



HAL
open science

Nouveaux systèmes complexants sélectifs d'ions métalliques supportés

Yannick de Gaetano

► **To cite this version:**

Yannick de Gaetano. Nouveaux systèmes complexants sélectifs d'ions métalliques supportés. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010. Français. NNT : 2010NAN10029 . tel-01748660

HAL Id: tel-01748660

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748660v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Chimie

par **Yannick DE GAETANO**

NOUVEAUX SYSTEMES COMPLEXANTS SELECTIFS D'IONS METALLIQUES SUPPORTES

Soutenance publique le 30-04-2010

Membre du jury :

Rapporteurs :	M. Jean Claude CHAMBRON	Directeur de Recherches CNRS, Université de Bourgogne
	Mme. Catherine JEUNESSE	Maître de Conférences, Université de Strasbourg
Examineurs :	M. Igor CLAROT	Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy 1.
	M. Jean-Bernard REGNOUF de VAINS	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1 (Directeur de Thèse).

Index

Chapitre 1 : Introduction générale du travail

1. L'eau douce : une ressource limitée qu'il faut préserver	2
2. Les calix[4]arènes	3
3. Fonctionnalisation sélective du calix[4]arène sur la partie basse	4
4. Greffage sur polymères (polystyrène, cellulose)	6
5. Etudes des polymères greffés (propriétés complexantes, cinétiques, sélectivité)	7

Chapitre 2 : Généralités sur les calixarènes

1. Définition et historique	12
2. Nomenclature et représentation	15
3. Conformations et moyens d'analyses des calixarènes	17
3.1 Analyse RMN ¹ H des conformations du calix[4]arène	17
3.2 Détermination de la conformation par RMN ¹³ C	19
4. Les voies d'accès	20
4.1 Synthèse en une étape : « one-step »	20
4.2 Synthèse multi-étapes	20
4.3 Formation du calixarène	22

Chapitre 3 : Les calixarènes : complexants d'ions métalliques

1. Introduction	30
2. Ligands calixaréniques et extraction liquide	30
2.1 Sélectivité des ligands	30
2.2 Calixarènes multi-récepteurs	34
3. Les calix[4]arènes pyridylés et bipyridylés	36
3.1 Historique	36

Chapitre 4 : Greffage de macrocycles sur supports polymériques

1. Introduction	50
2. Polymérisation directe de calixarènes	51
3. Immobilisation de calixarènes sur des supports silylés	53
4. Greffage de calixarènes sur des polymères naturels (cellulose, chitosane)	56
5. Greffage de calixarènes sur des polymères fonctionnalisés (résine de Merrifield)	59

Chapitre 5 : Synthèse des ligands calixaréniques et études stoechiométriques Métal/Ligand

1. Synthèse des ligands calixaréniques	70
1.1 Synthons de départ	70
1.2 Synthèse du ligand triflate 25,27-[6-[6'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-26-[1-[3-(para(aminoéthyl)phénoxy)propyl]]-tétra- <i>para-tertiobutyl</i> -calix[4]arène 28-ol 12	72
1.3 Synthèse du ligand triflate 25,26,27-tris[5-[5'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-tétra- <i>para-tertiobutyl</i> -calix[4]arène,28-[1-[3-[para-Bocaminoéthyl]phénoxy]propyl]] 16	76

2. Etudes des stoechiométries M/L des ligands calixaréniques par spectroscopie UV-visible de 11 et 15	79
2.1 Etudes des stoechiométries M/L avec le ligand 11	79
2.2 Etudes des stoechiométries M/L avec le ligand 15	82
2.3 Détermination des constantes de complexation	86

Chapitre 6 : Greffage des ligands sur supports solides et évaluation des taux de greffage

1. Les résines polystyrène-DVB fonctionnalisées	90
1.1 La résine de Merrifield et ses analogues	90
1.2 Utilisation de ces résines	91
2. Greffage du ligand 12 sur la résine de Merrifield	94
3. Estimation du taux de greffage par compétition	95
4. Greffage du ligand 12 sur la résine de Wang benzaldéhyde	98
4.1 Détermination du taux de greffage par analyse élémentaire	99
4.2 Détermination du taux de greffage par gain de masse	101
4.3 Détermination du taux par une méthode de dosage UV-visible	102
4.3.1 Détermination du taux de greffage par UV-visible: sens Métal->Ligand	103
4.3.2 Détermination du taux de greffage par UV-visible: sens Ligand->Métal	105
5. Détermination du taux de greffage par chromatographie ionique	108
6. Etude de l'extraction de métaux (Zn (II), Ag(I), Ni(II),Co(II) et Au (III))	110
7. Conclusion sur le greffage sur résine PS-DVB	112
8. Greffage des calixarènes sur cellulose	113
8.1 Introduction	113
8.2 Fixation de colorants réactifs sur la cellulose	115
8.3 Analogie entre notre projet et la chimie des colorants	117
9. Greffage du ligand calixarénique bisbipyridile sur le coton(cellulose)	119
9.1 Méthode 1 : Réaction du calixarène « activé » sur la cellulose	119
9.2 Méthode 2 : Réaction du calixarène sur la cellulose « activée »	121
9.3 Méthode 3 : Réaction en « one-pot »	123
9.4 Influence du temps de réaction pour le greffage sur cellulose	125
10. Conclusion	126

Chapitre 7 : Etudes des propriétés extractives de nos résines : capacité, sélectivité et recyclabilité sur la triade Ag/Zn/Pb

1. Introduction	130
2. Etudes des mélanges binaires et ternaires	131
3. Choix de la résine d'extraction	133
4. Tentatives de pilotage de l'extraction sélective avec la résine 18 sur le mélange Ag/Zn/Pb	135
5. Etude de la recyclabilité de la résine 18 avec le système Zn/EDTA	143
6. Etudes de la recyclabilité avec Ag	150
7. Application à la complexation de Ag, suivie de sa récupération par HNO ₃	158
8. Etudes séparative du mélange Ag/Zn par relargage sélectif-recyclabilité de la résine 18	159
9. Conclusion	163

Partie expérimentale	167
----------------------	-----

Index des figures et tableaux

Figure 1 : a) calix[4]arène et b) <i>p</i> -tertbutylcalix[4]arène	3
Figure 2 : Géométrie de coordination des calixarènes porteurs de groupements bipyridyles	4
Figure 3 : Schéma réactionnel rétro-synthétique général : synthèse des calixarènes complexants + incorporation de l'espaceur	5
Figure 4 : a) résine de Merrifield (ou résine de poly-chlorométhylstyrène) n°CAS : 55844-94-5 et b) résine de Wang benzaldéhyde	6
Figure 5 : Représentation de la chaîne cellulosique	6
Figure 6 : Schéma général de polymères greffés avec des calixarènes fonctionnalisés	7
Schéma 1 : Organigramme général représentant notre stratégie de travail	8
Figure 7 : Représentation du calix[4]arène	12
Figure 8 : Quelques exemples de macrocycles dérivés de la plateforme calixarénique	13
Figure 9 : Polymère entrecroisé issu de la condensation du phénol et du formaldéhyde	14
Figure 10 : Polymère linéaire	14
Figure 11 : Différentes représentations du calix[4]arène	16
Figure 12 : Différentes conformations du calix[4]arène a) cône, b) cône partiel c) 1,3-alternée, d) 1,2-alternée	16
Figure 13 : Etude en RMN ¹ H des conformations du calix[4]arène	18
Figure 14 : Variation des déplacements chimiques en ¹³ C selon la conformation	19
Figure 15 : Synthèse « one-pot » de Gutsche	20
Figure 16 : Synthèse multi-étapes de Hayes et Hunter	21
Figure 17 : Synthèse convergente « 3+1 »	22
Figure 18 : Synthèse convergente « 2+2 »	22
Figure 19 : Condensation « phénol-formaldéhyde »	23
Figure 20 : Formation du diarylméthane	23
Figure 21 : Formation du sous-produit d'éther diarylique	23
Figure 22 : Formation d'oligomères linéaires via la quinoneméthide	24
Figure 23 : Cyclisation d'un oligomère linéaire	25
Figure 24 : Cyclisation de deux dimères	25
Figure 25 : Exemples de ligands calixaréniques pour l'extraction liquide-liquide	31
Figure 26 : Ligands diester (amide) diphenylphosphinoylméthoxycalix[4]arène	32
Figure 27 : Bis(3-thiapentyle)calix[4]arène	33
Figure 28 : Tétraéthyle ester <i>p</i> -tertbutylcalix[4]arène	33
Figure 29 : Calixarènes multi-récepteurs développés par Saiki	34
Figure 30 : Complexation par paire d'ions a) calixarène développé par Casnati et b) calixarène tripodal	35
Figure 31 : Calixarènes hétéroditopiques de ruthénium (II) ou de rhénium(I) bipyridylcalix[4]arène	35
Figure 32 : Premiers Calix[4]arènes porteurs d'hétérocycles azotés	36
Figure 33 : Premier calix-cryptant	37
Figure 34 : Greffage régiosélectif du <i>p</i> -tert-butylcalix[4]arène par des 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridines	37
Figure 35 : Complexation de Ru ²⁺ sur un calixarène fonctionnalisé avec une unité 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine	38
Figure 36 : Calix[6]arène ponté par une phénantroline	39
Figure 37 : Synthèse d'un calixarène ponté par une bipyridine <i>via</i> des fonctions amides	39

Figure 38 : Synthèse du calix[4]arène-bis- <i>p</i> -éthylényl-bipyridine	40
Figure 39 : Ligand porteur de deux fonctions bipyridyles sur la partie haute	41
Figure 40 : Greffage du bithiazole sur la partie basse du <i>p</i> -tertbutylcalix[4]arène	41
Figure 41 : Ligand versatile : recherche d'une coordination tétraédrique (Cu(I)) et d'une coordination octaédrique (Cu(II))	42
Figure 42 : Complexe tétraédrique de Cu(I)	43
Figure 43 : Complexe mononucléaire d'Ag(I)	43
Figure 44 : Complexes binucléaires de Co,Zn,Ni (II)	43
Figure 45 : Calixarènes bis-bipyridyles hydrosolubles	44
Figure 46 : Calixarène trisbipyridyle porteur d'un bras ancrage (amine)	44
Figure 47 : Copolymère obtenu par condensation sur le bisphénol-A	51
Figure 48 : Dérivés calixaréniques nitrilés copolymérisés avec le bisphénol-A	52
Figure 49 : Copolyuréthane-calixarène	52
Figure 50 : Copolymère synthétisé par Tabakci	52
Figure 51 : Polymérisation du calix[4]arène par le trioxane	53
Figure 52 : Résine calixarénique obtenue à partir du 25,26,27,28-tetrakis(2-pyridyl méthoxy)calixarène	53
Figure 53 : Calixarène sulphonyle carboxamide greffé sur gel de silice	54
Figure 54 : Calix[6]arène immobilisé sur gel de silice aminopropyli	54
Figure 55 : Greffage sur résine polysiloxane	55
Figure 56 : Condensation de dérivés aminopropyl/ hexylsiloxane sur le 1,3-bis-glycidyl- <i>p</i> -tertbutylcalix[4]arène	55
Figure 57 : Fonctionnalisation de la cellulose	56
Figure 58 : Greffage sur cellulose d'un calix[4]arène trisbipyridyl par un linker triazine	57
Figure 59 : Structure du chitosane	58
Figure 60 : Calixarène bis-fonctionnalisé greffé par Liu sur le chitosane	58
Figure 61 : Calix[4]arène <i>o</i> -vanillinesemicarbazone	59
Figure 62 : Calixarènes permettant l'extraction de Cr (VI) sous forme HCr ₂ O ₇ ⁻	60
Figure 63 : Polymère portant un calixarène dérivé d'une base de Schiff	61
Figure 64 : Résine de Merrifield porteuse de dérivés de benzyl-nitrile calix[4]arène	61
Figure 65 : Polymère greffé par un dérivé d'alkylthioether calix[4]arénique	62
Figure 66 : Calix[4] 1,2- couronne[4]éther	62
Figure 67 : Polymère fonctionnalisé par Alexandratos	63
Figure 68 : Greffage sur une résine PS-DVB aminométhylée	63
Figure 69 : Calixarènes ancrables 12 et 16 recherchés	70
Figure 70 : Synthèse de la 6-bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine 2	70
Figure 71 : Synthèse de la 5-bromométhyl-5'-méthyl-2,2'-bipyridine 8	71
Figure 72 : Synthèse du 3-bromopropoxy-[para-(Bocaminoéthyl)]benzène 5	71
Figure 73 : Synthèse du 25,27-[6-[6'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-tétraparatert butyl calix[4]arène, 26,28-diol 10	72
Figure 74 : Synthèse du 25,27-[6-[6'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-26-[1-[3-(para (Bocaminoéthyl)phénoxy)propyl]]-tétraparatertbutylcalix[4]arène28-ol 11	72
Figure 75 : Spectre RMN ¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz, TA) du composé 11 a) en intégralité, b) dans la partie 1-6 ppm et c) 6-9 ppm	73
Figure 76 : Synthèse du triflate25,27-[6-[6'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-26-[1-[3-(para(aminoéthyl)phénoxy)propyl]]-tétraparatertbutylcalix[4]arène28-ol. 12	74
Figure 77 : Spectre RMN ¹ H du composé 12 . (CDCl ₃ , 400 MHz, TA)	74

Figure 78 : Obtention de la base libre 13	75
Figure 79 : Spectre RMN ¹ H partiel de l'amine 13 (CDCl ₃ , 400 MHz, TA)	75
Figure 80 : Synthèse du 25,26,27-tris[5-[5'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]- <i>tétra-para-tertiobutyl-calix</i> [4]arène,28-ol 14	76
Figure 81 : Synthèse du 25,26,27-tris[5-[5'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]- <i>tétra-para-tertiobutyl-calix</i> [4]arène,28-[1-[3-[para-(Bocaminoéthyl)phénoxy]propyl]] 15	76
Figure 82 : Spectre RMN ¹ H du composé 15 (CDCl ₃ , 400 MHz, TA)	77
Figure 83 : Synthèse du triflate 16	78
Figure 84 : Spectre RMN ¹ H du composé 16 (CDCl ₃ , 400 MHz, TA)	78
Figure 85 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 11 avec Cu(MeCN) ₄ PF ₆	79
Figure 86 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 11 avec Ag(NO ₃)	79
Figure 87 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 11 avec Zn(NO ₃) ₂	80
Figure 88 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 11 avec ZnCl ₂	80
Figure 89 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 11 avec CoCl ₂ .6H ₂ O	81
Figure 90 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 11 avec NiCl ₂ .6H ₂ O	81
Figure 91 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 11 avec HgCl ₂	81
Figure 92 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 11 avec Cd(NO ₃) ₂	81
Figure 93 : Stoechiométrie M/L de 11 avec Pb(NO ₃) ₂	82
Figure 94 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 15 avec NiCl ₂ .6H ₂ O	82
Figure 95 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 15 avec ZnCl ₂	82
Figure 96 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 15 avec Pb(NO ₃) ₂	83
Figure 97 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 15 avec PbCl ₂	83
Figure 98 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 15 avec HgCl ₂	83
Figure 99 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 15 avec Hg(NO ₃) ₂	83
Figure 100 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 15 avec Tb(OTf) ₃	84
Figure 101 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 15 avec TbCl ₃	84
Figure 102 : Détermination de la stoechiométrie M/L de 15 avec Eu(OTf) ₃	84
Figure 103 : Stoechiométries M/L avec le ligand 11	85
Figure 104 : Stoechiométries M/L avec le ligand 15	86
Tableau 1 : Tableau des différents log β obtenus avec le ligand 11	87
Tableau 2 : Tableau des différents log β obtenus avec le ligand 15	87
Figure 105 : Différentes résines PS-DVB fonctionnalisées	90
Figure 106 : Synthèse de la résine de Wang benzaldéhyde	90
Figure 107 : Synthèse peptidique en phase solide	91
Figure 108 : Exemple de synthèse en phase solide	92
Figure 109 : Cycle de séquestration et de relargage d'amines primaires par la résine de Wang	93
Figure 110 : Autres types de ligands fixé sur résine PS-DVB	93
Figure 111 : Graphique représentant le taux de gonflement de résines PS-DVB	94
Figure 112 : Greffage du ligand bisbipyridyl 12 sur la résine de Merrifield	95
Figure 113 : Synthèse du complexe d'hexafluorophosphate-bis(bipyridyle) de cuivre (I) 2595	95
Figure 114 : Réaction de compétition entre la résine 17 et Cu(dmbp) ₂ PF ₆ 25 suivie par UV-visible	96
Figure 115 : A) baisse de la MLCT du complexe de cuivre a= 0 mn, b=15 mn, c=45 mn, d=60 mn, e=180 mn f=300 mn et B) cinétique de la baisse d'absorbance	97
Tableau 3 : Taux de greffage estimés	98
Figure 116 : Greffage du ligand calixarénique bisbipyridyle 12 sur la résine de Wang	99
Figure 117 :Greffage du calixarène trisbipyridyle 16 sur la résine de Wang	100

Figure 118 : Détermination du gain de masse	101
Figure 119 : Nouvelle expérience UV-visible pour déterminer le taux de greffage	102
Figure 120 : Dosage UV-visible du zinc résiduel par une solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine	104
Figure 121 : Dosage UV-visible à t=0 de la solution de chlorure de zinc ($[c]=2.35 \cdot 10^{-5}M$) par la méthode ligand->Métal	106
Tableau 4 : Comparaison des taux de greffage obtenus selon les deux méthodes	107
Tableau 5 : Taux de greffage obtenus par UV-visible et C.I	109
Tableau 6 : : Evolution du taux de greffage (temps, quantité de calixarène)	110
Figure 122 : Evolution du pic de zinc pendant l'extraction a) t=0 mn, b) t=15 mn c) t=60 mn et d) t=240 mn	111
Figure 123 : Cinétique d'extraction de $ZnCl_2$	111
Figure 124 : Cinétique d'extraction de Ag^+	112
Figure 125 : Extraction de Au^{3+} par la résine 18 suivie par chromatographie ionique	112
Figure 126 : Représentation de la chaîne cellulosique	114
Figure 127 : Exemple de réaction d'éthérification (DS=2) et d'esterification (DS=3)	115
Figure 128 : Synthèse proposée par Cross et Bevan pour la fixation d'un colorant azoïque sur la fibre cellulosique	116
Figure 129 : Premier colorant fixé sur des fibres de laines	116
Figure 130 : Fixation d'un colorant sur cellulose par réaction d'un dérivé triazinique	117
Figure 131 : Représentation schématisée d'un colorant réactif	118
Figure 132 : Analogie de notre travail avec la chimie des colorants réactifs	118
Figure 133 : Préparation de l'intermédiaire calixarénique 20	119
Figure 134 : Greffage de l'intermédiaire calixarénique 20 sur la cellulose	120
Figure 135 : Greffage de l'intermédiaire calixarénique 23 sur la cellulose	121
Figure 136 : Cellulose « activée » 21	122
Figure 137 : Greffage des ligands 12 et 16 sur cellulose « activée »	122
Figure 138 : Greffage « one-pot » sur cellulose	123
Tableau 7 : Pourcentages d'azote obtenus en A.E pour les différents coton greffés obtenus	123
Tableau 8 : Taux de greffage calculés d'après les pourcentages d'azote obtenus en A.E	124
Tableau 9 : Taux de greffage obtenus en C.I	124
Tableau 10 : Evolution du taux de greffage selon le temps de chauffage de la réaction	125
Figure 139 : Chromatogramme du mélange Ag,Zn,Pb avec $[Ag(NO_3)] = [Zn(NO_3)_2] = [Pb(NO_3)_2] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	132
Figure 140 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine 19 du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec 1 équivalent de calixarène par métal	134
Figure 141 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine 18 du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec 1 équivalent de calixarène par métal	135
Figure 142 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine 18 du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec 3 équivalents de calixarène par métal	136
Figure 143 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine 18 du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec des ajouts de 0,25 équivalents à 0,40, 80 et 120 mn	137
Figure 144 : Suivi cinétique par C.I de la dégradation du milieu Ag/Zn/Pb	138
Figure 145 : Deuxième suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine 18 du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec des ajouts de 0,25 équivalents à t=0,45,90 et 135mn	138
Figure 146 : Evolution des concentrations d'Ag (résine 18)	139
Figure 147 : Evolution des concentrations de Zn (résine 18)	139

Figure 148 : Comparaison des deux cinétiques de complexation d'Ag (sans délai, et avec délai+ terme correctif) par la résine 18	140
Figure 149 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine 18 du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,2,5) avec 1 équivalent de calixarène 12 par rapport à Ag	141
Figure 150 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine 18 du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (2,5;1;15) avec 1,5 équivalents de calixarène 12 par rapport au zinc	142
Figure 151 : Cinétiques consécutives sur l'extraction du zinc par la résine 18 (cinétique 1=cinétique initiale, cinétique 2 = cinétique après 4 heures de contact avec l'EDTA	144
Figure 152 : Cinétiques consécutives sur l'extraction du zinc par la résine 18 (cinétique 1=cinétique initiale, cinétique 2 = cinétique après 12 heures de contact avec l'EDTA	146
Figure 153 : Cinétiques consécutives sur l'extraction du zinc par la résine 18 (cinétique 1=cinétique initiale, cinétique 2 = cinétique après 24 heures de contact avec l'EDTA	147
Schéma 2 : Cycle d' extraction/régénération de la résine 18	147
Figure 154 : Evolution de la capacité extractive de la résine après chaque cycle (méthode de réextraction à l'EDTA)-résine 18	148
Tableau 11 : Evolution de la capacité extractive de la résine 18 au cours des 6 cycles	148
Figure 155 : Comparaison des capacités extractives de la résine 18 déterminées par la méthode de réextraction post-EDTA et la méthode de dosage des filtrats EDTA	149
Tableau 12 : Comparaison des capacités extractives de la résine obtenues par deux méthodes (100% correspondant à la première extraction =cycle 0)	149
Figure 156 : Cinétiques consécutives de capture d'Ag(I) par la résine 18 (cinétique 1= cinétique initiale, cinétique 2 = cinétique après 24 heures de contact avec l'EDTA)	151
Schéma 3 : Extraction de l'argent de la résine/Ag par le cyanure de potassium	153
Figure 157 : Chromatogramme obtenu avec a) $[K^+]=[Ag^+]=5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; b) $[K^+]= 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Ag^+]=5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	153
Schéma 4 : Réaction d'hydrolyse de la résine de Wang greffée en milieu acide nitrique	154
Figure 158 : Etalonnage UV-visible du ligand calixarènique 12 en milieu acide nitrique hydro-alcoolique (MeOH/H ₂ O 9/1; [HNO ₃] = 0,1M)	155
Figure 159 : Evaluation UV-visible de la stabilité de la résine 18 en milieu hydro-alcoolique HNO ₃ (0,1M et 0,05M)	156
Figure 160 : Cinétique UV-visible de dégradation de la résine 18 en milieu acide nitrique hydro-alcoolique (MeOH/H ₂ O 9/1)-suiv de la libération du calixarène 13	156
Schéma 5 : Protocole général pour l'étude de la stabilité de la résine 18	157
Schéma 6 : Cycle de complexation de Ag ⁺ avec la résine 18	159
Figure 161 : Complexation simultanée des ions Ag ⁺ et Zn ²⁺ par la résine 18	160
Schéma 7 : Cycle de complexation-extraction sélective de Zn ²⁺ et Ag ⁺ avec la résine 18	161
Figure 162 : Evolution des compositions en ions Ag ⁺ et Zn ²⁺ par la résine greffée	162
Schéma 8 : Protocole récapitulatif pour la séparation de Ag ⁺ , Zn ²⁺ et Pb ²⁺ par la résine 18	164

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE DU TRAVAIL

1. L'eau douce : une ressource limitée qu'il faut préserver

La gestion de l'eau douce apparaît comme l'un des problèmes les plus critiques qui se posent à l'humanité en matière de ressources naturelles. En effet, même si l'eau est très présente sur Terre, 97 % de la ressource est de l'eau salée, et 2 % est bloquée sous forme de glace. Il ne reste donc qu' 1 % d'eau douce sous forme liquide.

Ainsi, selon un rapport publié en 2009 par les Nations Unies à l'occasion de la journée mondiale de l'eau, près de 2 personnes sur 10 sont privées d'eau potable, tandis que 4 sur 10 ne bénéficient pas d'un assainissement de base. En 2025, selon les prévisions 48 pays (plus de 2,8 milliards d'habitants, 35 % de l'ensemble de la population mondiale prévue pour cette date) seront touchés par de très graves difficultés d'approvisionnement en eau ou de pénuries. [1]

Ces chiffres dramatiques s'expliquent par le fait d'une augmentation exponentielle de la consommation d'eau due à l'accroissement démographique, à une industrialisation de plus en plus développée et à des besoins au niveau agricole de plus en plus importants.

En 2009, la consommation d'eau se répartissait de la manière suivante :

- l'agriculture occasionne environ 70 % de toute la consommation d'eau douce
- les industries sont responsables d'environ 20 % de la consommation mondiale d'eau douce.
- la consommation domestique (boisson, cuisine, hygiène personnelle...) représente 8 à 10 % de la consommation totale sur la planète

En 2025, les besoins en eau de l'agriculture devraient encore augmenter de 20 % avec des surfaces irriguées passant de 260 millions d'hectares à environ 330 millions, quant à la consommation d'eau au niveau industriel, elle devrait doubler. Cela va entraîner une diminution des quantités d'eau douce disponibles, qui vont passer d'une moyenne de 12 900 m³ par habitant et par an à 5 000 m³ en 2025. [1]

Cet appauvrissement des réserves s'accompagne aussi d'une pollution grandissante de ces réserves d'eau. En effet les industries et l'agriculture, rejettent de plus en plus de substances nocives et polluantes notamment des :

- nitrates, phosphates
- hydrocarbures, les polychlorobiphényles (PCB)
- métaux lourds (plomb,mercure..)

Pour le traitement de ces eaux polluées, de nombreux procédés sont employés. La purification peut se faire par filtration (nanofiltration, ultrafiltration...), par précipitation, par séparation membranaire (osmose inverse...), par décantation-flottation, par adsorption (charbon actif) ou par passage sur des colonnes échangeuses d'ions.

Dans la politique de gestion de l'eau, le traitement des eaux polluées est donc d'une utilité majeure.

Notre objectif a été de synthétiser des calixarènes possédant des propriétés complexantes puis de les immobiliser sur un support solide dans un but de dépollution ou de détoxification.

En effet, au sein de notre laboratoire, l'un des principaux thèmes de recherche est axé sur la valorisation de calix[4]arène (figure 1), en tant que vecteurs de principes actifs anti infectieux, antibactériens et antiviraux, ou que de complexants de métaux de transition pour la séparation. Le travail présenté dans ce mémoire porte sur ce dernier aspect.

2. Les calix[4]arènes

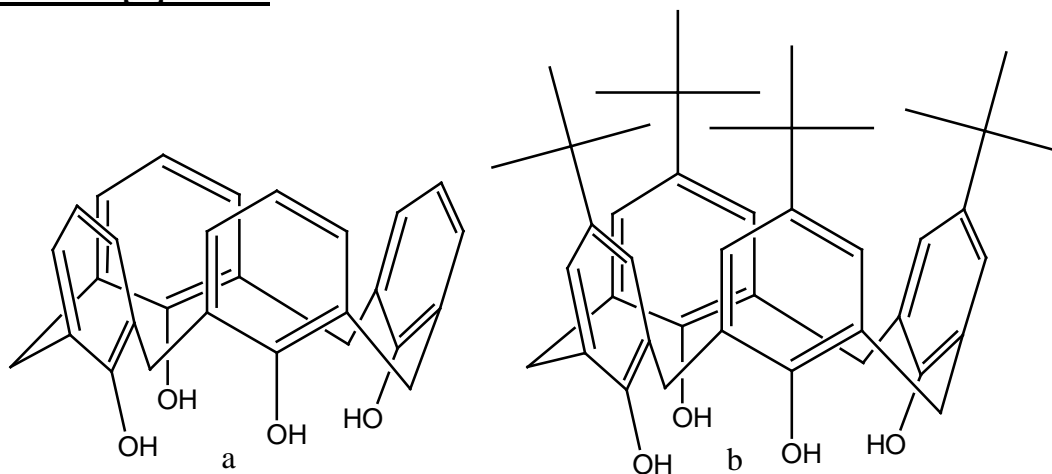


Figure 1 : a) calix[4]arène et b) *p*-tertbutylcalix[4]arène

Les calix[4]arènes sont des macrocycles à structure tridimensionnelle particulière et sont considérés comme des plateformes organisatrices de diverses fonctionnalités.

En effet, il est facile de fonctionnaliser ces molécules, soit sur la partie haute (upper rim), soit sur la partie basse (lower rim) pour leur conférer de façon modérée et/ou contrôlée diverses propriétés, dans notre cas de reconnaissance/fixation d'ions métalliques et d'attachement.

Notre travail se décompose en 3 parties majeures :

- synthèse de calixarènes porteurs de plusieurs groupements hétérocycles chélatants, de type bipyridyles (n= 2 ou 3) et d'un bras fonctionnalisé sur la partie basse (bras d'ancrage)
- greffage des molécules via ce bras sur divers polymères
- étude des propriétés de ces polymères greffés en tant que chélateurs d'ions métalliques en solution (cinétique de complexation, sélectivité..)

3. Fonctionnalisation sélective du calix[4]arène sur la partie basse

La première partie du projet concerne la synthèse de calixarènes porteurs de groupements bipyridyles (n= 2 ou 3) sur la partie basse.

L'incorporation de deux groupements permet la complexation d'ions métalliques avec une géométrie de coordination tétrahédrique, tandis que l'ajout d'un troisième groupement favorise la géométrie de coordination octaédrique, ce qui nous laisse entrevoir une possibilité de sélectivité.

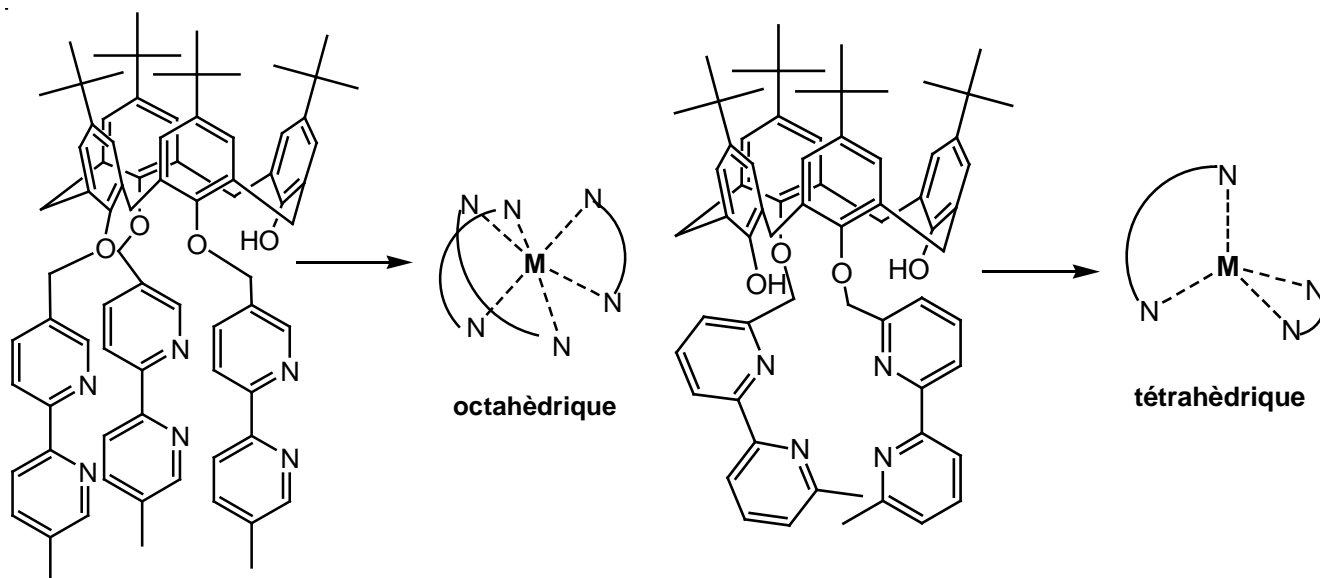


Figure 2 : Géométrie de coordination des calixarènes porteurs de groupements bipyridyles

En partant de ces acquis, nous avons décidé d'incorporer sur la partie basse du calixarène un espaceur qui possède deux fonctions, une (Z) qui permettra via une substitution nucléophile la fonctionnalisation du calixarène, et une (X) qui permettra l'ancrage sur les polymères. Généralement la fonction Z sera un halogène et X une amine primaire. (figure 3)

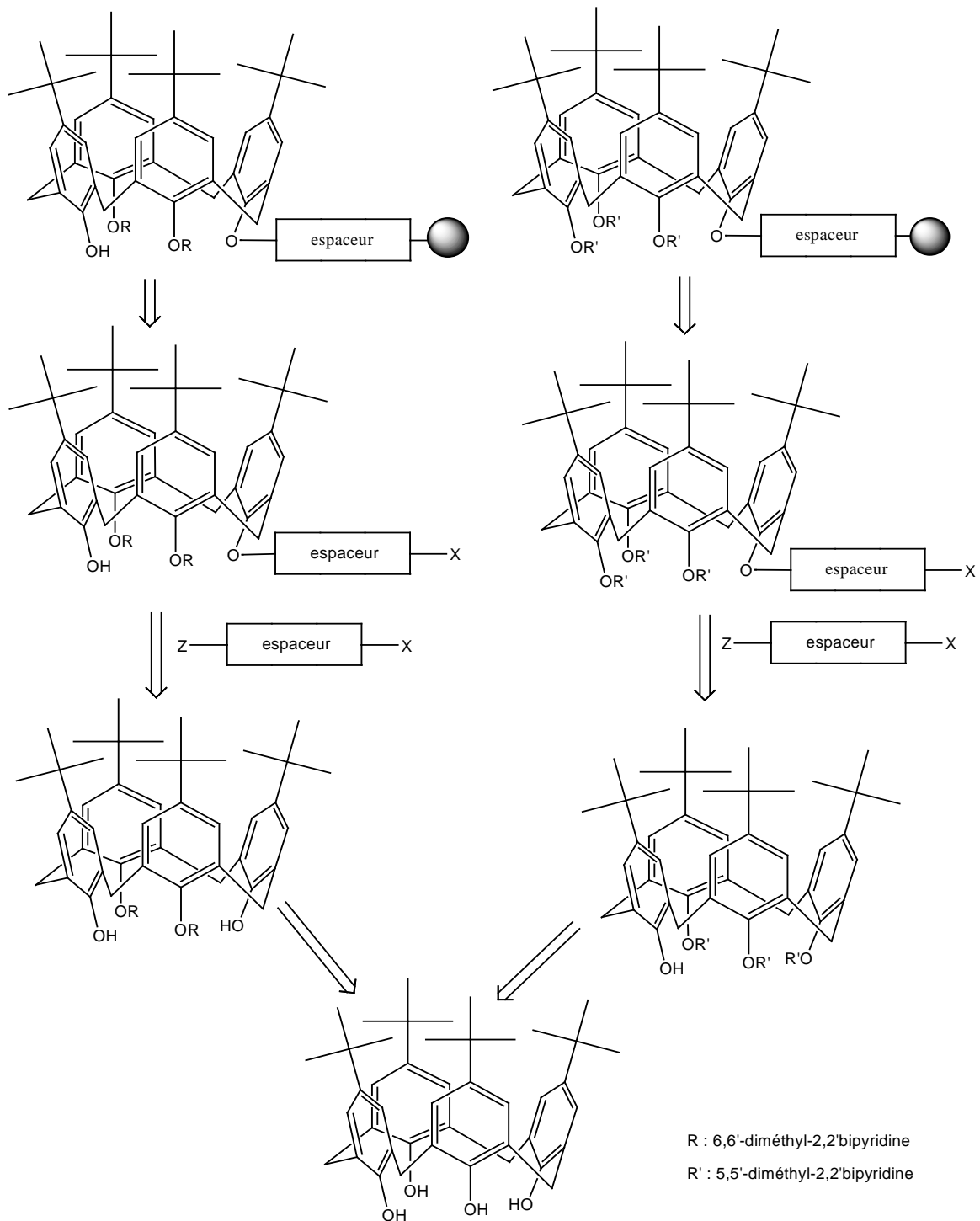


Figure 3 : Schéma réactionnel rétro-synthétique général : synthèse des calixarènes complexants + incorporation de l'espaceur

But de cette première partie du travail : Obtenir de la manière la plus simple possible, c'est à dire avec un nombre minimum d'étapes et de bons rendements, des calixarènes ayant de bonnes propriétés complexantes d'ions métalliques et pouvoir ensuite facilement les greffer sur supports solides.

4. Greffage sur polymères (polystyrène, coton)

L'étape suivante a été de greffer ces calixarènes potentiellement complexants sur différents substrats. Notre choix s'est porté sur des résines polystyréniques copolymérisées avec du divinylbenzène, porteuses de fonctions chlorométhylène ou aldéhyde. (figure 4)

Ces résines sont commerciales et ont un coût relativement peu élevé.

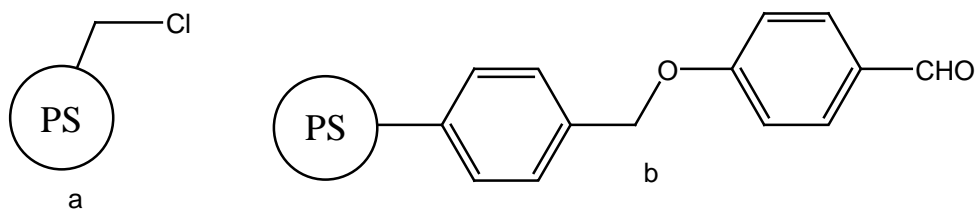


Figure 4 : a) résine de Merrifield (ou résine de poly-chlorométhylstyrène) n°CAS : 55844-94-5 et b) résine de Wang benzaldéhyde

La fixation des calixarènes se fera via la fonction amine de l'espaceur soit par substitution nucléophile du chlore de la résine de Merrifield, soit par condensation avec la formation d'une imine pour la résine de Wang.

En parallèle, la cellulose (figure 5) a aussi été utilisée. La cellulose est un polymère naturel issu de la biomasse et est par conséquent très abondant et peu coûteux. Le coton en est le représentant textile.

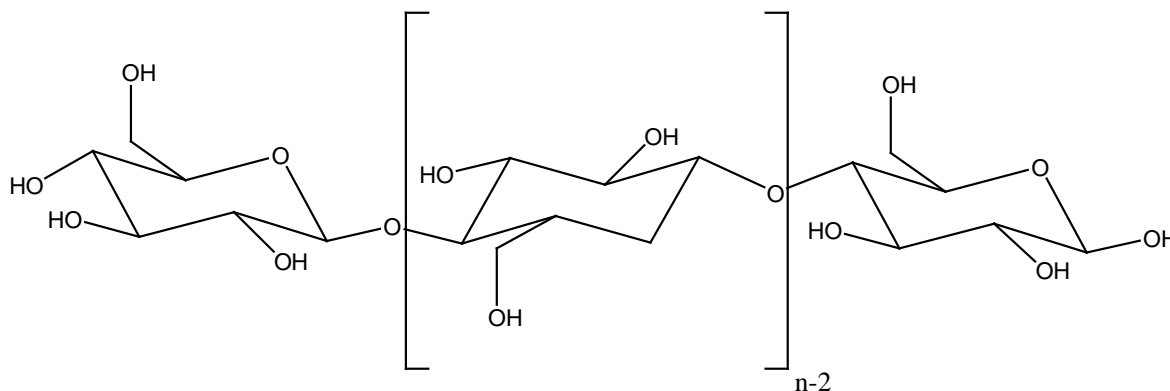


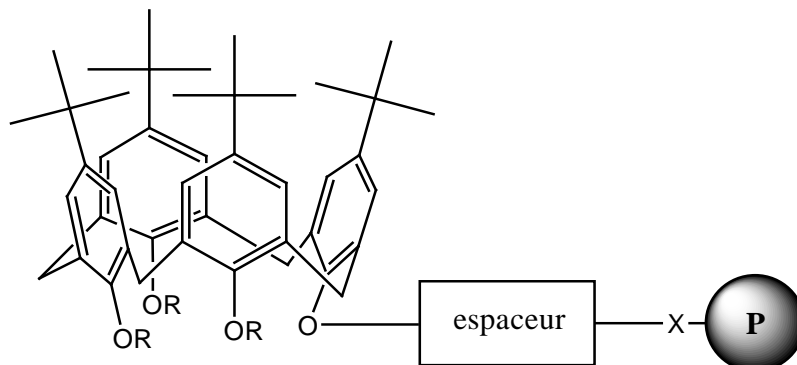
Figure 5 : Représentation de la chaîne cellulosique

L'immobilisation des calixarènes sur la cellulose s'inspirera des conditions utilisées pour l'incorporation d'un colorant réactif sur les fibres textiles.

Elle fera intervenir une étape supplémentaire avec la réaction de l'amine primaire sur une triazine (chlorure de cyanuryle).

Objectif de cette partie :

Optimiser les conditions expérimentales (température, temps de réaction, solvant..) dans le but d'obtenir des polymères (figure 6) avec les meilleurs taux de greffage possibles.



R: H ou bpy

(cellulose, résines)

Figure 6 : Schéma général de polymères greffés avec des calixarènes fonctionnalisés

5. Etudes des polymères greffés (propriétés complexantes, cinétiques, sélectivité)

Après la synthèse des ligands calixaréniques et leur greffage sur des supports polymériques, le travail suivant a donc été de déterminer leur taux de greffage puis d'étudier leurs propriétés de complexation vis à vis de cations métalliques monovalents (Cu(I), Ag(I)...), divalents (Zn(II), Co(II), Pb(II)...) et trivalents (Au(III), Fe(III)...). Pour ce faire, nous avons utilisé deux méthodes, les dosages UV-visible et l'utilisation d'une chromatographie ionique indirecte. Elles seront détaillées dans leurs parties respectives.

Notre stratégie s'est alors articulée selon la chronologie suivante : (schéma 1)

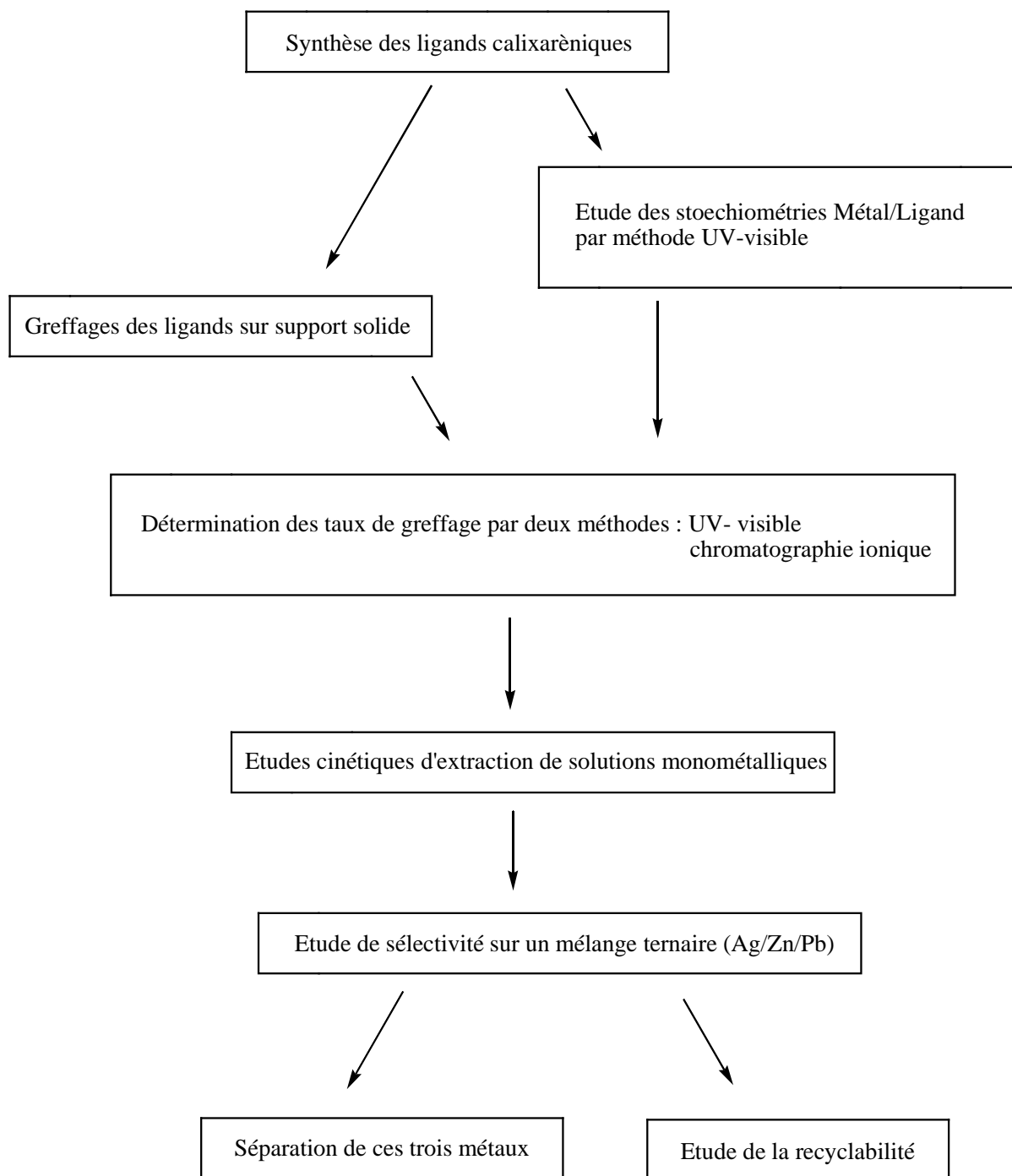


Schéma 1 : Organigramme général représentant notre stratégie de travail

Les stoechiométries Métal/Ligand ont été déterminées par dosages UV-visible sur les ligands calixaréniques en solution avant greffage.

Les taux de greffage sur les différents supports solides ont été calculés par méthode UV-visible et par chromatographie ionique, en utilisant les stoechiométries Métal/Ligand trouvées précédemment.

Des études cinétiques d'extraction solide-liquide par ces polymères greffés sur des solutions monométalliques ont alors été entreprises. A la vue des résultats obtenus, nous nous sommes alors intéressés plus particulièrement à la sélectivité d'une résine greffée particulière sur des solutions contenant 3 métaux (Ag(I), Zn(II) et Pb(II)), ainsi qu' à sa recyclabilité et sa stabilité en milieu acide.

Références :

[1] données statistiques, rapports lors de la Journée Mondiale de l'eau **2007**

CHAPITRE 2

GENERALITES SUR LES CALIXARENES

1. Définition et historique

Les $[1_n]$ métacyclophanes, plus communément appelés calixarènes depuis que Gutsche en 1978 les ait nommés ainsi [1], sont des molécules cyclo-oligomériques du phénol. Le nom calixarène vient du fait que le tétramère cyclique ressemble morphologiquement à une forme de vase : le calice (calix). Le suffixe « arène » est dû à la présence d'unités phénoliques. (figure 7)

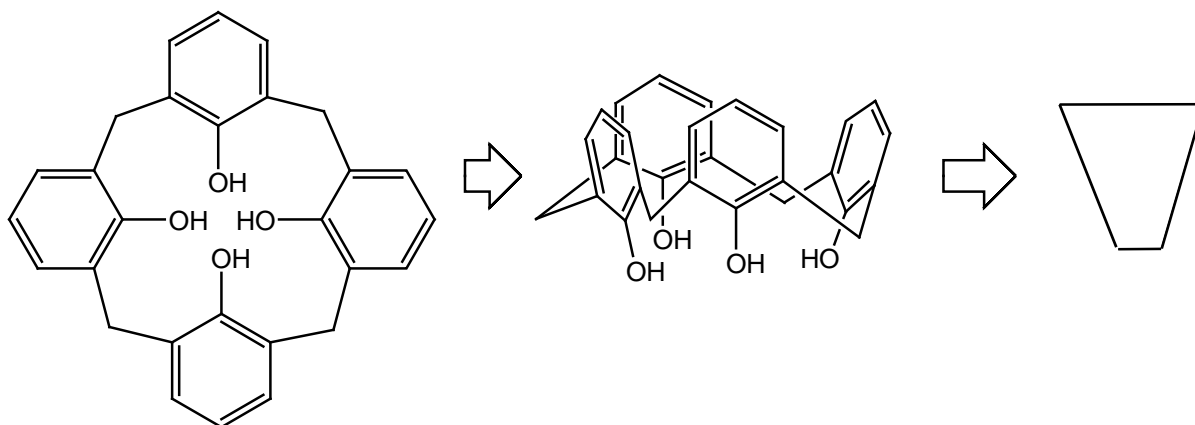


Figure 7 : Représentation du calix[4]arène.

Cette structure tridimensionnelle particulière offre de nombreuses perspectives notamment dans la chimie de coordination (que nous détaillerons plus loin). Les calixarènes sont des molécules sur lesquelles diverses fonctions peuvent être incorporées et confère alors un rôle d'organisateur spatial, de ce fait le calixarène peut être assimilable au delà de ses propriétés de macrocycles à une « plateforme » organisatrice.

De plus leur haute stabilité thermique et chimique permet un large éventail de conditions de travail et d'utilisation.

De nos jours, le terme calixarène désigne une large variété de composés dérivés de cette structure primaire. Il regroupe les cyclo-oligomères dérivés du phénol, du résorcinol, du pyrogallol, les thiacalixarènes, les sulfinylcalixarènes, les mercaptocalixarènes...

Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement aux calixarènes dérivés du phénol et plus particulièrement au calix[4]arène (a).

Voici quelques exemples de macrocycles et de dérivés calixaréniques (figure 8):

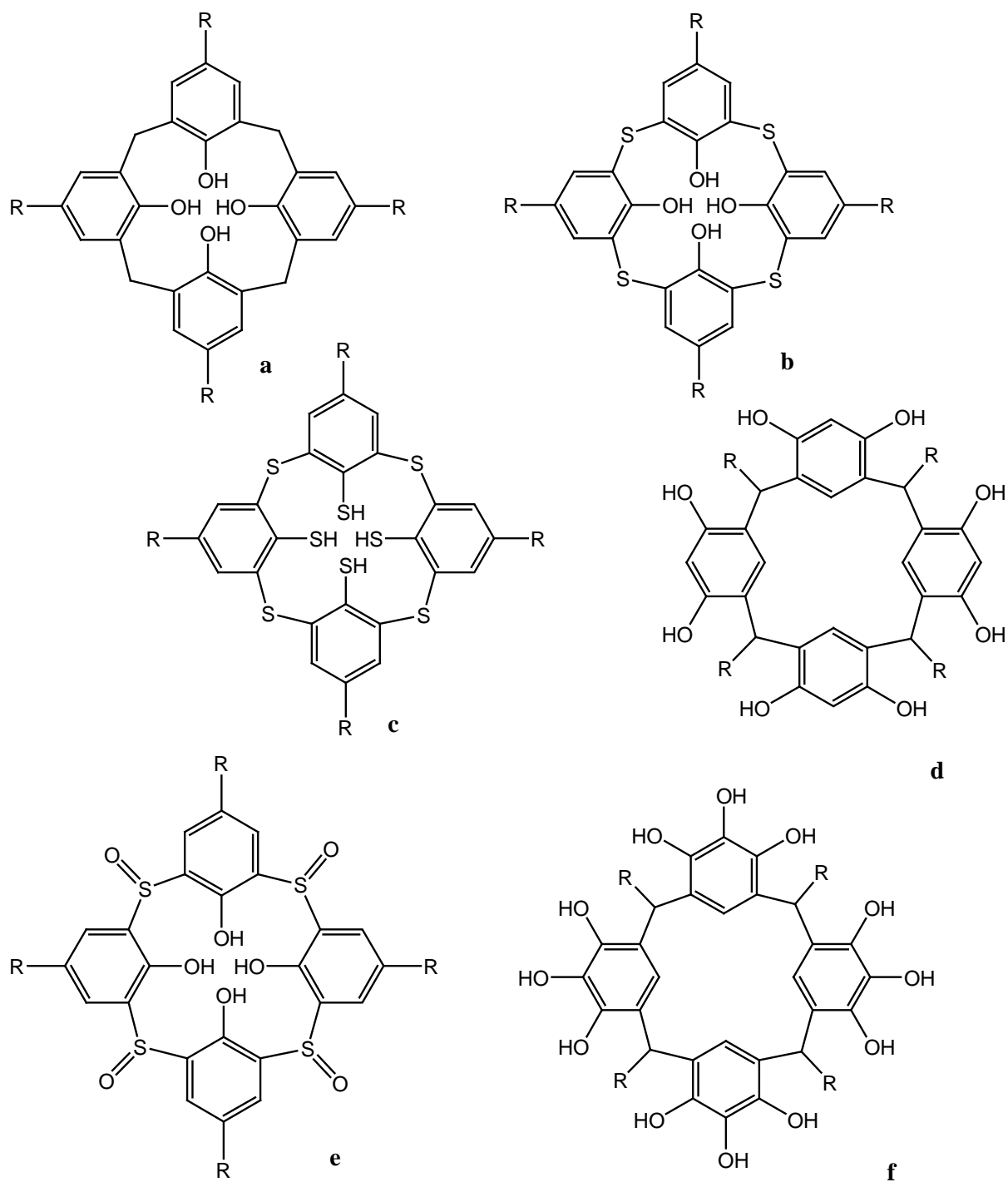


Figure 8 : Quelques exemples de macrocycles dérivés de la plateforme calixarénique : (a) : calix[4]arène, (b) : thiacalix[4]arène, (c) : thiamercaptocalix[4]arène, (d) : calix[4]resorcinarène, (e) sulfinylcalix[4]arène, (f) : calix[4]pyrogallolène

L'histoire de la chimie des résines phénoliques a été détaillée par C.D.Gutsche [1]. Elle a commencé en 1872 par la parution de trois articles de A. von Baeyer [2] qui a réussi à obtenir une résine phénolique en condensant du formaldéhyde sur le phénol en présence d'une base

forte mais n'a pas réussi à isoler ce produit et, par conséquent, proposer une structure moléculaire.

Il a fallu attendre une trentaine d'années avant que ces résines phénoliques soient de nouveau étudiées par Baekland, inventeur de la résine polymérique nommée la Bakélite. Cette dernière sera décrite en détail par Niederl et Vogel au début des années 40.[3]

Dans cette réaction, on observe une polycondensation sur trois positions du cycle phénolique (chaque phénol étant lié à trois autres) ce qui donne naissance à des polymères entrecroisés de structure plutôt complexe.(figure 9)

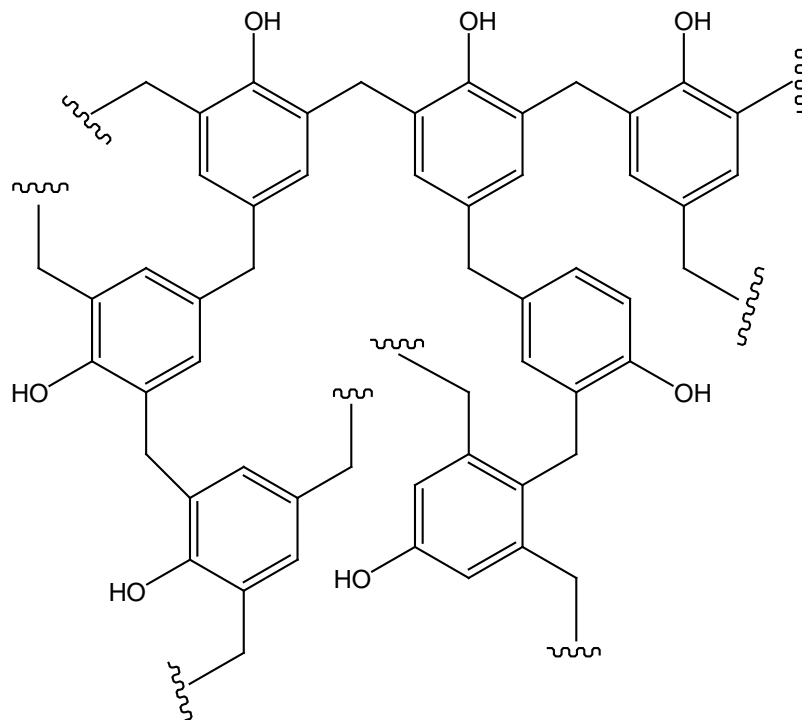


Figure 9 : Polymère entrecroisé issu de la condensation du phénol et du formaldéhyde.

Pour éviter ce type de polymères , Zinke et Ziegler ont l'idée en 1942 d'étudier le phénomène de condensation en utilisant des *p*-alkylphénols [4]. La condensation, de ce fait, ne se produit qu'au niveau des positions *ortho* des phénols et conduit à l'obtention de polymères linéaires. (figure 10)

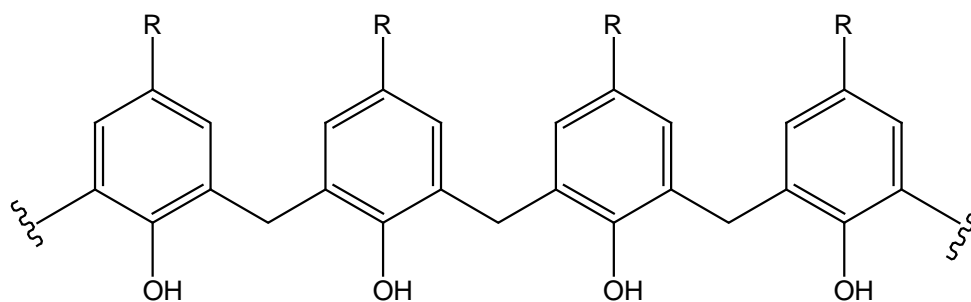


Figure 10 : Polymère linéaire

Cette avancée permet à Cornforth en 1955 d'obtenir et d'isoler deux composés cristallins de formule $(C_{11}H_{14}O)_n$ ayant des points de fusion différents. Leurs analyses physico-chimiques montrent que ce sont des oligomères cycliques. Il leur attribue alors une structure tétramérique. Pour expliquer la différence de point de fusion entre les deux composés, Cornforth émet l'hypothèse qu'il s'agit de deux diastéréoisomères (conformères), ceux-ci étant dus à la rotation des ponts méthyléniques reliant les différentes unités phénoliques.

Kâmmerer et coll. , puis Munch [5,6a] étudieront plus tard la dynamique de ces molécules par RMN du proton et montreront que les conformations du tétramère cyclique s'interconvertissent rapidement à température ambiante, invalidant par la même l'hypothèse de Cornforth.

Dans les années 80, C.D. Gutsche démontrera finalement qu'il s'agit d'oligomères cycliques de tailles différentes avec l'isolement d'un tétramère, d'un hexamère et d'un octamère. Des calixarènes de tailles supérieures ont été également isolés par la suite.[6b]

2. Nomenclature et représentation

C'est en 1978 que Gutsche utilise pour la première fois la dénomination « calixarène » [7]. Ce nom vient de l'association du préfixe calix (dû à la ressemblance morphologique entre le tétramère cyclique et un type de vase grec appelé calice) et du suffixe « arene » dû à la présence d'unités phénoliques.

Le nom utilisé par Gutsche était initialement donné aux oligomères cycliques dérivés du phénol. Il a été ensuite appliqué d'une manière plus générale, et est utilisé de nos jours pour une large variété de structures. Il englobe les macrocycles à base de cycles hydroxylés autre que le phénol, tels que les résorcinols ou pyrogallols et l'ensemble de ces oligomères cycliques fonctionnalisés ou non.

Un calixarène est donc par extension un macrocycle constitué de n unités phénoliques ($n = 4$ à 16) substituées ou non, reliées entre elles par des ponts méthyléniques. Le nombre d'unités phénoliques est représenté entre crochet. Il est inséré entre le préfixe calix et le suffixe arène. (exemple : un macrocycle avec 4 unités phénoliques sera nommé calix[4]arène). Si le calixarène est substitué, la substitution est nommée avant le suffixe calix (exemple : le *p-tert-butylcalix[4]arène*)

La nomenclature IUPAC est très compliquée; à titre d'exemple elle donne pour le *p-tert-butylcalix[4]arène* :

pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octaosa-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetraol—5,11,17,23-tetrakis(1,1-diméthylethyl).

Les calix[4]arènes peuvent être représentés de la manière suivante (figure 11):

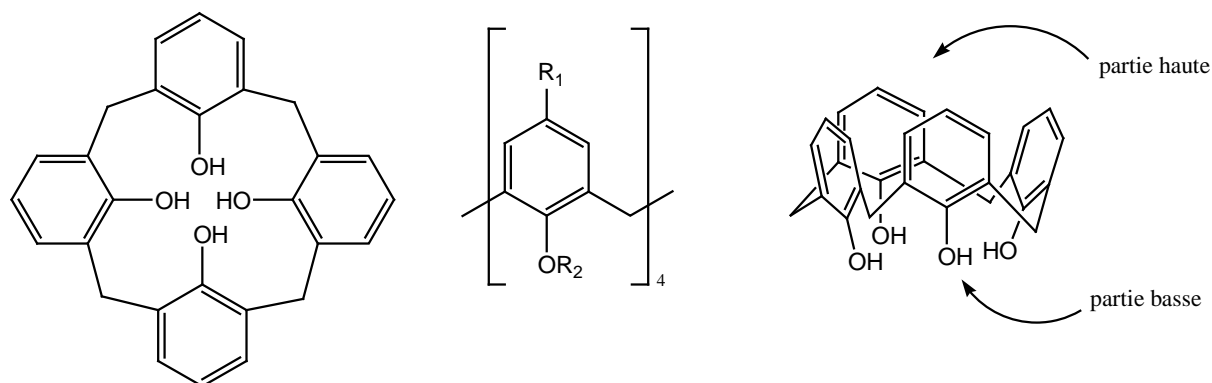


Figure 11 : Différentes représentations du calix[4]arène

La dernière représentation est la plus usitée. En effet, la forme tridimensionnelle montre le mieux l'organisation spatiale du calix[4]arène (volume de la cavité calixarénique, encombrement stérique...).

Il possède deux faces : la partie haute (ou upper rim) et la partie basse (ou lower rim) qui permettent de nombreuses fonctionnalisations et applications. Par la libre rotation autour des liaisons σ des ponts méthyléniques, il peut adopter quatre conformations limites différentes (cône, cône partiel, 1,3 alternée et 1,2 alternée). (figure 12)

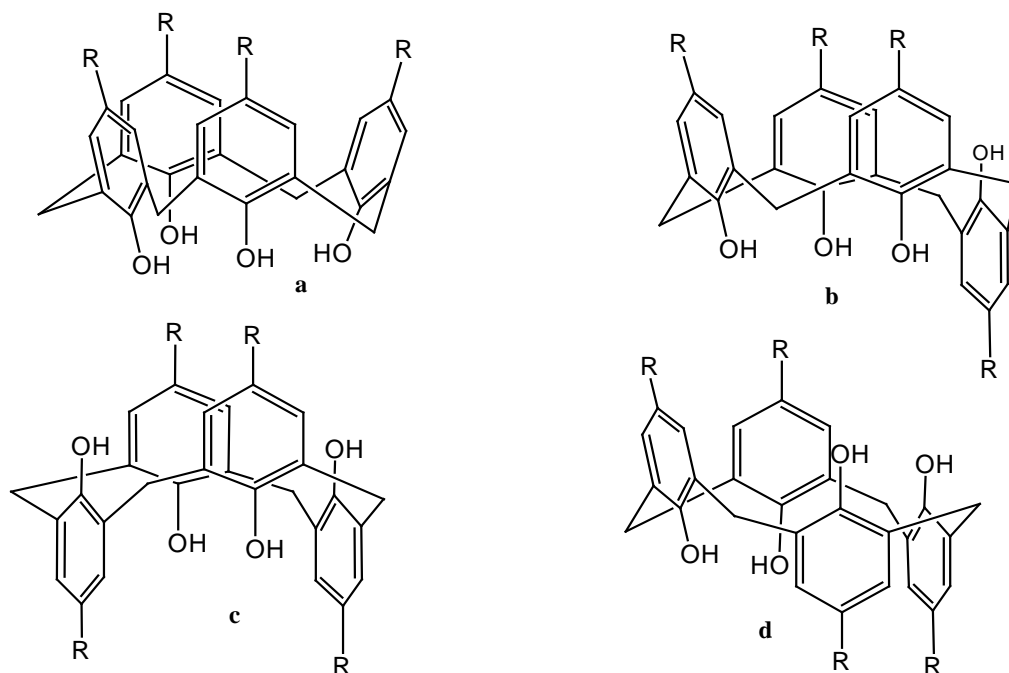


Figure 12 : Différentes conformations du calix[4]arène a) cône, b) cône partiel c) 1,3-alternée, d) 1,2-alternée

La conformation cône est la plus stable thermodynamiquement, en effet les groupes hydroxyles étant tous près les uns des autres, ils permettent la création de liaisons hydrogènes intramoléculaires rigidifiant ainsi la structure cône.

3. Conformations et moyens d'analyses des calixarènes

3. 1. Analyse RMN ^1H des conformations du calix[4]arène

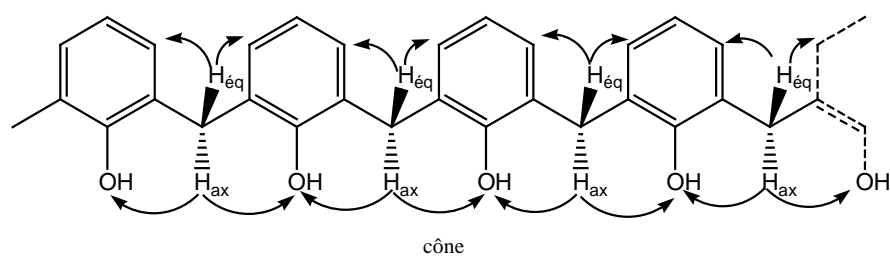
Comme nous l'avons vu, le calix[4]arène peut adopter quatre conformations différentes. Ces conformations peuvent être déterminées à l'état solide par radiocristallographie ou en solution par RMN du proton et du carbone.

La conformation du calix[4]arène est très importante en synthèse organique. En effet la conformation cône permet, outre l'obtention de spectres RMN simplifiés, une organisation très précise des fonctionnalités ce qui est crucial dans nos travaux de complexation d'ions métalliques. En effet, les propriétés de coordination (géométrie de coordination tétraédrique ou octaédrique) de nos ligands calixaréniques bipyridylés, nous impose cette conformation. Il nous faut donc la garder tout au long de la synthèse.

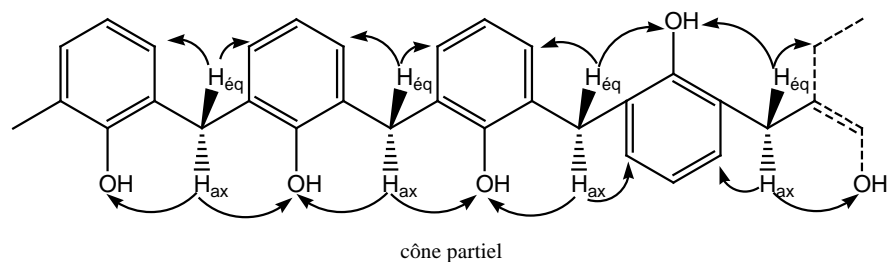
Si l'on considère un calix[4]arène non substitué en couronne haute et en couronne basse, le spectre RMN ^1H est assez simple. C'est la forme des signaux des protons des groupements méthylènes qui nous indique la conformation du calix[4]arène. (figure 13)

Lorsque deux protons d'un même groupement méthylénique ne sont pas équivalents (diastéréotopiques), on observe la formation d'un système AB. C'est le cas de la conformation cône. En effet, les protons équatoriaux et axiaux n'ont pas le même environnement chimique. Les protons axiaux « voient » deux protons appartenant aux groupes hydroxyles tandis que les protons équatoriaux « voient » deux protons aromatiques. Ils sortent de ce fait à des déplacements chimiques différents et couplent entre eux, donnant naissance à un système AB : conformation cône.

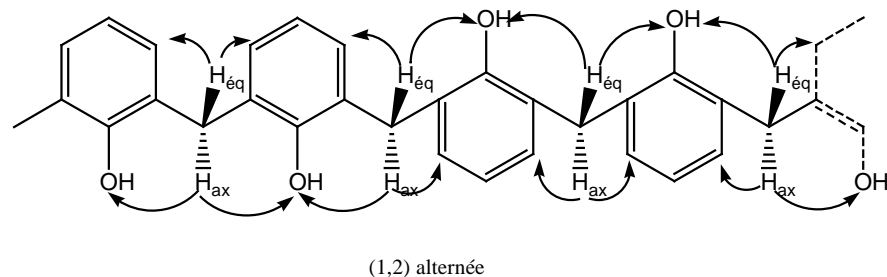
Lorsque les noyaux phénoliques adjacents sont orientés en « anti », c'est à dire de façon inversée l'un par rapport à l'autre (cas de la conformation 1,3-alternée), les protons axiaux et équatoriaux ont le même environnement chimique et sortent tous au même déplacement chimique sous la forme d'un singulet.



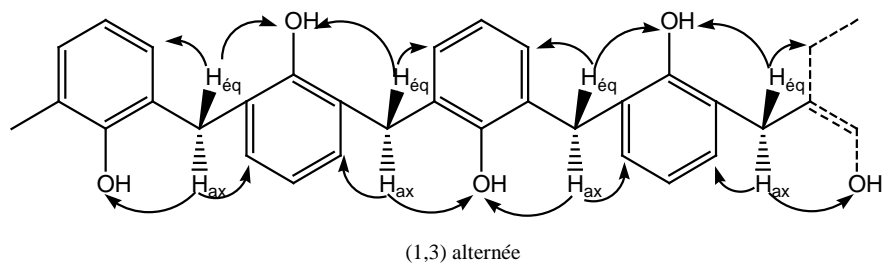
une paire de doublet
(système AB, 8H)
($\delta = 3,57$ ppm - 4,28
ppm)



une paire de doublet
(AB, 4H) ($\delta = 3,26$ et
3,54 ppm) et un
singulet (4H) ($\delta = 3,65$
ppm)



une paire de doublet
(AB, 4H) ($\delta = 3,31$ et
3,61 ppm) et un
singulet (4H) ($\delta =$
3,81 ppm)



un singulet (8H)
($\delta = 3,71$ ppm)

Figure 13 : Etude en RMN ^1H des conformations du calix[4]arène

Dans le cas des deux dernières conformations (cône partiel et 1,2-alternée), deux des quatres pont méthyléniques sont entourés de noyaux phénoliques en position « syn » (dans le même sens) et deux sont entourés de noyaux phénoliques en position « anti ». Il en résulte une combinaison des deux cas précédemment cités avec 4 protons sortant sous la forme d'un système AB (dû aux noyaux en position « syn ») et 4 protons sortant sous la forme d'un singulet (dû aux noyaux en position « anti »).

