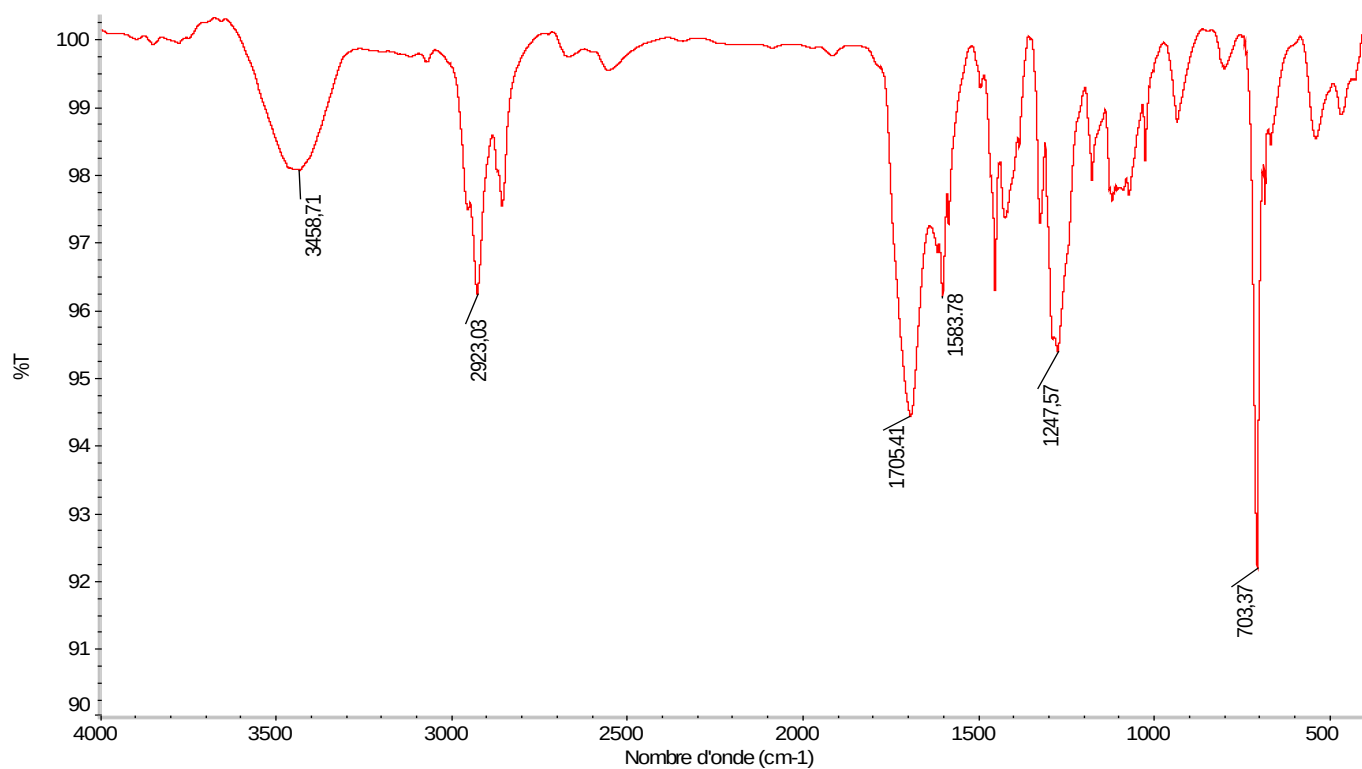


Figure 54 : Spectre FTIR du composé **B₆**

