



Mémoire de fin d'étude

Présenté en vue de l'optention
Du diplôme de : master

Filière : chimie
Option : chimie analytique

Thème

Caractérisation et étude électrochimique
d'un dérivé de calix [4] arène.

Préparé par :

Sidi Salah Nada
Ben seghir Hind

Soutenu le : *01/07/2018*

Devant le jury :

Président : Y. Messaoudi.
Rapporteur 1 : M.R. Khelladi
Rapporteur 2 : L. Tabti
Examineur : D.E.Hamza

M C B Université Bordj Bou Arreridj.
M C A Université Bordj Bou Arreridj.
Doctorante Université F.A. Sétif-1.
M C B Université F.A. Sétif-1.

Année universitaire : 2017/2018

Remerciement

En préambule à ce mémoire, nous remercions Allah qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences et technologie, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Nous tenant à remercier sincèrement notre encadreur

Mr. Mohamed Redha khelladi

Et notre Co-encadreur

Mm. Tabti Lilia

Qui nous ont précieusement aidées et qui ont toujours été à notre écoute tout au cours de la réalisation de notre projet.

*Aussi, nous tenons à remercier vivement le président de jury **Mr. Messaoudi Yazid** et le membre de jury **Mr. Djamel Eddine Hamza** pour avoir accepté d'assister à la représentation de notre humble travail afin de l'évaluer*

Sans oublier nos chers parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde, à toi

Mon père *Abderrazek*

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de Mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore *khalida*

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à Tous mes frères

Mohamed, Mossab et Mansour, et mes sœurs Sara, *Rahma* et *Khaoula*, et ma nièce *Belkis*,

je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'étude, mes amis, collègues d'étude, et frères de cœur.

Nada, Ahlem, Samira, Fatima, Lamia, Kanza, Bouchra, Katia, , Khalil,

et sans oublie *Mr. Ayache et prof, Chelali Nasser Eddine, Antar Benhamouda*

A mon cher professeur

Mohamed Redha khelladi

Un remerciement particulier et sincère pour tous vos efforts fournis. Vous avez toujours été présent. Que ce travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond respect

je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

A ma grande mère et mon grand père.

A tous les membres de ma famille, petits et grands

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon

Affection

Hind Ben seghir

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde, à toi

Mon père *Farid*

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de Mon cœur, ma vie et mon bonheur ;
maman que j'adore *Salima*

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à mes frères *Houssem* et *ayoub* et ma sœur *Wissem*

Je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements, mes amis, collègues d'étude, et frères de cœur.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'étude,

Madame Tabti Salima, prof, Chelali Nasser Eddine, Antar Benhamouda

Hind, Bouchra, Ahlem, katya, Hamza, Abed Albaki, Mimi, Seghira, Sara, Maria.

A mon professeur

Mohamed Redha khelladi

Un remerciement particulier et sincère pour tous vos efforts fournis.

Vous avez toujours été présente.

Que ce travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond respect je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

A tous les membres de ma famille, petits et grands Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon

Affection

Nada sidi Salah

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste Des Tableaux

INTRODUCTION..... 12

References 3

CHAPITRE I : LES CALIXARENES

I.1. HISTORIQUE 4

I.2. DEFINITION 5

I.3. NOMENCLATURE..... 5

I.4. DESCRIPTION DES CALIXARENES..... 7

I.5. PROPRIETES CONFORMATIONNELLE DES CALIXARENES 7

I.6. PROPRIETES DES CALIX [4] ARENES 8

I.6.1. Point de fusion 8

I.6.2. Valeurs pKa de Calixarènes : 9

I.6.3. Moments dipolaires de Calixarènes 10

I.6.4. Solubilité des Calixarènes : 11

I.6. Structures des molécules et leur complexation 12

I.7. SYNTHÈSE DES CALIXARENES 14

I.7.1. Synthèse en une étape..... 14

I.7.2. Synthèse multi-étape : 16

I.8. APPLICATIONS DES CALIX [4] ARENES..... 17

I.8.1. Calixarènes comme capteurs électrochimiques 17

I.8.2. Calixarènes comme modificateurs 18

I.8.3. Calixarènes comme dispositifs de reconnaissance chirale 18

I.8.4. Calixarènes comme capteurs optiques..... 18

Références 20

CHAPITRE II : METHODES DE CARACTERISATION

II.1. METHODES SPECTRALES..... 22

II.1.1. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV)..... 22

II.1.1.1. Principe : 22

II.1.1.2. Appareillage 23

II.1.1.3. Loi de BEER-LAMBERT..... 23

II.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) 24

II.1.2.1. Principe	25
II.1.2.2. Appareillage	25
II.1.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	26
II.1.3.1. Principe	26
II.1.3.2. Appareillage	27
II.1.3.2. Types de résonance magnétique nucléaire	28
II.1.3.2.1. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H).....	28
II.1.3.2.2. Résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ¹³ C)	28
II.2. METHODES THERMIQUE	29
II.2.1. Méthode de mesure du point de fusion	29
II.2.2. Mode opératoire du banc köfler	29
II.3. METHODES ELECTROCHIMIQUES	30
II.3.1. Dispositifs expérimentaux.....	30
II.3.1.1. Cellule électrochimique	30
II.3.1.2. Les électrodes	31
II.3.1.3. Solutions d'électrolyte	31
II.3.1.4. Electrolyte support.....	31
II.3.1.5. Appareillage	32
II.3.2. Voltampérométrie cyclique (VC)	32
II.3.2.1. Principe.....	33

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

III. 1. RESULTATS SPECTROSCOPIQUE	37
III.1.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	37
III.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	38
III.1.3. Spectroscopie par résonance magnétique de proton ¹ H.....	39
III.1.4. Spectroscopie par résonance magnétique de carbone ¹³ C	41
III.2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE.....	44
III.2.1. Etude du comportement électrochimique de ligand en milieu organique	44
III.2.1.1. Comportement électrochimique du ligand L.	44
III.2.2. Effet de nombre de cycle.....	45
III.2.2.1. Comportement électrochimique du ligand L à différentes vitesse de balayage.....	46
III.2.3. Etude cinétique du ligand L.....	47
III.4.1. Variation de concentration.....	49
III.4.2. Effet de la température	50
References	52
Conclusion	53

Resume

Liste des abréviations

A

- α : Coefficient de transfert.
- A : Surface d'électrode en cm^2

C

- C : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mole/cm^3 .
- Cs : césium.
- CCL_4 : tétrachlorométhane ou tétrachlorure de carbone.
- CS_2 : Disulfure de carbone.
- CDCl_4 : chloroforme deutéré.
- CHCl_3 : Le chloroforme ou trichlorométhane.
- $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$: Acétonitrile.
- CD_3CN : Trideuteroacétonitrile.

D

- Dioxane : Diethylene éther
- DMSO : Diméthylsulfoxyde
- D_2O : L'oxyde de deutérium dit « eau lourde »
- D_{Ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s .

E

- CE: conter électrode
- ET: électrode de travail
- ER: électrode de référence
- E_{pa} : Potentiels de pic anodique
- E_{pc} : Potentiels de pic cathodique.
- $E_{\text{pa}}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques
- $E_{\text{pc}}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics cathodiques.
- DE_{p} : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .
- E : Potentiel de l'électrode indicatrice

F

- FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourrier

H

- HPLC : chromatographie liquide haute pression

I

- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

K

- *KOH : Hydroxyde de potassium*
- *K_S : Constante de vitesse.*

L

- *LiOH : Hydroxyde de lithium*

N

- *N: azote*
- *N₂: diazote*
- *NaOH : Hydroxyde de sodium*
- *NO : oxyde d'azote*
- *n: Nombre total d'électrons transfères*

O

- *OH : Hydroxyde*
- *Opr : Groupement propyle*
- *OAc : Acétate*

P

- *P : position Para*

R

- *RMN : Résonance Magnétique Nucléaire*
- *RMN ¹H : Résonance Magnétique Nucléaire de proton H*
- *RMN ¹³C : Résonance Magnétique Nucléaire de carbone 13*

S

- *SO₃H : Acide sulfonique*
- *SO : Sulfate*
- *SNIF-NMR : Le fractionnement isotopique naturel spécifique par résonance magnétique nucléaire RMN-FINS ou en anglais SNIF-NMR*

T

- *TBAP: tétra-butyl ammonium perchlorate*
- *TiCl₄: Tétrachlorure de titane*
- *t-bu: tert-butyle*
- *t-bu OH : 2-méthylpropan-2-ol (C₄H₁₀O)*
- *t : Temps*

U

- *UV-vis : Spectroscopie Ultraviolet-visible*

V

- *V : Vitesse de balayage mV/s.*
- *Vc : voltammétrie cyclique*

Liste Des Figures

Introduction

<i>Figure 1. Origine du terme « calixarène » analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec « calix crater ».....</i>	<i>1</i>
--	----------

Chapitre I

<i>Figure I-1. Polymère formo-phénolique entrecroisé.....</i>	<i>4</i>
<i>Figure I-2. Polymère formo-phénolique linéaire.</i>	<i>4</i>
<i>Figure I-3. Représentation plane et représentations tridimensionnelles en modèle CPK (Chem 3D) d'un calix [4] arène.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I-4. Analogie entre la structure du calix [4] arène et le vase grec « calix crater ».....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I-5. (a) calix[4]arene-25,26,2,28-tetrol, (b) calix[6]arene-37,38,39,40,41,42-hexol, (c) calix [8] arene -49,50,51,52,53,54,55,56-octol.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I-6. para-tertio-butyl calix [4] arènes (Calixarènes parent).....</i>	<i>7</i>
<i>Figure I-7. Différentes conformations limites de calix [4] arènes.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure I-8. Points de fusion des oligomères linéaires de phénols et de formaldéhyde.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure I-9. (a) Représentation schématique du complexe p-tert-butylcalix [4] arène – anisole. (b) Complexe d'inclusion p-tert-butylcalix [4] arène –tertiobutylammonium</i>	<i>12</i>
<i>Figure I-10. Complexe de mercure et complexe argent - calix [4] arène conique (complexe π)</i>	<i>13</i>
<i>Figure I-11. (a) complexe de métal de transition (b) complexe métal alcalin –calix [4] arène crown-6</i>	<i>13</i>
<i>Figure I-12. Calix [4] arènes étherifiés par des picolines</i>	<i>14</i>
<i>Figure I-13. Mécanisme de synthèse calixarènes.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure I-14. Synthèse du p-méthylcalixarène par la méthode multi-étape non convergente.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure I-15 Exemple d'une synthèse convergente 3+1.....</i>	<i>17</i>

Chapitre II

<i>Figure II-1. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure II-2. Schéma de l'appareil UV-VIS (Shimadzu UV-1800 spectrophotomètre).....</i>	<i>23</i>
<i>Figure II-3. Schéma de principe de la loi de BEER-LAMBERT.</i>	<i>24</i>
<i>Figure II-4. Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure II-5. Schéma d'appareil de infrarouge à transformé de fourrier (FTIR).....</i>	<i>26</i>
<i>Figure II-6. Schéma du principe d'une résonance magnétique nucléaire (RMN).....</i>	<i>27</i>
<i>Figure II-7. Schéma Appareil de résonance magnétique nucléaire (RMN).....</i>	<i>27</i>

<i>Figure II-8. Schéma de l'appareil de RMN¹H.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure II-9. Schéma d'appareil de Banc köfler.....</i>	<i>29</i>
<i>Figure II-10. Montage d'une cellule électrochimique à 3 électrodes connectée sur un potentiostat.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure II.11. Les trois Electrodes utilisées dans notre travail</i>	<i>31</i>
<i>Figure II.12. Équipements électrochimiques utilisé dans le travail.</i>	<i>32</i>
<i>Figure II.13. Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques. ...</i>	<i>33</i>

Chapitre III

<i>Figure III.1. Spectre UV-visible de ligand L ($2.5 \times 10^{-5} M$) + C₂H₃N.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure III.2. Spectre IR de ligand L+ C₂H₃N.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure III.3. Spectre d'absorption RMN¹H du ligand L+ CD₃CN.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure III.4. Spectre d'absorption RMN¹³C du ligand L + CD₃CN.....</i>	<i>41</i>
<i>Figure III.5 La structure de dibutyl méthyl ester p-tert-butylcalix [4] arène (ligand L)</i>	<i>43</i>
<i>Figure III.6. Voltampérogramme cyclique du sel support (TBAP) 0,1M, dans C₂H₃N enregistré entre -1 et 2 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage v= 20 mV/s.</i>	<i>44</i>
<i>Figure III.7. Voltampérogramme du ligand L enregistré dans le C₂H₃N+TBAP 0,1 M enregistré entre -1 et 2 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage v= 20 mV/s.</i>	<i>44</i>
<i>Figure III.8. Voltamogrammes pour des multi-cycles (10 cycles) du ligand L obtenue dans le C₂H₃N+TBAP 0,1 M et enregistré entre -1 et 2 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage v= 20 mV/s. ..</i>	<i>45</i>
<i>Figure III.9. Les voltamogrammes du ligand L C=$5 \times 10^{-4} M$ dans l'Acetonitrile à différentes vitesse de balayage.</i>	<i>46</i>
<i>Figure III.10. Variation du potentiel de pic anodique en fonction le logarithme de la vitesse de balayage pour ligand L</i>	<i>48</i>
<i>Figure III.11. Variation du courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour ligand L..</i>	<i>49</i>
<i>Figure III.12. Voltamogrammes cycliques effectués dans le milieu C₂H₃N+TBAP à différentes concentrations de ligand L.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure III.13. Voltamogrammes cycliques effectués dans le milieu C₂H₃N+TBAP à différentes températures de ligand L.</i>	<i>50</i>

Liste Des Tableaux

Chapitre I

<i>Tableau I.1. Points de fusion, I R étirements et résonances N M R pour la liaison 0-H dans les Calixarènes.....</i>	<i>9</i>
<i>Tableau I.2. PKa, valeurs des calix [4] arènes et de leurs homologues linéaires trimères et monomères.....</i>	<i>10</i>
<i>Tableau I.3. Moments dipolaires de calix [4] arènes.....</i>	<i>10</i>
<i>Tableau I.4. Caractéristiques de solubilité des calixarènes.....</i>	<i>11</i>

Chapitre III

<i>Tableau III.1. Interprétation des déplacements des bandes de ligand L+ C₂H₃N.....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau III.2. Les bands d'absorption caractéristiques de spectre IR de ligand L+ C₂H₃N.....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau III.3. Tableau 0-3Déplacement chimique correspondent au proton et fonction caractéristiques RMN ¹H.....</i>	<i>40</i>
<i>Tableau III.4. Déplacement chimique correspondent au carbone et fonction caractéristiques RMN ¹³C.....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau III.5. Valeurs de potentiel et de courant pour le premier et le deuxième pic d'oxydation. ...</i>	<i>46</i>
<i>Tableau III.6. Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du ligand L.</i>	<i>47</i>
<i>Tableau III.7. Tableau 0-7 Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du ligand L.....</i>	<i>48</i>
<i>Tableau III.8. Effet de la concentration sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation dans le milieu C₂H₃N+TBAP (0.1M) de ligand L.</i>	<i>50</i>
<i>Tableau III.9. Effet de la température sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation obtenue dans le milieu C₂H₃N+TBAP (0,1M) de ligand L.....</i>	<i>51</i>



Introduction



Introduction

Le monde de la chimie organique est riche de plusieurs millions de composés répartis entre des centaines de familles. Certaines de ces familles ont attiré l'attention des chimistes pendant de nombreuses décennies. Beaucoup de ces familles ont établi leur place dans la hiérarchie de l'importance du domaine chimique. Parmi ces derniers, il y a la famille des composés appelés calixarènes qui sont connus depuis l'année 50, mais leur développement n'a suscité beaucoup d'intérêt de la part de la communauté chimique qu'au cours de la dernière décennie.

Gutsche introduit alors le terme « calixarènes » pour le tétramère cyclique par analogie avec la forme d'un vase grec connu sous le nom calice (figure 1)^[1-2]. Le préfixe « calix » provient du grec et signifie calice (en latin calix) et le suffixe « arène » indique la présence des noyaux aromatiques. Ainsi, un macrocycle composé de quatre unités phénoliques est nommé calix [4] arène. Les composés p-tert-butyl calix [n] arènes (n = 4, 6, 8) peuvent être facilement obtenus par la condensation de phénol p-substitué et le formaldéhyde, peut être converti en divers dérivés par des modifications chimiques [3,4].

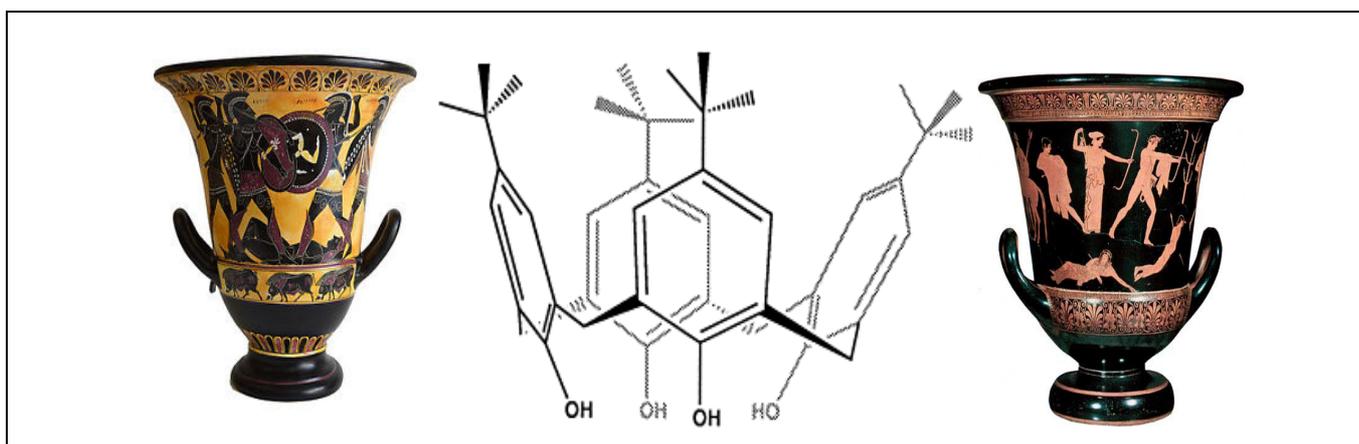


Figure 1. Origine du terme « calixarène » analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec « calix crater ».

Les scientifiques sont toujours attentifs aux propriétés électrochimiques des calixarènes hydrosolubles. Par exemple, Pailleret et al.^[5,6] ont rapporté les caractéristiques électrochimiques du calix [6] arène p-sulfoné. Guowang et al. ont rapporté les propriétés électrochimiques du calix [4] arène p-sulfoné et du calix [6] arène p-sulfoné^[6,7]. Les résultats ont montré que le calix [4] arène calix [6] arène et p-sulfoné pouvait être oxydé et que leurs pics anodiques étaient dus à l'oxydation du groupe phénolique. Néanmoins, quelques articles ont rapporté les propriétés électrochimiques des p-tert-butylcalixarènes dans un solvant organique. Pailleret et al. ont étudié les comportements électrochimiques du p-tert-butylcalix [4] arène et du p-tert-butyle calix [6] arène dans le dichlorométhane^[8]. Pailleret et Arrigan. ont rapporté l'oxydation électrochimique du tétraester calix [4] arène dans l'acétonitrile^[9].

Introduction

L'objectif principal de ce travail de mémoire est de faire la caractérisation spectrale de **dibutyl méthyl ester p-tert-butylcalix [4] arène** d'une part et d'étudier le comportement électrochimique de ce composé d'autre part.

Ce travail se décomposera en trois chapitres distincts :

- **Le premier chapitre** est concerné par une étude bibliographique sur les calixarènes.
- **Le deuxième chapitre** décrit les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.
- L'interprétation des résultats et la détermination structurale du composé sera détaillée dans **le troisième chapitre.**

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion.

References

- [1] Gutsche, C. D. Calixarenes in ‘Monographs in Supramolecular Chemistry’; Stoddart, J. F., Ed.; Royal Society of Chemistry; university Cambridge; (1989).
- [2] S.Bouhroum; J.S.Kim; J.Incl. Phenomen.Macrocycl.Chem 62(2008)239-250.
- [3] B.S. Creaven et al. Coordination Chemistry Reviews 253 (2009) 893–962.
- [4] J.Schatz, F.Schildbach, J.Chem.Soc.Perkin Trans.2 (1998).
- [5] A. Pailleret et al. Journal of Electro analytical Chemistry 508 (2001) 81–88.
- [6] Diao, G.; Liu, Y. Electroanalysis 2005, 17, 1279.
- [7] Diao, G.; Zhou, W. J. Electroanal. Chem. 2004, 567, 325.
- [8] M.A. McKervey, E.M. Seward, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1985)388.
- [9] Mc.G Mohan, S.O’Malley, Nolan K. Arkivoc, 7 (2003) 23.



Chapitre I

Les calixarènes



I.1. Historique

L'évolution de la chimie des résines phénoliques repose essentiellement sur des grandes dates aux quelles on associe des noms:

- En 1872, Adolph Von Baeyer ^[1] décrit pour la première fois, la synthèse d'une résine phénolique issue de la condensation d'un phénol sur le formaldéhyde en milieu acide fort. Mais, la purification et la caractérisation n'ont pu se faire qu'une trentaine d'années plus tard par Léo Baekeland, qui met au point la Bakélite (résine formo-phénolique essentielle sur le plan industriel).
- En 1940, Niederl et Vogel ^[2] proposent une description des résines polyphé-noliques Figure (I.1).