Les structures décrites restent assez simples. L'incorporation de fonctions que ce soit sur la partie basse ou haute peut modifier les spectres dans la zone des signaux des protons des ponts méthyléniques.

3.2. Détermination de la conformation par RMN ¹³C

La RMN ¹³C permet de confirmer la conformation des calixarènes si elle est difficile à déterminer par la RMN du proton.

Cette détermination empirique a été développée par de Mendoza et coll. [8] Il a été prouvé que les déplacements chimiques des carbones des ponts méthyléniques diffèrent si les noyaux phénoliques adjacents sont en position « syn » ou « anti ». (figure 14)

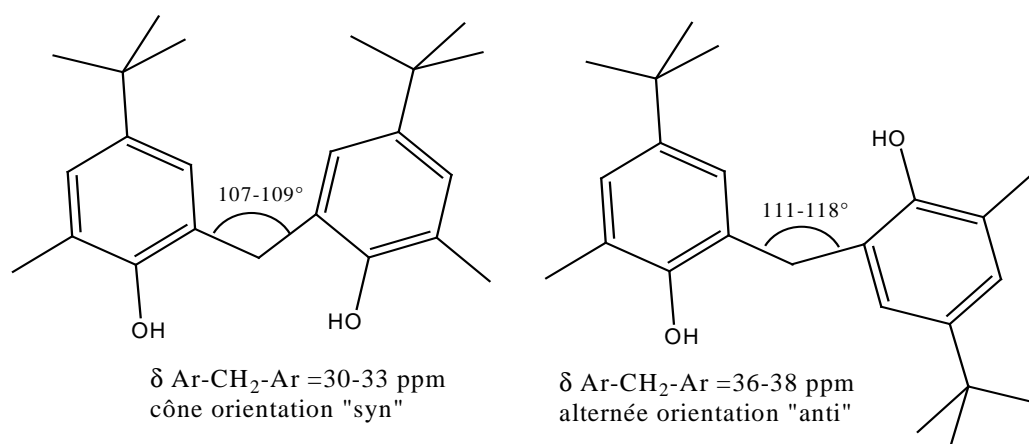


Figure 14 : Variation des déplacements chimiques en ¹³C selon la conformation

Cette méthode de détermination conformationnelle n'est pas influencée par le fait d'avoir ou non des substituants sur la partie basse ou haute du macrocycle.

Conformation	Orientation des noyaux adjacents	Ar-CH ₂ -Ar équivalents	δ (ppm)
cône	<i>syn</i>	4	30-33
(1,3-alternée)	<i>anti</i>	4	36-38
(1,2-alternée)	<i>syn</i>	2	30-38
	<i>anti</i>	2	36-38
cône partiel	<i>syn</i>	2	30-33
	<i>anti</i>	2	36-38

4. Les voies d'accès

L'obtention de ces oligomères issus de la condensation du formaldéhyde sur des phénols peut se faire de deux manières différentes. La première, en « one-pot », permet d'obtenir des *p*-alkyl-calix[4]arènes avec de bons rendements mais donne un choix limité de composés.

La seconde méthode consiste en une synthèse multi-étapes, celle ci donne la possibilité d'obtenir un plus large éventail de macrocycles, mais avec des rendements beaucoup plus faibles (développement linéaire).

4.1. Synthèse en une étape : « one-step »

Cette synthèse a principalement été décrite par Gutsche. Elle permet l'obtention avec de bons rendements de calixarènes à nombre pair d'unités phénoliques.[9,10,11,12]

Elle s'effectue en milieu basique avec du formaldéhyde à 37% et du *p*-*tert*-butyl-phénol à une température de 110-120° pendant 2 heures. (figure 15)

On obtient un intermédiaire contenant un mélange d'oligomères linéaires de *p*-*tert*-butyl-phénol.

Ce mélange est repris dans le diphenyl-éther à reflux (environ 256°C) pour donner un mélange d'oligomères cycliques possédant de 4 (majoritaire) à 8 unités phénoliques.

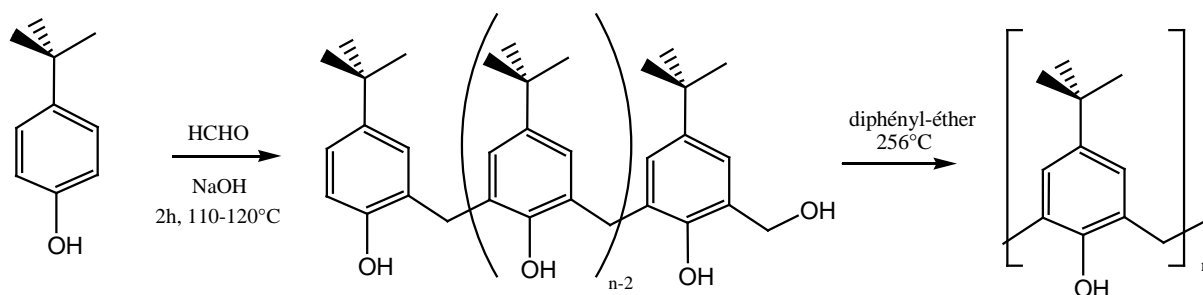


Figure 15 : Synthèse « one-pot » de Gutsche

4.2 Synthèse multi-étapes

Cette synthèse donne des rendements moins bons que la réaction précédente mais permet l'élaboration de macrocycles de toutes tailles avec la possibilité d'incorporer des substituants différents en *para*, par le fait que l'on ajoute une unité phénolique à chaque fois. (figure 16)

Cette synthèse avait été envisagée par Hunter et Hayes en 1956 [13,14]. Elle fait intervenir la condensation du formaldéhyde sur un *o*-bromophénol puis une étape de cyclisation. Le rendement total obtenu est alors de 28%.

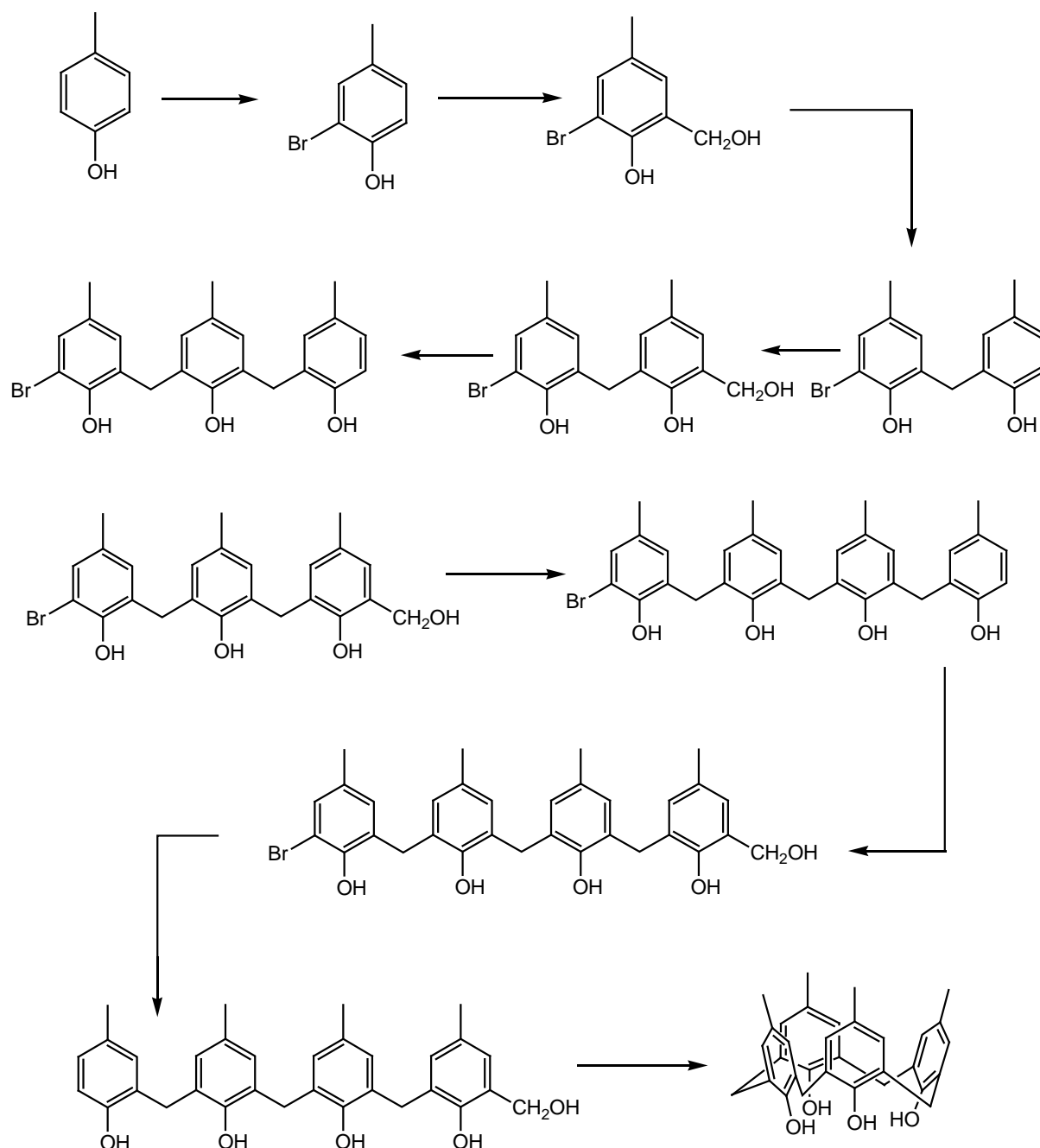


Figure 16 : Synthèse multi-étapes de Hayes et Hunter

Kämmerer et coll.[15] ont aussi développé ce type de réaction pour l'obtention d'oligomères linéaires qui sont ensuite cyclisés mais avec de mauvais rendements et des synthèses longues (jusqu'à 14 étapes).

Böhmer et coll.[16,17] ont alors développé des stratégies de synthèses convergentes plus courtes que la méthode linéaire et donnant des rendements de l'ordre de 10-20%.

Exemple de synthèse convergente détaillée par Böhmer :

- « 3+1 » [18] elle consiste à condenser un bis-*o*-hydroxyméthyl-phénol sur d'autres unités phénoliques puis de cycliser le trimère obtenu par un bis-*o*-halométhyl-phénol. (rendement compris entre 3 et 15%, figure 17)

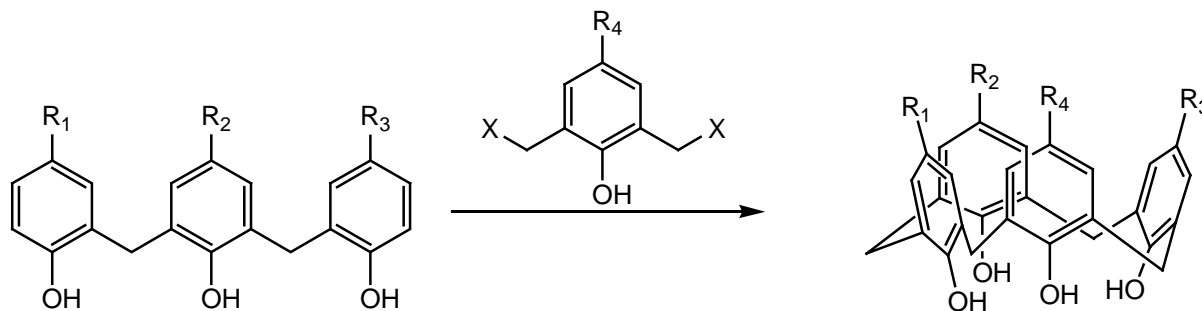


Figure 17 : Synthèse convergente « 3+1 » [18]

- « 2+2 » elle met en jeu deux dérivés biphenoliques, l'un d'entre eux portant deux fonctions bromométhyles en position *ortho*. (rendement de 15%)(figure 18)

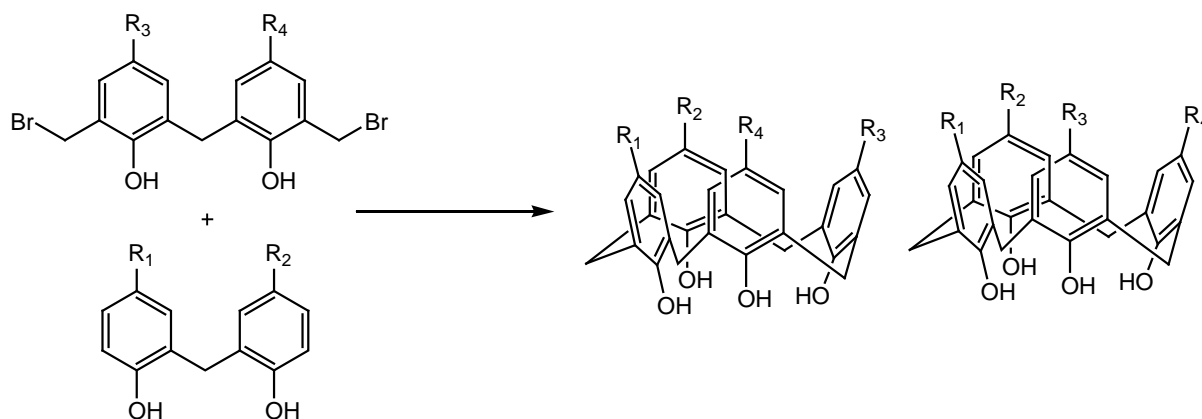


Figure 18 : Synthèse convergente « 2+2 » [18]

4.3. Formation du calixarène

La formation du calixarène se fait en deux étapes :

1) formation d'un oligomère linéaire par la condensation du formaldéhyde sur le phénol en milieu basique.

La base arrache le proton pour donner l'ion phénolate qui réagit en *ortho* selon un mécanisme d'addition nucléophile sur le formaldéhyde. (figure 19)

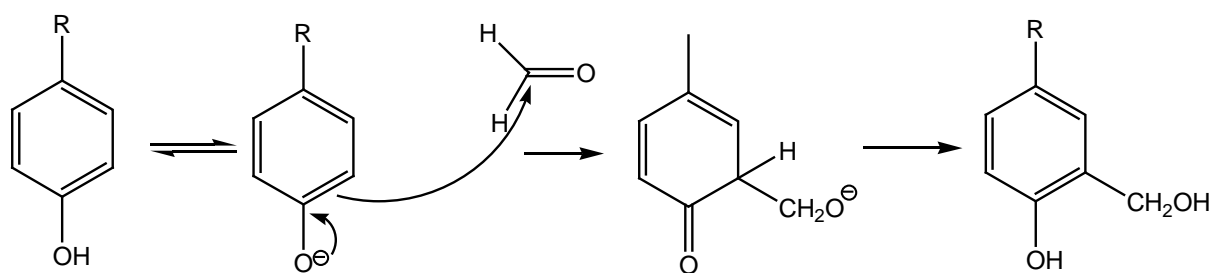


Figure 19 : Condensation « phénol-formaldéhyde »

Il a été montré que dans des conditions douces, les hydroxyméthylphénols formés peuvent être isolés [19]; par contre, dans des conditions plus dures, on arrive à la formation d'un diarylméthane selon le mécanisme suivant (figure 20) :

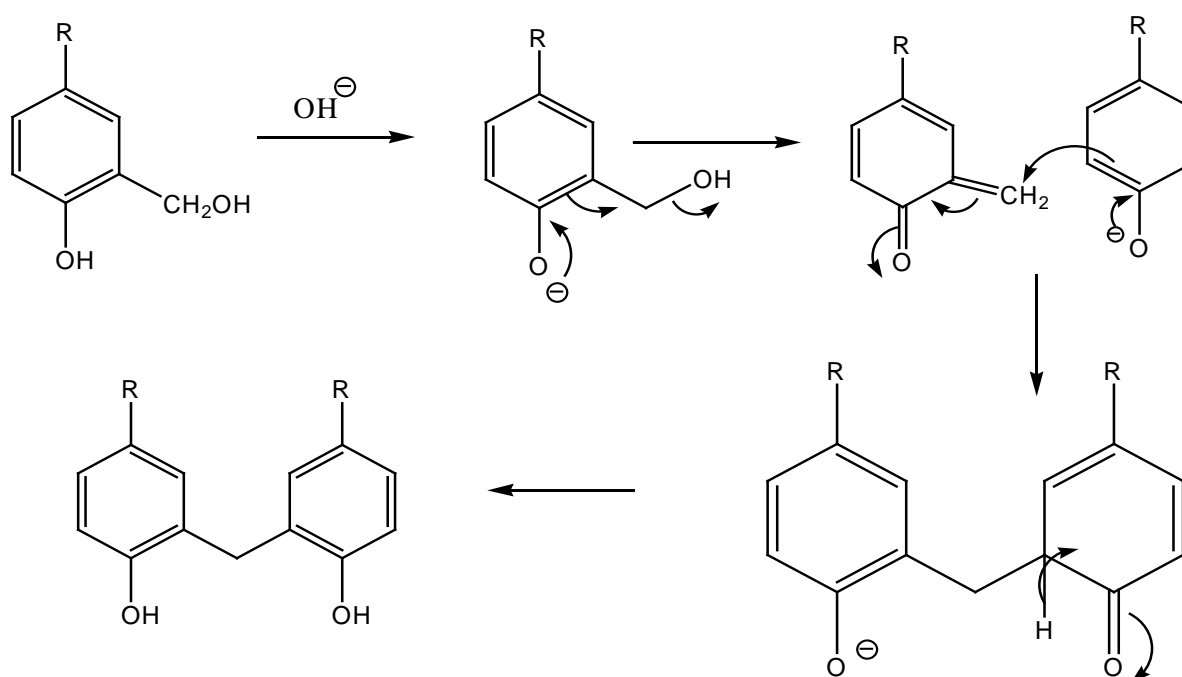


Figure 20 : Formation du diarylméthane (HCHO, *p*-tertbutylphénol, 50°C, 4 jours)

et à la formation d'un sous-produit (éther diarylique) par perte d'une molécule d'eau (figure 21)

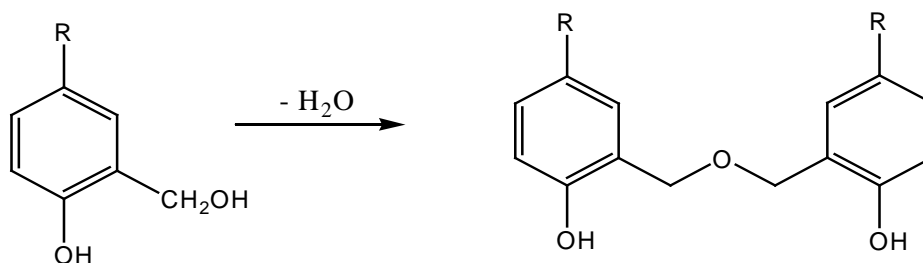


Figure 21 : Formation du sous-produit d'éther diarylique

Il a été prouvé que, dans les conditions basiques, la formation du diarylméthane est très largement favorisée. Le mécanisme de formation du diarylméthane est envisagé par le passage

via un intermédiaire de type *o*-quinométhide [20] réagissant en ortho d'un ion phénate par réaction de Mickaël. (figure 22)

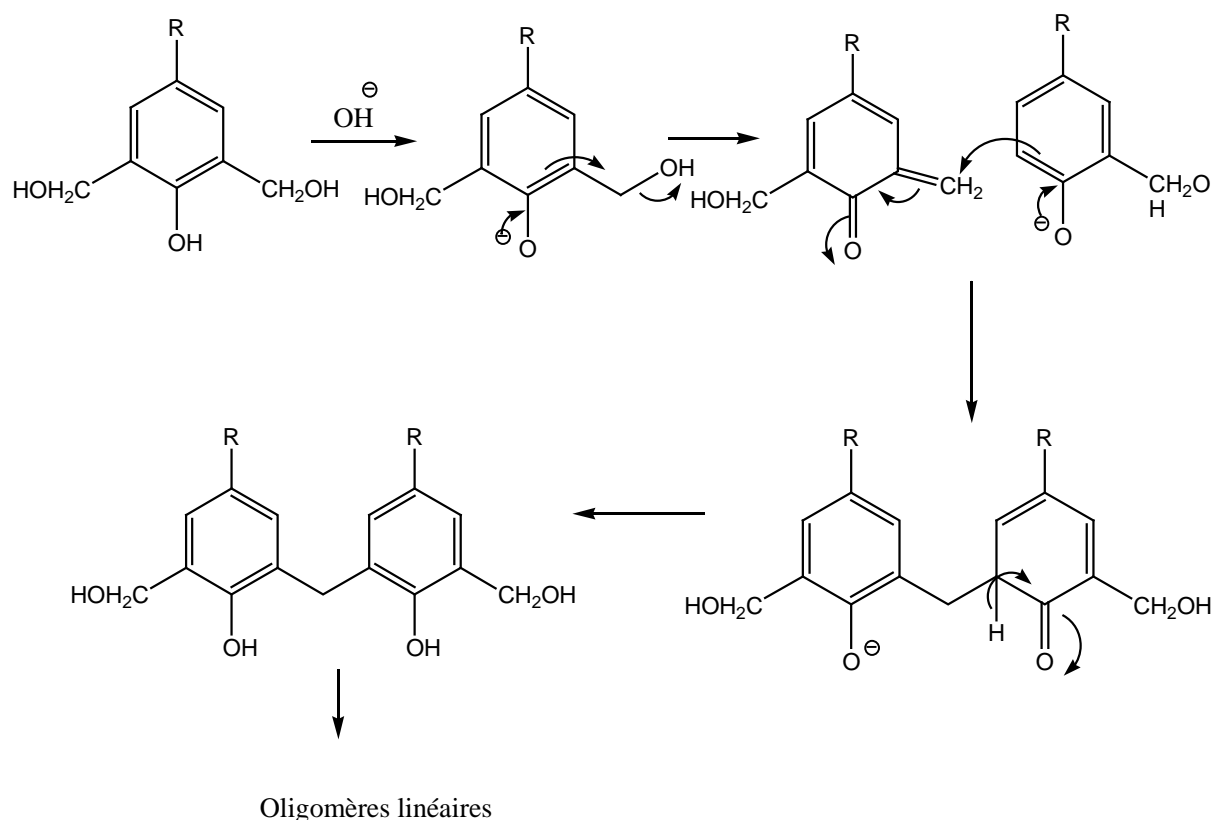


Figure 22 : Formation d'oligomères linéaires via la quinoneméthide.

2) la deuxième étape est l'étape de cyclisation de ces oligomères.

Comme il a été décrit dans la synthèse « one-pot », la condensation en milieu basique aboutit à la formation d'un mélange contenant plusieurs oligomères linéaires de tailles variables (4 à 8 unités phénoliques). L'obtention du tétramère est réalisée à reflux du diphenyl-éther tandis que l'obtention de l'octamère est réalisée dans des conditions plus douces c'est à dire à reflux du xylène.

Dans le cas du *p-tert*-butyl-calix[4]arène, Vocanson et coll. [21] ont démontré qu'il se forme un mélange d'oligomères linéaires (de 1 à 4 noyaux phénoliques) hydroxyméthylés et dihydroxyméthylés.

Deux hypothèses ont alors été proposées par Gutsche et coll. [22,23,24] pour la formation du calix[4]arène :

- la première consisterait au fait que le tétramère linéaire se trouve dans une conformation « zig-zag » à l'état solide [25,26] et que l'élévation de température ainsi que la présence de

base, plus particulièrement du cation associé, permettent un rapprochement des deux extrémités de la molécules en attirant les groupes hydroxyles pour aboutir à un pseudo-calixarène.

Ce pseudo-calixarène subit alors une cyclisation avec le départ d'une molécule d'eau (tétramère hydroxyméthylé) ou de formaldéhyde (tétramère dihydroxyméthylé). (figure 23)

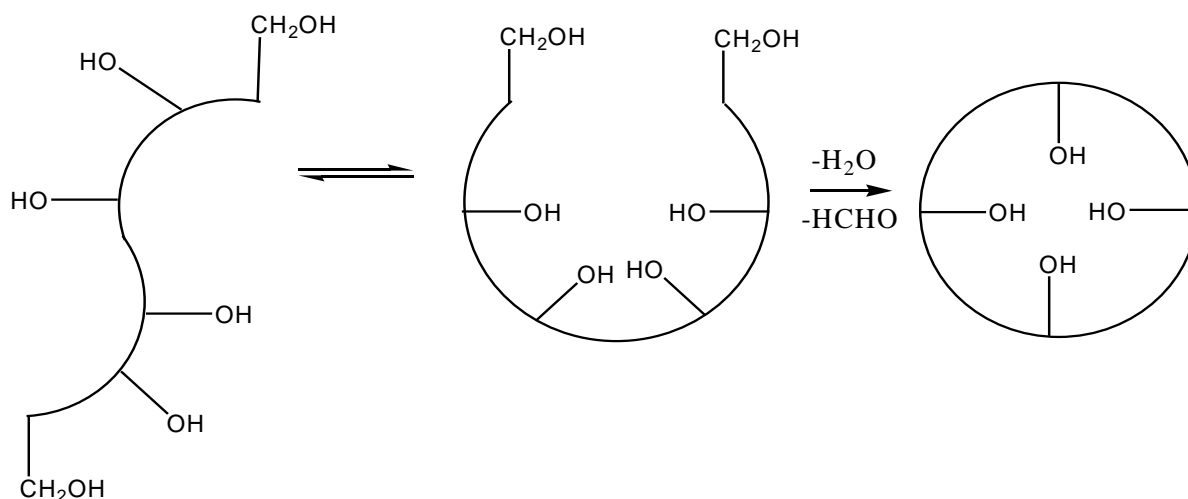


Figure 23 : Cyclisation d'un oligomère linéaire

- la seconde hypothèse serait la réaction de deux dimères dihydroxyméthylés qui vont former par liaisons hydrogène, un « hémicalix[4]arène » qui va se cycliser avec le départ d'eau et de formol. (figure 24)

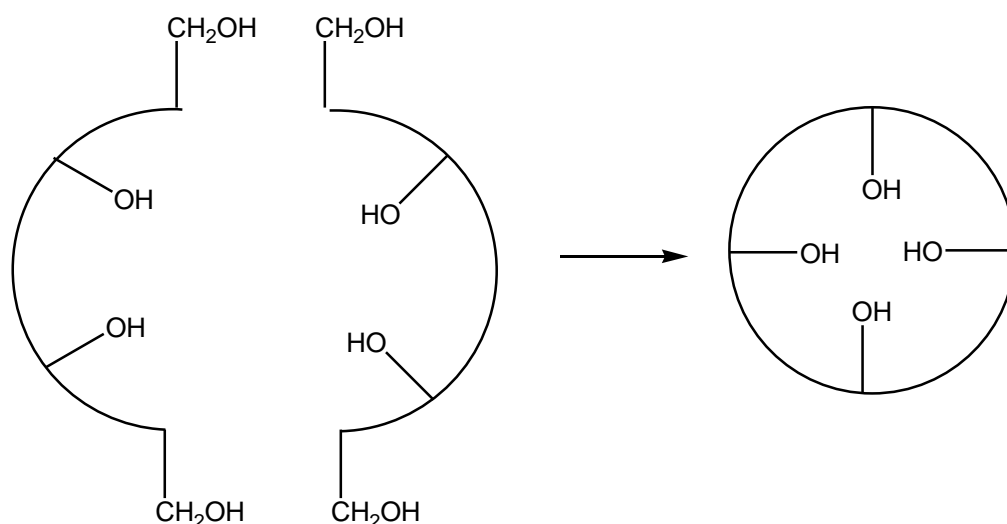


Figure 24 : Cyclisation de deux dimères

Vocanson et coll. [27] ont prouvé que le calix[4]arène avait deux origines possibles, il résultait soit de la cyclisation de pseudo-calixarènes, soit d'une « mitose moléculaire » du calix[8]arène.

Références

- [1] **a)** C. D. Gutsche; *Monographs in Supramolecular Chemistry*, Ed. Royal Society of Chemistry, **1989**, ISBN 0-85186-916-5: “Calixarenes” **b)** C. D. Gutsche; *Monographs in Supramolecular Chemistry*, Ed. Royal Society of Chemistry, **1998**, ISBN 0-85404-502-3: “Calixarenes revisited”
- [2] **a)** A. Baeyer; *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1872**, 5, 25-26: “Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen“ ; **b)** A. Baeyer; *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1872**, 5, 280-282: “Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen“ ; **c)** A. Baeyer; *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1872**, 5, 1094-1100: “Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen“
- [3] J. B. Niederl, H. J. Vogel; *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 2512-2514: “Aldehyde-resorcinol condensations”
- [4] A. Zinke, E. Ziegler; *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1941**, 74B, 541-545: “Zur kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd.V. Mitteilung“.
- [5] **a)** H. Kämmerer, G. Happel, F. Cesar; *Makromol. Chem.*, **1972**, 162, 179-197 : “Spectroscopic Analysis of a Cyclic Tetrameric Compound from *p*-cresol and Formaldehyde”; **b)** G. Happel, B. Mathiasch, H. Kämmerer; *Makromol. Chem.*, **1975**, 176, 3317-3334 : “Preparation of some cyclo{oligo[2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]}s. Spectroscopic Study of their pseudorotation”;
- [6] **a)** J. H. Munch; *Makromol. Chem.*, **1977**, 178, 69-74 : “Ring inversion in a *p*-alkylphenol-formaldehyde cyclic tetracondensate”; **b)** exemples : **i)** I. Dumazet, J-B. Regnouf de Vains, R. Lamartine ; *Synth. Comm.*, 27, **1997**, 2547-2555: “Synthesis and characterization of *p*-tert-butylcalix[9,10,11,12]arenes ”; **ii)** M. Perrin, N. Ehlinger, L. Viola-Motta, S. Lecocq, I. Dumazet, S. Bouoit-Montesino, R. Lamartine ; *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, 39, **2001**, 273-276: “Crystal structures of two calix(10)arenes complexed with neutral molecules”
- [7] C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan; *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4905-4906: “Calixarene. 1. Analysis of the product mixtures produced by the base-catalysed condensation of formaldehyde with para-substitued phenols”.
- [8] **a)** C. Jaime, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sanchez; *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3372-3376: “¹³C NMR Chemical Shifts. A single rule determine the conformation of calix[4]arène”; **b)** J. O. Magrans, J. de Mendoza, M. Pons, P. Prados *J. Org. Chem.*, **1997**, 62,

4512-4520: "Are 1,3-di-O-benzylcalix[4]arènes an exception to the ^{13}C NMR rule for conformational determination"

[9] C. D. Gutsche, M. Iqbal, D. Stewart; *J. Org. Chem*, **1986**, *51*, 742-745: "Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for *p*-tert-butylcalix[4]arènes".

[10] C. D. Gutsche, M. Iqbal; *Org. Synth*, **1990**, *68*, 234 (ou Coll. Vol. 8, 75): "*p*-tert-butylcalix[4]arène".

[11] C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart; *Org. Synth*, **1990**, *Coll. Vol. 8*, 77: "*p*-tert-butylcalix[6]arene".

[12] J. H. Munch, C. D. Gutsche; *Org. Synth*, **1990**, *Coll. Vol. 8*, 80: "*p*-tert-butylcalix[8]arene".

[13] A. C. Davis, B. T. Hayes, R. F. Hunter; *J. Appl. Chem.*, **1957**, *7*, 521-528: "Phenol-Formaldehyde and allied Resins VI. Rational synthesis of a 'cyclic' tetranuclear *p*-cresol Novolak".

[14] **a)** R. F. Hunter, C. Turner; *J. Appl. Chem.*, **1957**, *7*, 528-532: "Phenol-Formaldehyde and allied Resins V. Synthesis of a bridged decanuclear novolak and a case of hardening by way of metasubstitution". **b)** A. C. Davis, B. T. Hayes, R. F. Hunter; *J. Appl. Chem.*, **1953**, *3*, 312-317: "Phenol-Formaldehyde and allied Resins II. Trinuclear and hexanuclear novolaks".

[15] H. Kämmerer, G. Happel; *Makromol. Chem.*, **1980**, *181*, 2049-2602: "Stepwise synthesis of a cycloheptamer from *p*-cresol, 4-tert-butylphenol and formaldehyde. Comparison with a phenolic heptanuclear chain oligomer".

[16] V. Böhmer, L. Merkel, U. Kunz; *J. Chem. Soc. Commun.*, **1987**, *12*, 896-897: "Asymmetrically substituted calix[4]arènes".

[17] H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6811-6817: "A series of calix[4]arènes, having two opposite para positions connected by an aliphatic chain".

[18] V. Böhmer, F. Marschollek, L. Zetta; *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 3200-3205: "Calix[4]arènes with four differently substituted phenolic units".

[19] F. Ullmann, K. Brittner; *Ber.*, **1909**, *42*, 2539-2548: "Preparation of Hydroxyuvitic aldehyde from *p*-cresol".

[20] A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie, K. Hossinger, G. Hoffmann, P. Ostwalden, V. Weber, E. Wiesenberger, M. Sobotka; *Monatshefte fuer Chemie*, **1952**, *83*, 1213-1227: "The phenolic formaldehyde resin hardening process.XXVI. Linear and cyclic polynuclear methylenephenols".

- [21] F. Vocanson, R. Lamartine, R. Perrin; *Supramol. Chem.*, **1994**, *4*, 153-157: "Characterization of precursors of p-tert-butylcalix[6]arene synthesis. Mechanism of formation of p-tert-butylcalix[6]arene".
- [22] B. Dhawan, C. D. Gutsche; *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 1536-1539: "Calixarenes. 10. Oxacalixarenes".
- [23] B. Dhawan, S. I. Chen, C. D. Gutsche; *Makromol. Chemie*, **1987**, *1885*, 921-950: "Calixarenes. 19. Studies of the formation of calixarenes via condensation of p-alkylphenols and formaldehyde".
- [24] C. D. Gutsche, J. Rogers, S. Janet, D. Stewart, S. Donald, A. Keat ; *Pure and Applied Chemistry*, **1990**, *62*, 485-491: "Calixarenes. Paradoxes and paradigms in molecular basket".
- [25] E. Paulus, V. Böhmer; *Makromol. Chemie*, **1984**, *185*, 1921-1935: "Crystal structure of (2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene oligomers".
- [26] V. Böhmer, R. Funk, J. Kielkiewicz, W. Walter; *Makromol. Chemie*, **1984**, *185*, 1905-1913: "Synthesis and polymerisation of diesters from 2,2'-methylenediphenols with acrylic, methacrylic and crotonic acid".
- [27] F. Vocanson, R. Lamartine; *Supramol. Chem.*, **1996**, *7*, 19-25: "Characterization of synthetic precursors of p-tert-butylcalix[4]arene and p-tert-butylcalix[8]arene. Mechanisms of formation of calix[4]arene and calix[8]arene".

Chapitre 3

CALIXARENES : COMPLEXANTS D'IONS METALLIQUES

1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les industriels ont été amenés, par contraintes gouvernementales et par souci de préservation environnementale, à diminuer la production de déchets polluants et à trouver des moyens de traitement. Le procédé d'extraction liquide-liquide a alors été développé, notamment dans le traitement d'effluents industriels pollués dans le domaine de l'hydrométallurgie (récupération des métaux toxiques).

L'extraction liquide-liquide est un procédé de transfert d'un ou plusieurs composés chimiques d'une phase liquide vers une deuxième phase liquide immiscible à la première. Le système biphasique est composé d'une solution aqueuse contenant un soluté et d'une solution organique (solvant) contenant un composé organique appelé extractant. L'extractant réagit avec le soluté par l'intermédiaire des groupements fonctionnels adéquats.

Il existe quatre types d'extraction :

- l'extraction par échange de cations : les extractants sont en général des acides organiques lipophiles, caractérisés par un groupement échangeur de protons (-COOH, -SO₃H)
- l'extraction par chélation : les extractants possèdent des fonctions acides faibles (SH,OH) et des atomes d'oxygène ou d'azote susceptibles de se coordonner avec le métal.
- l'extraction par échange d'anions : en milieu aqueux les métaux peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques, des sels d'ammonium ou de phosphonium sont alors utilisés pour l'extraction.
- l'extraction par solvataion : dans ce cas l'extractant remplace partiellement ou totalement les molécules d'eau d'hydratation du cation, et solvate le métal.

Les procédés d'extraction liquide-liquide ont connu un essor notamment grâce à l'apparition de nouvelles molécules extractantes tels que les éthers couronnes et les calixarènes.

2. Ligands calixaréniques et extraction liquide-liquide

2.1 Sélectivité des ligands

L'extraction liquide-liquide de cations (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transitions, lanthanides...) par des ligands calixaréniques a été largement étudiée pour le traitement de déchets nucléaires [1,2] ou des métaux lourds.

Les dérivés calixaréniques synthétisés visant cet objectif sont très variés (figure 25). Les plus courants sont des calixarènes porteurs soit de fonctions simple ester, phosphine, amide, acide, nitrile, soit de macrocycles ou d'hétérocycles (éther couronne, thioéther couronne, bipyridine, bithiazole, phénantroline, benzothiazole...). Certain de ses ligands ont été synthétisés dans le but d'extraire le plus grand nombre de cations possibles (cas a et d), ou d'atteindre la plus grande sélectivité possible (cas b et c) en jouant par exemple sur des contraintes d'ordre spatiales.

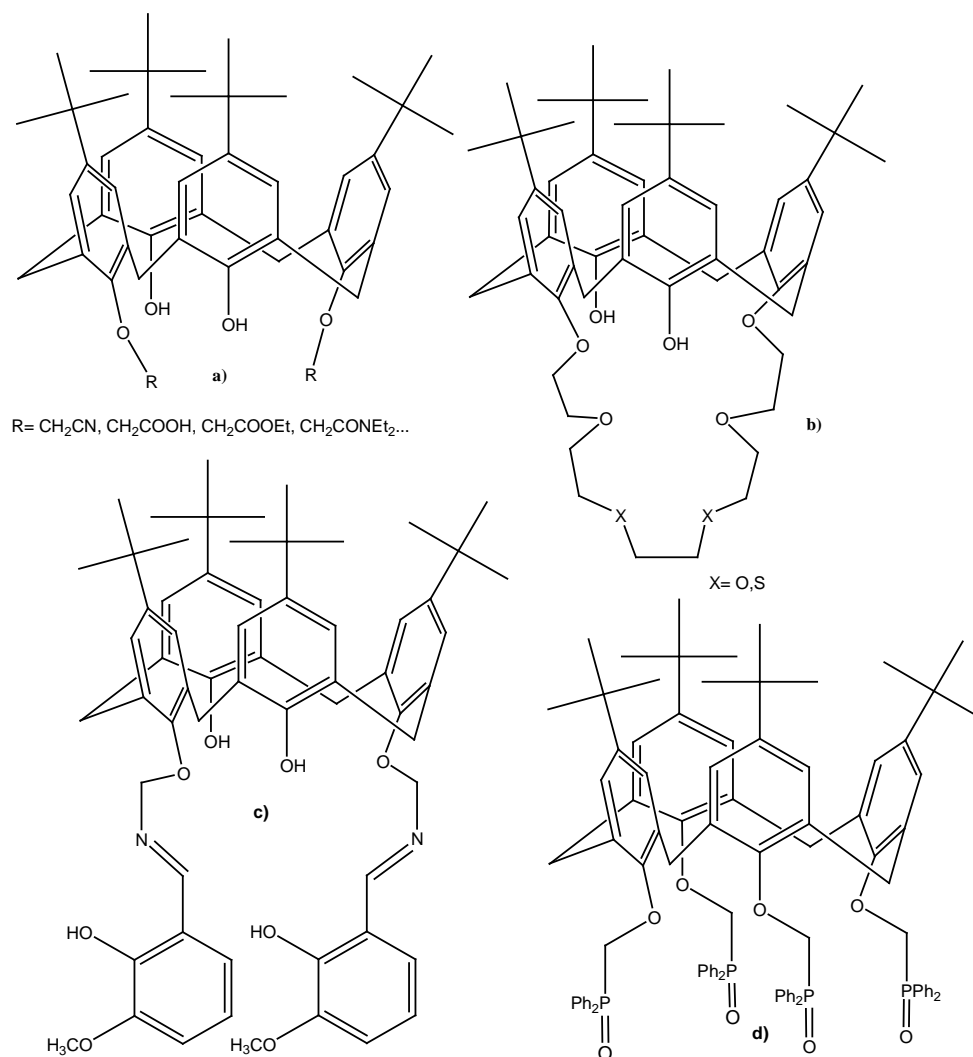


Figure 25 : Exemples de ligands calixaréniques pour l'extraction liquide-liquide

Cette sélectivité est assez difficilement prévisible et dépend de plusieurs paramètres comme la conformation du ligand calixarénique, le solvant utilisé. En effet, Yaftian et coll [3,4] ont synthétisé quatre ligands (figure 26) et comparé leur sélectivité sur la série des alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs).

Le ligand **a** qui est en conformation cône ne présente pas de sélectivité particulière tandis que **b** qui est en conformation cône partiel est sélectif du sodium. Le ligand **c** est quant à lui sélectif du lithium et **d** du césium.

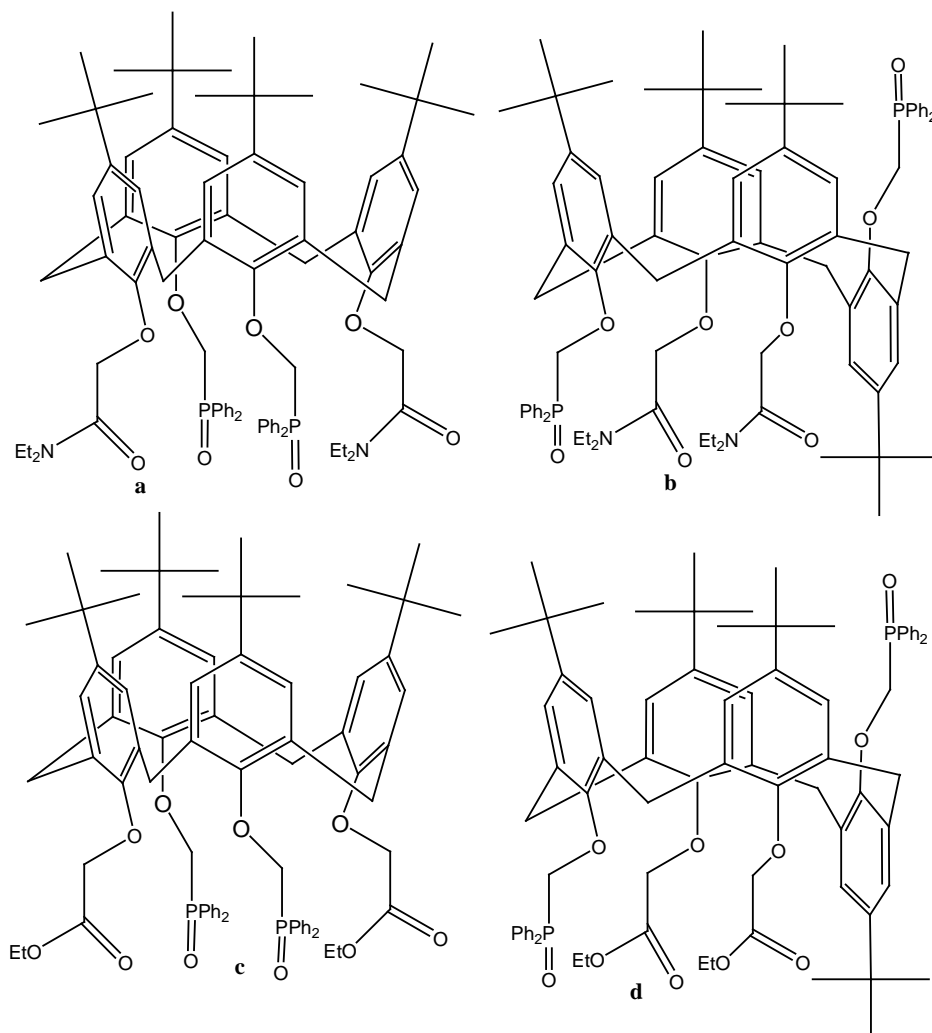


Figure 26 : Ligands diester (amide) diphenylphosphinoxyméthoxycalix[4]arène [3,4]

Le solvant utilisé peut aussi avoir une grande influence sur la sélectivité comme l'a démontré de Namor [5] sur un ligand bis(3-thiapentyle)calix[4]arène avec un mélange binaire Ag(I)/Hg(II). Dans l'acétonitrile, la sélectivité est supérieure pour le mercure d'un facteur $2,2 \cdot 10^3$, tandis que dans le méthanol la sélectivité est inversée et l'affinité devient alors plus grande pour l'argent (facteur $1,4 \cdot 10^3$). Dans la DMF, aucune sélectivité n'apparaît.

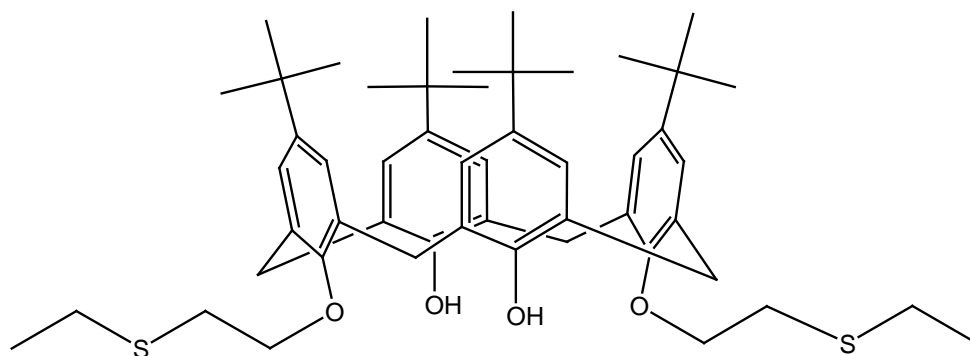


Figure 27 : Bis(3-thiapentyle)calix[4]arène [5]

Cette différence est expliquée par le fait que la cavité hydrophobe du calix[4]arène permet de retenir des espèces neutres comme les solvants. Cette rétention entraîne un « effet allostérique » qui modifie la forme de la cavité calixarénique, et par extension l'aptitude du calixarène à complexer les cations.

Néanmoins, Creaven et coll. [6] ont démontré sur le tétraéthyle ester *p*-tertbutylcalix[4]arène que les interactions solvant-cavité calixarénique étaient faibles. En effet, ils ont prouvé que de l'acétonitrile préalablement retenu dans la cavité de cette molécule, pouvait être relâché facilement en ajoutant du chloroforme.

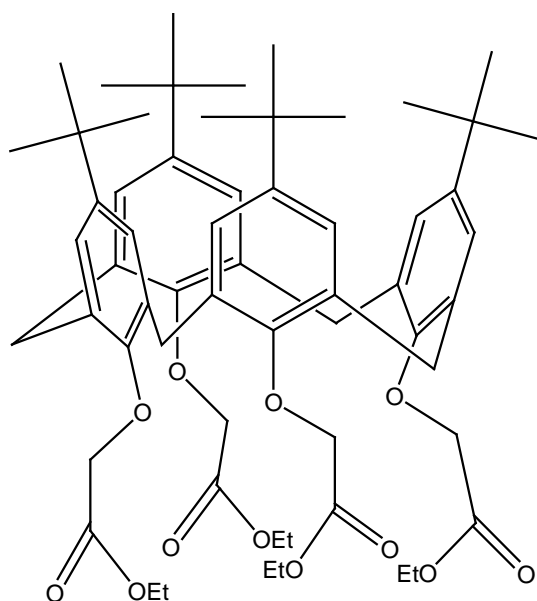


Figure 28 : Tétraéthyle ester *p*-tertbutylcalix[4]arène

Dans la plupart des cas, la complexation fait intervenir un site de réception du cation sur la partie basse du calixarène avec le solvant ou le contre-anion retenus dans la cavité. La complexation peut faire intervenir aussi plusieurs sites.

2.2 Calixarènes multi-récepteurs

Par exemple, Saiki et coll. [7,8] ont développé des calixarènes avec différents sites de réception permettant la complexation simultanée de Ag^+ par les fonctions bipyridines et Na^+ par les fonctions ester. (figure 29)

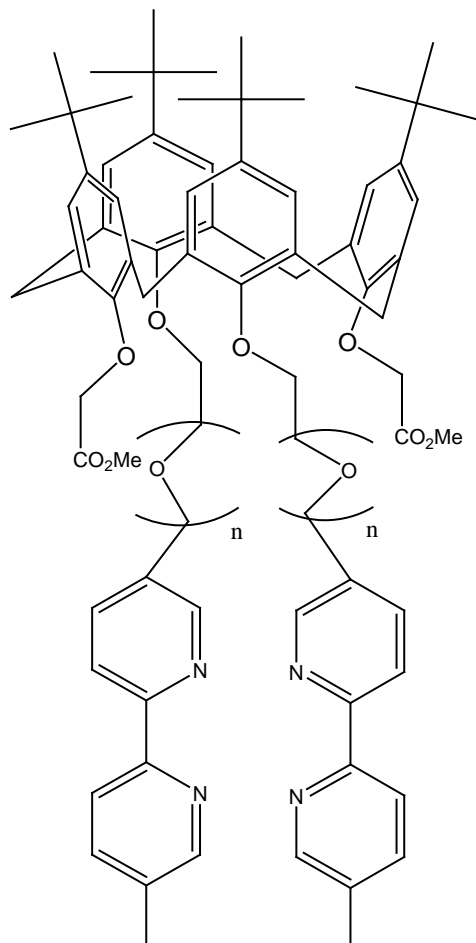


Figure 29 : Calixarènes multi-récepteurs développés par Saiki [7,8]

La complexation peut se faire aussi avec un site de réception pour le cation et un pour l'anion. Ces ligands permettent alors une extraction par paire d'ions qui est souvent plus efficace (principalement dû à un effet de synergie). Casnati et al. [9] ont développé de tels calixarènes (figure 30 a) le cation étant complexé sur la partie basse par l'éther couronne et l'anion sur la partie haute.

Tuntalani et coll. [10] ont synthétisé un ligand calixarénique tripodal capable de complexer les cations au niveau des atomes d'oxygènes et les anions au niveau des amines protonnées. (figure 30 b)

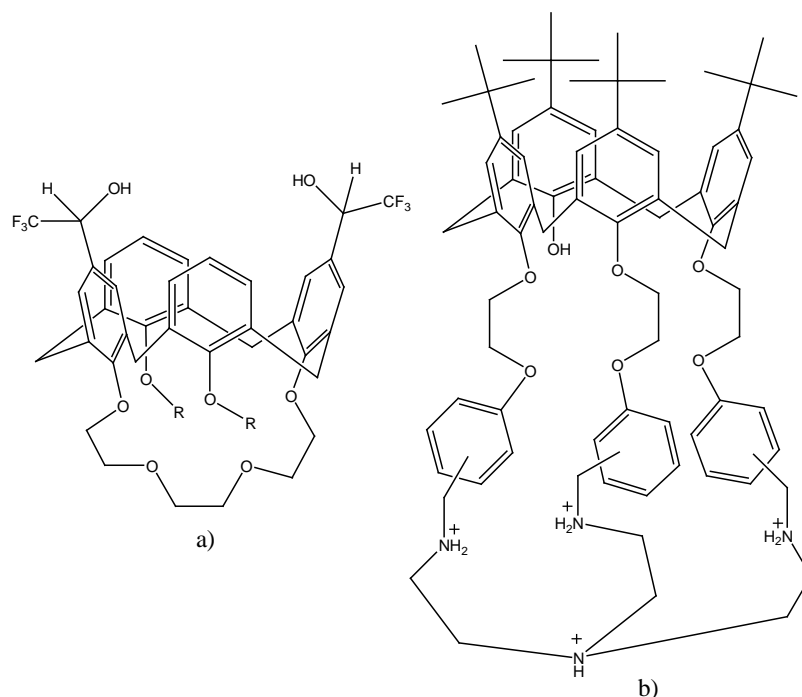


Figure 30 : Complexation par paire d'ions a) calixarène développé par Casnati [9] et b) calixarène tripodal [10]

Beer [11,12] a synthétisé une série de calixarènes hétéroditopiques de ruthénium (II) ou de rhénium(I) bipyridylcalix[4]arène. (figure 31)

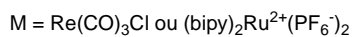
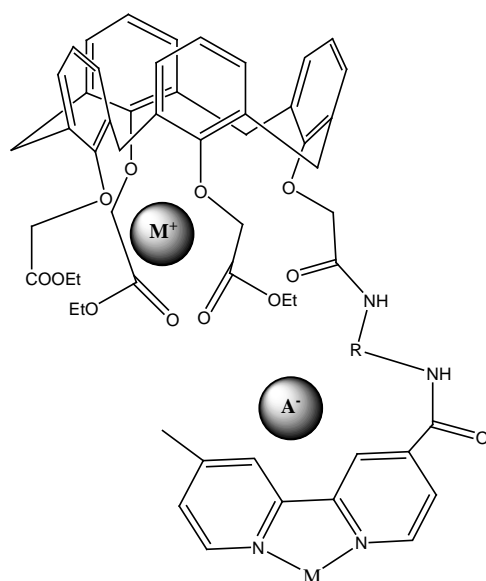


Figure 31 : Calixarènes hétéroditopiques de ruthénium (II) ou de rhénium(I) bipyridylcalix[4]arène.[11,12]

Les calixarènes ont de fait été largement employés en extraction liquide-liquide, dû à leurs propriétés de complexation, et à leur sélectivité.

Les calixarènes fonctionnalisés par des hétérocycles de type pyridine, bipyridine ou bithiazole ont reçu une attention toute particulière notamment dans notre laboratoire.

3. Les calix[4]arènes pyridylés et bipyridylés

3.1 Historique

Les premières études sur des calixarènes porteurs d'hétérocycles azotés ont été menées à la fin des années 80-début des années 90.

En 1989, Bottino et coll [13] ont fonctionnalisé la partie basse de calix[4]arènes en utilisant de la 2-chloropyridine et ont abouti à la formation d'espèces mono-, di-, tri- et tétra-substituées.(figure 32).

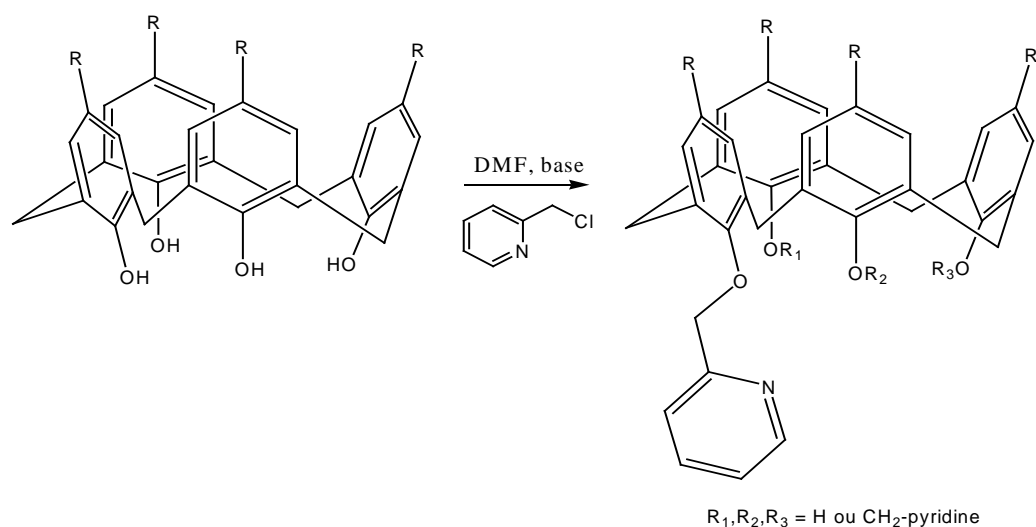


Figure 32 : Premiers Calix[4]arènes porteurs d'hétérocycles azotés

Plus tard, Shinkai [14] étendra ce procédé sur le *p*-tert-butylcalix[6]arène et le *p*-tert-butylcalix[8]arène, démontrant une fonctionnalisation totale de tous les groupements hydroxyles dans des conditions expérimentales similaires.

De plus, il prouva que ces calixarènes fonctionnalisés permettent l'extraction de métaux tels que l'argent (I) et le cuivre (II) contrairement aux calixarènes existants (principalement des calixarènes estérifiés) qui étaient limités à l'extraction des alcalins (Na^+ , K^+).

En 1992, l'influence de la base dans le nombre de substitutions ainsi que dans les conformations obtenues sur ces composés a été étudiée par Pallardo [15].

La même année, Beer et coll. [16] ont décrit la synthèse de ligands calixaréniques 1-3-bispyridyl, bis-bipyridyl et alkylthioéther ainsi que du premier cryptant calixarénique (figure 33)

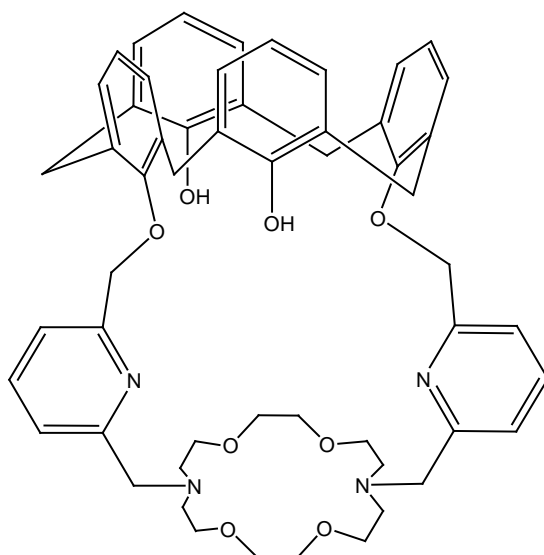


Figure 33 : Premier calix-cryptant

Le greffage d'unités bipyridines (6, 6'-diméthyl-2,2'-bipyridine) sur les fonctions hydroxyles du *p*-tert-butylcalix[4]arène a ensuite été étudié par Regnouf de Vains [17] qui a réussi à obtenir des substitutions régio-sélectives en position 1, 1-2, 1-3, 1-2-3, 1-2-3-4 en jouant sur la force des bases utilisées (figure 34). Les molécules obtenues ont permis, outre l'obtention de complexes de cuivre, de zinc, de nickel et de cobalt, l'extraction liquide-liquide sélective d'ions Ag(I) dans un mélange Ag/Pb.

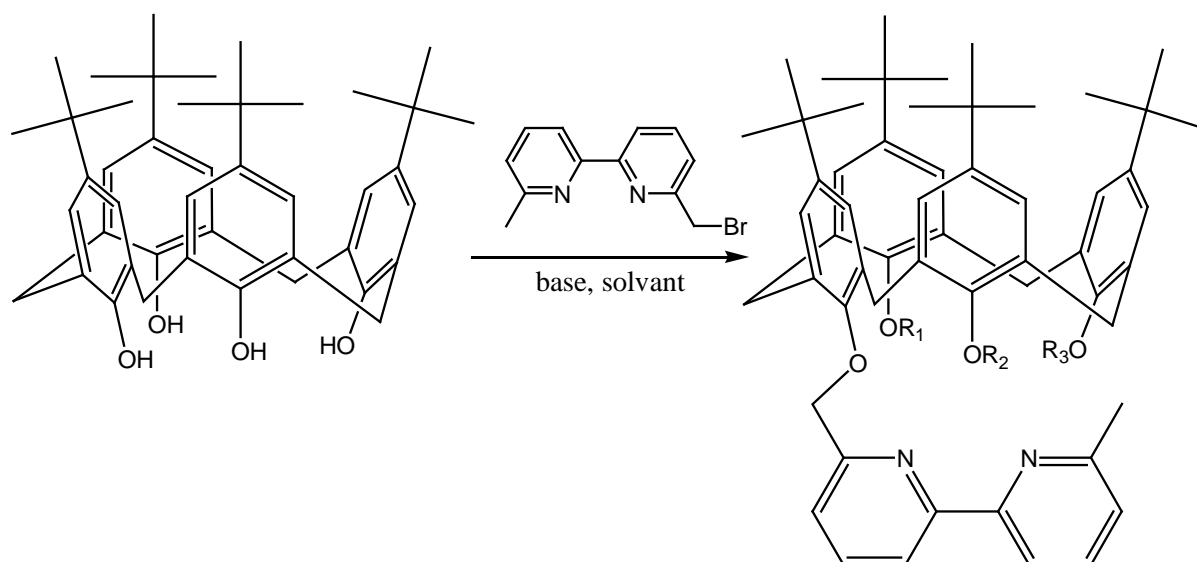


Figure 34 : Greffage régiosélectif du *p*-tert-butylcalix[4]arène par des 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridines.

Base	Solvant	Substitution
NaHCO ₃	CH ₃ CN	R ₁ , R ₂ , R ₃ = H : monosubstitution en position 1
NaH	DMF	R ₁ = bpy; R ₂ , R ₃ = H : substitution en position 1 et 2
K ₂ CO ₃	CH ₃ CN	R ₂ = bpy; R ₁ , R ₃ = H : substitution en position 1 et 3
Cs ₂ CO ₃	DMF	R ₁ , R ₂ = bpy, R ₃ = H : substitution en position 1, 2 et 3
NaH	DMF	R ₁ , R ₂ , R ₃ = bpy : substitution en position 1, 2, 3 et 4

Outre la 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine, la 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine a aussi été utilisée dans de ce type de fonctionnalisation. Tout d'abord Ziessel [18] qui étudia la complexation des lanthanides (europium et terbium) sur des systèmes comportant deux calix[4]arènes reliés par des ponts 5,5' diméthyl-2,2'-bipyridine au niveau des hydroxyles.

Dans un article de 1995 [19], il a été démontré que les unités 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine permettent une meilleure complexation des lanthanides que les unités 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine, dûe principalement à l'encombrement stérique généré par les méthyles en α des azotes. Grigg [20] utilisa des calixarènes mono- et di-subsstitués pour tester la complexation des ions Ru²⁺ (sous forme Ru²⁺(bipy)₂). (figure 35)

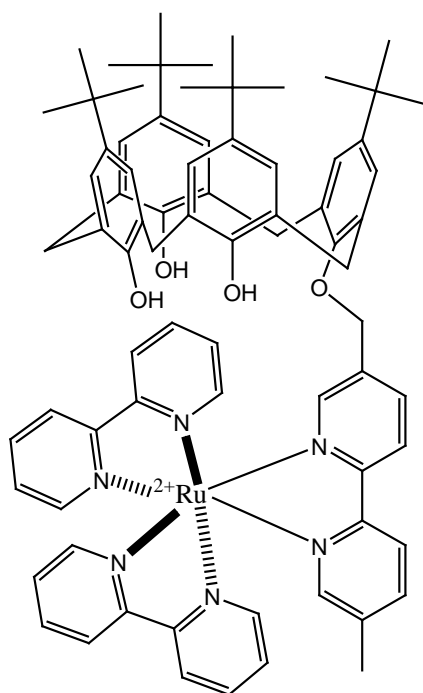


Figure 35: Complexation de Ru²⁺ sur un calixarène fonctionnalisé avec une unité 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine[20]

Il a été aussi décrit par Lüning et coll.[21,22] la synthèse de calix[6]arènes pontés en position 1,4 au niveau des hydroxyles par des motifs 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline (figure 36). Ces ligands permettent la complexation d'ions métalliques tels que Ag^+ et Cu^+ ainsi que les lanthanides (Tb, Eu, Yb).

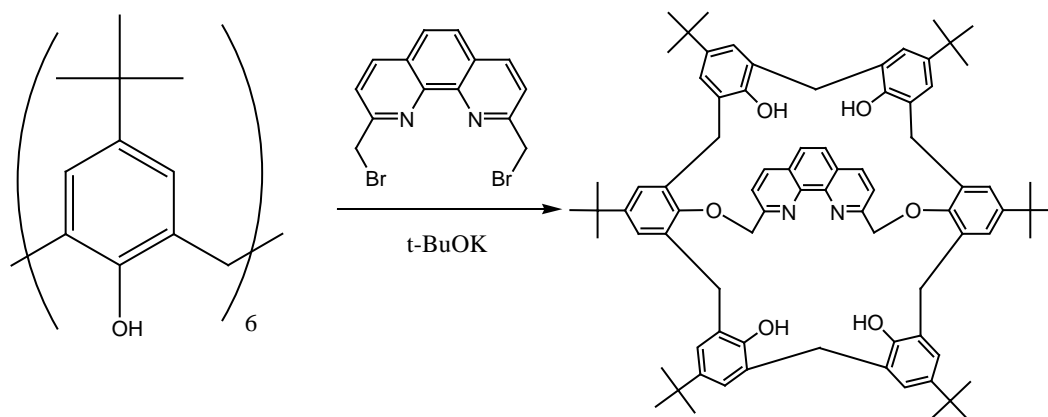


Figure 36 : Calix[6]arène ponté par une phénantroline

Beer et coll. [23,24] ont obtenu un calixarène ponté par une bipyridine en faisant réagir la 4,4'-bis(chloro-carbonyl)-2,2'-bipyridine sur un calix[4]arène fonctionnalisé en position 1 et 3 par une amine primaire. (figure 37).

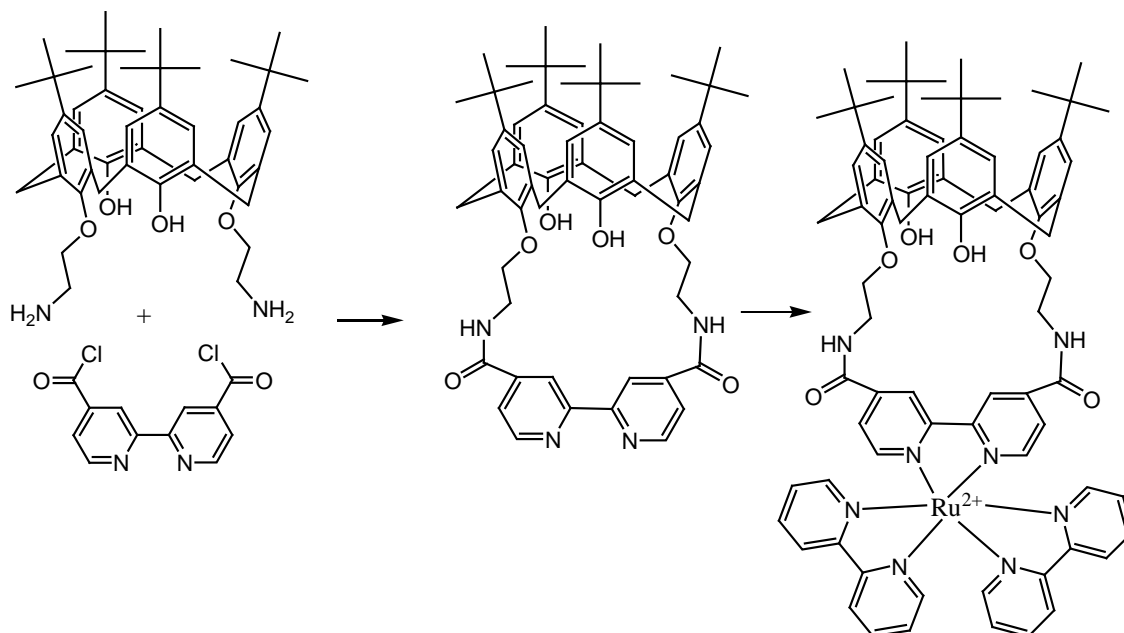


Figure 37 : Synthèse d'un calixarène ponté par une bipyridine *via* des fonctions amides

Plus récemment, Yeo [25] a adapté cette méthode sur un calix[6]arène. Des études sur des calixarènes fonctionnalisés sur la partie haute par des groupements bipyridines ont aussi été menées.

Regnouf de Vains et coll. [26] ont incorporé sur la couronne supérieure du calixarène ces fonctions en partant de calix[4]arènes *mono-* ou *di-*formylés sur lesquels réagissent des sels de phosphonium de 2-méthylpyridine ou de 6,6'-diméthyl-2-2'-bipyridine (réaction de Wittig). La double liaison est alors réduite par hydrogénation catalytique. (figure 38)

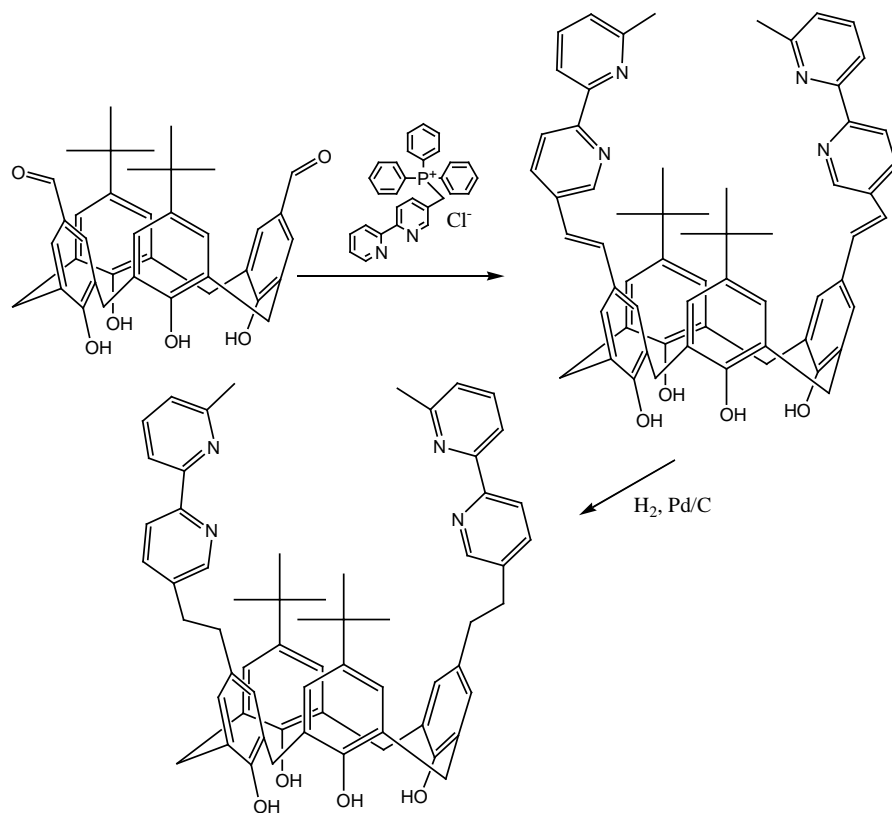


Figure 38 : Synthèse du calix[4]arène-bis-p-éthylényl-bipyridine

Des études de complexation avec du chlorure de cobalt (II) sur ce ligand ont montré que l'on obtenait un complexe binucléaire, avec un cobalt complexé par bis-hétérocycle (preuve par RX sur l'analogue monobipyridyle d'un complexe de cobalt intégrant les deux azotes hétérocycliques et deux chlorures coordinants en mode tétraédrique).