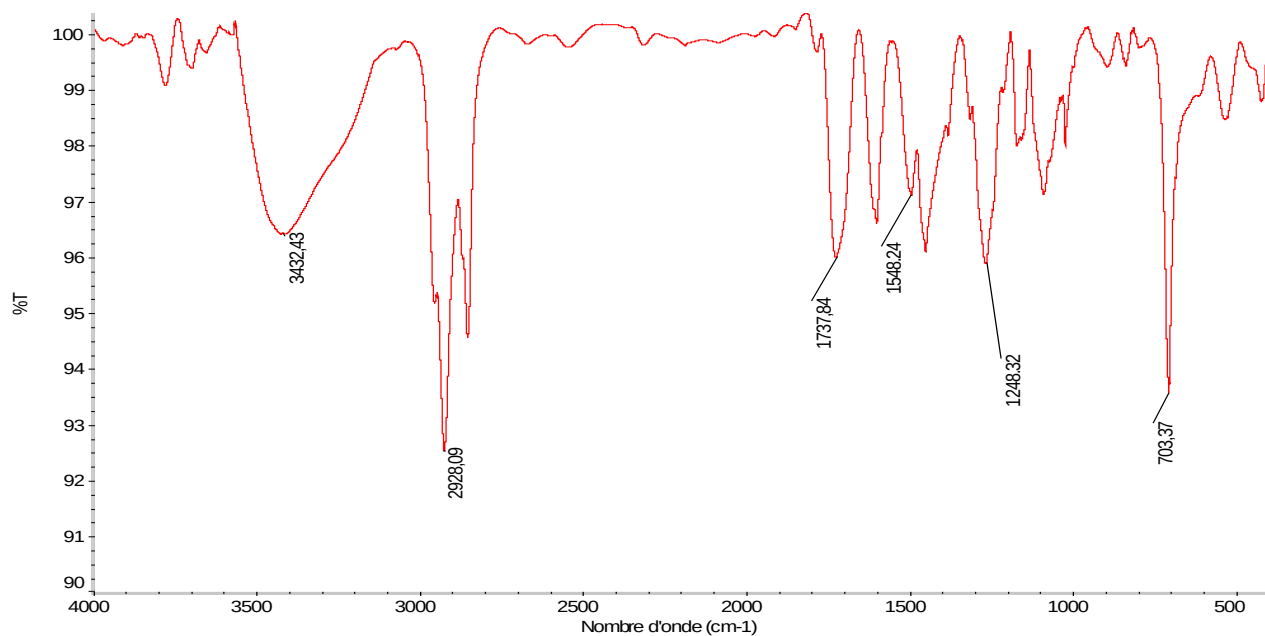
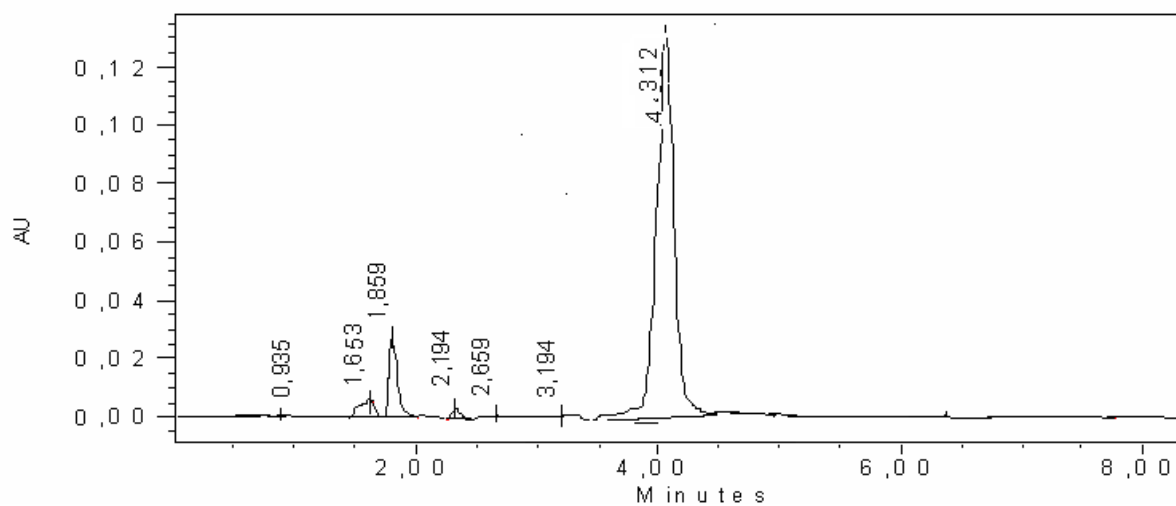
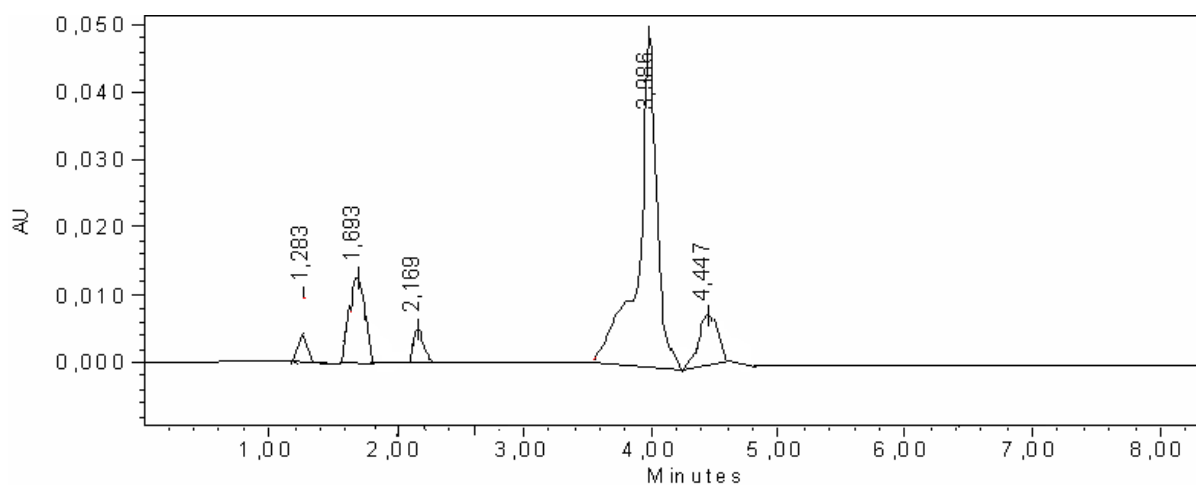