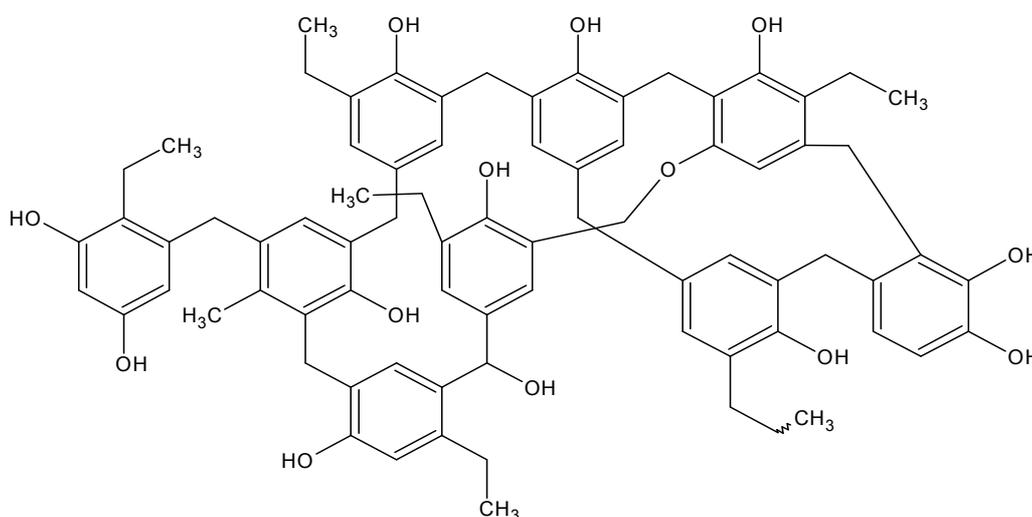


Figure I-1. Polymère formo-phénolique entrecroisé.

- En 1944, Zinke et Ziegler ^[3] étudient la condensation du formaldéhyde avec un *p*-alkylphénol évitant ainsi la condensation sur les positions *para* des groupements hydroxyles. De ce fait, ils obtiennent un polymère linéaire car la condensation a lieu uniquement en position ortho Figure (I. 2).

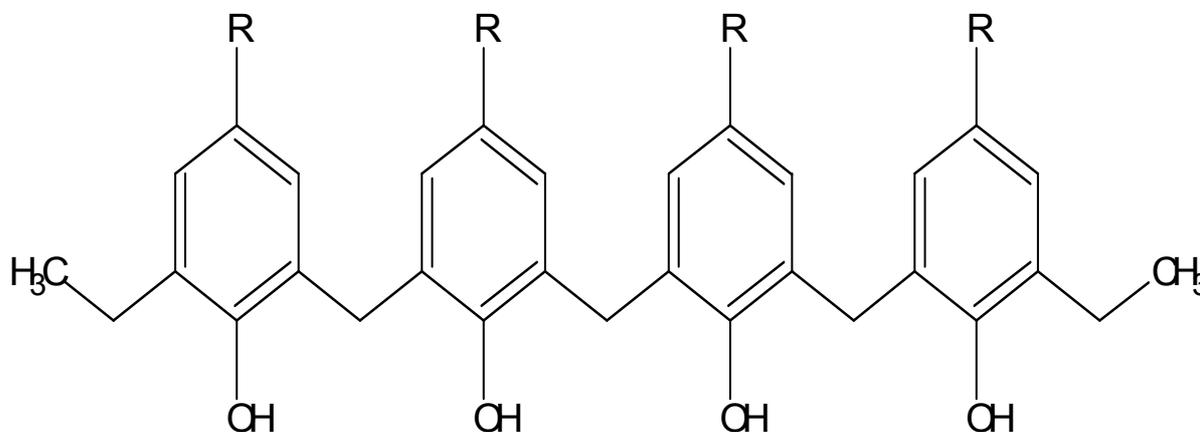


Figure I-2. Polymère formo-phénolique linéaire.

- La description véritablement détaillée de cette chimie n'est faite que dans les années 80 avec C. D. Gutsche ^[4]. Il montre que la condensation du formaldéhyde avec un *p*-alkyl phénol conduit à des oligomères cycliques de différentes tailles, avec l'isolement d'un tétramère, hexamère, et d'un octamère cyclique. Ainsi le terme Calixarènes est introduit pour la première fois par Gutsche (1978), pour désigner le tétramère cyclique précédemment décrit par Zinke et Ziegler.

I.2. Définition

Les Calixarènes sont des macrocycles formés de *n* unités phénoliques (*n* varie de 4 à 20) reliées entre elles par des ponts méthyléniques en position ortho par rapport au groupement hydroxyle. Ils possèdent une cavité hydrophile au niveau des groupements hydroxyles et une autre hydrophobe entre les noyaux benzéniques ^[5].

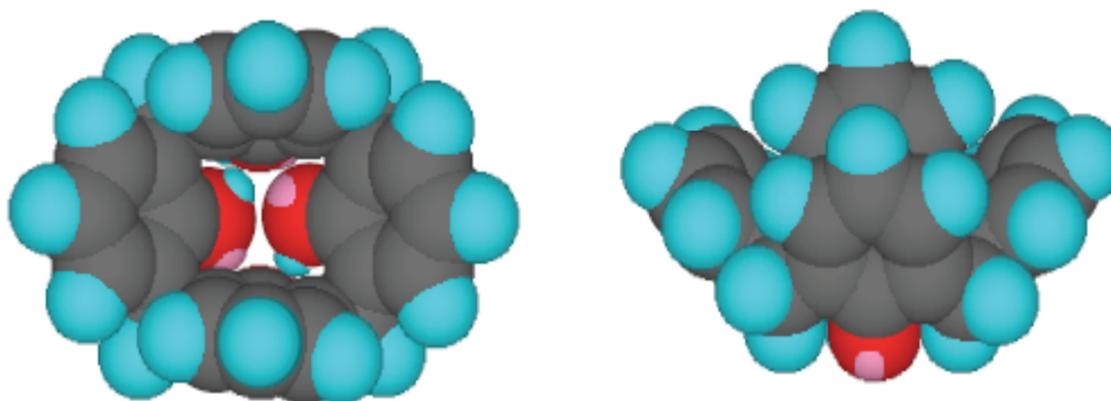


Figure I-3. Représentation plane et représentations tridimensionnelles en modèle CPK (Chem 3D) d'un calix [4] arène.

I.3. Nomenclature

Par analogie entre la conformation du tétramère cyclique et la forme d'un vase grec appelé *calix crater*, Gutsche introduisit le terme « Calixarènes ».

A cause des liaisons hydrogènes générées par les protons des groupements OH, le rapprochement et l'inclinaison des phénols peuvent être variable. Le préfixe « calix » provient du grec et signifie vase ^[6] ou calice (en latin calix) et le suffixe « arène » indique la présence de noyaux aromatiques formant le macrocycle.

La nature d'un substituant et sa position sur le noyau aromatique sont spécifiées par des nombres et des termes appropriés. Par exemple le tétramère cyclique issu de la condensation du *p*-*tert*-butylphénol et du formol est appelé 5, 11, 17,23-tétra-*tert*-butyl- 25, 26, 27,28-tétra-hydroxycalix [4] arène.

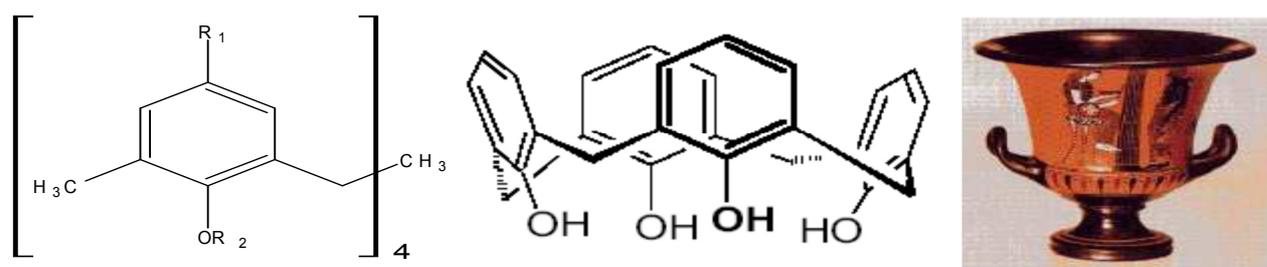


Figure 0-4. Analogie entre la structure du calix [4] arène et le vase grec « calix crater ».

La nomenclature selon l'IUPAC est complexe et difficilement utilisable pour nommer ces molécules :

le *p-tert*-butylcalix[4]arène est le 5, 11, 17, 23-tétra-*tert*butylpentacyclo-[19.3.1.13,7.19,13.11, 5,19]-octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13-(27), 15, 17, 19(26)-21, 23-dodécane-25, 26, 27, 28-tétrol.

Le *p-tert*-butylcalix [6] arène est le : heptacyclo[31.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}.1^{21,25}.1^{27,31}]dotétraconta-1(37),3(42),4,6,9(41),10,12,15(40),16,18,21,(39),22,24,27(38),28,30,33,35-octadécaène.

Le *p-tert*-butylcalix [8] arène est le :Nonacyclo[43.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}.1^{21,25}.1^{27,31}.1^{33,37}.1^{39,43}] hexapentaconta-1(49),3(56),4,6,9(55),10,12,15(54),16,18,21(53),22,24,27,(52),28,30,33,(51),34,36,39 (50),40,42,45,47-tétracos ,éne- 49,50,51,52,53,54,55,56-octol.

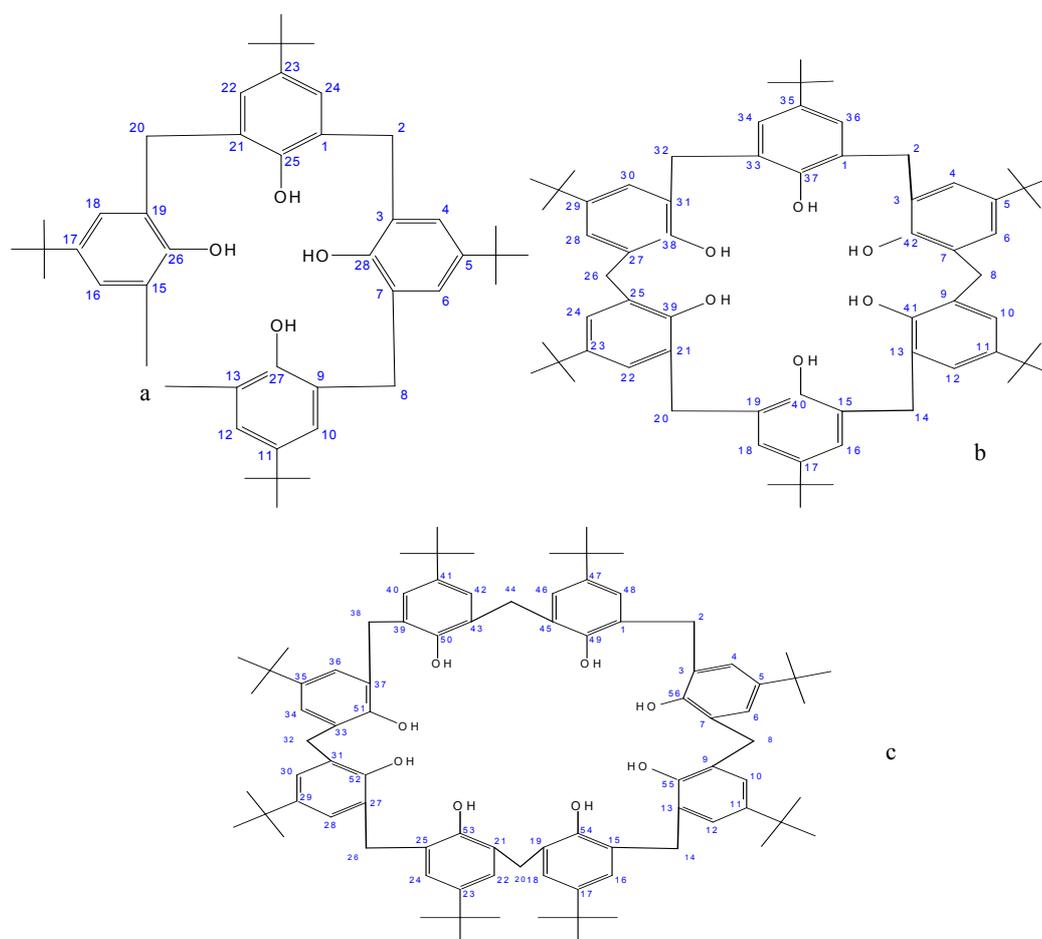


Figure 0-5 . (a)calix[4]arene-25,26,28-tetrol,(b)calix[6]arene-37,38,39,40,41,42-hexol,(c)calix[8]arene-49, 50,51,52,53,54,55,56-octol.

I.4. Description des Calixarènes

Les Calixarènes sont préparés par condensation du formaldéhyde sur un p-alkyl phénol en présence d'une base à haute température ^[7]. Ce sont des macrocycles formés de 4 à 8 unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthyléniques en position ortho à partir de la fonction hydroxyle Figure(I.6).

Le chiffre n est placé entre les crochets, le nombre de ces noyaux. Celui-ci varie généralement entre 4 et 8 mais il peut atteindre.

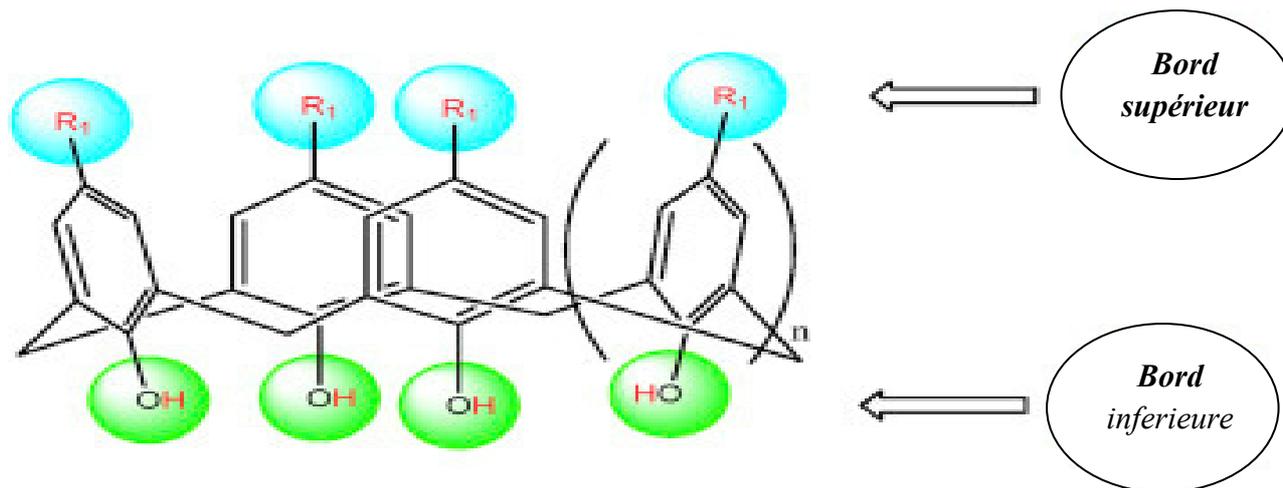


Figure 0-6. para-tert-butyl calix [4] arènes (Calixarènes parent)

Upper rim : bord supérieur, lower rim : bord inférieure

Les Calixarènes 'parents' sont non fonctionnalisés et se caractérisent par la présence d'une cavité présentant deux 'bords' :

- l'un plutôt hydrophile, délimité par les groupements hydroxyle : c'est le 'bord étroit'.
- l'autre plutôt lipophile délimité par les groupements tertio butyle en para des fonctions hydroxyle : c'est le 'bord large'.

Ces Calixarènes parents possèdent des propriétés extractantes vis à vis du cation césium que pour des valeurs de pH élevées (> 11-12). La mobilité des unités arène autour des ponts méthylène permet au Calixarènes d'adopter quatre conformations différentes en solution.

I.5. Propriétés conformationnelle des calixarènes

Les calix [4] arènes présentent une mobilité conformationnelle en solution. Il existe quatre conformations possible pour le calix [4] arènes dénommées par Gutsche : cône, cône partiel, 1,3-alternée et 1,2-alternée. Ces quatre conformères résultent de la libre rotation autour des liaisons σ des groupements ArCH₂Ar.

La présence des groupements hydroxyles, orientés tous dans le même sens génèrent de ce fait une couronne de liaisons hydrogène permettant à la conformation cône d'être la plus stable ^[8].

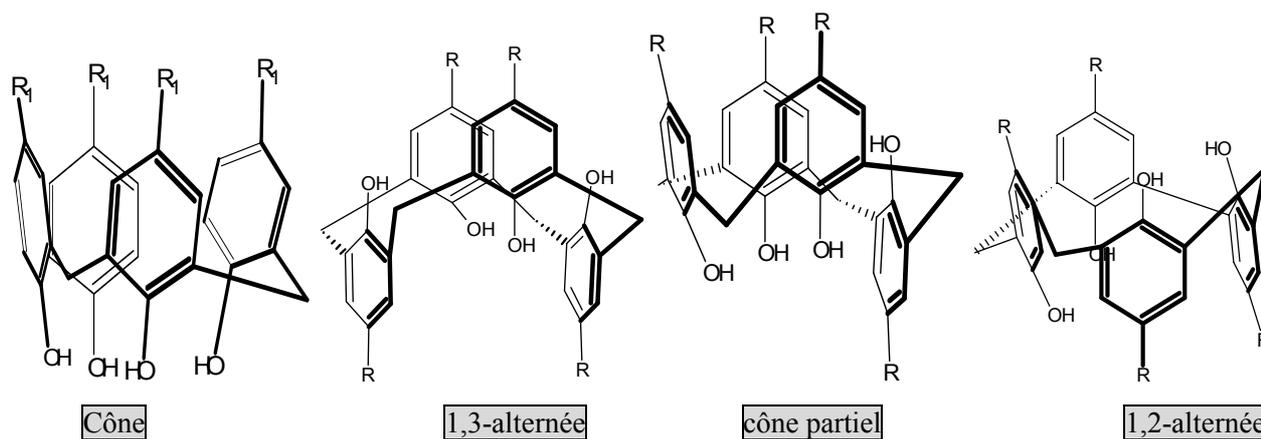


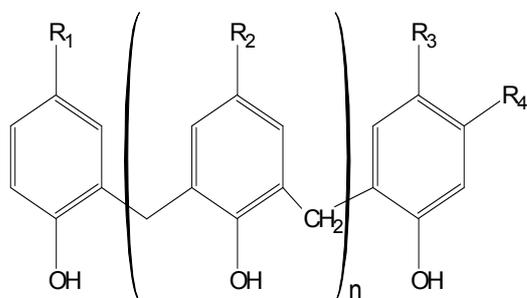
Figure I-7. Différentes conformations limites de calix [4] arènes.

I.6. Propriétés des calix [4] arènes

I.6.1. Point de fusion

Une caractéristique des calixarènes est leur point de fusion inhabituellement élevé, presque invariablement supérieur à celui de leurs homologues acycliques. A l'exception des p-halocalix [4] arènes et des p-halocalix [3] arènes rapportés par Moshfegh, Hakimelahi et leurs collègues, tous les calixarènes préparés à ce jour ont des points de fusion supérieurs à 250 °C, beaucoup plus élevés. Par exemple, p-tertbutylcalix [4] arène fond à 344-346 °C, le p-tert-butylcalix [6] arène fond à 380-381 °C, et le p-tert-butylcalix [8] arène fond à 411-412 °C, Le p-phenylcalix [4] arène fond à 407-409 °C et le p-phenylcalix [8] arène fond à plus de 450 °C. La conversion en dérivés du calixarène tels que les esters et les éthers abaisse fréquemment les points de fusion. Par exemple, l'éther tétraméthyle du p-tert-butylcalix [4] arène fond à 226-228 °C, et l'éther tétrabenzyle du p-tert butylcalix [4] arène fond à 230-231 °C.

Cependant, le tétraacétate de p-tert-butylcalix [4] arène fond à 383-386 °C, et l'éther tétraméthylsilylique de p-tert-butylcalix [6] arène fond à 410-412 °C. Contrairement à ces points de fusion [9] élevés, les oligomères acycliques fondent considérablement. Inférieur, comme illustré par les exemples montrés sur la figure (I.8).



R1	R2	R3	R4	n	Pf
Me	Me	Me	Me	2	192 ⁰
t-Bu	t-Bu	t-Bu	Me	2	173 ⁰
Me	Me	Me	Me	3	126 ⁰
Me	Me	Me	H	4	141 ⁰
Me	Me	t-Bu	H	4	201 ⁰
Me	Me	t-Bu	H	5	210 ⁰

Figure I-7. Points de fusion des oligomères linéaires de phénols et de formaldéhyde

Composé	Pf, ° C	ν_{OH}, cm^{-1}	δ_{OH}
4 ^{t-Bu}	342-344	3 179 ^a	10.34
4 ^{SO₃H}		3232,3411	8.36 ^b
5 ^{t-Bu}	310-312		9.64
6 ^{t-Bu}	372-374	3120	10.53
6 ^{SO₃H}		3393 ^c	5.13 ^b
7 ^{t-Bu}	249(dec290)		10.34
8 ^{t-Bu}	418-420	3190	9.60
8 ^{SO₃H}		3242,3426	4.78 ^b
p-tert-Butylcalix [9]arène	317-318		9.78
p-tert-Butylcalix[10] arène	308-310		9.24
p-tert-Butylcalix[11] arène	200-250		9.50
p-tert-Butylcalix[12] arène	294-295		9.53
p-tert-Butylcalix[13] arène	313-314		9.45
p-tert-Butylcalix[14] arène	317-320		9.32
p-tert-Butylcalix[15] arène	227-295		9.13
p-tert-Butylcalix[16] arène	310-312		9.02
p-tert-Butylcalix[17] arène			9.02
p-tert-Butylcalix[18] arène			8.98
p-tert-Butylcalix[19] arène			9.06
p-tert-Butylcalix[20] arène	290-292		8-10
Monodeoxy-p-tert-Butylcalix [4] arène			7.5 ^d
p-tert-Butylhexahomotrioxacalix [3] arène		3369	8.57

Tableau I.1. Points de fusion, IR étirements et résonances NMR pour la liaison O-H dans les Calixarènes.

^a: Des valeurs de 3150 cm^{-1} pour le spectre à l'état solide à 300K et 3190 et 3140 cm^{-1} pour les spectres mesurés dans CS et CCl, respectivement, ont été rapportées.

^b: Valeur pour OH et SO₃H dans D₂O.

^c: Des valeurs de 3165 et 3150 cm^{-1} pour les spectres mesurés dans CS₂ et CCl₄, respectivement, ont été rapportées

^d: A - 90 ° C la valeur est & 8.8.