De la même manière que sur la couronne basse, Beer a greffé des unités bipyridines sur la partie haute *via* l'incorporation de fonctions amides et à étudier les propriétés complexantes de ce ligand, notamment sur le ruthénium (II).(figure 39)

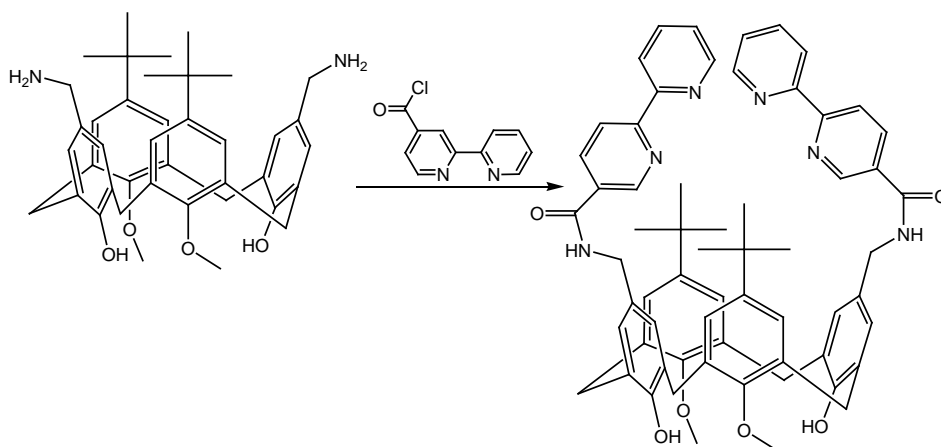


Figure 39 : Ligand porteur de deux fonctions bipyridyles sur la partie haute

Des études de greffages régiosélectifs du bithiazole sur la couronne basse du calixarène [27] ont été entreprises. (figure 40)

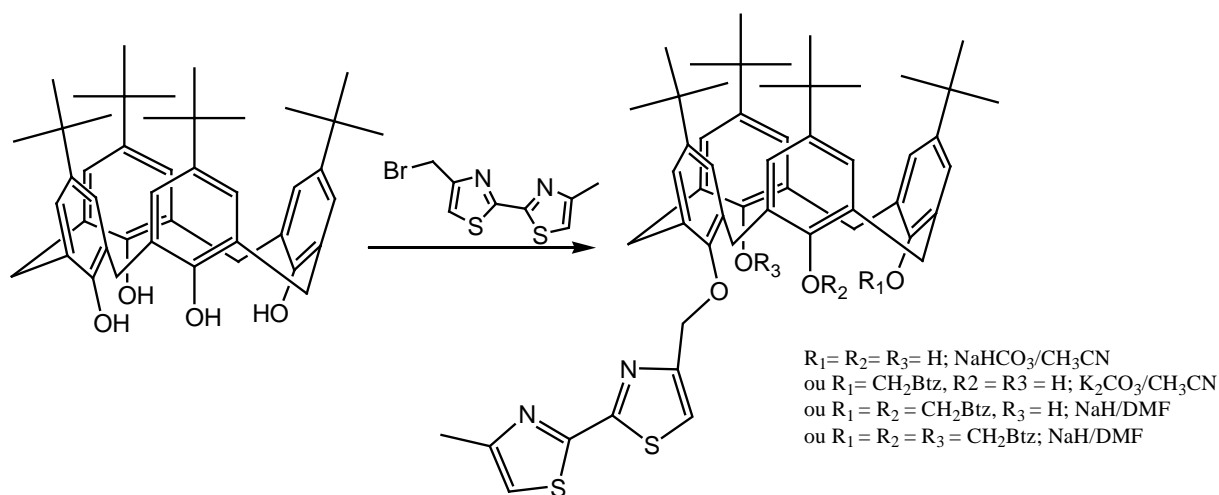


Figure 40 : Greffage du bithiazole sur la partie basse du *p*-tertbutylcalix[4]arène [27]

Le bithiazole présentant une forte fluorescence entre 380 et 400 nm, une étude sur les ligands synthétisés précédemment a été réalisée. Elle démontre un phénomène d'extinction de fluorescence dépendant du positionnement des fluorophores les uns par rapport aux autres, ou de la présence de Cu(I). L'extinction totale de fluorescence a permis de déterminer les stoechiométries des complexes obtenus, hémynucléaire pour le ligand monosubstitué, mononucléaire pour les ligands disubstitués et trisubstitués et di-nucléaire pour le ligand tétrasubstitué.[28]

Au niveau des calixarènes porteurs de bipyridines, Regnouf de Vains et coll. [29] ont réalisé l'étude par RX de cristaux d'un complexe mononucléaire bis-bipyridyl-bis-picolyl-calix[4]arène-Cu⁺.

L'objectif était de réaliser un ligand versatile susceptible de coordiner les ions Cu⁺ et Cu²⁺ au cours d'un processus redox en faisant intervenir la modification de la sphère de coordination liée au passage d'un état d'oxydation à l'autre.

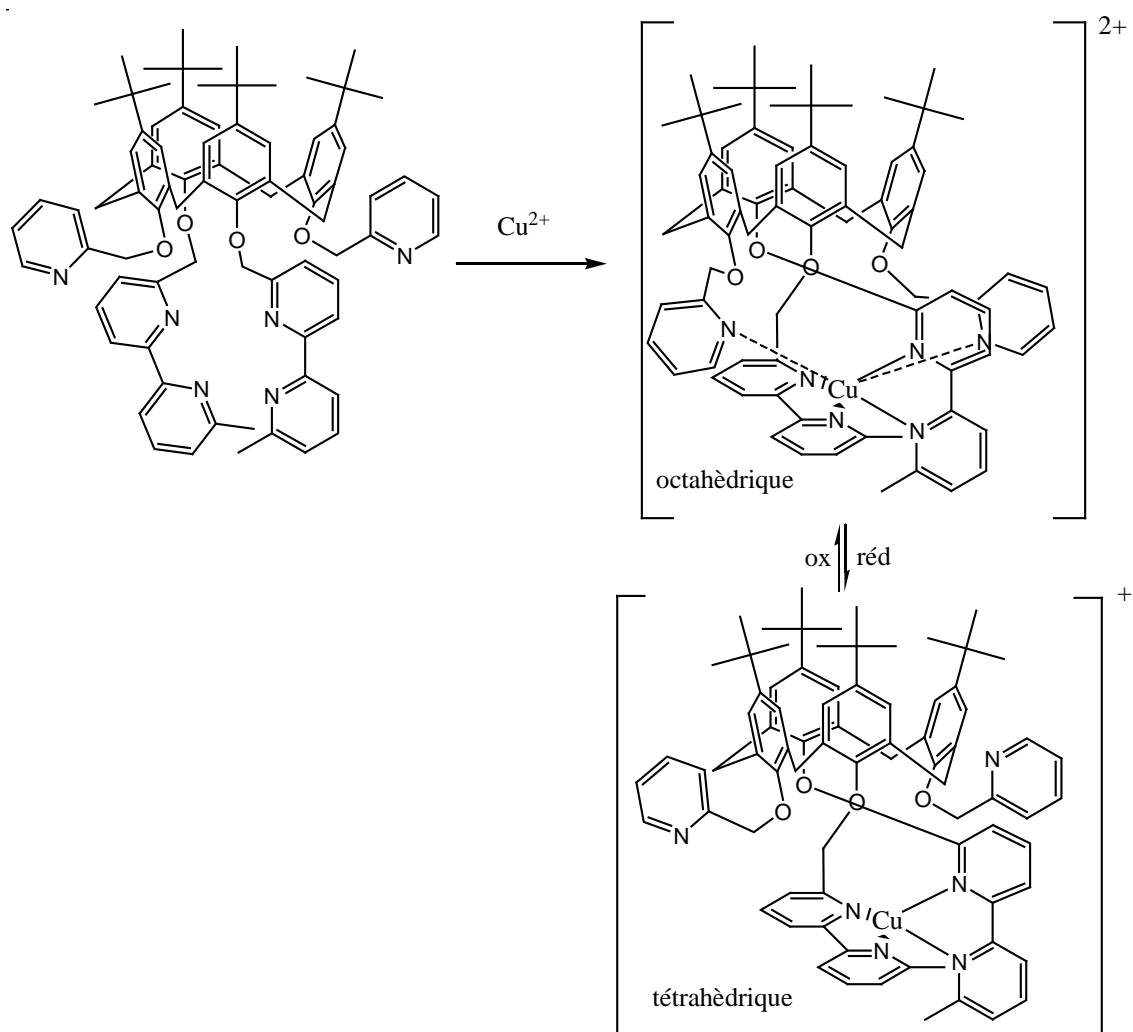


Figure 41 : Ligand versatile : recherche d'une coordination tétrahédrique (Cu(I)) et d'une coordination octahédrique (Cu(II)) [29]

Malheureusement, le complexe de cuivre (II) n'a pu être isolé, bien que son existence ait pu être démontrée par spectrométrie de masse. Ceci est dû à un phénomène d'auto-réduction du cuivre (II) en cuivre (I), imputé à une grande stabilité du complexe tétrahédrique du cuivre (I) ainsi qu'à la présence de substrats oxydables dans le solvant.

Par contre, la même méthodologie appliquée à l'analogue bithiazolé [29] fut couronnée de succès et a permis l'obtention des complexes de cuivre (I) et de cuivre (II) séparément.

Dalbavie et coll. [30] par la suite, ont réussi à obtenir un complexe monométallique de Cu(I) de géométrie de coordination tétraédrique. (figure 42)

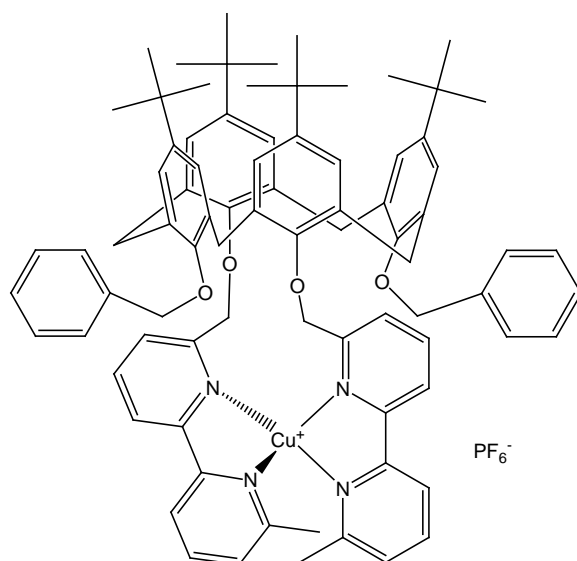


Figure 42 : Complexe tétraédrique de Cu(I) [30]

Des études plus approfondies sur ce même dérivé calixarénique ont été menées. Un complexe mononucléaire d'Ag(I), ainsi que des complexes binucléaires de Co(II), Zn(II) et Ni(II) ont été synthétisés et caractérisés. (figures 43 et 44).

De plus, il a été prouvé que ce ligand permettait l'extraction sélective de l'ion Ag^+ en solution dans un mélange binaire Ag(I)/Pb(II) et cela même avec un très fort excès de Pb(II) (rapport 1/10 000). [31]

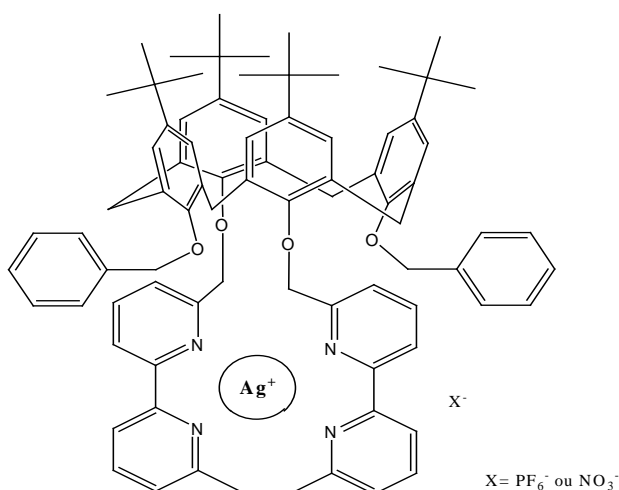


Figure 43 : Complexe mononucléaire d'Ag(I)

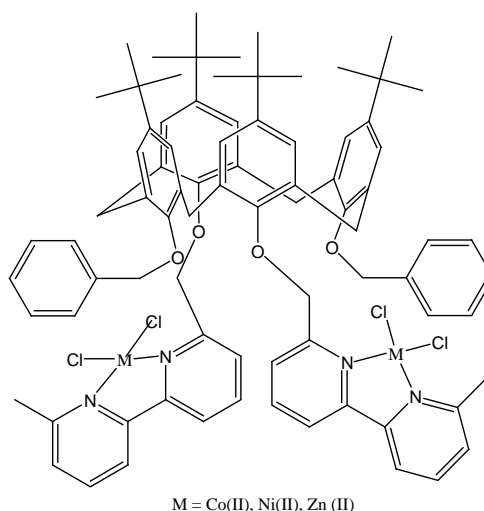


Figure 44: Complexes binucléaires de Co,Zn,Ni (II)

Psychogios et al.[32 a-d] ont ensuite synthétisé des ligands calixaréniques bisbipyridyles hydrosolubles en incorporant des fonctions hydrosolubilisantes sur la couronne haute

(sulfonate ou phosphonate) ou directement sur les bipyridines (fonction carboxylate). (figure 45)

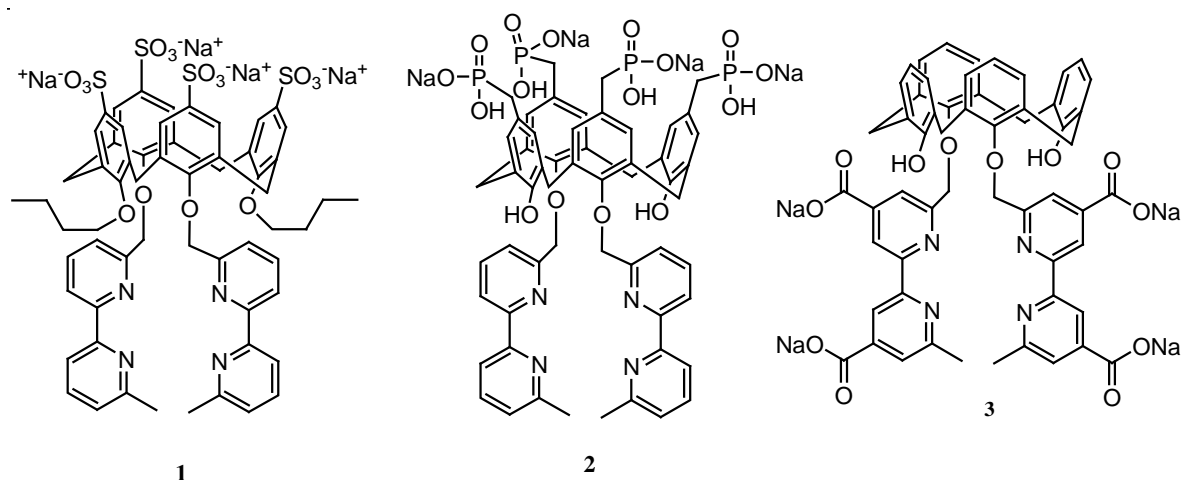


Figure 45 : Calixarènes bis-bipyridyles hydrosolubles [32 a-d]

Mourer et al.[32e] ont synthétisé de nouveaux ligands calixaréniques en incorporant deux fonctions (4-oxobutanoate) ou 4 acétates sur la partie haute du calixarène.

Dans tous les cas, ces ligands ont permis la complexation du cuivre(I) en phase aqueuse avec une stoechiométrie métal/ligand 1 :1, et certains présentent une grande stabilité contre la Serum Albumine Bovine. Plus tard, Engrand et coll.[33] synthétiseront un calix[4]arène tris-bipyridyle (figure 46) fonctionnalisé avec une ancre aminée pour le greffer sur des polymères naturels tels que le dextran 10000 et la cellulose.

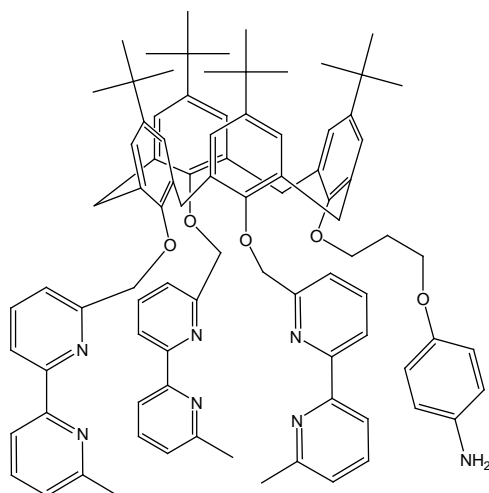


Figure 46 : Calixarène trisbipyridyle porteur d'un bras ancrage (amine). [33]

En partant de ces acquis, une partie de mon travail a donc été d'obtenir des dérivés calixaréniques de ce type (porteurs de 2 ou 3 bipyridines) et de les greffer sur divers supports polymériques (résine de Merrifield, de Wang, cellulose).

Des revues [34] traitent des calix[4]arènes et de leurs propriétés de complexation de manière très détaillée.

Références

- [1] Y. Liu, B. T. Zhao, H. Y. Zhang, T. Wada, Y. Inoue; *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, **2001**, 1219-1223: "Molecular design of calixarenes. Part 3. Complexation thermodynamics of light lanthanoid nitrates with a novel *p*-tert-butylcalix[4]arène Schiff base in acetonitrile: an enhanced Eu³⁺ selectivity by side-arm ligation".
- [2] M. Yaftian, M. Razipour, D. Matt; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2006**, (270), 357-361: "Extraction of thorium(IV) and europium(III) by a phosphorylated calix[4]arène in dichloromethane".
- [3] M. Burgard, M. R. Yaftian, C. Jeunesse, I. Bagatin, D. Matt; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2000**, (38), 413-421: "Mixed "amide-phosphoryl" calix[4]arènes. On the selectivity of two conformers towards alkali ion complexation".
- [4] M. R. Yaftian, M. Vahedpour, C. Jeunesse, D. Matt; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2003**, (47), 129-132: "Alkali Metal Complexation. Binding Properties of cone and partial-cone Calix[4]arènes Bearing a Mixed (O₂, O₂') Donor Set (O = Phosphine Oxide; O' = Amide or Ester)".
- [5] A. F. Danil de Namor, S. Chahine, E. Castellano, E. Eduardo, O. E. Piro; *J. Phys. Chem.*, **2005**, (109), 6743-6751: "Solvent Control on the Selective, Nonselective, and Absent Response of a Partially Substituted Lower Rim Calix(4)arene Derivative for Soft Metal Cations (Mercury(II) and Silver(I)). Structural and Thermodynamic Studies".
- [6] B. S. Creaven, M. Deasy, C. McKenna, A. B. Murray, D. Tobin; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, (7), 1282-1292: "Photocontrol of complexation of neutral and cationic species by *p*-tert-butylcalix[4]arène tetraethyl ester".
- [7] T. Saiki, J. Iwabuchi, S. Akine, T. Nabeshima; *Tetrahedron Lett.*, **2004**, (45), 7007-7010: "Synthesis and recognition behavior of multi-point receptors with binding sites for different metal ions".
- [8] T. Nabeshima, T. Saiki, K. Sumitomo; *Org. Lett.*, **2002**, (19), 3207-3209: "Modulation of Metal Recognition by a Novel Calix[4]arène Bearing Two Bipyridine Units as a Molecular Gate".
- [9] A. Casnati, A. Sartori, L. Pirondini, F. Bonetti, N. Pelizzi, F. Sansone, F. Ugozzoli, R. Ungaro; *Supramol. Chem.*, **2006**, (18), 199-218: "Calix[4]arène anion receptors bearing 2,2,2-trifluoroethanol groups at the upper rim".

- [10] **a)** T. Tuntulani, S. Poompradub, P. Thavornnyutikarn, N. Jaiboon, V. Ruangpornvisuti, N. Chaichit, Z. Asfari, Z. J. Vicens; *Tetrahedron Lett.*, **2001**, (42), 5541-5544 : “Aza crown ether calix[4]arènes containing cation and anion binding sites: effects of metal ions towards anion binding ability”. **b)** T. Tuntulani, S. P. Thavornnyutikarn, S. Poompradub, N. Jaiboon, V. Ruangpornvisuti, N. Chaichit, Z. Asfari, Z. J. Vicens; *Tetrahedron*, **2002**, (58), 10277-10285 : “Synthesis of tripodal aza crown ether calix[4]arènes and their supramolecular chemistry with transition-, alkali metal ions and anions”.
- [11] J. B. Cooper, M. G. Drew, P. D. Beer; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, (4), 392-401: “Heteroditopic rhenium(I) and ruthenium(II) bipyridyl calix[4]arène receptors for binding cation-anion ion pairs”.
- [12] J. B. Cooper, M. G. Drew, P. D. Beer; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, (16), 2721-2728: “Alkali metal cation cooperative anion recognition by heteroditopic bis(calix[4]arène) rhenium(I) bipyridyl and ferrocene receptor molecules”.
- [13] F. Bottino, L. Giunta, S. Pappalardo; *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 5407-5409: “Calix[4]arènes with Pyridine Pendant Groups. Regioselective Proximal Alkylation at the "Lower Rim"”.
- [14] S. Shinkai, O. Toshio, K. Araki, T. Matsuda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 4055-4057: “2-pyridylmethoxy)calixarenes: new versatile ionophores for Metal Extraction”
- [15] S. Pappalardo, L. Giunta, M. Foti, G. Ferguson, J. F. Gallagher, B. Kaitner, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 2611-24: “Functionalization of calix[4]arènes by alkylation with 2-(chloromethyl) pyridine hydrochloride”.
- [16] P. D. Beer, J. P. Martin, G. B. D. Drew ; *Tetrahedron*, **1992**, 48, 9917-9928: Calix[4]arène cryptand and new 1,3 bis-pyridyl-, bipyridyl and -alkylthioether calix[4]arènes designed to coordinate transition metal cations.
- [17] J-B. Regnouf-de-Vains, R. Lamartine; *Helv. Chim. Acta.*, **1994**, 77, 1817-1825 : “162. Synthesis and complexation properties of a new class of receptors based on a cone-configured tetra-*p*(*tert*-butyl)calix[4]arène-based and bipyridyls subunits”.
- [18] G. Ulrich, R. Ziessel; *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 6299-6302 : “Calix[4]arène-podands and barred-shaped calix[4]arène-cryptands based 5,5' -substitued -2,2'-bipyridine subunits”.
- [19] N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casnati, C. Fischer, R. Ziessel, R. Ulrich; *New. J. Chem.*, **1995**, 19, 137-140: “Synthesis and luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺ complexes with novel calix[4]arène ligand carrying 2,2'-bipyridine subunits”.

- [20] R. Grigg, J. M. Holmes, S. K. Jones, W. D. J. A. Norbert; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 185-187: "Luminescent pH-sensors based on *p*(*tert*-butyl)calix[4]arène-linked ruthenium(II) trisbipyridyl complexes".
- [21] **a)** H. Ross, U. Lüning; *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 4539-4542: "Concave reagents-23. Synthesis of a calix[6]arene bridged by a 1,10-phenantroline". **b)** F. Löffler, U. Lüning, G. Gohar; *New. J. Chem.*, **2000**, 24, 935-938: "Concave reagents part 33: transition metal complexes of 1,10-phenantroline bridged-calix[6]arene". **c)** J. P. W. Eggert, J. M. Harrowfield, U. Lüning, B. W. Skelton, A. H. White; *Polyhedron.*, **2006**, 25, 910-914: "Lanthanide(III) ion coordination by a concave reagent".
- [22] H. Ross, U. Lüning; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2555-2557: "Concave reagents based on calixarenes".
- [23] P. D. Beer, Z. Cheng, A. J. Goulden, A. Grieve, D. Derek, F. Szemes, T. Wear; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1269-1270: "Anion recognition by novel ruthenium(II) bipyridylcalix[4]arène receptors molecules".
- [24] F. Szemes, D. Heseck, Z. Cheng, S. W. Dent, M. G. B. Drew, A. J. Goulden, A. R. Graydon, A. Grieve, R. J. Mortimer, T. Wear, J. S. Weightman, P. D. Beer; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5868-5879: "Synthesis and characterization of novel acyclic, macrocyclic, and calix[4]arène ruthenium(II) bipyridyl receptor molecules that recognize and sense anions".
- [25] G. C. Nam, N. J. Jeon, B. J. Ryu, H. M. Yeo; *Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo*, **2009**: "Preparation of calix[6]arene compound containing bipyridine-metal complex moiety as anion sensor".
- [26] **a)** J-B. Regnouf-de-Vains, R. Lamartine; *Tetrahedron. Lett.*, **1996**, 37, 6311-6314: "Wittig reaction on calixarene upper rim. Access to conjugated bipyridyl and podands". **b)** J-O. Dalbavie, J-B. Regnouf-de-Vains, R. Lamartine, S. Lecocq, M. Perrin; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 683-691: "Complexation of cobalt(II) at the upper rim of two new calix[4]arène/bipyridine-based podands".
- [27] S. Pellet-Rostaing, J-B. Regnouf-de-Vains, R. Lamartine, *Tetrahedron. Lett.*; **1996**, 37, 5889-5892: "2,2'-Bithiazolyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]arène podands. Synthesis and fluorescence properties".
- [28] S. Pellet-Rostaing, J-B. Regnouf-de-Vains, R. Lamartine, P. Meallier, S. Guittoneau, B. Fenet; *Helv. Chim. Acta*, **1997**, (80), 1229-1243: "Fluorescence quenching of 2,2'-bithiazole-containing calix[4]arènes by copper(I). Access to the corresponding [ML₂],[ML], and [M₂L] copper(I) complexes".

- [29] **a)** J-B. Regnouf de Vains, R. Lamartine, B. Fenet, C. Bavoux, A. Thozet, M. Perrin; *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 1607-1619: “Synthesis and reductive complexation properties of a cone-configured tetra[*p*-(*tert*-butyl)]calix[4]arène incorporating bipyridyl and pyridine subunits. NMR characterization and crystal structure of its chiral copper(I) complex”. **b)** S. Pellet-Rostaing, J-B. Regnouf de Vains, R. Lamartine, B. Fenet; *Inorg. Chem. Comm.*, **1999**, 2, 44-47: “A bithiazole-containing calix[4]arène podand as versatile ligand for copper(I) and copper(II)”.
- [30] J-O. Dalbavie, J-B. Regnouf-de-Vains, R. Lamartine, M. Perrin, S. Lecocq, B. Fenet ; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 4, 91-909: “A calix[4]arène-based bipyridine podand as versatile ligand for transition metal cations”.
- [31] J-B. Regnouf-de-Vains, J-O. Dalbavie, R. Lamartine, B. Fenet, *Tetrahedron Lett.*; **2001**, 42, 2681-25684: “Quantitative solvent extraction from neutral aqueous nitrate media of silver(I) against lead(II) with a new calix[4]arène-based bipyridine podand”.
- [32] **a)** N. Psychogios, J-B. Regnouf-de-Vains; *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 7691-7693: “A new water-soluble calix[4]arène podand incorporating *p*-phosphonate groups and 2,2'-bipyridine units”. **b)** N. Psychogios, J-B. Regnouf-de-Vains; *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 77-80: “A new water-soluble calix[4]arène podand incorporating *p*-sulphonate groups and 2,2'-bipyridine units”. **c)** N. Psychogios, J-B. Regnouf-de-Vains; *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 2799-2800: “A new water-soluble ligand based on a calix[4]arène substituted by 2,2'-bipyridine chelating units”. **d)** N. Psychogios, J-B. Regnouf-de-Vains et H. M. Stoeckli-Evans; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 2514-2523: “A water-soluble calix[4]arène-based podand incorporating 4,4'-dicarboxy- 2,2'-bipyridine chelating units – Synthesis and complexation properties toward copper ions”. **e)** M. Mourer, J-B. Regnouf de Vains; *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 1895-1899: “New water-soluble calix[4]aren-based bipyridyl podands incorporating carboxylate groups”.
- [33] P. Engrand, J-B. Regnouf-de-Vains; *Tetrahedron Letters.*, **2002**, 49, 8863-8869: “A bifunctional calixarene designed for immobilisation on a natural polymer and for metal complexation”.
- [34] **a)** B. S. Creaven, D. F. Donlon, J. McGinley; *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 893-962: “Coordination chemistry of calix[4]arene derivatives with lower rim functionalisation and their applications”. **b)** W. Sliwa, T. Girek; *J.Incl.Phenom. Macrocycl. Chem.*; **2010**, 66, 15-41: “Calixarene complexes with metal ions”. **c)** C. Wieser, C. Dieleman, D. Matt; *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 165, 93-161: “Calixarene and resorcinarene ligands in transition metal chemistry”.

CHAPITRE 4

GREFFAGE DE CALIXARENES SUR SUPPORTS SOLIDES

1.Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, la capacité des calixarènes à complexer les cations (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, lanthanides..) en solution a été largement étudiée et décrite.

Le passage à une extraction solide-liquide représente depuis de nombreuses années, une alternative de grand intérêt à l'extraction liquide-liquide, dans le sens où le matériau solide, du fait de sa manipulabilité, autorise un dimensionnement industriel ou domestique et un recyclage potentiel sans solvants organiques. De nombreux systèmes complexants ont été incorporés dans divers types de polymères, et les calixarènes n'ont pas été oubliés. Nous présentons dans ce qui suit une revue rapide de l'état de l'art.

Le passage d'un calixarène « libre » à « polymère » peut s'effectuer de différentes manières. La première méthode consiste à réaliser des réactions de copolymérisation où le calixarène joue le rôle d'une entité monomérique du copolymère. Ces réactions permettent en général une incorporation plus importante d'entités calixaréniques, et donc un pouvoir d'extraction plus élevé (quantité de cation métallique extrait beaucoup plus important) mais une perte de sélectivité.

Une deuxième méthode consiste à greffer le calixarène sur des polymères naturels (cellulose, chitosane..) ou sur des supports polymériques fonctionnalisés. Les exemples les plus courants sont des polymères à base de polystyrène copolymérisé avec du divinylbenzène, porteurs de fonctions :

- chlorométhyle (résine de Merrifield)
- benzaldéhyde (résine de Wang)
- amines primaires
- alcool

Nous ne détaillerons pas ici le cas des résines imprégnées (ex : résine Amberlite) où les unités calixaréniques sont retenues dans les micropores du polymère sans former de liaisons avec celui-ci. [1,2,3,4]

2. Polymérisation directe de calixarènes

Les premiers travaux sur la polymérisation de calixarènes ont été réalisés par Harris [5,6]. Ces études se sont portées sur des polythioéthers et des polyéthers calixaréniques, ainsi que sur des polymérisations avec des dérivés acryliques.

Nakamoto [7] et Shinkai [8,9,10] ont montré l'affinité de polymères de calix[6]arènes, destinés à la récupération d'ions métalliques envers l'ion uranyle UO_2^{2+} .

Dondoni et coll.[11,12] ont synthétisé un copolymère en condensant le bisphénol-A et le 1,3-diméthoxycalix[4]arène avec du dibromométhane (figure 47). Il a obtenu aussi un copolyester en remplaçant le dibromométhane par le 1,4-dichlorocarbonylbenzène. Les copolymères obtenus présentent une capacité extractive dix fois plus importante sur Ag^+ que le dérivé calixarénique libre en extraction liquide-liquide. Il est supposé dans ce cas que cette amélioration est due au fait que le calixarène change de conformation et passe de sa forme cône à sa forme cône partiel.

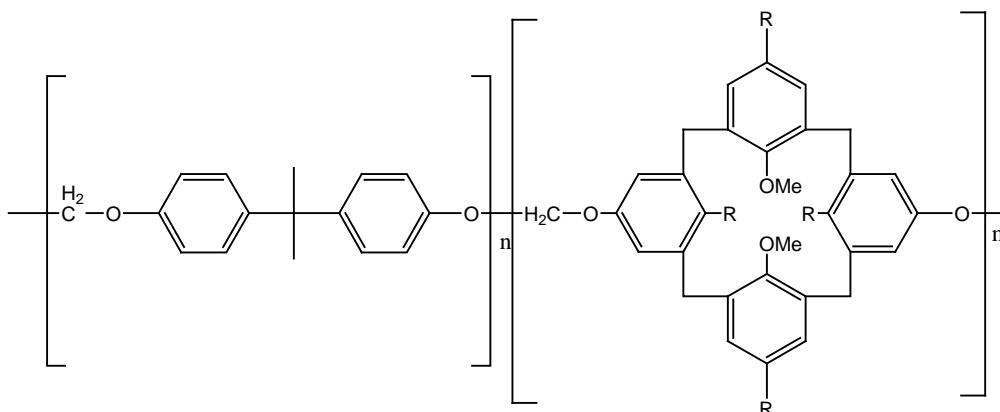


Figure 47 : Copolymère obtenu par condensation sur le bisphénol-A [11,12].

Yilmaz et coll.[13] ont adapté cette réaction de copolymérisation avec des dérivés calixaréniques fonctionnalisés par des groupes alkylnitriles en position 1,3 (figure 48). Les copolymères obtenus, permettent l'extraction d'alcalins et de métaux de transition, mais ne présentent plus de sélectivité. En effet, ces mêmes dérivés calixaréniques incorporés sur résine de Merrifield (figure 64) permettent l'extraction sélective de Pb^{2+} et Cd^{2+} . [46,47]

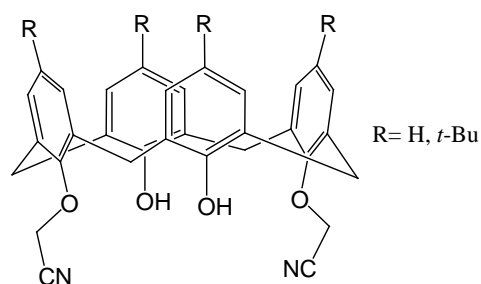


Figure 48 : Dérivés calixaréniques nitrilés copolymérisés avec le bisphénol-A [13].

Dondoni et coll.[14] ont aussi copolymérisé un calixarène-éthercouronne avec le 2,4-toluène diisocyanate pour obtenir un co-polyuréthane. Ce co-polymère permet d'extraire les ions alcalins ainsi que Ag^+ .

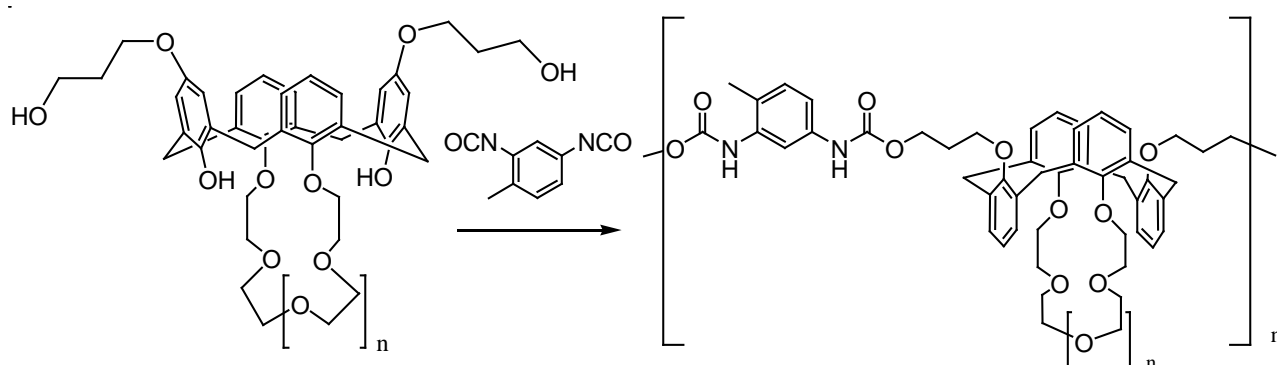


Figure 49 : Copolyuréthane-calixarène [14].

Tabakci et coll. [15] ont polymérisé un calix[4]arène-thioéthercouronne en utilisant le chlorure d'adipoyle. Le monomère calixarénique qui possédait une sélectivité pour Pb(II) , Hg(II) et Cu(II) l'a perdue une fois copolymérisé.(figure 50)

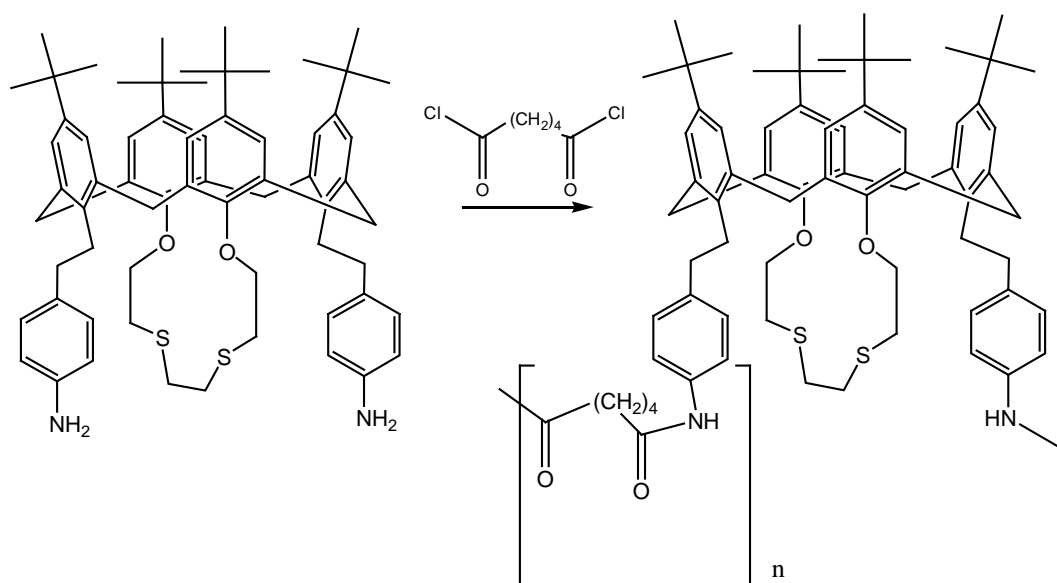


Figure 50 : Copolymère synthétisé par Tabakci [15].

Miloshev et coll.[16] ont réalisé une copolymérisation radicalaire entre le styrène et différents isopropénylcalix[8]arènes, mais les copolymères obtenus n'ont pas démontré une sélectivité significative dans l'extraction de cations tels que Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ag^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} et Co^{3+} . En 2009, Inoue [17,18] a synthétisé des polymères de calixarènes reliés par des ponts méthyléniques en position para en faisant réagir le calixarène en milieu acide avec du trioxane. Le polymère (figure 51) présente une forte capacité extractive (1,34 mole de Pb^{2+} /kg) et a permis la séparation du plomb à partir d'un mélange Pb(II)/Zn(II) .

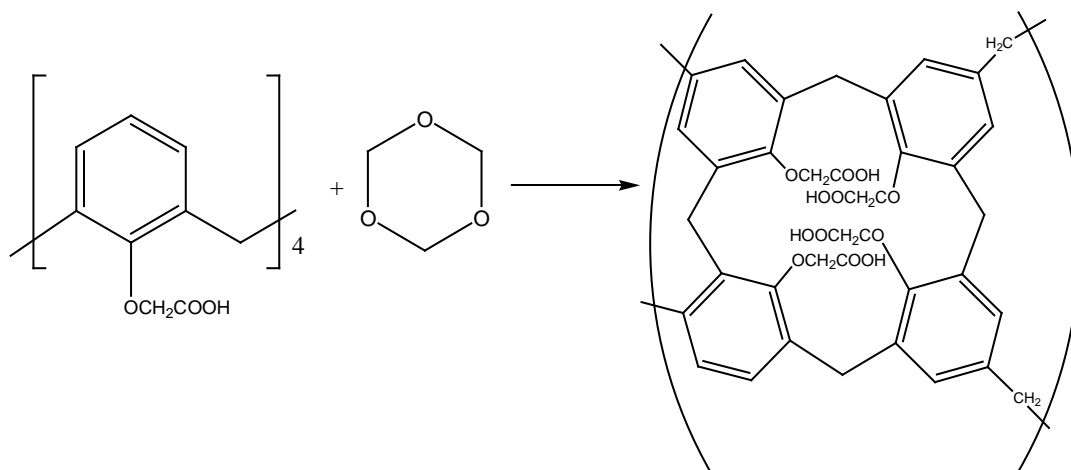


Figure 51 : Polymérisation du calix[4]arène par le trioxane [17].

Inoue a alors utilisé cette méthodologie sur un calix[4]arène porteur de 4 groupes picoline. A pH inférieur à 3, le polymère obtenu (figure 52) n'a pas d'affinité pour le sodium, le potassium, le plomb et le fer, par contre il montre une capacité envers les ions Ag^+ (0,7 mol/kg).

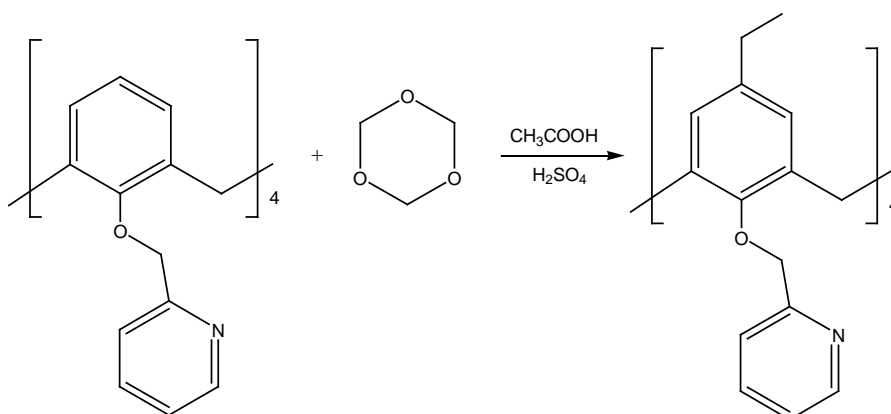


Figure 52 : Résine calixarénique obtenue à partir du 25,26,27,28-tetrakis(2-pyridylméthoxy)calixarène [18].

3. Immobilisation de calixarènes sur des supports silylés

Plusieurs travaux sur l'immobilisation de calixarènes sur silice ont aussi été menés. Notamment Zhang et coll. [19,20] ont décrit le greffage de calixarènes porteurs de groupes N-

sulphonyle carboxamide sur gel de silice. Les polymères obtenus permettent une bonne extraction de Pb^{2+} et Hg^{2+} .

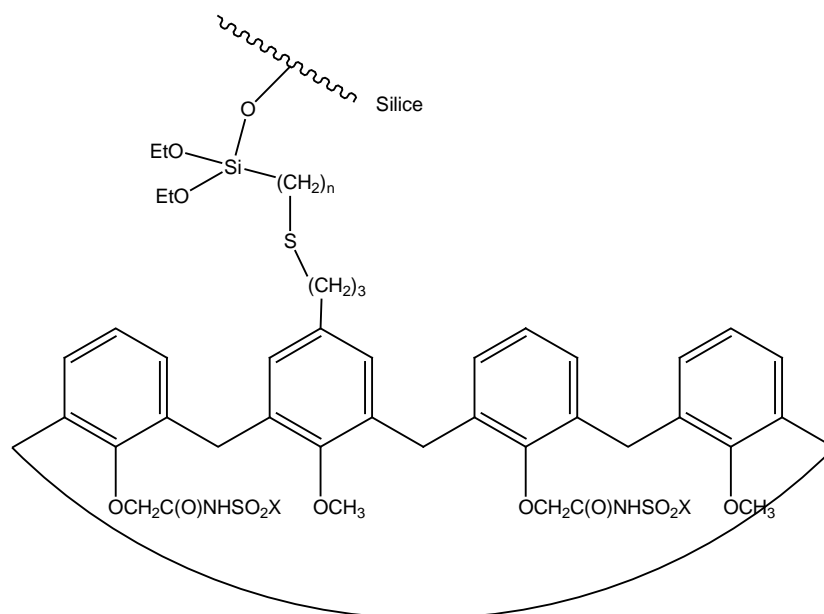


Figure 53 : Calixarène sulphonyle carboxamide greffé sur gel de silice [19,20].

Tabakci et coll.[21] ont immobilisé un calix[6]arène hexa-acide acétique sur un gel de silice aminopropylé et ont étudié sa capacité extractive sur le chrome(VI). (figure 54)

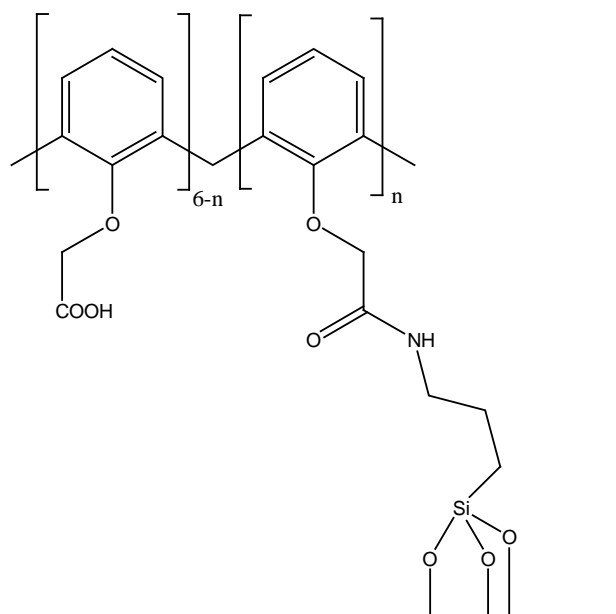


Figure 54 : Calix[6]arène immobilisé sur gel de silice aminopropylé [21].

Des résines polysiloxanes avec des calixarènes immobilisés par formation d'une liaison amide ont aussi été préparées. Duhart [22] extrait sélectivement le césium (I) par rapport au sodium (rapport de 350) en immobilisant un calix[4]arènebiséther couronne [6]. (figure 55)

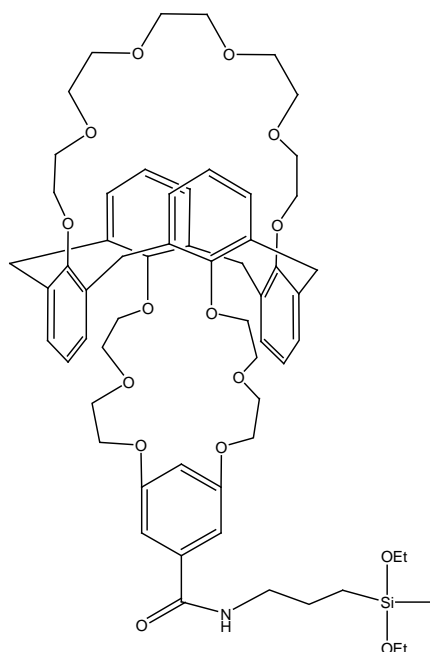


Figure 55 : Greffage sur résine polysiloxane [22].

Plus récemment, Yilmaz et coll. [23] ont mis au point une résine de polysiloxane contenant un bis(cyanométhoxy)calix[4]arène permettant l'extraction de métaux de transition (Ni^{2+} , Co^{2+} ...) ainsi que de Pd(II) sans constater de sélectivité notable cependant. Des résines polysiloxanes ont été synthétisées par condensation de dérivés aminopropyl/ hexylsiloxane sur le 1,3-bis-glycidyl-*p*-tertbutylcalix[4]arène, suivi d'une copolymérisation par le tétraéthoxysilane. [24,25] (figure 56)

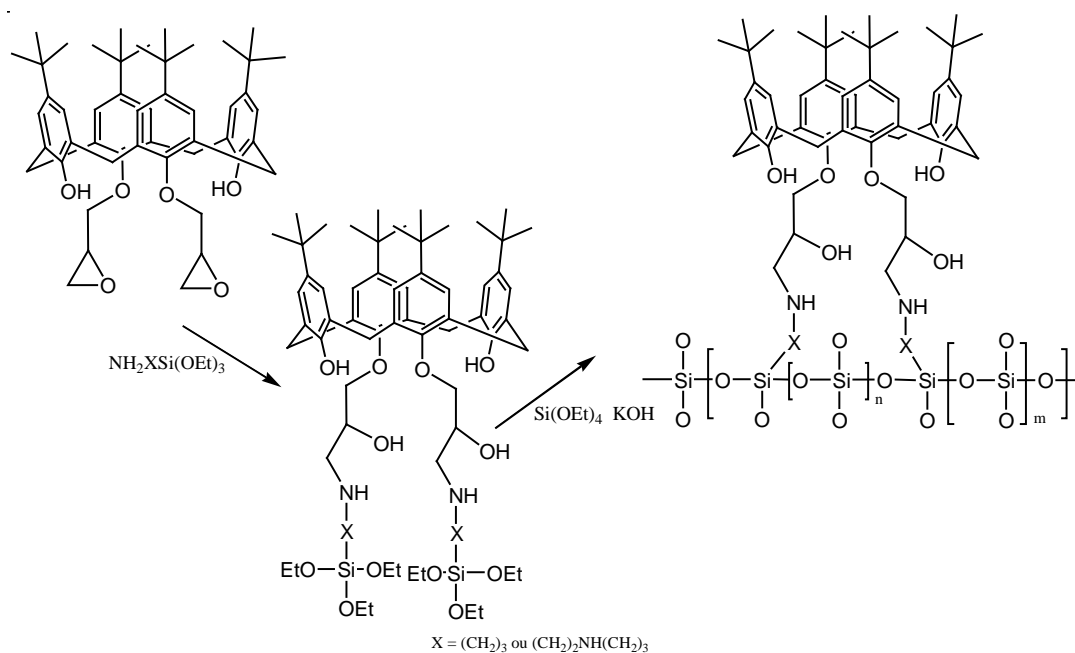


Figure 56 : Condensation de dérivés aminopropyl/ hexylsiloxane sur le 1,3-bis-glycidyl-*p*-tertbutylcalix[4]arène [24,25].

Le *p*-tertbutylcalix[6]arène-1,4-éthercouronne-4 a aussi été immobilisé suivant cette méthodologie et permet l'extraction d'alcalins (Li^+ , Na^+ , and K^+) et de métaux lourds et de transition (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , et Hg^{2+}).[26]

4. Greffage de calixarènes sur des polymères naturels (cellulose, chitosane)

Les polymères naturels sont très abondants et peu coûteux. Malgré cet avantage, peu de publications traitant de leurs utilisations comme support de calixarènes sont parues pour l'instant. Cela est probablement dû au fait que le taux de greffage par des unités calixaréniques sur ce type de polymères est beaucoup plus bas que pour les polymères synthétisés, et donc que la capacité extractive de ce type de matériau est moindre (inférieur à 0,5 mol/kg).

Le greffage de calixarène sur des polymères naturels a surtout été étudié sur la cellulose et le chitosane.

Tabakci et coll.[27] ont greffé un bis-méthylènitricalex[4]arène sur cellulose. La cellulose a été traitée par TiCl_4 puis fonctionnalisée par réaction sur le 3-glycidoxypropyle triéthoxysilane (GPTES) ou sur le le 3-aminopropyle triéthoxysilane (APTES).

Le greffage se fait alors par attaque nucléophile d'un phénolate issu d'un groupement hydroxyle du calixarène sur la fonction époxyde de la cellulose fonctionnalisée **2**, soit par une mono-fonctionnalisation (acide carboxylique) du bis-méthylènitricalex[4]arène et formation d'une liaison amide avec **1**.(figure 57)

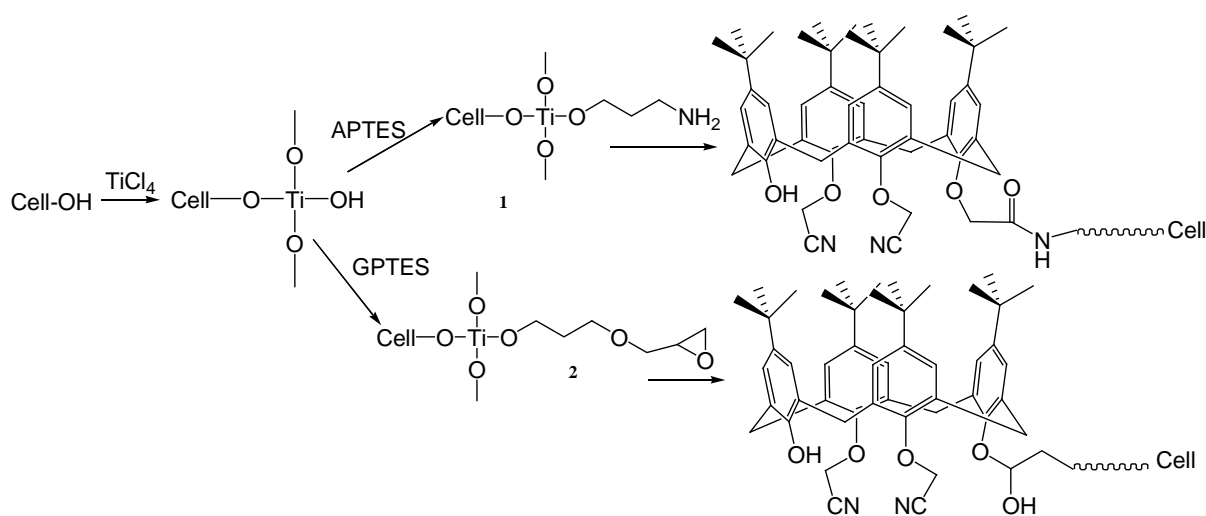


Figure 57 : Fonctionnalisation de la cellulose [27].

Yang et al. [28] ont fait réagir un 1,3-bis-époxypropylcalix[4]arène avec un dérivé cellulosique diéthylènetriamine ou triéthyltétramine. La cellulose obtenue présente une adsorption sélective pour Ni^{2+} .

Ji et al. [29] ont greffé un tétraoxypropylcalix[6]arène 1-4(éther-couronne-4) avec un dérivé de cellulose polyéthylèneimine qui donne une selectivité pour Na^+ et Ag^+ .

Au sein du GEVSM, Engrand et al. [30] ont développé une méthode de couplage entre le dextran 10000 et un calixarène tris-bipyridyl porteur d'un bras d'ancrage aminé en utilisant le chlorure de cyanuryle comme réactif de jonction. Il a permis la complexation et la stabilisation du Cu(I) en solution aqueuse. Cette méthodologie a été aussi adapté sur cellulose (figure 58)

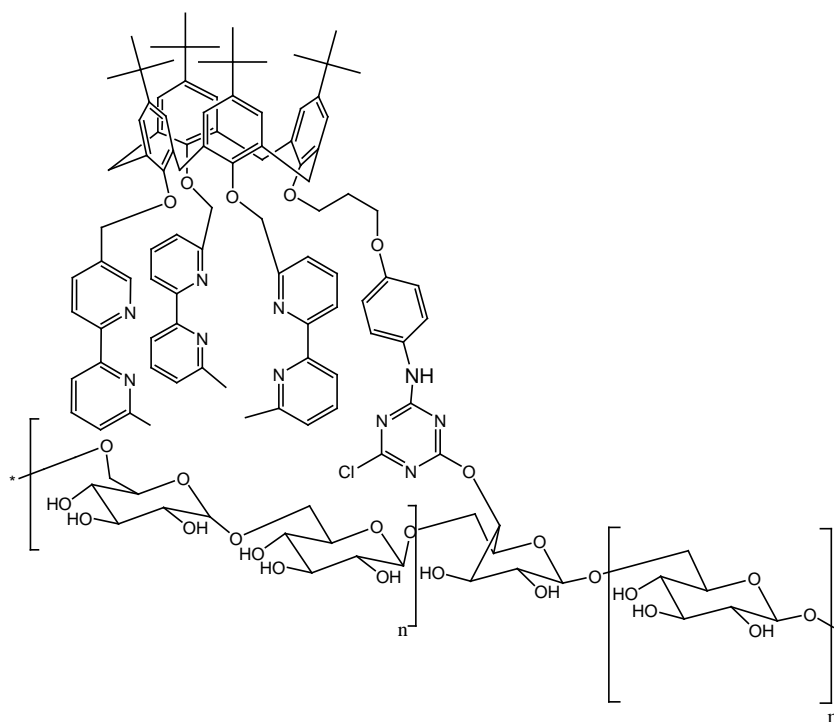


Figure 58 : Greffage sur cellulose d'un calix[4]arène trisbipyridyl par un linker triazine [30]

Des études sur le greffage de calixarènes sur du chitosane ont aussi été entreprises. Le chitosane est un polyside composé de la distribution aléatoire de D-glucosamine liée en β -(1-4) (unité désacétylée) et de N-acétyl-D-glucosamine (unité acétylée). Il est produit par désacétylation chimique (en milieu alcalin) ou enzymatique de la chitine, le composant de l'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamars...). Le degré d'acétylation (DA) est le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre d'unités totales (figure 59). Le chitosane a un degré d'acétylation inférieur à 50.

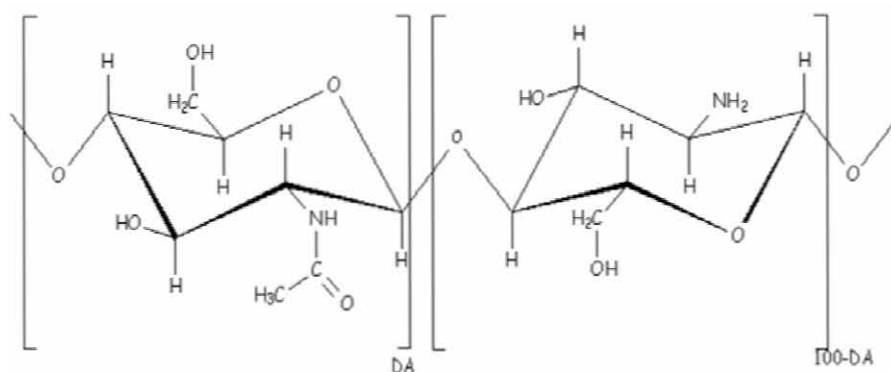


Figure 59 : Structure du chitosane

Tabakci [31] a greffé le même dérivé calixarénique bis-fonctionnalisé par des groupements nitriles sur le chitosane en utilisant comme agent de couplage le N,N'-diisopropylcarbodiimide. Malgré une bonne capacité extractive vis-à-vis de Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ..., le chitosane greffé ne montre aucune selectivité sur les métaux de transition.

Liu et al.[32] ont synthétisé le 1,3-bis-(4-chloro-3-oxabutyl)-2,4-dihydroxy-*p*-tert-butylcalix[4]arène et l'ont greffé en milieu basique sur le chitosane pour des études d'extraction sur Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ et Hg^{2+} .(figure 60)

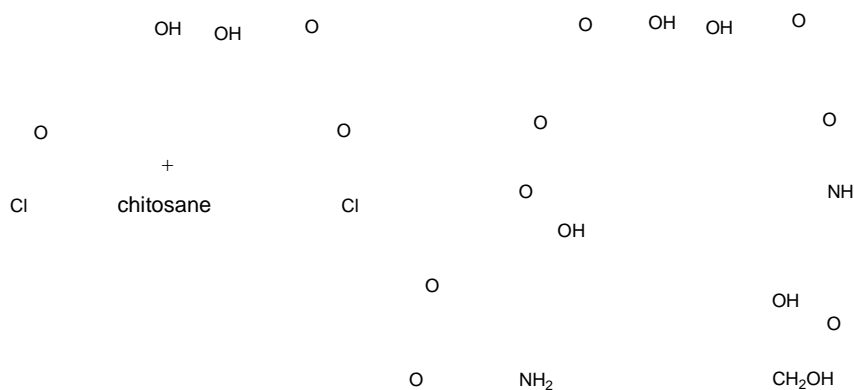


Figure 60 : Calixarène bis-fonctionnalisé greffé par Liu sur le chitosane [32].

Un certain nombre de publications traitant de greffage de calixarènes sur chitosane étant rédigé en chinois, nous n'avons eu accès qu'aux résumés.

Tang et al.[33] ont greffé sur le chitosane un calix[6]arène présentant une affinité de complexation pour le chrome (III) et le cuivre (II).

Des calix[4]arènes du type 1,2-glycidyl éthers ont été aussi greffés sur le chitosane modifié [34,35,36].

5. Greffage de calixarènes sur des polymères fonctionnalisés (résine de Merrifield...)

Le greffage de calixarènes sur résine de Merrifield a été particulièrement étudié pour l'instant. Cela est dû au fait que les réactions sont assez simples à mettre en œuvre et que les polymères obtenus sont très stables.

Jain et al. [37,38,39,40] ont immobilisé un dérivé calix[4]arène-para-semicarbazone (figure 61) sur la résine de Merrifield, par substitution nucléophile du chlore par un groupe hydroxyle du calixarène, aboutissant à une jonction éther stable.

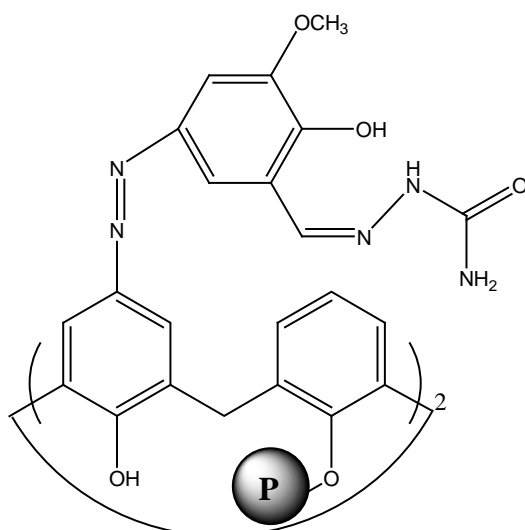


Figure 61 : Calix[4]arène o-vanillinesemicarbazone

Ce polymère extrait sélectivement Cr(VI), As (III) et Tl(I) ainsi que La(III), Ce (III), U (VI), Th (IV) dans des solutions aqueuses contenant un grand excès d'ions alcalins (lithium, sodium..), d'alcalino-terreux (magnésium, calcium..) et de métaux de transition (Ni (II), Co(II), Fe (II)..)

Trivedi [41] réussit aussi à séparer l'uranium (VI), le Th (IV) et le Ce (IV) grâce à un calix[6]arène greffé sur une résine polystyrénique.

Yilmaz et coll. ont développé plusieurs calixarènes substitués en position haute par des fonctions aminées de type pipéridine qu'ils ont greffés sur résine de Merrifield, et qui

présentent une sélectivité très intéressante notamment dans l'extraction de Cr(VI) sous forme dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [42,43].

En effet, pour le cas des pipéridines, il se forme un complexe par association d'une paire d'ion entre un azote protonné et un O⁻ provenant du dichromate, qui est stabilisé par une liaison hydrogène avec un autre azote pipéridinique non protonné. (figure 62)

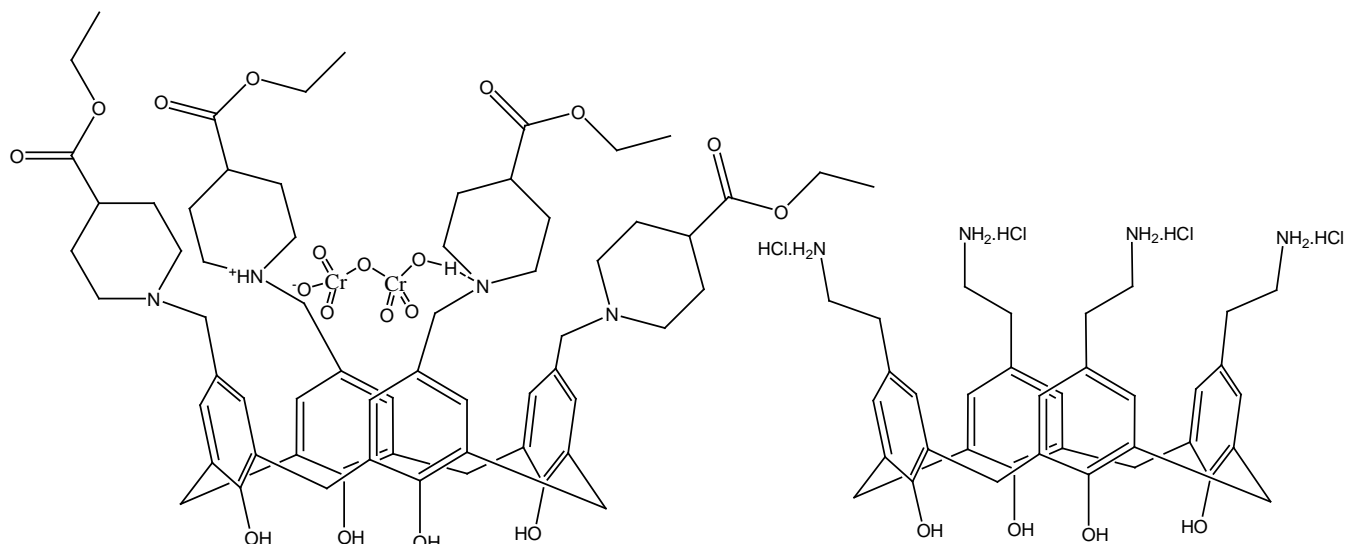


Figure 62 : Calixarènes permettant l'extraction de Cr (VI) sous forme HCr_2O_7^- [42,43].

Yilmaz et coll. ont aussi greffé le calix[4]arène sur résine de Merrifield [44], soit par substitution électrophile régiosélective sur la partie haute, en passant par un intermédiaire 1,2,3-tris-O-benzoylcalix[4]arène, le phénol non protégé subissant l'attaque électrophile, soit par substitution nucléophile sur la partie basse.

Une hydrolyse basique permet alors la régénération des groupement hydroxyles pour obtenir le calix[4]arène « natif ». Il s'est avéré que ces polymères fonctionnalisés permettent une extraction sélective de Fe (III) dans un mélange Ni (II), Co (II), Cu (II) et Fe (III).

Karaküçük et al. ont aussi développé des polymères intégrant un calixarène « base de Schiff-couronne » [45] permettant une extraction sélective des ions Hg^{2+} et Pb^{2+} . (figure 63)

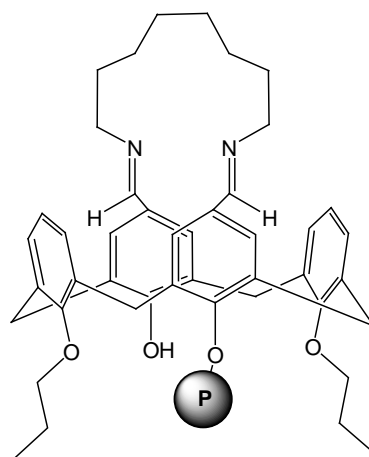


Figure 63 : Polymère portant un calixarène dérivé d'une base de Schiff [45].

Des polymères intégrant des dérivés calixaréniques fonctionnalisés par des groupes nitriles ont aussi été préparés par Roundhill et coll.[46] et Erol et coll. [47]. Ils présentent une grande affinité pour le plomb et le cadmium (figure 64).

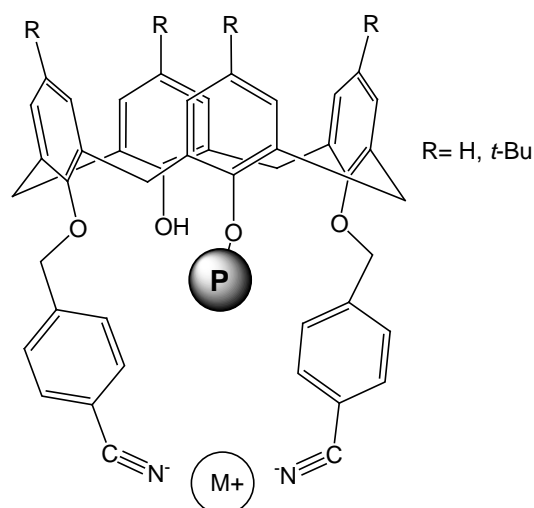


Figure 64 : Résine de Merrifield porteuse de dérivés de benzyl-nitrile calix[4]arène [46].

Une série de para-alkylthioéther calix[4]arènes (figure 65) a été aussi synthétisée et greffée sur résine de Merrifield, mais les études d'extraction ont montré une sélectivité moindre que les dérivés benzyl-nitrile calixaréniques précédents. [48]

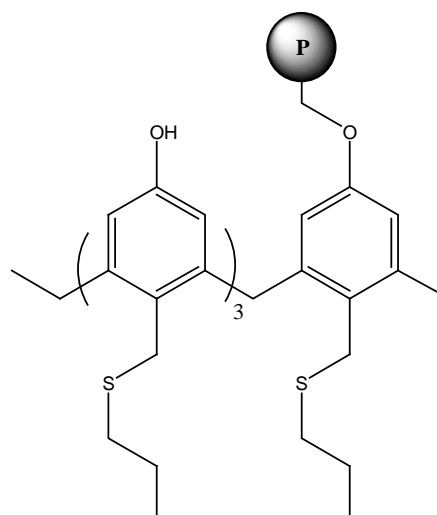


Figure 65 : Polymère greffé par un dérivé d'alkylthioether calix[4]arénique [48].

Barata [49] a synthétisé des calixarènes trifonctionnalisés par des esters et des acides puis les à greffés sur résine de Merrifield cependant sans étudier leur capacité d'extraction.

Seyhan et al.[50] ont synthétisé un calix[4]arène-éthercouronne qu'il a relié à la résine de Merrifield *via* les fonctions hydroxyles de la couronne basse (figure 66). Des études d'extraction et de séparation ont alors été menées sur les métaux de transition tels que Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) en fonction du pH; le relargage sélectif des métaux de la résine a été réalisée à des pH compris entre 4 et 6.8.

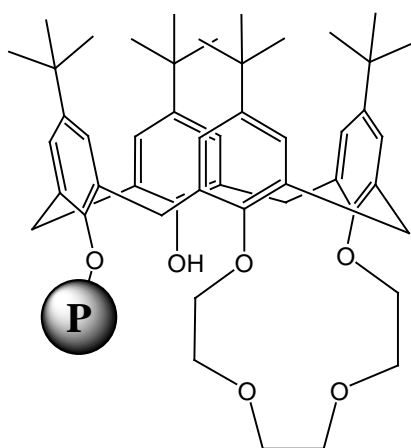


Figure 66 : Calix[4] 1,2- couronne[4]éther [50].

Alexandratos et al. [51] ont obtenu une résine polystyrénique fonctionnalisée avec un calix[4]arène phosorylé présentant une sélectivité très importante pour Pb(II).

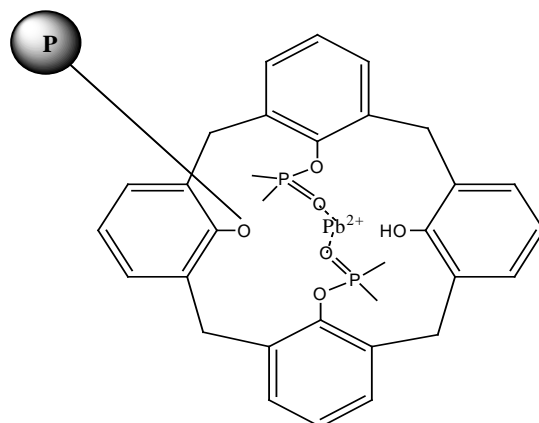


Figure 67 : Polymère fonctionnalisé par Alexandratos [51].