Figure 55 : Spectre FTIR du composé **B₇**



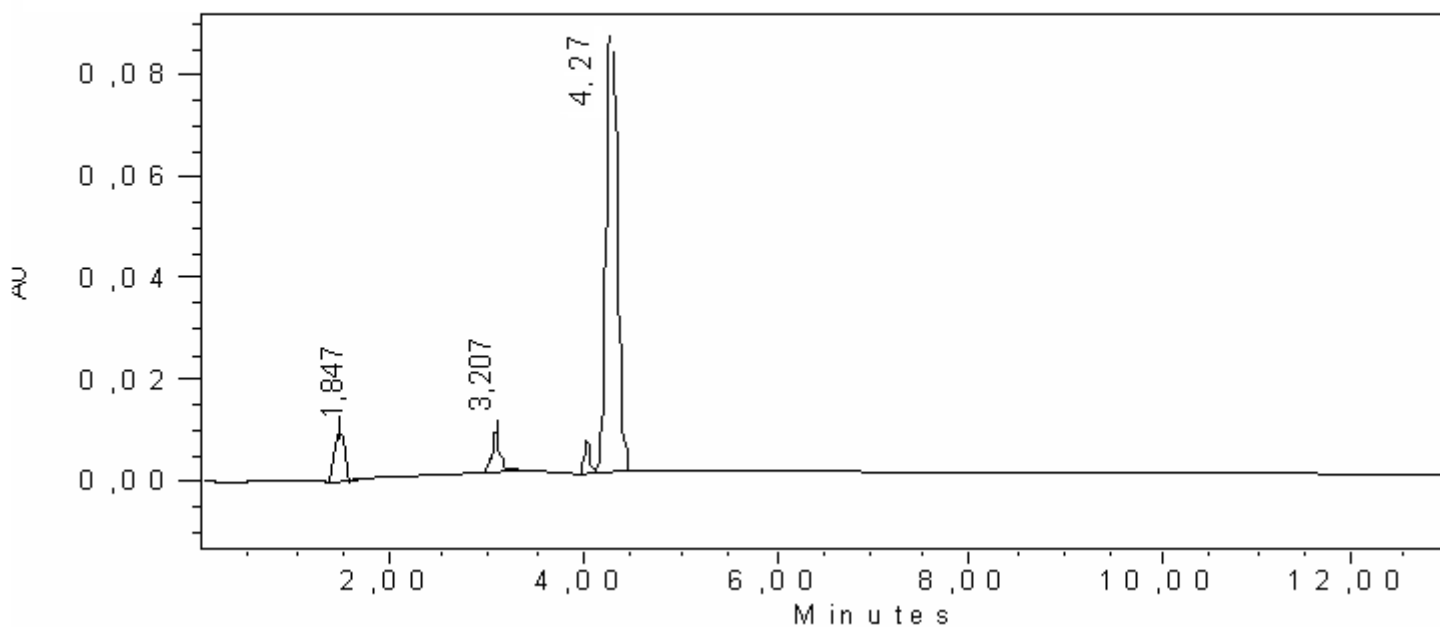
	Nom	Temps de Rétention	I'air	% I'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		0.935	2821,60197	0.17	678	BV			Unknown	
2		1.653	56432,0393	3.40	1710	VV			Unknown	S05 S07 S08 S09 S11 S21 S06 S10 S14 S27 S28
3		1.859	135602,871	8.17	2114	VV			Unknown	S05 S07 S08 S06
4		2.194	45975,5144	2.77	858	VB			Unknown	
5		2.659	2987,57855	0.18	211	BV			Unknown	S05 S07 S08 S09 S11 S21 S06 S10 S14 S27 S28
6		3.194	3153,55514	0.19	389	VB			Unknown	
7		4.312	1412792,7	85.12	6782	BB			Unknown	S05 S07 S08 S09 S06