I.6.2. Valeurs pKa de Calixarènes

Les Calixarènes sont des acides considérablement plus forts que leurs homologues phénoliques monomères, mais la mesure précise de leurs valeurs de pKa a posé quelques difficultés. Certaines des

valeurs rapportées au moment du premier volume ont été révisées, et plusieurs autres déterminations ont depuis été publiées à la fois des méthodes potentiométriques et spectrophotométriques^[10,11], Reinhoudt et Shinkai et leurs collègues respectifs mesurés les valeurs de pKa dans l'eau de calix [4] arènes portant des groupes SO, N (CH, CH, OH) ou NO, dans les positions p. Ils ont comparés ces valeurs avec celles des monomères et des trimères analogues, avec les résultats présentés dans le tableau (I.2). Il est intéressant de noter que les valeurs de pKa, pour les trimères linéaires, se situent entre celles des calix [4] arènes et des monomères et, dans le cas de la série p-nitro, elles sont assez proches de l'ancienne.

Composé	Pka1	Pka2	Pka3	Pka4
$4^{SO}_2 N(CH_2 CH_2 OH)_2$	0.8 ± 0.3	9.7 ± 0.1	Ca.12.5	>14
Linear trimer	4.71 ± 0.05	8.27 ± 0.05	11.61 ± 0.1	
Monomer	8.25 ± 0.03			
4^{NO_2}	2.9 ± 0.3	10.9 ± 0.1	12.3 ± 0.2	>14
Linear trimer	3.6 ± 0.1	10.6 ± 0.1	Ca.12.5	
Monomer	8.67 ± 0.03			

Tableau I.1. PKa, valeurs des calix [4] arènes et de leurs homologues linéaires trimères et monomères.

I.6.3. Moments dipolaires de Calixarènes

Peu d'attention a été accordée à la mesure et au calcul des moments dipolaires des Calixarènes. L'étude expérimentale la plus complète comprend^[12] des données sur neuf calix [4] arènes avec des exemples de chacune des quatre conformations «haut-bas», comme le montre le tableau (I.3). Comme prévu à partir d'une simple inspection des modèles moléculaires, la séquence du moment dipolaire décroissant est cône> cône partiel> 1,2-alternatif> 1,3-alternatif.

Bond inférieure	Bord supérieur	Conformation	Moment dipolaire, D
OH	t-Be	Cône	4.19
Opr	NO2	Cône	13.8
Opr	NO2	Partiel cône	6.7
Opr	NO2	1,3-Alternate	0.0
OAc	t-Be	Partiel cône	2.57
OAc	t-Be	1,2-Alternate	2.21
OAc	t-Be	1,3-Alternate	1.58
OH /OMe	t-Be	Pinched cône	3.75

Tableau I-2. Moments dipolaires de calix [4] arènes.

I.6.4. Solubilité des Calixarènes

Une deuxième caractéristique des calixarènes est leur faible solubilité dans les solvants organiques. Cela a empêché Zinke d'obtenir des poids moléculaires cryoscopiques pour ses oligomères cycliques, et il pose fréquemment un problème dans la purification et la caractérisation de ces matériaux.

	<i>p</i> -tert-Butyl-calix[4]arène		<i>p</i> -tert-Butyl-calix [6] arène		<i>p</i> -tert-Butyl calix[8]arène		Calix [4] arène	
	froid	chaud	Froid	chaud	froid	chaud	froid	chaud
Cyclohexane	-	-	-	-	-	-	-	±
Heptane	-	±	-	+	-	-	-	±
Benzene	±	++	+	+++	+	+	±	++
Toluene	±	++	+	+++	-	+	±	++
Xylenes	-	++	+	+++	-	+	±	++
CH ₂ Cl ₂	±	±	+	++	±	±	+	++
CHCl ₃	-	±	±	++	+	++	++	+++
CCl ₄	-	-	-	-	-	+	±	+
Ether	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrahydrofuran	±	-	±	+	±	++	++	+++
Diglyme	-	+	+		-	-	±	+
Dioxane	-	±	-	±	-	+	+	++
Diphenyl Ether	+	+	±	-	-	-	±	+
MeOH,EtOH,PrOH et BuOH	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetone	-	-	-	-	-	-	+	++
Acetonitrile	+	+	+	+	+	+	+	+
Pyridine	-	+	++	++	+	++	+	++
Triethylamine	±	±	++	++	++	++	-	-
Nitromethane	-	±	-	-	-	±	±	+
Nitrobenzene	±	+	+	+	+	+	+	
DMSO	-	-	-	±	-	±	±	+
DMF	-	±	-	-	-	-	+	++
Ethyl Acetate	-	+	-	±	-	-	±	+
Carbon disulfide	±	+	+++	+++	+++	+++	±	+

Tableau I-3. Caractéristiques de solubilité des calixarènes.

Les symboles indiquent ce qui suit: insoluble (-), très peu soluble (±), légèrement soluble (+), moyennement soluble (+ +), très soluble (+ + +)

Cependant, de nombreux calixarènes ont une solubilité suffisante dans CHCl_3 pour permettre l'obtention de poids moléculaires osmométriques (des concentrations aussi faibles que 0,2 g/l peuvent être utilisées et dans CDCl_3 et la pyridine- d_5 pour permettre des mesures de RMN-FT. Les solubilités des *p*-tert-butylcalixarènes à nombre pair, du calix [4] arène non substitué et du tétraacétate de *p*-tert-butylcalix [4] arène dans une grande variété de solvants sont indiquées dans le tableau 4. Comme on pouvait s'y attendre, la nature du substituant *p* peut avoir un effet considérable sur les caractéristiques de solubilité du calixarène. Parmi les calixarènes substitués par des groupes non polaires, les *p*-allylcalixarènes sont les plus solubles, et les *p*-phényl et *p*-adamantylcalixarènes sont les moins solubles.

Un calix [4] arène substitué par des groupes *p*-2-hydroxyéthyle montre une solubilité considérable dans des solvants plus polaires tels que le DMSO. La conversion des calixarènes en éthers et esters augmente généralement la solubilité^[13] dans les solvants non polaires. Par exemple, l'éther octaméthylique du *p*-phenylcalix [8] arène est modérément soluble dans CHCl_3 , en contraste frappant avec le calixarène lui-même.

I.6. Structures des molécules et leur complexation

I.6.5.1 . Complexation de molécules neutres ou chargées

A l'état solide, de nombreux exemples d'un calix [4] arène « piégeant » dans sa cavité des molécules neutres ou chargées ont été mis en évidence depuis 1979 et en particulier, les plus anciens d'entre eux, les complexes calix[4]arène avec le chloroforme^[14], le benzène^[14], l'anisole^[15], le xylène^[15], le toluène^[16] ou encore le dichlorométhane^[17].

L'aptitude du calix [4] arène à complexer des entités chargées a été également mise en évidence, en particulier le complexe calix [4] arène – ammonium^[18].

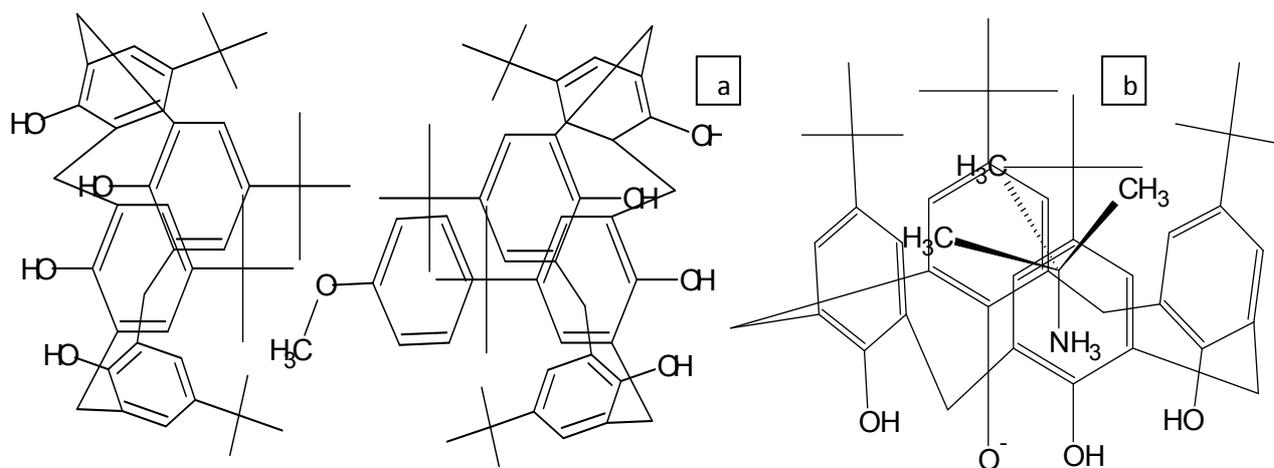


Figure I-8. (a) Représentation schématique du complexe *p*-tert-butylcalix [4] arène – anisole^[15].

(b) Complexe d'inclusion *p*-tert-butylcalix [4] arène – tertibutylammonium^[18].

I.6.5.2. Complexation de cations de métaux de transition

Une grande partie des travaux qui ont jusqu'à présent porté sur les composés calixaréniques a été consacrée à l'étude de leurs affinités vis-à-vis des cations métalliques. Il a fallu pourtant attendre 1985 pour voir apparaître le premier complexe de métal de transition contenant une unité calixaréniques ^[19].

Puis, les objectifs recherchés se sont progressivement orientés vers l'amélioration de la sélectivité, et ouvrir la voie à des applications à des fins catalytiques, analytiques, séparatrices ou biologiques.

La notion même de complexation s'étend également aux métaux alcalins, alcalinoterreux et aux lanthanides.

On distingue plusieurs catégories de ligands calix [4] aréniques :

- Complexes impliquant les cycles aryles du calix [4] arène :

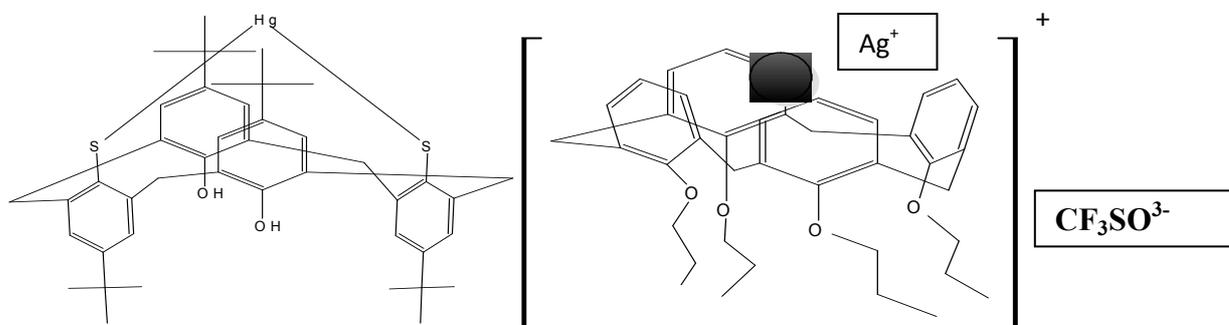


Figure I-9. Complexe de mercure ^[20] et complexe argent - calix [4] arène conique (complexe π) ^[21].

- Complexes de type O, N ou P donneurs

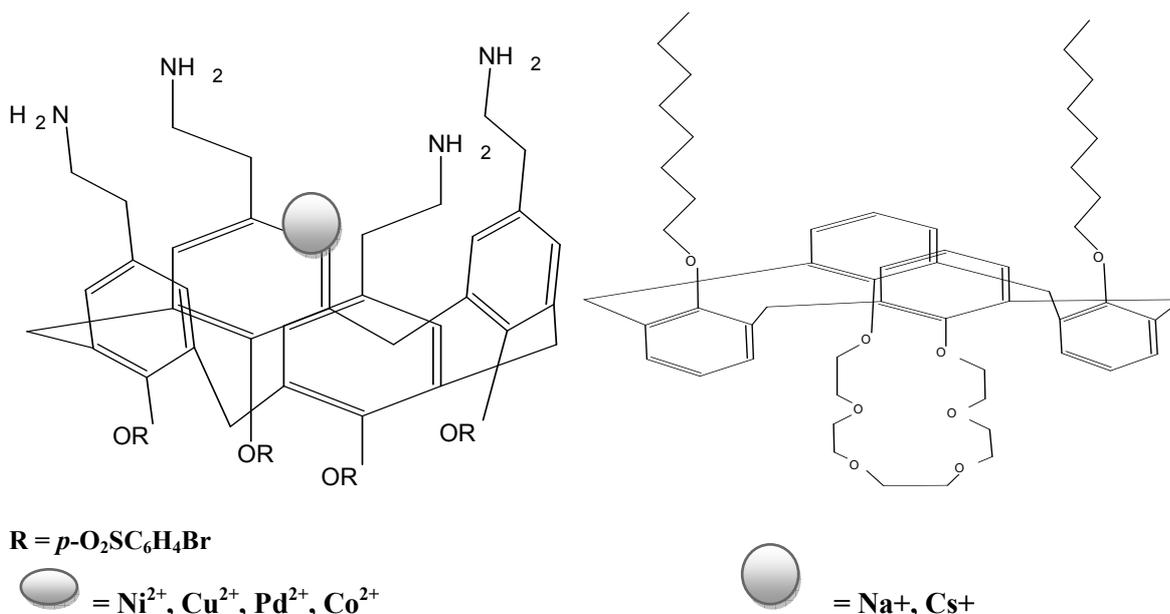


Figure I.10. (a) complexe de métal de transition ^[22] (b) complexe métal alcalin –calix [4] arène crown-6 ^[23]

I.6.5.3. Complexes avec unités hétérocycliques greffées

Ce sont essentiellement des ligands hétérocycliques azotés qui ont été développés à partir des années quatre-vingt dix. Des unités complexantes ont été greffées aussi bien sur la partie basse que sur la partie haute. Ce sont, entre autres, des unités de types : 2-picoline, pyrrolles, indoazole, thiazole, imidazole, quinoléine.

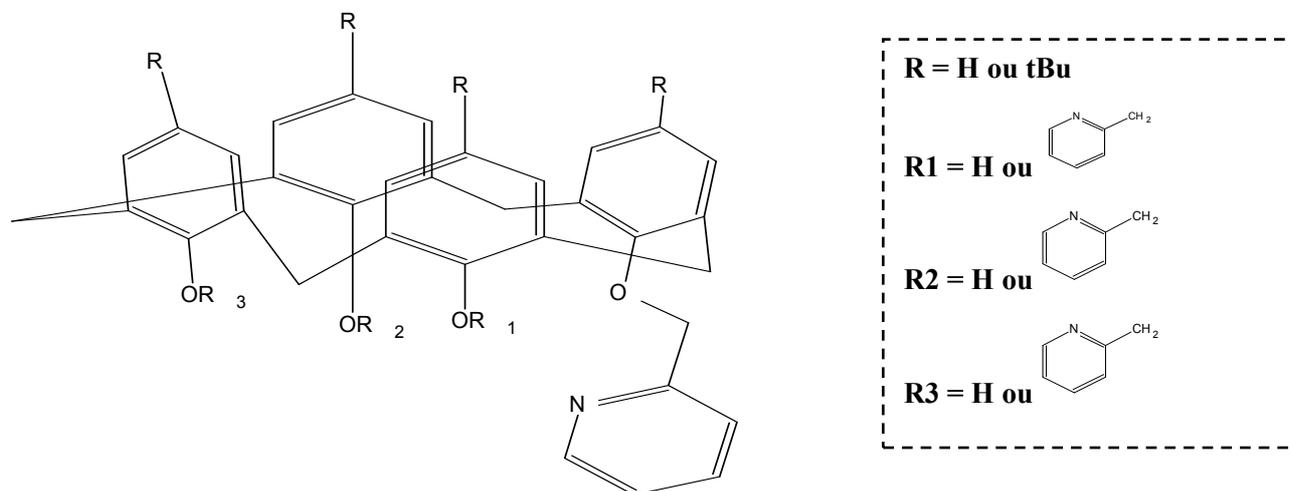


Figure I-12. Calix [4] arènes étherifiés par des picolines ^[24].

Puis, les unités de bi-hétérocycliques chélatantes ont fait leur apparition, comme par exemple les bipyridyles ^[25] ou les bithiazolyles ^[26], aussi bien sur la partie basse, que sur la partie haute.

I.7. Synthèse des Calixarènes

L'intérêt que les calixarènes ont acquis au cours des dix dernières années est dû à la possibilité de les préparer en grande quantité, de manière simple et à partir de produits de départ économiques. Ils sont synthétisés en une seule étape ou en plusieurs étapes :

I.7.1. Synthèse en une étape

La méthode la plus utilisée est celle en une étape en milieu basique figure (I.13), du fait qu'elle permet d'obtenir les différents *p-tert*-butylcalix[n]arènes ^[27] avec de bons rendements en jouant sur la nature de la base, le rapport des réactifs et les températures de réactions. ^[28,29] Le *p-tert*-butyl calix [4] arène ^[30] est obtenu en suivant la procédure de Zinke-Cornforth modifiée. On chauffe un mélange de *p-tert*-butylphénol et une solution à 37 % de formaldéhyde en présence de 0,045 équivalents (par rapport au phénol) de NaOH pendant 2 heures à 110-120 °C pour obtenir une résine : "le précurseur". Ce précurseur est chauffé dans le diphenyléther à 250 °C pendant 2 heures. Le *p-tert*-butylcalix [4] arène est obtenu avec un rendement de l'ordre de 60 % par précipitation avec l'acétate d'éthyle.

Le *p-tert*-butyl calix [6] arène ^[31] est obtenu avec un rendement de 83-88 % en remplaçant NaOH par 0,34 équivalents de KOH et le diphenyléther par le xylène en chauffant à reflux pendant 3

heures. Cette procédure de synthèse est appelée procédure de la Pétrélite modifiée. La procédure de la Pétrélite standard permet d'obtenir le *p-tert*-butyl calix [8] arène avec un rendement de 62-65 %. Il est le fruit de la réaction du *p-tert*-butylphénol, du formaldéhyde et de 0,03 équivalents de NaOH dans le xylène.^[32] Quant aux Calixarènes à nombre impair d'unités phénoliques sont isolés avec des rendements plus faibles.

Un rendement de 15-20 % pour le *p-tert*-butylcalix [5] arène^[33] en utilisant tBuOK dans la tétraline et 11-20 % pour le *p-tert*-butylcalix [7] arènes en présence de LiOH comme base. L'heptamère est synthétisé en suivant la procédure de la Pétrélite standard et en remplaçant le xylène par le Dioxane.

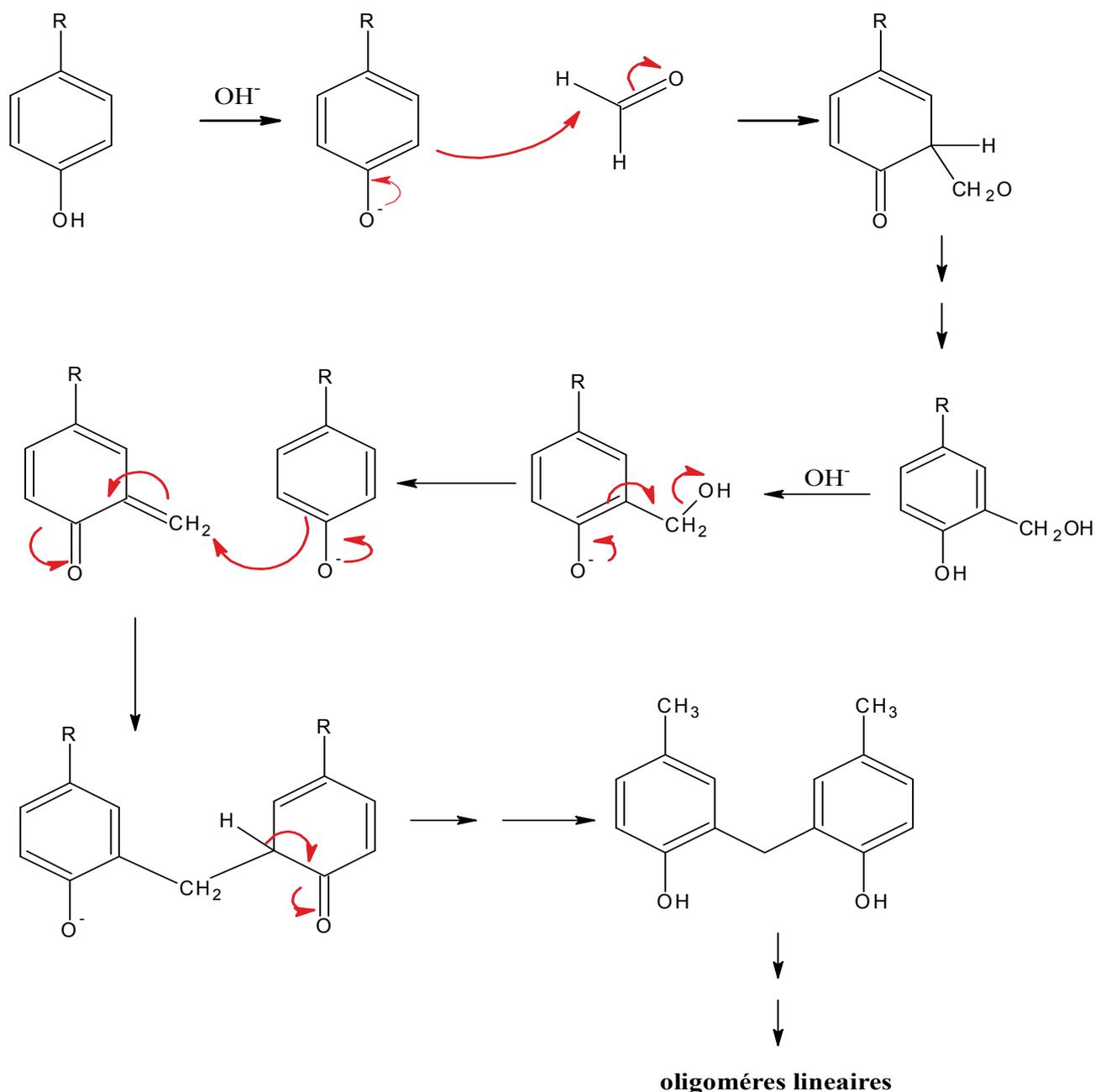


Figure I-13. Mécanisme de synthèse calixarènes.