Hall [52] a, quant à lui, fait réagir un calixarène porteur d'une fonction acide et un chlorure d'acide sur une résine PS-DVB porteuse de fonctions amino-méthyle. Le polymère obtenu permet l'extraction sélective de l'uranium et de cadmium. (figure 68)

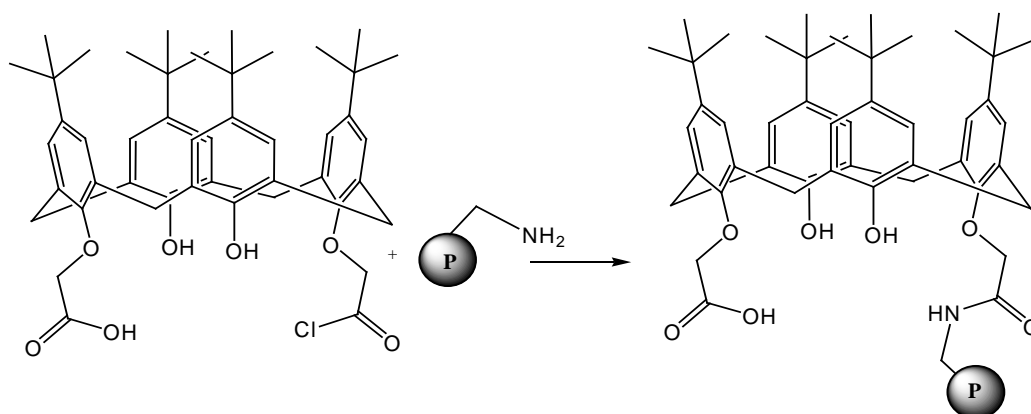


Figure 68 : Greffage sur une résine PS-DVB aminométhylée [52].

Références

- [1] M. L. Dietz, D. D. Ensor, B. Harmon, S. Seekamp; *Sep. Sci. and Tech.*, **2006**, (41), 2183-2204: "Separation and preconcentration of cesium from acidic media by extraction chromatography".
- [2] H. Matsumiya, S. Yazuno, N. Iki, S. Miyano; *Journal of Chromatography*, **2005**, (1090), 197-200: "Sulfinylcalix[4]arène-impregnated Amberlite XAD-7 resin for the separation of niobum (V) from tantalum (V)".
- [3] K. Ohto, S. Inoue, N. Eguchi, T. Shinoara, K. Inoue; *Sep. Sci. and Tech.*, **2002**, (37), 1943-1958: "Adsorption behavior of lead ion on calix[4]arène tetracarboxylic acid impregnated resin".
- [4] I. Qureshi, S. Memon, M. Yilmaz; *J. Haz. Mat.*, **2009**, (164), 675-682: "Estimation of chromim (VI) sorption efficiency of novel regenerable *p*-tertbutylcalix[8]areneoctamide".
- [5] S. J. Harris, J. G. Woods, J. M. Rooney, *US Patent 4,642,362*, **1987**, "Polymer bound calixarene".
- [6] S. J. Harris, G. Barrett, M.A McKervey; *J. Chem. Soc., Chemical Communications*, **1991**, (17), 1224-5: "Polymeric calixarenes. Synthesis, polymerisation and sodium(+) complexation of a calix[4]arène methacrylate".
- [7] Y. Nakamoto, S. Ishida, Y. Yoshimura; ; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.*, 62,96,440, **1987** "Vinyl group-containing phenol-formaldehyde cyclic condensates".
- [8] S. Shinkai, H. Kawaguchi, O. Manabe; *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, **1988**, (26), 391-396: "Selective adsorption of uranyl ion (UO₂²⁺) to a polymer resin immobilizing calixarene -based uranophiles".
- [9] S. Shinkai, O. Manabe, Y. Kondo, T. Yamamoto; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.*, 62,136,242 **1987** "Calixarene derivative as uranium adsorbent from seawater".
- [10] T. Yamamoto, O. Manabe, S. Shinkai; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.*, 62,210,055 **1987** "Calixarene derivatives for uranium adsorbents".
- [11] A. Dondoni, C. Ghiglione, A. Marra, M. Scoponi; *Macromol. Chem. Phys.*; **1999**, (200), 77-86 : "Synthesis and characterization of bisphenol-A copolyethers and copolyesters carrying calix[4]arène units in the main chains and their binding properties toward silver cations".
- [12] A. Dondoni, C. Ghiglione, A. Marra, M. Scoponi; *Chem. Commun.*, **1997**, 673-674 : "Synthesis and receptor properties of calix[4]arène-bisphenol-A copolymers".
- [13] S. Memon, O. Oguz, A. Yilmaz, M. Tabakci, M. Yilmaz ; *J. Polym. Env.*, **2001**, (9), 97-101 : "Synthesis and characterization of calix[4]arene-based copolyethers and polurethanes.

Ionophoric properties and extraction abilities towards metal cations of polymeric calix[4]arene urethanes”.

[14] A. Dondoni, A. Marra, M. Rossi, M. Scoconi; *Polymer*, **2004**, (45), 6195-6206: “Synthesis and extraction study of calix[4]arene dinitrile derivatives incorporated in a polymeric backbone with bisphenol-A”.

[15] M. Tabakci, S. Memon, M. Yilmaz, D. M. Roundhill; *J. Polym. Sci.*, **2004**, (42), 186-193: “Oligomeric calixarene-thiacrown ether for toxic heavy metals”.

[16] S. Miloshev, P. Petrova; *Polymer Bulletin*, **2006**, (56), 485-494: “Preparation of copolymers of *p*-isopropenylcalix[8]arene and styrene”.

[17] K. Inoue, K. Ohto, S. Wakisaka, S. Takaaki; *US. Patent 6375852*, **2002**

[18] B. B. Adhikari, N. Hashiguchi, K. Ohto, H. Kawakita, K. Inoue; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*; **2009**, (65), 121-128: “Preparation of calix[4]arene methylene crosslinked resins with 2-pyridyl pendant group and their adsorption behavior towards silver ion”.

[19] D. Zhang, J. Wang, T. R. Lawson, R. A. Bartsch; *Tetrahedron*, **2007**, 63, 5076-5082: “Synthesis and lead(II) sorption of silica gel-immobilized, di-ionizable calix[4]arenes”.

[20] D. Zhang, T. R. Lawson, R. A. Bartsch; *Talanta*; **2009**, (78), 477-483: “Sorption of heavy metal ions by silica gel-immobilized, proton-ionizable calix[4]arenes”.

[21] Tabakci. M; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*; **2008**, (61), 53-60: “Immobilization of calix[6]arene bearing carboxylic acid and amide groups on aminopropyl silica gel and its sorption properties for Cr(VI)”.

[22] A. Duhart, J. F. Dozol, H. Rouquette, A. Deretani; *J. Membr. Sci.*; **2001**, (185), 145-155: “Selective removal of cesium from model nuclear waste solutions using a solid membrane composed of an unsymmetrical calix[4]arene-biscrown-6 bonded to an immobilized polysiloxane backbone”.

[23] M. Tabakci, M. Ersoz, M. Yilmaz; *J. Macromol. Sci: Part A, Pure and Appl. Chem.*; **2006**, (43), 57-69: “A calix[4]arene-containing polysiloxane resin for removal of heavy metals and dichromate anion”.

[24] L. Cheng, G. Shu-Ling, M. Ling-Zhi, H. Ling, H. Huang, H. Yong-Bing; *J. Appl. Polym. Sci.*; **2005**, (95), 1310-1318: “Polysiloxane resins modified by bisglycidyl calix[4]arene: preparation, characterization, and adsorption behavior toward metal ions”.

[25] M. Ling-Zhi, H. Huang, H. Yong-Bing, C. Yuan-Yin, W. Hong; *J. Appl. Polym. Sci.*; **2001**, (80), 58-64: “Preparation and behavior of calix[4]arene containing organosilicone resins”.

- [26] L. Haibing, C. Yuanyin; *React. Funct. Polym.*; **2003**, (55), 171-178: “The sol-gel technique to prepare calix[6]crown-containing organosilicon resins and their adsorption properties towards metal ions”.
- [27] M. Tabakci, E. Serkan, M. Yilmaz; *J. Hazard. Mat.*, **2007**, (148), 428-435: “Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arène polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions”.
- [28] F. Yang, X. Chen, H. Guo, X. Cai; *Gaofenzi Xuebao*, **2005**, (6), 896-901: “Supramolecular chelating resins - design, syntheses and adsorption properties of cellulose grafted with calix[4]arène.”.
- [29] Y. Q. Ji, F. Yang, L. Zheng, H. Guo; *Hecheng Huaxue*, **2005**, (13), 166-168: “Syntheses and adsorption properties of calix[6]-crown-g-cellulose chelating resins.”.
- [30] P. Engrand, J-B. Regnouf-de-Vains; *Tetrahedron Letters.*; **2002**, (49), 8863-8869: “A bifunctional calixarene designed for immobilisation on a natural polymer and for metal complexation”.
- [31] M. Tabakci, M. Yilmaz; *Bioresource Technology*, **2008**, (99), 6642-6645: “Synthesis of a chitosan -linked calix[4]arène chelating polymer and its sorption ability toward heavy metals and dichromate anions”.
- [32] H. B. Liu, Y. Y. Chen, S. L. Liu; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, (89), 1139-1144: “Synthesis, characterization, and metal ions adsorption properties of chitosan-calixarenes”.
- [33] X. Tang, Y. Tong, Z. Jin, C. Guo; *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng*, **2007**, (23), 243-246: “Synthesis of calix[6]arene- chitosan polymer and it's adsorption property”.
- [34] X. Chen, F. Yang, X. Cai, Q. Huang; *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*, **2004**, (16), 371-372: “Syntheses and adsorption properties of calixarene - chitosan polymers”.
- [35] S. Gong, C; Hu, W. Wang, Q. S. Liu; *Wuhan Daxue Xuebao Lixueban*, **2004**, (50), 458-462: “Preparation and adsorption properties of calixarene cross-linked chitosan”.
- [36] X. Tang, A. Zhang, S. Zhou, J. Xiang; *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*, **2003**, (15), 274-275: “Synthesis of calix[4]arène-grafted chitosan”.
- [37] V. Jain, R. Pandya, S. Pillai, P. Shrivastav, Y. Agrawal; *Separation Science and Technology*, **2006**, (41), 123-147: “Merrifield Resin Supported Chelate Forming Calix[4]arène-o-vanillinthiosemicarbazone Resin Employed for the Separation, Preconcentration and Trace Determination of Cr(VI), As(III) and Tl(I) in Water Samples”.
- [38] V. K. Jain, R. A. Pandya, S. G. Pillai, Y. K. Agrawal, P. H. Kanaiya; *J. Anal. Chem.*; **2007**, (62), 104-112: “Solid-Phase Extractive Preconcentration and Separation of Lanthanum (III) and Cerium (III) using a polymer-supported chelating calix[4]arène resin”.

- [39] V. K. Jain, R. A. Pandya, S. G. Pillai, P. S. Shrivastav; *Talanta.*; **2006**, (70), 257-266: "Simultaneous Preconcentration of Uranium (VI) and Thorium (IV) from aqueous solutions using a chelating calix[4]arène anchored chloromethylated polystyrene solid phase".
- [40] V. K. Jain, A. Handa, R. Pandya, P. Shrivastav, Y. K. Agrawal; *React. Funct. Polym.*; **2002**, (51), 101-110: "Polymer supported calix[4]arène-semicarbazone derivative for separation and preconcentration of La(III), Ce(III), Th (IV) and U (VI)".
- [41] U. V. Trivedi, S.K. Menon, Y. K. Agrawal; *React. Funct. Polym.*, **2002**, (50), 205-216: "Polymer supported calix[6]arene hydroxamic acid, a novel chelating resin".
- [42] E. Akceylan, M. Yilmaz, R. A. Bartsch; *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, **2006**, (43), 477-486: "Immobilization of cyclic alkylamine calix[4]arène derivatives on Merrifield resin: Evaluation of extraction ability toward dichromate".
- [43] S. Memon, M. Tabakci, D. M. Roundhill, M. Yilmaz; *React. Funct. Polym.*, **2006**, (66), 1342-1349: "Synthesis and evaluation of the Cr(VI) extraction ability of amino/nitrile calix[4]arènes immobilized onto a polymeric backbone".
- [44] H. Deligöz, M. Yilmaz; *React. Funct. Polym.*, **1996**, (31), 81-88: "Synthesis of polymer-supported calix[4]arènes and selective extraction of Fe³⁺".
- [45] A. Karaküçük, E. Kocabas, A. Sirit, S. Memon, M. Yilmaz, D. M. Roundhill; *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, **2005**, (42), 691-704: "Polymer supported calix[4]arène schiff bases: a novel chelating resin for Hg²⁺ and dichromate anions".
- [46] O. Gungor, S. Memon, M. Yilmaz, D. M. Roundhill; *React. Funct. Polym.*, **2005**, (63), 1-9: "Synthesis of alkyl nitrile and alkyl benzonitrile derivatives of calix[4]arène and their polymer supported analogues: a comparative study n two-phase extraction systems".
- [47] G. Uysal Akkus, D. Erol; *Suleyman Demirel Universitesi Fen Bilimleri Enstitusu Dergisi* **2008**, 12, 1-8: "Nitril Grubu Tasiyan Kaliks[4]aren ve Polimer Destekli Türevinin Sentezi ve Civa Tasima Özelliklerinin Karsilastirilmesi".
- [48] S. Memon, M. Tabakci, D. M. Roundhill, M. Yilmaz; *Polymer*, **2005**, (46), 1553-1560: "A useful approach toward the synthesis and metal extractions with polymer appended thioalkyl calix[4]arènes".
- [49] P. D. Barata, A. I. Costa, P. Granja, J. V. Prata; *React. Funct. Polym.*, **2004**, (61), 147-151: "The synthesis of novel polymer-bound calix[4]arènes".
- [50] S. Seyhan, M. Colak, M. Merdivan, N. Demirel; *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 584(2), 462-468: "Solid phase extractive preconcentration of trace metals using p-tert-butylcalix[4]arène-1,2-crown-4-anchored chloromethylated polymeric resin beads".

[51] S. D. Alexandratos, S. Natesan; *Macromolecules*, **2001**, (34), 206-210: “Synthesis and ion-binding affinities of calix[4]arènes immobilized of cross-linked polystyrene”.

[52] C. W. Hall, J. S. Cockayne, M. J. Kant, G. P. Nicholson; *Green Chemistry*, **2001**, (3), 114-122: “Clean and efficient syntheses of calix[4]arène modified polymer supports”.

Chapitre 5

Synthèse des ligands bipyridyl-calix[4]arènes et études des stoechiométries Métal/Ligand

1. Synthèse des ligands calixaréniques

1.1 Synthons de départ

Une sélectivité de complexation peut être obtenue suivant le nombre d'unités bipyridines incorporées sur la partie basse du *p*-tertbutylcalix[4]arène et la position des méthyles sur ces hétérocycles. Nous avons choisi de synthétiser deux ligands, **un** fonctionnalisé avec deux unités 6,6'-diméthylbipyridiniques avec les méthyles en position α des azotes pour viser une géométrie de coordination tétraédrique, et **un autre** fonctionnalisé avec trois unités 5,5'-diméthylbipyridiniques avec les méthyles en position β des azotes pour viser une géométrie de coordination octaédrique. Sur chacun de ces ligands a ensuite été incorporé un bras d'ancrage aminé pour pouvoir ensuite les fixer sur des supports solides.

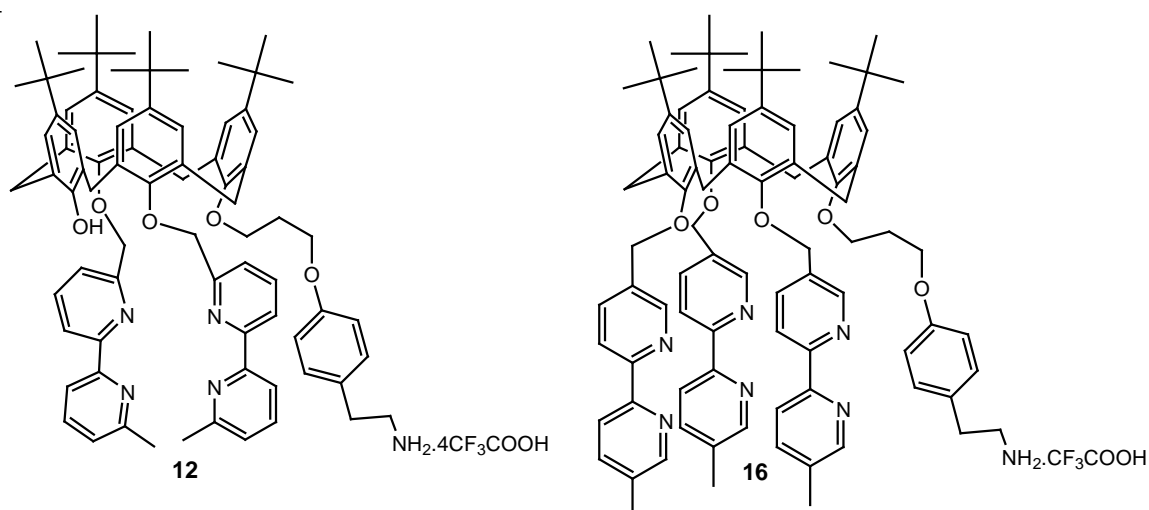


Figure 69 : Calixarènes ancrables **12** et **16** recherchés.

Il a fallu d'abord préparer les synthons de base, c'est à dire la 6-bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **2** (figure 70), la 5-bromométhyl-5'-méthyl-2,2'-bipyridine **8** (figure 71) et le 3-bromopropoxy-[para-(Bocaminoéthyl)]benzène **5** (figure 72).

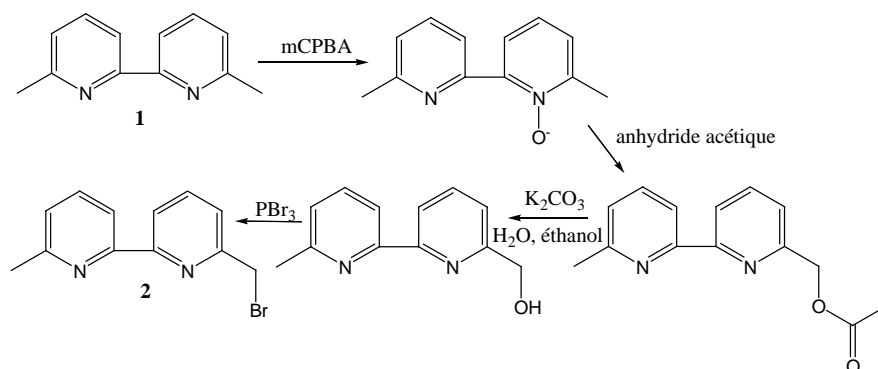


Figure 70 : Synthèse de la 6-bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **2**.

La synthèse de la 6-bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **2** a nécessité plusieurs étapes en passant par un intermédiaire mono-N-oxyde par oxydation avec l'acide métachloroperbenzoïque, puis par un intermédiaire acétylé par réaction de l'anhydride acétique. Le composé obtenu est hydrolysé ensuite dans un mélange eau/éthanol/K₂CO₃ saturé pour donner la 6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine. Cette dernière est bromée par action du tribromure de phosphore PBr₃ pour obtenir la 6-bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **2**. Le rendement total pour toutes ces étapes est de 56%. Quant à la 5-bromométhyl-5'-méthyl-2,2'-bipyridine **8**, sa synthèse est réalisée en deux étapes. Une réaction d'homocouplage de la 3-picoline avec du nickel de Raney donne la 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine **7** avec un rendement de 27% [1]. La N-bromosuccinimide permet alors la bromation de **7** pour obtenir la 5-bromométhyl-5'-méthyl-2,2'-bipyridine **8**. Les rendements dans cette dernière étape sont variables (33-45%) car nous n'avons pas un bon contrôle sur la bromation, et obtenons toujours des mélanges de composés mono-, di-bromés, et non bromé.

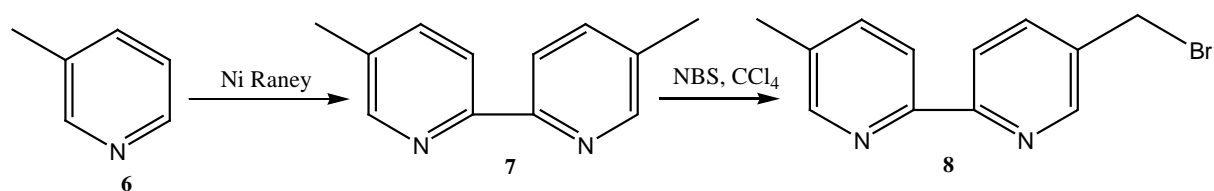


Figure 71 : Synthèse de la 5-bromométhyl-5'-méthyl-2,2'-bipyridine **8**.

Le 3-bromopropoxy-[para-(Bocaminoéthyl)]benzène **5**, qui va nous servir de bras pour l'ancrage, a été synthétisé en deux étapes. La première fait intervenir une protection de la fonction amine de la tyramine **3** par le *di-tert*-butyl-dicarbonat Boc₂O avec un rendement de 75% pour donner le composé **4**. Celui-ci va réagir au niveau de sa fonction alcool sur le dibromopropane pour donner le composé **5** (rendement de 59%).

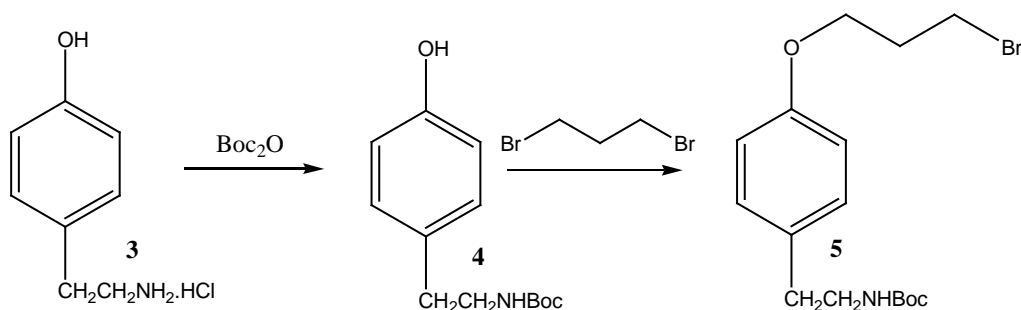


Figure 72 : Synthèse du 3-bromopropoxy-[para-(Bocaminoéthyl)]benzène **5**.

1.2 Synthèse du triflate 25,27-[6-[6'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-26-[1-[3-(para(aminoéthyl)phénoxy)propyl]]-tétraparatertbutylcalix[4]arène,28-ol.

Une fois les synthons préparés, il a fallu les incorporer en position 1,3 (sur les hydroxyles portés par les carbones 25 et 27) sur la partie basse du *p-tertiobutylcalix[4]arène* **9**. La bis-fonctionnalisation de **9** se fait dans l'acétonitrile avec K_2CO_3 comme base et l'utilisation de deux équivalents de 6-bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine **2**.(figure 73)

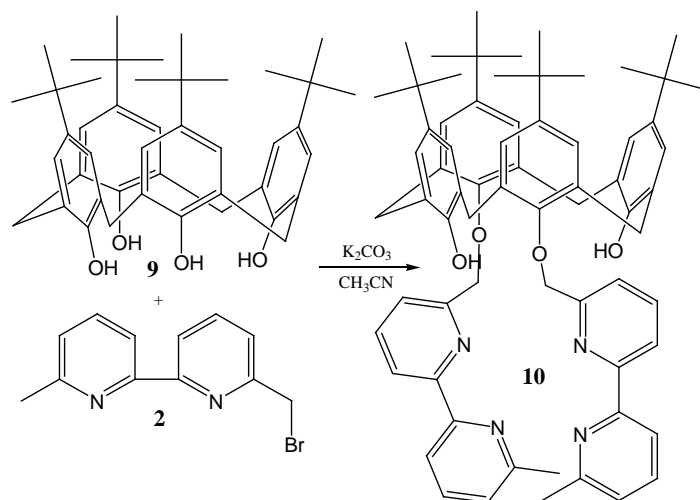


Figure 73 : Synthèse du 25,27-[6-[6'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-tétraparatertbutylcalix[4]arène, 26,28-diol. **10**

La mono-fonctionnalisation d'un OH résiduel de **10** par le composé **5** en milieu DMF/NaH (1 éq) aboutit à la formation du 25,27-[6-[6'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-26-[1-[3-(para(Bocaminoéthyl)phénoxy)propyl]]-tétraparatertbutylcalix[4]arène,28-ol **11** avec un rendement de 87%.(figure 74)

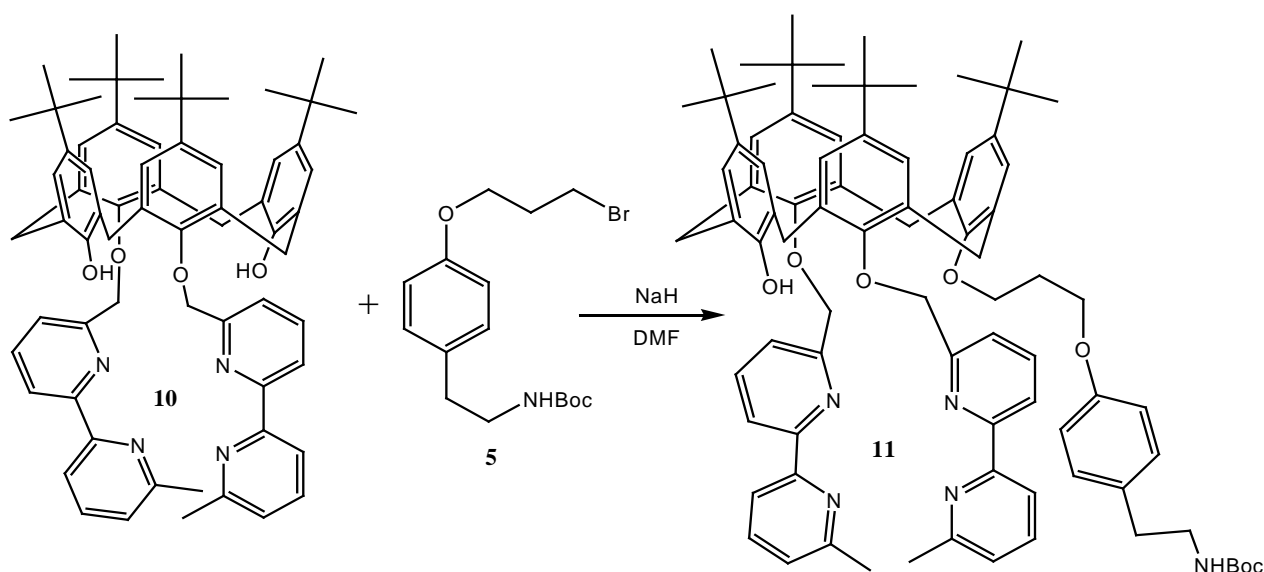


Figure 74 : Synthèse du 25,27-[6-[6'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-26-[1-[3-(para(Bocaminoéthyl)phénoxy)propyl]]-tétraparatertbutylcalix[4]arène28-ol. **11**

Le spectre RMN ^1H dans CDCl_3 du composé **11** est représenté ci-dessous en intégralité, puis dans la partie aliphatique, puis aromatique (figure 75). Les signaux dans la partie aliphatique montrent bien que le calixarène est sous sa conformation cône (présence de deux doublets de doublets, système AB). La monofonctionnalisation par le composé **5** est confirmée par la présence d'un seul signal pour un groupement OH, et bien entendu, par la présence d'un équivalent en intégration des signaux propres au bras d'ancrage.

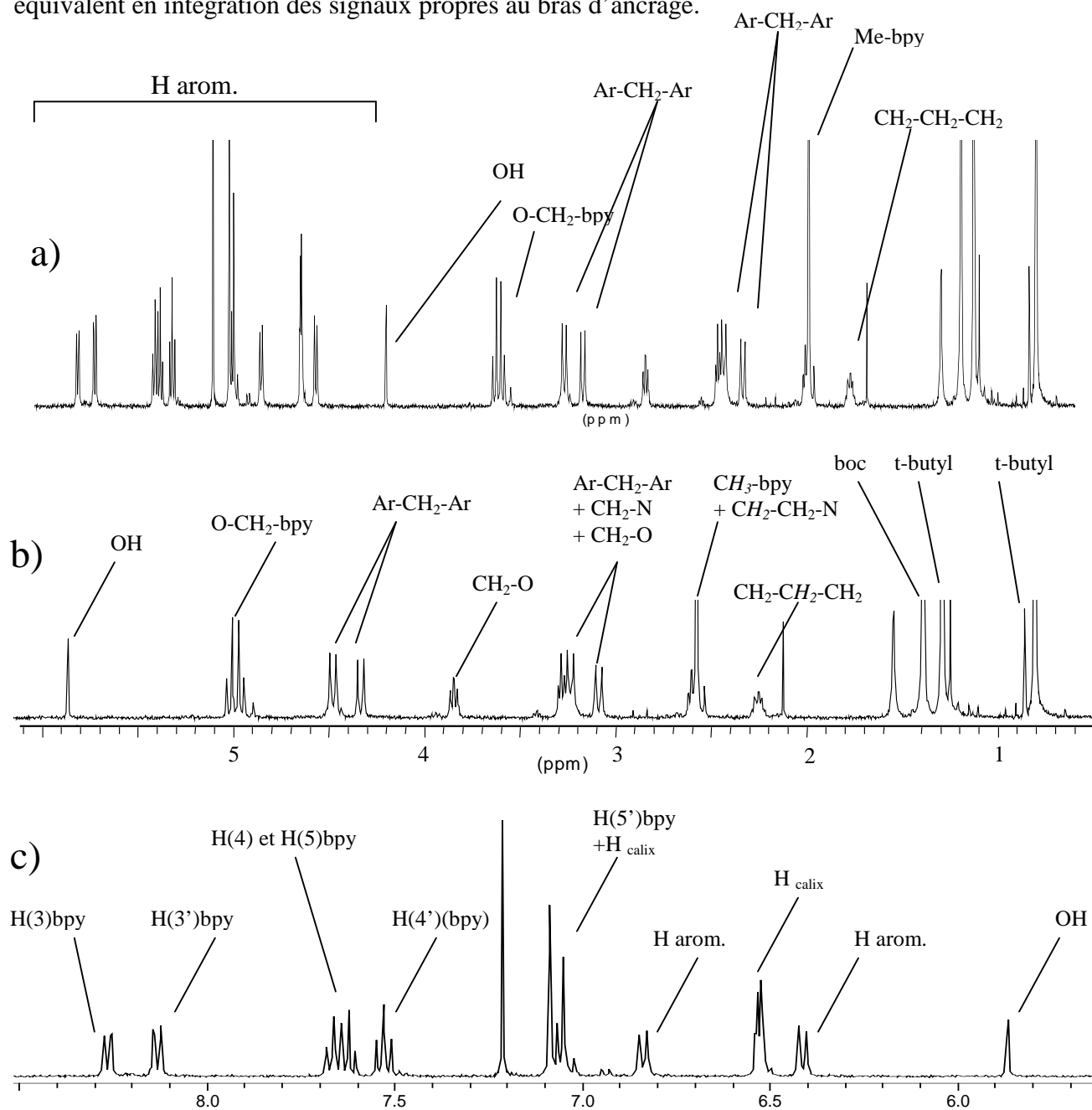


Figure 75 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, TA) du composé **11** a) en intégralité, b) dans la partie 1-6 ppm et c) 6-9 ppm

L'analyse élémentaire, ainsi que la spectrométrie de masse confirment l'obtention du composé **11**. Ce composé est déprotégé par traitement à l'acide trifluoroacétique pour donner le trifluoroacétate correspondant **12** (figure 76). Le ligand calixarénique est conservé sous cette forme car il est plus stable que sous forme d'amine libre. Lors des réactions de greffage, l'amine sera formée *in situ*.

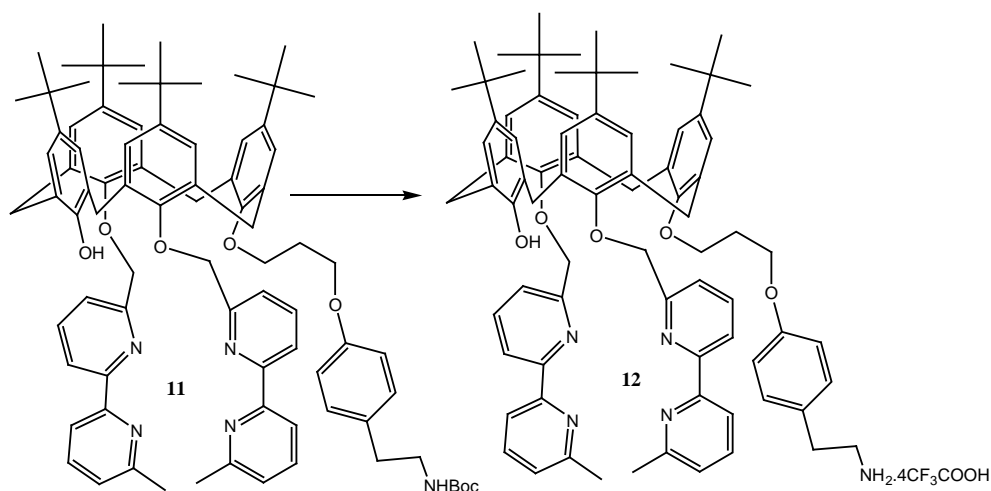


Figure 76 : Synthèse du triflate 25,27-[6-[6'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-26-[1-[3-(para(aminoéthyl)phénoxy)propyl]]-tétraparaterbutylcalix[4]arène 28-ol. **12**

Le spectre RMN ^1H (CDCl_3) du composé **12** montre la disparition des protons du groupement Boc-, l'apparition d'un nouveau signal à 3.85 ppm correspondant à NH_3^+ , ainsi que l'apparition d'un multiplet dans la partie aromatique entre 8.16-8.20 ppm intégrant pour 7 protons et correspondant vraisemblablement aux H(3)bpy, H(3')bpy et à trois protons pyridinium. (figure 77).

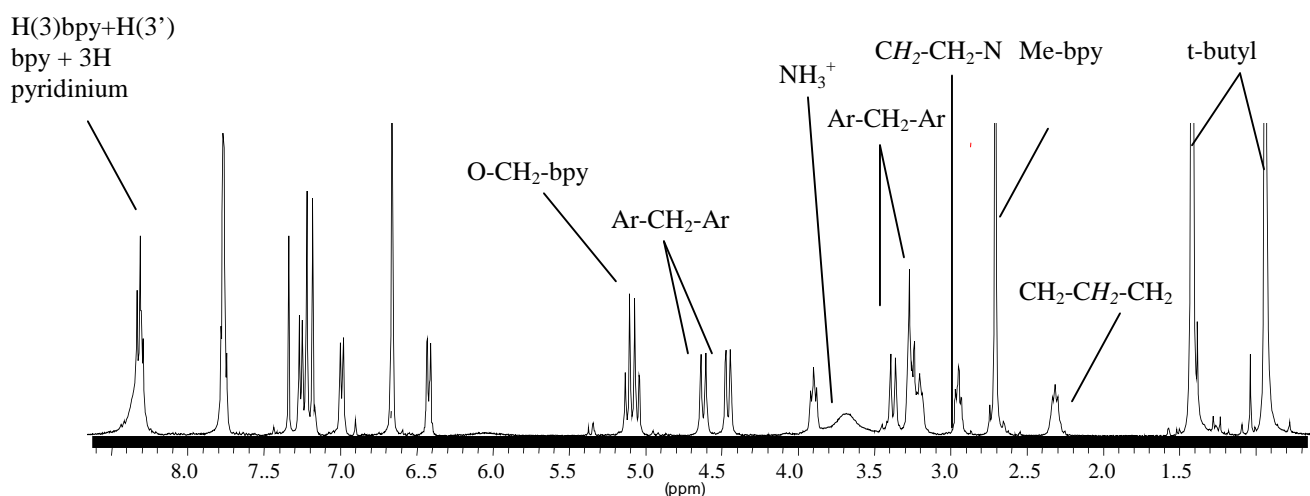


Figure 77 : Spectre RMN ^1H du composé **12**. (CDCl_3 , 400 MHz, TA).

L'analyse élémentaire donnée ci-après, montre la présence de 4 molécules d'acide trifluoroacétique : pour $C_{79}H_{91}N_5O_5$, 4 CF_3COOH , $2H_2O$ (1682.72): C, 62.10%; H, 5.93%; N, 4.16%. trouvée: C, 62.26%; H, 5.70%; N, 4.48%.

Pour confirmer la présence de ces ions pyridiniums, le composé **12** est traité en milieu basique pour obtenir l'amine libre **13**.(figure 78)

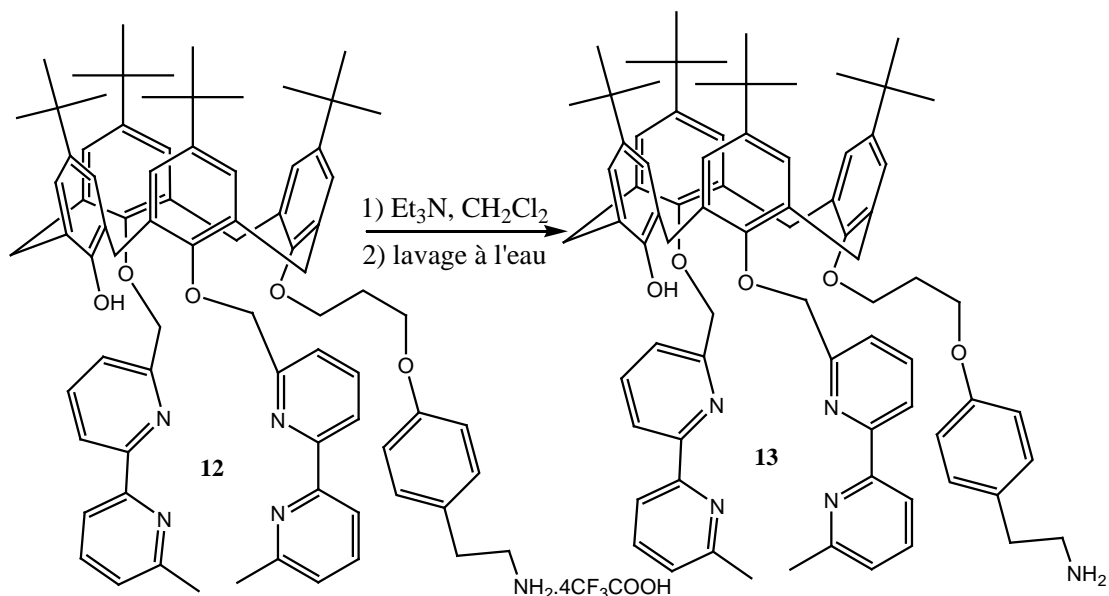


Figure 78 : Obtention de la base libre **13**.

Le spectre RMN 1H ($CDCl_3$) du composé **13** montre que le multiplet observé à 8.16-8.20 ppm a disparu pour donner naissance à deux doublets (H(3) et H(3') bpy) intégrant en tout pour 4 protons, comme dans le cas du composé **11**. Le signal correspond à NH_3^+ à lui aussi disparu. (figure 79)

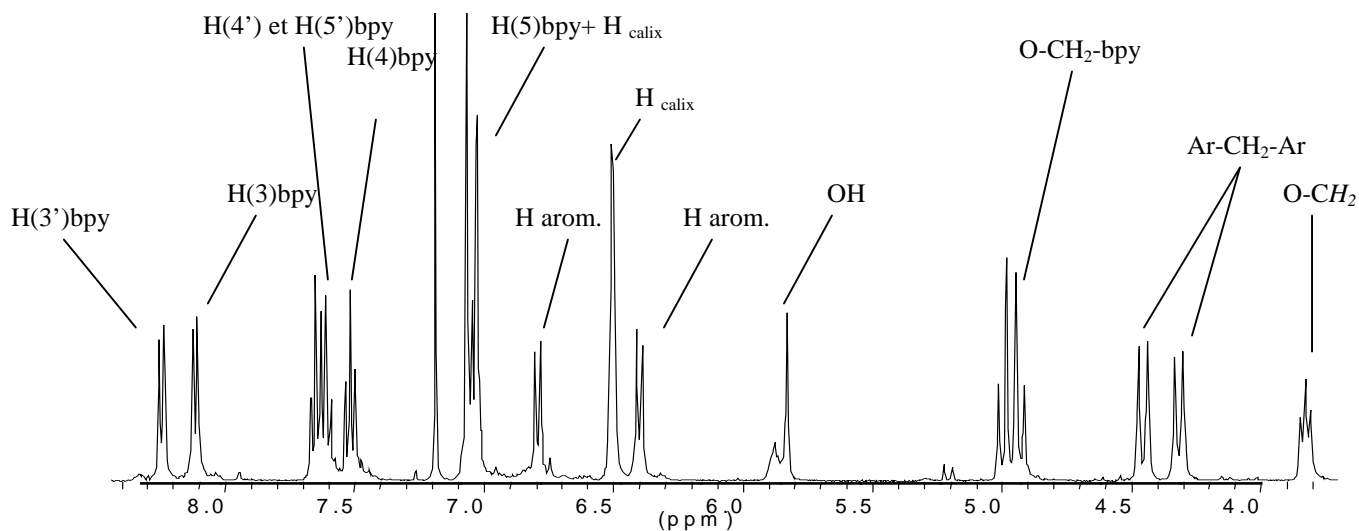


Figure 79 : Spectre RMN 1H partiel de l'amine **13** ($CDCl_3$, 400 MHz, TA).

Le traitement basique a donc permis de prouver que le signal était bien dû à des protons pyridinium. La perte de trois protons pyridinium et du signal NH_3^+ confirme bien la présence de 4 molécules d'acide trifluoroacétique pour le composé **12**.

1.3 Synthèse du ligand triflate 25,26,27-tris[5-[5'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-tétra-para-tertiobutyl-calix[4]arène,28-[1-[3-[para-(Bocaminoéthyl)phénoxy]propyl]] 16.

Nous sommes passés ensuite à la synthèse du calixarène trisbipyridyle **14**. La trifonctionnalisation du composé **9** a été réalisée en utilisant le système $\text{BaO}/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [2] pour obtenir le 25,26,27-tris[5-[5'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-tétra-para-tertiobutyl-calix[4]arène,28-ol **14** avec un rendement de 51%. (figure 80)

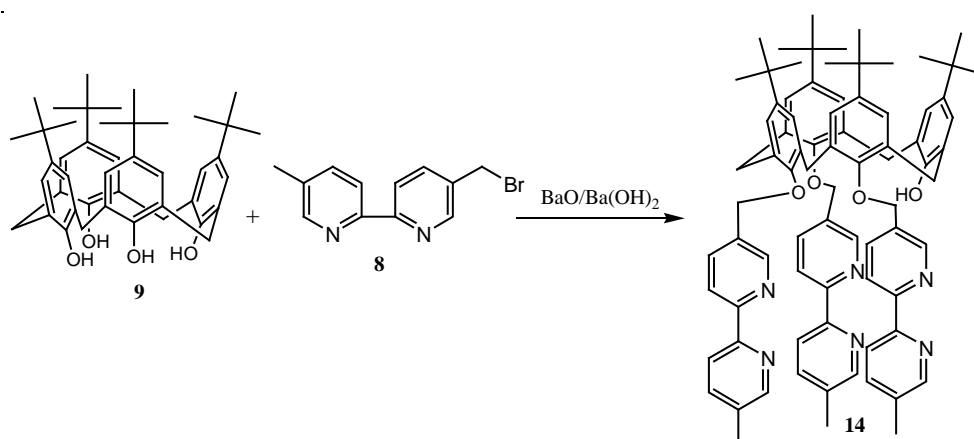


Figure 80 : Synthèse du 25,26,27-tris[5-[5'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-tétra-para-tertiobutyl-calix[4]arène,28-ol **14**

Comme pour le ligand bisbipyridyle **10** précédent, le 3-bromopropoxy-[para-(Bocaminoéthyl)]benzène **5** va nous servir, à fonctionnaliser le dernier groupe hydroxyle (figure 81).

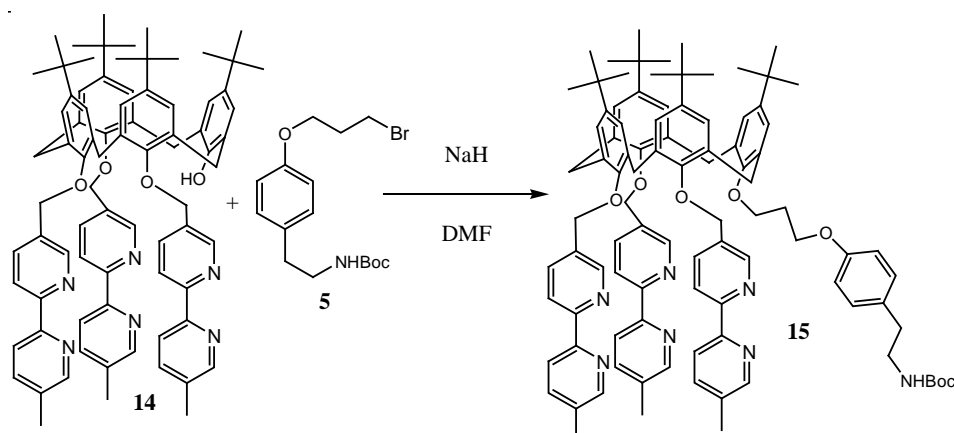


Figure 81 : Synthèse du 25,26,27-tris[5-[5'-méthyl-2,2'-bipyridyl]méthylèneoxy]-tétra-para-tertiobutyl-calix[4]arène,28-[1-[3-[para-(Bocaminoéthyl)phénoxy]propyl]] **15**

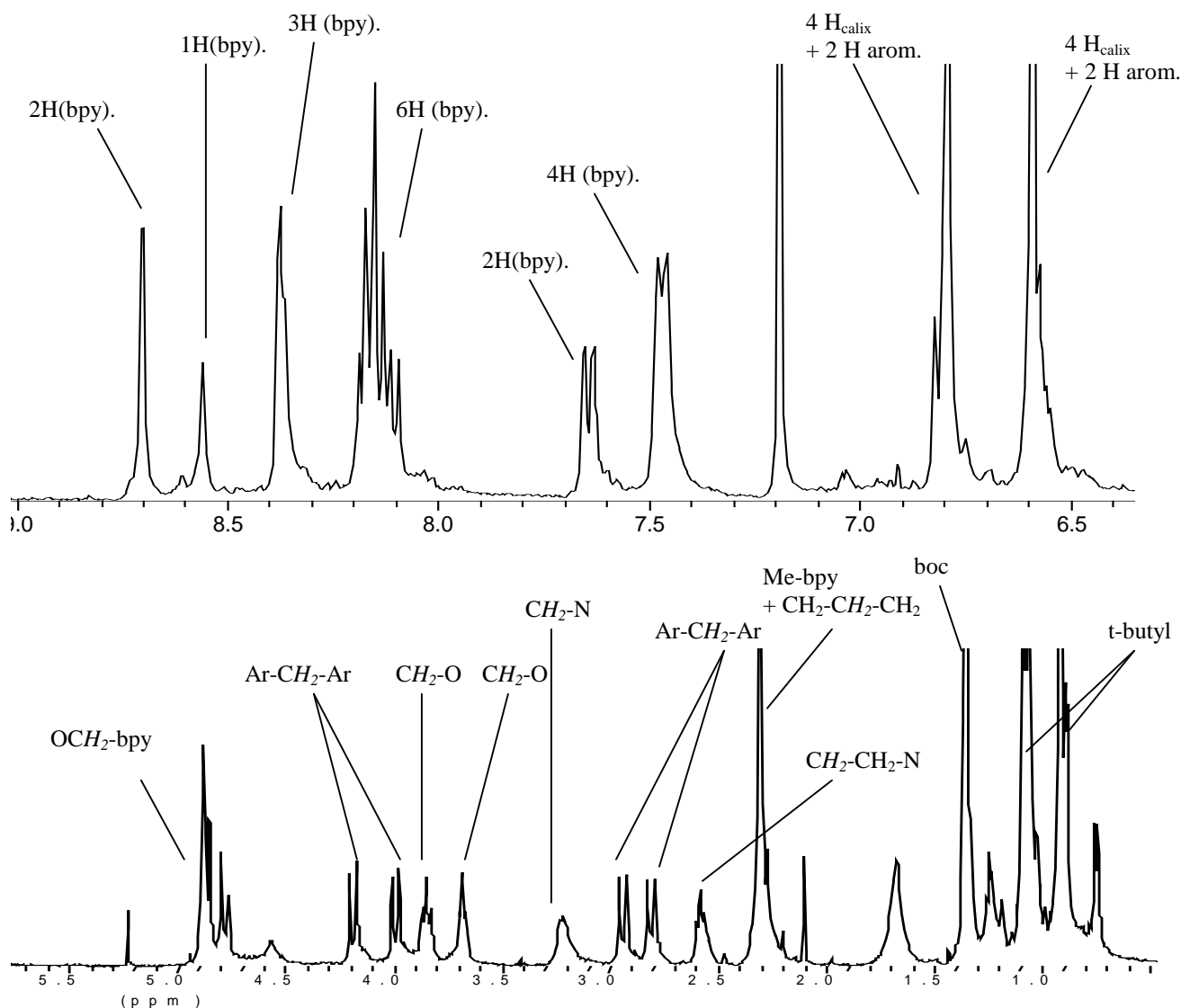


Figure 82 : Spectre RMN ^1H du composé **15** (CDCl_3 , 400 MHz, TA).

Le spectre RMN ^1H (CDCl_3) (figure 82) du composé **15** montre un système de deux doublets de doublets AB (2.81-3.99 et 2.94-4.13 ppm). Le déplacement chimique en RMN ^{13}C des carbones ($\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$) à 31-32 ppm, nous prouve que le calix[4]arène est sous sa conformation cône. Dans la partie aliphatique, nous remarquons la présence de signaux correspondant à $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ démontrant la fonctionnalisation du dernier $-\text{OH}$ par le composé **5**. La spectrométrie de masse sur les ligands calixaréniques trisbipyridyles **15** et **16** n'ont pas donné les pics moléculaires attendus, nous obtenons des molécules polychargées et des pertes en masse correspondant à la perte du bras « aminé ». Le traitement du composé **15** par l'acide trifluoroacétique donne le triflate d'ammonium **16** avec un rendement de 91%. (figure 83)

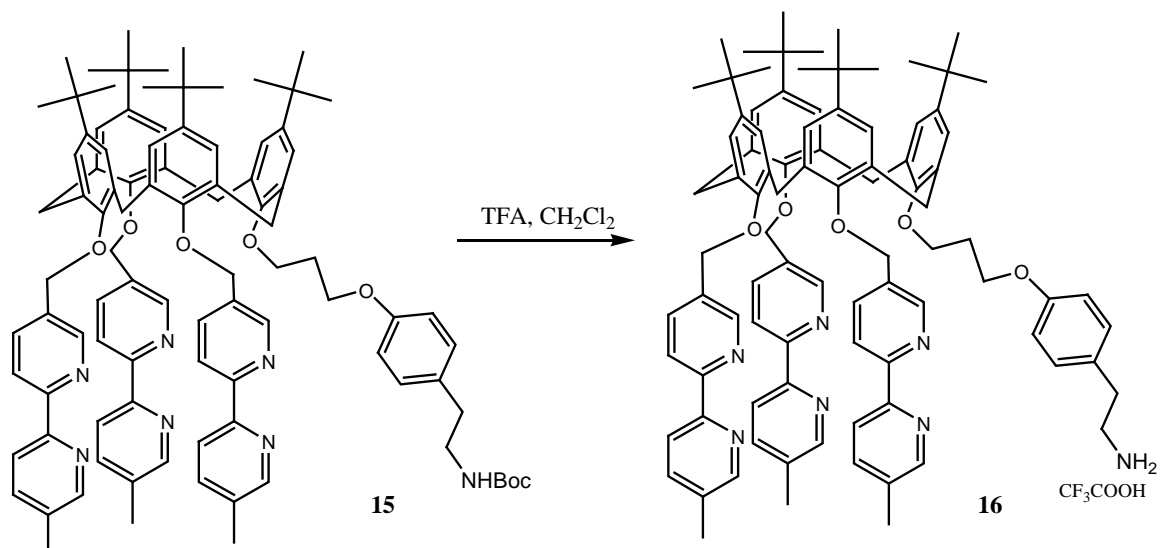


Figure 83 : Synthèse du triflate **16**.

Le spectre RMN ^1H (CDCl_3) de **16** (figure 84) démontre que l'étape de déprotection est effective, avec la disparition du signal correspondant au groupement -boc.

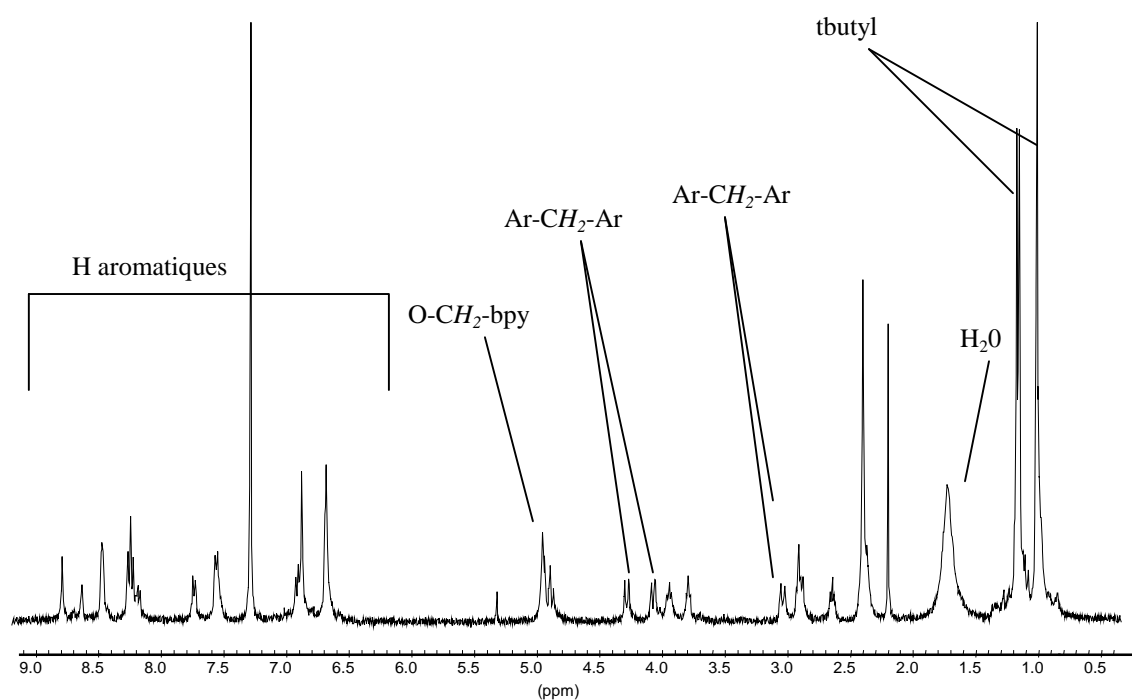


Figure 84 : Spectre RMN ^1H du composé **16** (CDCl_3 , 400 MHz, TA).

L'analyse élémentaire montre qu'un seul anion triflate est présent : $\text{C}_{93}\text{H}_{102}\text{F}_3\text{N}_7\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$: C, 72.49%; H, 7.06%; N, 6.36%. trouvée: C, 72.66%; H, 6.76%; N, 6.39%. Les deux types de ligands calixaréniques étant synthétisés et caractérisés. Nous avons décidé d'étudier leur stoechiométries de complexation en solution avec différents cations (Cu(I), Zn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), lanthanides..)

2. Etudes des stoechiométries de complexation M/L des ligands calixaréniques **11** et **15** par spectroscopie UV-visible

2.1 Etudes des stoechiométries M/L avec le ligand **11**

Les stoechiométries M/L des complexes formés avec les ligands **11** et **15** et différents cations métalliques (métaux de transition, métaux lourds, lanthanides) ont été déterminées par dosage en spectroscopie UV-Visible. Nous espérons que les propriétés complexantes de nos ligands observées en solution resteront inchangées une fois ceux-ci fixés sur les supports polymériques. L'expérience UV-visible a consisté à suivre l'évolution de la bande d'absorbance du ligand calixarénique lors des ajouts successifs d'une solution de sels métalliques (généralement d'aliquotes de 0.1 équivalent de métal/ligand) de concentration connue et adaptée. Selon la solubilité de ces derniers, les solvants utilisés ont été soit le dichlorométhane, soit le méthanol. Le ligand **11** a une absorbance maximale à 290 nm dans CH_2Cl_2 , l'ajout d'un sel métallique va entraîner un déplacement bathochromique de cette bande d'absorption centrée sur la bipyridine. Les ajouts successifs d'une solution d'hexafluorophosphate de Cu(I) (figure 85) montrent un déplacement bathochromique de 290 à 302 nm, avec l'apparition d'un point isobestique à 296 nm, ainsi que l'apparition d'une MLCT (Metal-to-Ligand-Charge-Transfert) à 455 nm. Pour le nitrate d'argent, nous observons le même déplacement à 302 nm, avec un point isobestique à 297 nm (figure 86).

Dans les deux cas, nous obtenons une stoechiométrie M/L : 1/1.

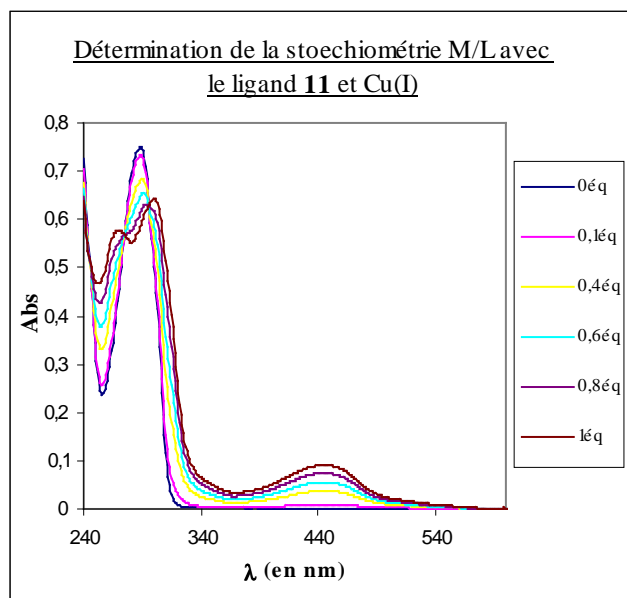


Figure 85 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **11** avec $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$. $[\mathbf{11}] = 1.6 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), $V = 3$ ml, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6] = 3.85 \cdot 10^{-4}$ M (CH_2Cl_2), $V_{\text{aliquot}} = 12.4 \mu\text{L}$.

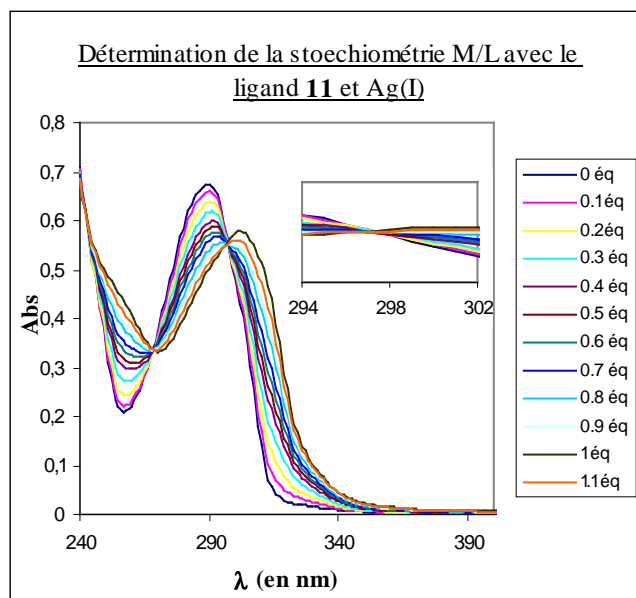


Figure 86 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **11** avec $\text{Ag}(\text{NO}_3)$. $[\mathbf{11}] = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), $V = 3$ ml, $[\text{Ag}(\text{NO}_3)] = 4.0 \cdot 10^{-4}$ M (MeOH), $V_{\text{aliquot}} = 11.2 \mu\text{L}$.

L'influence du contre-anion a aussi étudiée. Le nitrate de zinc et le chlorure de zinc donnent avec **11**, respectivement, des stoechiométries M/L de types 1/1 et 2/1 (figure 87 et 88). Le zinc est coordonné aux 4 atomes d'azote des bipyridines dans le premier cas, alors que dans le deuxième, chaque atome de zinc est coordonné à 2 atome d'azote et à deux chlorures qui jouent ici le rôle de ligands.

L'ajout de nitrate de zinc montre un déplacement bathochromique de 290 à 308 nm avec l'apparition d'un point isobestique à 301 nm, tandis que le chlorure de zinc entraîne un déplacement bathochromique à 309 et 320 nm avec l'apparition de deux points isobestiques à 299 et 301 nm.

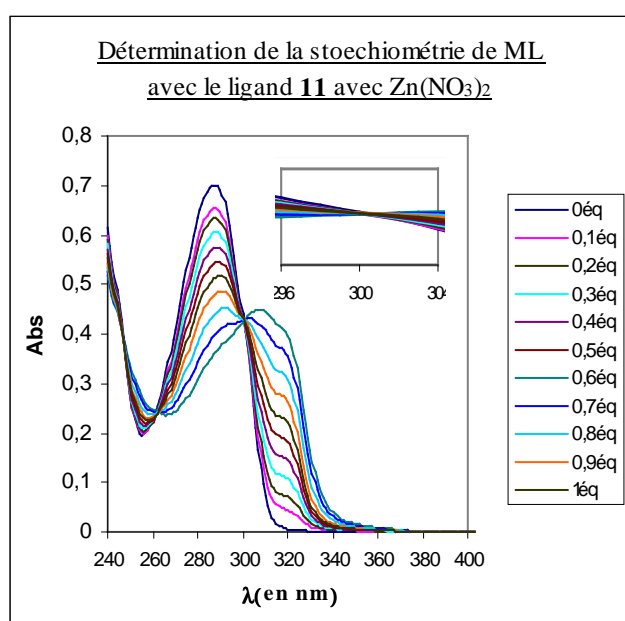


Figure 87 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **11** avec $Zn(NO_3)_2$. $[11] = 1.6 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), $V = 3$ ml, $[Zn(NO_3)_2] = 3.85 \cdot 10^{-4}$ M (MeOH), $V_{aliquot} = 12.4$ μ L.

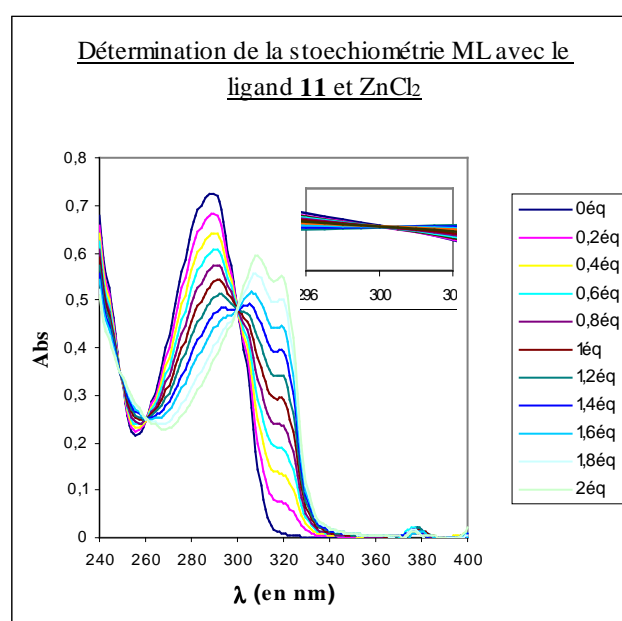


Figure 88 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **11** avec $ZnCl_2$ $[11] = 1.76 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), $V = 3$ ml, $[ZnCl_2] = 4.8 \cdot 10^{-4}$ M (MeOH), $V_{aliquot} = 11$ μ L.

Des études effectuées avec d'autres métaux de transition comme Co^{2+} ou Ni^{2+} et le chlorure comme contre-anion, montrent là aussi l'obtention de complexes M/L de type 2/1. (figure 89 et 90). L'ajout du chlorure de nickel montre un déplacement bathochromique de 290 à 311 nm avec l'apparition de deux points isobestiques à 297 et 299 nm, tandis que le chlorure de cobalt entraîne un déplacement bathochromique à 318 nm avec l'apparition de deux points isobestiques à 302 et 303 nm.

Le complexe de cobalt formé avec le ligand **11** est bleu et présente une absorption centrée sur le métal (type dd) entre 640 et 740 nm.

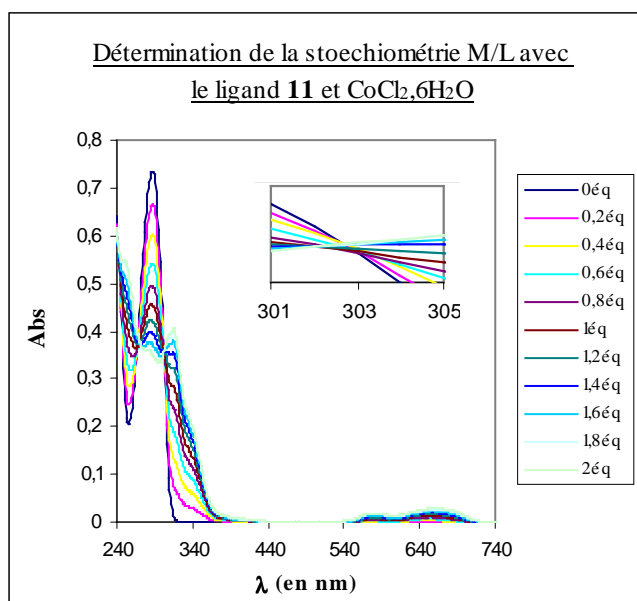


Figure 89 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **11** avec $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $[\mathbf{11}] = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (CH_2Cl_2), $V = 3 \text{ ml}$, $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (MeOH), $V_{\text{aliquot}} = 6.7 \mu\text{L}$ (0.1 éq)

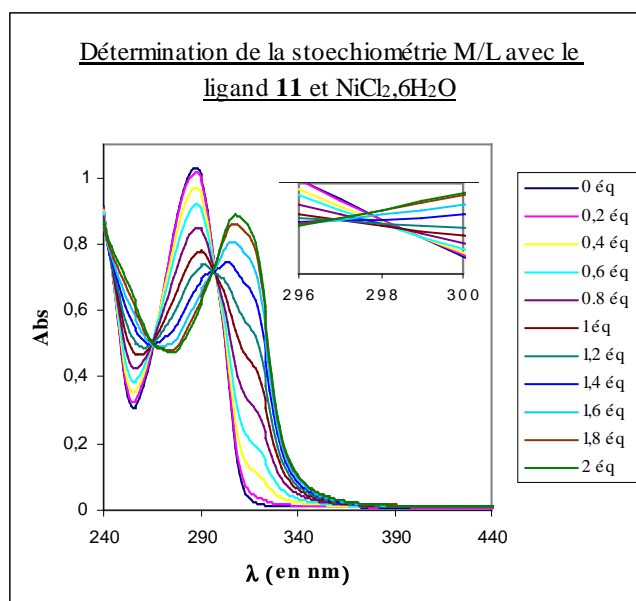


Figure 90 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **11** avec $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $[\mathbf{11}] = 1.92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (CH_2Cl_2), $V = 3 \text{ ml}$, $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (MeOH), $V_{\text{aliquot}} = 8.0 \mu\text{L}$ (0.1 éq)

Les propriétés complexantes du ligand **11** envers les métaux lourds tels que le cadmium, le mercure ou le plomb ont aussi été étudiées.

Le mercure et le cadmium donnent des résultats équivalents aux précédents métaux évalués. Le nitrate de cadmium donne avec **11** un complexe M/L de type 1/1 avec l'apparition d'un point isobestique à 299 nm, tandis que le chlorure de mercure donne un complexe M/L de type 2/1 avec deux points isobestiques à 300 et à 301 nm. (figure 91 et 92)

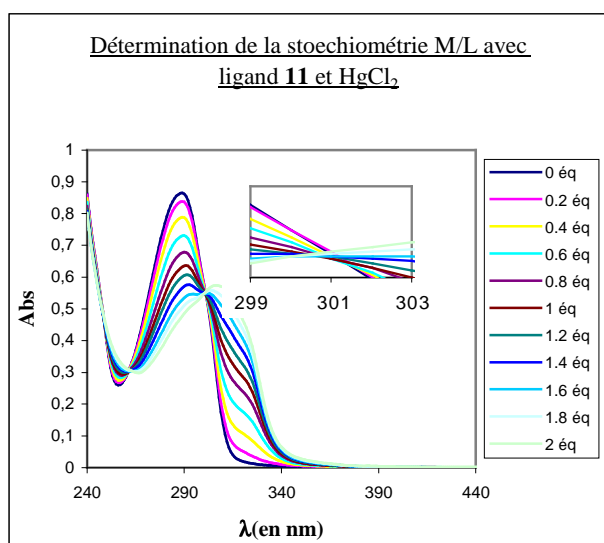


Figure 91 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **11** avec HgCl_2 . $[\mathbf{11}] = 1.92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (CH_2Cl_2), $V = 3 \text{ ml}$, $[\text{HgCl}_2] = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (MeOH), $V_{\text{aliquot}} = 12.3 \mu\text{L}$ (0.1 éq)

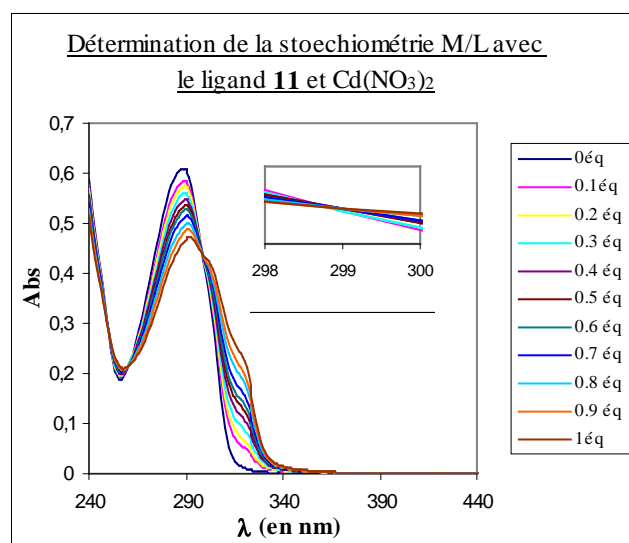


Figure 92 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **11** avec $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $[\mathbf{11}] = 1.45 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (CH_2Cl_2), $V = 3 \text{ ml}$, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (MeOH), $V_{\text{aliquot}} = 6.7 \mu\text{L}$ (0.1 éq)

Le plomb, quant à lui, donne un résultat particulièrement intéressant; en effet, la complexation avec le ligand **11** n'est pas observée. Il n'y a pas de point isobestique, ni aucun déplacement bathochromique. (figure 93)

Le plomb, si ce résultat est confirmé, pourra donc facilement être séparé des autres cations métalliques.