Figure 56 : Spectre HPLC du B₄



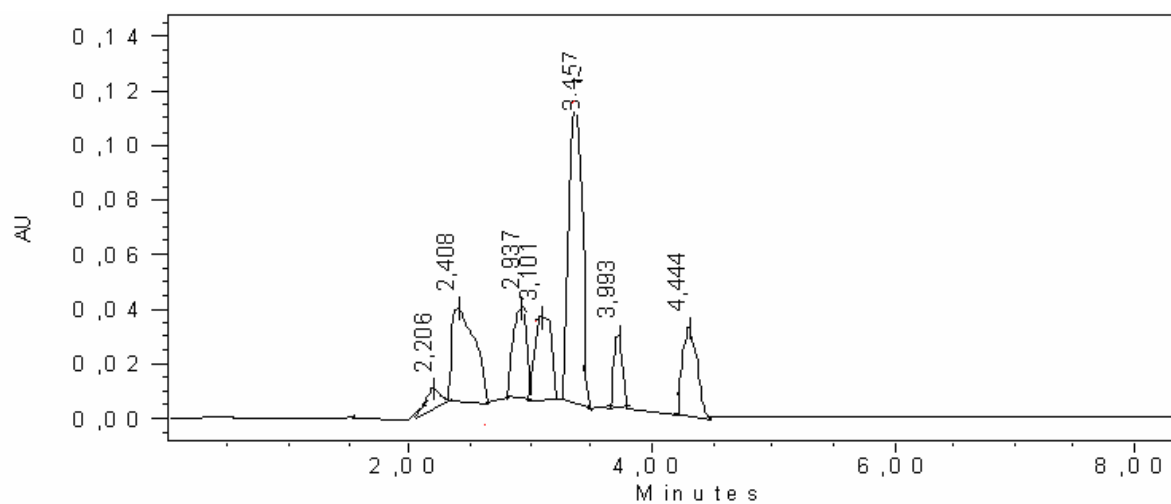
	Nom	Temps de Rétention	I'air	% I'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		1.283	27800,7193	3.55	4946	Bb			Unknown	
2		1.693	114257,041	14.59	7789	Bb			Unknown	
3		2.169	33674,1107	4.30	5766	Bb			Unknown	
4		3.886	542388,118	69.26	48312	Bb			Unknown	
5		4.447	64998,8648	8.30	7760	Bb			Unknown	