L'obtention des calixarènes peut être résumée ainsi :

- Formation d'oligomères phénoliques linéaires^[31] suivie de leur cyclisation.
- Une température réactionnelle élevée favorise le *p-tert*-butylcalix [4] arène.
- Une grande quantité de base comme KOH ou RbOH est nécessaire à la formation préférentielle du *p-tert*-butylcalix [6] arène.
- L'octamère est converti en tétramère à haute température en milieu basique.

Les résultats obtenus par Gutsche pour les cas du *p-tert*-butylphénol ont conduit au postulat suivant :

Le calix [8] arène est obtenu sous contrôle cinétique, c'est-à-dire qu'il est obtenu le premier lors de la synthèse, le calix [6] arène est le produit résultant de l'effet Template, c'est-à-dire qu'il est obtenu en présence de KOH, Rb OH et le calix [4] arène est obtenu sous contrôle thermodynamique, il est le produit le plus stable.

I.7.2.Synthèse multi-étape :

I.7.2.1.Synthèse multi-étape non convergente :

A la fin des années 1950, Hayes et Hunter préparèrent le *p*-méthylcalix [4] arène en dix étapes Figure (I.14). C'est la première synthèse multi-étape non-convergente rapportée pour la synthèse des calixarènes. L'étape finale de cette synthèse se caractérise par la fermeture de la molécule linéaire pour former le produit désiré. Bien que la préparation des calixarènes de grande taille exige les conditions de la haute dilution, il est possible d'obtenir un seul produit.

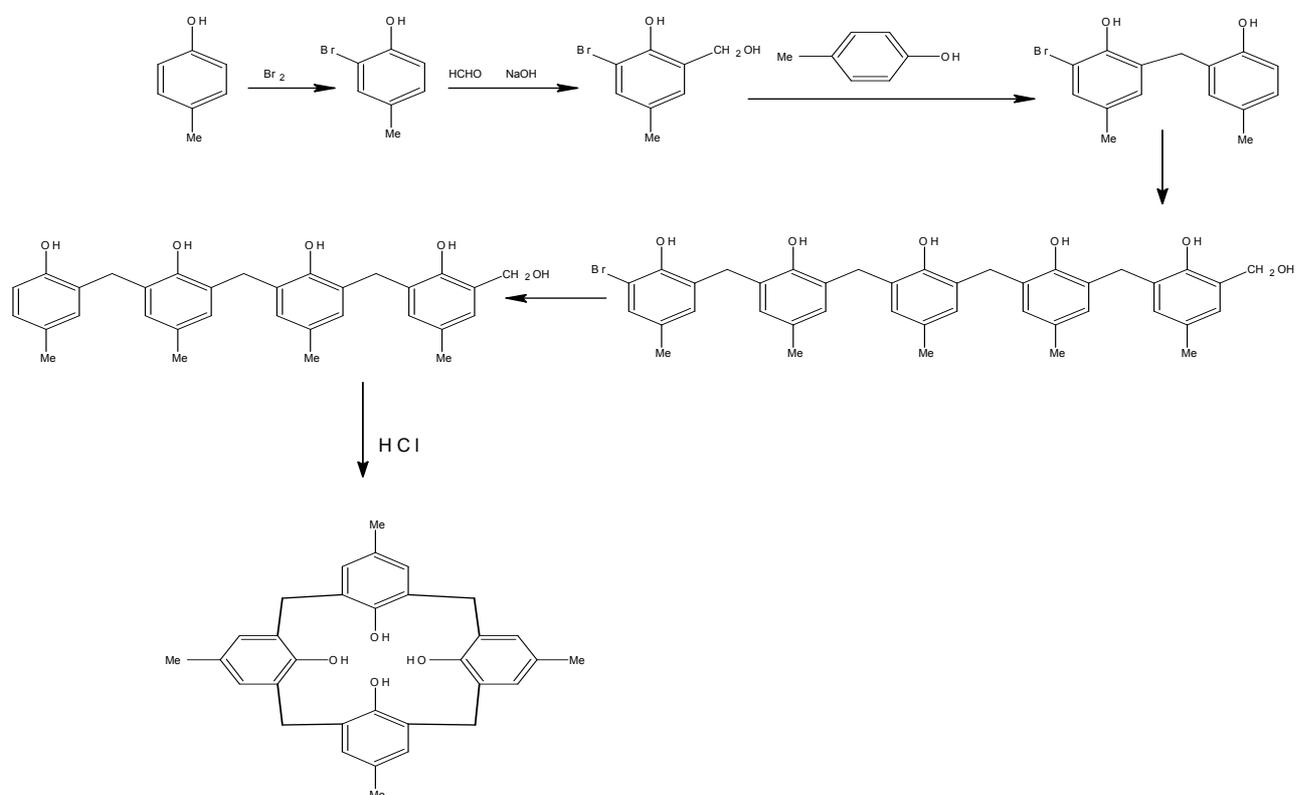


Figure I-14. Synthèse du *p*-méthylcalixarène par la méthode multi-étape non convergente.

I.7.2.2. Synthèse multi-étape convergente

Pour surmonter les inconvénients de la méthode non convergente, c'est-à-dire le grand nombre d'étapes réactionnelles, Böhmer et ses collaborateurs^[34] développèrent des méthodes convergentes qui nécessitaient moins d'étapes réactionnelles. Cette méthode s'identifie en 3+1, 2+2, 2+1+1 et 1+1+1+1 dépendant des précurseurs utilisés pour la réaction de cyclisation (Figure I.15).

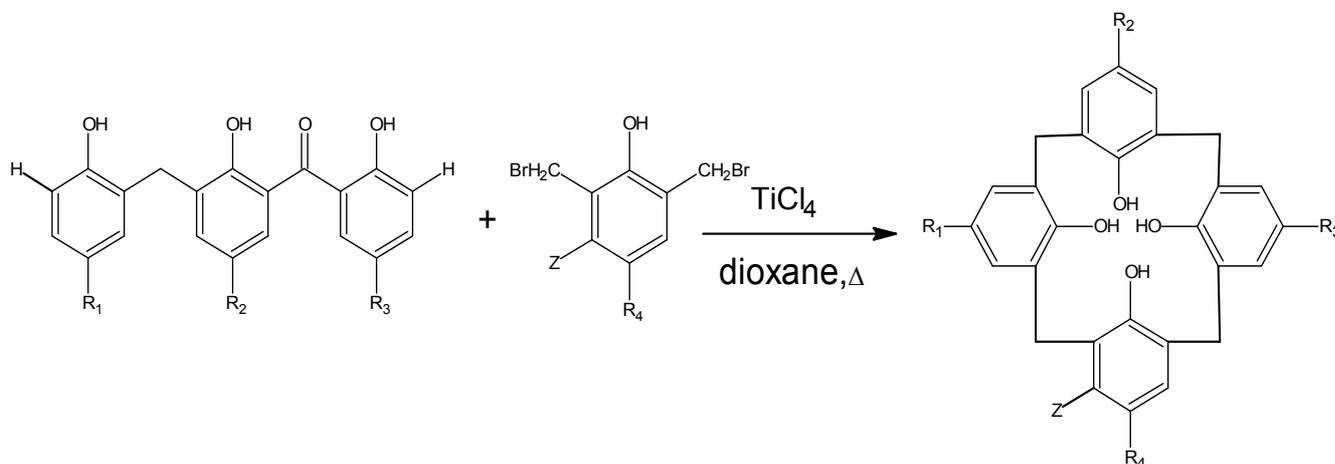


Figure I-15. Exemple d'une synthèse convergente 3+1.

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

I.8. Applications des calix [4] arènes

I.8.1. Calixarènes comme capteurs électrochimiques

Le groupe Mc Kervy a commencé à travailler sur la synthèse du calixarène dans les années 1980. Leur première réalisation majeure dans ce domaine a consisté à modifier les bords inférieurs des tétra-, hexa- et octa-calixarènes par l'introduction d'une série d'esters d'acétate. Les dérivés de l'ester de calixarène se sont révélés avoir des caractéristiques qui en font des agents attractifs pour une utilisation dans des capteurs d'ions potentiométriques^[35-38]. Ces modifications simples ont été réalisées en une étape et les calixarènes résultants ont démontré une sélectivité remarquable pour divers cations. Les calixarènes 1b-1e présentaient une sélectivité envers le cation sodium, 1b étant le plus efficace. Il a été considéré que la présence des groupes t-butyle dans le bord supérieur a forcé le calixarène dans une conformation de cône permanent qui a permis aux esters de former la cavité nécessaire pour la coordination. Les esters hexamères présentaient moins d'affinité vis-à-vis du cation sodium, mais avaient des affinités pour les cations potassium, rubidium et césium. Ainsi, la formation d'une cavité plus grande permet une liaison plus efficace des cations métalliques plus gros. L'octamère n'a pas démontré beaucoup d'efficacité de liaison pour la plupart des cations métalliques testés.

I.8.2. Calixarènes comme modificateurs

Mc Kervey et son groupe ont été impliqués dans des études chromatographiques impliquant l'utilisation de calixarènes sulfonés hydrosolubles dans des phases mobiles pour déterminer les composés de nitrophénol par HPLC ^[39]. Les calixarènes sulfonés sont capables de former des complexes hôte-hôte avec divers cations et donc la sélectivité de la séparation est augmentée.

I.8.3. Calixarènes comme dispositifs de reconnaissance chirale

L'un des grands problèmes rencontrés par l'industrie pharmaceutique implique la quantification des énantiomères indésirables dans la matière première pharmaceutique. Très souvent, un seul énantiomère d'un composé chiral est en réalité un agent thérapeutique bioactif. Il est donc essentiel que le produit final soit correctement analysé pour la pureté énantiomérique. Actuellement, cette analyse implique des méthodes chromatographiques basées sur des séparations de phases chirales. Des dispositifs de détection, qui peuvent différencier les différents énantiomères, seraient un moyen moins onéreux et plus facile d'effectuer ce travail. Le groupe McKervey en collaboration avec le groupe Diamond a été impliqué dans des études réalisées avec le (S) -di-naphtylprolinolcalix [4] arène qui a montré une excellente discrimination chirale entre les énantiomères du phénylglycinol, de la phényléthylamine et de la noréphédrine ^[40]. Le mécanisme de transduction cet exemple est basé sur la désactivation par fluorescence des poignées de naphtylprolinol du calixarène après complexation avec l'énantiomère R du phénylglycinol. Ce calixarène a été immobilisé avec succès sur une paroi capillaire utilisée en électrophorèse capillaire montrant une très bonne résolution dans la séparation des énantiomères du phénylglycino. Plus récemment, un dérivé fluoré du calixarène contenant des motifs propranolols sur le bord inférieur était capable de discriminer les énantiomères de phénylalaninol ^[41]. Il a également été trouvé qu'une amélioration significative de la discrimination énantiomérique observée se produirait lors de la liaison du calixarène avec un cation potassium.

I.8.4. Calixarènes comme capteurs optiques

Capteurs à transduction optique ont été largement étudiés depuis la fin des années 1980. La technique de transduction optique est une alternative intéressante aux méthodes électrochimiques car il y a moins de bruit dans la transmission du signal sur de longues distances, et il est possible d'analyser le spectre entier avec une sonde au lieu d'un seul canal d'information électrochimique. dispositifs. Les principes théoriques des capteurs optiques sont très similaires à ceux utilisés pour définir les ISE et des membranes de composition similaire (assez souvent identique) à celle des membranes ISE sont utilisées dans les capteurs optiques.

L'exigence pour les capteurs optiques de fonctionner est qu'un mécanisme optiquement sensible doit être couplé au processus de complexion ion-ligand, par ex. immobiliser un colorant

(chromoionophore) dans la membrane avec le ligand. Un avantage est qu'il n'y a pas de modification apportée au ligand. Le chromoionophore est généralement un indicateur acide-base et interagit avec un ion de référence qui est normalement un proton. La sélectivité d'origine est généralement observée bien que le pH du colorant puisse parfois causer des problèmes. Ainsi, si le pH de l'échantillon est connu (cette valeur peut être contrôlée par un tampon), l'activité de l'ion analyte peut être déterminée par un changement d'absorbance. membrane. Cette classe de capteur optique est assez souvent appelée optode en masse.

Alternativement, les colorants peuvent être attachés directement au calixarène^[42]. McKervey a été impliqué dans le développement de nouveaux ligands chromogéniques à base de calixarène pour la détection optique des ions alcalins^[43,44] et a travaillé sur l'utilisation de calixarènes comme optiques capteurs pour la détection de l'ammoniac gazeux dans les échantillons de poisson^[45]. Le détecteur optique était basé sur un calix [4] arène auquel est fixé un chromophore nitrophényl azo phénol. Un changement se produit dans le spectre électronique lorsque la coordination d'un ion métallique spécifique a lieu.

Un dérivé d'amide propranolol du p-allyl calix [4] arène a été conçu pour se comporter comme un capteur optique chiral permettant de distinguer les amines sur leur forme et leur chiralité. Cette molécule peut discriminer les énantiomères du phénylalaninol par l'extinction de la fluorescence émission dans le méthanol.

Références

- [1] A. Baeyer; Ber. 1872, 5, 25-26. b) A. Baeyer; Ber. 1872, 5, 280-282. c) A. Baeyer; Ber. 1872, 5, 1094-1100.
- [2] B. Niederl, H.J. Vogel; J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 2512-2514.
- [3] A. Zinke, E. Ziegler; Ber. 1941, 74B, 541-545.
- [4] a) C.D. Gutsche; "Calixarènes", Monographs in Supramolecular Chemistry, Ed. Royal Society of chemistry, 1989, ISBN 0-85186-916-5; b) C.D. Gutsche; "Calixarènes revisited"; Monographs in Supramolecular Chemistry, Ed. Royal Society of chemistry, 1998, ISBN 0-85404-502-3.
- [5] M. H. Noamane, « synthèse et coordination de dérivés calixarène et de thiacalixarènes en conformation 1,3-alternée », Université de Strasbourg, (2013).
- [6] C.D. Gutsche, R. Muthukrishnan; J. Org. Chem. 1978, 43, 4905.
- [7] J. Vicens, V. Bohmer, Calixarènes, a versatile class of macrocyclic compounds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands (1991).
- [8] M,D, Hugues « Calixarènes et composé apparentes a propriété anti-infectieuse », Université Henri Poincaré, Nancy 1. (2010)
- [9] K, Araki.; A ,Yanagi.; S ,Shinkai. Tetrahedron 1993,49,6763.
- [10] J. D, Glennon.; S, Hutchinson,.; S. J, Harris.; A, Walker; M. A, McKervey; C. C. McSweeney, Aial. Chem. 1997, 69,2207.
- [11] K. B ,Ray.; R. H,Weatherhead,; N, Pirinccioglu,.; A. J ,Williams,.,Chem. Soc.,Perkin Trans. 2 1994,83.
- [12] J de Mendoza,.; P, Prados,.; N Campillo,.; P. M, Nieto,.; C, Sanchez,.; J.-P, Fayet,.; M. C Vertut,.; C Jaime,.; Elguero, J. R e d . Trau. Chim. Pays-Bas 1993, 112, 367.
- [13] F . Vogtle, E. Weber Host Guest Complex Chemistry Macrocycles Synthesis, Structures, Applications
- [14] C.D. Gutsche, B.Dhawan, K.H. No, R. Muthukrishnan, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 3782.
- [15] M. Coruzzi, G.D. Andreetti, V.Bocchi, A. Pochini, R.Ungaro, J. Chem. Soc , Perkin Trans. 1982 , 2, 1133.
- [16] G.D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 1005.
- [17] S. Bertholon, L. Mota-Viola, J.B. Regnouf de Vains, R. Lamartine, S. Lecocq, M. Perrin, Eur. J. Org. Chem., 1999, 2269.
- [18] a) L.J. Bauer, C.D. Gutsche, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 6063 ; b) C.D. Gutsche, M.Iqbal, I. Alam, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 4314.
- [19] S.R. Izatt, R.T. Hawkins, J.J. Christensen, R.M. Izatt, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 63.
- [20] X. Delaigue, M.W. Hosseini, N. Kyritsakas, A. De Cian, J. Fischer, J. Chem. Soc. Chem.Comm., 1995, 609.
- [21] A. Ikeda, H. Tsuzuki, S. Shinkai, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1994, 2, 2073.
- [22] C.D. Gutsche, K.C. Nam, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6153
- [23] R. Ungaro, A. Casnati, F. Ugozzoli, A. Pochini, J.F. Dozol, C. Hill, H. Rouquette, Angew.Chem., Int. Ed. Eng., 1994, 33, 1506.
- [24] F. Bottino, L. Giunta, S. Pappalardo, J. Org. Chem.; 1989, 54, 5407.

- [25] J.B. Regnouf de Vains, R. Lamartine, *Helv. Chimica. Acta*, 1994, 77, 1817.
- [26] N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casnati, C. Fischer, R. Ziessel, G. Ulrich, *New. J. Chem.*, 1995, 19, 137.
- [27] C. D. Gutsche *Acc. "Calixarenes" Chem. Res.*, 1983, 16, 161.
- [28] C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 3782 .
- [29] C. D. Gutsche, M. Iqbal *Org. Synth., Coll. Vol. VIII*, 1993, 75.
- [30] C. D. Gutsche, M. Iqbal *Org. Synth.*, 1990, 68, 234.
- [31] J. H. Munch, C. D. Gutsche *Org. Synth.*, 1990, 68, 243-246
- [32] D. R. Stewart, C. D. Gutsche *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 4136 .
- [33] B. T. Hayes, R. F. Hunter *J. Appl. Chem.*, 1958, 8, 743 .
- [34] (a) V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 667; (b) E. Paulus, V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, 1609; (c) V. Böhmer, H. Goldmann, R. Kaptein, L. Zetta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1358; (d) H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1988, 6811.
- [35] Diamond, D.; McKervey, M.A. *Chem. Soc. Rev.* 1996, 15.
- [36] R.J. Forster, A. Cadogan, M. T. Diaz, D. Diamond, S. Harris, M.A. McKervey. *Chemical* 1991, 4, 325.
- [37] D. Diamond, K. Nolan, *Anal. Chem.* 2001, 73(1), 22.
- [38] F. Cadogan, K. Nolan, D. Diamond, Z. Bohmer, V.; Harrowfield, J.; Vicens, J., Eds; Kluwer Academic Dordrecht, The Netherlands, 2001, 34, 627.
- [39] J.S. Millership, M.A. McKervey, J.A. Russell. *Chromatographia* 1998, 48(5-6), 402.
- [40]: T. Grady, S.J. Harris, M.R. Smyth, D. Diamond. *Anal. Chem.* 1996, 68, 3775.
- [41]: C. Lynam, K. Jennings, K. Nolan, P. Kane, M.A. McKervey, D. Diamond. *Anal. Chem.* 2002, 74(1), 59.
- [42]: M. Loughran, D. Diamond. *Food Chemistry* 2000, 69(1), 97.
- [43]: M. McCarrick, B. Wu, S.J. Harris, D. Diamond, G. Barrett, M.A. McKervey. *J. Chem. Soc Chem. Commun.* 1992, 1287.
- [44]: M. McCarrick, S.J. Harris, D. Diamond, G. Barrett, M.A. McKervey. *Analyst* 1993, 118, 1127.
- [45]: T. Grady, T. Butler, B.D. MacCraith, D. Diamond, M.A. McKervey, *Analyst* 1997, 122(8), 803.



Chapitre II

Méthodes de caractérisation



II.1. Méthodes spectrales

La caractérisation des produits réactionnels est basée essentiellement sur les méthodes spectroscopiques. En effet, lorsqu'une molécule est soumise à une radiation électromagnétique elle absorbe une certaine quantité d'énergie ce qui entraîne des modifications atomiques ou moléculaires. On obtient plusieurs types d'excitation suivant le rayonnement de la radiation. Les méthodes les plus utilisées sont:

- Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis).
- Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourrier (FTIR).
- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

II.1.1. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV)

La spectroscopie UV-Visible est une méthode physique non destructive, correspond à l'interaction entre la matière et le rayonnement UV-Visible. Typiquement, à cette échelle énergétique, des transitions électroniques sont observées. L'absorption ou émission d'énergie est liée à la redistribution des électrons au sein de la molécule.

II.1.1.1. Principe :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques.

Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe.

La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité^[1-2].

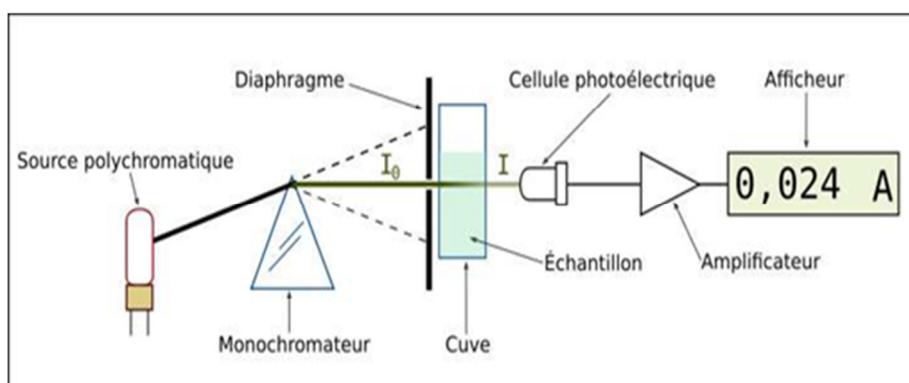


Figure II-1. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.^[4]

II.1.1.2. Appareillage

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800 spectrophotomètre. Il comporte une source de lumière, un monochromateur et un détecteur. La source lumineuse est composée de deux lampes : une lampe au deutérium pour l'UV (200-340 nm) et une lampe au tungstène pour la gamme visible (340-900 nm).

Le rayonnement polychromatique est dispersé en fonction de la longueur d'onde pour réaliser une analyse spectrale. Cette dispersion est effectuée par un monochromateur fonctionnant avec un réseau. Le photodétecteur reçoit le faisceau et le transforme en courant électrique. Afin de traiter le signal électrique, le spectromètre est relié à un ordinateur^[5] figure (II.2).



Figure II-2. Schéma de l'appareil UV-VIS (Shimadzu UV-1800 spectrophotomètre).