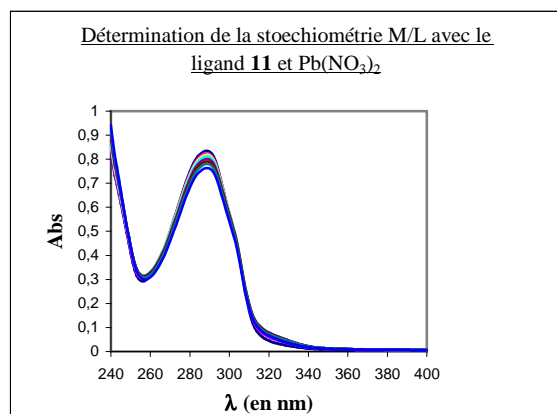


Figure 93 : Stoechiométrie M/L de **11** avec $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [**11**] = $1.6 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ = $5 \cdot 10^{-4}$ M (MeOH), V_{aliquot} = 9.6 μL

2.2 Etudes des stoechiométries M/L avec le ligand 15

Les stoechiométries M/L avec le ligand calixarène(tris)bipyridyle **15** ont aussi été déterminées. Les chlorures de métaux divalents (Zn, Ni, Pb, Hg) donnent avec celui-ci des complexes de stoechiométrie M/L de type 3/1.

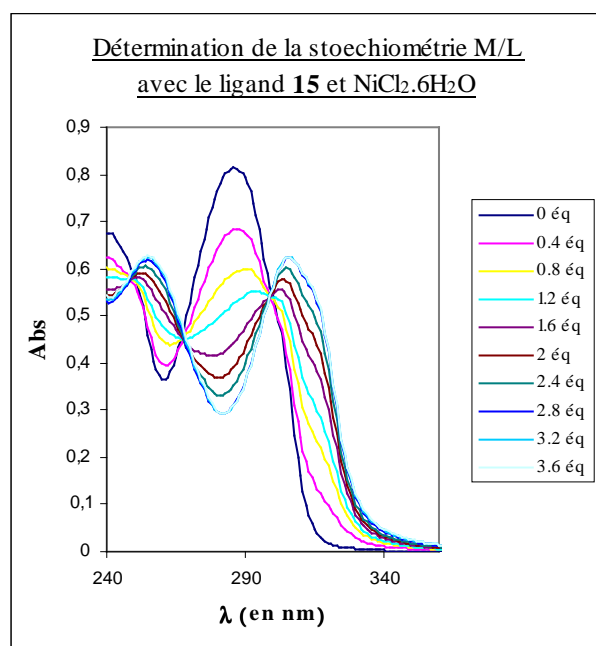


Figure 94 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **15** avec $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [**15**] = $1.25 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), V = 3 ml, $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ = $4.0 \cdot 10^{-4}$ M (MeOH), V_{aliquot} = 9.4 μL (0.1 éq)

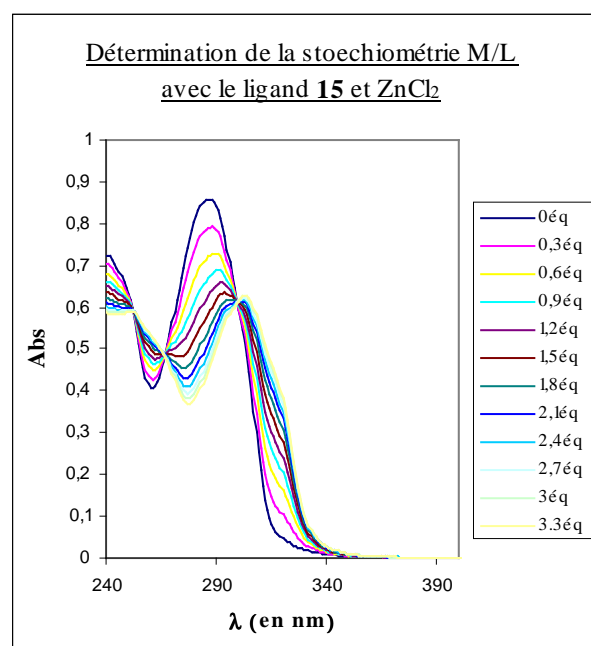


Figure 95 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **15** avec ZnCl_2 [**15**] = $1.2 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), V = 3 ml, $[\text{ZnCl}_2]$ = $4.6 \cdot 10^{-4}$ M (MeOH), V_{aliquot} = 7.8 μL (0.1 éq)

Les points isobestiques dans ces exemples, sont très proches et difficilement discernables. La complexation du chlorure de nickel entraîne un déplacement bathochromique de la bande centrée sur la bipyridine, de 290 à 308 nm, et celle du chlorure de zinc un déplacement à 306 nm. (figure 94 et 95).

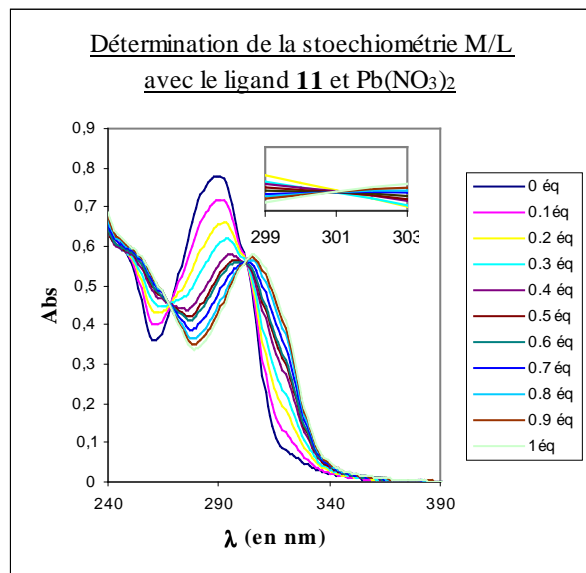


Figure 96 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **15** avec $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. $[\mathbf{15}] = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (CH_2Cl_2), $V = 3 \text{ ml}$, $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 5.75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (MeOH), $V_{\text{aliquot}} = 6.3 \mu\text{L}$ (0.1 éq)

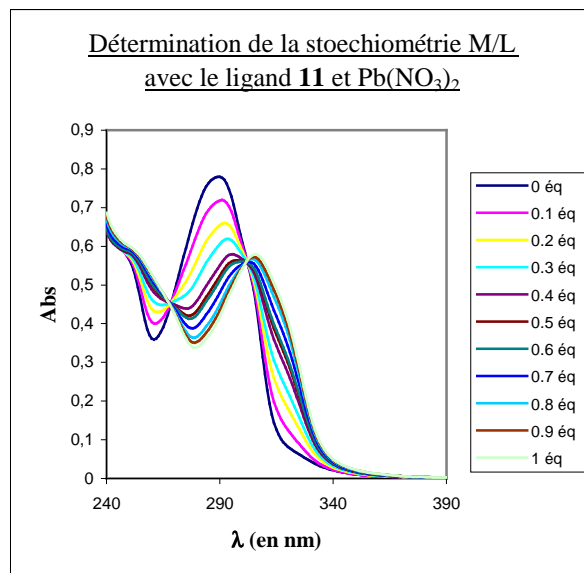


Figure 97 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **15** avec PbCl_2 $[\mathbf{15}] = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (CH_2Cl_2), $V = 3 \text{ ml}$, $[\text{PbCl}_2] = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (MeOH), $V_{\text{aliquot}} = 9.2 \mu\text{L}$ (0.1 éq)

Le nitrate de plomb donne avec **15** un complexe mononucléaire (point isobestique à 301 nm) alors que le chlorure de plomb donne un complexe trinuécléaire M/L de type 3/1. (figure 96 et 97). Le mercure(II) a le même comportement et donnant un complexe mononucléaire (point isobestique à 301 nm) avec le nitrate, et trinuécléaire avec le chlorure. (figure 98 et 99)

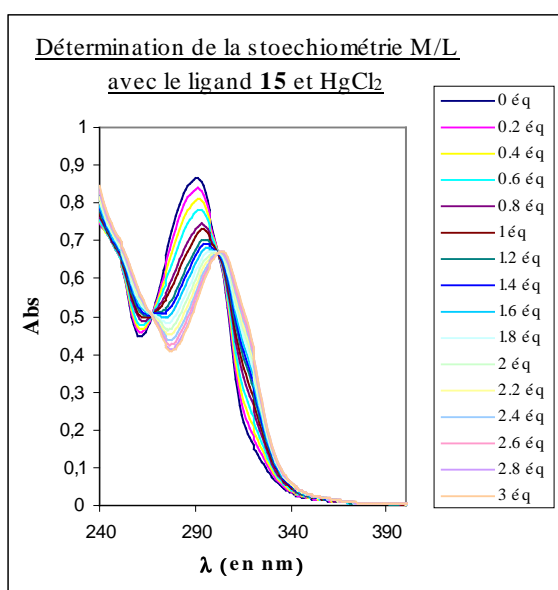


Figure 98 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **15** avec HgCl_2 . $[\mathbf{15}] = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (CH_2Cl_2), $V = 3 \text{ ml}$, $[\text{HgCl}_2] = 5.75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (MeOH), $V_{\text{aliquot}} = 6.8 \mu\text{L}$ (0.1 éq)

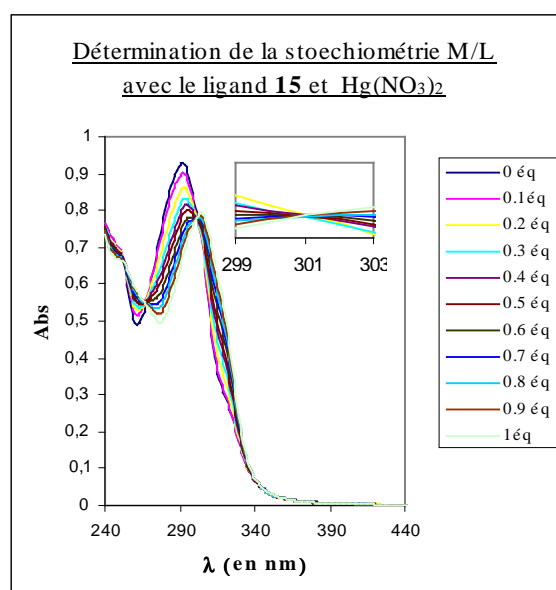


Figure 99 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **15** avec $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $[\mathbf{15}] = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (CH_2Cl_2), $V = 3 \text{ ml}$, $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (MeOH), $V_{\text{aliquot}} = 6.9 \mu\text{L}$ (0.1 éq)

Le ligand **15** étant propice à complexer les ions lanthanides grâce au potentiel chélatant de 6 atomes d'azote coordinants, et pouvant générer des complexes fluorescents [3], nous avons étudié certains de ces ions. Ainsi les trifluorométhanesulfonates d'Eu(III) et de Tb(III) forment des complexes 1/1 avec le ligand **15** avec, respectivement, un point isobestique à 305 et 304 nm. (figure 100 et 102)

Le chlorure de terbium, quant à lui, donne lui aussi une stoechiométrie M/L de type 1/1 avec un point isobestique à 302 nm. La nature du contre-anion est sans effet sur le type de complexe obtenu.(figure 101)

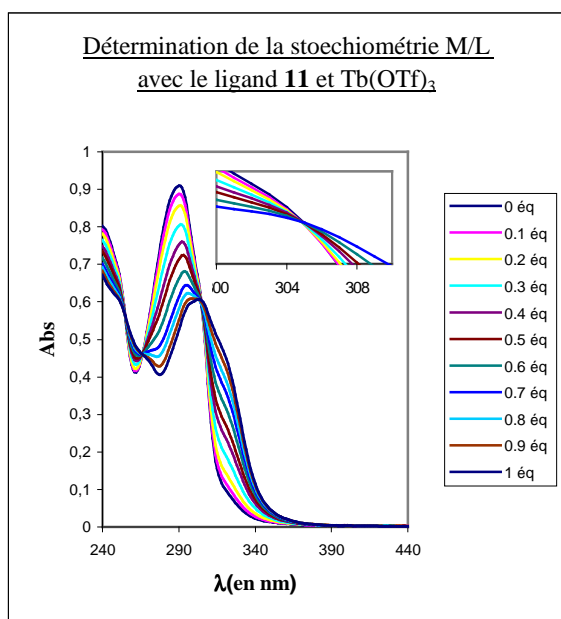


Figure 100 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **15** avec $Tb(OTf)_3$. $[15] = 1.3 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), $V = 3$ ml, $[Tb(OTf)_3] = 5.0 \cdot 10^{-4}$ M (MeOH), $V_{aliquot} = 7.8 \mu L$ (0.1 éq)

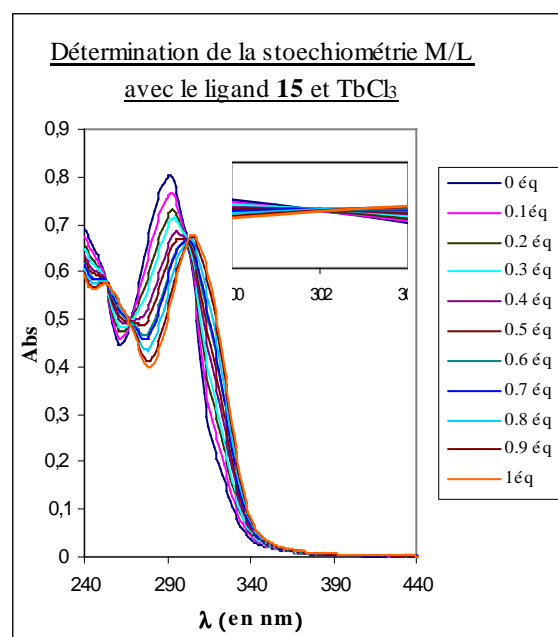


Figure 101 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **15** avec $TbCl_3$ $[15] = 1.35 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), $V = 3$ ml, $[TbCl_3] = 3.2 \cdot 10^{-4}$ M (MeOH), $V_{aliquot} = 12.6 \mu L$ (0.1 éq)

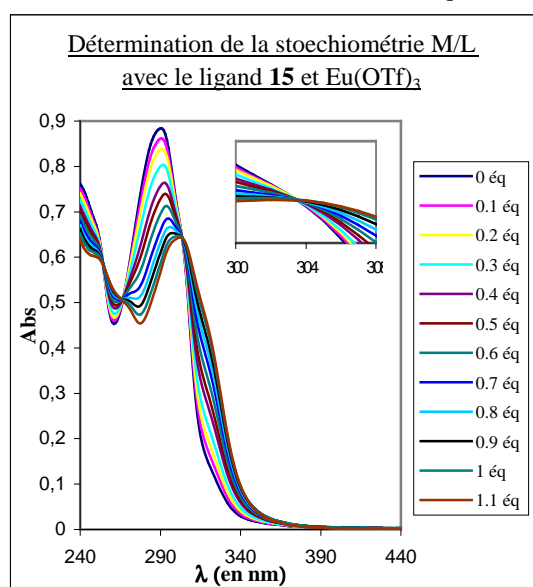


Figure 102 : Détermination de la stoechiométrie M/L de **15** avec $Eu(OTf)_3$ $[15] = 1.3 \cdot 10^{-5}$ M (CH_2Cl_2), $V = 3$ ml, $[Eu(OTf)_3] = 5.0 \cdot 10^{-4}$ M (MeOH), $V_{aliquot} = 7.8 \mu L$ (0.1 éq)

L'étude des propriétés de complexation de **11** et **15** ont montré que le contre-anion jouait un rôle important dans la stoechiométrie des complexes observés (figure 103 et 104), excepté pour les lanthanides qui donnent des complexes mononucléaires dans tous les cas.

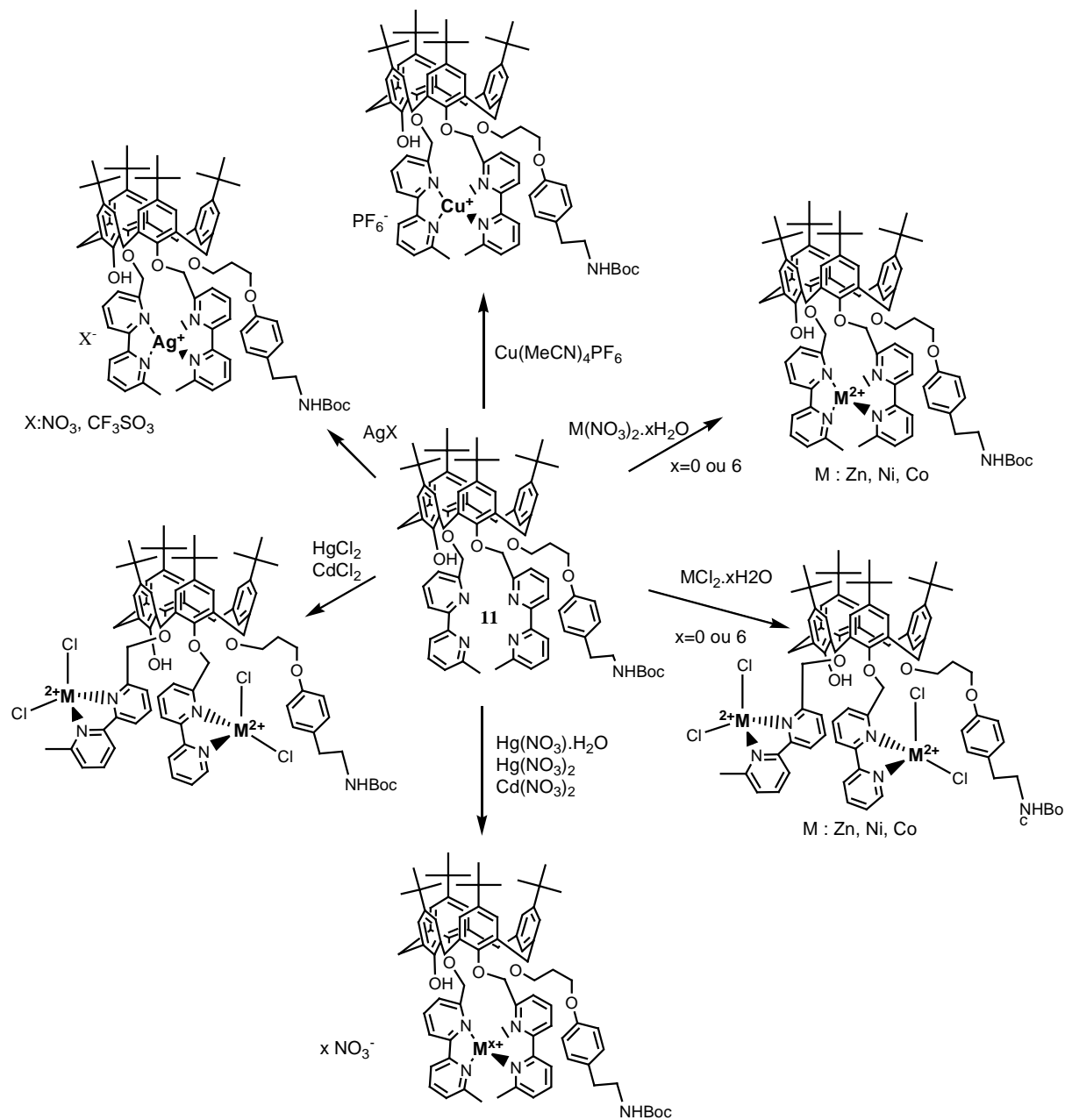


Figure 103 : Stoechiométries M/L avec le ligand **11**.

Si le contre-anion est non-coordinant (nitrate, trifluorométhanesulfonate) nous obtenons des complexes mononucléaires avec le ligand **11**; s'il est coordinant (chlorure), les complexes formés quelque soit le cation monovalent ou bivalent utilisé (Hg^+ , Zn^{2+} ..) sont binucléaires.

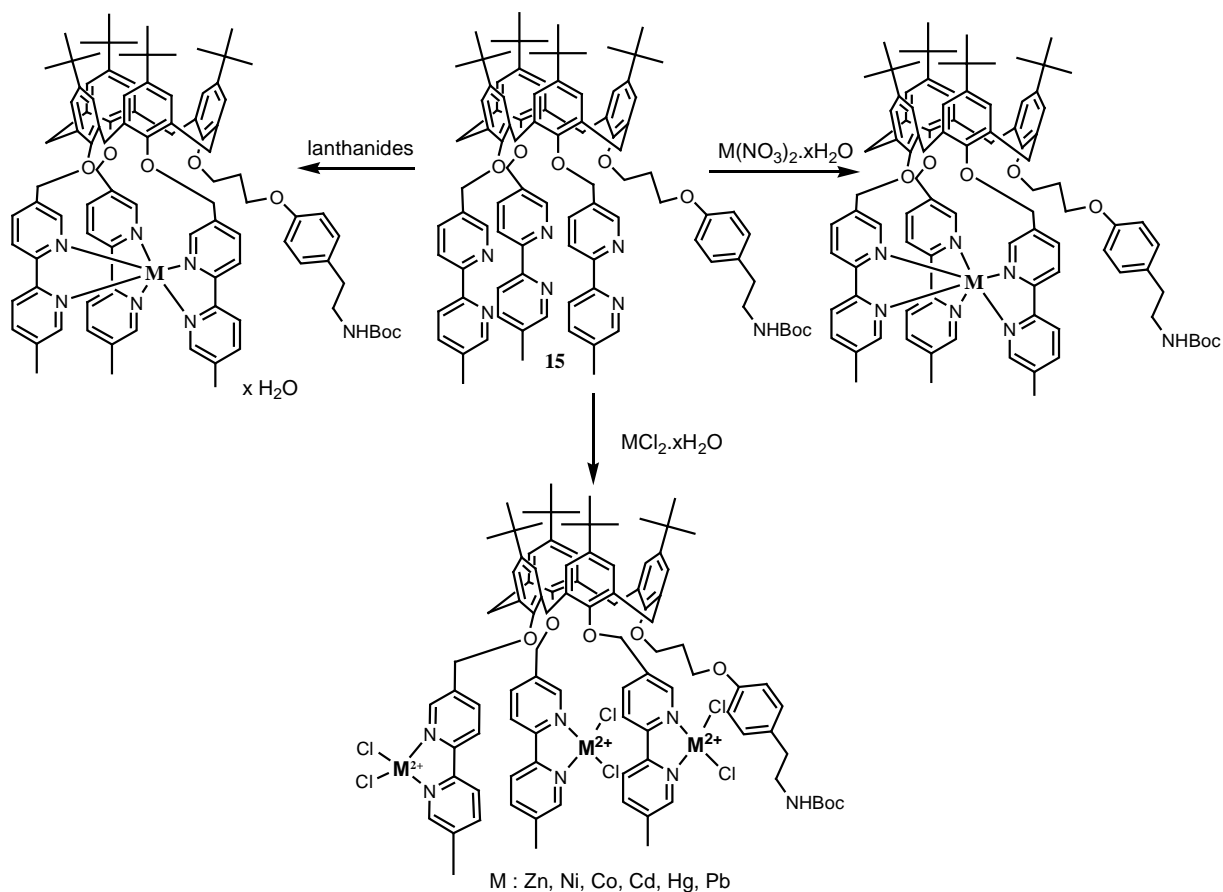


Figure 104 : Stoechiométries M/L avec le ligand **15**

2.3 Détermination des constantes de complexation

De manière générale, une réaction de complexation s'écrit :



Le logiciel SPECFIT 32 [4] nous a permis de déterminer les constantes de formation β des complexes formés avec les ligands **11** et **15**, en utilisant l'algorithme de Newton-Raphson. Cet algorithme consiste à effectuer une modélisation de la variation de l'absorbance du ligand par l'ajout successif d'un métal en une fonction mathématique complexe. La racine de la fonction obtenue correspond à la constante de formation β .

Les constantes de complexation obtenues avec le ligand **11** sont regroupées dans le tableau 1.

Ces données montrent que les $\log \beta$ sont d'ordre moyens et assez proches, compris entre 3.42 et 5.10.

sels métalliques	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
Ag(NO ₃)	4.26	
Zn(OTf ₂)	5.10	
Zn(NO ₃) ₂	4.89	
ZnCl ₂	4.87	9.69
NiCl ₂ .6H ₂ O	4.16	7.92
CoCl ₂ .6H ₂ O	4,64	8.13
HgCl ₂	3.42	6.4
Cd(NO ₃) ₂	3.75	
Pb(NO ₃) ₂		

Tableau 1: Tableau des différents $\log \beta$ obtenus avec le ligand **11**.

Le ligand **11** semble présenter une affinité particulière avec les métaux de transition Zn²⁺, Co²⁺ et Ni²⁺. L'ion Ag⁺ a une constante de complexation intermédiaire, tandis que celles des métaux lourds tels que Cd²⁺ et Hg²⁺ sont plus faibles, et celle de Pb²⁺ est nulle.

Son affinité globale envers les cations métalliques sans tenir compte de l'anion peut se résumer ainsi :



Nous verrons que l'extraction de ces métaux en solution par la résine greffée avec le ligand **11** confirme cet ordre de grandeur, avec une extraction légèrement plus faible pour Ni²⁺ et Co²⁺ que pour Zn²⁺ et surtout une non-extraction pour Pb²⁺ (voir chapitres 6 et 7).

Les constantes de complexation obtenues avec le ligand **15** sont regroupées dans le tableau suivant :

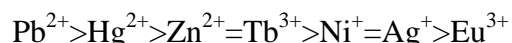
sels métalliques	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Ag(NO ₃)	3,97		
Zn(NO ₃) ₂	4,17		
ZnCl ₂	4,25	7,94	10,13
NiCl ₂ .6H ₂ O	3,96	7,57	9,32
PbCl ₂	4,97	9,77	11,11
Pb(NO ₃) ₂	4,62		
Hg(NO ₃) ₂	4,59		
Tb(OTf) ₃	4,12		
TbCl ₃	4,01		
Eu(OTf) ₃	3,83		

Tableau 2 : Tableau des différents $\log \beta$ obtenus avec le ligand **15**.

Le ligand **15** semble présenter une affinité particulière pour les nitrates de métaux lourds tels que Pb^{2+} et Hg^{2+} . Dans le cas des chlorures, la troisième constante de complexation est très élevée.

Les constantes de complexation obtenues avec les métaux de transition (Zn^{2+} , Ni^{2+}), les lanthanides et Ag^+ sont très proches.

L'affinité globale de **15** pour ces ions sans tenir compte de l'anion peut donc se résumer ainsi :



Nous verrons que l'extraction du mélange Ag/Zn/Pb en solution par la résine greffée avec le ligand **15** confirme cette affinité pour Pb^{2+} (voir chapitre 7).

Références

- [1] G. M. Badger, W. H. F. Sasse; *J. Chem. Soc.*, **1956**, *1*, 616-620: "Synthetic Applications of Activated Metal Catalysts. Part II. The formation of Heterocyclic Diaryls"
- [2] **a)** S. Pellet-Rostaing, J-B. Regnouf de Vains, R. Lamartine; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 5889-5892: "2,2'-Bithiazolyl-p-tert-butylcalix[4]arene podands. Synthesis and fluorescence properties". **b)** E. Marchal, J-B. Regnouf de Vains, M. Boisbrun; résultats non publiés.
- [3] **a)** G. Ulrich, R. Ziessel; *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 6299-6302 : "Calix[4]arène-podands and barrel-shaped calix[4]arène-cryptands based 5,5' -substitued -2,2'-bipyridine subunits". **b)** G. Ulrich, R. Ziessel, I. Manet, M. Guardigli, N. Sabbatini, F. Fraternali, G. Wipff; *Chem. Eur. J.*, **1997**, *11*, 1815-1822: "Calix[4]arene podands and barrelands incorporating 2,2'-bipyridine moieties and their lanthanide complexes: luminescence properties".
- [4] SPECFIT v3.0, R. A. Binstead Ed.; Spectrum software Associates, 1993-2001

CHAPITRE 6

Greffage des ligands sur supports solides et évaluation des taux de greffage

1. Les résines polystyrène-DVB fonctionnalisées

1.1 La résine de Merrifield et ses analogues

La résine de Merrifield est le nom usuel du polystyrène chlorométhylé réticulé avec du divinylbenzène DVB (1 à 2%). Ce nom vient du chimiste américain Robert Bruce Merrifield qui reçut le prix Nobel en 1984 pour ses travaux sur le développement de la synthèse peptidique en phase solide. La résine de Merrifield est la plus courante des résines polystyréniques, mais de nombreuses autres résines ont été synthétisées (figure 105). Elles peuvent être de structures simples avec des fonctions amine, alcool ou aldéhyde (résines de Wang) ou plus complexes.

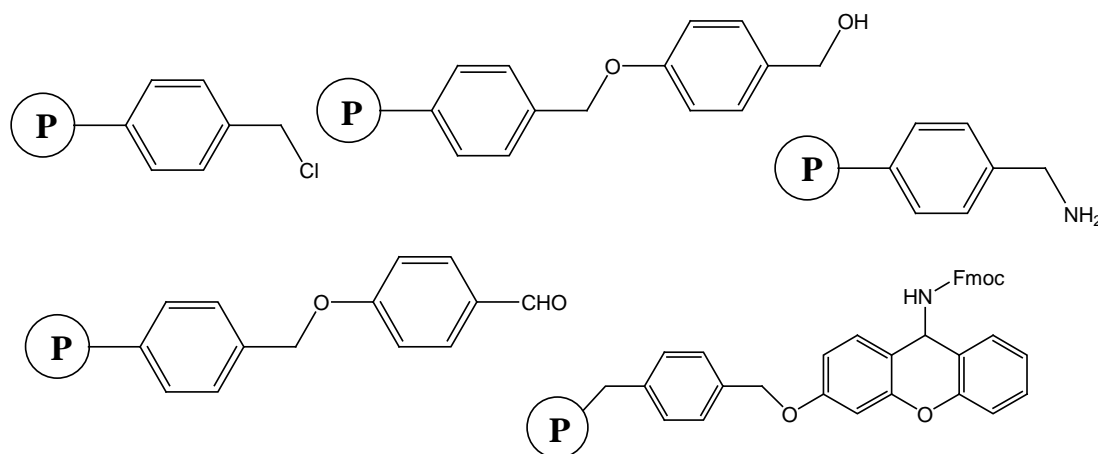


Figure 105 : Différentes résines PS-DVB fonctionnalisées

Ces résines sont obtenues soit par fonctionnalisation directe du polystyrène, soit par transformation de la résine de Merrifield, pour donner par exemple la résine de Wang [1,2] (figure 106)

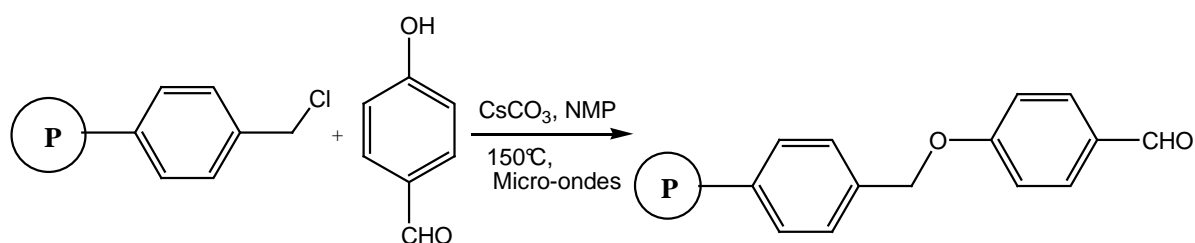


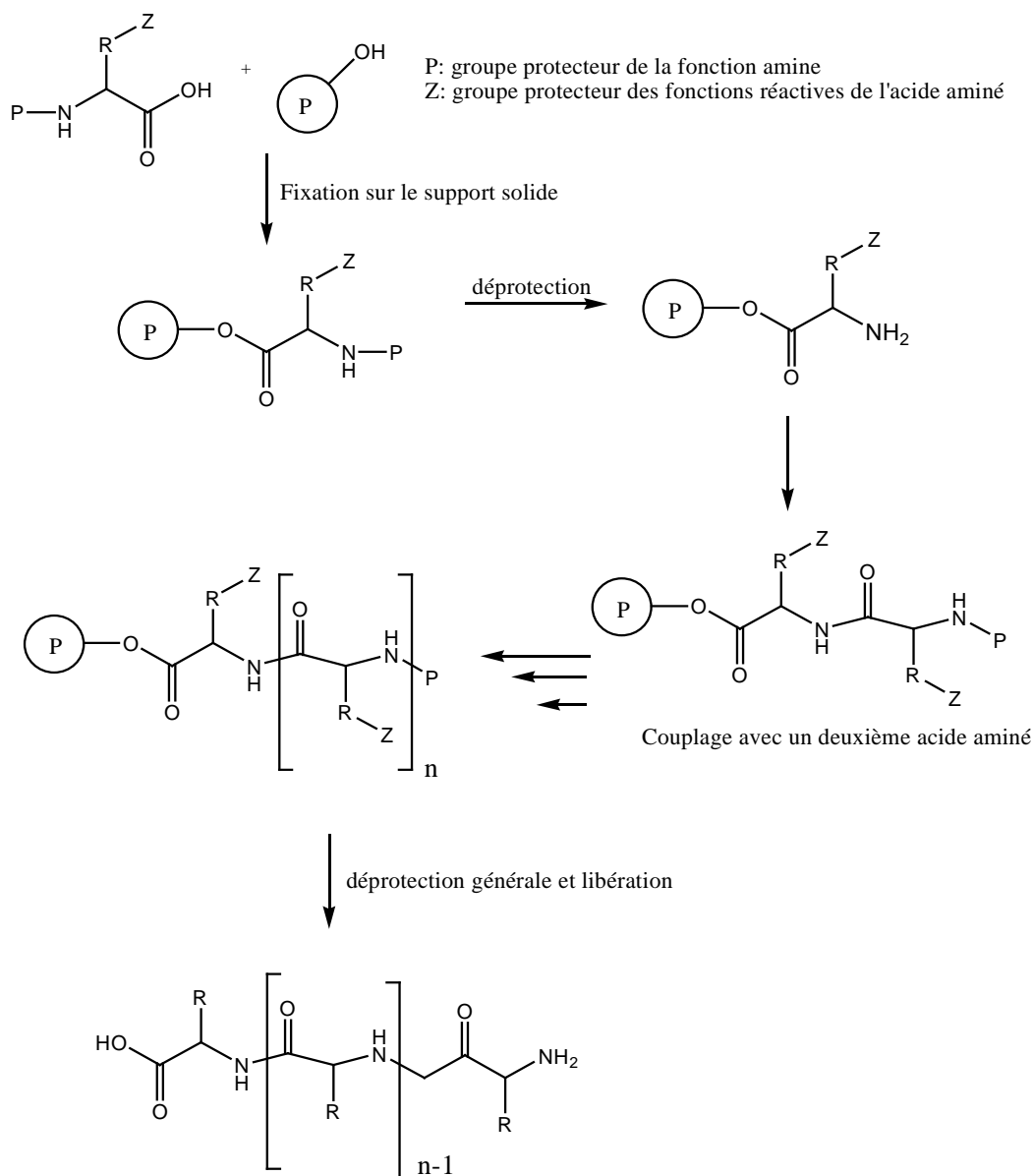
Figure 106 : Synthèse de la résine de Wang benzaldéhyde

Ces résines ont été tout d'abord utilisées dans la synthèse peptidique en phase solide, puis par extension en synthèse organique pour la fabrication de petites molécules, et enfin dans l'extraction solide-liquide de cations métalliques par exemple.

Pour la suite de notre travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à la résine de Merrifield ainsi qu'à la résine de Wang sous sa forme aldéhyde.

1.2 Utilisation de ces résines

Dès la fin des années 1950, R. B. Merrifield eut l'idée de préparer des peptides en utilisant un support solide (figure 107). Les résultats obtenus par cette méthode furent couronnés de succès. Par exemple, l'une des prouesses de son équipe a été de réussir grâce à cette méthode la synthèse complète d'une chaîne polypeptidique de ribonucléase bovine pancréatique (124 résidus acides aminés), première protéine de laboratoire obtenue à partir des aminoacides constitutifs, avec un rendement total de l'ordre de 18%.



Ces résines ont aussi été utilisées en synthèse organique sur phase solide [3,4,5]. Cette méthode est basée sur le même principe que la synthèse peptidique. Un des réactifs est fixé sur la résine, où il y subit une transformation, puis la molécule obtenue est libérée avec la régénération de la résine de départ

Elle présente aussi les mêmes avantages notamment environnementaux car elle limite l'utilisation de solvants toxiques, inflammables, et réduit leurs production et leurs élimination, puisqu'elle résume les étapes de purification à de simples filtrations solide/liquide. De plus, les polymères utilisés sont recyclables, ce qui réduit les déchets.

De nombreuses réactions ont été portées de ce fait de la phase liquide à la phase solide avec les résines polystyrènes-DVB notamment pour l'obtention d'esters [3], d'amines [4] ou d'amides [5]; en voici un exemple (figure 108):

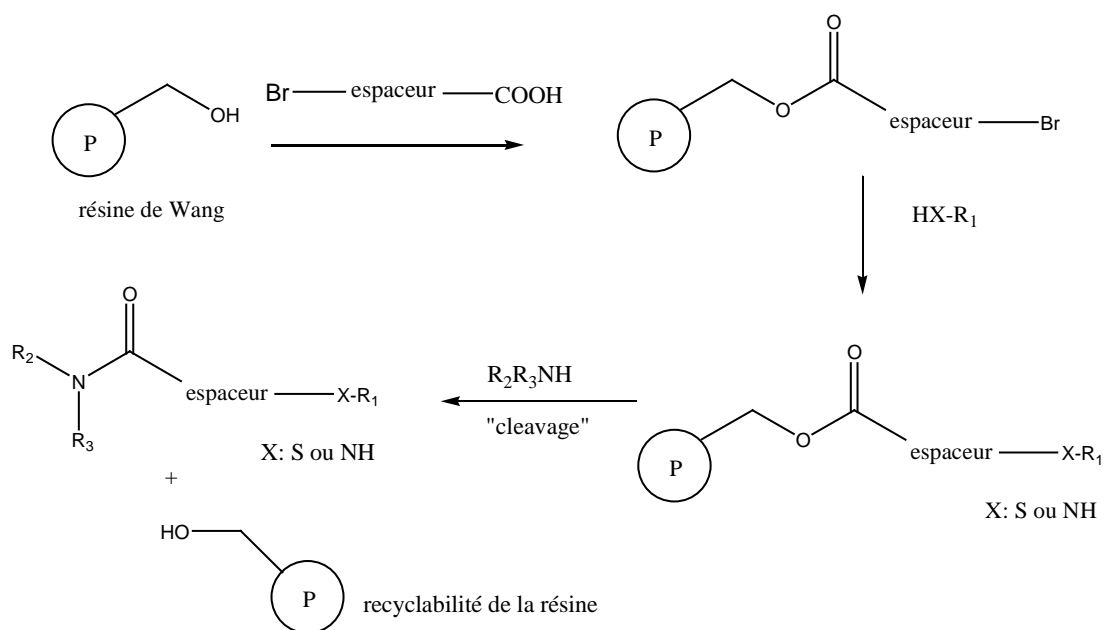


Figure 108 : Exemple de synthèse en phase solide

La résine aldéhyde de Wang est utilisée principalement dans des procédés de séquestration et/ou de purification d'amines primaires [6]. Ces dernières sont « capturées » par la résine en formant une liaison imine. Un traitement en milieu acide chlorhydrique libère l'amine et régénère la résine de Wang. (figure 109)

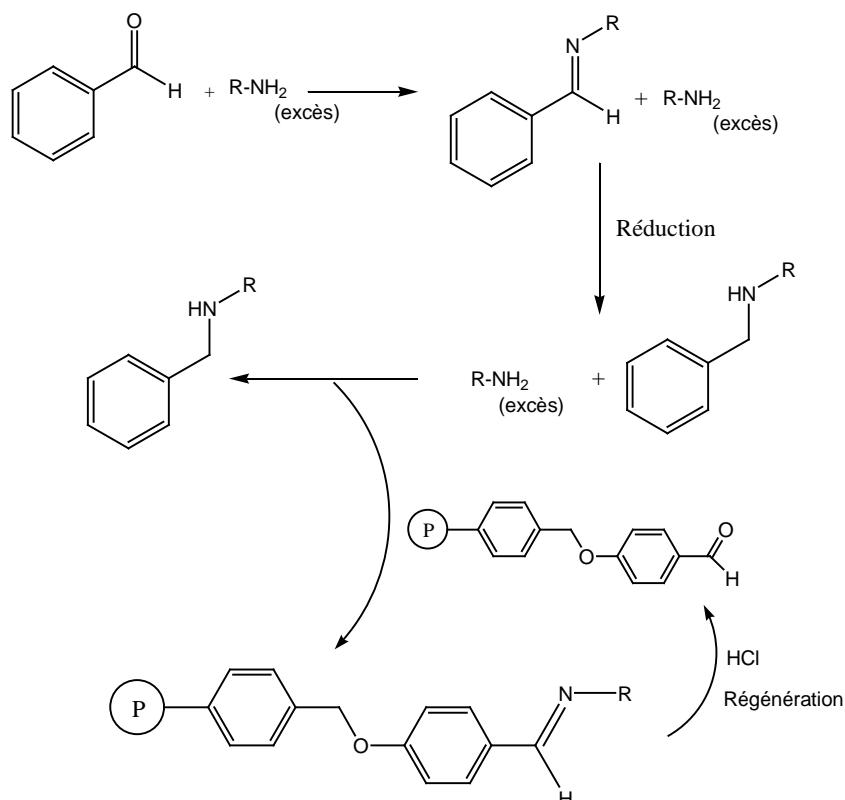


Figure 109 : Cycle de séquestration et de relargage d'amines primaires par la résine de Wang

Ces résines ont aussi trouvé une grande utilité en extraction solide-liquide notamment au niveau environnemental pour le traitement des déchets nucléaires ou de métaux lourds. Outre l'attachement sur ce type de support de ligands calixaréniques divers et variés que l'on a détaillé en partie bibliographique, l'incorporation des composé dérivés de tétrapyrazoles [7], de malonamides [8,10], d'acides phosphoniques [9] ou d'imidazoles [11] a été aussi étudiée.(figure 110)

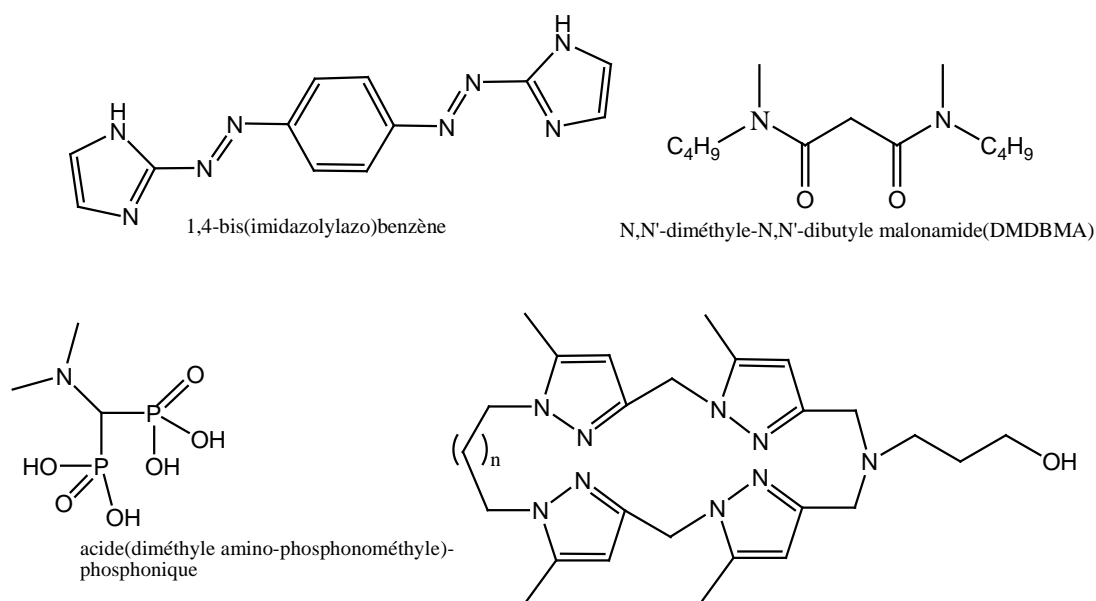


Figure 110 : Autres types de ligands fixé sur résine PS-DVB

2. Greffage du ligand 12 sur la résine de Merrifield

La première voie de synthèse que nous avons explorée a été le greffage par une réaction de substitution nucléophile du ligand calixarénique porteur de deux unités bipyridines sur la résine de Merrifield.

Le solvant lors de cette réaction joue un rôle primordial. En effet, celui-ci doit donner un taux de gonflement de la résine maximale pour permettre la meilleure diffusion possible dans la matrice polymérique et une accessibilité accrue aux fonctions réactives présentes sur le polymère (chlorométhyle pour la résine de Merrifield, benzaldéhyde pour la résine de Wang). Des études sur ce sujet [12] ont démontré que les solvants tels que le dichlorométhane (DCM), la N-méthylpyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF) et le toluène étaient les mieux adaptés car ils donnaient un facteur de gonflement égal ou supérieur à 5 pour les résines de types polystyrène-DVB.(figure 111)

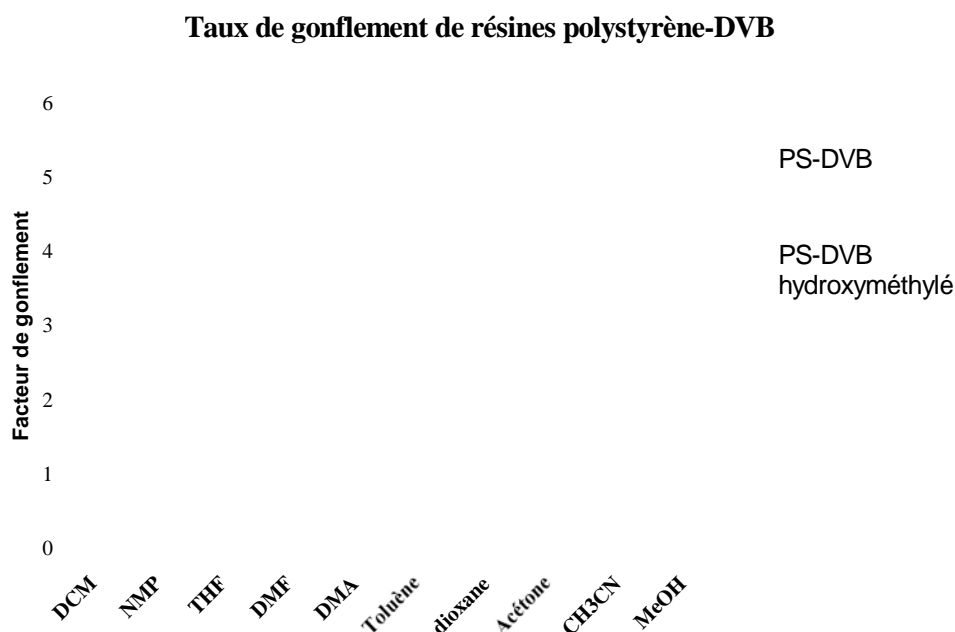


Figure 111 : Graphique représentant le taux de gonflement de résines PS-DVB

De plus, on remarque qu'entre la résine polystyrène-DVB non fonctionnalisée et la résine polystyrène-DVB hydroxyméthylée, leurs taux de gonflement restent sensiblement identiques. Nous avons donc choisi de greffer nos ligands sur la résine de Merrifield en utilisant ces solvants.

Les expériences ont été réalisées en fixant différents facteurs tels que :

- le temps de réaction de 48 heures

- les quantités de résine et de ligand introduites correspondant à un ratio massique ligand/résine (1/4).
- le volume de solvant pour garder le même ordre de dilution

Lors de nos expériences, nous avons fait varier la température (température ambiante et 70°C).

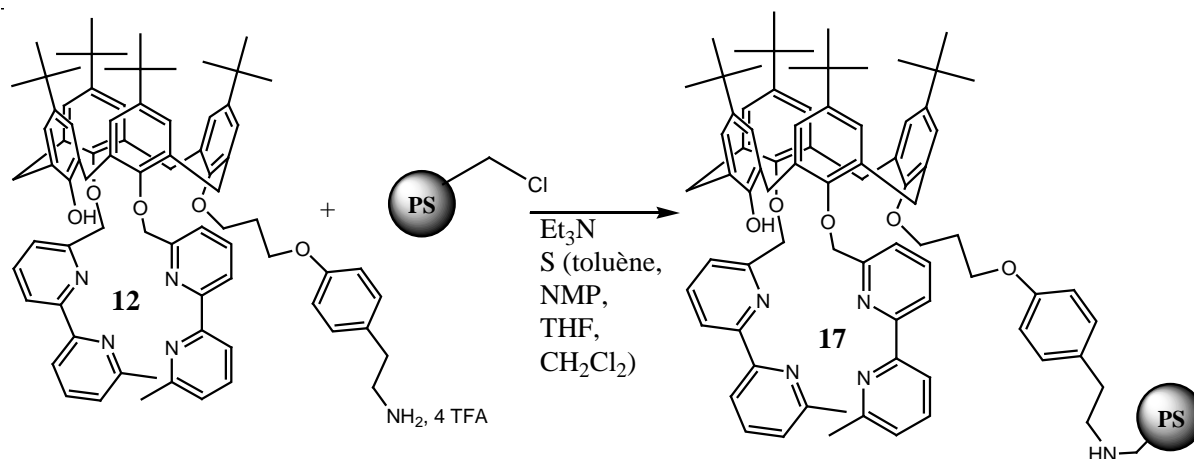


Figure 112 : Greffage du ligand bisbipyridyl **12** sur la résine de Merrifield

Le challenge fut alors de déterminer le taux de greffage obtenu pour toutes ces résines afin d'en déduire les meilleures conditions expérimentales. Notre choix s'est alors porté sur une méthode UV-visible. La résine **17** est celle qui a été obtenue avec le meilleur rendement (CH₂Cl₂, TA).

3. Estimation du taux de greffage par compétition

Les taux de greffage ont été estimés par une méthode UV-visible basée sur une réaction entre le ligand calixarénique fixé sur le support polymérique et le complexe bis-(6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridyl)Cu(I),hexafluorophosphate Cu(dmbp)₂PF₆ **25** (figure 113). Il a fallu au préalable le synthétiser et le purifier.

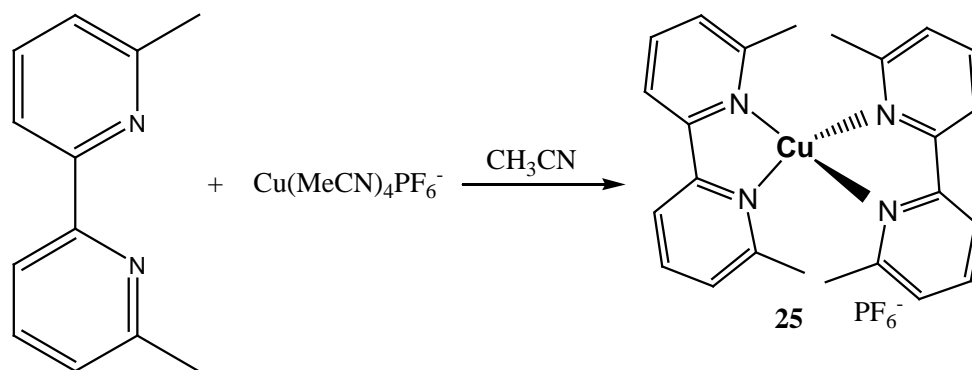


Figure 113 : Synthèse du complexe d'hexafluorophosphate-bis(bipyridyle) de cuivre (I) **25**

Ce complexe présente une transition électronique caractéristique (Metal-to-Ligand Charge Transfert) à 455 nm. Il a alors fallu déterminer quel solvant nous permettait d'obtenir une linéarité de l'évolution de son absorbance en UV-visible à une concentration minimale. Les étalonnages dans le dichlorométhane et dans l'acétonitrile ont montré qu'il était possible dans le premier solvant de manipuler à des concentrations avoisinant 10^{-5} mol.L⁻¹ ($\epsilon=5840$) tandis que dans l'acétonitrile, la linéarité était perdue, sûrement par un phénomène de compétition entre ce solvant et le ligand bipyridine. Toutes les études UV-visible se feront donc avec le dichlorométhane comme solvant.

Les taux de greffage sont estimés selon la réaction suivante (figure 114) :

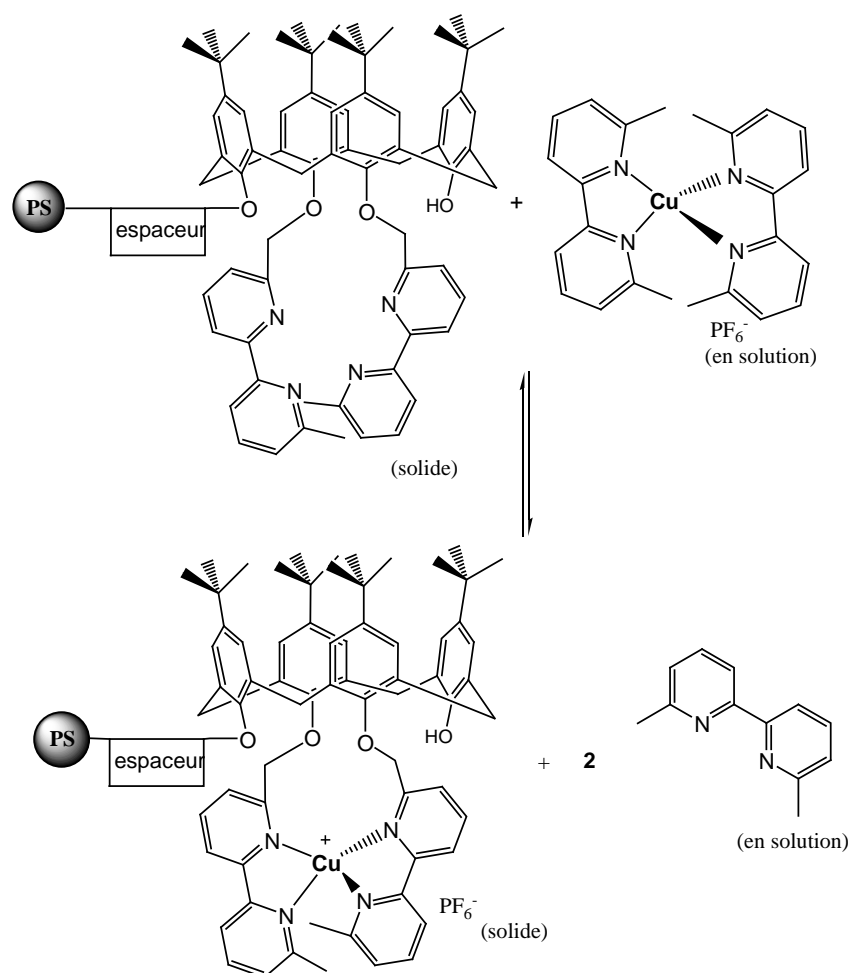


Figure 114 : Réaction de compétition entre la résine **17** et Cu(dmbp)₂PF₆ **25** suivie par UV-visible.

L'ajout du polymère greffé dans la solution de Cu(dmbp)₂PF₆ va entraîner une baisse de la concentration en solution du complexe de cuivre (I) initialement présent, et donc une baisse de la bande MLCT à 455 nm qui pourra être quantifiée. Expérimentalement, on prépare une solution de concentration connue en complexe de cuivre (I), on ajoute un volume défini dans

la cuve de mesure UV-visible puis on rajoute 10 mg de résine greffée. L'absorbance est alors mesurée à différents intervalles de temps afin de définir la cinétique de réaction.

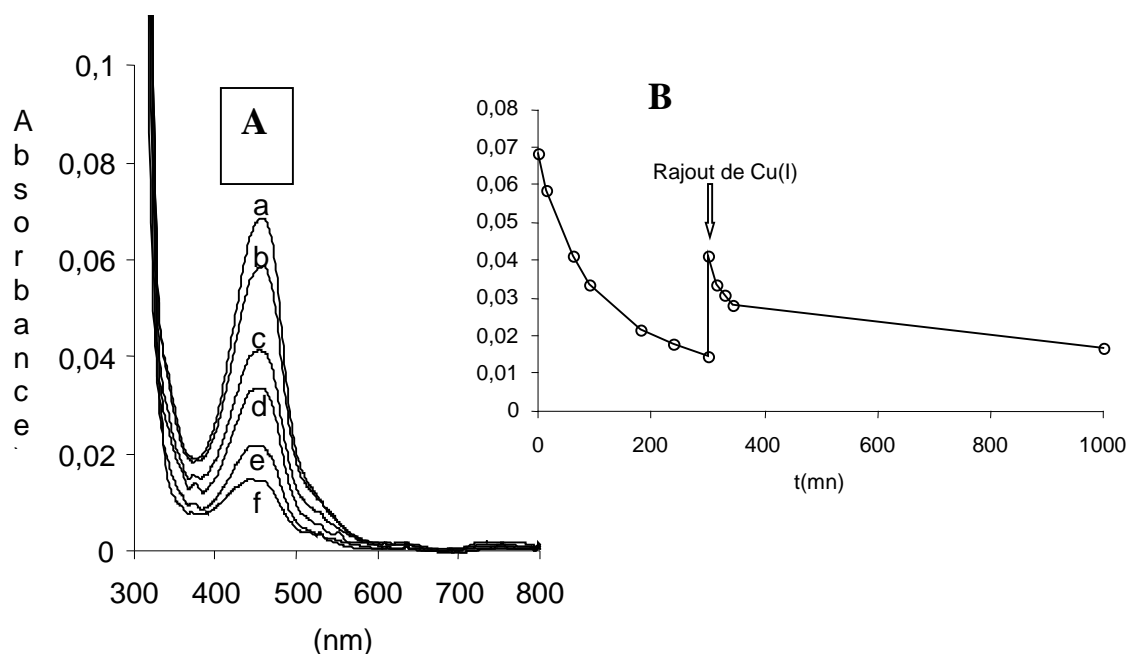


Figure 115 : A) baisse de la MLCT du complexe de cuivre a=0 mn, b=15 mn, c=45 mn, d=60 mn, e=180 mn f=300 mn et B) cinétique de la baisse d'absorbance.

Exemple de calcul : cas de la résine de Merrifield **17**

La solution de $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{PF}_6$ a une concentration égale à $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui correspond à une absorbance de 0,0687 pour la MLCT à 455 nm.

A $t=0$, nous avons 2,6 ml de solution dans la cuve de mesure, soit un nombre de moles de complexe $n = [c] \times v = 2,60 \cdot 10^{-3} \times 1,08 \cdot 10^{-5} = 2,81 \cdot 10^{-8}$ moles.

On rajoute la résine. A la fin de la cinétique (300 mn) figure 11b, l'absorbance est de 0,015. Elle a diminué de 0,0537 ce qui correspond à une disparition de $2,20 \cdot 10^{-8}$ mol de $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{PF}_6$ qui ont été complexé par la résine **17**; nous savons que le complexe formé est un complexe de stoechiométrie M/L de type 1/1; nous en déduisons que $2,20 \cdot 10^{-8}$ moles de calixarène greffé sur le polymère.

La résine de Merrifield commerciale à un taux de fonctionnalisation de 2,5 mmol/g soit $2,50 \cdot 10^{-5}$ mole pour 10 mg.

Le taux de greffage correspond au rapport : $n_{\text{ligand fixé}} / n_{\text{sites réactifs sur la résine}}$

On en déduit le taux de greffage = $(2,20 \cdot 10^{-8}) / (2,5 \times 10^{-5}) * 100 = \mathbf{0,088\%}$

Pour chaque résine, le même protocole a été réalisé, les résultats obtenus ont été regroupé dans le tableau suivant :

	Taux de greffage			
	toluène	CH ₂ Cl ₂	NMP	THF
température ambiante	0,007	0,088	0,027	rien
température de 70°C	0,021		0,039	rien

Tableau 3 : Taux de greffage estimés

La courbe (figure 115) et ce tableau nous donnent plusieurs indications sur la méthode employée et sur les résultats obtenus. La cinétique de réaction est lente (5 heures), de plus on remarque que l'ajout en solution de complexe de cuivre (I) à la fin de la première cinétique provoque une nouvelle baisse qui est due à un déplacement d'équilibre de la réaction.

Nous avons donc que partiellement saturé les sites chélatants fixés sur la résine ce qui explique les valeurs très faibles des taux de greffage obtenus. En effet nous ne constatons aucun greffage avec le THF. L'utilisation du dichlorométhane ou de la N-méthylepyrrolidone donne les meilleurs résultats avec des taux de greffage respectifs de 0,039% et 0,088%.

Le complexe Cu(bipy)₂PF₆ est peut être beaucoup plus stable en solution que nous le supposions; la compétition avec le calixarène greffé n'est peut être pas avantageuse pour ce dernier.

Par conséquent, cette méthode ne donne pas la valeur exacte du taux de greffage mais plutôt un ordre de grandeur qui nous permet quand même de trouver les meilleures conditions expérimentales. Nous avons développé entre temps d'autres voies d'évaluation, complémentaires présentées par la suite.

4. Greffage du ligand 12 sur la résine de Wang benzaldéhyde

Le ligand **12** a aussi été mis en jeu dans des réactions avec la résine de Wang avec la formation d'une liaison imine. Les taux de greffage ont aussi été estimés par la même réaction de compétition.

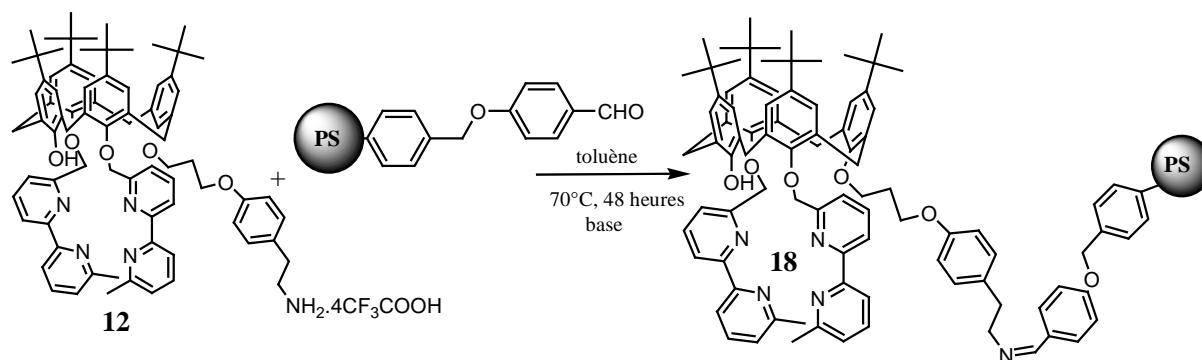


Figure 116 : Greffage du ligand calixarénique bisbipyridyle **12** sur la résine de Wang

Pour ces tentatives de greffage, nous avons utilisé soit le dichlorométhane, soit le toluène, soit la N-méthylepyrrolidone.

Le toluène nous a donné les résultats les plus satisfaisants avec un taux de greffage estimé par la méthode de compétition présentée ci-dessus à **0,92%**.

Le greffage sur la résine de Wang a été beaucoup plus effectif que sur la résine de Merrifield, nous avons dans les meilleures conditions, un rapport de 10. Au vu des résultats obtenus, nous avons donc décidé d'approfondir les études de greffage sur cette résine, et de mettre au point d'autres méthodes pour obtenir les taux de greffage avec la plus grande exactitude possible.

4.1 Détermination du taux de greffage par analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de la résine de Wang greffée avec le calixarène peut nous renseigner sur le taux de greffage effectif. En effet, la résine de départ ne comporte pas d'atome d'azote, contrairement à la résine greffée.

Pour chaque calixarène greffé, 5 atomes d'azote sont présents, 4 provenant des unités bipyridiniques et 1 provenant du bras d'ancrage.

Calcul :

L'analyse élémentaire de la résine de Wang initiale est de 83.20 % pour le carbone, 6.65 % pour l'hydrogène et **0 % pour l'azote**, celle de la résine greffée initiale est de 80.71 % pour le carbone, 6.36 % pour l'hydrogène et **0,58 % pour l'azote**, ce qui confirme le greffage.

Nous avons 0,58 % de la masse de résine dûe aux atomes d'azote ce qui donne pour 100 g de résine, 0,58g d'azote.

La masse de l'azote est de $14\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, donc le nombre d'azote $n(\text{N}) = 0,58 / 14 = 0,0414$ moles.

Il y a 5 atomes d'azotes par calixarène ce qui nous permet de déduire qu'il y a **0,00829 moles** de calixarènes fixés. La masse molaire du calixarène bisbipyridyle étant de $1189\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, nous en déduisons la masse de ce dernier dans 100g de résine : 9,85 g.

Pour calculer le taux de greffage, nous avons besoin de déterminer le nombre de fonctions aldéhydes initialement présentes.

Nous avons la relation : $\text{Masse}_{(\text{résine greffée})} = \text{Masse}_{(\text{résine initiale})} + \text{Masse}_{(\text{molécule greffée})}$

Donc $\text{Masse}_{(\text{résine initiale})} = \text{Masse}_{(\text{résine greffée})} - \text{Masse}_{(\text{molécule greffée})} = 100 - 9,85 = 90,15\text{ g}$.

Nous savons que le taux de fonctionnalisation de la résine de Wang est de 3 mmol/g, ce qui correspond à **0,27 moles** pour 90,15 g.

Le taux de greffage : $n(\text{calixarène fixé}) / n(\text{CHO initiale}) \times 100 = 0,00829 / 0,27 \times 100 = \mathbf{3,1\%}$ (supérieur à celui trouvé par la méthode UV-visible utilisée précédemment).

Le calixarène trisbipyridyle **16** a aussi été fixé sur la résine de Wang.

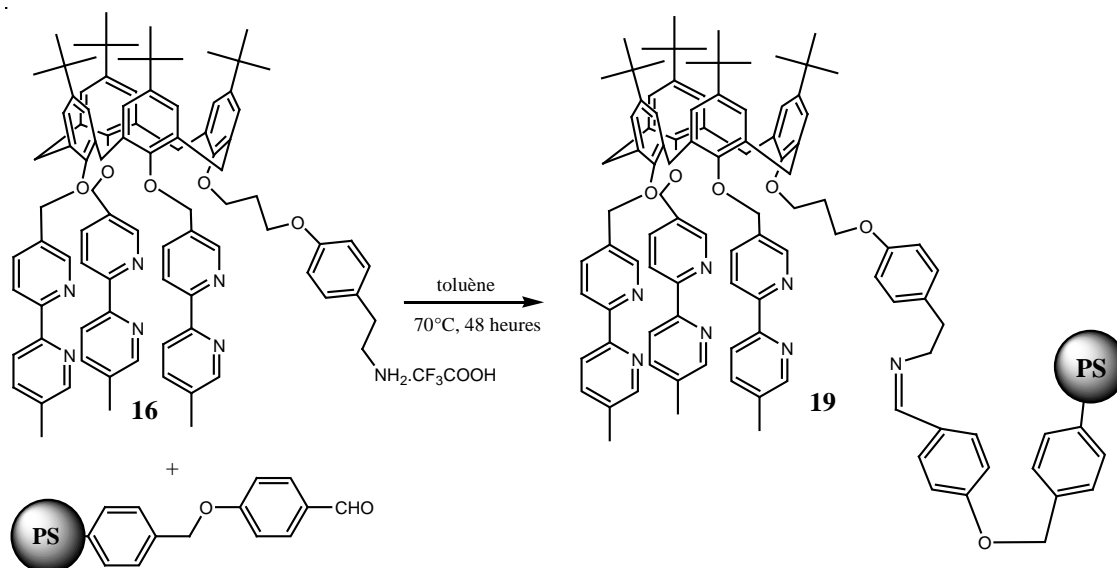


Figure 117 : Greffage du calixarène trisbipyridyle **16** sur la résine de Wang

L'analyse élémentaire de la résine obtenue nous permet de calculer le taux de greffage de la même manière que précédemment.

Le pourcentage d'azote est de 0,54 %, le calcul reste le même, sachant qu'il faut compter 7 atomes d'azote pour un calixarène **16** (trois unités bipyridiniques, plus la fonction amine du bras d'ancrage).

Nous avons 0,54 % de la masse de résine est dûe aux atomes d'azote ce qui donne pour 100 g de résine, 0,54g d'azote.

La masse de l'azote est de $14\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ donc le nombre d'azote est $n(\text{N}) = 0,54 / 14 = 0,0386$ moles.

Il y a 7 atomes d'azotes par calixarène, ce qui nous permet de déduire qu'il y a **0,00551 moles** de calixarènes fixés. La masse molaire du calixarène bisbipyridyle étant de $1372\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, nous en déduisons la masse de ce dernier dans 100g de résine : 7,45 g.

Pour calculer le taux de greffage, nous avons besoin de déterminer le nombre de fonctions aldéhydes initialement présentes.

Nous avons la relation : $\text{Masse}_{(\text{résine greffée})} = \text{Masse}_{(\text{résine initiale})} + \text{Masse}_{(\text{molécule greffée})}$

Donc $\text{Masse}_{(\text{résine initiale})} = \text{Masse}_{(\text{résine greffée})} - \text{Masse}_{(\text{molécule greffée})} = 100 - 7,45 = 92,55\text{ g}$.

Nous savons que le taux de fonctionnalisation de la résine de Wang est de 3 mmol/g, ce qui correspond à **0,278 moles** pour 92,55 g.

Le taux de greffage : $n(\text{calixarène fixé}) / N(\text{CHO initiale}) \times 100 = 0,00551 / 0,278 \times 100 = 2\%$.

4.2. Détermination du taux de greffage par gain de masse

Une autre méthode de détermination du taux de greffage consiste à mesurer, après réaction, le gain de masse du polymère. Ce dernier est alors entièrement attribué à la fixation du ligand sur la résine.

Expérimentalement, nous avons utilisés deux lots de 500 mg de résine de Wang, un pour le greffage et un servant de référence. Le ligand greffé est le calixarène bisbipyridyle **12**

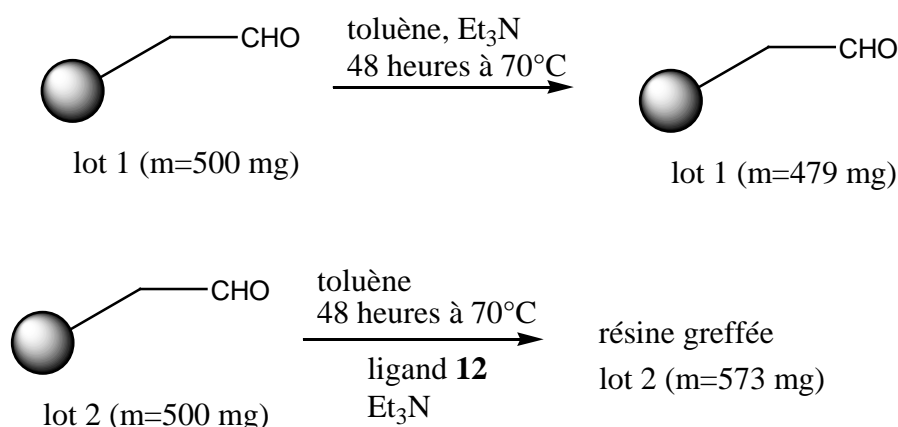


Figure 118 : Détermination du gain de masse

Le premier lot a été mis dans les mêmes conditions opératoires que celle de la synthèse des résines greffées; il s'avère qu'après traitement (récupération, séchage), nous remarquons une perte de masse de la résine de 21mg, que nous attribuons à un « nettoyage » du polymère.