Figure 57 : Spectre HPLC du B₂



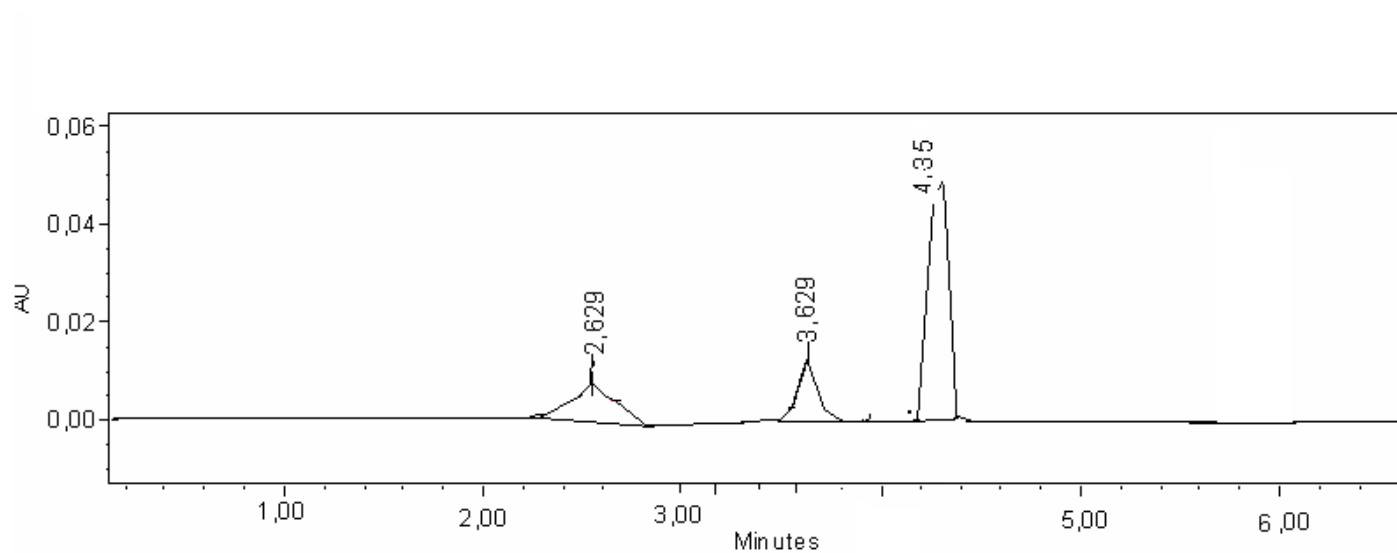
	Nom	Temps de Rétention	I'air	% I'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		1.847	119081,277	8.59	6987	Bb			Unknown	
2		3.207	106188,892	7.66	6258	Bb			Unknown	
3		4.277	116100780	83.75	91478	Bb			Unknown	

Figure 58 : Spectre HPLC du B₃



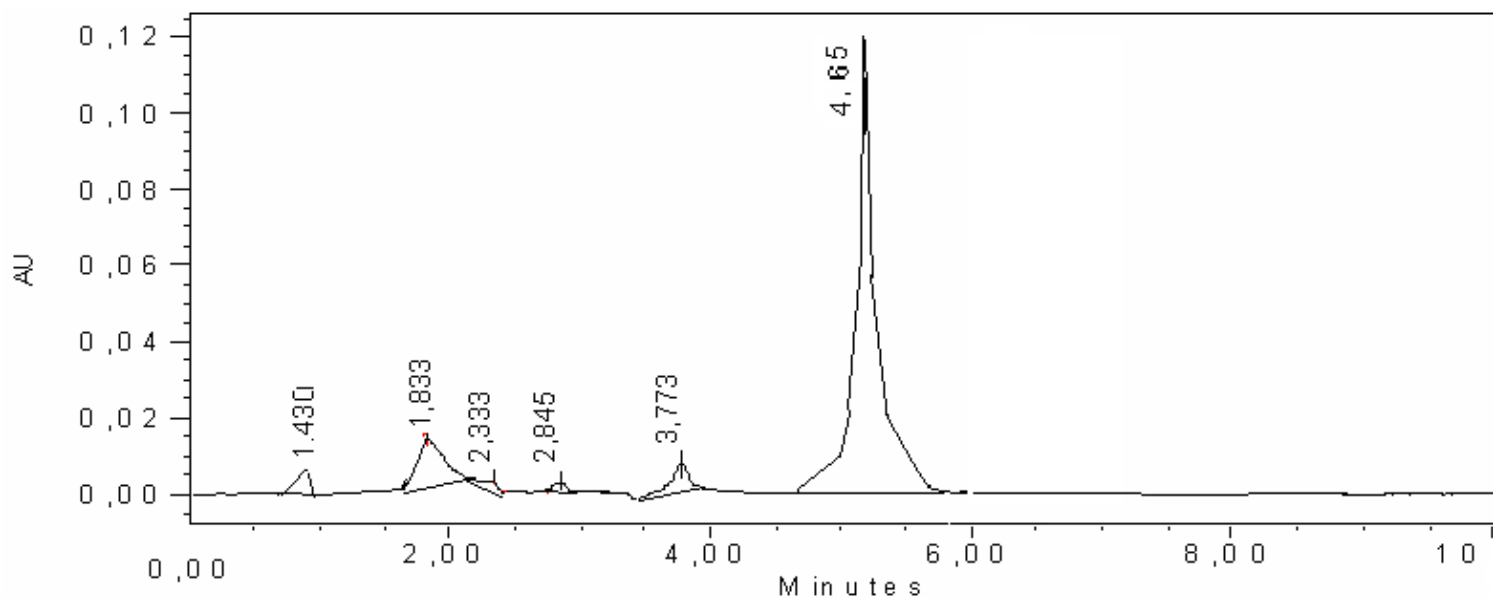
	Nom	Temps de Rétention	l'air	% l'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		2.206	157799,113	2.33	989	VV			Unknown	
2		2.408	687408,153	10.15	84330	VV			Unknown	
3		2.937	547217,524	8.08	40578	VV			Unknown	
4		3.101	513355,054	7.58	41129	VV			Unknown	
5		3.457	4060787,47	59.96	140088	VV			Unknown	
6		3.937	446984,611	6.60	36801	VV			Unknown	
7		4.444	358942,188	5.30	11036	VB			Unknown	