II.1.1.4. Loi de BEER-LAMBERT

La loi de Beer-Lambert (équation II-1) indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne

l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu. La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert suivante :

$$A_\lambda = \log_{10} I/I_0 = \epsilon_\lambda \ell C$$

[II.1]

Ou :

- ❖ I/I_0 : Transmittance de la solution (**sans unité**).
- ❖ A_λ : L'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .
- ❖ ϵ_λ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.
- ❖ ℓ : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (**cm**).
- ❖ C : Concentration molaire de la solution ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Dans le cas d'un gaz, C peut être exprimée comme un volume inverse (unités de longueur réciproque au cube, cm^{-3}).

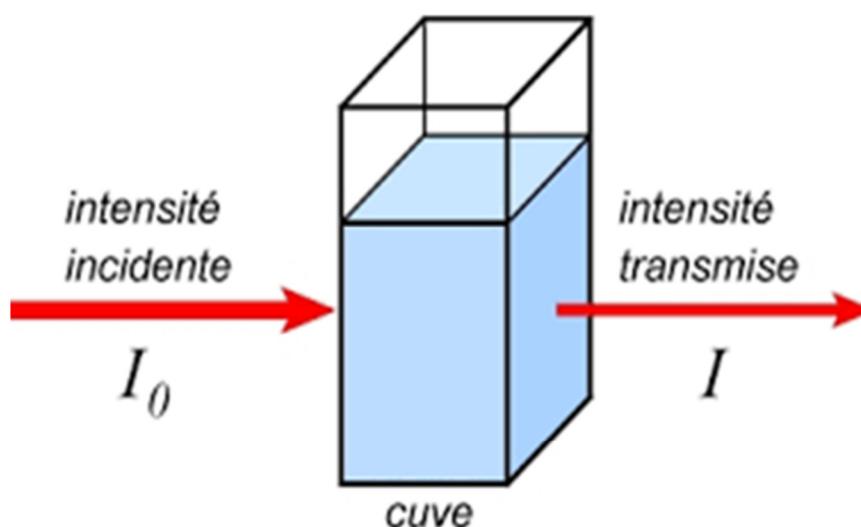


Figure II-3. Schéma de principe de la loi de BEER-LAMBERT.^[6]

Cette équation est utile pour la chimie analytique. En effet, si ℓ et ϵ_λ sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite d'une simple mesure d'absorbance à cette longueur d'onde. L'absorbance et le coefficient d'extinction ϵ_λ sont parfois définis avec les logarithmes naturels au lieu des logarithmes décimaux. La loi de Beer-Lambert, utile pour caractériser de nombreux composés, ne doit pas être considérée comme une relation universelle pour caractériser la concentration et l'absorption de toutes les substances. Une relation polynomiale du deuxième ordre entre le coefficient d'extinction et la concentration est parfois considérée pour les très grandes molécules complexes^[3].

II.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation de la surface des matériaux. En effet, c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible, elle est basée

sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes sur le matériau. [6]

II.1.2.1. Principe

Une molécule peut-être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Or, sous l'action de l'agitation thermique, les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations de leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. De plus il est à noter que la plupart des fréquences de vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Lorsqu'on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente est égale à une des fréquences de vibration de la molécule. [6]

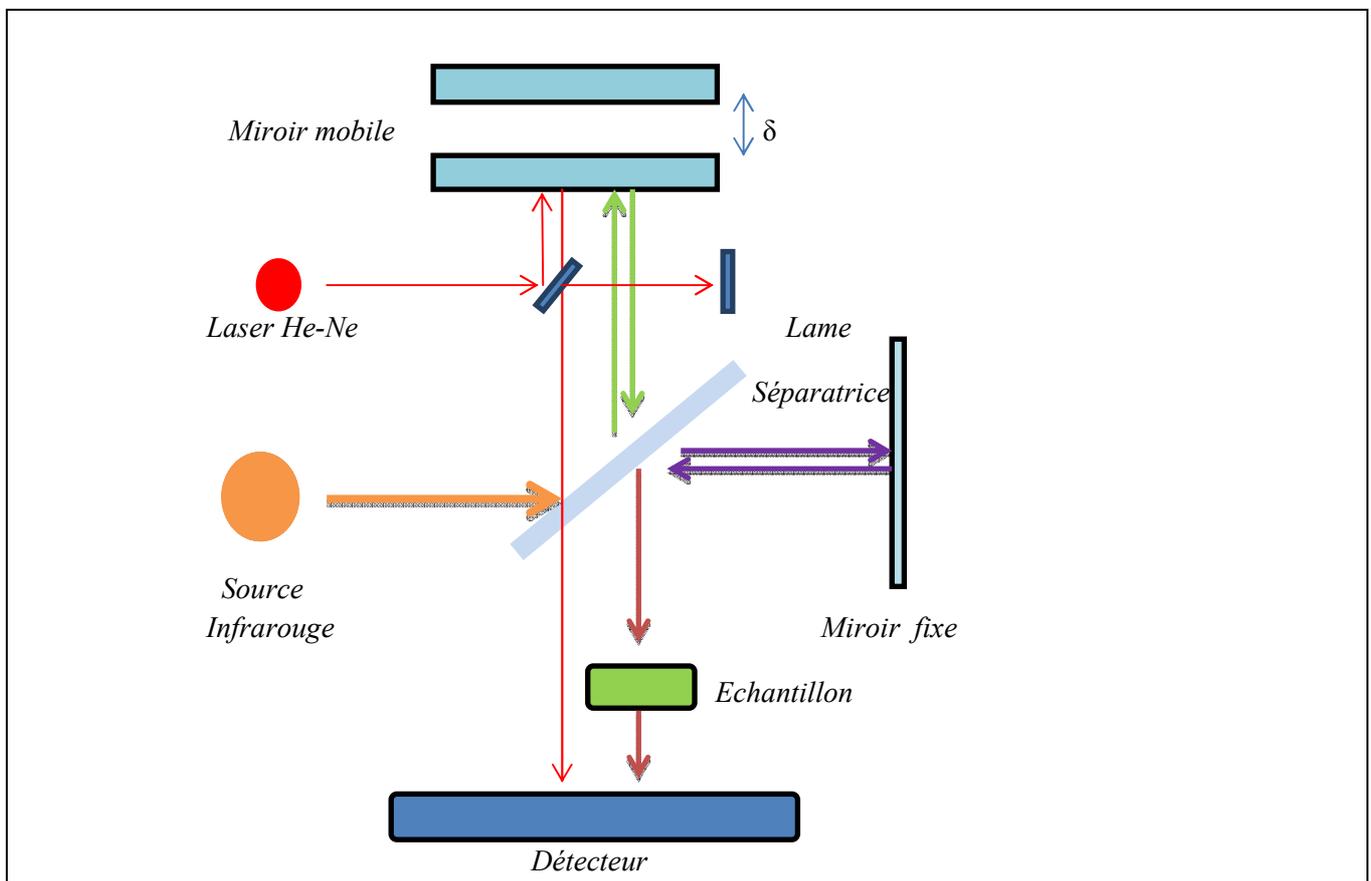


Figure II-4. Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. [7]

II.1.2.2. Appareillage

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier génère un interférogramme à partir d'un interféromètre de Michelson. Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier repose donc sur l'interféromètre de Michelson qui est constitué de deux miroirs, l'un fixe et l'autre mobile, et d'une lame semi-réfléchissante appelée lame séparatrice.

La source émet un rayonnement infrarouge polychromatique séparé en deux par une lame séparatrice. Il en résulte que 50% du rayonnement est transmis au miroir fixe et 50% est réfléchi sur le miroir mobile. Ces 2 faisceaux sont alors réfléchis par les miroirs respectifs vers la lame séparatrice. C'est à ce moment qu'on observe une combinaison des faisceaux lumineux donnant lieu soit à des interférences constructives, soit à des interférences destructives en fonction de la différence de marche induite par le miroir mobile.

C'est cette combinaison de faisceau qui sera transmise à l'échantillon avant d'arriver au détecteur. La différence de marche peut être déterminée par l'appareil à l'aide d'un laser hélium-néon permettant de connaître la position du miroir mobile.

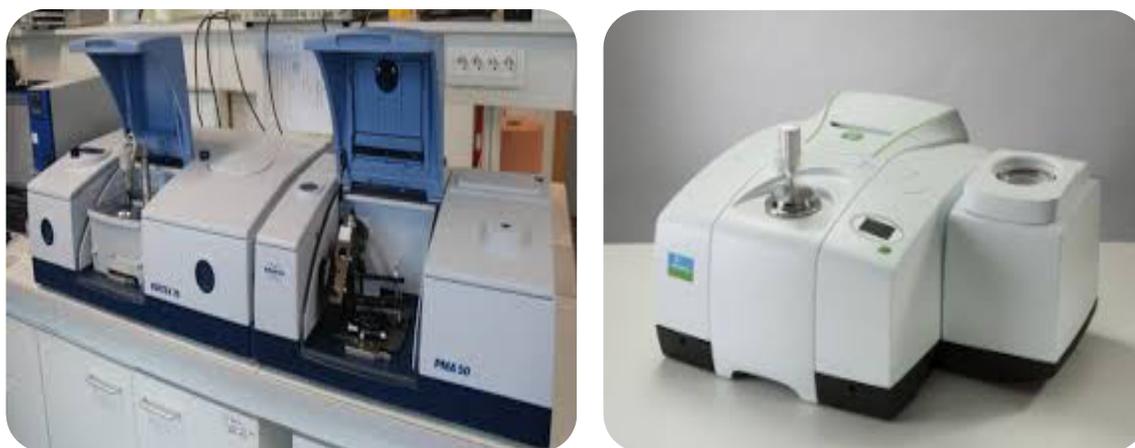


Figure II-5. Schéma d'appareil de infrarouge à transformé de fourrier (FTIR).

II.1.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Contrairement à la spectroscopie infrarouge où la mesure reflète un changement de moment dipolaire, la spectroscopie Raman rend compte d'un changement de polarisabilité. Cette technique possède également un intérêt majeur provenant de la faible diffusion de l'eau permettant ainsi d'envisager des mesures en solution. Elle possède malheureusement aussi un inconvénient majeur puisque très peu de photons subissent une diffusion inélastique. Ceci engendre donc des spectres Raman de faible intensité rendant difficile la mesure d'échantillons peu concentrés.

II.1.3.1. Principe

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet l'étude des noyaux présentant un spin nucléaire non nul (^1H , ^2H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , etc.) sous l'effet d'un champ magnétique intense.

Un noyau atomique peut être assimilé à une sphère chargée. La rotation de ces charges résulte pour un noyau atomique en l'existence d'un petit champ magnétique appelé moment magnétique (μ). Chaque noyau présentant un spin nucléaire peut ainsi être considéré comme un petit aimant possédant son propre moment magnétique. ^[8]

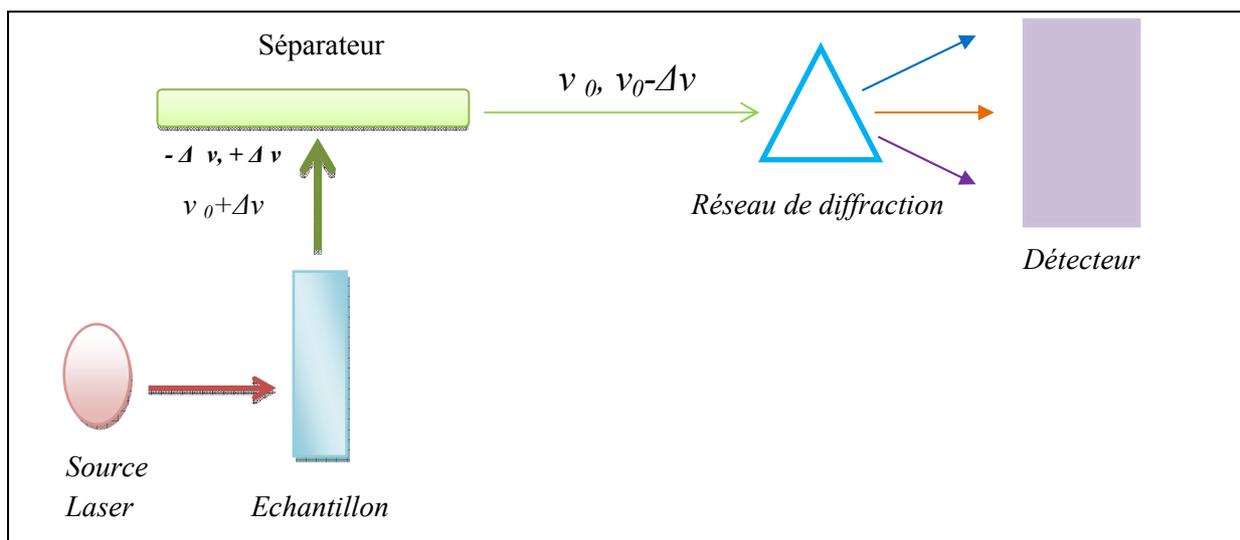


Figure II-6. Schéma du principe d'une résonance magnétique nucléaire (RMN).

II.1.3.2. Appareillage

Un spectromètre Raman est composé d'une source laser dont la lumière aura pour rôle d'exciter l'échantillon à analyser. La lumière peut être amenée à l'échantillon soit par un chemin optique (à l'aide de miroirs) ou par l'intermédiaire d'une fibre optique. La lumière est recueillie par un séparateur (filtre) afin de séparer les contributions de la lumière excitatrice et de la lumière diffusée. La lumière diffusée sera alors diffractée par un réseau pour arriver à un détecteur de type caméra CCD. Finalement, le spectromètre Raman mesure la différence de fréquence entre la raie excitatrice et la raie de diffusion. Cette différence correspond au déplacement Raman.

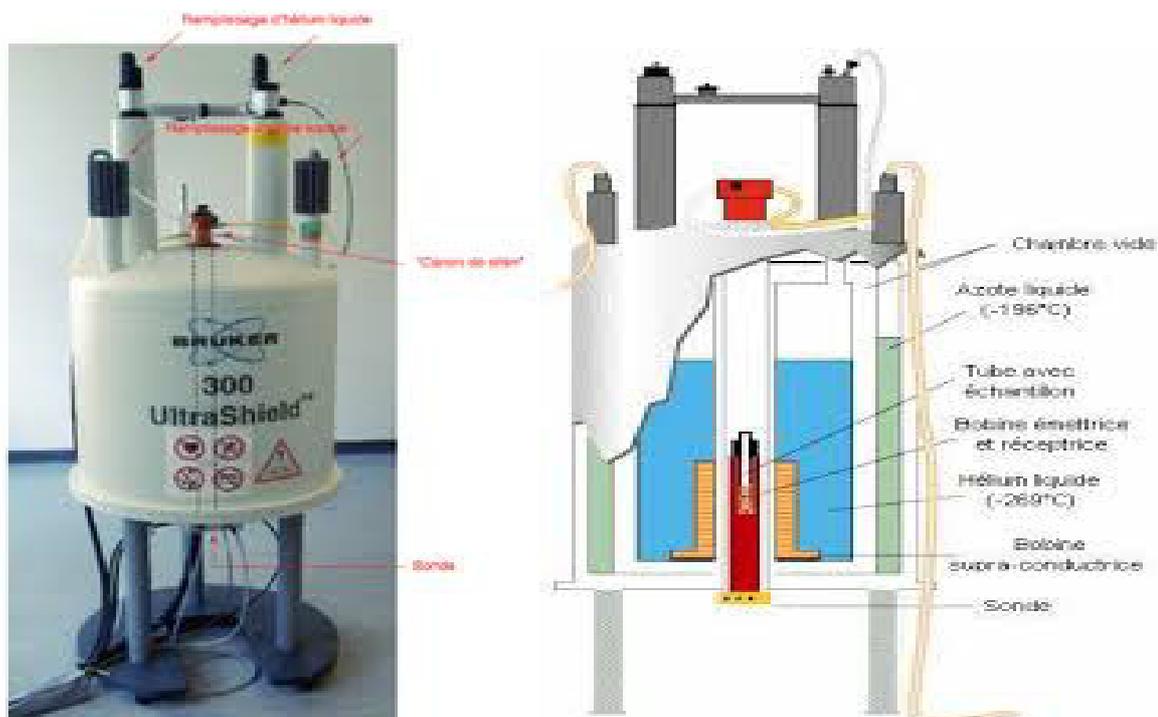


Figure II-7. Schéma Appareil de résonance magnétique nucléaire (RMN)

II.1.3.2. Types de résonance magnétique nucléaire

II.1.3.2.1. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H)

La résonance magnétique nucléaire (RMN), dont les premiers travaux datent de 1945, sont dus aux physiciens Bloch et Purcell. La RMN permet d'étudier les composés en solution ou à l'état solide. Elle sert aussi bien en analyse quantitative qu'en analyse structurale, elle revêt donc une importance pratique toute particulière en chimie organique et en biochimie.

La RMN tire des informations de l'interaction pouvant apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon quand on les soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant. ^[9]

Appareil de RMN ^1H

Appareil de RMN ^1H basse résolution destiné aux analyses de routine. Analyseur fonctionnant sur le principe de la RMN impulsionnelle, utilisé pour quantifier l'eau et les matières grasses de nombreux produits agroalimentaires (modèle Minispec, reproduit avec l'autorisation de la société Bruker). ^[10]



Figure II-8. Schéma de l'appareil de RMN ^1H . ^[10]

II.1.3.2.2. Résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ^{13}C)

La détermination des rapports isotopiques site-spécifiques ^{13}C , bien que très attractive ne fut développée que très récemment avec la mise en place d'une méthodologie RMN permettant une précision adéquate sur la détermination des surfaces. ^[10]

Alors que la gamme de déviation isotopique pour le ^2H est de l'ordre de 500‰ impliquant une précision de l'ordre de 1% (soit 10‰), la question de la précision des mesures en RMN ^{13}C isotopique se pose car la gamme de déviation en abondance naturelle $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ est de l'ordre 50‰. Afin de garantir une interprétation correcte des mesures, il est indispensable d'être capable d'observer des variations ténues avec une précision de 1‰.

La transposition de la démarche de la technique SNIF-NMR du deutérium au carbone 13 a nécessité la prise en compte de paramètres déterminants, détaillés dans le paragraphe suivant.

La large gamme de déplacements chimiques ainsi que la finesse des pics en RMN ^{13}C rendent très rare le recouvrement de pics. La technique de RMN ^{13}C isotopique est un outil puissant, qui

permet théoriquement l'accès aux rapports isotopiques sur chaque site carboné de n'importe quelle molécule. L'application de cette méthode dans divers domaines d'études comme l'environnement, l'étude de métabolisme ou l'authentification de composés naturels est encourageant.

Toutefois la technique n'est pas dénuée de contraintes notamment en ce qui concerne la préparation d'échantillons ainsi que la purification de ceux-ci, qui peut être extrêmement problématique. De plus, quelques zones d'ombre restent à éclaircir notamment concernant la justesse des mesures de certains types de produits comme les acides carboxyliques. [8]

II.2. Méthodes thermique

Ce terme point de fusion désigne le changement d'état d'un matériau quand celui-ci passe d'un état solide à un état liquide. Le point de fusion est la température exacte nécessaire à cette transformation et sa détermination est très importante puisqu'elle est hautement dépendante de la pureté du matériel testé. Cette technique est donc utilisée pour définir la qualité d'une substance. [12-13]

II.2.1. Méthode de mesure du point de fusion

Diverses techniques permettent de mesurer cette valeur. Une des plus courantes est l'utilisation d'un banc Köfler. Cet appareil est constitué d'une plaque chauffante avec un gradient de température et d'une échelle de température. La mesure est rapide et précise à plus ou moins un degré Celsius mais ne convient que pour des substances dont la T_f est inférieure à 260°C . [9]

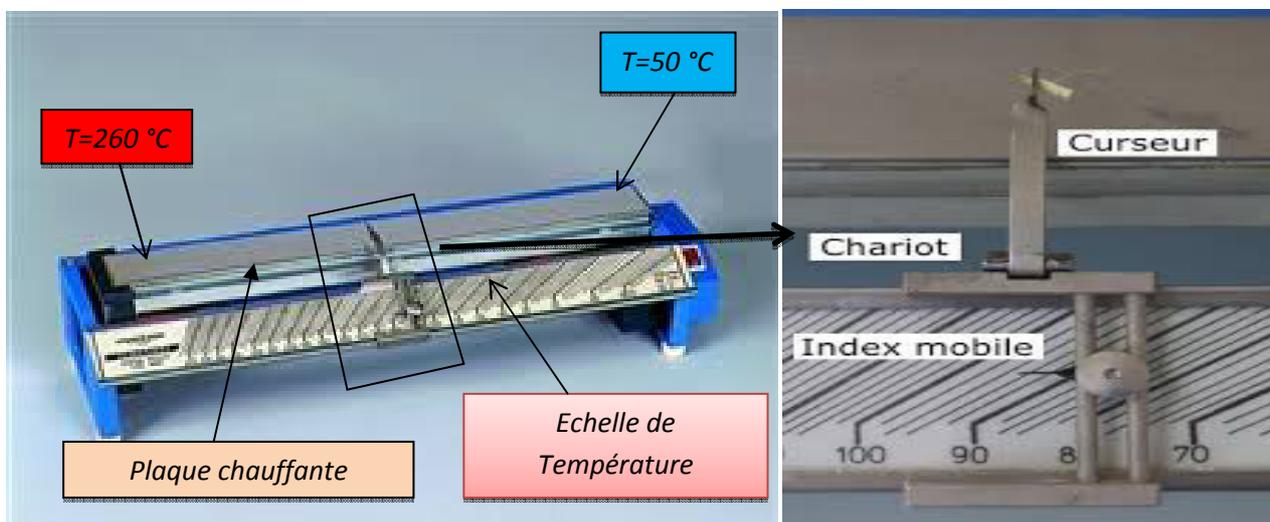


Figure II-9. Schéma d'appareil de Banc Köfler

II.2.2. Mode opératoire du banc Köfler

Mettre sous tension le banc pendant 30 minutes avant d'être utilisé afin que la température se stabilise.

La mesure s'effectue en 3 étapes:

- détermination approximative de la température de fusion.
- étalonnage du banc avec une substance étalon.

➤ détermination précise du point de fusion.