Le deuxième lot correspond au greffage proprement dit; nous observons un gain en masse de 73 mg par rapport à la masse initiale, et donc de 94 mg (71+23) en tenant compte de la perte de masse que subit la résine dans ces conditions.

Le gain total de masse est alors de **94 mg** ce qui correspond à la fixation de $7,9 \cdot 10^{-5}$ moles du calixarène **12**.

Le taux de fonctionnalisation est de 3 mmol/g ce qui donne pour 480 mg de résine initiale « nettoyée »; $1,44 \cdot 10^{-3}$ moles de fonctions aldéhyde.

Nous trouvons donc un taux de greffage de **5,5%** par cette méthode.

Nous pouvons voir qu'à ce stade, le taux de greffage n'est pas clairement défini. Chacune des méthodes nous donnant des résultats différents. Nous avons donc décidé de mettre au point deux méthodes plus précises pour le déterminer.

4.3 Détermination du taux de greffage par une méthode de dosage UV-visible

La première méthode utilisée est une méthode de spectroscopie UV-visible. Dans un flacon scellé, les polymères greffés sont mis en suspension, sous agitation dans une solution de sels de Cu(I) ou de Zn(II), de concentration connue. Selon la solubilité des sels, le solvant utilisé sera soit du dichlorométhane, soit un mélange dichlorométhane/méthanol.

L'évolution des concentrations métalliques en solution sera alors suivie par dosage UV-visible par la 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine.

A intervalles réguliers, une ponction de la solution est faite et dosée en UV-visible par l'ajout du ligand titrant.

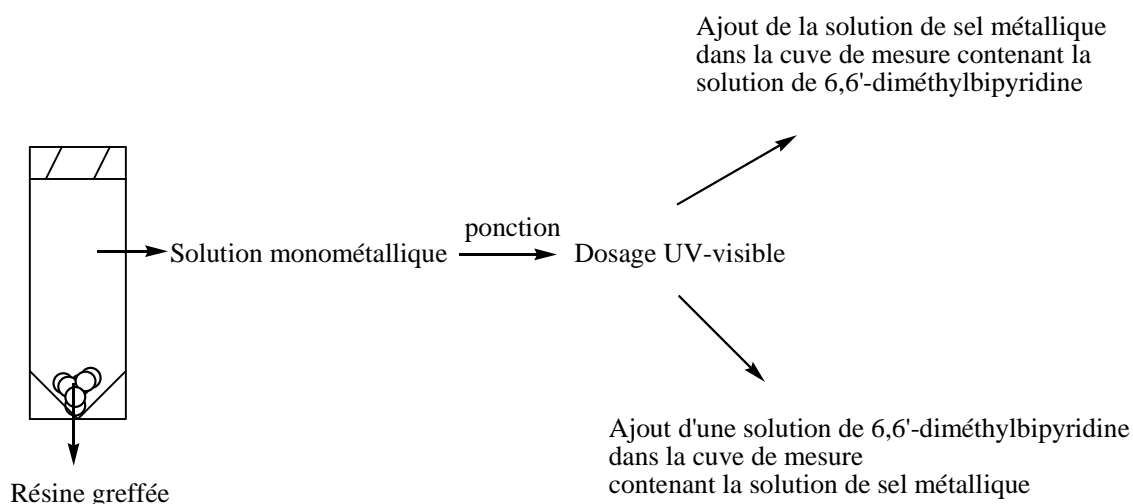


Figure 119 : Nouvelle expérience UV-visible pour déterminer le taux de greffage

Le dosage peut se faire de deux manières, soit par ajout de la solution de sel métallique à doser dans la cuve de mesure contenant déjà la solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine à une concentration donnée, soit dans le sens inverse. Nous étudierons et comparerons les résultats obtenus dans les deux cas.

4.3.1 Détermination du taux de greffage par UV-visible : sens Métal->Ligand

Le premier cas étudié est l'ajout de la solution de métal à doser dans la cuve de mesure à une solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine de concentration connue, qui est en excès par rapport à la concentration initiale de métal. C'est la méthode la plus simple et rapide à mettre œuvre.

La 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine présente en UV-visible, un pic d'absorbance à $\lambda = 290$ nm ($\epsilon = 5125$), l'ajout de la solution métallique à doser va provoquer un déplacement bathochrome, et donner un pic d'absorbance aux environs de 310-320 nm. La mesure de la D.O de ce pic à chaque ponction va nous permettre de déterminer la quantité de métal que l'on a ajoutée dans la cuve de mesure, de calculer la concentration en métal à chaque ponction dans le milieu réactionnel et donc de déduire le taux de greffage des polymères. Ceci est dépendant de la nature du complexe formé avec la bipyridine.

Nous avons réalisé ces expériences sur trois solutions métalliques pour cette méthode avec le même lot de résine greffée :

- une solution de cuivre (I) de $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (complexe : $\text{Cu}(\text{dmbp})_2$)
- une solution de triflate de zinc (II) : $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (complexe : $\text{Zn}(\text{dmbp})_2$)
- une solution de chlorure de zinc (II) : ZnCl_2 (complexe : $\text{Zn}(\text{dmbp})\text{Cl}_2$)

Le chlorure de zinc et le triflate de zinc donnent des stoechiométries Métal/Ligand différentes, respectivement M/L de type 2/1 et 1/1, avec le ligand calixarénique bisbipyridyle **11**, que nous espérons transposables sur la résine **18**; ces expériences nous permettront de confirmer ou d'infirmer ces résultats.

Exemple avec le chlorure de zinc ZnCl_2

Une solution de 10 ml de chlorure de zinc de concentration égale à $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est préparée, on ajoute alors 10 mg de résine greffée puis on agite le milieu réactionnel dans un flacon scellé.

A intervalles réguliers, une ponction de 100 μl est réalisée et injectée dans la cuve de mesure contenant 2,5 ml de solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine en excès par rapport à la solution métallique ($[c]= 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Lors de l'ajout du métal, un pic d'absorbance à $\lambda=319 \text{ nm}$ correspondant à la complexation du métal par la 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine apparaît. (figure 120)

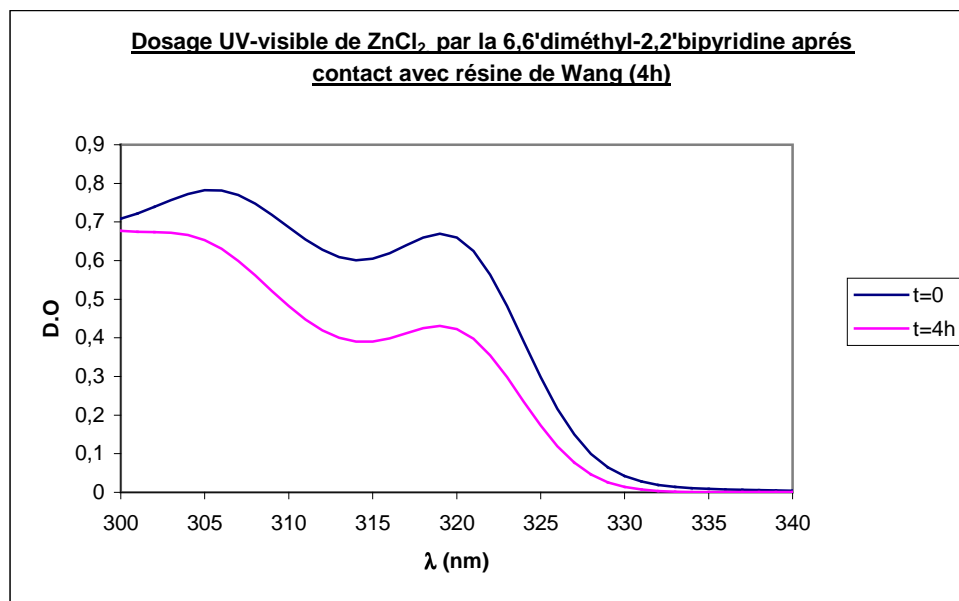


Figure 120 : Dosage UV-visible du zinc résiduel par une solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine (solvant MeOH)

Pour chaque ponction faite après 4 heures de contact, l'absorbance à 319 nm reste invariable, nous pouvons donc considérer que la cinétique d'extraction est finie.

Nous avons à $t=0$ une absorbance de 0,6385 et à $t=4$ heures une absorbance de 0,4384

Les calculs sont les suivants :

La valeur de l'absorbance à $\lambda=319 \text{ nm}$ est de 0,6385; pour une ponction de 100 μl de la solution de zinc de concentration égale à $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ nous avons donc initialement un nombre de zinc $n(\text{Zn}^{2+})= 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ mole}$

L'absorbance à $t=4$ heures est de 0,4384; nous avons donc $n(\text{Zn}^{2+})= 5,08 \cdot 10^{-8} \text{ mole}$ dans les 100 μl de ponction

Il y a donc eu une perte de $2.3 \cdot 10^{-8}$ mol de zinc pour 100 μ l, ce qui correspond à $2.3 \cdot 10^{-6}$ mole pour les 10 ml de solution contenue dans le flacon scellé.

Si nous nous basons sur les études stoechiométriques du chapitre précédent, le ligand calixarénique forme un complexe M/L de type 2/1 avec le chlorure de zinc; il y aurait donc $1,15 \cdot 10^{-6}$ mole de calixarène greffé sur l'échantillon de résine.

La masse de l'échantillon de résine greffée est de 10 mg :

$$\text{Masse}_{\text{résine}} = \text{Masse}_{\text{calixarène greffé}} + \text{Masse}_{\text{résine initiale}}$$

Nous avons $1,15 \cdot 10^{-6}$ mole de calixarène greffé ce qui correspond à une masse de 1,37 mg.

La masse de résine initiale est de ce fait égale à 8,63 mg, ce qui équivaut sachant le taux de fonctionnalisation de la résine (3 mmol/g) à $2,59 \cdot 10^{-5}$ mole de groupes CHO présents initialement.

Le taux de greffage est donc égal à : $(1,15 \cdot 10^{-6} : 2,59 \cdot 10^{-5} \times 100) = 4,4\%$.

La même méthode, et les mêmes calculs ont été réalisés avec la solution de cuivre (I) $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ et avec le triflate de zinc (II). Nous avons trouvé un taux de greffage de **4,6%** et **4,2%** respectivement, en tenant compte ici des stoechiométries M/L de type 1/1 déterminées auparavant.

Les taux de greffage obtenus ici confirment bien les stoechiométries obtenues précédemment. Cette méthode UV-visible est reproductible nous donnant des taux de greffages similaires compris entre 4,2 et 4,6% selon les sels employés, mais qui restent inférieurs au taux de greffage déterminé par gain de masse. Ceci nous amène à développer une deuxième méthode UV-visible.

4.3.2 Détermination du taux de greffage par UV-visible : sens Ligand->Métal

La deuxième méthode consiste en l'ajout d'aliquotes d'une solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine à la solution de sel métallique présente dans la cuve de mesure. L'arrêt de l'évolution de la courbe d'absorbance nous indiquera alors que tout le métal dans la cuve a été dosé et complexé.

Cette méthode est beaucoup plus longue que la première, car pour chaque ponction à étudier, nous avons plusieurs spectres UV-Visible à réaliser.(figure 121)

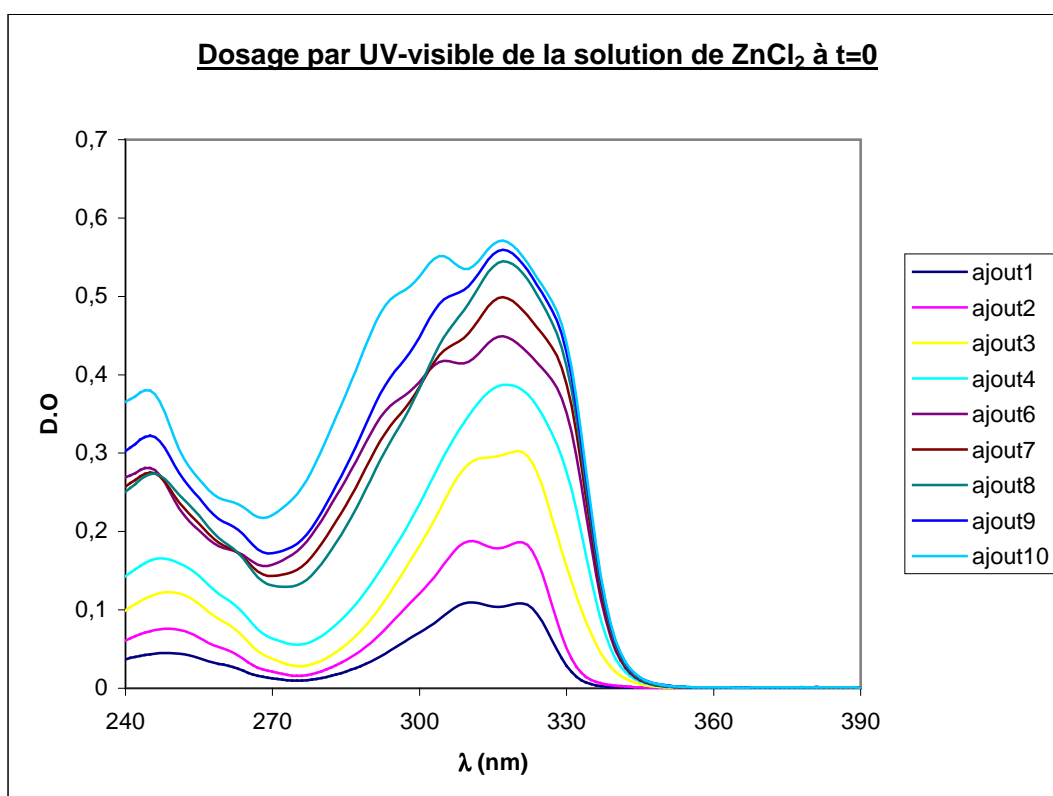


Figure 121 : Dosage UV-visible à t=0 de la solution de chlorure de zinc ($[c]=2.35 \cdot 10^{-5} M$) par la méthode ligand->Métal

Exemple avec le chlorure de zinc $ZnCl_2$ (figure 15)

Une solution de 10 ml de chlorure de zinc de concentration égale à $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est préparée, on ajoute alors 10 mg de résine greffée puis on agite le milieu réactionnel dans un flacon scellé.

A intervalles réguliers (toutes les heures jusqu'à 4 heures), une ponction de 100 μl est réalisée et placée dans la cuve de mesure et diluée à 2 ml. Des aliquotes de 10 μl d'une solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine (10 μl , $[c]= 4.95 \cdot 10^{-4} M$) sont alors ajoutés (figure 15 : exemple à t=0)

Calcul :

La valeur de l'absorbance initiale à $\lambda=319 \text{ nm}$ est de 0,5886; correspondant à une ponction de 100 μl de la solution de zinc de concentration égale à $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, nous avons donc initialement $n(Zn^{2+})= 4.7 \cdot 10^{-8} \text{ mole}$.

L'absorbance à t=4 heures est de 0,2195, nous avons donc $n(Zn^{2+})= 1,75 \cdot 10^{-8} \text{ mole}$ dans les 100 μl de ponction

Il y a donc eu une perte de $2,95 \cdot 10^{-8}$ mole de zinc pour les 100 μ l, ce qui correspond à $2,95 \cdot 10^{-6}$ mole pour les 10 ml de solution contenue dans le flacon scellé.

Sur la base de la formation d'un complexe dinucléaire du calixarène greffé avec $ZnCl_2$, il y aurait donc $1,47 \cdot 10^{-6}$ mole de calixarènes greffés sur la résine.

La masse de l'échantillon de résine greffée est de 10 mg :

$$\text{Masse}_{\text{résine}} = \text{Masse}_{\text{calixarène greffé}} + \text{Masse}_{\text{résine initiale}}$$

Nous avons $1,47 \cdot 10^{-6}$ mole de calixarène greffé, ce qui correspond à une masse de 1,74 mg.

La masse de résine initiale est alors de faite égale à 8,26 mg, ce qui équivaut sachant le taux de fonctionnalisation de la résine (3mmol/g) à $2,48 \cdot 10^{-5}$ mole de groupes CHO présents initialement.

Le taux de greffage est donc égal à : $(1,47 \cdot 10^{-6} / 2,48 \cdot 10^{-5}) \times 100 = 6 \%$

La même méthode, et les mêmes calculs ont été appliqués avec la solution de cuivre (I) $Cu(MeCN)_4PF_6$ et le triflate de zinc (II).

Nous avons trouvé un taux de greffage de **7,4%** et **6,4%** respectivement, en tenant compte des stoechiométries M/L de type 1/1 déterminées auparavant

	Taux de greffage		
	Cu(I)	$ZnCl_2$	$Zn(OTf)_2$
Méthode UV-visible 1	4,6	4,4	4,2
Méthode UV-visible 2	7,4	6	6,4

Tableau 4 : Comparaison des taux de greffage obtenus selon les deux méthodes

La première méthode UV-visible nous a donné des taux de greffage inférieurs à la deuxième.

Cette différence est probablement due au fait que dans la première méthode, nous travaillons avec un excès de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine qui présente un maximum d'absorption à $\lambda=290$ nm, mais absorbe aussi à $\lambda=320$ nm (pied du pic). Nous avons donc à cette longueur d'onde une absorbance ayant une composante d'ue au ligand libre, et une composante d'ue à l'espèce complexée. Cette absorption « résiduelle » d'ue au ligand libre influence les absorbances mesurées et donc les calcul résultants.

Dans la deuxième méthode, (figure 15) nous travaillons sans excès de ligand bipyridine, qui est rajouté par aliquotes, nous pouvons donc penser que l'absorbance mesurée à $\lambda=320$ nm est seulement d'ue à l'espèce complexée. Cette méthode fournirait donc des mesures plus précises.

Afin de préciser ces résultats, une méthode de détermination du taux de greffage par chromatographie ionique a alors été mise au point.

5. Détermination du taux de greffage par chromatographie ionique

Nous avons utilisé pour l'étude du taux de greffage des polymères, une méthode de chromatographie échangeuse d'ions. La détection se fait par spectroscopie UV-visible par mesure indirecte.

La phase stationnaire utilisée est une résine échangeuse de cations, fonctionnalisée par des groupements sulfonates qui sont dits « forts » car leur capacité d'échange est constante et indépendante du pH. La séparation de mélanges de cations métalliques se fait par passage d'une phase mobile sur cette phase stationnaire.

La phase mobile joue ici un rôle très important dans la séparation et la détection. En effet, des paramètres tels que la composition, la concentration, le pH de la phase mobile ont une grande influence sur les temps de rétention des cations par la phase stationnaire.

La détection des cations métalliques en sortie de colonne se fera par spectroscopie UV-Visible. Les phases mobiles contenant des anions tels que les sulfates, les nitrates absorbent dans des longueurs d'ondes comprises entre 200-260 nm; la « sortie » des espèces cationiques provoque une diminution de l'absorbance et peuvent donc être quantifiées. Généralement en chromatographie, les mesures de quantification se font directement sur les espèces, les molécules injectées; dans le cas présent, les mesures se font par différence, d'où le nom de mesure indirecte.

Expérimentalement, dans nos études, nous avons choisi le sulfate de cuivre (2 mM) comme phase mobile, et nous nous sommes placés à une longueur d'onde de 220 nm.

Les conditions expérimentales optimales permettant la meilleure séparation de Ag, Pb, Zn sont les suivantes:

- phase mobile : sulfate de cuivre (II) $[\text{CuSO}_4] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, détection UV à $\lambda = 220 \text{ nm}$
- débit de 3 ml.mn^{-1}
- boucle d'injection $100 \mu\text{L}$
- résine sulfonique Zorbax SCX 300 (diamètre = $5 \mu\text{m}$, $250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$)

Les études menées pour déterminer les taux de greffage se sont portées sur des solutions de chlorure de zinc et de triflate de zinc. Le cuivre (I) n'étant pas stable en milieu aqueux (dismutation en Cu^0 et Cu^{2+}), nous n'avons pas pu l'évaluer en chromatographie ionique.

Avant chaque extraction, des étalonnages sur les solutions de sel de zinc ont été réalisées dans une gamme de concentration comprise entre $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($r^2 > 0,99$)

Exemple avec le chlorure de zinc ZnCl_2

20 ml d'une solution hydro-alcoolique (MeOH/H₂O) (9/1) de chlorure de zinc, de concentration égale à $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est préparée; on ajoute alors 15,6 mg de résine greffée puis on agite le milieu réactionnel dans un flacon scellé.

A intervalles réguliers, une ponction de 150 µl est réalisée, évaporée pour éliminer le méthanol, rediluée dans 150 µl d'eau, puis injectée en chromatographie ionique.

Calcul :

A la fin de la cinétique, la concentration finale est de $3,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ Il y a donc eu une baisse de concentration de $2,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de zinc, ce qui correspond à **$4,44 \cdot 10^{-6}$** mole pour les 20 ml du milieu réactionnel. Sur la base de la formation d'un complexe dinucléaire du calixarène greffé avec ZnCl₂, il y aurait donc **$2,22 \cdot 10^{-6}$** mole de calixarène greffé sur la résine.

La masse de résine greffée est de 15,6 mg :

$$\text{Masse}_{\text{résine}} = \text{Masse}_{\text{calixarène greffé}} + \text{Masse}_{\text{résine initiale}}$$

Nous avons **$2,22 \cdot 10^{-6}$** mole de calixarène greffé ce qui correspond à une masse de 2,64 mg.

La masse de résine initiale est alors de $15,6 - 2,64 = 12,96$ mg ce qui équivaut sachant le taux de fonctionnalisation de la résine (3 mmol/g) à **$3,89 \cdot 10^{-5}$** mole de groupes CHO présents initialement.

Le taux de greffage obtenu est donc de : $(2,22 \cdot 10^{-6} / 3,89 \cdot 10^{-5}) \times 100 = \mathbf{5,7 \%}$

La même procédure a été utilisée pour le triflate de zinc, et nous a donné un taux de greffage de **6,9%**.

Les résultats obtenus par la chromatographie ionique sont similaires à ceux de la deuxième méthode UV-visible, et confirment le taux de greffage du ligand calixarénique bisbipyridyle **12** à une valeur moyenne de 6%.

	Taux de greffage		
	Cu(I)	ZnCl ₂	Zn(OTf) ₂
Chromatographie ionique		5,7	6,9
Méthode UV-visible 2	7,4	6	6,4

Tableau 5 : Taux de greffage obtenus par UV-visible et C.I

Pour 1 gramme de résine initiale, nous avons $3 \cdot 10^{-3}$ mole de groupes -CHO; dans le cas du greffage de 7,4%, cela donne $2,22 \cdot 10^{-4}$ mole de calixarène greffé. La masse du calixarène greffé est donc de 261 mg.

$$\text{Masse}_{\text{résine greffée}} = \text{Masse}_{\text{résine initiale}} + \text{Masse}_{\text{calixarène}} = 1 + 0,261 = 1,261 \text{ g}$$

Nous avons donc pour 1,261g de résine greffée, $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole de calixarènes ce qui correspond à un **taux de fonctionnalisation de 0,17 mmol/g** pour la résine de Wang greffée avec le calixarène bisbipyridyle **12**.

Les mêmes études avec le zinc(II) effectuée sur la résine de Wang greffée avec le calixarène trisbipyridyle **16** donne un taux de greffage de 2,9% ce qui correspond à un **taux de fonctionnalisation de 0,09 mmol/g**.

Lors du greffage sur la résine de Wang, nous avons initialement travaillé avec le calixarène en défaut, c'est à dire environ 0,1 équivalent de calixarène par groupe aldéhyde. Le taux de greffage maximal attendu est donc de 10%. De plus le temps de réaction a été fixé à 48 heures.

Des greffages ont alors été réalisés en faisant varier ces deux paramètres (temps et augmentation de la quantité de calixarènes) afin de voir leur influence sur le taux de greffage. Le tableau suivant récapitule les conditions expérimentales et les taux de greffage mesurés par chromatographie ionique :

	(0,1éq de calixarène)	(0,2éq de calixarène)	(0,3éq de calixarène)
48 heures	7	7,7	8,8
96 heures	7,3	8	9,2

Tableau 6 : Evolution du taux de greffage (temps, quantité de calixarène)

Nous voyons que l'augmentation du temps de chauffage de deux jours à 4 jours n'a pas de grande influence sur le taux de greffage. De même, le doublement ou le triplement de la quantité de calixarènes introduite a eu un effet moindre sur le taux de greffage que nous espérions avec un gain maximal de l'ordre de 2%, soit, malgré tout, un accroissement de 22% de calixarènes greffés.

6. Etude de l'extraction de métaux (Zn (II), Ag(I), Ni(II),Co(II) et Au (III))

Lors des différentes expériences menées pour caractériser les résines greffées, nous avons pu suivre les cinétiques d'extraction en milieu hydro-alcoolique en particulier du zinc (II) (figures 122 et 123)

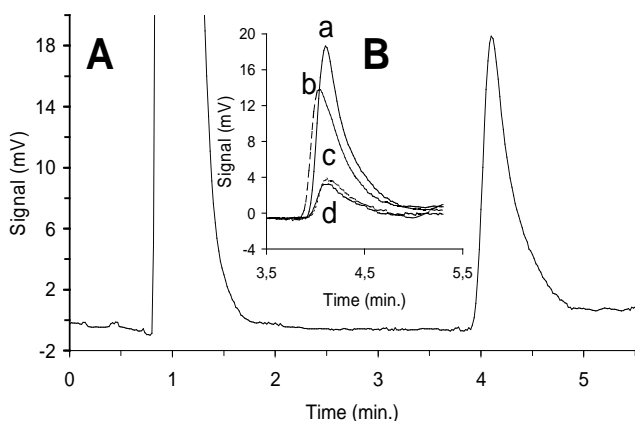


Figure 122 : Evolution du pic de zinc pendant l'extraction
a) t=0 mn, b) t=15 mn c) t=60 mn et d) t=240 mn

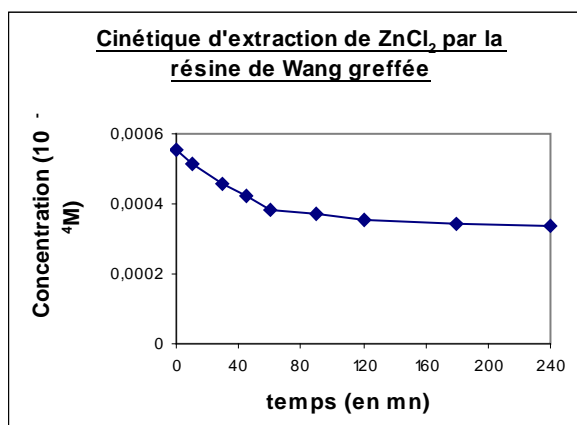


Figure 123 : Cinétique d'extraction de $ZnCl_2$

Les figures 122 et 123 montrent que la cinétique d'extraction du zinc est rapide. Après une heure de contact, la concentration en zinc n'évolue presque plus pour rester constante après 4 heures.

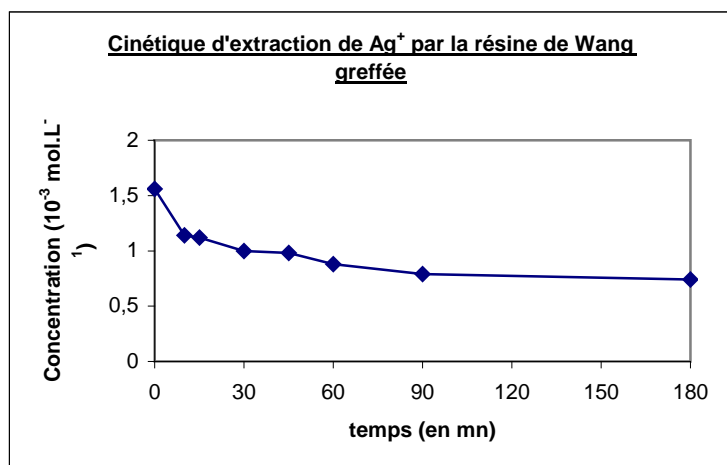
L'extraction du zinc en milieu aqueux pur par la résine greffée **18** n'a pas donné les résultats escomptés. En effet, après 24 heures de contact, la baisse de concentration équivaut seulement à 14% (taux de greffage estimé à 1%) de la capacité extractive totale de la résine, et à 45% au bout d'une semaine (taux de greffage estimé à 3,1%). La présence d'un solvant permettant le gonflement de la résine s'avère donc crucial pour obtenir une extraction rapide, le méthanol faisant cet office.

La résine greffée **18** a permis l'extraction d'autres métaux tels que Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} et Au^{3+} à partir de solution de nitrate d'argent, de chlorure de cobalt hexahydrate, de chlorure de nickel hexahydrate et de tétrachloroaurate de potassium. Pour le cas de $Au(III)$, l'extraction n'a été quantifiée que par méthode chromatographique car la solution de tétrachloroaurate de potassium (jaune) absorbe fortement dans la zone de longueur de travail (290-330 nm).

Pour le cas du chlorure de cobalt (II) hexahydrate et du chlorure de nickel (II), la cinétique d'extraction, mesurée par la méthode de spectroscopie UV-visible (méthode UV-visible 2 : ajout ligand-> métal) est identique à celle du zinc (II), avec un palier atteint aux environs d'une heure de contact mais avec des résultats d'extraction légèrement plus faibles (taux de greffage calculés de 5,8 % pour Co^{2+} et 5,4% pour Ni^{2+}).

Pour l'extraction de l'argent et de l'or, les résultats sont quelques peu différents. L'extraction de l'argent est plus lente que pour les cations divalents (figure 124), le palier n'est atteint

qu'après 90 minutes, mais la capacité extractive est bonne avec un taux de greffage calculé de 6,1%



t	concentration (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)
0	1,56
10	1,14
15	1,12
30	1,00
45	0,98
60	0,88
90	0,79
180	0,74

Figure 124 : Cinétique d'extraction de Ag⁺

Pour l'Au(III), la cinétique d'extraction par **18** est rapide (figure 125) mais l'extraction n'est pas totale; en effet la perte de métal en solution correspondrait à un taux de greffage de 3,9%, loin des 6-7% trouvés habituellement.

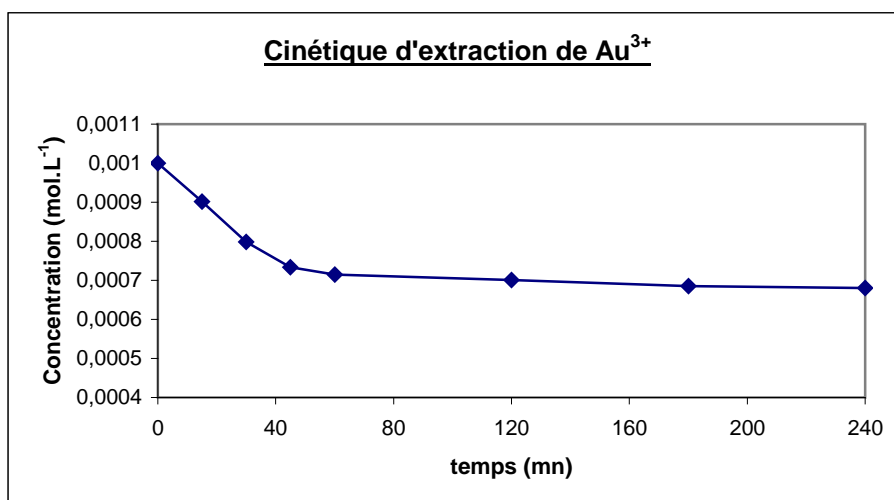


Figure 125 : Extraction de Au³⁺ par la résine **18** suivie par chromatographie ionique

7. Conclusion sur le greffage sur les résines PS-DVB

Les greffages de nos deux ligands calixaréniques **12** et **16** dans différentes conditions de température et de solvant ont été réalisés sur résine de Merrifield et résine de Wang. Il s'est avéré que la fixation sur cette dernière soit plus efficace.

La détermination exacte des taux de greffage n'a pas été aisée. Plusieurs études ont été menées pour y aboutir :

- analyse élémentaire : elle donne un taux de greffage de 3,1% pour le ligand bisbipyridyle **12** et de 2% pour le trisbipyridyle **16**. La différence entre ce résultat et les suivants ne peut s'expliquer que par le fait que le pourcentage d'azote est faible proche de la limite de précision de l'appareillage utilisé en analyse élémentaire.
- gain de masse : il donne un taux de greffage de 5,5% pour le calixarène bisbipyridyle **12**
- méthodes UV-Visible : donnent un taux de greffage compris entre 6 et 7% pour le calixarène bisbipyridyle **12** et proche de 3% le calixarène trisbipyridyle **16**.
- méthode de chromatographie ionique : donne un taux de greffage compris entre 6 et 7% pour le calixarène bisbipyridyle **12** et de 2,9% pour le calixarène trisbipyridyle **16**

Les études UV-visibles et chromatographiques étant concordantes, nous nous sommes fixé un taux de greffage de 7% pour le calixarène bisbipyridyle **12** et de 3% pour le calixarène trisbipyridyle **16** ce qui correspond respectivement à un **taux de fonctionnalisation de 0,17 mmol/ et de 0,09 mmol/g**.

Ces polymères permettent l'extraction de zinc, de cobalt, de nickel, d'argent et d'or dans des milieux hydro-alcooliques avec des cinétiques très rapides.

Malheureusement en milieu aqueux, la cinétique dure plusieurs semaines du fait de l'hydrophobicité des résines PS-DVB.

Une alternative aux problèmes d'extraction en milieux aqueux est de greffer les calixarènes sur du coton.

8. Greffage des calixarènes sur cellulose

8.1 Introduction sur la cellulose

La cellulose est la matière organique la plus abondante, elle représente plus de 50% de la biomasse.

La cellulose est un polymère linéaire composé d'unités de D-glucopyranose en conformation chaise reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4). Ces polymères s'associent entre eux par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène. Le degré de polymérisation diffère énormément selon l'origine de la cellulose et peut varier de quelques centaines à plusieurs milliers.

Dans la chaîne cellulosique, les unités glucose sont sous la forme pyranose, liées par une simple liaison du type acétal entre le C₁ d'un cycle et le C₄ du cycle suivant.(figure 126)

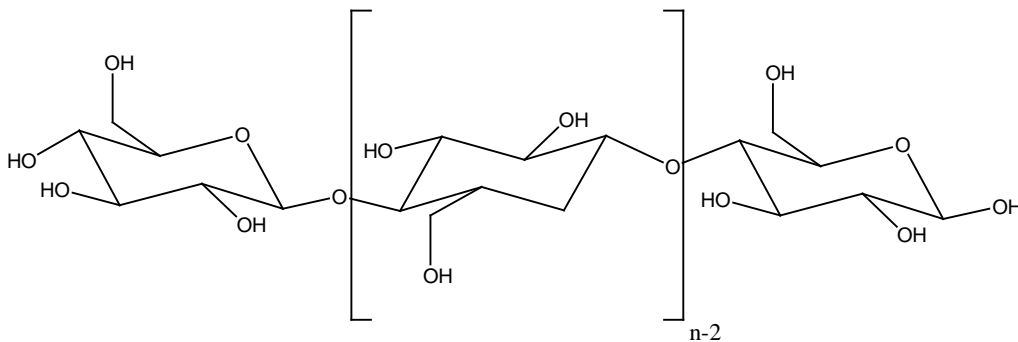


Figure 126: Représentation de la chaîne cellulosique

La cellulose se trouve soit à l'état pur dans certaines plantes, soit comme constituant principal du bois avec la lignine. C'est une matière renouvelable, on estime la quantité synthétisée par les végétaux à 50-100 milliards de tonnes par an. Par son abondance et donc son faible coût, la cellulose est une importante matière première industrielle.

Elle peut être utilisée soit sous sa forme naturelle directement, soit après transformation chimique (produits dérivés ou régénérés).

La cellulose étant un polyalcool, chaque unité monosaccharide possédant trois fonctions alcool, il est en effet possible de la modifier chimiquement notamment grâce à des réactions d'éthérisation ou d'estérisation (figure 127). Ces réactions peuvent être totales ou partielles et sont caractérisées par leur degré de substitution (noté DS) compris entre 0 et 3 (réaction totale où tous les alcools sont substitués).

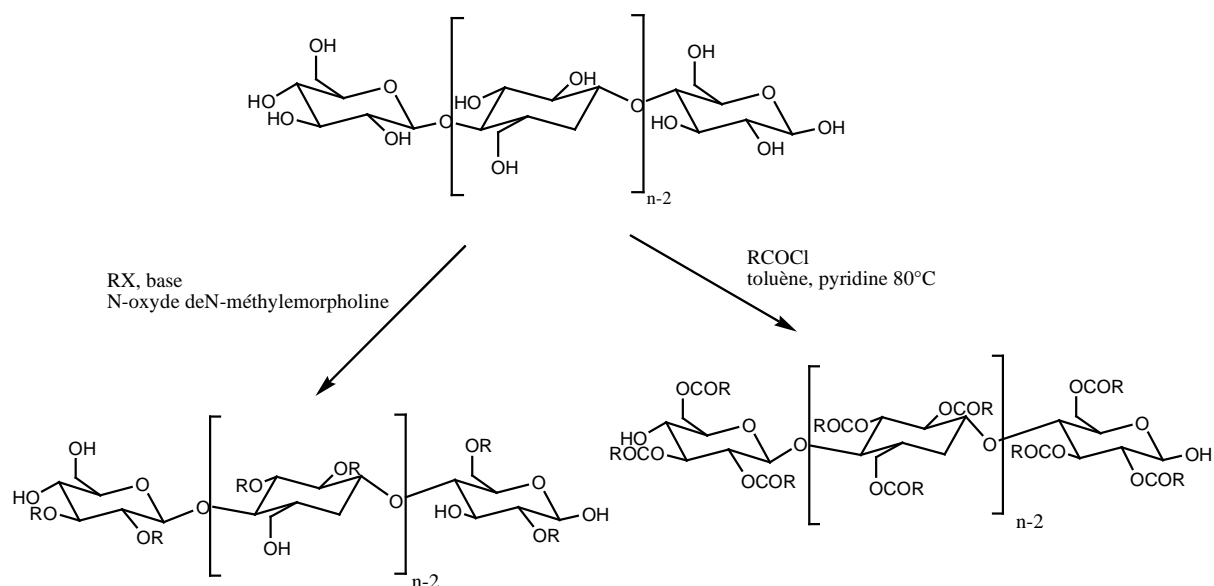


Figure 127 : Exemple de réaction d'éthérisation ($DS=2$) et réaction d'estérisation ($DS=3$)

Les hauts degrés de substitution ont pour conséquence de réduire les interactions intermoléculaires et donc de modifier la solubilité et la structure cristalline de la cellulose.

Les éthers de cellulose obtenus sont utilisés principalement comme gélifiants ou épaississants dans l'industrie alimentaire, dans l'industrie pharmaceutique, dans les peintures et les colles ou encore dans les cosmétiques. Les dérivés de cellulose servent aussi à la préparation de fibres textiles modifiées (rayonne, viscose..), pour l'isolation thermique (ouate de cellulose), d'explosifs (nitrocellulose) ou encore d'emballages alimentaires (cellophane).

Dans notre travail, la cellulose nous a servi de support polymérique pour le greffage de nos entités calixaréniques. Celui-ci s'est réalisé en nous inspirant de la chimie des colorants réactifs textiles. Cette approche avait déjà été engagée sur le dextran par P. Engrand [13].

8.2 Fixation de colorants réactifs sur la cellulose

La synthèse de colorants aptes à se fixer solidement sur des substrats tels que la cellulose préoccupe les chercheurs depuis longtemps.

Jusqu' il y a une soixante d'années, les procédés de teinture des fibres cellulosiques avec les colorants directs, et de la laine avec les colorants acides sont basés sur l'absorption du colorant par la fibre. Cette absorption peut être de nature électrostatique avec la formation de sels entre les groupes aminés de la kératine et des groupes carboxyliques ou sulfoniques des colorants. Elle peut être aussi de nature mécanique le colorant étant retenu dans les pores de la

fibres. Dans les deux cas, ces liaisons apparaissent fragiles comparées à une liaison covalente entre la fibre et le colorant. Déjà en 1895, Cross et Bevan avaient eu l'idée d'une réaction chimique entre un colorant et la fibre cellulosique [14]. Ils avaient proposé la synthèse d'un dérivé p-nitrobenzoylé de la cellulose puis de le réduire et de synthétiser au sein même de la fibre un colorant azoïque par une réaction de diazotation et de copulation (figure 128). Mais ce procédé n'a jamais vu le jour, à cause de la sensibilité du pont ester entre la molécule et la cellulose vis à vis des agents alcalins utilisés pour l'entretien des tissus.

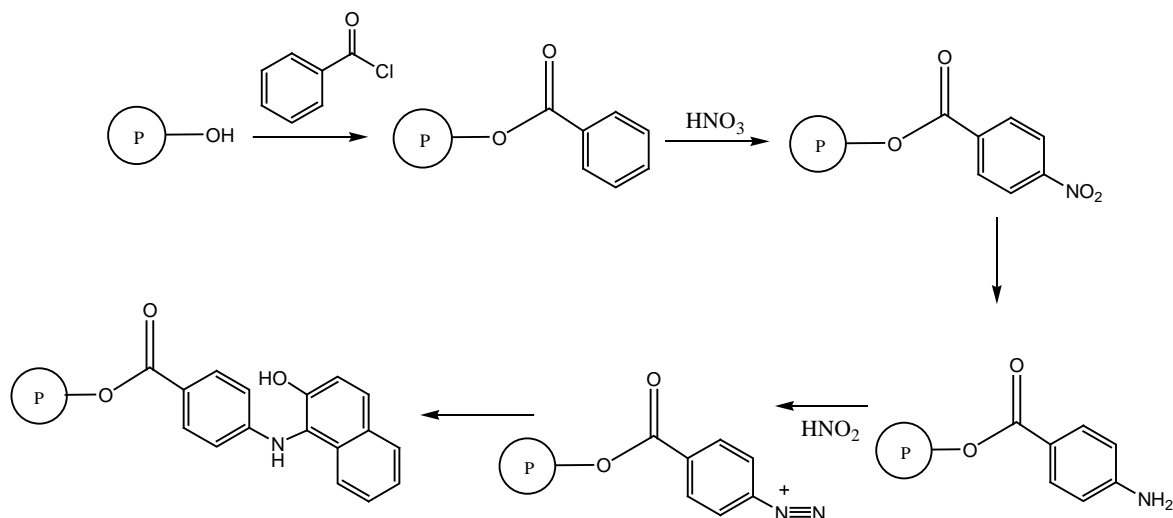


Figure 128 : Synthèse proposée par Cross et Bevan pour la fixation d'un colorant azoïque sur la fibre cellulosique [14]

Par la suite, croyant la cellulose relativement inerte et qu'il n'était pas possible de réaliser de réactions avec ses groupes hydroxyles de manière simple, surtout en milieu aqueux, il a fallu attendre 1954 pour assister à la fixation d'un colorant du type « cibaline brillant » sur des fibres de laine avec la formation d'une liaison stable. (figure 129)

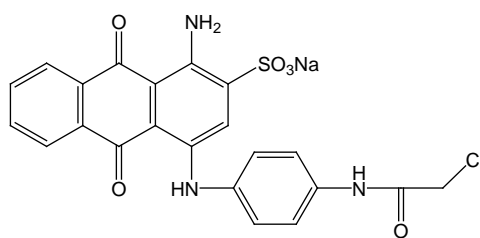


Figure 129 : Premier colorant fixé sur des fibres de laines

En 1956, la société ICI a lancé les premiers colorants chlorotriaziniques pour fibres cellulosiques.

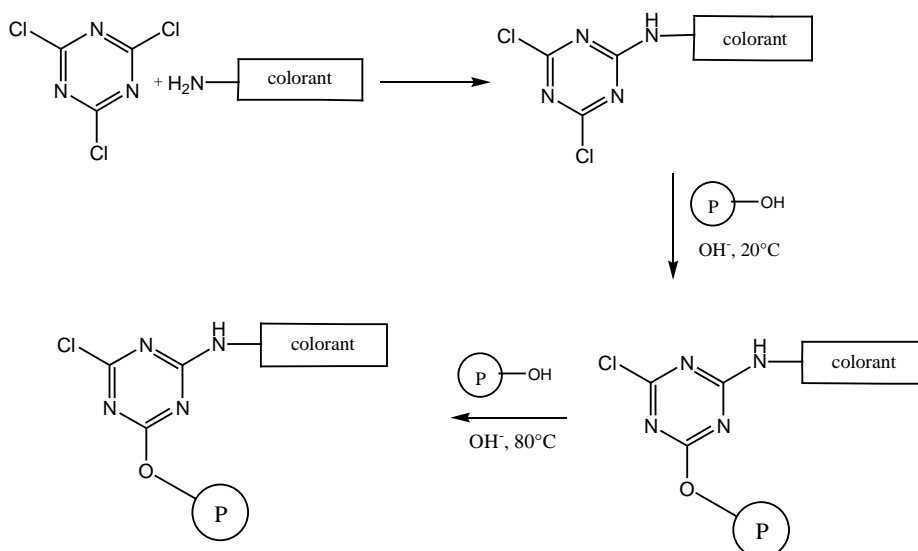


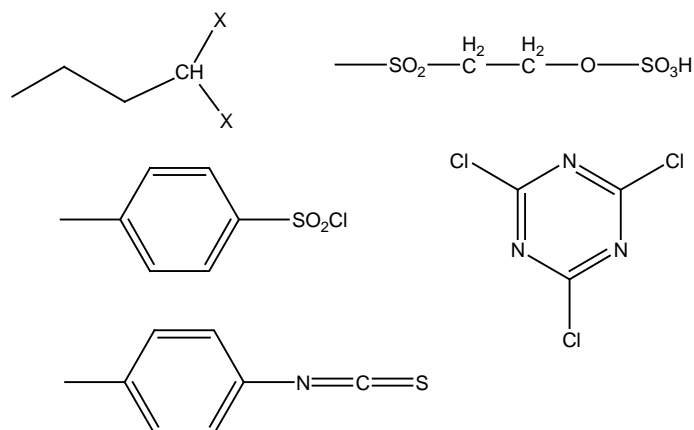
Figure 130 : Fixation d'un colorant sur cellulose par réaction d'un dérivé triazinique

C'est sur cette méthodologie que nous allons nous baser pour greffer les calixarènes synthétisés ultérieurement sur la cellulose.

8.3 Analogie entre notre projet et la chimie des colorants

Un colorant dit réactif [15] est constitué en général :

- de groupements hydrosolubilisants (groupes sulfoniques, carboxyliques ou ammonium quaternaires)
- du squelette qui est responsable de la couleur (colorant) : des hétérocycles de type azoïque principalement pour le jaune, l'orange et le rouge, de type antraquinonique pour le bleu ou de type phtalocyanique.
- d'un support du groupe réactif qui assure la stabilité de la liaison colorant-fibre.
- d'un groupe réactif qui réagit sur la fibre par substitution ou par un processus d'élimination suivi d'une addition. On distingue tout particulièrement parmi ces groupes réactifs les halogénures d'alcoyles, les esters sulfuriques ou sulfoniques et les dérivés aromatiques.



- et du support (cellulose...)

Le colorant réactif peut donc être représenté de la manière suivante :

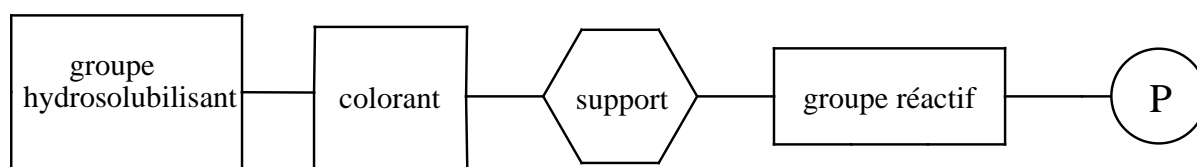
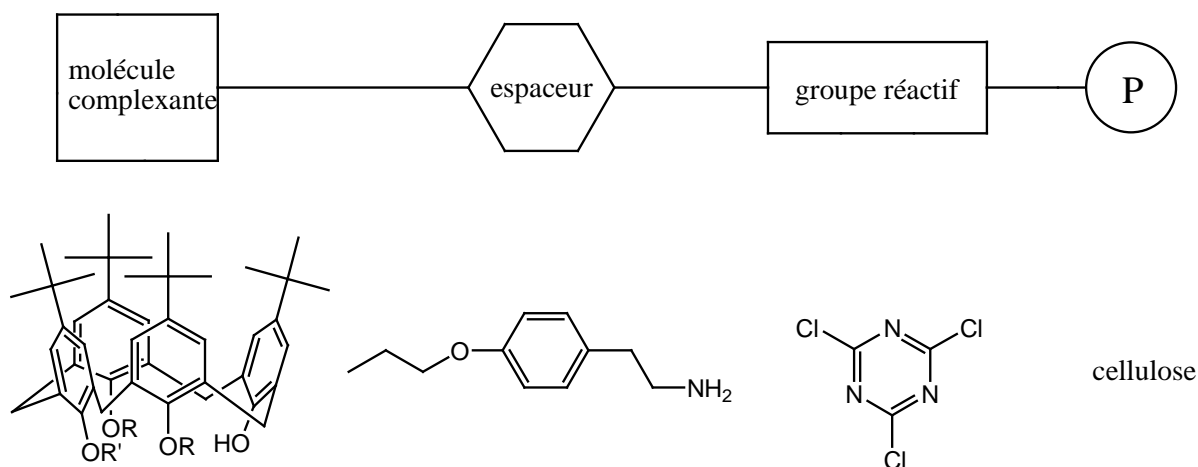


Figure 131 : Représentation schématisée d'un colorant réactif

Par analogie, notre approche de travail a donc été d'incorporer un espaceur aminé, de le faire réagir sur le chlorure de cyanuryle, puis de le fixer sur la cellulose. Notre approche est représentée dans le schéma suivant (figure 132) :



R = 6-méthylène-[6-méthyl-2,2'-bipyridine]-yl et R' = H
ou R et R' = 5-méthylène-[5-méthyl-2,2'-bipyridine]-yl

Figure 132 : Analogie de notre travail avec la chimie des colorants réactifs

L'incorporation des unités calixarènes sur la cellulose se fera en utilisant comme groupe réactif le chlorure de cyanuryle, en s'appuyant sur le travail préliminaire de P. Engrand [13].

Elle se fera selon trois méthodes :

- une méthode « one-pot » où le calixarène, le chlorure de cyanuryle et la cellulose sont mis ensemble en solution.
- une méthode en deux étapes où le coton est d'abord « activé » par le groupement réactif avant de fixer le ligand calixarénique.
- la méthode inverse qui consiste à coupler le calixarène avec le chlorure de cyanuryle, donnant un nouveau calixarène réactif apte à réagir sur la cellulose.

9. Greffage du ligand calixarénique bisbipyridyle 12 sur le coton(cellulose)

9.1 Méthode 1 : Réaction du calixarène « activé » sur la cellulose

Le premier essai de greffage sur cellulose de notre ligand calixarénique bisbipyridyle **12** a été réalisé en deux étapes. La première consiste à préparer le calixarène par réaction sur le chlorure de cyanuryle. Cette réaction s'effectue à 0°C en présence de K₂CO₃ pour permettre la monosubstitution d'un atome de chlore.(figure 133)

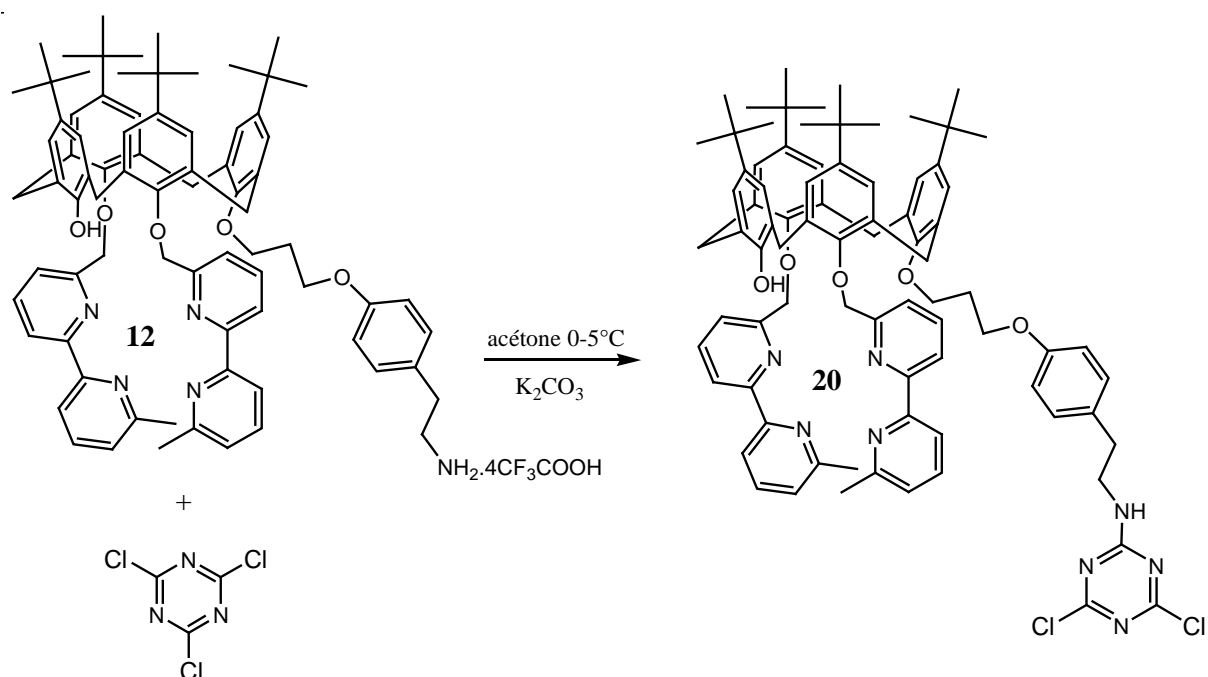


Figure 133 : Préparation de l'intermédiaire calixarénique **20**

Le spectre RMN ^1H (CDCl_3) confirme la conformation cône du calix[4]arène obtenu avec deux systèmes AB (3,3-4,4 ppm), tandis que la RMN ^{13}C montre des signaux à 166,15 et 166,85 ppm correspondant aux carbones triaziniques. La spectrométrie de masse confirme bien la présence du résidu dichloro-triazinique avec un pic $[\text{M}+\text{H}]^+$ à 1337, et une perte de fragment $[\text{M}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPhCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)+3\text{H}]^{+++}$.

Nous avons alors tenté le greffage de cet intermédiaire calixarénique obtenu sur la cellulose dans de la DMF, en chauffant à 80°C pendant deux jours en présence de K_2CO_3 (figure 134) :

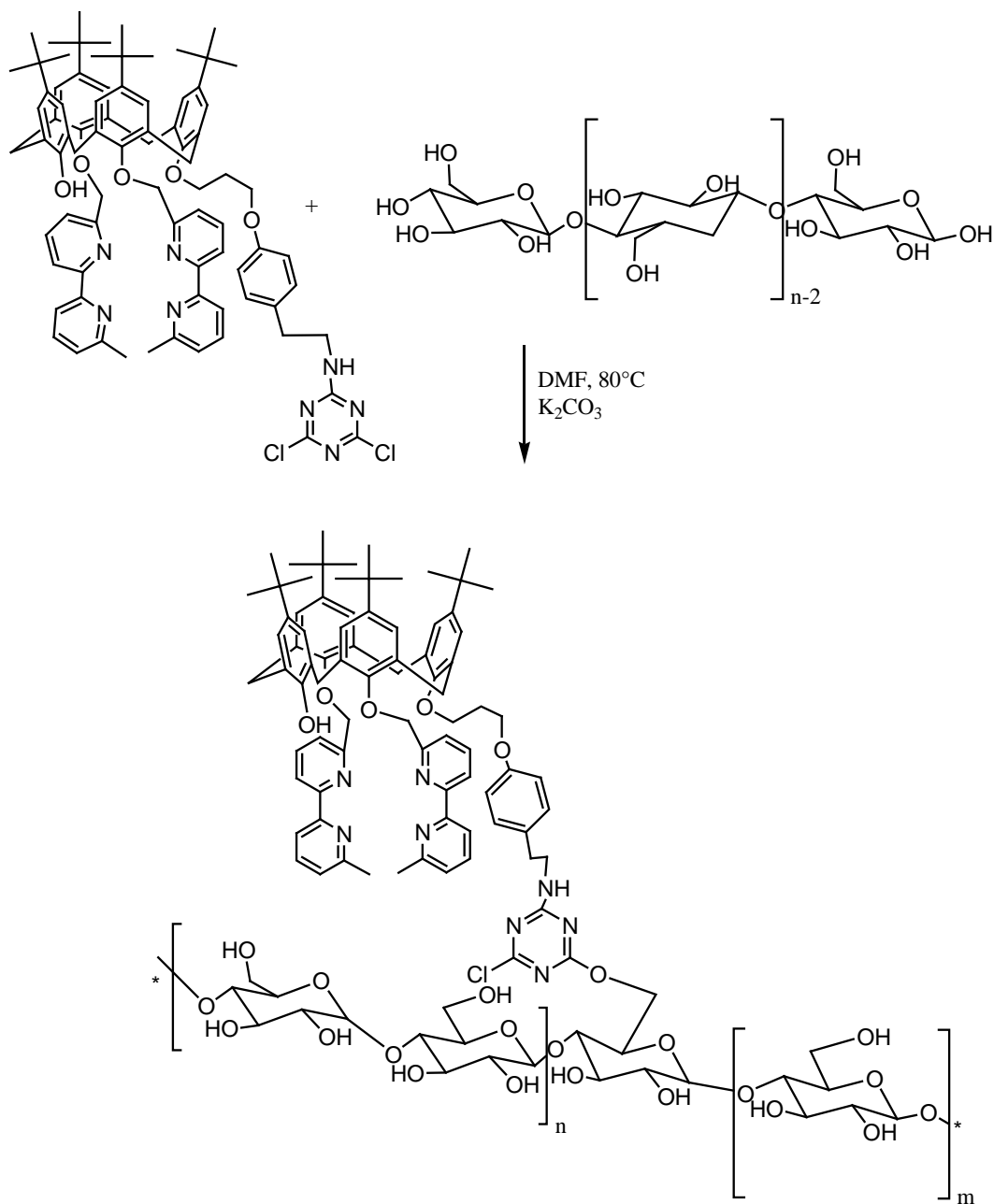


Figure 134 : Greffage de l'intermédiaire calixarénique **20** sur la cellulose

Cette même méthodologie a été appliquée sur le ligand calixarénique trisbipyridyle **16** avec une activation par le chlorure de cyanuryle pour obtenir l'intermédiaire **23** correspondant, puis une étape de greffage. Les conditions expérimentales pour les deux expériences ont été rigoureusement identiques.

La fixation de l'intermédiaire **23** nous donne la cellulose greffée **24a** (figure 135) :

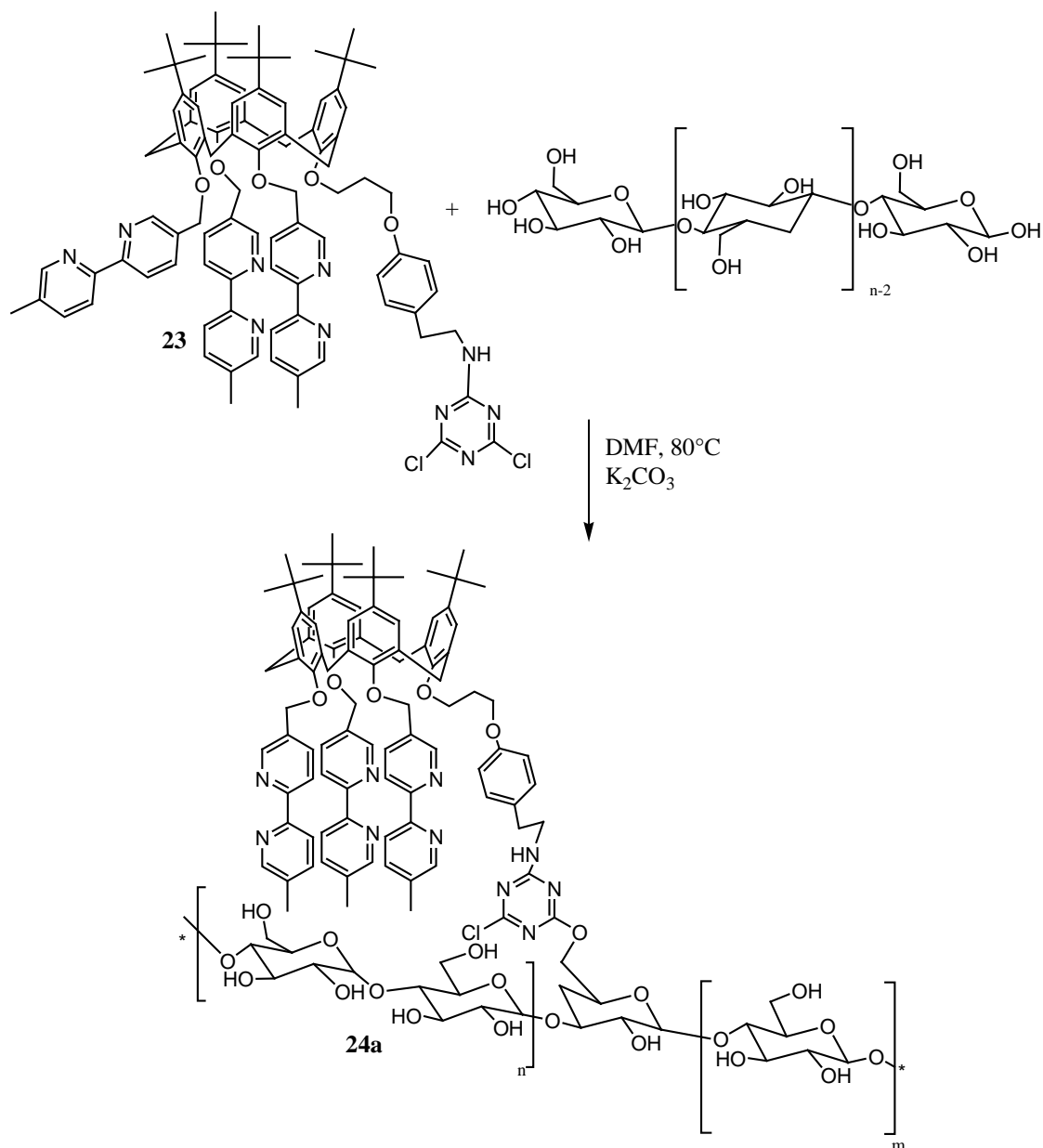


Figure 135 : Greffage de l'intermédiaire calixarénique **23** sur la cellulose

9.2 Méthode 2 : Réaction du calixarène sur la cellulose « activée »

La deuxième méthode de fixation a consisté, tout d'abord à « activer » la cellulose, c'est à dire, à faire réagir le chlorure de triazine sur celle-ci, puis de la coupler avec les ligands

calixaréniques. La cellulose a été traitée en milieu basique (NaOH 1M) pendant 30 mn pour former des alcoolates. Le traitement de la cellulose se fait dans des conditions relativement douces pour éviter l'hydrolyse. Le couplage du chlorure de cyanuryle se fait alors à température ambiante dans de l'acétone.(figure 136)

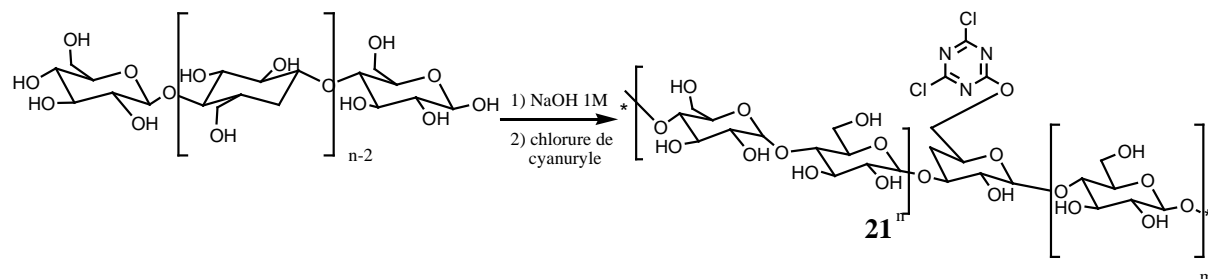


Figure 136 : Cellulose « activée » 21

Les ligands calixaréniques **12** et **16** sont alors fixés dans les conditions expérimentales suivantes : 80°C, DMF, 48 heures avec K₂CO₃ comme base. (figure 137)

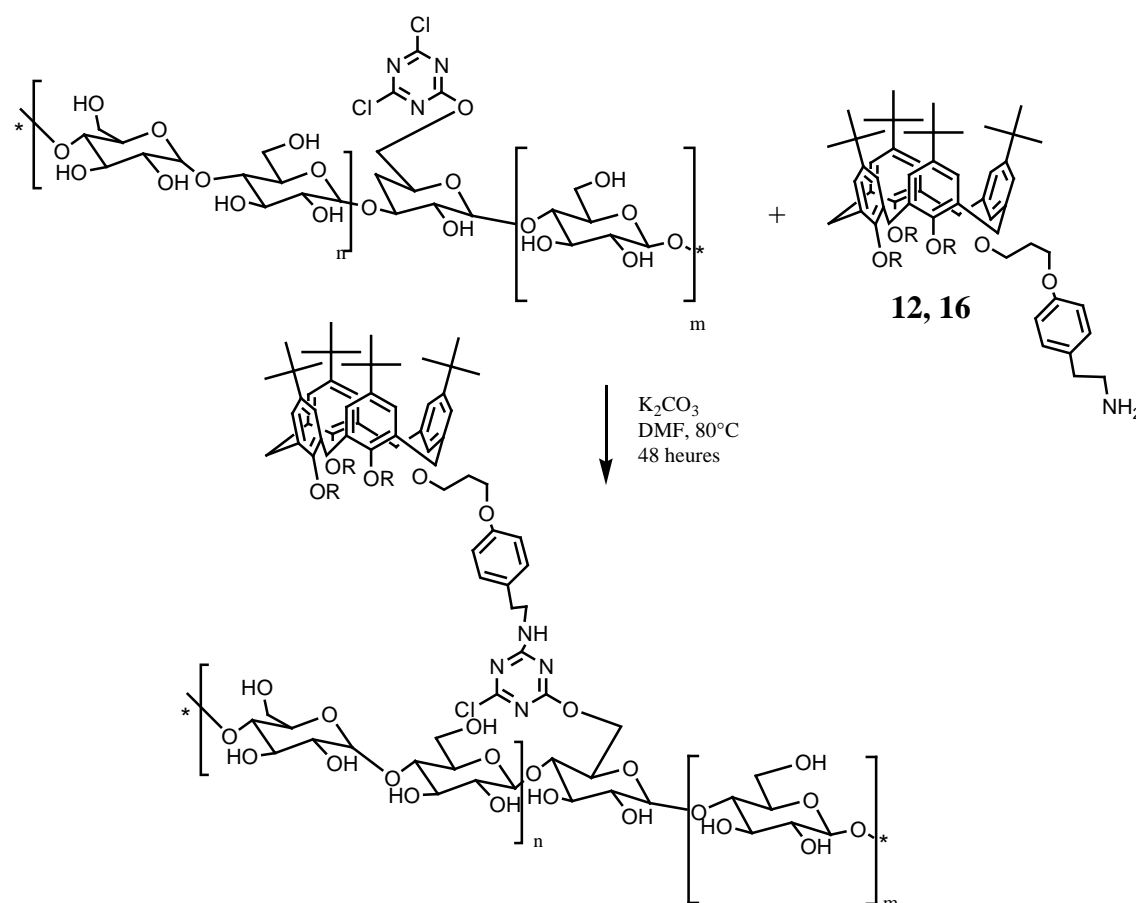


Figure 137 : Greffage des ligands 12 et 16 sur cellulose « activée »

9.3 Méthode 3 : Réaction « one-pot » de greffage sur la cellulose

Elle consiste à faire réagir en une seule étape le chlorure de cyanuryle, le calixarène et la cellulose, avec la formation *in situ* dans le milieu réactionnel des intermédiaires de couplage formé avec le chlorure de cyanuryle.

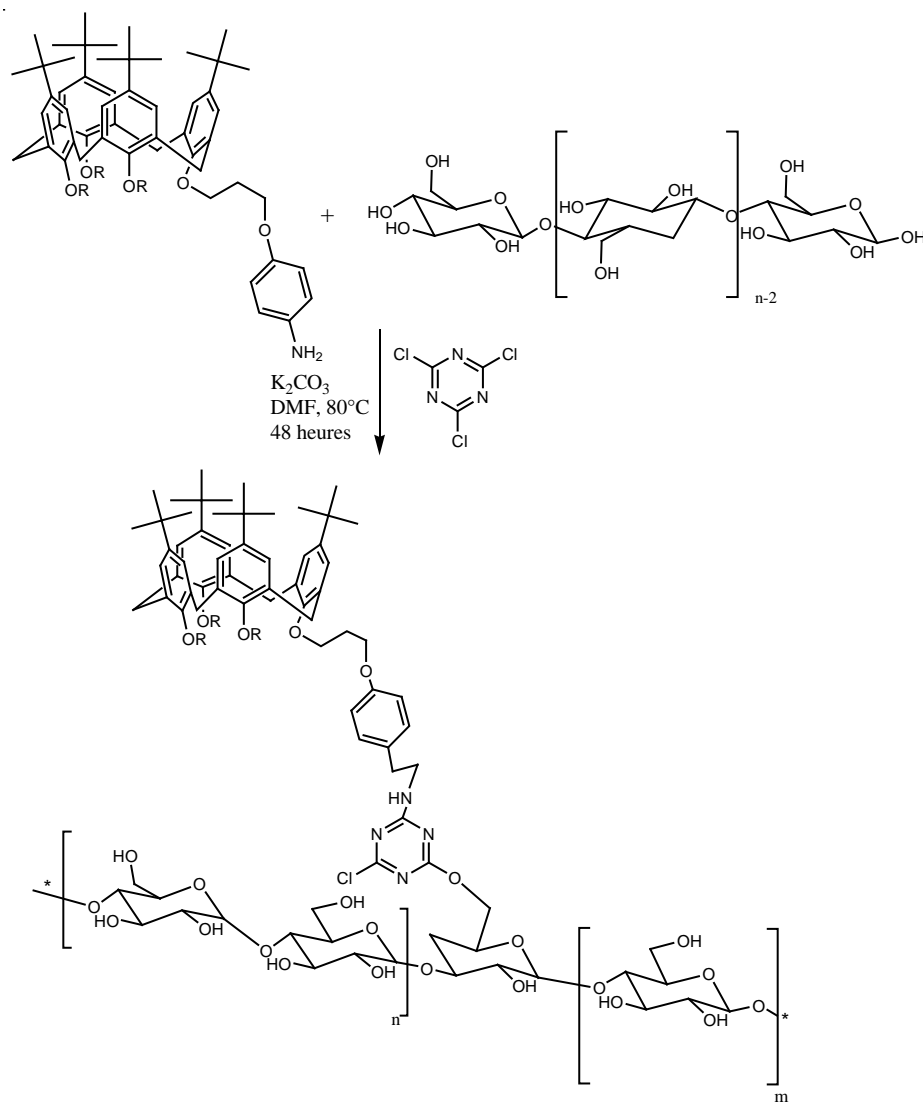


Figure 138 : Greffage « one-pot » sur cellulose

L'analyse élémentaire de tous les polymères obtenus par ces différentes méthodes, montre la présence d'azote, confirmant à minima l'introduction des ligands et de la triazine.