Figure 59: Spectre HPLC du **B₁**



	Nom	Temps de Rétention	I'air	% I'air	Hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		2.629	69649,3918	10.11	2857	Bb			Unknown	
2		3.628	91074,6745	13.22	3285	Bb			Unknown	
3		4.355	528191,777	76.67	54874	Bb			Unknown	

Figure 60 : Spectre HPLC du B₅



	Nom	Temps de Rétention	l'air	% l'air	hauteur	Type Int	Quantité	Unités	Type maximal	Codes maximaux
1		1.430	13305,5237	8.33	924	BV			Unknown	I06 S12 S14 S21 S27 S28
2		1.833	18305,0783	11.46	2434	VV			Unknown	
3		2.333	3801,57821	2.38	338	VB			Unknown	
4		2.845	3018,90034	1.89	425	BB			Unknown	S14 S27 S28
5		3.773	11708,222	7.33	1518	BB			Unknown	I06 S12 S14 S21 S27 S28
6		4.656	121299,096	75.94	118622	BB			Unknown	S05 S07 S06

Figure 61 : Spectre HPLC du B₇

REFERENCES

- [1].C.D. Gutsche. Acc. Chem. Res, (1983).
- [2].H.Madani, S. M Hamdi, T.Mazari, B. Boutemour, C. Rabia, F. Chemat, M. Hamdi. Tetrahedron.Lett, 62(2006).
- [3].E.L. Gavrilova .Russian Chemical Bulletin. International. (Ed), 56(2007).
- [4].M. Funck –J.Tetrahedron Lett,.51(2010) .
- [5].A.R. Burilov.Russian Chemical Bulletin. International. (Ed), 56 (2007).
- [6].A.V. Prosvirkin.Russian Chemical Bulletin, International. (Ed), 54(2005).
- [7].L.I. Vagapova. Russian. Journal of General Chemistry, 146(2010).
- [8].Y.Aoyama -J. Am. Chem. Soc, 634(1988).
- [9].A.Baeyer. Chem Ber, (1872)
- [10].L.H. Baekeland. Ind. Eng. Chem, (1913).
- [11].T.S. Carswell . Interscience Publishers Inc, (1947).
- [12].J.Gillis,R.E. Gesper.Chem.(Ed), (1964).
- [13].A.Zinke,E. Ziegler. Chem. Ber, (1944).
- [14].C.D.Gutsche.Acc. Chem. Res, (1983).
- [15].C.D.Gutsche, J.F. Stoddart the Royal Society of Chemistry. Cambrige (Ed), (1989).
- [16].J.Vicens, V. Böhmer. Academic Publisher. Dordrecht. (Ed), (1991).
- [17].V.Böhmer.Angew.Chem. (Ed), (1995).
- [18].C.D.Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart.Org. Synth. Coll, (1993).
- [19].G.Happel,B. Mathiasch, H. Kämmerer. Makromol. Chem, 3317(1975).
- [20].C.D.Gutsche,M. Iqbal. Org. Synth, 234(1990).
- [21].C.D.Gutsche,B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart .Org. Synth, 238(1990).
- [22].B.Dhawan, C. D. Gutsche .Makromol. Chem, 921(1987).
- [23].S.L.Cresswell, S.J.Haswell.Chem.Educ, 900(2001).
- [24].F.Smith,K, Westaway, H.Ali-J. Tetrahedron. Lett, 279(1986).
- [25].R.J.Giguere, T.L.Bray –J.Tetrahedron Lett, 4945(1986).
- [26].P.Lidström, J.Tierney-J.Tetrahedron.Lett, 9225(2001).
- [27].S.Caddick-J.Tetrahedron. Lett, 51(1995).
- [28].G.Majetich, R.Hicks.-J. Radiat. Phys. Chem, 567(1995).
- [29].S.S.Bari, A.K.Bose.Chem.Educ, 938(1992).
- [30].J.W.Elder, K.M.Holtz.-J.Chem.Educ, 104(1996).
- [31].I.R.Trehan, J.S.Brar-J.Chem. Educ, 324(1997).