1. Placer sur la plaque chauffante dans la zone froide, une pointe de spatule de substance en poudre à tester. Faire une ligne avec la poudre de sorte qu'elle fasse un angle d'environ 45°C. A l'aide d'une petite spatule, faire progresser lentement la substance vers la zone chaude en conservant l'angle de 45 °C. Lorsque les premiers grains fondent, placer le stylet pour connaître la température approximative.
2. Nettoyer le banc avec un coton imbibé d'alcool en partant de la zone chaude à la zone froide.
3. Procéder comme précédemment avec une substance étalon dont le point de fusion est le plus proche possible de la valeur trouvée précédemment. Régler le curseur sur la valeur théorique de la T_f de la substance étalon. Le banc étant étalonné, ne plus dérégler le curseur jusqu'à la fin des mesures.
4. Après avoir nettoyé à nouveau le banc, recommencer l'opération avec la substance à tester. Lorsque les grains fondent, placer le stylet à la limite solide-liquide et lire la température de fusion indiquée sur le curseur.

II.3. Méthodes électrochimiques

Dans cette partie, nous donnerons une brève description des méthodes expérimentales utilisées dans notre travail. Nous commencerons par la méthode électrochimique utilisée dans l'élaboration de nos couches. Ensuite, une brève description des méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.

II.3.1. Dispositifs expérimentaux

II.3.1.1. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml à trois électrodes. Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 4 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée l'azote.



Figure II-10. Montage d'une cellule électrochimique à 3 électrodes connectée sur un potentiostat.

CE correspond à la contre-électrode, ET à l'électrode de travail et ER à l'électrode de référence.

II.3.1.2. Les électrodes

Il est intéressant de noter que la préparation de ces électrodes de travail joue un rôle très important sur les résultats obtenus (le tracé des courbes, la qualité des dépôts). Au début, le substrat est lavé à l'eau distillée, puis immergé dans l'Acétonitrile et laissée se dérouler à l'air avant utilisation.

Nous avons utilisé trois électrodes :

- **L'électrode de travail** : constituée d'un disque de platine (2 mm)
- **L'électrode auxiliaire (contre électrode)**: nous avons utilisé un fil de Platine (10 mm).
- **L'électrode de référence**: nous avons utilisé (Ag/AgCl, 8mm) en phase organique.

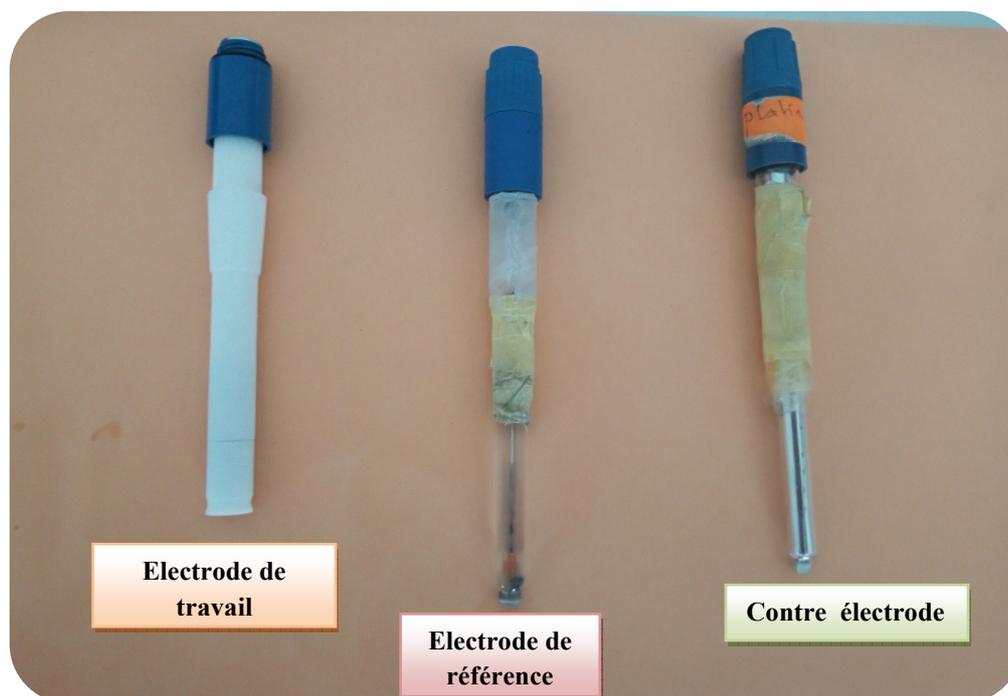


Figure II-11. Les trois Electrodes utilisées dans notre travail.

II.3.1.3. Solutions d'électrolyte

La composition de la solution électrolytique c'est la suivante :

- ❖ Ester dibutylméthylique p-tert-butyl calix [4] arène 5×10^{-4} mol/l.
- ❖ Tétrabutylammonium perchlorate (TBAP)0.1 mol/l.
- ❖ Température 25 °C

II.3.1.4. Electrolyte support

Pour mettre en œuvre une méthode classique, il est nécessaire de disposer d'un milieu conducteur; pour cela on a utilisé le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP 0,1M). Le choix de l'électrolyte support est fondé sur les propriétés suivantes:

- Il doit être assez soluble, se dissocie dans le solvant d'étude et ajouté à une concentration de 10 à 100 fois plus grande que celle de l'espèce électroactive.
- Il permet de maintenir pratiquement constants les coefficients d'activité des espèces participantes à la réaction de l'espèce électroactive au courant de migration est négligeable.
- Son domaine de non électroactivité doit être le plus large possible.

II.3.1.5. Appareillage

Est constitué des appareils suivants :

- **Un potentiostat VoltaLab 40 (PGZ301)** fabriquant par (Radiomètre Analytical). Il permet de produire un signal triangulaire (voltammétrie cyclique), il permet de contrôler la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode et de réguler cette tension de manière à maintenir la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence conforme au programme fourni par le générateur. Il est équipé d'un compensateur de chute ohmique pour les grandes vitesses de balayage des potentiels.
- **Une bouteille de gaz N_2** : utilise pour le barbotage.
- **Un bain thermostatique** : est un dispositif pouvant fonctionner selon le principe du bain marie. On chauffe au moyen d'un serpentin un liquide, généralement de l'eau, et on immerge un objet dans ce liquide.

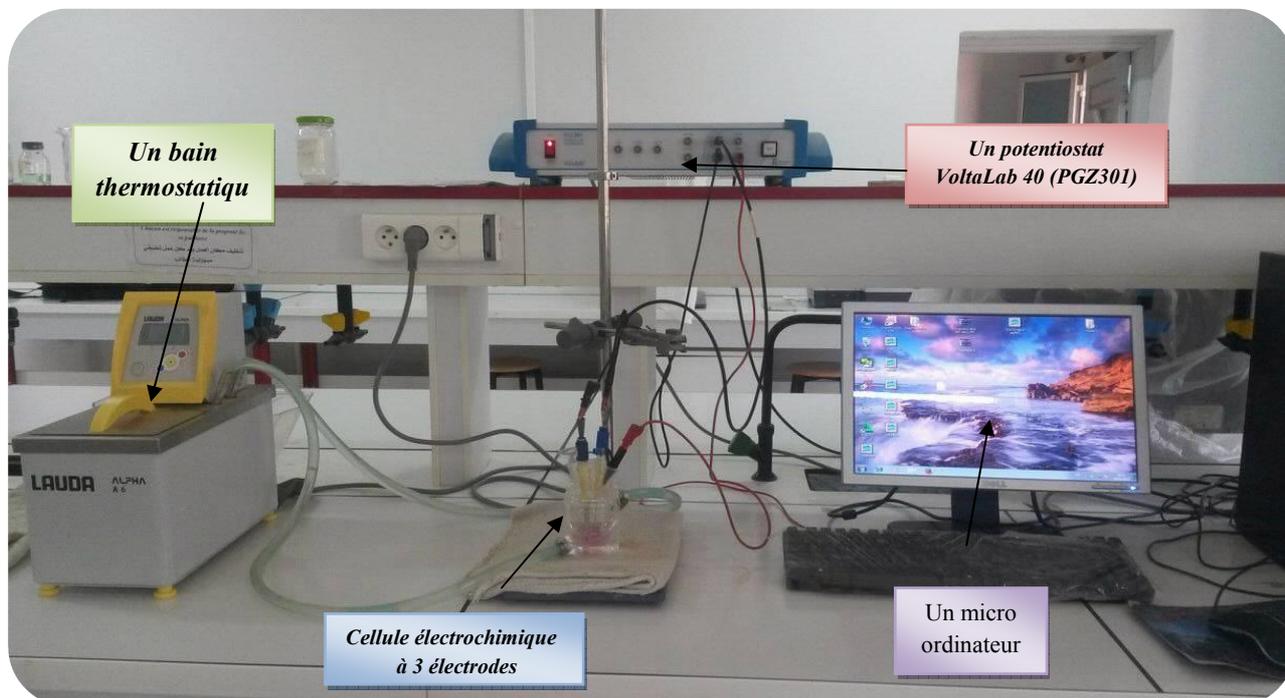


Figure II-12. Équipements électrochimiques utilisés dans le travail.

II.3.2. Voltampérométrie cyclique (VC)

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (Voltampérométrie), au bornes

d'une cellule d'électrolyse. Dans ce paragraphe, nous allons présenter le principe de fonctionnement de cette technique.

La voltammétrie est une méthode électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad [II-2]$$

- ❖ **E** : Potentiel de l'électrode indicatrice (**volt**).
- ❖ **E_i** : Potentiel initial (**volt**).
- ❖ **V** : Vitesse de balayage, **dE/dt** (**v/s**).
- ❖ **t** : Temps (**s**)^[15].

II.3.2.1. Principe

Le principe général de la Voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (Courant) à l'excitation (Potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un Voltampérogramme sont données sur la (figure II.13).

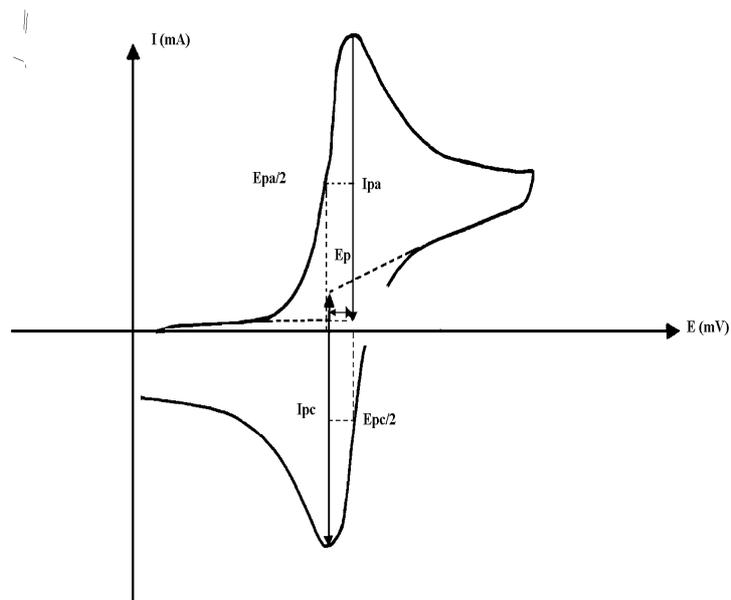


Figure II-13. Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

- ❖ **I_{pa}, I_{pc}** : Courants de pic anodique et cathodique.
- ❖ **E_{pa}, E_{pc}** : Potentiels de pic anodique et cathodique.
- ❖ **E_{pa/2}, E_{pc/2}** : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ❖ **DE_p** : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}.

i) Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage « aller » par Sevcik ^[16] pour des systèmes rapides et par Delahay ^[17] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe ^[18] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain ^[19] ont permis ainsi la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1- Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible) :



Le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 0.269An^{\frac{3}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}C_{ox}V^{\frac{1}{2}} \quad [II-4]$$

Et le potentiel du pic est donné par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} \quad [II-5]$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad [II-6]$$

Le rapport du courant cathodique et anodique de transfert est égal à un :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad [II-7]$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par :

$$I_{pc} = 0.269An^{\frac{3}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}C_{ox}K_sV^{\frac{1}{2}} \quad [II-8]$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_{pc} = 0.299An(n\alpha)^{\frac{1}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}C_{ox}V^{\frac{1}{2}} \quad [II-9]$$

Avec :

- K_s : Constante de vitesse.
- α : Coefficient de transfert.
- D_{ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s .
- C : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mole/cm^3 .
- V : Vitesse de balayage mV/s .

- A : Surface d'électrode en cm^2 et n : Nombre total d'électrons transférés.

ii) Critères et discrimination entre les différents systèmes

L'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme réactionnel à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine des axes, la réaction est contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :
 - ✓ de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - ✓ de pente différente de zéro et égale à $30/nF$, il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide.

La technique d'analyse électrochimique (Voltampérométrie cyclique) peut-être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

Références

- [1] Skoog, D.A, Holler, F.J, Crouch, S.R, "principles of instrumental Analysis", 6th ed, Thomson, Brooks/cole, 169 (2007) 173.
- [2] Skoog, D.A, Holler, F.J, Crouch, S.R, "principles of instrumental Analysis", 6th ed, Thomson, Brooks/cole, 349 (2007) 351.
- [3] S. Hamri, Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2013).
- [4] N. Harfouche, Electrodeposition de revêtement composite à base de polyaniline pour des applications de Batterie Lithium-ion et de protection contre la corrosion, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif-1 (2016).
- [5] L. Belaz Née Seed, Synthèse, Caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co^{+2} et Cd^{+2} par le polypyrrole chimique et l'application d'électrode modifiée en électrocatalyse, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif-1 (2015).
- [6] I. Hafaid, Etude physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications Bioméicales, Thèse de Doctorat, Université Insa de Lyon (2009).
- [7] Hollas, J. M, «Modern spectroscopy», 4th ed, John Wiley & Sons (2004).
- [8] K. Bayle, Développements méthodologiques RMN ^{13}C isotopique pour l'étude de voies métaboliques, Thèse de Doctorat, Université Nantes, France (2014).
- [9] I. Kaabi, Synthèse et étude des propriétés électrochimiques des complexes des dérivés de 4,4'-diamino diphényléther, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif-1 (2015).
- [10] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, G. Ourisson, Analyse Chimique Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes, 6ème édition, Paris, Dunod (2004).
- [11] E. Caytan, E. P. Botosoa, V. Silvestre, R. J. Robins, S. Akoka, G. S. Remaud, Analytical chemistry, 79 (2007) 8266.
- [12] Mesplède, J. and J. Randon, "100 manipulations de chimie générale et analytique" Editions Bréal (2004).
- [13] Jensen, W.B. The oesper in the history of chemistry. In abstracts of papers of the american chemical society. 2002. American Chemical Soc 1155 16th ST, NW, Washington, DC 20036 USA.
- [14] M. Carcelli, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi. Inorg. Chim. Acta., 292(1999) 121.
- [15] H. Hamani, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, sétif -1 (2015).
- [16] A. Sevic, Chem. Com. 13 (1948) 49.
- [17] P. Delahay ; J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1953.
- [18] H. Matsuda, Y.Z. Ayabe, Electrochem. 59 (1955) 494.
- [19] R. Nicholson, I. Schain, Anal. Chem. 36 (1964) 706.



Chapitre III

Résultats et discussion



III. 1.Résultats spectroscopique

Une fois que le ligand purifié, nous avons procédé les différents méthodes spectrales afin de confirmer la structure.

III.1.1Spectrophotométrie UV-visible

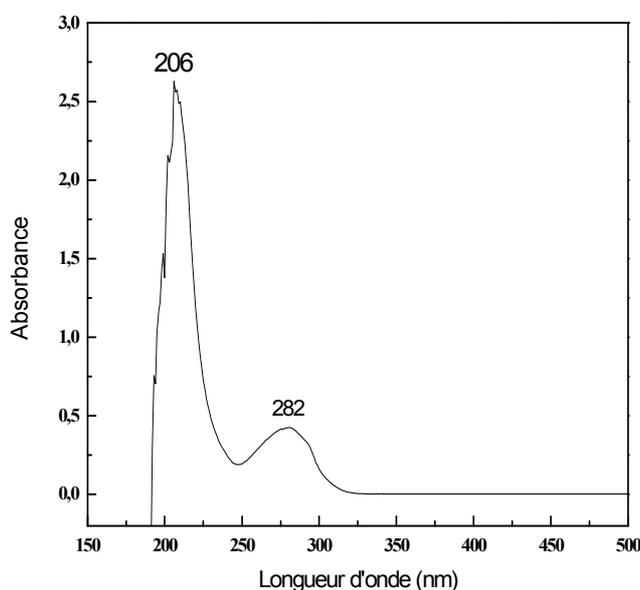


Figure III-1. Spectre UV-visible de ligand L ($2.5 \times 10^{-5} M$) + C_2H_3N .

La figure (III.1) représente les résultats de spectre UV-visible dans le domaine (150-500) nm dans le milieu acetonitrile, montrant une bande d'absorption à ($\lambda=206$ nm et $\xi = 104400 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$) qu'on attribue à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de groupement ester et on remarque une autre bande moins intense à ($\lambda = 282$ nm et $\xi = 16400 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$) qui correspond à une transition $n \rightarrow \pi^*$ de groupement aromatique (C=C)

D'autres travaux confirment notre résultat par exemple le travail de A.M. Qazi, I. Qureshi, S. Memon [2] qui décrit la synthèse, la caractérisation et une étude de complexation détaillée du chimiosenseur à base de calix [4] arène.

Composé	Déplacement			
	Bande 1 (C-C(=O)-O-CH ₃)		Bande 2 (C=C) aromatique	
	λ	ξ	λ	ξ
	206 nm	$104400 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$	282 nm	$16400 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$
Interprétation	transition $\pi \rightarrow \pi^*$		transition $n \rightarrow \pi^*$	

Tableau III.1. Interprétation des déplacements des bandes de ligand L + C_2H_3N .

III.1.2. Spectroscopie infrarouge

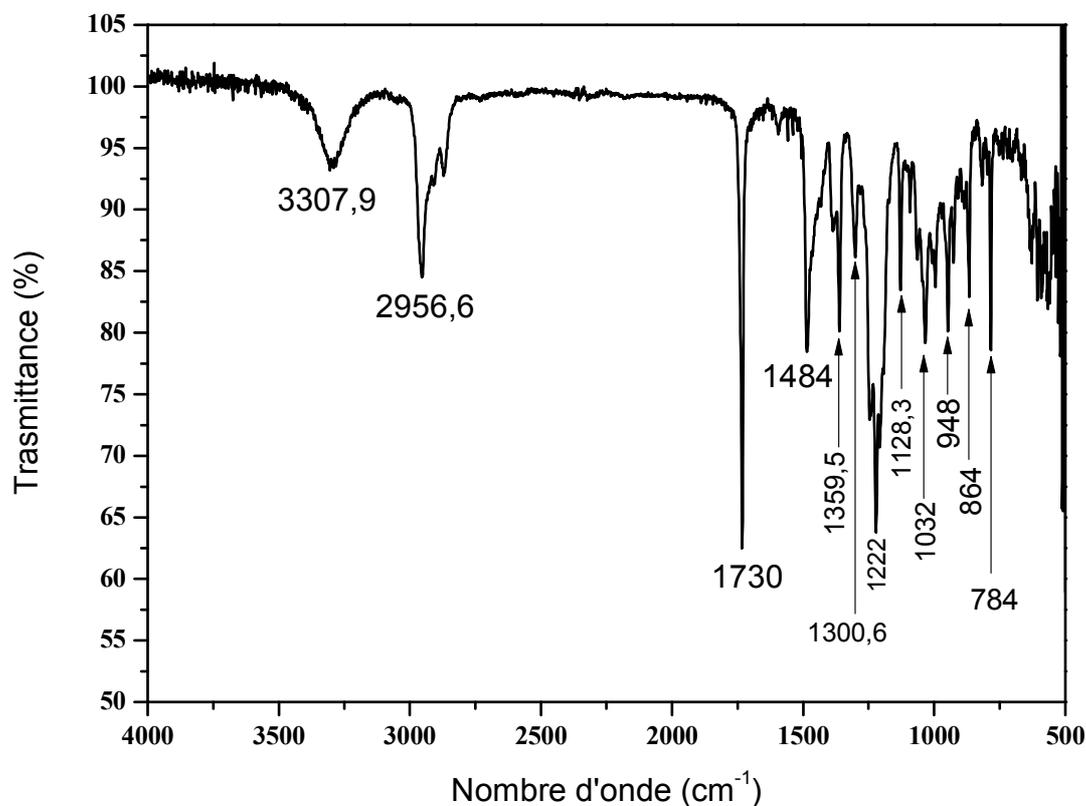


Figure III.2. Spectre IR de ligand L+ C₂H₃N.

Le spectre infra rouge du ligand L a été enregistré dans un domaine de 500-4000 cm⁻¹ ont été réalisés à l'aide spectrophotomètre FT-IR, présente des absorptions à :

3307 cm⁻¹ correspond à une bande d'absorption à une intensité forte et large d'une fonction alcool caractérisé par un groupement hydroxyle (C-OH) liée par une liaison H (O-H) et 2956 cm⁻¹ qui est assignée au fonction alcane qui est liée par une liaison (C-H) avec une intensité forte .

On remarque aussi les pics à 1730 cm⁻¹ qui correspond à la fonction (C=O) et pour 1300 cm⁻¹, 1222 cm⁻¹, 1128 cm⁻¹ et 1032 cm⁻¹ qui représente des bandes d'absorption à forte intensité caractérisé les fonctions alcool, acide, ester liée par une liaison (C-O).

L'absorption de cycle aromatique est persistante aux alentours de 1484 cm⁻¹, et finalement on observe l'apparition des pics 948 cm⁻¹, 846 cm⁻¹, 784 cm⁻¹ qui caractérisent les fonctions (C-H) aromatique « out of plane-Bend » et (C-H) aromatique méta « disubstitution » par ordre.