	METHODE 1		METHODE 2		METHODE 3	
coton "activé"	ligand 12	ligand 16	ligand 12	ligand 16	ligand 12	ligand 16
% d'azote	0,15	<0,05	0,33	0,18	0,18	<0,05

Tableau 7 : Pourcentages d'azote obtenus en A.E pour les différents coton greffés obtenus

Dans tous les cas, le greffage du calixarène bisbipyridyle **12** est supérieur à celui de son homologue trisbipyridyle **16**. Les pourcentages d'azote obtenus avec ce dernier sont très bas et ne permettent pas de calculer les taux de greffage.

La méthode 1 (calixarène « activé » + cellulose) s'avère être la méthode la plus efficace.

Les polymères obtenus par la méthode 2 (coton « activé » + calixarène) présentent des pourcentages d'azote plus élevés mais une partie de ce pourcentage est due à l'activation de la cellulose et à la présence de dérivés triaziniques libres. Néanmoins cette activation a été beaucoup moins importante que nous imaginions.

En effet, l'analyse élémentaire du coton « activé » montre un pourcentage d'azote de 0,15%, ce qui donne après calcul 0,6% d'unités sucres fonctionnalisées par le chlorure de cyanuryle.

Les taux de greffage calculés pour le ligand bisbipyridyle **12** sont répertoriés dans le tableau suivant :

	Taux de greffage
Méthode 1	0,45%
Méthode 2	0,37%
Méthode 3	0,26%

Tableau 8 : Taux de greffage calculés d'après les pourcentages d'azote obtenus en A.E

Le taux de greffage maximal calculé par analyse élémentaire est de 0,45% ce qui représente 1 unité fonctionnalisée sur 222. Il est à noter que pour la méthode 2, nous obtenons un taux de greffage de 0,37% sachant que seulement 0,65% des unités monosaccharides sont fonctionnalisées; il reste donc près de la moitié des groupes triaziniques « libres ».

Pour confirmer ces résultats, des études d'extraction en milieu hydro-alcoolique sur du zinc (II) ont été menées sur les 3 lots de polymères obtenus. Leurs capacités extractives ont été déterminées par la méthode de chromatographie ionique détaillée auparavant.

	Taux de greffage
Méthode 1	1,10%
Méthode 2	0,61%
Méthode 3	0,36%

Tableau 9 : Taux de greffage obtenus en C.I

Les études extractives prouvent que la méthode 1 est la plus performante. Par contre, comme dans le cas des résines PS-DVB greffées, nous avons des taux de greffages expérimentaux très supérieurs à ceux calculés par analyse élémentaire.

9.4 Influence du temps de réaction pour le greffage sur cellulose

Nous avons essayé d'améliorer le taux de greffage en prenant la méthode 1 (calixarène « activé » + coton) qui est la plus efficace, et en augmentant le temps de chauffage. Pour ce faire trois expériences ont été menées en parallèle en ne faisant varier que le facteur temps (2, 4 et 6 jours).

Les capacités extractives sur Zn (II) des 3 polymères obtenus ont été étudiées par UV-visible et chromatographie ionique, en milieu organique et en milieux aqueux. Le suivi cinétique montre qu'après 4 heures de contact, les concentrations ne varient plus. Le tableau suivant récapitule tous les taux de greffage calculés :

		Taux de greffage (%)		
		2 jours	4 jours	6 jours
UV-visible	Solvant (extraction)			
	CH ₂ Cl ₂	0,8	1,4	1,7
	CH ₂ Cl ₂ /MeOH	0,9	1,2	1,7
Chromatographie ionique	CH ₂ Cl ₂ /MeOH	0,8	1,3	1,9
	MeOH/H ₂ O	0,9	1,2	2
	H ₂ O	0,6	1	1,4

Tableau 10 : Evolution du taux de greffage selon le temps de chauffage de la réaction (déterminé par UV-visible, chromatographie ionique)

Pour chaque polymère, 5 expériences d'extraction ont été réalisées, deux suivies par méthode UV-visible, trois suivies par chromatographie ionique.

Nous remarquons d'après ces résultats, qu'une hausse du temps de chauffage engendre une augmentation significative du taux de greffage, qui passe de 0,9% à presque 2%. L'extraction en milieu aqueux est devenue possible mais est légèrement moins efficace qu'en milieu organique. Les taux de greffage obtenus en milieux aqueux pour un même polymère sont sensiblement plus bas.

Calcul du taux de fonctionnalisation de la cellulose pour le taux de greffage maximal de 2% :

La masse molaire d'une unité monosaccharide de la cellulose est de $162\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la masse molaire du calixarène bisbipyridyle greffé est de $1189\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pour 1 g de cellulose native, nous avons $6,2\cdot 10^{-3}$ mole d'unité monosaccharide. Un taux de greffage de 2% correspond donc à $1,2\cdot 10^{-4}$ mole de calixarène fixé, ce qui équivaut à 147 mg de calixarène.

$\text{Masse}_{\text{cellulose greffée}} = \text{Masse}_{\text{cellulose}} + \text{Masse}_{\text{calixarène greffé}} = 1 + 0,147 = 1,147\text{g}$

Nous avons donc $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol de calixarène fixé pour 1,147g de résine greffée ce qui donne un **taux de fonctionnalisation de 0,1 mmol/g**

10. Conclusion

Les ligands calixaréniques ont été greffés avec succès sur des résines PS-DVB fonctionnalisées, ou sur du coton. Les taux de greffage ont été déterminés par plusieurs méthodes (UV-visible, chromatographie ionique) qui ont démontré que la fixation du ligand bisbipyridyle **12**, sur tous les supports polymériques étudiés, était la plus efficace.

Des études d'extraction ont prouvé que les résines de synthèse permettent une extraction d'ion métallique plus importante que les cotons greffés. Elles imposent cependant, à l'utilisation de solvants organiques, ou de mélanges hydro-alcooliques, pour passer d'une cinétique d'extraction allant de plusieurs jours en milieux aqueux, à quelques heures en milieu organique.

Les études de greffage sur coton feront ultérieurement l'objet d'un développement poussé.

Références

- [1] M. Guino, K. K. Hii; *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, (3), 3188-3193: “Wang-aldehyde resin as a recyclable support for the synthesis of α,α -disubstitued amino acid derivatives”.
- [2] H. Yang, Y. Peng, G. Song, X. Qian; *Tetrahedron Letters*, **2001**, (42), 9043-9046: “Microwave-assisted preparation of functionalized resins for combinatorial synthesis”.
- [3] R. Frenette, R. W. Friesen; *Tetrahedron Letters*, **1994**, (49), 9177-9180: “Biaryl synthesis via suzuki coupling on a solid support”.
- [4] P. Conti, D. Demont, J. Cals, H. C. J. Ottenheijm, D. Leysen; *Tetrahedron Letters*, **1997**, (38), 2915-2918: “A new cleavage strategy for the solid-phase synthesis of secondary amines”.
- [5] D. R. Barn, J. R. Morphy, D. C. Rees; *Tetrahedron Letters*, **1996**, (37), 3213-3216: “Synthesis of an array of amides by aluminium chloride assisted cleavage of resin-bound esters”.
- [6] M. Guino, E. Brulé, Y. R. de Miguel ; *J. Comb. Chem.*, **2003**, (5), 161-165: “Recycling and Reuse of a Polymer-Supported Scavenger for Amine Sequestration”.
- [7] S. Radi, A. Ramdani, Y. Lekchiri, M. Morcellet, G. Crini, L. Janus, B. Martel; *J. Appli. Polym. Sci.*, **2000**, (78), 2495–2499: “Extraction of Metal Ions from Water with Tetrapyrazolic Macrocycles Bound to Merrifield Resin and Silica Gel”.
- [8] D. Prabhakaran, M. S. Subramanian; *Talanta*, **2005**, (65) 179–184: “Selective extraction of U(VI) over Th(IV) from acidic streams using di-bis(2-ethylhexyl)malonamide anchored chloromethylated polymeric matrix”.
- [9] C. S. K. Raju, M.S. Subramanian; *Talanta*, **2005**, (67), 81–89: “DAPPA grafted polymer: an efficient solid phase extractant for U(VI), Th(IV) and La(III) from acidic waste streams and environmental samples”.
- [10] S. A. Ansari, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda; *J. Hazard. Mat.*, **2009**, (161), 1323–1329: “A novel malonamide grafted polystyrene-divinyl benzene resin for extraction, pre-concentration and separation of actinides”.
- [11] S. Pramanik, S. Dhara, S. S. Bhattacharyya, P. Chattopadhyay; *Analytica Chimica Acta*, **2006**, (556), 430–437: “Separation and determination of some metal ions on new chelating resins containing N, N donor sets”.
- [12] a) P. G. Sasikumar, K. S. Kumar, V. N. Rajasekharan Pillai; *J. Appli. Polym. Sci.*, **2004**, (92), 288–294: “A Novel Chemically and Mechanically Stable Glycerol-Based Crosslinked

Polystyrene Support for Polypeptide Synthesis: A Comparative Study with Merrifield Resin”.

b) R. Santini, M. C. Griffith, M. Qi; *Tetrahedron Letters*, **1998**, 8951-8954: “A measure of solvent effects on swelling of resins for solid phase organic synthesis”.

[13] P. Engrand, J-B. Regnouf-de-Vains; *Tetrahedron Letters.*, **2002**, 49, 8863-8869: “A bifunctional calixarene designed for immobilisation on a natural polymer and for metal complexation”.

[14] C. F. Cross, E. J. Bevan, *Researches on cellulose*,**1895**,34

[15] M. Hedayatullah, *Bull. Chem. Soc.France*, **1972**, (11), 4425-4435: “Les colorant réactifs”.

CHAPITRE 7

**Etude des propriétés extractives des résines 18 et 19:
capacité, sélectivité et recyclabilité sur la triade Ag/Zn/Pb**

1. Introduction

Une grande partie de l'argent extrait dans le monde provient des mines de zinc-plomb où le minéral présente des teneurs en sulfure d'argent de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de g/tonne et des traces d'Au (quelques g/tonne).

Quelques exemples de gisements : la mine de Mac Arthur River (Territoires du Nord, Australie) a produit en 2008, 142 460 t de Zn, 36 560 t de Pb et 400 t de Ag. Les réserves prouvées sont estimées, début 2009, à 46,3 millions de t de minéral contenant 9,7 % de Zn, 4,3 % de Pb et 43 g/t de Ag. La mine de Fresnillo (Mexique) a produit 1047 t de Ag (teneur du minéral en argent 524g/t) ainsi que 14 793t de zinc et 10 611t de plomb.

Le procédé de récupération de l'argent comporte de nombreuses étapes polluantes et coûteuses. Le minéral subit une série de traitements (concassage, broyage, séparation gravimétrique et flottation) donnant des concentrés de plomb contenant jusqu'à 3 kg d'Ag par tonne de concentré et des concentrés de zinc (teneur en argent de 250 g/t).

Les concentrés sont alors purifiés par des méthodes métallurgiques. Pour les concentrés de plomb, on utilise le procédé Parkes qui consiste à ajouter du zinc liquide au plomb « impur ». Cet ajout va provoquer une dissolution préférentielle de l'argent dans la « phase » zinc avec, en particulier, la formation de l'alliage Ag_2Zn_3 solide qui est récupéré à la surface du bain liquide. Le zinc est ensuite éliminé par chauffage sous vide puis recyclé. Les diverses impuretés sont oxydées à chaud à l'air et ainsi éliminées. Une attaque acide suivie d'une électrolyse en présence de cuivre permet la formation d'un dépôt de cristaux d'argent sur la cathode d'où ils sont récupérés périodiquement, lavés puis fondus et coulé en lingots. Les impuretés contenues (Au, Pd, Pt...) restent insolubles et forment des boues anodiques qui sont traitées pour récupérer les métaux contenus.

Lors du traitement hydrométallurgique des concentrés de zinc, l'argent reste insoluble, avec le plomb, lors de l'opération de lixiviation dans l'acide sulfurique. Ces résidus insolubles sont ensuite traités selon les techniques de la métallurgie du plomb en reprenant la méthode décrite précédemment.

Comme on le voit, le traitement pour la séparation de Ag, Zn et Pb est fastidieux (métallurgie, méthodes électrochimiques), la mise au point d'un procédé plus simple présenterait un grand

intérêt économique. Au delà, la collecte de traces d'Ag dans les eaux résiduelles de ces traitements par d'autres méthodes présente un intérêt majeur.

Plusieurs études ont été menées sur la séparation de ces métaux en mélange par extraction solide-liquide. Notamment Deorkar [1] et Kiptoo [2] ont séparé le zinc et le plomb dans des mélanges ternaires ou quaternaires contenant des métaux de transition comme Cu(II), Ni(II) ou Cd(II). Calderon [3] a travaillé sur la séparation de mélanges de métaux Ag/Hg/Pb/Cd en utilisant comme support solide des polyamides porteur d'unités benzo-12-couronne éther-4, benzo-15-couronne éther-5 et benzo-18-couronne éther-6.

Par contre, à notre connaissance aucune étude n'a porté spécifiquement sur des mélanges Ag/Zn/Pb.

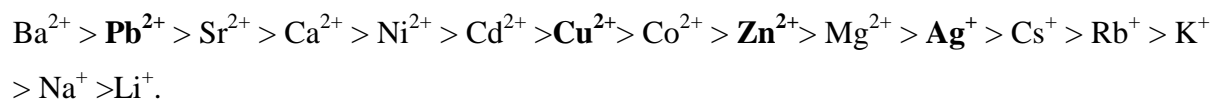
Notre objectif a donc été d'essayer de séparer ces trois métaux par extraction solide-liquide avec nos résines greffées **18** et **19**, de mettre au point une méthode de récupération sélective, et enfin d'étudier leur recyclabilité. Cette approche a été menée avec les résines obtenues par condensation des podants calixaréniques bisbipyridyle **12** et trisbipyridyle **16** sur la résine de Wang benzaldéhyde.

La méthode d'analyse sélectionnée est la chromatographie ionique.

2. Etude des mélanges binaires et ternaires

Le premier objectif à atteindre a été de trouver les conditions expérimentales optimales (phase mobile, débit, conditions de pH..) pour pouvoir séparer et visualiser distinctement les pics respectifs de l'argent, du zinc et du plomb.

L'utilisation du sulfate de cuivre comme phase mobile pour ce type de mélange s'est avéré impossible. Avec un échangeur de cations du type sulfonate, nous avons en effet l'affinité suivante:



Les cations tels que le baryum et le plomb sont très fortement retenus sur la colonne à cause de leur affinité électronique très importante avec les sulfonates.

En effet, quelques soient les conditions testées (augmentation de la force ionique de la phase mobile en travaillant à des concentrations plus élevées, augmentation du débit pour diminuer le temps de rétention..), les résultats obtenus avec le sulfate de cuivre comme phase mobile n'ont pas été satisfaisants.

Seules les conditions les plus drastiques, avec une concentration en sulfate de cuivre de 3 mM et un débit de 3 ml/mn ont permis l'obtention d'un pic pour le plomb mais avec un temps de rétention avoisinant les 30 minutes. Par contre, dans ces conditions, les pics du zinc et de l'argent n'étaient plus distinguables, sortant pratiquement dans le volume mort.

Le choix a donc été fait de changer de phase mobile et d'utiliser un cation trivalent afin d'augmenter la force ionique de l'éluant. Notre choix s'est alors porté sur le cérium (III). Des études [4] ont prouvé que l'utilisation d'une solution de sel de cérium comme phase mobile permettait l'élution de cations très fortement retenus sur la colonne, tels que Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ainsi que des cations trivalent tels que Al^{3+} . De plus, il offre une meilleure sensibilité et une limite de détection beaucoup plus basse [5] que le sulfate de cuivre à une longueur d'onde de 254 nm.

Les conditions expérimentales optimales permettant la meilleure séparation de Ag, Pb, Zn sont les suivantes:

- phase mobile : nitrate de cérium (III) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3] = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$
- détection UV à $\lambda = 254 \text{ nm}$
- pH = 2
- débit de $0,5 \text{ ml.mn}^{-1}$
- boucle d'injection $20 \mu\text{L}$
- résine sulfonique Zorbax SCX 300 (diamètre = $5 \mu\text{m}$, $250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$)

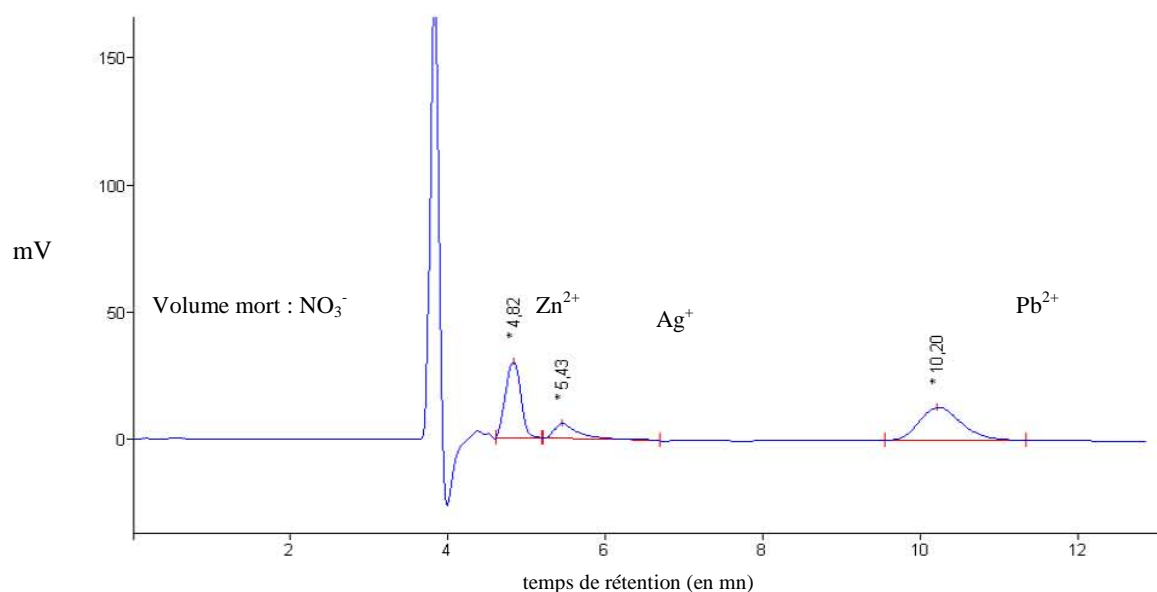


Figure 139 : Chromatogramme du mélange Ag,Zn,Pb avec $[\text{Ag}(\text{NO}_3)] = [\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans un mélange ternaire zinc/argent/plomb 1/1/1 de concentration globale égale à $3 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (figure 1) les temps de rétention sont respectivement de 4,82 minutes pour le zinc (4,1 minutes avec le sulfate de cuivre), 5,43 minutes pour l'argent (3,2 minutes) et 10,2 minutes pour le plomb.

Ces conditions opératoires bien définies pour la chromatographie ionique ont été utilisées dans les études d'extraction qui vont suivre.

3. Choix de la résine d'extraction

La première expérience a consisté à étudier dans le même mélange Ag/Zn/Pb 1/1/1 chacun à une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹, le comportement de la résine de Wang benzaldéhyde greffée soit avec le ligand calixarénique bisbipyridyle **12** (résine **18**) soit avec le calixarène trisbipyridyle **16** (résine **19**).

Pour toutes les expériences, les sels nitrates ont été utilisés : AgNO₃, Pb(NO₃)₂ et Zn(NO₃)₂. Ce choix a été fait car ces sels donnent des stoechiométries M/L de type 1/1 avec les deux ligands calixaréniques, sauf dans le cas du ligand calixarénique bisbipyridyle avec le nitrate de plomb pour lequel aucune complexation n'a été constatée en spectroscopie UV-visible. En outre, cela permet de rester homogène par rapport à la phase mobile utilisée (nitrate de cérium), et d'éviter l'introduction d'une entité chargée supplémentaire dans notre système chromatographique.

Exemple de calculs préalables des quantités de résine à utiliser:

Nous travaillons dans 5 ml d'une solution MeOH/H₂O (9/1) où les trois métaux sont à une concentration égale à 10^{-3} mol.L⁻¹, soit $n_{\text{Ag}} = n_{\text{Zn}} = n_{\text{Pb}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mol

La première étape a été d'ajouter la quantité de résine greffée suffisante pour complexer totalement un seul métal, c'est à dire que le nombre disponible d'unités calixaréniques greffées $n_{(\text{calixarènes greffés})} = n_{\text{Ag}} = n_{\text{Zn}} = n_{\text{Pb}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mole.

Les taux de greffage des résines ont été déterminés auparavant et correspondent à des taux de fonctionnalisation de l'ordre de 0,17 mmol/g pour la résine bisbipyridylée **18** et 0,09 mmol/g pour la résine trisbipyridylée **19**.

Il faut par conséquent:

$(5 \cdot 10^{-6} / 0,17 \cdot 10^{-3}) = 0,0294$ g ou **29,4 mg** pour la résine **18** et $(5 \cdot 10^{-6} / 0,09 \cdot 10^{-3}) = 0,0556$ g ou **55,6 mg** pour la résine **19**.

Premiers résultats d'extraction

On obtient alors deux graphiques de cinétique d'extraction aux allures complètement différentes suivant la résine utilisée. (figure 140 et 141)

Pour la résine trisbipyridylée **19** (figure 140), on remarque que le zinc, l'argent et le plomb sont tous les trois complexés. La résine présente ici une sélectivité tardive vis-à-vis du plomb. L'extraction de l'argent est très rapide mais stagne après 20 minutes de contact; celle du zinc est un peu plus lente et stagne après 40 minutes. L'extraction du plomb est encore un peu plus décalée mais s'avère beaucoup plus puissante.

A la fin de la cinétique (240 minutes - 4 heures), nous constatons une baisse en solution de **15% pour l'argent, 30 % pour le zinc et 50% pour le plomb soit un total de 95% de la capacité extractive théorique de la résine greffée 19.**

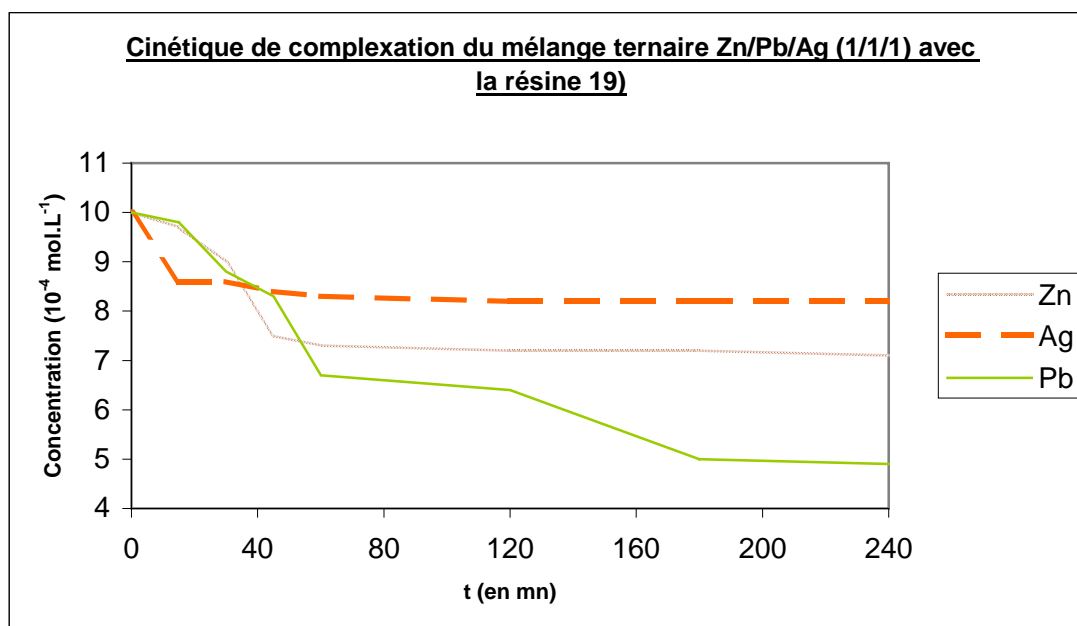


Figure 140 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine **19** du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec 1 équivalent de calixarène par métal

L'extraction solide-liquide réalisée avec la résine bisbipyridylée **18** donne des résultats beaucoup plus prometteurs (figure 141). Cette résine présente une sélectivité extrêmement intéressante. En effet, on remarque que la concentration en plomb tout au long de la cinétique

reste invariable, ce qui confirme l'expérience de dosage UV-visible où l'on ne remarquait pas la formation de complexe.

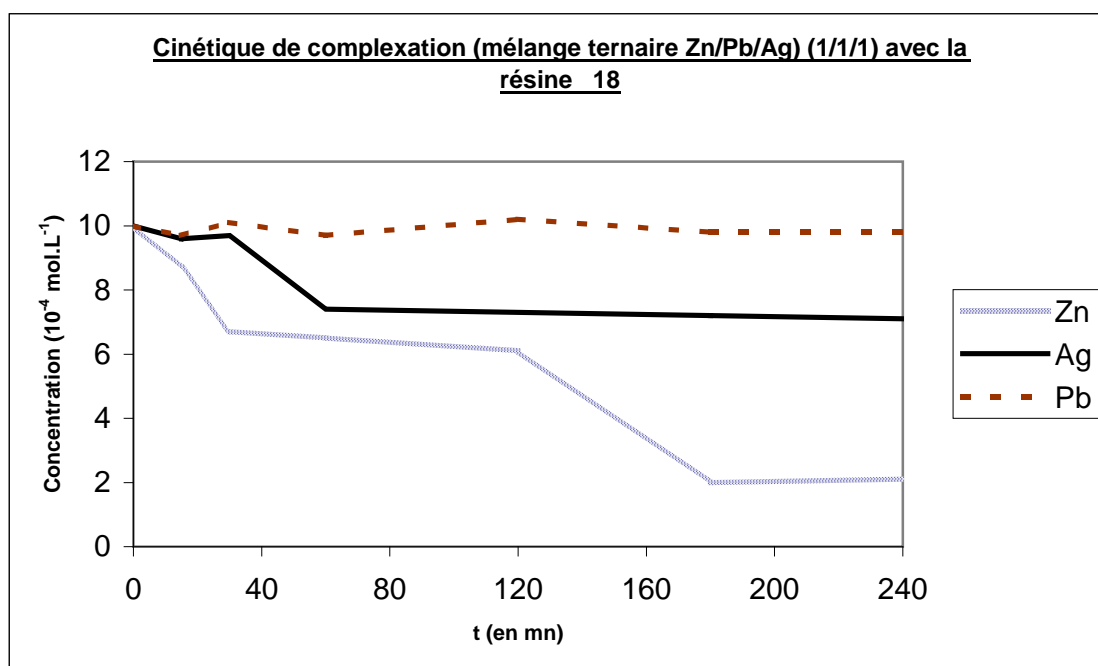


Figure 141 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine **18** du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec 1 équivalent de calixarène par métal

Après 4h de contact, la concentration finale en zinc est de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle d'argent est de $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; nous constatons une baisse en solution de **79% pour le zinc et de 30 % pour l'argent, soit 109% de la capacité extractive théorique de la résine greffée 18.**

Nous remarquons aussi que l'extraction du zinc commence immédiatement alors que celle de l'argent commence à partir de 45 mn de contact. Ceci nous laisse espérer une possibilité de séparation en jouant sur le temps de contact entre la résine et le milieu.

Ce **premier résultat encourageant** nous a poussé à **approfondir les études avec la résine bisbipyridylée 18** dans le but de **piloter** cette sélectivité.

4. Tentatives de pilotage de l'extraction sélective avec la résine 18 sur le mélange Ag/Zn/Pb

Préparation du mélange ternaire Ag/Zn/Pb (1/1/1) avec 1 équivalent de résine 18 :

La deuxième expérience consiste à augmenter la quantité de résine dans le milieu pour vérifier si la concentration de plomb restait invariable en présence d'un excès de ligand ce qui prouverait que le plomb n'a réellement aucune affinité avec cette résine.

Nous avons donc décidé pour cela de tripler le rapport métaux/ligands, plaçant le système à un niveau d'extraction potentiel des 3 métaux.

Calcul :

Nous travaillons dans 2,5 ml d'une solution MeOH/H₂O (9/1) où les trois métaux sont à une concentration égale à 10⁻³ mol.L⁻¹, soit $n_{Ag} = n_{Zn} = n_{Pb} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ mole.

Dans l'hypothèse d'une stoechiométrie calixarène/métal = 1/1, nous avons $n_{(\text{calixarène greffé})} = 7,5 \cdot 10^{-6}$ mole.

Sachant que le taux de fonctionnalisation est de 0,17 mmol/g la quantité de résine greffée nécessaire est donc $7,5 \cdot 10^{-6} / 0,17 \cdot 10^{-3} = 0,0441 \text{ g} = \mathbf{44,1 \text{ mg}}$.

Nous obtenons la courbe de cinétique « tri-métaux » suivante (figure 142):

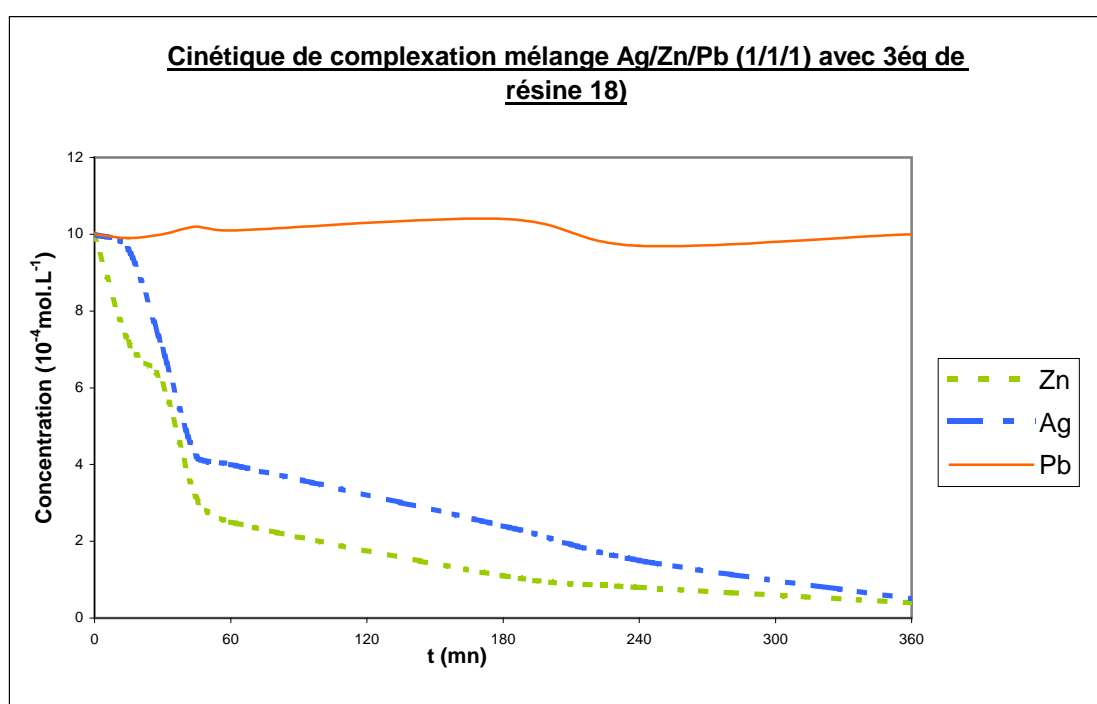


Figure 142 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine **18** du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec 3 équivalents de calixarène par métal

Nous remarquons que même avec une augmentation de la quantité de résine **18** ajoutée, la concentration de plomb reste invariable ce qui prouve que le plomb ne forme pas de complexe avec le ligand.

Des études complémentaires sur des mélanges binaires Ag/Pb (1/1) et Zn/Pb (1/1) le confirme définitivement. Ces résultats ne seront pas présentés.

Pour l'argent, nous avons toujours le palier du début, mais beaucoup plus court (environ 15 mn au lieu de 40). La cinétique d'extraction est en effet très rapide la première heure, 60% de l'argent et 80% du zinc ont été complexés.

Au bout de 6 heures, le zinc et l'argent ont pratiquement été totalement consommés. Il reste environ 4% du zinc et 5% de l'argent initialement en solution.

A la vue des évolutions des concentrations en zinc et en argent au tout début des cinétiques, (forte baisse pour le zinc, peu de diminution avec un palier pour argent), nous avons évalué l'effet d'ajouts de quantités de résine moindres (0,25 équivalent par rapport au métal jusqu'à un maximum d'1 équivalent) toutes les 40 mn, afin de voir si ce profil se répétait à chaque ajout, permettent ainsi d'arriver à un épuisement total en zinc en gardant une quantité maximale d'argent en solution.

Nous obtenons les courbes suivantes (la courbe montrant l'évolution du plomb en solution n'est pas représentée, la concentration restant constante) (figure 143) :

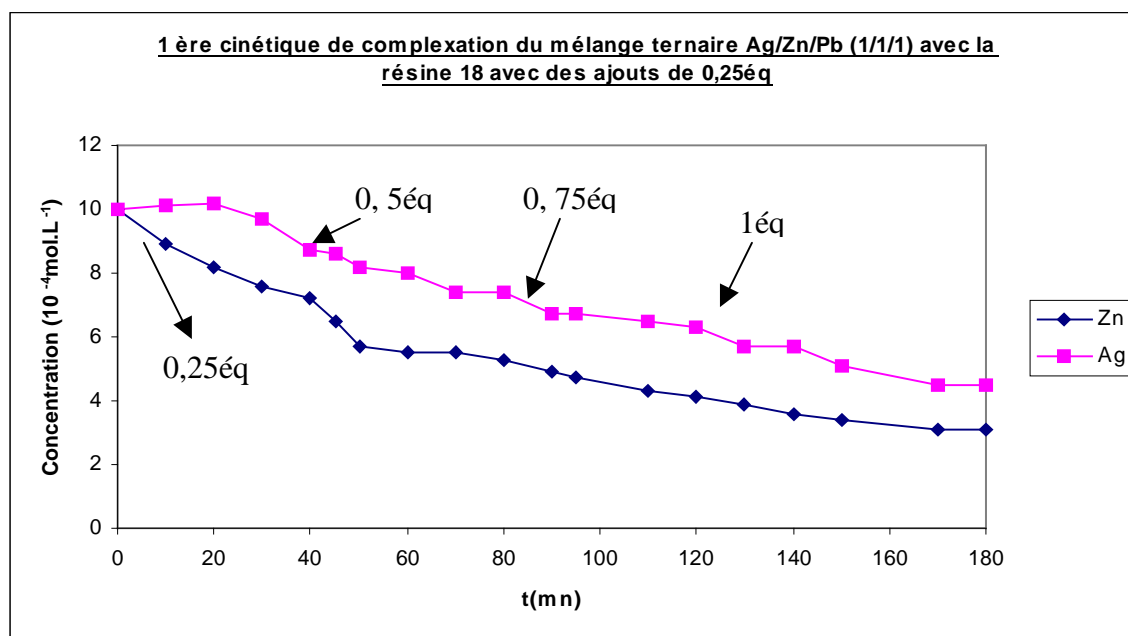


Figure 143 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine **18** du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec des ajouts de 0,25 équivalents à 0,40, 80 et 120 mn.

Pour le premier ajout de 0,25 éq de résine, on obtient bien le profil attendu mais à partir du deuxième ajout (t = 40 mn) la concentration en argent diminue aussi fortement, même si celle du zinc est plus importante. Pour les échantillons à injecter à partir de t = 40 mn, deux jours (week-end) se sont écoulés entre les ponctions en solution et les injections en chromatographie ionique. Nous avons observé en outre, l'apparition d'un précipité grisé, probablement un dépôt d'argent métallique ou d'oxyde d'argent Ag₂O qui se serait formé au contact de la lumière.

Nous avons de ce fait effectué une étude de la cinétique de dégradation du mélange métallique Ag/Zn/Pb (1:1:1) et montré qu'au bout de deux jours 20% de l'argent en solution disparaît.

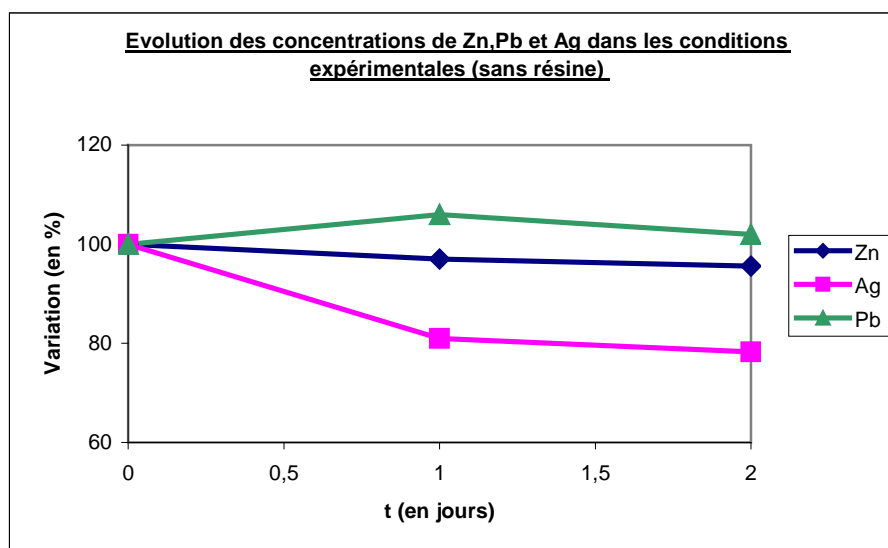


Figure 144 : Suivi cinétique par C.I de la dégradation du milieu Ag/Zn/Pb

La même expérience a donc été refaite, en rajoutant toutes les 45 mn 0,25 équivalent de résine 18. Par contre, les ponctions après traitement (évaporation du méthanol et redissolution dans H₂O) sont directement injectées en chromatographie ionique pour éviter cette baisse de concentration en argent. Nous obtenons la courbe suivante : (figure 145)

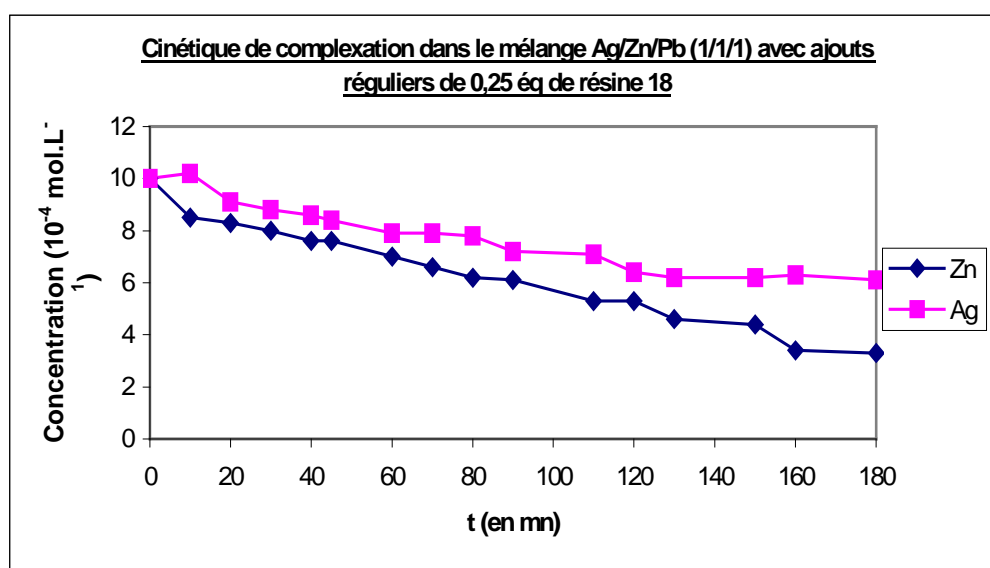


Figure 145 : Deuxième suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine 18 du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,1,1) avec des ajouts de 0,25 équivalents à t=0,45,90 et 135mn.

Nous remarquons que la concentration en argent subit une diminution moins importante que lors du premier essai (concentration finale de $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ au lieu de $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), et

que celle du zinc reste identique (concentration finale de $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la première et la deuxième expérience).

Les courbes comparatives (figures 146 et 147) de l'évolution de la concentration en zinc et en argent lors de ces deux expériences montrent bien que le temps entre les injections a eu une grande influence sur les variations de concentration en argent, contrairement au zinc.

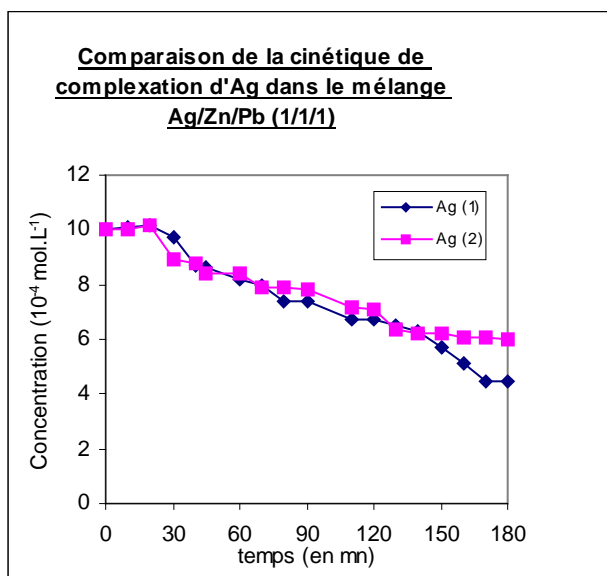


Figure 146 : Evolution des concentrations d'Ag (résine 18)

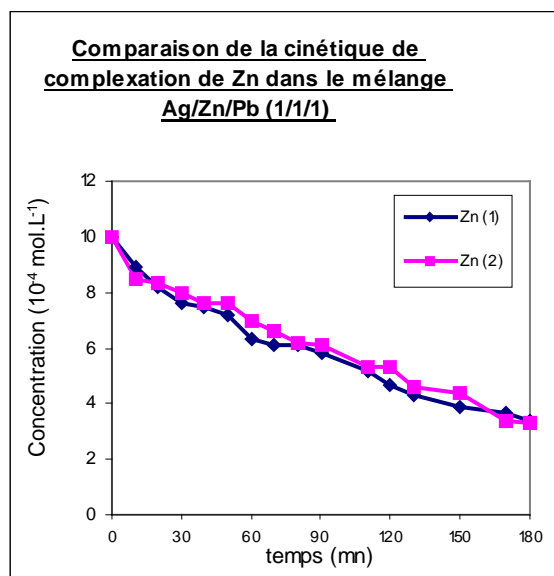


Figure 147 : Evolution des concentrations de Zn (résine 18)

On remarque que les courbes du zinc sont presque superposables, que les injections aient été faites directement ou après deux jours de conservation, et atteignent le même palier à la fin de la cinétique ($3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Nous en déduisons que **67 % du zinc** en solution a été extrait par la résine de Wang greffée 18.

Pour l'argent, on voit qu'il y a de grandes différences : on passe d'une concentration finale de $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pour la première cinétique à $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la deuxième.

L'étude cinétique montre que la perte d'argent est de 20% en deux jours. En appliquant cette correction lors de la première expérience, nous obtenons pour l'évolution de la concentration en argent le nouveau graphique suivant:(figure 148)

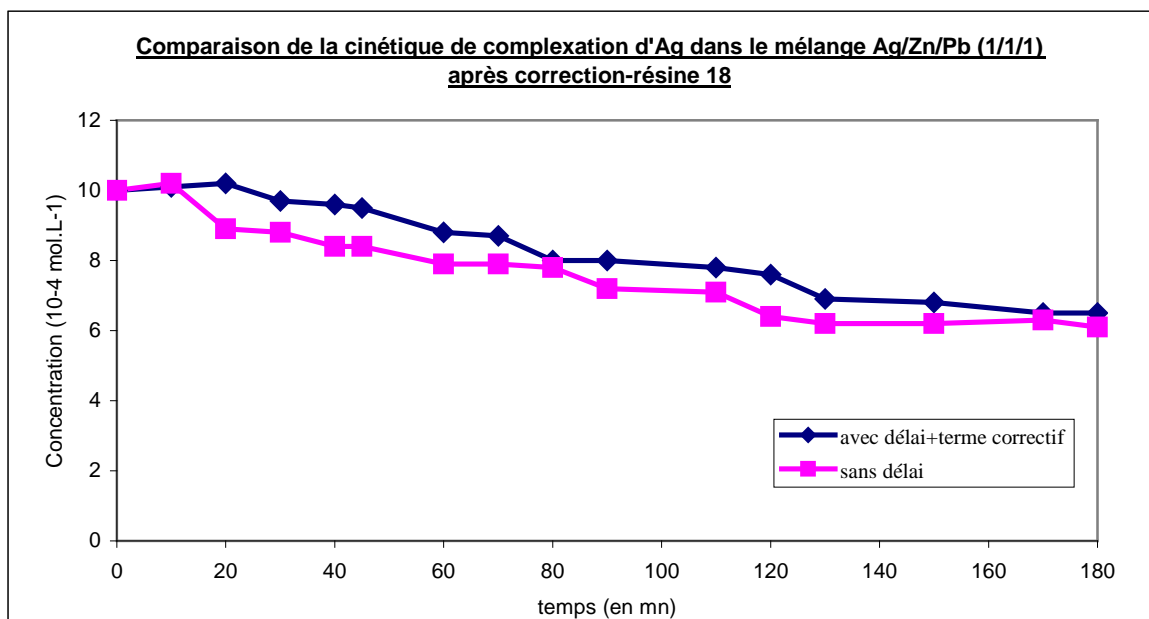


Figure 148 : Comparaison des deux cinétiques de complexation d'Ag (sans délai, et avec délai+ terme correctif) par la résine **18**

A la fin de la cinétique, la concentration résiduelle en Ag est de $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous en déduisons donc que **39% de l'argent** en solution a été extrait au lieu de 55% sans correction.

La masse de résine ajoutée (calculée selon le taux de greffage expérimental) permettait de complexer 100 % d'un métal. Nous voyons bien ici, avec 67% de prise pour le zinc et 39% pour l'argent, que le taux de greffage est validé. ($67+39=106\%$).

Le mélange Ag/Zn/Pb (1/1/1) étant une base de réflexion, nous nous sommes lancés dans l'étude de mélanges plus proches d'une réalité « industrielle ».

Le deuxième mélange ternaire étudié est un mélange Ag/Zn/Pb (1/2/5).

Préparation du mélange ternaire Ag/Zn/Pb (1/2/5) avec 1 équivalent de résine **18** par rapport à Ag:

Pour cette expérience les nitrates AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ sont conservés.

La concentration en nitrate d'argent est de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, celle de nitrate de zinc est de $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de nitrate de plomb de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calcul :

Nous travaillons dans 5 ml d'une solution MeOH/H₂O (9/1) d'où $n_{\text{Ag}} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mole}$, $n_{\text{Zn}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$ et $n_{\text{Pb}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$.

En considérant que le taux de fonctionnalisation de la résine **18** est de 0,17 mmol/g, la quantité de résine greffée nécessaire est donc $5 \cdot 10^{-6} / 0,17 \cdot 10^{-3} = 0,0294 \text{ g} = \mathbf{29,4 \text{ mg}}$. Nous obtenons la courbe de cinétique « tri-métaux » suivante (figure 149):

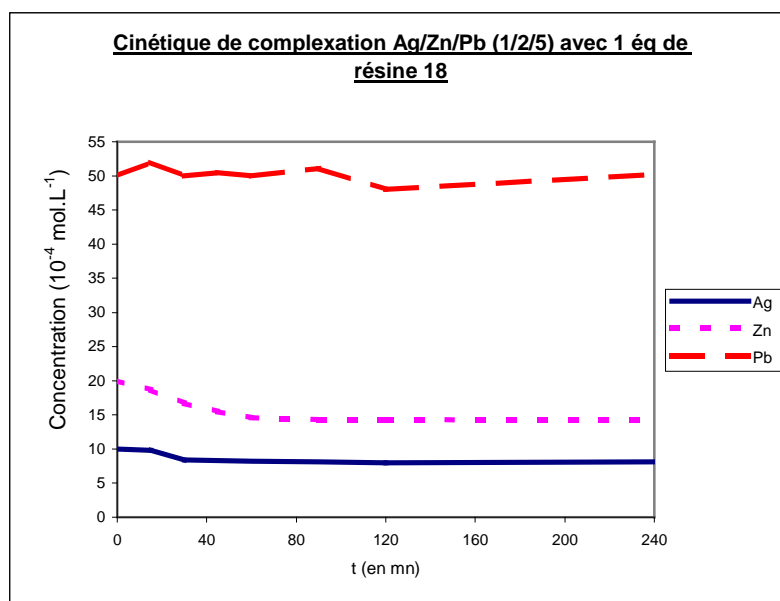


Figure 149 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine **18** du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (1,2,5) avec 1 équivalent de calixarène **12** par rapport à Ag

Nous remarquons que la concentration de plomb reste invariable tandis que la concentration en zinc a baissé de $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($3,5 \cdot 10^{-6}$ mole pour 5 ml) et celle d'argent de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($1,5 \cdot 10^{-6}$ mole pour 5 ml). La charge en plomb n'a pas d'incidence sur la résine. En effet, à la fin de la cinétique (240 minutes - 4 heures), nous constatons une baisse en solution pour l'argent et le zinc correspondant à **82%** de la capacité extractive théorique de la résine greffée **18**.

Préparation du mélange ternaire Ag/Zn/Pb (2.5/1/15) avec 1,5 équivalents de résine greffée **18** par rapport au zinc

La concentration en nitrate d'argent est de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, celle de nitrate de zinc est de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de nitrate de plomb de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration en plomb ne variant pas, le plomb n'apparaît pas sur le graphique.

Nous travaillons dans 5 ml d'une solution MeOH/H₂O (9/1), d'où $n_{\text{Zn}} = 5,00 \cdot 10^{-6}$ mole, $n_{\text{Ag}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$ mole et $n_{\text{Pb}} = 7,50 \cdot 10^{-5}$ mole. Nous voulons rajouter une quantité de résine permettant la complexation de $7,5 \cdot 10^{-6}$ mole (1,5 fois la quantité de zinc en solution)

En considérant que le taux de fonctionnalisation est de 0,17 mmol/g la quantité de résine greffée nécessaire est donc $7,5 \cdot 10^{-6} / 0,17 \cdot 10^{-3} = 0,0441 \text{ g} = \mathbf{44,1 \text{ mg}}$. Nous obtenons la courbe de cinétique « tri-métaux » suivante (figure 150):

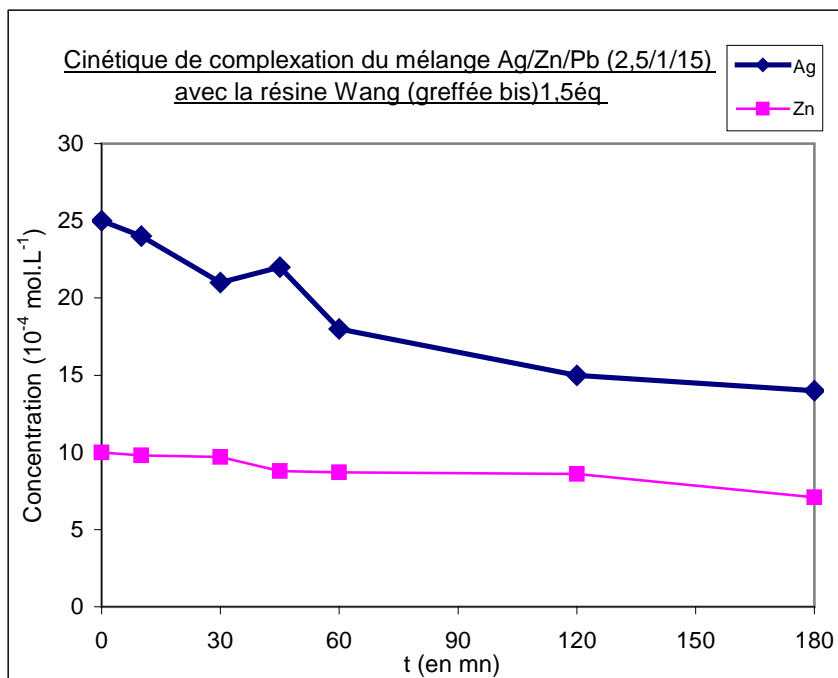


Figure 150 : Suivi cinétique par C.I de l'extraction par la résine **18** du mélange ternaire Ag,Zn,Pb (2,5;1;15) avec 1,5 équivalents de calixarène **12** par rapport au zinc

Nous observons une perte de $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($5,5 \cdot 10^{-6}$ mole pour 5 ml) d'argent et de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($1,5 \cdot 10^{-6}$ mole pour 5 ml) de zinc. Ces pertes correspondent bien à la quantité de résine introduite (baisse totale de $7,0 \cdot 10^{-6}$ mole de métal en solution au lieu de $7,5 \cdot 10^{-6}$ mole, soit 93% de la capacité extractive de la résine **18**). Nous remarquons cette fois que l'argent en excès en solution a été complexé préférentiellement au zinc.

La concentration en plomb ne varie pas même lorsqu'il se trouve en fort excès (15 équivalents) par rapport aux deux autres métaux.

En outre, la résine ne présente manifestement pas de sélectivité particulière vis à vis du zinc ou de l'argent. Ces ions étant collectés simultanément, avec une préférence pour le zinc dans des conditions stoechiométriques, le moyen de séparer Ag de Zn serait le relargage sélectif d'une des ces deux espèces fixées sur la résine.

La méthodologie que nous avons engagée a été de travailler tout d'abord sur des échantillons de résine ne contenant qu'un seul métal séquestré puis sur la résine contenant les deux métaux. Nous avons intitulé cette approche « recyclabilité de la résine ».

5. Etude de la recyclabilité de la résine 18 avec le système Zn/EDTA

Dans cette partie, nous avons utilisé la terminologie suivante pour nommer les résines greffées complexées, avec du zinc seul : résine/Zn, avec de l'argent seul : résine/Ag et avec les deux métaux : résine/Ag/Zn.

Nous nous sommes tout d'abord penchés sur le cas du zinc. Le choix de l'extractant a été relativement délicat, car celui-ci devait être sélectif du zinc et ne pas dénaturer la résine. Nous nous sommes tout d'abord dirigés vers l'utilisation de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) qui forme des complexes stables avec les métaux divalents (constante de complexation avec le zinc : $\log \beta = 16,6$).

Pour vérifier si l'EDTA permettait effectivement la récupération du zinc sur la résine, et déterminer le cas échéant le temps idéal de contact entre la résine/Zn et l'EDTA, nous avons menés trois expériences de réextraction du zinc chélaté sur la résine (résine/Zn), par l'EDTA avec différents temps de contact ($t = 4$ heures, 12 heures ou 24 heures). Le relargage du zinc est alors mesuré par deux méthodes :

- soit de manière déduite en réalisant une nouvelle cinétique de complexation sur la résine obtenue après contact avec l'EDTA
- soit de manière directe par injection en chromatographie ionique des filtrats contenant l'EDTA et le zinc relargué.

Chacun des lots de résine/Zn pour ces trois expériences, a été préparé extemporanément, avec un suivi individuel de la cinétique de complexation et avec détermination/vérification du taux de greffage. Avant et après chaque contact avec l'EDTA, la résine est récupérée, lavée abondamment à l'eau, au méthanol et au dichlorométhane puis séchée à la pompe à palettes pour éliminer toutes impuretés.

Toutes les cinétiques se font dans un milieu hydro-alcoolique (eau/MeOH 1/9), le méthanol servant à gonfler la résine et rendre le ligand calixarénique plus accessible au soluté du fait de son hydrophobie potentielle.

1^{ère} expérience avec un temps de contact de 4 heures :

Nous avons préparé 5 ml d'une solution de nitrate de zinc de concentration égale à 5.10^{-4} mol.L⁻¹ dans un flacon scellé; on rajoute ensuite 6,5 mg de résine de Wang **18**, puis on agite le milieu réactionnel pendant 4 heures.

Nous observons une baisse de concentration de 2.10^{-4} mol.L⁻¹ en zinc, ce qui correspond à $n_{(Zn^{2+})_{\text{complexé}}}=10^{-6}$ mole. Considérant une capture maximale du zinc, ceci nous donne donc $n_{(cx)}=10^{-6}$ mole greffé sur 6,5 mg de résine. Après calcul (voir exemple de calcul détaillé au chapitre précédent), le taux de greffage obtenu est de **6,3%**, conforme aux résultats obtenus précédemment.

La résine complexée est ensuite mise en contact avec 5 ml d'une solution d'EDTA (mélange méthanol/eau 9/1) en excès pendant 4 heures. La solution est préparée de manière à avoir 2 équivalents d'EDTA (2.10^{-6} mole ; 0,58 mg ; 4.10^{-4} mol.L⁻¹) par rapport au zinc chélaté sur la résine. En effet, une trop forte proportion d'EDTA provoque un pic en chromatographie ionique qui « masque » le pic du zinc.

Après 4 heures, la résine lavée est remise en jeu dans une nouvelle cinétique d'extraction de Zn en utilisant la même solution de zinc ayant servi pour la première extraction. Nous obtenons alors le graphique suivant : (figure 151)

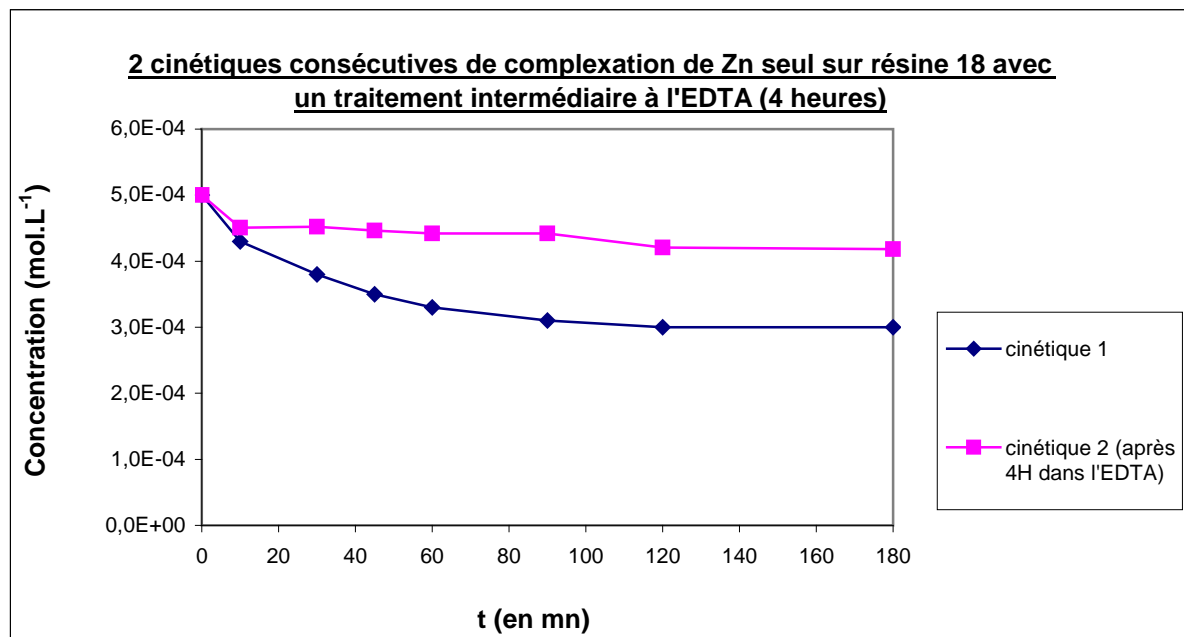


Figure 151 : Cinétiques consécutives sur l'extraction du zinc par la résine **18** (cinétique 1=cinétique initiale, cinétique 2 = cinétique après 4 heures de contact avec l'EDTA)

Cette nouvelle cinétique nous donne une chute de concentration en zinc de $0,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond à **41%** (la première cinétique nous donnait une baisse de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) de la capacité de complexation initiale de la résine de Wang greffée.

L'injection du filtrat EDTA/Zn nous donne un relargage en zinc en solution équivalent à **38%** du zinc fixé au préalable.

A ce stade, nous devons envisager deux possibilités, soit une décomplexation partielle du zinc par l'EDTA, soit une dégradation de la résine en présence d'EDTA.

2^{ème} expérience avec un temps de contact de 12 heures :

Nous avons préparé 2,5 ml d'une solution de nitrate de zinc de concentration égale à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un flacon scellé on rajoute ensuite 6,4 mg de résine de Wang greffée puis on agite le milieu réactionnel pendant 12 heures.

Nous observons une baisse de concentration de $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en zinc, ce qui correspond à $n_{(\text{Zn}^{2+})\text{complexé}} = 9,5 \cdot 10^{-7}$ mole. Considérant une capture maximale du zinc, ceci nous donne donc $n(\text{cx}) = 9,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ mol greffé sur 6,4 mg de résine. Après calcul (voir exemple de calcul détaillé au chapitre précédent), le taux de greffage obtenu est de **6%** conforme aux résultats obtenus précédemment.

Après 12h de contact avec 5 ml d'une solution d'EDTA (mélange méthanol/eau 9/1) en excès (2 éq , $1,9 \cdot 10^{-6}$ mole; 0,55 mg; $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), la résine subit le même traitement (lavage..) que précédemment et est remise en jeu dans une cinétique d'extraction, pour laquelle on utilise la même solution-mère de zinc que pour la première extraction.

Cette nouvelle cinétique (figure 152) nous donne une chute de concentration en zinc de $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui correspond à **81%** de la capacité de complexation initiale de la résine **18**.(la première cinétique nous donnait une baisse de $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

L'injection du filtrat EDTA/Zn nous donne un relargage en zinc en solution équivalent à **78%** du zinc fixé au préalable.

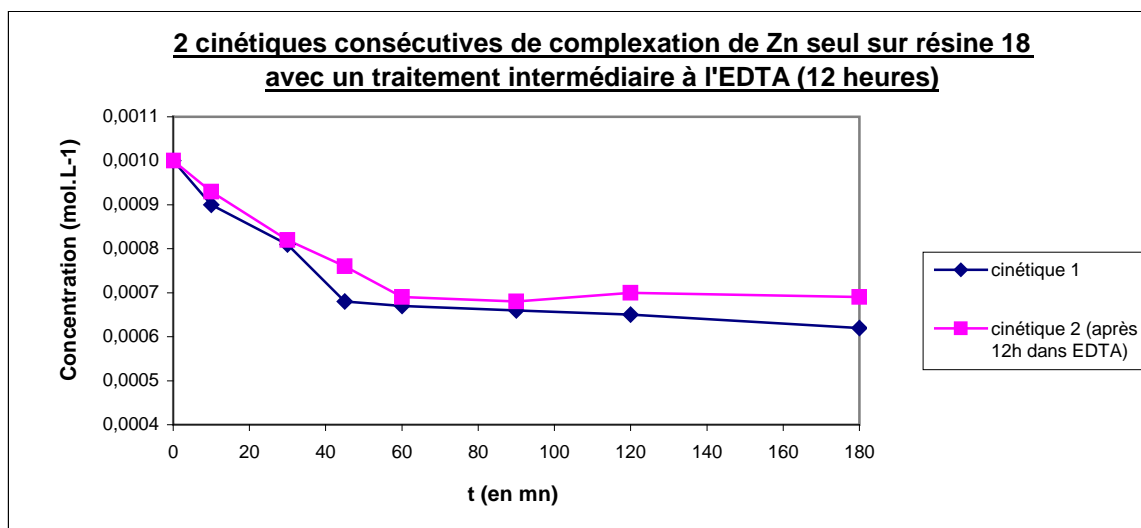


Figure 152 : Cinétiques consécutives sur l'extraction du zinc par la résine **18** (cinétique 1=cinétique initiale, cinétique 2 = cinétique après 12 heures de contact avec l'EDTA)

3^{ème} expérience avec un temps de contact de 24 heures :

Nous avons préparé 2,5 ml d'une solution de nitrate de zinc de concentration égale à 1.10^{-3} mol.L⁻¹ dans un flacon scellé on rajoute ensuite 6,5 mg de résine **18** puis on agite le milieu réactionnel pendant 24 heures.

Nous observons une baisse de concentration de $3,8.10^{-4}$ mol.L⁻¹ en zinc, ce qui correspond à $n_{(Zn^{2+})\text{complexé}} = 9,5.10^{-7}$ mole. Considérant une capture maximale du zinc, ceci nous donne donc $n_{(cx)} = 9,5.10^{-7}$ mol.L⁻¹ mol greffé sur 6,5 mg de résine. Après calcul (voir exemple de calcul détaillé au chapitre précédent), le taux de greffage obtenu est de **6%** conforme aux résultats obtenus précédemment.

Après 24 heures de contact avec 5 ml d'une solution d'EDTA (mélange méthanol/eau 9/1) en excès (2^{eq}, $1,9.10^{-6}$ mol ; 0,55 mg ; $3,8.10^{-4}$ mol.L⁻¹), la résine subit le même traitement que précédemment et est remise en jeu dans une nouvelle cinétique.(figure 153)

Celle-ci nous donne une chute de concentration en zinc de $3.6 10^{-4}$ mol.L⁻¹, ce qui correspond à **95%** de la capacité de complexation initiale de la résine **18** (la première cinétique nous donnait une baisse de $3,8.10^{-4}$ mol.L⁻¹).

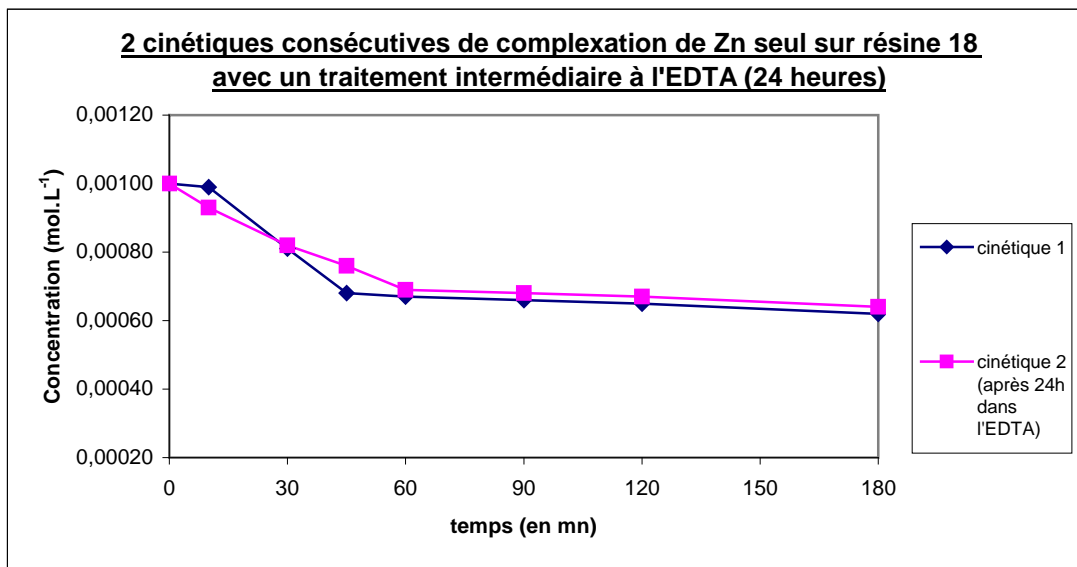


Figure 153 : Cinétiques consécutives sur l'extraction du zinc par la résine **18** (cinétique 1=cinétique initiale, cinétique 2 = cinétique après 24 heures de contact avec l'EDTA)

Avec ces résultats préliminaires, nous voyons qu'il faut au minimum 24 heures de contact entre l'EDTA et la résine pour la régénérer. Les conditions de réextraction du zinc ayant été fixées, nous avons étudiée la recyclabilité de la résine.

Etude de la recyclabilité de la résine 18

Pour chaque cycle, nous allons donc adopter le mode opératoire suivant:

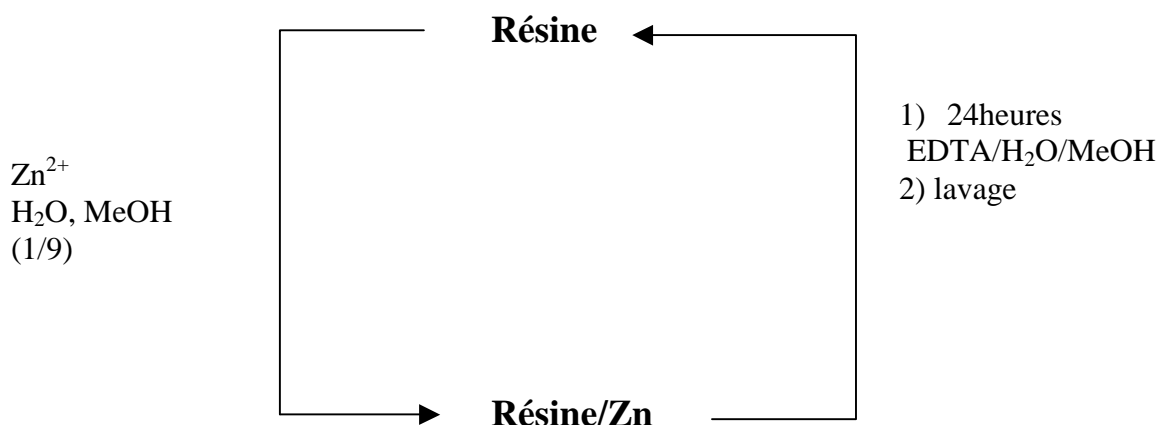


Schéma 2 : Cycle d'extraction/régénération de la résine **18**

Nous avons opté pour un nombre de cycles égal à 6, qui s'est avéré correct d'après les résultats suivants.