- [32].E.Parquet, Q.Lin-J.Chem. Educ, 1225(1997).
- [33].G.A.Mirafzal, J.M.Summer-J.Chem.Educ, 356(2000).
- [34].A.Loupy.Green Chemistry. (Ed), 18(2004).
- [35].R.S.Varma. Green Chem, 115(1999).
- [36] P. Cintas, J.L.Luche.Green.Chem, 43(1999).
- [37].M.C.Sherrmann, A.Lubineau.Chemistry- European Journal, 72(2003).
- [38].F.Fringuelli, O.Piermatti.F.Pizzo Chem. Educ, 874(2004).
- [39].K.Smith.Green Chemistry.(Ed), 81(1992).
- [40].N.Cheymol.R.E.Eastes.M. Hoff.L'actualité chimique, 57(2001).
- [41].L.Perreux, A. Loupy-J.Tetrahedron. (Lett), 502(2008).
- [42].X.Bataille.R.N.Chimie, 4(2005)
- [43].D.Villemin, F.Thibault.Chem. Educ, 68(1991).
- [44].M. Gasgnier-J. Alloys and Compounds, 358(2003).
- [45].M.HEDIDI Mémoire de Magister faculté de chimie USTHB, (2005).
- [46].J.C.Najah .Thèse de doctorat. Faculté des Sciences de Bizerte Tunisie,(2006).
- [47].J.D.Van –J.Tetrahedron Lett, 33(1992).
- [48].K.Araki.K.Iwamoto- J. Org. Chem, 59(1991).
- [49].J.Sun. Macrocycl Chem, 317(2009)
- [50].A.Kobayashi, G.Konishi.Copolymer, Molecules, 14(2009).
- [51].B.Dariusz.First international electronic conference synthetic organic chemistry (1997).
- [52].P.Timmerman-J.Tetrahedron Lett, 52 (1996).
- [53].E.Benedetti,C. Pedon- J. Chem. Res, 12 (1994).
- [54].B. Botta, P. Iacomacci.Org. Chem, 57 (1992).
- [55].E.U.Thoden,J.F. Velzen. Chem. Soc,116 (1994).
- [56].B.Botta ,M. Cassani.Org. Chem,9(2005).
- [57].C.Yan. Chemical Communications,279 (2004).
- [58].M.W.Heaven,C. L. Raston. Chemical Communications, 892 (2005).
- [59].J.Gualbert, P.Shahgaldian. Incl.Phenom.Macrocylic.Chem Chem, 37 (2004).
- [60].W.Thomas, M.Nicholas.Journal of Chemistry, 33 (2004).
- [61].N.Tbeur, T.Rhlalou.Incl.Phenom.Macrocylic.Chem,409 (2000).
- [62].O.Pietraszkiewicz, M.Pietraszkiewicz.Incl.Phenom.Macrocylic.Chem,35(1999).
- [63].M.M. Stone, A.H. Franz. Mass Spectrom Soc, 13(2002).
- [64].W.M. Hassen. IPEST. Tunisia Sensors and Actuators ,38(2007).

- [65].L.Terry.Nature Chemical Biology, 211(2007).
- [66].J.E. Elsila.Astrobiology, 123(2011).
- [67].A.Ribeiro, A.Figueiras.AAPS Pharm.Sci.Tech, 9(2008).
- [68].M.Spulber, M. Pinteala.Incl Phenom Macrocycl Chem, 61(2008).
- [69].J.Orgoványi, L.Pöpl.Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 81(2005).
- [70].M.Spulber.Incl Phenom Macrocycl Chem, 62(2008).