Les résultats obtenus sont similaires aux résultats obtenus par B.Tabakci, O,Alici et I,Karats lors de la complexation de Hg⁺² avec le p-tert-butylcalix[4]arènes.^[1]

Fréquences (cm ⁻¹)	Famille	Groupement caractéristique	Liaison	Type de vibration	Intensité
v = 3307.9	Alcool	C-OH	O-H	Elongation	Faible Large band
v = 2956.6	Alcane	Arom CH	C-H	Elongation	Moyen Band intense
v = 1730	Ester	CO-O-C	C=O	Elongation	Forte Band fine
v = 1484	Alcane	CH2	C-H	Déformation dans le plan (cisaillement)	Moyen Band fine
v = 1359.5	Phénols	C6H6O	O-H	Déformation dans le plan	Moyen Band fine
v = 1300.6	Alcène	Trans-RCH=CHR	=C-H	Déformation dans le plan	Faible Band fine
v = 1222	Alcane	Squelette carboné tertbtyle	C-C	Elongation	Fort Band intense
v = 1128.3	Alcool	Alcool tertiaire	C-O	Valence élongation	Moyen Band fine
v = 1032	Ether	-CH2-O-C	C-O	Elongation	Moyen Band fine
v = 948	Alcane	-CH2- et =CH	=CH2 =C-H	Elongation	Moyen Band fine
v = 864	Aromatique	Déformation =C-H selon : 2H adjacement	=C-H	Déformation hors plan	Moyen Band fine
v = 784	Aromatique	Déformation =C-H selon : 3H adjacement	=C-H	Déformation hors plan	Moyen Band fine

Tableau III-2. Les bands d'absorption caractéristiques de spectre IR de ligand L+ C₂H₃N

III.1.3. Spectroscopie par résonance magnétique de proton ¹H



Figure III-3. Spectre d'absorption RMN¹H du ligand L+ CD₃CN.

La figure (III.3) représente un spectre RMN 1H ont été réalisés sur un appareil BRUKER 400 MHz.

δ (ppm)	Heq	groupement	Fonction	champ	intensité	Signal
0.9	18	méthyle	R-CH ₃ CH ₃ CH ₃	Fort	Forte	Singulier
1.01	18	méthyle	R-CH ₃ CH ₃ CH ₃	Fort	Forte	Singulier
1.7	8	méthylène	[CH ₂ -(CH ₂ -CH ₂)-CH ₂]	Fort	Moyen	Quadruplet
1.8	6	méthyle	(O-CH ₃)	Fort	Moyen	Singulier
1.94	/	/	Acetonitrile	Fort	Forte	Singulier
3.1	2	méthylénique(AB)	(ArCH ₂ Ar) pour (1)	moyen	Faible	Doublet
3.2	2	méthylénique(AB)	(ArCH ₂ Ar) pour (2)	moyen	Faible	Doublet
3.8	4	méthyle	2[CH ₂ (CH ₂ -COOCH ₃)	Moyen	Faible	Triplé
4	8	méthyle+(AB)	Ar (OCH ₂) + (ArCH ₂ Ar)	Moyen	Faible	Quadruplé
6.97	4	noyau aromatique	ArH (1)	Faible	Moyen	Singulier
7.02	4	noyau aromatique	ArH (2)	faible	Moyen	Singulier
8.09	2	hydroxy	(-OH)	faible	Moyen	Singulier

Tableau III-3. Déplacement chimique correspondent au proton et fonction caractéristiques RMN ¹H

Le spectre obtenu montre dans l'intervalle de champ fort un signal singulier à une grande intensité correspond au proton blindé de groupement méthylé (-CH₃) de la fonction tert-butyl, on a pour $\delta = 0.9$ ppm 9H_{eq}, [(2) R-CH₃CH₃CH₃] et pour $\delta = 1.01$ ppm 9H_{eq}, [(1) R-CH₃CH₃CH₃], l'apparition d'un signal doublet due à la différence d'environnement entre (1) et (2) sachant que le signal comporte 36 H_{eq} au total.

Le $\delta = 1.7$ ppm correspond à un groupement méthylène [CH₂-(CH₂-CH₂)-CH₂] formé par un système (q-q) apparié dans un signal singulier comportant 8H_{eq} avec une intensité moyenne dans un champ fort.

Un autre groupement méthylène remarqué à $\delta = 1.8$ ppm caractérisé un signal singulier dans un champ fort à une intensité moyenne comportant 6H_{eq} (-CH₃).

Le signal singulier de l'Acetonitrile se manifeste à $\delta = 1.9$ ppm avec une grande intensité dans un champ fort.

Par un système AB on remarque la formation d'un signal doublet avec une intensité faible dans un champ moyen caractérisé un groupement pont méthylénique à $\delta = 3.1$ ppm, $2H_{eq}(-C-CH_2)$ pour (1) et $\delta = 3.2$ ppm, $2H_{eq}(-C-CH_2)$ pour (2), de $4H_{eq}$.

Le signal triplé dans le champ moyen avec une intensité faible $\delta = 3.8$ ppm comporte $4H_{eq}$ correspond au groupement méthylène de la fonction $2[CH_2(CH_2-COOCH_3)]$, et un $\delta = 4$ ppm d'un signal quadruplé formé par un système AB comportant $4H_{eq}$ caractérise un groupement méthylénique et $4H_{eq}$ de la fonction $2[CH_2(O-CH_2)]$.

Enfin, dans l'intervalle de champ faible on remarque un signal doublet avec une intensité moyenne formation du groupement méthylène par un système (ab) comportant du proton diblindé :

$\delta = 6.97$ ppm, [-CH₂ (a-a) noyau aromatique (1)], comportant $4H_{eq}$ de benzène.

$\delta = 7.02$ ppm, [-CH₂ (b-b) noyau aromatique (2)], comportant $4H_{eq}$ de benzène.

Donc le signal est pour $8H_{eq}$ en totalité.

Et enfin pour le dernier signal on remarque qu'il est un signal singulier comportant du proton diblindé dans un champ faible pour un $\delta = 8.09$ ppm caractérisé pour la fonction (-OH), $2H_{eq}$.

Ce phénomène est remarqué par M.D. Hugues [3] dans son travail qui est calixarènes et composés apparentés à propriétés anti-infectieuses.

III.1.4. Spectroscopie par résonance magnétique de carbone ¹³C

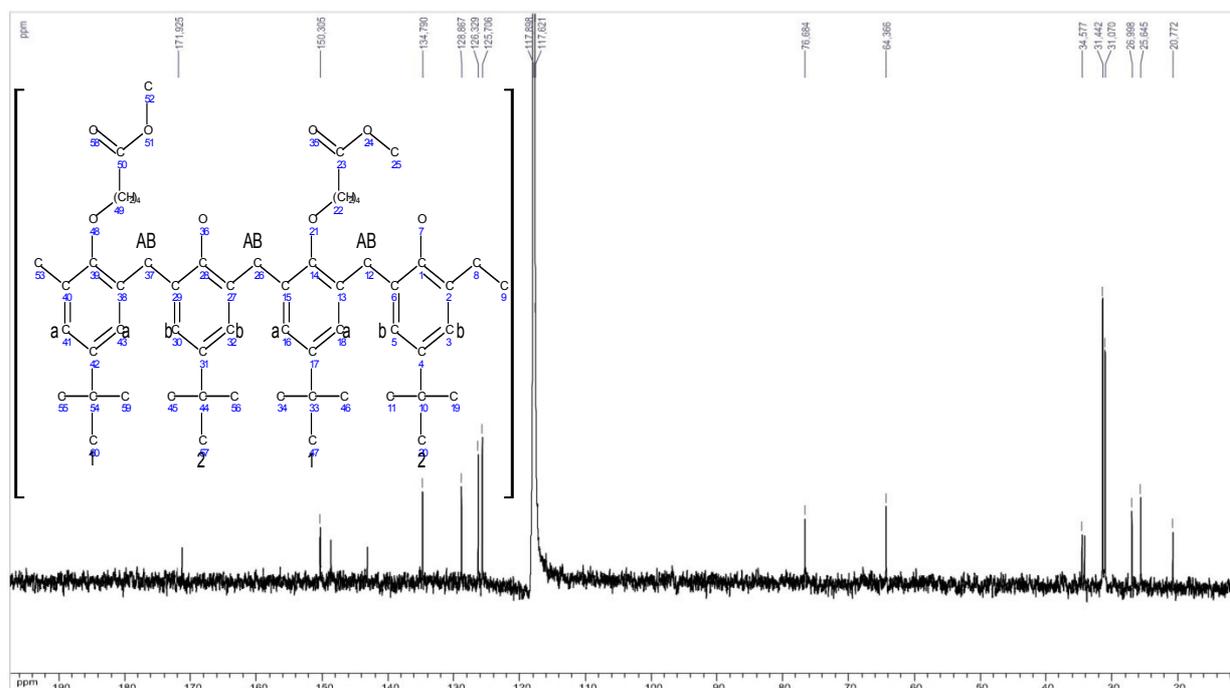


Figure III-4. Spectre d'absorption RMN¹³C du ligand L + CD₃CN.

δ (ppm)	Numéro de carbone	Type de liaison	champ	Intensité	Signal
21.56	C-C	C-C	fort	Faible	Singulier
26.4	C32/C41	C-C	Fort	Faible	Singulier
27.7	C30/C39	C-C	Fort	Faible	Singulier
31.86	(CH ₃ -tert-butyl)	C-C	Fort	Fort	Doublet
32.23	C45/C47/C49/C57(C-tert-butyl)	C-C	Fort	Faible	Doublet
34.57	C-C (Pont méthylénique)	C-C	Fort	Faible	Doublet
35.38	C-C (Pont méthylénique)	C-C	Fort	Faible	Doublet
65.15	C35/C44	C-O	Fort	Faible	Doublet
77.47	C30/C39	C-O-C6H2	Moyen	Faible	Singulier
118.6	Acetonitrile	/	Moyen	Fort	Doublet
125.7	C17/C19/C20/C22	C=C	Moyen	Moyen	Doublet
126.3	C23/C25/C26/C28	C=C	Moyen	Faible	Doublet
128.8	C5/C9	C=C	Moyen	Faible	Singulier
134.7	C2/C4/C6/C8/C10/C12/C16	C=C	Moyen	Faible	Singulier
143.9	C24/C27 (C5H ₂ -C-C-(3CH ₃))	C=C	Moyen	Faible	Singulier
149.4	C18/C21 (C5H ₂ -C-C-(3CH ₃))	C=C	Moyen	Faible	Singulier
150.3	C 7/C 11	C-OH	Faible	Faible	Singulier
151,1	C 3/C15	C-O	Faible	Faible	Singulier
171.9	C34/C44	C=O	Faible	Faible	Singulier

Tableau III-4. Déplacement chimique correspondant au carbone et fonction caractéristiques

RMN ¹³C

Pour qu'on renseigne sur le squelette carbonique de notre composé on a effectuée une analyse par RMN ¹³C. Le spectre RMN ¹³C (Figure III.4) du ligand L montre 16 signaux entre 20 et 175 ppm. Un signal singulier dans un champ fort a une intensité faible, $\delta=21.56$ ppm correspondant au groupement (C-CH₂), on a aussi $\delta=26.4$ ppm et $\delta=27.7$ ppm qui caractérisent le 2^{ème} signal et le 3^{ème} signal a faible intensité correspondant à la fonction [C30/C39,(CH₂)] et [C32/C41,(-CH₂)] respectivement.

Pour le signal doublet avec une intensité moyenne qui a $\delta=31.86$ ppm et $\delta=32.23$ ppm qui caractérise le CH₃ de groupement tert-butyle et le [C45/C47/C49/C57(C-tert-butyl)].

Un signal singulier a une intensité faible, $\delta=34.99$ et $\delta=35.38$ ppm correspondants au groupement méthylénique.

Le signal singulier moins intense a $\delta=65.15$ ppm correspondre au groupement méthyle [C35/C44 (O-C)], a $\delta=77.47$ ppm et un signal singulier avec une intensité faible caractérise [C30/C39, (C6H2-O-C)].

Le signal a $\delta=118.6$ ppm correspondre au solvant (Acetonitrile) avec une intensité très forte. On a aussi $\delta=126.4$ ppm et $\delta=127.1$ ppm correspond groupement alcane [C17/C19/C20/C22(C=C)] et [C23/C25/C26/C28(C=C)] avec une intensité moyenne. $\delta=129.6$ ppm est un signal singulier caractérise le C de benzène [C5/C9(C=C)]

Pour $\delta=135.5$ ppm, un signal singulier moins intense correspondre au (C₅H₂-C-C-3(CH₃))

Un signal de $\delta=149.4$ caractérise le [C 3/C 15(C-O)].

$\delta=151.09$ ppm caractérise le groupement alcool [C7/C11 (C-OH)].

Enfin, le dernier signal est singulier a $\delta=171.92$ ppm il a une intensité faible et caractérise le groupement ester [C34/C44 (C=O)].

Après les analyses par les méthodes spectral [UV-vis, FTIR, RMN ¹H, RMN ¹³C] réalisées sur notre ligand on a eu la structure suivante qui se forme d'un solide blanc caractérisé par un point de fusion égal a 180 °C.

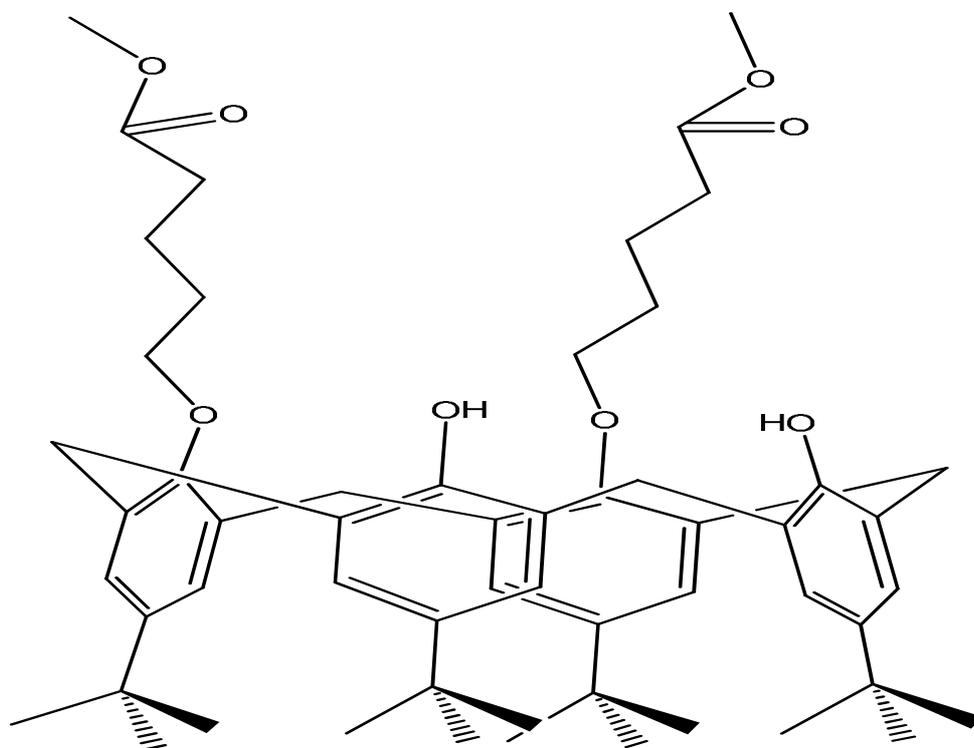


Figure III-5. La structure de dibutyl méthyl ester *p*-*tert*-butylcalix [4] arène (ligand L).

III.2. Comportement électrochimique

III.2.1. Etude du comportement électrochimique de ligand en milieu organique

La Voltampérométrie cyclique de ligand *dibutyl méthyl ester p-tert-butylcalix [4] arène (ligand L)* à été effectuée à partir de solution ($C = 5 \times 10^{-4}$ M) dans une solution *l'Acetonitrile + tétrabutylammonium perchlorate (0,1M) ($C_2H_3N + TBAP$ 0,1M)*, comme électrode de travail un disque de platine de 2 mm de diamètre. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. La vitesse de balayage des potentiels est de 20mV/s. Le domaine de potentiel exploré se situe entre -1 et 2 V/Ag /AgCl pour le système ($C_2H_3N + TBAP$ 0,1M) Figure (III.6).

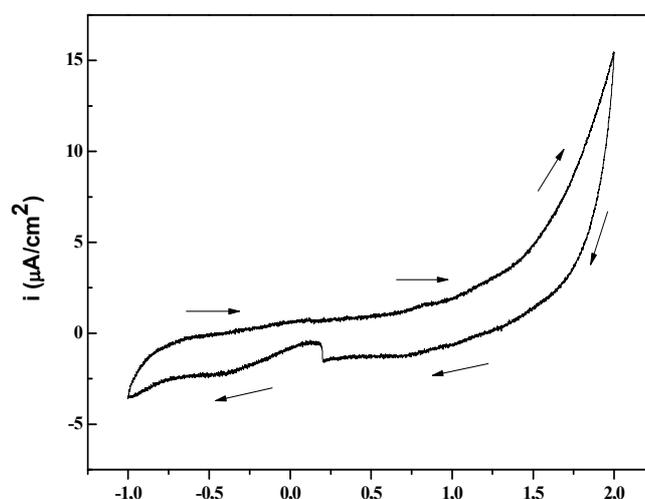


Figure III-6. Voltampérométrie cyclique du sel support (TBAP) 0,1M, dans C_2H_3N enregistré entre -1 et 2 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage $v = 20$ mV/s.

III.2.1.1. Comportement électrochimique du ligand L.⁷

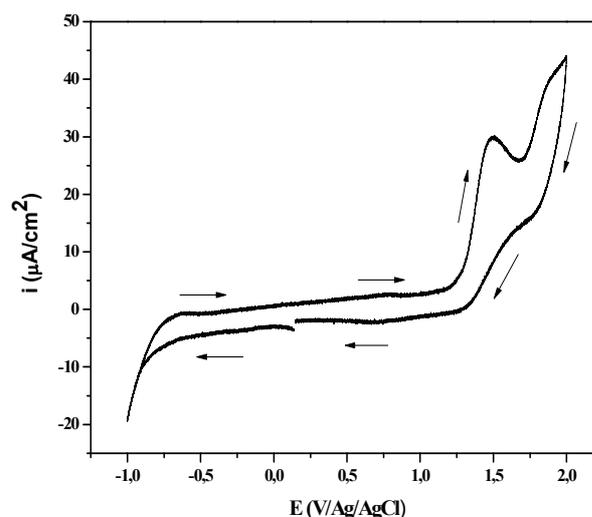


Figure III-7. Voltampérométrie du ligand L enregistré dans le $C_2H_3N + TBAP$ 0,1 M enregistré entre -1 et 2 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage $v = 20$ mV/s.

La Voltampérogramme de l'oxydation électrochimique du ligand L, à une vitesse de balayage de 20 mV/s et enregistré entre -1 et 2 V/Ag/AgCl figure (III.7), présente un pic anodique situé à +1.49 V/Ag/AgCl et un épaulement +1.7 V/Ag/AgCl. Le pic anodique est attribué à l'oxydation du groupement phénolique^[1]

III.2.2. Effet de nombre de cycle

La Voltampérogramme cyclique du ligand L enregistré dans un domaine de 0.2 à 2.0 V/Ag/AgCl est caractérisé par deux pics anodiques.

Les voltamogrammes obtenus indiquent dans tous les cas une augmentation des courants d'oxydation au cours du cyclage qui traduit la formation des fonctions phénoliques des calixarènes, ces dernier sont électrochimiquement actives dans un milieu organique, comme on peut s'y attendre d'après l'électroactivité des phénols comparé avec p-tert-butylcalix[8]arène et calixarènes phénoliques^[1-5], pour le première pic (+1.48V/Ag/AgCl) et le deuxième pic(+1.80V/Ag/AgCl), sont du au fait de l'oxydation du groupe hydroxyle^[4] Figure(III.8).

A une vitesse de balayage de 20 mV/s, le cyclage (10 cycles) répétitif des courbes courant-potential ne montre pas d'altération substantielle du pic initial d'oxydation intense et irréversible lors d'un cycle potentiel répéter, ce qui indique que l'oxydation électrochimique du ligand L est oxydable mais ne passive pas la surface de l'électrode^[4].

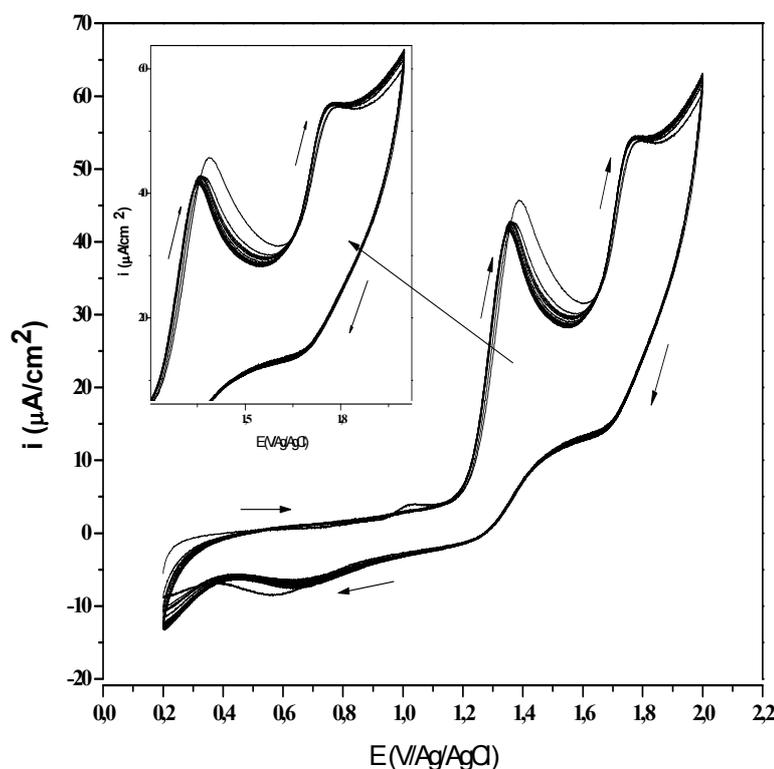


Figure III-8. Voltamogrammes pour des multi-cycles (10 cycles) du ligand L obtenue dans le $C_2H_3N+TBAP$ 0,1 M et enregistré entre -1 et 2 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage $v=20$ mV/s.

III.2.2.1. Comportement électrochimique du ligand L à différentes vitesse de balayage

Les voltamogrammes obtenus sont reportés sur la figure suivante pour différentes vitesses de balayage :(5, 10, 15, 20, 25, 30, 35,40, 45 et 50mV/s) dans le milieu C₂H₃N+TBAP 0,1 M à T=25°C Figure(III.9).

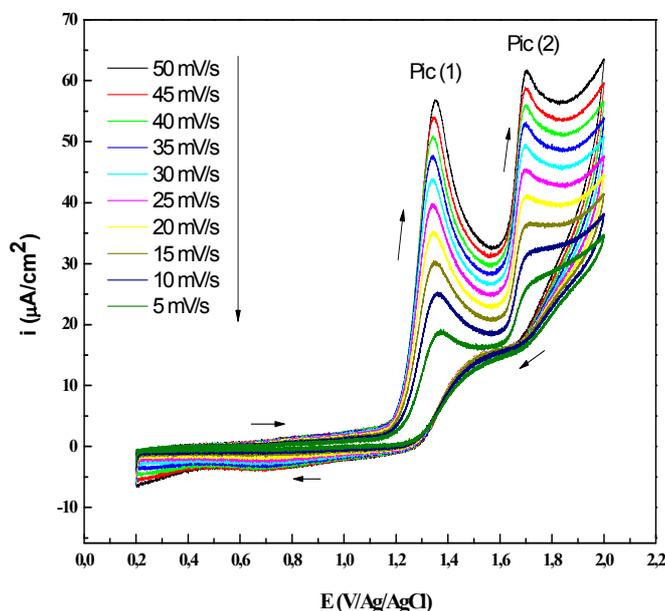


Figure III-9. Les voltamogrammes du ligand L C=5x10⁻⁴ M dans l'Acetonitrile à différentes vitesse de balayage.

La figure (III.9) présente deux pics anodiques caractéristiques du groupement phénolique pour chaque vitesse impose. On constate que plus la vitesse de balayage impose est importante, plus la densité de courant est élevée.

<i>Ligand L+C₂H₃N+TBAP</i>				
<i>Vitesse (mV/s)</i>	<i>Epa(1) (V/Ag/AgCl)</i>	<i>Epa (2) (V/Ag/AgCl)</i>	<i>Ipa(1) (µA/cm²)</i>	<i>Ipa(2) (µA/cm²)</i>
5	1.33	1.68	18.64	26.61
10	1.34	1.70	24.92	31.54
15	1.35	1.71	30.15	36.18
20	1.36	1.72	34.79	40.94
25	1.36	1.73	39.38	45.28
30	1.37	1.74	43.56	49.08
35	1.38	1.75	47.40	52.75
40	1.38	1.75	50.60	55.84
45	1.39	1.77	53.85	58.61
50	1.40	1.78	56.63	61.40

Tableau III-5. Valeurs de potentiel et de courant pour le premier et le deuxième pic d'oxydation.

Les deux pic anodique observé $+1.2 \text{ V/Ag/AgCl} \leq E_{pa} \leq +1.8 \text{ V/Ag/AgCl}$, montrant une évolution de la position de pic d'oxydation avec la vitesse de balayage, quand la vitesse de balayage augmente le potentiel du pic d'oxydation se déplace très légèrement vers des valeurs plus électropositives, l'augmentation des pic correspond aussi à des densités de courant plus élevées figure (III.9).

La comparaison du pic de la densité du courant et de potentiel de pic de l'oxydation du ligand L est donnée dans le tableau (III.5). Les données montrent que l'intensité de courant du pic 1 est plus élevé par rapport au pic 2.

III.2.3. Etude cinétique du ligand L

Afin de comprendre la cinétique du pic anodique (pic d'oxydation) dans la figure (III.10), des expériences ont été réalisées avec la voltammétrie cyclique. Le tableau ci-dessous présente l'évolution du potentiel anodique en fonction de la vitesse de balayage dans un domaine allant de -1 à 2 V/Ag/AgCl pour le ligand L.

$V \text{ (mV/s)}$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$\text{Log } V$	0.7	1	1.17	1.30	1.39	1.47	1.54	1.60	1.65	1.70
$E_{pa} 1 \text{ (V/Ag/AgCl)}$	1.33	1.34	1.35	1.36	1.36	1.37	1.38	1.38	1.39	1.40
$E_{pa} 2 \text{ (V/Ag/AgCl)}$	1.68	1.70	1.71	1.72	1.73	1.74	1.75	1.76	1.77	1.87

Tableau III-6. Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du ligand L.

La Figure (III.9) montre, le potentiel du pic anodique, E_{pa} en fonction logarithme de la vitesse de balayage pour les deux pic 1 et 2 à température égal 25 °C. Selon Nicholson ^[5], pour une réaction anodique irréversible, la relation entre E_{pa} et $\ln v$ est linéaire, et peut être décrit comme suit:

$$E_p = E^\circ + \frac{RT}{\alpha n_a F} + \left[0.780 + \ln \left(\frac{D_R}{K^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{[III-1]}$$

Où :

- E° : Potentiel standard formel.
- R : Constante gazeuse.
- n_a : Nombre d'électrons transférés dans l'étape de détermination de la vitesse.
- a : Coefficient de transfert d'électrons.
- F : Constante de Faraday.
- T : Température absolue.
- D : Coefficient de diffusion du ligand L.
- T : Température absolue.
- K° : Constante de vitesse de réaction hétérogène standard.

Le tracé $E_p = f(\log V)$ donne une droite de pente non nulle mettant ainsi en évidence la lenteur du système électrochimique redox Figure (III.8.a, b). Le produit de α et n_a peut être évalué à 1.29.

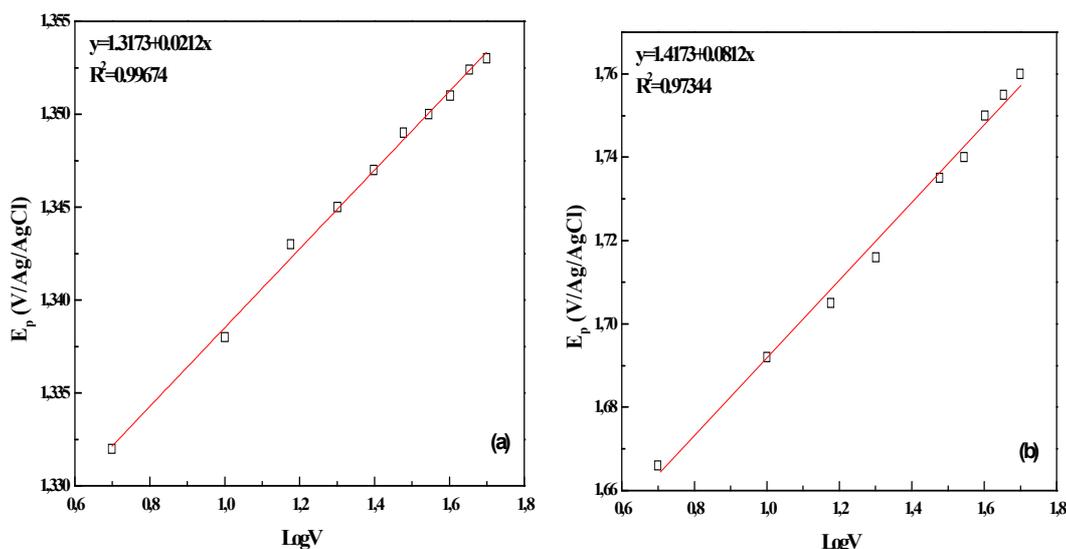


Figure III-10. Variation du potentiel de pic anodique en fonction le logarithme de la vitesse de balayage pour ligand L: (a) pic anodique 1 et (b) pic anodique 2.

Pour confirmer bien la cinétique électrochimique de notre système nous avons l'étude des variations du courant du pic anodique en fonction des différentes vitesses de balayages. Le tableau ci-dessous présente l'évolution du courant anodique pour les deux pics 1et 2 en fonction de la vitesse de balayage dans un domaine allant de - 1 à 2 V/Ag/AgCl pour le ligand L.

V (mV/s)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	2,23	3.16	3.88	4.47	5.00	5.48	5.92	6.32	6.71	7.08
$I_{pa1} (\mu\text{A}/\text{Cm}^2)$	20.30	27.18	32.71	37.14	40.95	44.76	47.94	51.15	54.21	56.07
$I_{pa2} (\mu\text{A}/\text{Cm}^2)$	26.61	31.54	36.18	40.94	45.28	49.08	52.75	55.84	58.61	61.40

Tableau III-6. Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du ligand L

L'étude des variations du courant du pic anodique en fonction de la racine de carrée de la vitesse de balayage $I_{pa} = f(V^{1/2})$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode Figure (11 a et b).

Le courant de pic i_p pour une réaction électrochimique irréversible peut être décrit comme suit^[7] :

$$i_p = (2.99 \times 10^{-5})n(\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} \times AC_R D_R^{1/2} V^{1/2} \quad \text{[III-2]}$$

Ou n représente le nombre d'électrons transférés dans la réaction électrochimique, A la surface de l'électrode, C_R la concentration initiale du ligand L. Selon l'équation. (III-2), à une concentration initiale donnée le tracé de i_p en fonction de $V^{1/2}$ doit être une ligne droite Figure (III.11 a, b).

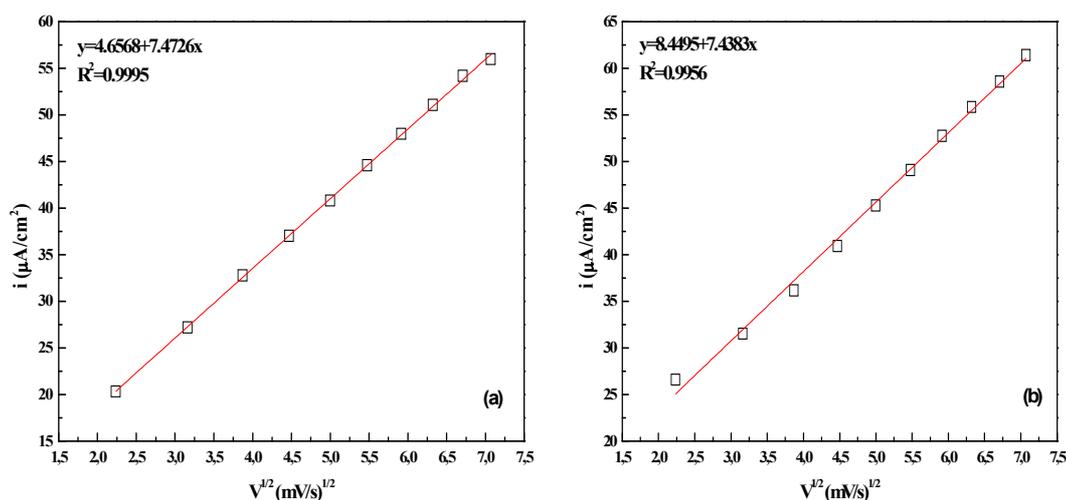


Figure III-11. Variation du courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour ligand L: (a) pic anodique 1 et (b) pic anodique 2.

Le tracé $I_{pa} = f(V^{1/2})$ pour les deux pic anodique Figure (III. 11 a, b) est une droite qui ne passe pas par l'origine, ce qui prouve que l'étape limitant est contrôlée par la diffusion.

La figure (III. 11 a, b) $I_{pa} = f(V^{1/2})$ qui représente l'intensité de pic d'oxydation (pic anodique (aller)) montre que celle-ci est bien proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément que le système dont la cinétique de transfert de charge est contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau.

Les résultats expérimentaux Montre que a partir de la pente de la droite, on peut évaluer la valeur du coefficient de diffusion D_R dans la valeur est $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1/2}$ et $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1/2}$ pour les deux pic anodiques 1 et 2, respectivement.

III.4.1. Variation de concentration

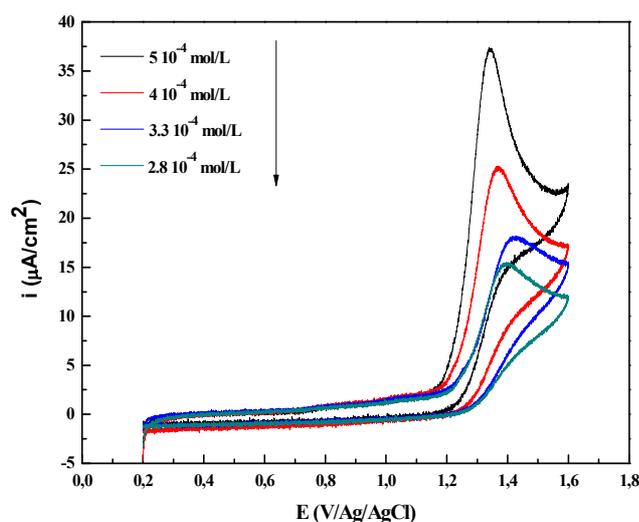


Figure III-12. Voltammogrammes cycliques effectués dans le milieu $C_2H_3N+TBAP$ à différentes concentrations de ligand L.

La figure (III.12) montre Les voltamogrammes cycliques effectués pour des différentes concentrations de ligand L: (5 ; 4 ; 3.3 ; 2.8) x 10⁻⁴ M dans le milieu C₂H₃N+TBAP (0.1M) à T=25°C et une vitesse de balayage 20 mV/s.

On remarque que l'intensité des pics d'oxydation augmente avec l'augmentation de la concentration du ligand L, quand la concentration augmente le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives.

La comparaison du pic de courant anodique et potentiel de pic de l'oxydation de ligand L est donnée montre que ligand L donne le pic de courant le plus élevée. Diao et al ont également observé ce phénomène lors de l'oxydation de p-tert-butylcalix [8] arène [6].

Ligand L	Valeurs expérimentales de pic anodique		
	Concentration (mol /l)	E _{pa} (V/Ag/AgCl)	I _{pa} (μA/cm ²)
	2.8x10 ⁻⁴	1.39	15,30
	3.3x10 ⁻⁴	1.41	17,96
	4x10 ⁻⁴	1.42	25,07
	5x10 ⁻⁴	1.43	37,14

Tableau III-8. Effet de la concentration sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation dans le milieu C₂H₃N + TBAP (0.1M) de ligand L.

III.4.2. Effet de la température

La figure (III.13) montre Les voltamogrammes cycliques effectués pour des différentes températures 5, 10, 15 et 25°C dans le milieu ligand L (5x10⁻⁴ M) + C₂H₃N + TBAP (0.1M) à une vitesse de balayage 20 mV/s.

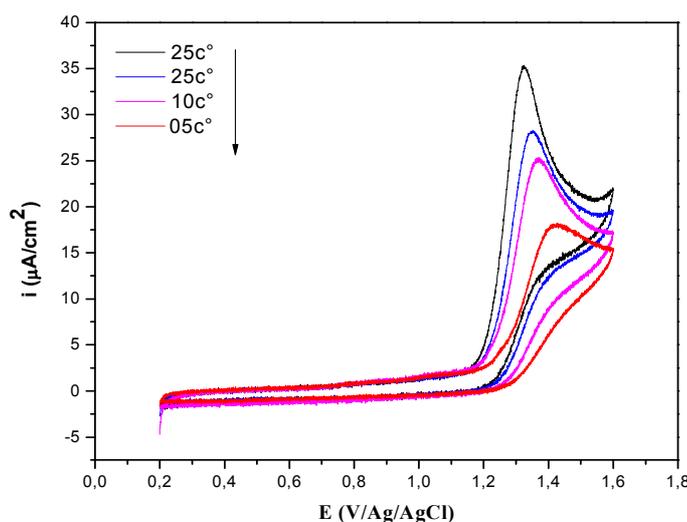


Figure III-13. Voltamogrammes cycliques effectués dans le milieu C₂H₃N+TBAP à différentes températures de ligand L.

On remarque que l'intensité des pics d'oxydation augmente avec l'augmentation de la température de solution, quand la température augmente le potentiel du pic d'oxydation se déplace dans la direction négative, ce qui signifie qu'il est plus facile d'oxydation ligand L avec des températures plus élevées. Celui-ci est en bon accord avec les résultats de Diao et al ^[6].

La comparaison du pic de courant anodique et de potentiel de pic de l'oxydation de ligand L pour les différentes températures sont donnée dans le tableau (III.9).

Les données du tableau(III.9) montrent bien l'intensité du pic de courant anodique est plus élevée lorsque la température du bain augment avec un déplacement de potentiel anodique vers les valeurs plus électronégatives.

<i>Conditions</i>	<i>Valeurs expérimentales de pic anodique</i>	
	<i>Epa (V)</i>	<i>Ipa ($\mu A/Cm^2$)</i>
5	1,42	17,88
10	1,36	24,97
15	1,34	28,08
25	1,32	35,01

Tableau III-9. Effet de la température sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation obtenue dans le milieu $C_2H_3N+TBAP$ (0,1M) de ligand L.

Références

- [1] Mansoor Ahmed Qazi, Imdadullah Qureshi, Shahabuddin Memon, Journal of Molecular Structure 975 (2010) 69.
- [2] B. Tabakci, O.Alici, I. Karatas, Talanta 106 (2013) 92.
- [3] M.D Hugues « calixarènes et composé apparentes a propriétés anti-infectieuses », Université Henri Poincaré, Nancy 1 Thèse de Doctorat, (2010).
- [4] M.A. McKervey, E.M. Seward, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 11 (1985) 388.
- [5] R. Vataj, A. Louati, C. Jeunesse, D. Matt, Journal of Electroanalytical Chemistry 565(2004) 295.
- [6] A. Pailleret, D.W.M, Arrigan, Electrochem. Commun.3 (2001) 24.
- [7] A. Pailleret, G. Herzog, D.W.M, Arrigan, Electrochem. Commun.5 (2003) 68.
- [8] G. Diao, J. Gu, Electrochem. Acta.52 (2006) 42.
- [9] A. Hamdi, R. Abidi, M.T. Ayadi, P. Thuéry, M. Nierlich, Z. Vicens, J. Tetrahedron. Lett.42 (2001) 3595.
- [10] I. Oueslati, R. Abidi, P. Thuréry, M. Nierlich, Z. Asfari, J. Harrowfield, J. Tetrahedron. Lett. 41 (2001) 8263.
- [11] G. Diao, J.Gu, Electro analysis, 17 (2005) 1279.



Conclusion



Conclusion

Au cours de ce travail sur le ligand L (**dibutyl méthyl ester P-tert-butyl calix [4] arène**) qui s'articule sur la caractérisation spectrale par les méthodes usuelles (FTIR, UV-vis, RMN ^{13}C , RMN ^1H). Ce qui nous a permis d'identifier la structure de la molécule de notre ligand. La détermination des paramètres (variation de concentration, température et la vitesse de balayage) influencent sur le comportement électrochimique de notre ligand.

Caractérisation par les méthodes spectrales :

L'UV-vis on a montré que la fonction ester est responsable sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et la transition $n \rightarrow \pi^*$ pour la (C=C) aromatique.

Le FTIR nous a permis d'identifier les groupements caractéristiques qui composent notre ligand L comme le groupement hydroxyle, ester, acide carboxylique et d'autres groupements.

Pour l'RMN de proton ^1H et de carbone ^{13}C nous a renseignés sur le nombre et l'environnement des protons et le squelette carbonique de notre ligand L et la position des fonctions. Selon les numéros des carbones respectivement.

Bravement selon l'UV-vis, FTIR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , on a trouvé 2 fonctions ester, 4 cycles aromatiques, 2 fonctions hydroxyle, 4 (tert-butyle), 2 fonctions éthers et des groupements méthylènes.

Caractérisation électrochimique

La caractérisation électrochimique a montré 2 pics anodiques à 1.8 V et 1.7 V caractéristiques de groupement phénolique et hydroxyle, respectivement.

L'oxydation électrochimique est irréversible dans notre ligand.

La cinétique électrochimique de notre ligand est contrôlée par la diffusion. Ainsi le nombre d'électrons transférés dans la réaction électrochimique est de 2 et le coefficient de diffusion du ligand L est de $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

L'effet de la variation de la concentration de notre ligand dans l'acétonitrile a montré une augmentation de l'intensité de pic en fonction de la concentration.

L'effet de température a fait la mesure que l'intensité de pic a augmenté.

En fin on a trouvé que dans l'acétonitrile, le ligand L peut être oxydé sur des électrodes de platine. Le potentiel de pic anodique est observé à 1,48 et 1,74 V/Ag /AgCl à une température de 25°C.

Résumé

L'objectif de notre travail et la caractérisation spectral (FTIR, UV-vis, RMN ^{13}C , RMN ^1H) et électrochimique par la voltammétrie cyclique de dibutyl méthyl ester p-tert-butyl calix [4] arène dérivée de calix [4] arènes qui a un point de fusion 180°C . Les méthodes spectral confirme l'existence de 2 fonction ester, 4 cycles aromatique 2 fonction hydroxyle, 4(tert-butyle), 2 fonction éthers et des groupements méthylènes avec une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour le groupement ester et une transition $\mathbf{n} \rightarrow \pi^*$ pour la (C=C) aromatique. Le comportement électrochimique de dibutyl méthyl ester p-tert-butyl calix [4] arène (ligand L) par la voltammétrie cyclique a 25°C et une vitesse de balayage de 20 mV/s montre que le pic anodique est influencé par la vitesse de balayage, la concentration et la température avec un processus purement irréversible. Les résultats obtenu monter qu'il ya une pic d'oxydation électrochimique irréversible quand le potentiel est supérieure a 1.3 V/Ag/AgCl dans acetonitrile. La cinétique électrochimique a montre un comportement diffusionnaire avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-3}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Mots clé : calix [4] arènes, p-tert-butyl calix [4] arène, comportement électrochimique, caractérisation spectral.

Abstract

The objective of our work and the spectral characterization (FTIR, UV-vis, ^{13}C NMR, ^1H NMR) and electrochemical by the cyclic voltammetry of dibutyl methyl ester p-tert-butyl calix [4] arène derived from calix [4] arène which has a melting point of 180°C . the spectral methods confirm the existence of 2 ester function, 4 aromatic rings 2 hydroxyl function, 4 (tert-butyl), 2 ether functional groups and methylenes groups with a transition $\pi \rightarrow \pi^*$ for the ester group and a transition $\mathbf{n} \rightarrow \pi^*$ for the (C = C) aromatic. The electrochemical behavior of dibutyl methyl ester p-tert-butyl calix [4] arène (Ligand L) by cyclic voltammetry at 25°C and a scanning speed of 20 mV/s show that the anodic peak is influenced by the scanning speed Concentration and temperature with a purely irreversible process. The results obtained show that there is an electrochemical kinetics showed a diffusion behavior with a diffusion coefficient of the order of $10^{-3}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Keywords: calix [4] arène, p-tert-butyl calix [4] arena, electrochemical behavior, spectral characterization.