Les conditions sont : 6,5 mg de résine **18**, volume de solution de zinc = 2,5 ml dans le solvant MeOH/H₂O 9/1, concentration initiale 1.10⁻³M.

Le graphique et le tableau ci-dessous montrent l'évolution de la capacité extractive de la résine au cours de ces cycles. On considère qu'à la première cinétique (cycle 0), la résine a 100% de sa capacité extractive. (figure 154, tableau 11)

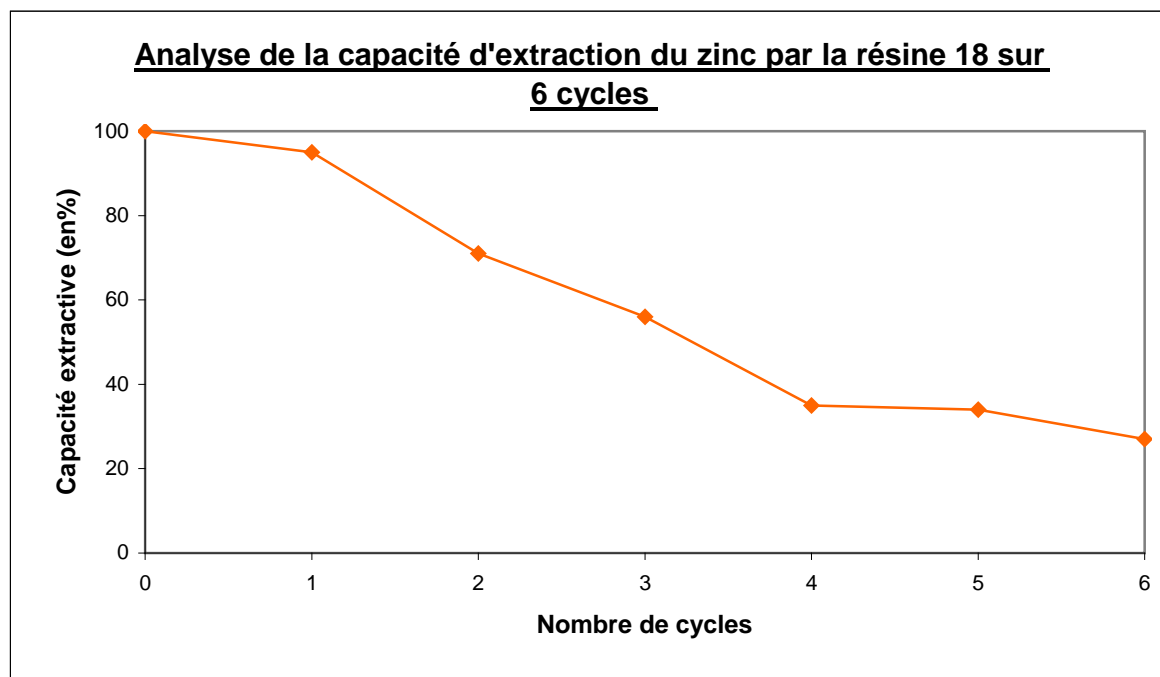


Figure 154 : Evolution de la capacité extractive de la résine après chaque cycle (méthode de réextraction à l'EDTA)-résine **18**

On remarque que la capacité extractive diminue à chaque cycle. Elle atteint 27% au bout du 6^{ème}, ce qui laisse penser soit à une dégradation de la résine avec perte de ligand calixarénique en solution, soit au fait qu'une proportion de zinc de plus en plus grande reste fixée sur la résine, dû à un problème d'accessibilité de l'EDTA au complexe.

nombre de cycles	capacité extractive de la résine (en%)	nbre de mole de Zn ²⁺ complexé (10 ⁻⁷)
0	100	9,50
1	95	9,02
2	71	6,40
3	56	5,13
4	35	3,33
5	34	3,23
6	27	2,57

TOTAL -----> 39,2

Tableau 11 : Evolution de la capacité extractive de la résine **18** au cours des 6 cycles

Bilan :

Lors de ces cycles, un total de $3.92.10^{-6}$ mole de zinc ont été récupérées pour 6,5 mg de résine ce qui équivaut à 39.4 grammes de zinc « métal » pour 1 kg de résine.

Pour confirmer ces résultats, la quantité de zinc recaptée par l'EDTA à chaque cycle (n = 1,2,3,4,5 et 6) a été dosée par chromatographie ionique, et comparée aux valeurs répertoriées dans le tableau 11 et la figure 154.

L'étude des filtrats a donné les résultats suivants (figure 155 et tableau 12) :

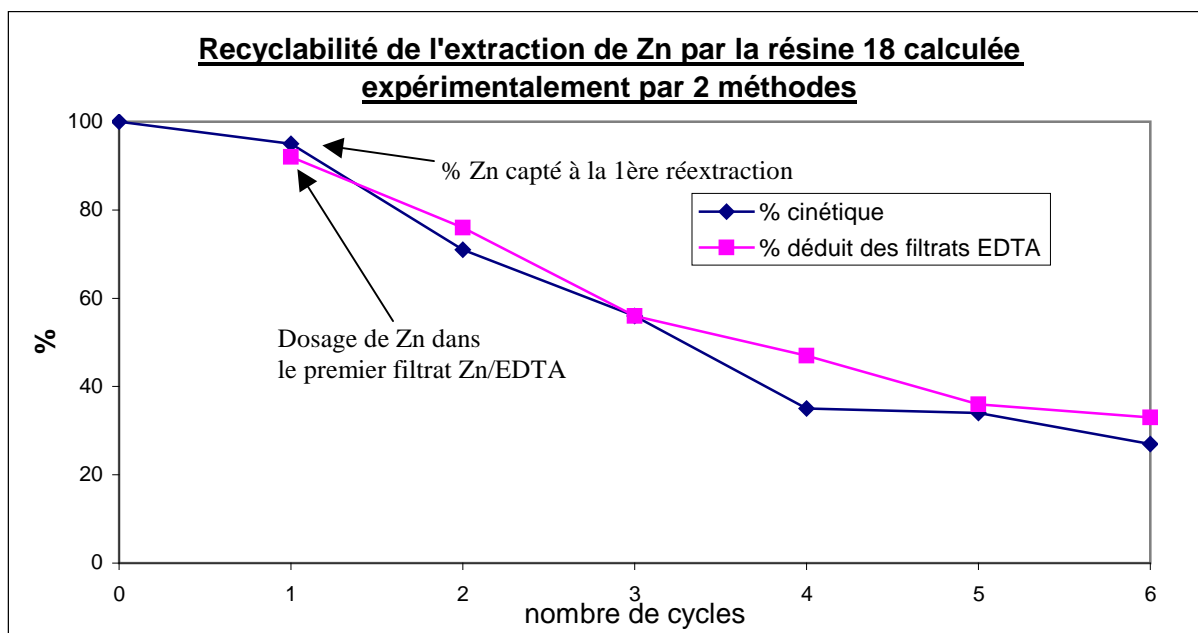


Figure 155 : Comparaison des capacités extractives de la résine **18** déterminées par la méthode de réextraction post-EDTA et la méthode de dosage des filtrats EDTA

	cinétique (Zn extrait par la résine)	dosage du Zn dans les filtrats EDTA
cycle1	95%	93%
cycle2	71%	75%
cycle3	56%	57%
cycle4	35%	48%
cycle5	34%	37%
cycle6	27%	31%

Tableau 12 : Comparaison des capacités extractives de la résine obtenues par deux méthodes (100% correspondant à la première extraction =cycle 0)

On remarque que les deux méthodes donnent des résultats pratiquement similaires. Dans les deux cas, au bout de 6 cycles, la capacité extractive de la résine est de 30% environ.

Afin de vérifier si du zinc resterait fixé à la résine après le 6^{ème} cycle, un traitement à l'acide nitrique à 0,01M (autorisé selon une étude présentée dans la partie consacrée à la récupération de l'argent) pendant deux fois 48 heures consécutives a été entrepris afin de libérer le zinc éventuellement bloqué.

Le dosage de la solution nitrique montre que $4,05 \cdot 10^{-7}$ moles de zinc ont été réextraites, ce qui équivaut à 42% de la capacité d'extraction initiale de l'échantillon de résine **18**

Ceci nous amène à deux hypothèses :

- l'EDTA ne permet pas la récupération totale du zinc. En effet, on remarque une différence de l'ordre de 10% (dosage direct des filtrats EDTA) à 15 % (estimation par capacité de réextraction post-EDTA) pour le dernier cycle, entre les quantités complexées sur la résine et celles récupérées après traitement acide.
- la résine perd effectivement au fur et à mesure des cycles une partie de ses propriétés extractives, ceci étant dû le plus probablement à une passivation du calixarène ou à la rupture partielle de la liaison imine de jonction résine-calixarène lors des différentes étapes du cycle.

La première hypothèse est celle que nous préférons, au vu des quantités de zinc relarguées par HNO₃.

6. Etude de la recyclabilité avec Ag

Avec l'EDTA :

De la même manière, une étude sur la recyclabilité de la résine **18** a été menée pour la complexation des ions Ag⁺ et leur récupération avec l'EDTA. Les conditions opératoires sont identiques à celles du zinc.

Nous avons préparé 2,5 ml d'une solution de nitrate d'argent de concentration égale à $1,17 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ dans un flacon scellé. 5 mg de résine **18** sont ajoutés puis le milieu réactionnel est agité pendant 4 heures.

Nous observons une baisse de concentration de $2,9 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ en argent, ce qui correspond à $n_{(Ag^+)_{complexé}} = 7,25 \cdot 10^{-7}$ mole.

Considérant une capture maximale de l'argent, ceci nous donne donc $n_{(\text{calixarène greffé})} = 7,25 \cdot 10^{-7}$ mole sur 5 mg de résine.

Après calcul, le taux de greffage obtenu est de **6%** conforme aux résultats obtenus précédemment.

La résine complexée est ensuite mise en contact avec 5 ml d'une solution d'EDTA (mélange méthanol/eau : 9/1) en excès pendant 24 heures. La solution est préparée de manière à avoir 2 équivalents d'EDTA ($1,45 \cdot 10^{-6}$ mole ; 0,42 mg ; $2,9 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) par rapport à l'argent chélaté sur la résine.

Après 24 heures, la résine est remise en jeu dans une nouvelle cinétique d'extraction d'Ag en utilisant la même solution-mère ayant servi pour la première extraction.

Nous obtenons alors le graphique suivant : (figure 156)

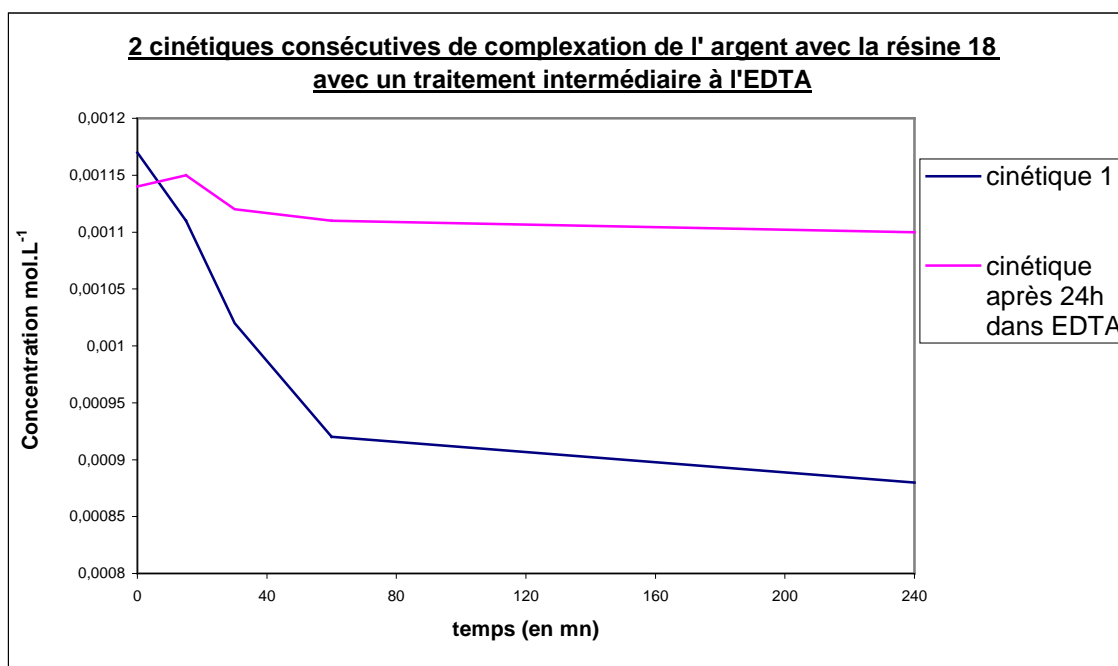


Figure 156 : Cinétiques consécutives de capture d'Ag(I) par la résine **18** (cinétique 1= cinétique initiale, cinétique 2 = cinétique après 24 heures de contact avec l'EDTA)

La concentration initiale de nitrate d'argent est de $1,17 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et la concentration finale est de $0,88 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ pour la première cinétique (n=0).

Nous avons donc une baisse de la concentration en argent de $2,9 \cdot 10^{-4}$ mole.L⁻¹.

La deuxième cinétique (après 24 heures de contact avec l'EDTA) ne montre qu'une baisse de $0,4 \cdot 10^{-4}$ mole.L⁻¹, ce qui représente **14%** de la baisse initiale. De plus, l'injection de la solution d'extraction à l'EDTA en chromatographie ionique montre que 6% de l'argent a été relargué.

On peut donc en déduire que l' EDTA ne permet pas une bonne récupération de l'argent fixé sur la résine, contrairement au zinc où il a permis sa récupération à 95%.

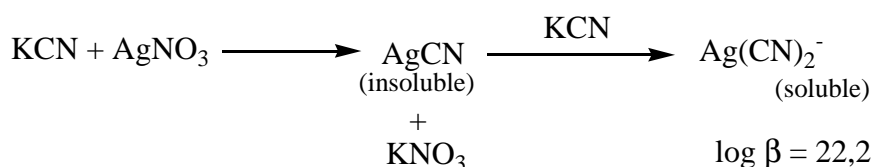
La sélectivité de l'EDTA vis à vis de Zn^{2+} nous laisse entrevoir la possibilité de récupérer le zinc présent sur la résine sans toucher à Ag^+ dans le cas d'une résine/Ag/Zn.

Ceci sera étudié plus tard dans ce chapitre.

Autres méthodes :

Il a donc fallu tout d'abord trouver le moyen de récupérer l'argent complexé sur la résine. Dans la plupart des cas [6,7], l'argent est récupéré par l'action de composés tels que le cyanure de potassium, le thiocyanate de potassium ou la thiourée.

Les sels d'argents obtenus forment des précipités pratiquement insolubles en phase aqueuse. Il faut pour les solubiliser travailler en solution acide nitrique, de concentrations comprises généralement entre 0,25 et 1M ce qui est incompatible avec les colonnes utilisées en chromatographie ionique. Par contre, pour le cas du cyanure d'argent, la solubilisation est possible si la solution utilisée présente un excès de cyanure de potassium, **d'au moins deux équivalents** ce qui donne dans notre cas :



Nous avons donc tenté en premier lieu d'extraire l'argent en utilisant le cyanure de potassium.(schéma 3)

Expérimentalement, les faibles concentrations auxquelles nous travaillons nous ont obligé à utiliser **4 équivalents** de cyanure de potassium pour solubiliser le cyanure d'argent afin de pouvoir l'injecter en chromatographie ionique pour quantification.

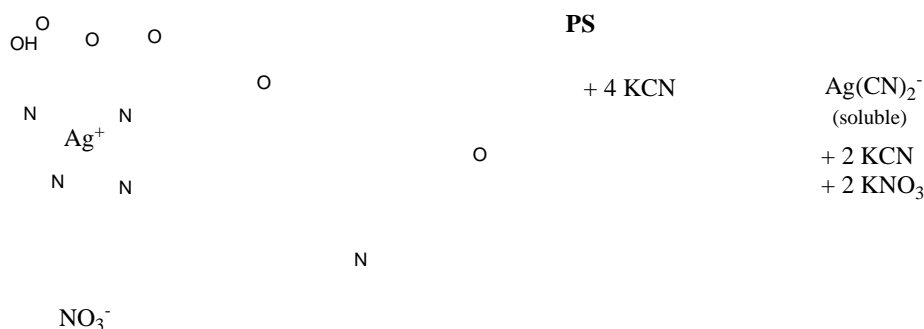


Schéma 3 : Extraction de l'argent de la résine/Ag par le cyanure de potassium

Un autre problème s'est alors posé. En effet, les pics correspondant à K^+ et Ag^+ sont bien séparables, si les quantités sont stoechiométriques, mais co-éluent à environ 2 équivalents de K^+ vs Ag^+ rendant toute quantification impossible.(figure 157)

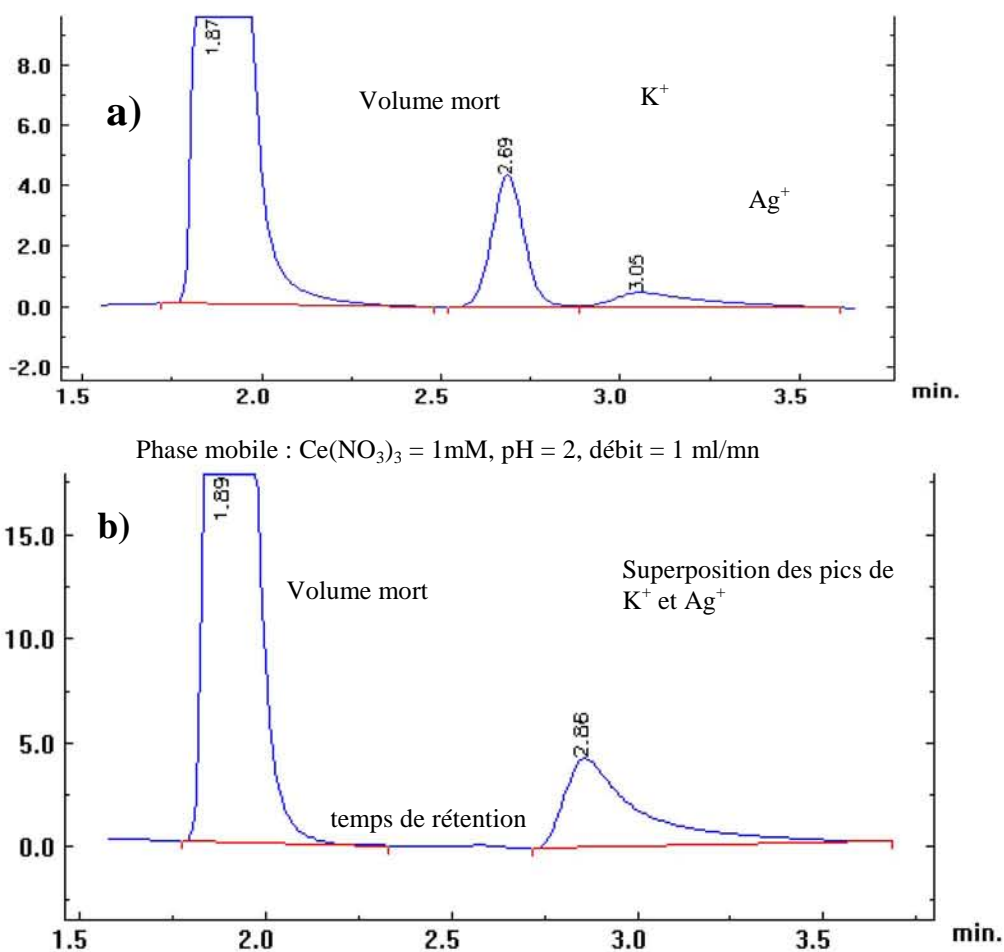


Figure 157 : Chromatogramme obtenu avec a) $[\text{K}^+] = [\text{Ag}^+] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; b) $[\text{K}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ag}^+] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ Phase mobile : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 1\text{mM}$, $\text{pH} = 2$, débit = 1 ml/mn

Cependant, malgré ces problèmes d'ordre analytique, une nouvelle cinétique de complexation de l'argent après contact de la résine avec le cyanure de potassium et rinçage poussé a bien démontré que la résine avait retrouvé sa capacité extractive initiale.

Devant ces problèmes, deux choix se sont offerts à nous :

- a) trouver des conditions opératoires (nouvelle phase mobile ..) qui permettent de séparer convenablement les deux pics K^+ et Ag^+ .
- b) trouver une autre manière de récupérer l'argent qui serait plus facile à mettre en œuvre et moins polluante, l'usage de cyanure étant une pratique que nous cherchons justement à contourner.

Nous avons choisi l'option b), avec l'acide nitrique comme compétiteur de la résine.

Il a tout d'abord fallu procéder à une étude de la stabilité de la résine en milieu acide. En effet, le calixarène est fixé au polymère par une liaison imine de type base de Schiff qui pourrait s'hydrolyser et donc libérer le ligand et la résine de Wang initiale. (schéma 4)

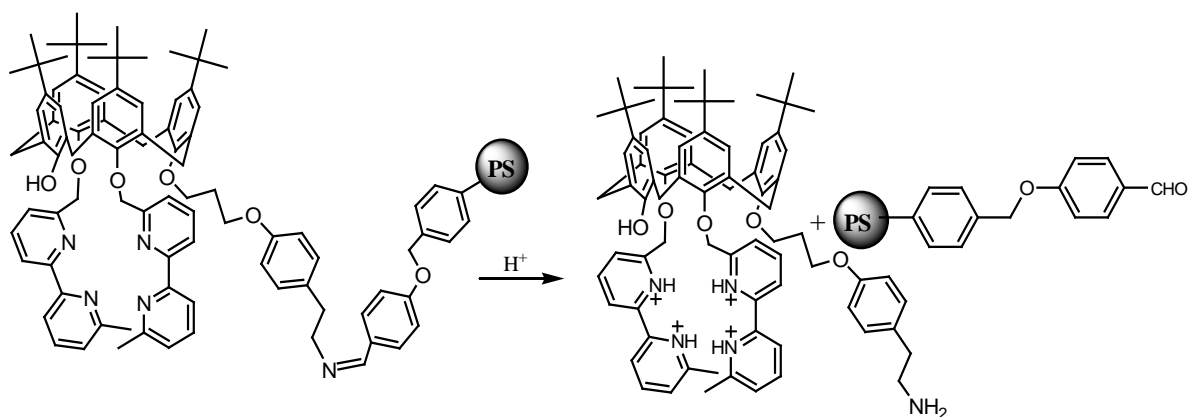


Schéma 4 : Réaction d'hydrolyse de la résine de Wang greffée en milieu acide nitrique

Les études de dégradation ont été menées dans un milieu acide nitrique hydro-alcoolique ($H_2O/MeOH : 1/9$) homogène avec les expériences d'extraction. Le suivi du relargage du calixarène par dosage UV-visible nous renseignera sur la stabilité de la résine.

L'étalonnage UV-visible du ligand calixarénique bisbipyridylé dans ces conditions acides nous donne le graphique suivant : (figure 158)

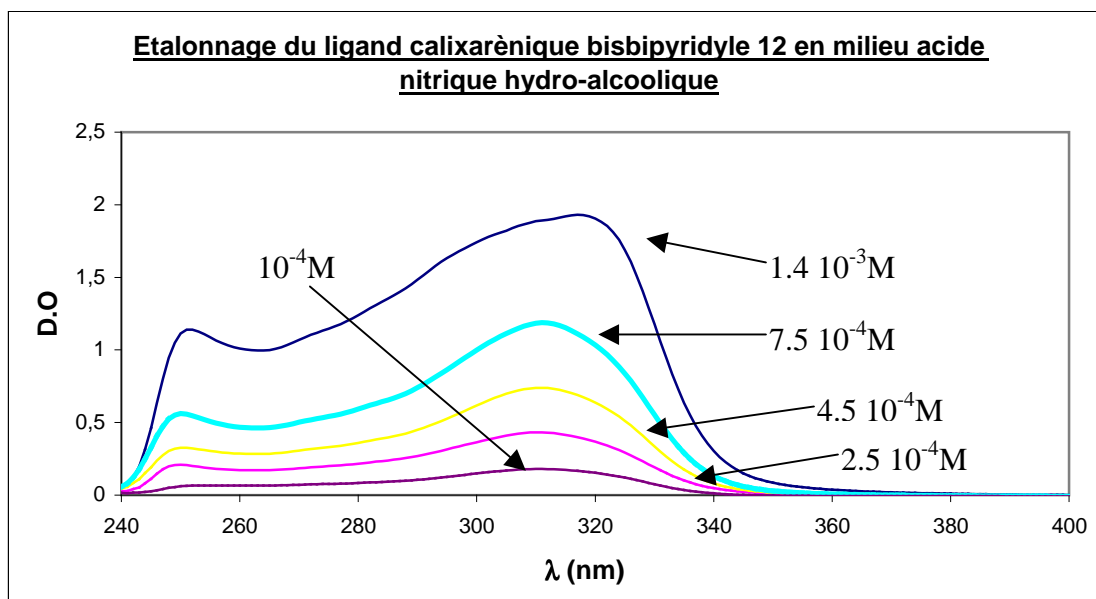


Figure 158 : Etalonnage UV-visible du ligand calixarénique **12** en milieu acide nitrique hydro-alcoolique (MeOH/H₂O 9/1; [HNO₃] = 0,1M)

Cet étalonnage va nous permettre de calculer la quantité de calixarène relarguée en solution, par attaque acide de la résine **18**, et donc de déduire le domaine de pH de stabilité de cette dernière. Les concentrations d'acide nitrique utilisées pour cette étude sont : 0,1 M, 0,05 M et 0,01M La résine **18** est placée dans 10 ml d'un mélange hydro-alcoolique (1/9).

Les résultats obtenus pour les deux premières conditions sont reportés en figure 159, en observant l'augmentation de la D.O à 318 nm; nous pouvons déterminer la quantité de calixarène libérée en solution, et en déduire la quantité résiduelle fixée sur la résine.

Pour la concentration en acide nitrique de 0,01M, aucun pic d'absorbance n'est apparu, nous ne le représenterons donc pas.

Au bout de 48 heures dans le milieu acide à 0,1M, nous observons une absorbance de 0,389 à la longueur d'onde de 318 nm. Cette absorbance correspond à une concentration du calixarène en solution de $2,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc à un **relargage de $2,48 \cdot 10^{-6}$ mole de calixarène.**

Nous avons travaillé avec 18 mg de résine greffée avec un taux de fonctionnalisation de 0,17 mmol/g; nous avons donc $n_{(\text{calixarène greffé})} = 18 \cdot 10^{-3} \times 0,17 \cdot 10^{-3} = 3,06 \cdot 10^{-6} \text{ mole.}$

Ceci nous donne donc dans ce cas, un relargage de 81% du calixarène en solution, 19% restant fixé sur la résine.

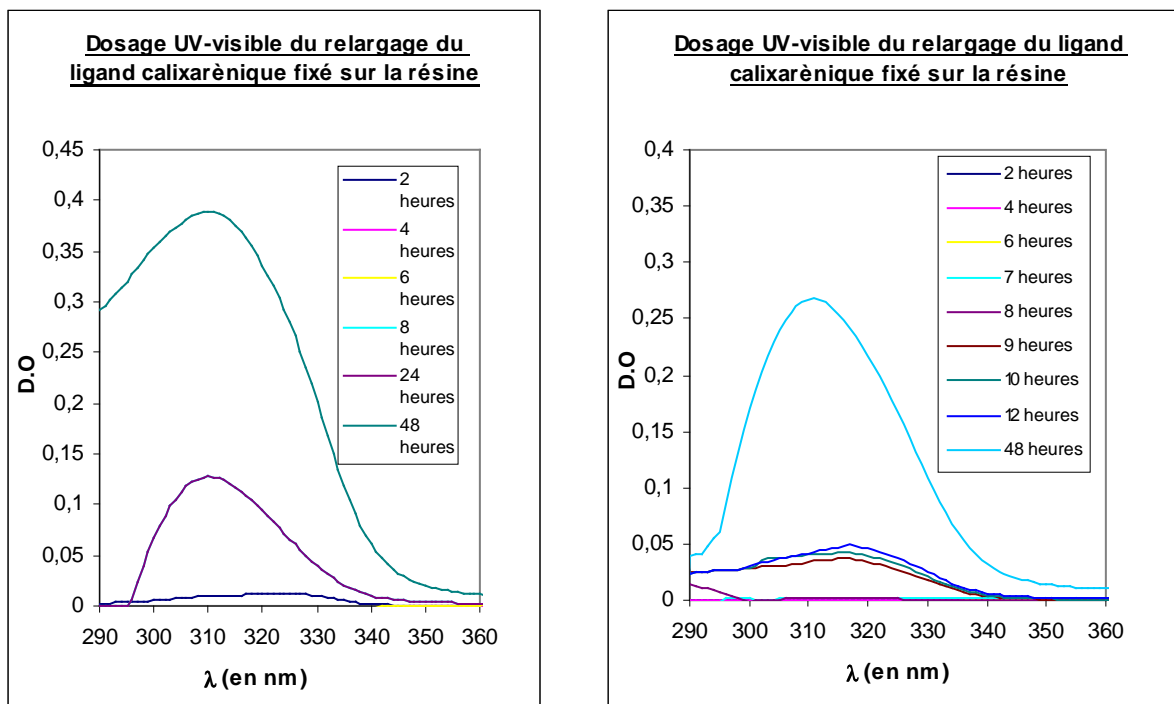


Figure 159 : Evaluation UV-visible de la stabilité de la résine **18** en milieu hydro-alcoolique HNO_3 (0,1M et 0,05M)

La figure 160 regroupe tous ces calculs, et montre la dégradation de la résine greffée au cours du temps dans les trois conditions de pH.

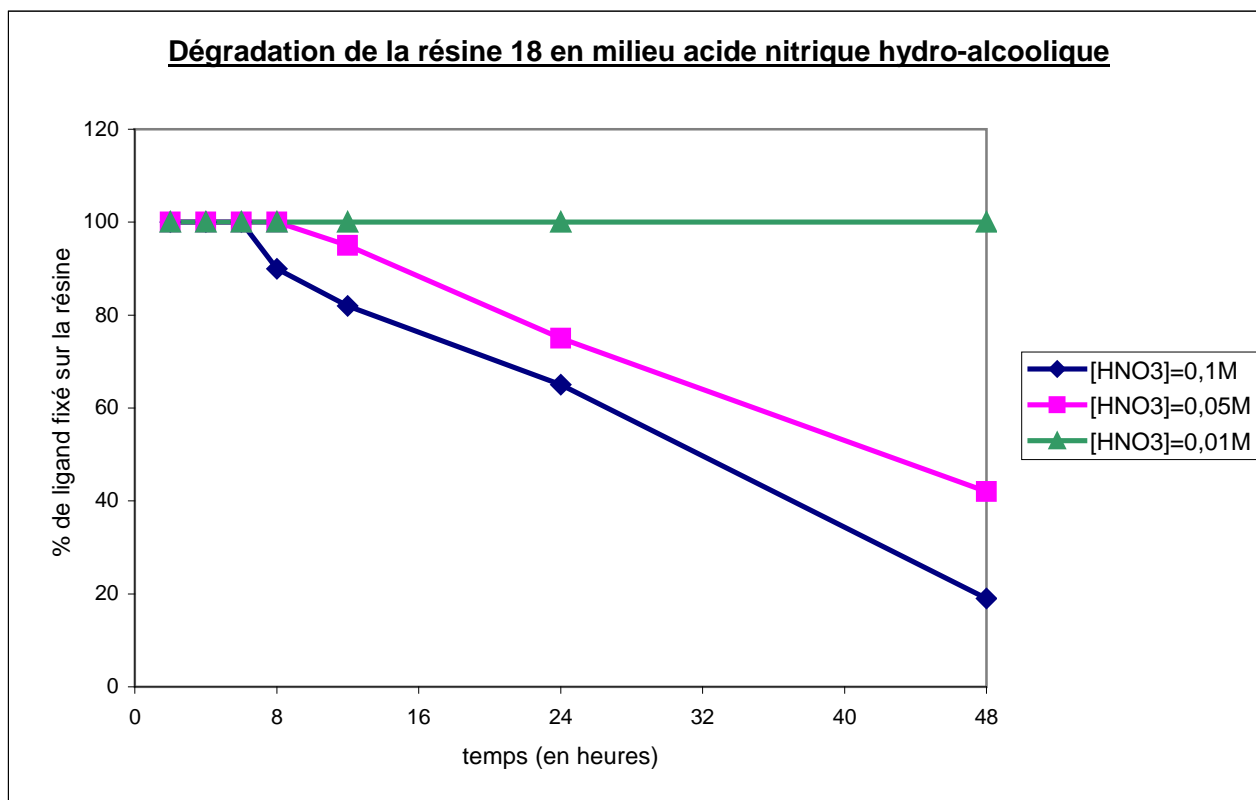


Figure 160 : Cinétique UV-visible de dégradation de la résine **18** en milieu acide nitrique hydro-alcoolique (MeOH/H₂O 9/1)-suivi de la libération du calixarène **13**

- Pour la concentration la plus élevée ($[\text{HNO}_3] = 0,1\text{M}$), nous remarquons que la résine commence à se dégrader au bout de 8 heures, pour libérer 35% du calixarène greffé à $t = 24\text{H}$ et 81% à $t = 48\text{H}$.
- Pour la concentration intermédiaire ($[\text{HNO}_3] = 0,05\text{M}$), le domaine de stabilité est de 12 heures, avec une perte du ligand calixarénique de 25% à 24 heures, et 58% à 48 heures.
- Enfin pour la concentration la plus basse ($[\text{HNO}_3] = 0,01\text{M}$), la résine reste stable plus de 48 heures.

Chacune des résines issues de ces trois essais ont été récupérées, traitées par une solution de triéthylamine pour déprotonner les bipyridines, et réévaluées comme complexant de l'argent. (schéma 5).

Les résultats obtenus en chromatographie ionique confirment nettement les résultats UV-visible.

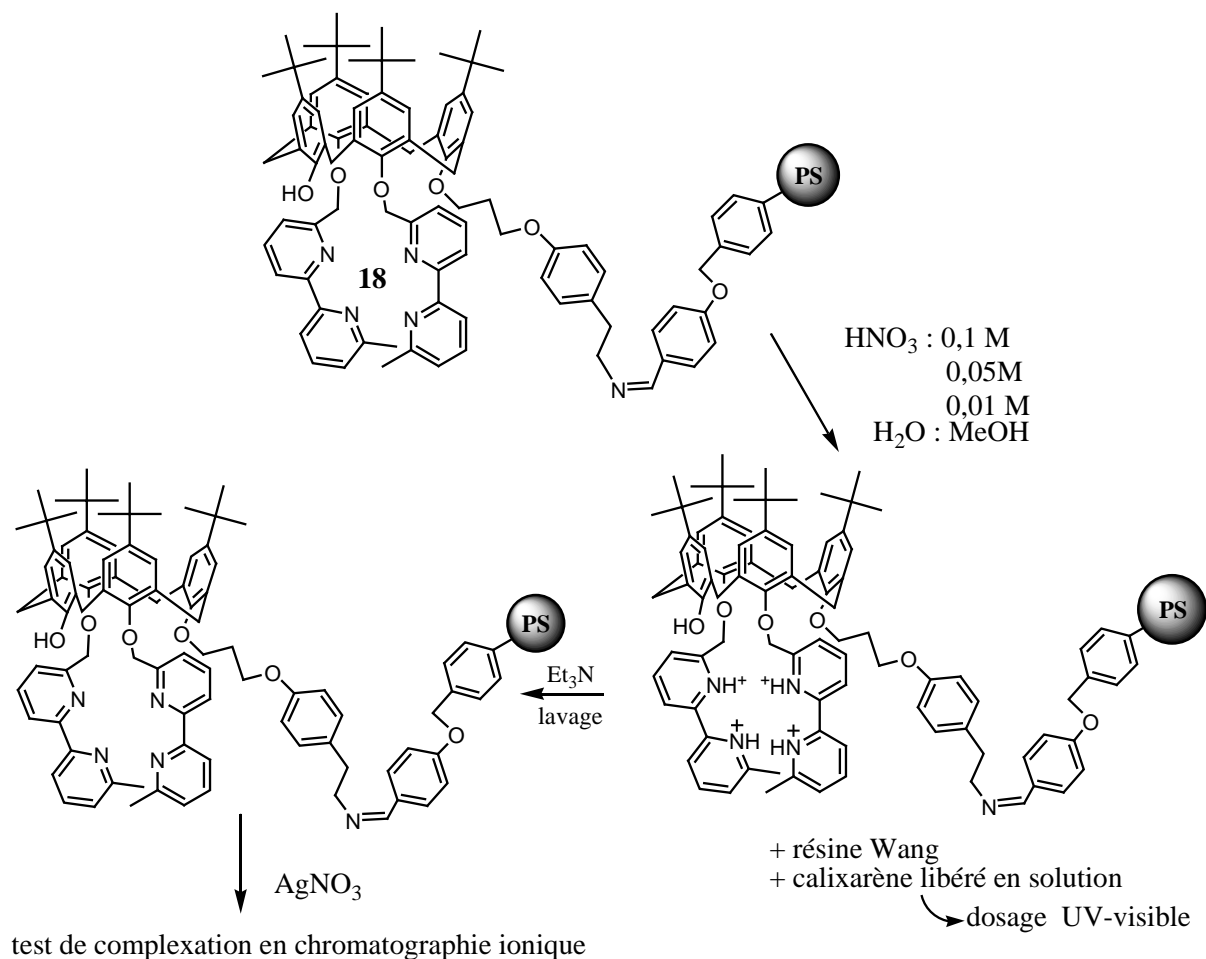


Schéma 5 : Protocole général pour l'étude de la stabilité de la résine 18

Les études de complexation suivies en chromatographie ionique confirment les taux de dégradation calculés par la méthode UV-visible.

En effet, la résine **18** qui a été dans le milieu le plus agressif pendant 48 heures présente une capacité extractive de 15% (UV-visible : perte de 81% du ligand calixarénique, donc capacité extractive théorique de 19%). Pour une concentration en acide nitrique de 0,05M, la capacité extractive à 48 heures est de 49% (UV-visible : 42%).

La concentration idéale en acide nitrique est donc de 0,01M. Elle assure une bonne stabilité de la résine, et devrait être assez élevée pour permettre de protonner les bipyridines et relarguer les cations Ag^+ complexés.

7. Application à la complexation de Ag, suivie de sa récupération par HNO_3 :

Le mode opératoire suivi pour l'étude de la capture de l'ion Ag(I) suit le même schéma que pour l'étude sur l'ion Zn(II) :

- la résine greffée est mise en suspension dans une solution $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (9/1) de nitrate d'argent, et la quantité d'argent restante est alors déterminée par chromatographie ionique.
- la résine est alors récupérée, lavée et placée en milieu acide nitrique à 0,01M dans un mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (9/1) sous agitation. L'argent relargué en solution sous forme de nitrate d'argent est dosé par chromatographie ionique.
- la résine « acidifiée » est traitée en milieu basique par une solution de triéthylamine (10 ml) de concentration égale à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour régénérer le ligand et permettre un nouveau cycle de complexation d'argent.

A titre d'exemple, une première extraction a été engagée avec 38 mg de résine **18** dans 10 ml d'une solution de nitrate d'argent à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après 4 heures de contact la résine a complexé $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ d' Ag(I) ; le filtrat (10 ml) de l'attaque à l'acide nitrique à 0,01M (temps de contact de 12 heures) de la résine/Ag contient $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mole}$ d' Ag^+ .

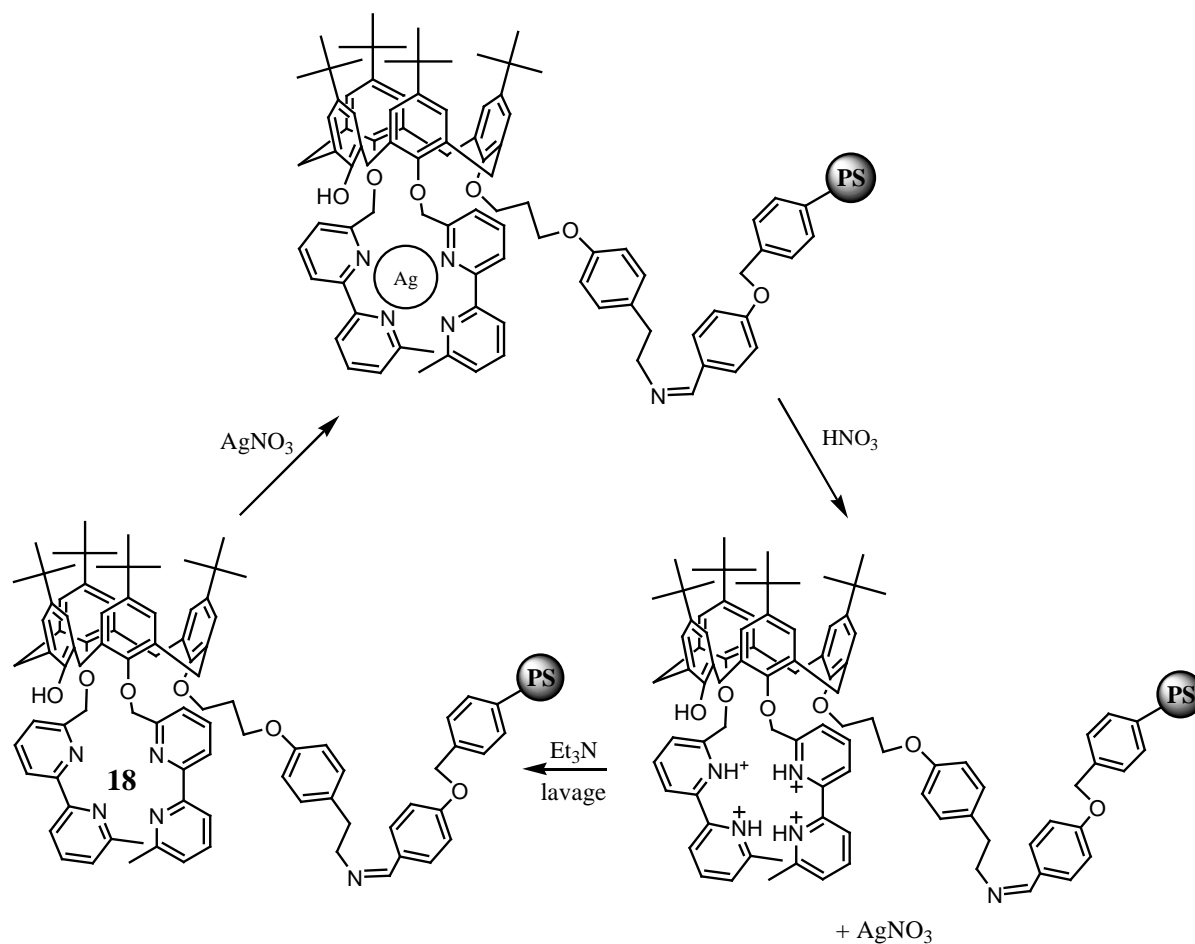


Schéma 6 : Cycle de complexation de Ag^+ avec la résine **18**

Le deuxième cycle d'extraction sur cette résine traitée donne une extraction de $4,7 \cdot 10^{-6}$ mole d' Ag^+ , ce qui confirme la quantité relarguée précédemment.

Ceci nous donne après calcul ($5,0 \cdot 10^{-6} / 5,7 \cdot 10^{-6} \times 100$) un taux de récupération de 88% de l'argent fixé sur la résine.

Une augmentation du temps de contact de la résine/Ag avec l'acide nitrique à 24 heures permet une récupération de 91% de l'argent.

La différence entre la quantité d'argent récupéré ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol) et la quantité recaptée après traitement ($4,7 \cdot 10^{-6}$ mol) tend à confirmer une usure de la résine à chaque cycle.

8. Etudes séparatives du mélange Ag/Zn par relargage sélectif-recyclabilité de la résine 18

Comme nous l'avons vu précédemment, la résine **18** ne présente pas de sélectivité entre l'argent et le zinc, mais les expériences sur ces deux cations pris individuellement nous

permettent d'élaborer une méthodologie pour les séparer en jouant sur des compétiteurs complexants lors de la phase de récupération.

En effet, l'EDTA permet la récupération presque totale du zinc tandis qu'il n'a presque pas d'action extractive sur l'argent (6% relargués).

Notre choix est donc de complexer indifféremment les ions Ag^+ et Zn^{2+} , de récupérer sélectivement Zn^{2+} avec l'EDTA, puis Ag^+ avec un traitement acide de la résine.

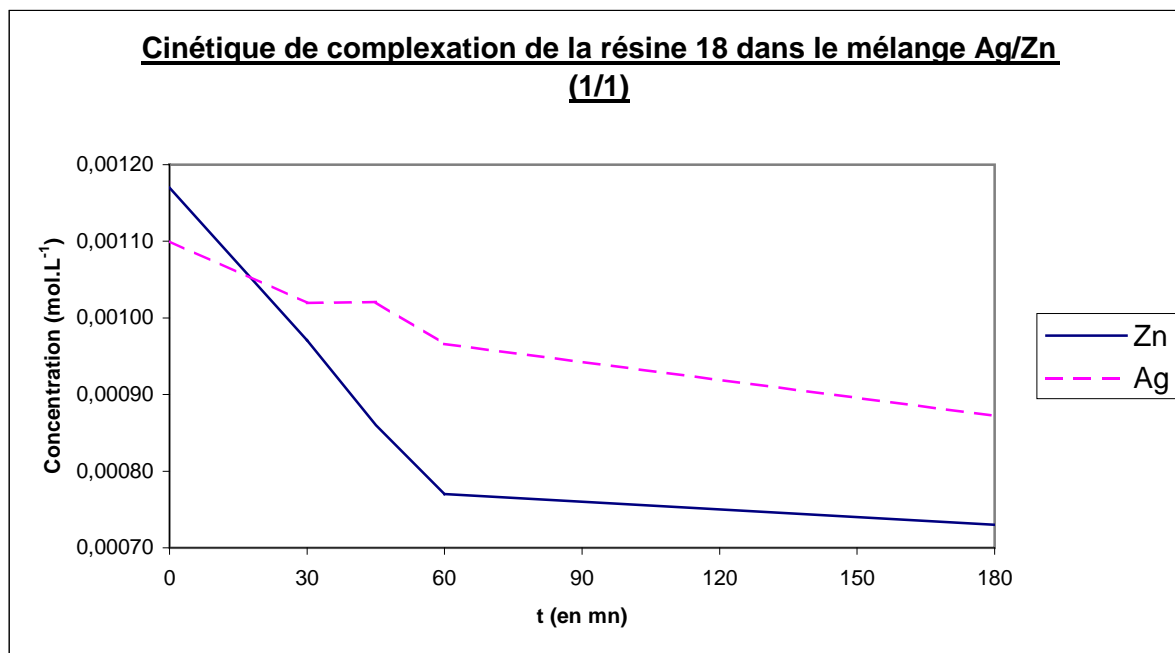


Figure 161 : Complexation simultanée des ions Ag^+ et Zn^{2+} par la résine 18. MeOH/H₂O 9/1. 50 mg 18
[Ag^+]= $1,1 \cdot 10^{-3}$ M et [Zn^{2+}]= $1,17 \cdot 10^{-3}$ M

La cinétique d'extraction suivie en chromatographie ionique confirme que dans un mélange binaire Ag/Zn quasi stoechiométrique, le zinc est préférentiellement extrait par la résine, par rapport à l'argent. Dans cet exemple, 50 mg de résine (soit $7,6 \cdot 10^{-6}$ mole de ligand vs la capture de Ag, ou $7,3 \cdot 10^{-6}$ mole de ligand vs la capture de Zn) sont utilisées dans un mélange MeOH/H₂O 9/1, où les concentrations sont respectivement de $1,17 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ pour le nitrate de zinc et $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ pour le nitrate d'argent à la première extraction; pour les extractions suivantes du fait de l'instabilité des solutions stock du nitrate d'argent, nous avons préparée des solutions fraîches en essayant de rester à la même molarité.

La première extraction a été effectuée sur 3 heures, les quantités de métal extraites ont été évaluées à $4,4 \cdot 10^{-6}$ mole pour Zn^{2+} et $2,4 \cdot 10^{-6}$ mole pour Ag^+ ($6,8 \cdot 10^{-6}$ mole au total, soit 90% de la capacité extractive)

Les pourcentages donnés dans le schéma 7 ont été calculés par rapport à cette première capture et nous donne donc 65% pour Zn et 35% pour Ag.

Les différentes étapes du processus sont données dans le schéma suivant: (schéma 7)

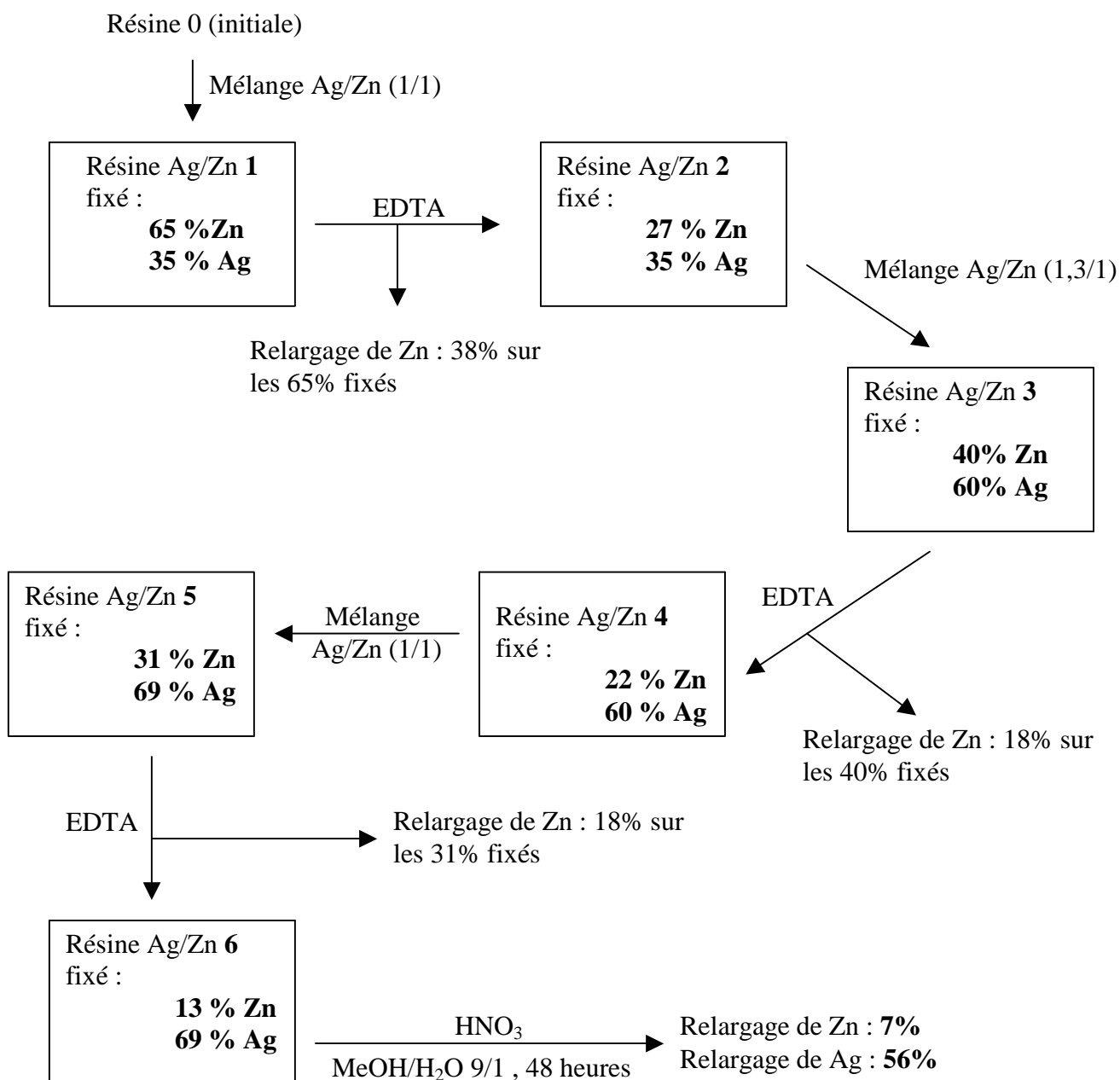


Schéma 7 : Cycle de complexation-extraction sélective de Zn²⁺ et Ag⁺ avec la résine **18** (% donnés par rapport au 6,8.10⁻⁶ mole de sites initialement complexés)

Le cycle se compose de phases successives de complexation dans un mélange Ag/Zn (1/1) puis de récupération du zinc par l'EDTA (à chaque étape, la résine est précautionneusement lavée).

On remarque que pour chaque étape de traitement à l'EDTA, on ne récupère que du zinc mais dans des proportions plus faibles, en regard des expériences où le zinc était le seul métal fixé sur la résine.

Par exemple : pour la première extraction à l'EDTA, seulement 38% des sites complexants sont libérés sur les 65% liés au zinc; cela représente le relargage de 58% du zinc total fixé ($38/65 \times 100$), alors que dans le cas où la résine ne complexait que du zinc, 95% de ce dernier étaient récupérés au premier cycle.

L'évolution des compositions en zinc et en argent fixés sur la résine lors des cycles, est représentée figure 162 :

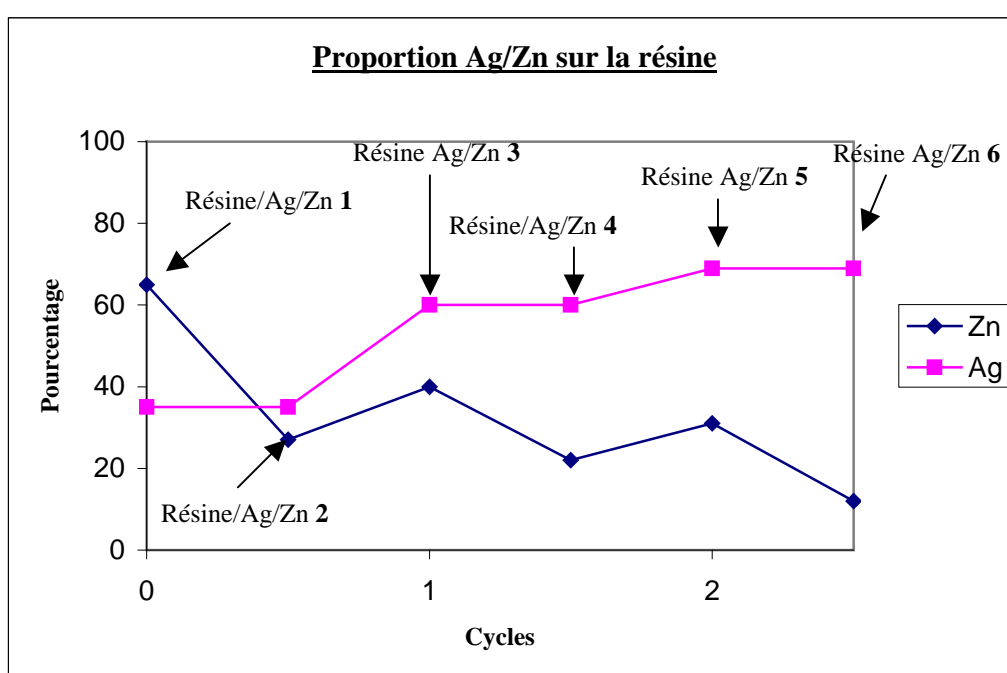


Figure 162 : Evolution des compositions en ions Ag^+ et Zn^{2+} par la résine greffée

Au cycle 0, nous avons la résine/Ag/Zn 1 qui correspond à la première extraction. A la fin de la 3^{ème} récupération du zinc par l'EDTA, on arrive à une proportion théorique de 13% de sites complexants occupés par du Zn, 69% par Ag et 18% de « sites libres ».

La résine est alors attaquée à l'acide nitrique 0,01 M dans un mélange hydro-alcoolique pendant 48 heures, pour relarguer l'argent et le « zinc résiduel ».

Le filtrat obtenu est alors dosé par chromatographie ionique:

Calcul :

A la première extraction (résine 0 → résine/Ag/Zn 1), nous avons complexé $4,4 \cdot 10^{-6}$ mole de Zn^{2+} et $2,4 \cdot 10^{-6}$ mole de Ag^+ donc $6,8 \cdot 10^{-6}$ mole au total.

Dans le filtrat final après attaque à l'acide nitrique, nous avons récupéré $4,7 \cdot 10^{-7}$ mol de Zn^{2+} et $3,8 \cdot 10^{-6}$ mole de Ag^+ , donc **$4,37 \cdot 10^{-6}$** mole au total :

$$(4,37 \cdot 10^{-6} / 6,8 \cdot 10^{-6}) \times 100 = \mathbf{63\%}$$

La quantité totale d'ions Ag^+ et Zn^{2+} relarguée lors de cette dernière étape correspond à 63% des ions que la résine peut fixer, la composition en argent ($3,8 \cdot 10^{-6} / 6,8 \cdot 10^{-6} \times 100 = 56\%$) et en zinc ($4,7 \cdot 10^{-7} / 6,8 \cdot 10^{-6} \times 100 = 7\%$) représentant respectivement **56%** et **7%**.

A la fin des cycles (résine/Ag/Zn 6), nous obtenons la composition suivante : **69%** en argent et **13%** en zinc.

Nous avons donc un écart de 19% (**13%** d'écart pour Ag et **6%** pour Zn) entre les valeurs calculées à partir des cycles d'extraction-relargage, et les valeurs calculées à la fin lors de la récupération des métaux à l'acide nitrique.

Cette différence peut s'expliquer de deux manières :

- soit par le fait qu'une quantité résiduelle de zinc et d'argent soit encore fixée sur la résine, le traitement acide n'ayant pas relargué la totalité des ions.
- soit par le fait que lors des différentes étapes de relargage du zinc à l'EDTA, des relargages d'argent ou de calixarènes (dégradation) en quantités infimes se sont produits, qui n'ont pas pu être détectés en chromatographie ionique.

Malgré cela, ces cycles ont permis de séparer le zinc de l'argent grâce à l'utilisation de l'EDTA. A la fin de ces cycles, l'argent dans le mélange stoechiométrique Ag/Zn est passé à un mélange Ag/Zn qui est de 8/1.

Nous avons donc réussi à enrichir d'un facteur 8 la proportion d'argent dans le mélange.

9. Conclusion

La résine **18** avec le calixarène bisbipyridyle **12** permet de séparer les métaux Ag^+ , Zn^{2+} et Pb^{2+} par extraction solide-liquide et récupération sélective. Le plomb dans ce mélange ternaire reste en solution même en fort excès.

Par contre la résine extrait le zinc et l'argent. Pour pouvoir les séparer, nous avons utilisé l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) comme agent complexant du zinc, compétiteur « soluble » du calixarène « solide ». Après trois cycles de récupération du zinc (résine/Ag/Zn **1,3** et **6**), la résine est alors traitée en milieu acide pour récupérer l'argent et le zinc résiduel. (schémas 7 et 8)

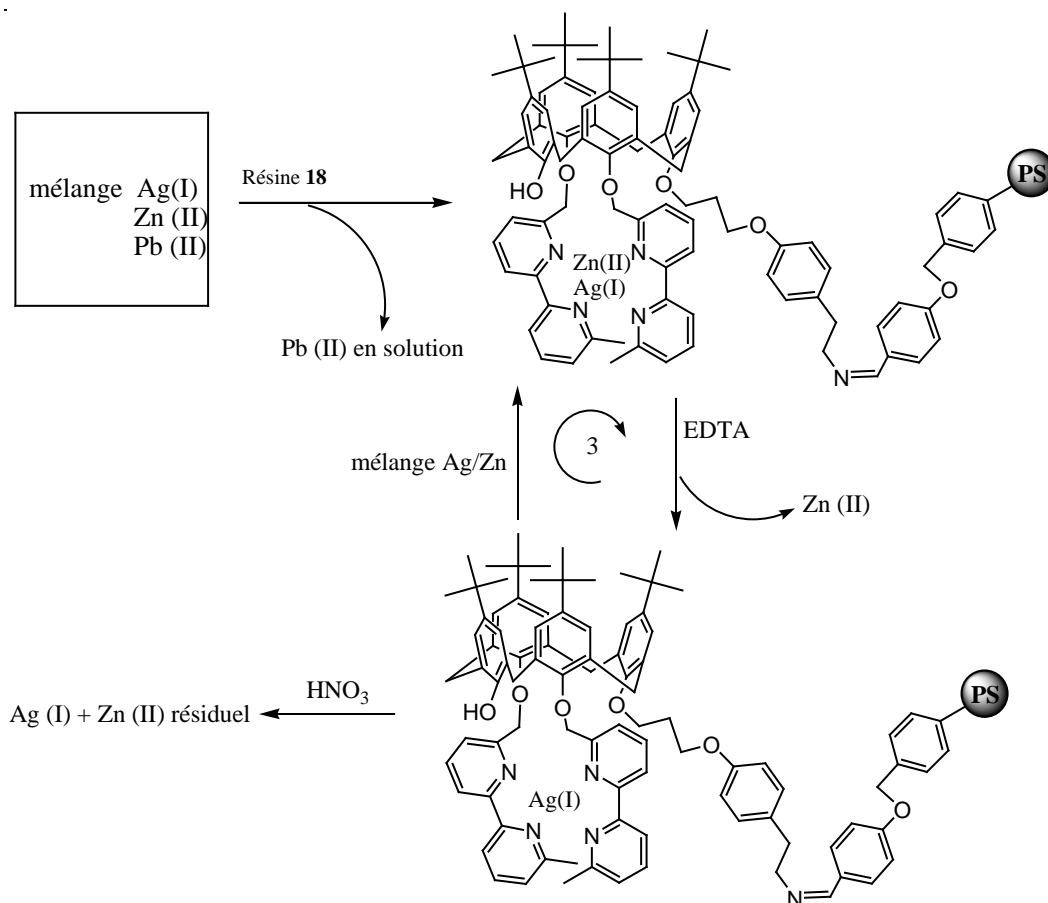


Schéma 8 : Protocole récapitulatif pour la séparation de Ag^+ , Zn^{2+} et Pb^{2+} par la résine **18**

Pour conclure, la résine de Wang benzaldéhyde greffée par le calixarène bisbipyridyle **12** :

- ne présente pas d'affinité pour le plomb et extrait simultanément l'argent et le zinc en solution
- permet une récupération presque totale du zinc par action de l'EDTA sans toucher à l'argent.
- peut être recyclée, au bout de 6 cycles (cas du zinc) ou 3 cycles (cas du zinc/argent), elle présente encore au minimum une capacité extractive de l'ordre de 42% par rapport à sa capacité extractive initiale.
- est stable à des concentrations en acide nitrique de l'ordre de 0,01M.
- permet l'enrichissement en argent de mélanges Ag/Zn d'un facteur 8

Ce travail appelle à des développements futurs.

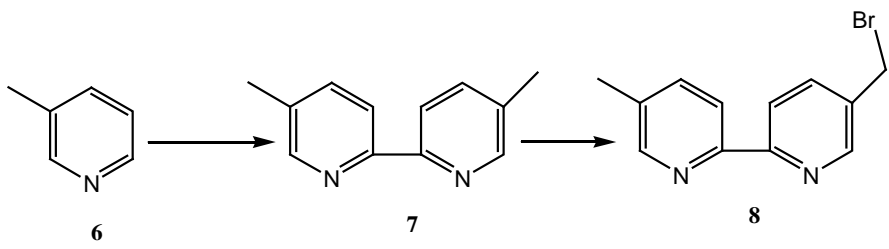
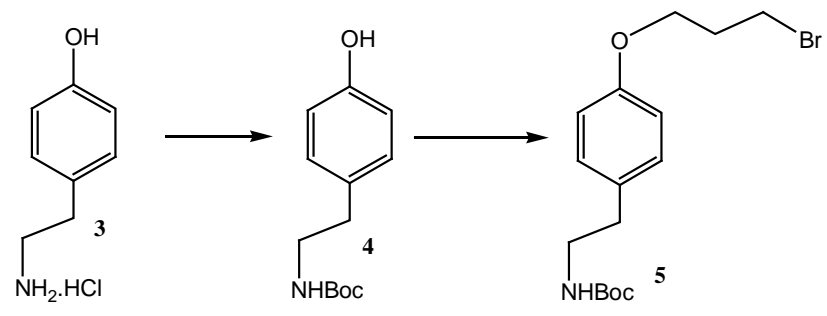
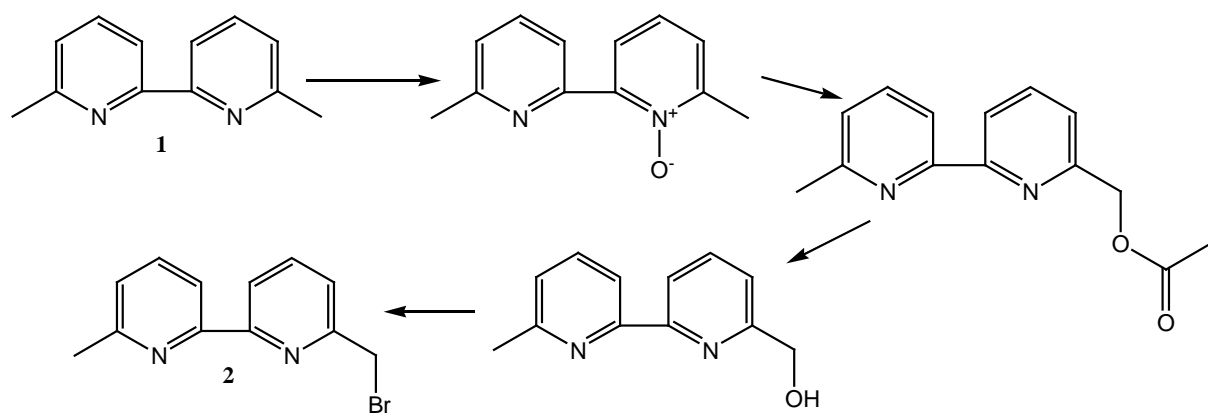
Références

- [1] N. V. Deorkar, L. L. Tavalrides; *Ind. Eng. Chem. Res*; **1997**, (36), 399-406: “ Zinc, Cadmium, and Lead Separation from Aqueous Streams Using Solid-Phase Extractants”.
- [2] V. Caldero, F. Serna, F. Garcia, J. L. de la Pena, J. M. Garcia ; *J. Appli. Polym. Sci.*; **2007**, (106), 2875-2884: “Selective Solid–Liquid Extraction of Cations Using Solid-Phase Polyamides with Crown Ether Moieties as CationHost Units”.
- [3] J. K. Kiptoo, J. C. Ngila, N. D. Silavwe; *Microchim Acta*, **2008**, (160), 211–218: “Solid-phase extraction of Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) on poly(vinyl chloride) modified with 3-ferrocenyl-3-hydroxydithioacrylic acid, and their subsequent determination by electrothermal atomic absorption spectrometry”.
- [4] **a)** M. L. Litvina, I. N. Voloshik, B. A. Rudenko; *J. Chromatogr. A*; **1995**, (706), 307-313: “Determination of aluminium in natural waters by single-column ion chromatography with indirect UV detection”. **b)** J. H. Sherman, N. D. Danielson, J. W. Hazey; *J. Agric. Food Chem.*; **1988**, (36), 966-969: “Simultaneous determination of sodium, potassium, magnesium, and calcium ions in milk products by indirect photometric High-Performance liquid chromatography”.
- [5] J. H. Sherman, N. D. Danielson; *Anal. Chem.*; **1987**, (59), 490-493: “Comparison of inorganic mobile phase counterions for cationic indirect photometric chromatography”.
- [6] S. Ayata, I. Kaynak, M. Merdivan; *Environ. Monit. Assess*, **2009**, (153), 333-338: “Solid phase extractive preconcentration of silver from aqueous samples”.
- [7] M. K. Rofouei, M. Payehghadr, M. Shamsipur, A. Ahmadalinezhad; *J.Hazard. Mat.*, **2009**, (168), 1184-1187: “Solid phase extraction of ultra traces silver(I) using octadecyl silica membrane disks modified by 1,3-bis(2-cyanobenzene) triazene (CBT) ligand prior to determination by flame atomic absorption”.

Partie expérimentale

Analyses

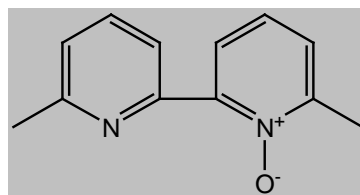
- Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER DRX 400 MHz.
- Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil à point de fusion capillaire ELECTROTHERMAL IA 9200.
- Les spectres Infra-Rouge ont été réalisés sur un appareil BRUCKER Vector 22. Les échantillons ont été préparés en pastille dans des matrices de KBr.
- Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un appareil Micromass Platform (Electrospray)
- Les analyses UV-Visible ont été réalisées sur un appareil SAFAS Monaco Uvmc2.
- Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un appareil Thermofinnigan FlashEA.
- Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur les supports suivants :
 - silice : MACHEREY-NAGEL, gel de silice 60M, 40-63 μm
 - alumine : MERCK, Aluminium oxyde 90 standardisé
- Les chromatographie sur couches minces ont été réalisées sur les supports suivants :
 - silice : MACHEREY-NAGEL, ALUGRAM G/UV₂₅₄, 40-63 μm
 - alumine : MERCK, Aluminium 60 F₂₅₄ neutral



Synthons de départ

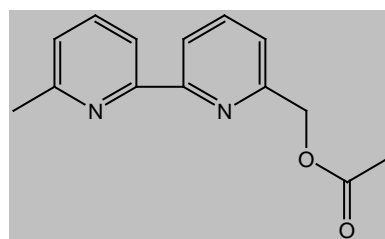
6,6'-diméthyl-mono-1-N-oxyde-2,2'-bipyridine

Dans un tricol de 250 ml, la 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine **1** (2g, 10.8 mmol) est mise en solution dans 30 ml de dichlorométhane anhydre (sur tamis moléculaire). L'acide *m*-chloroperbenzoïque (m-CPBA) (1,9g, 10.8 mmol, 1 éq) est dissous dans un minimum de dichlorométhane, puis séché sur MgSO₄ pour éliminer l'eau, et filtré sur coton. Il est ensuite additionné goutte à goutte à 0°C. La réaction est suivie par CCM (Al₂O₃, CH₂Cl₂) jusqu'à l'arrêt de l'évolution de la formation du mono-N-oxyde (30 mn), le mélange est évaporé sous vide à froid (maximum 20°C) pour obtenir une huile jaune (m= 2,8g) qui est directement utilisée dans l'étape d'acétylation.



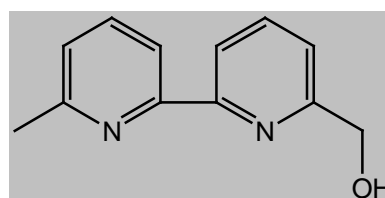
6-acétoxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine

La 6,6'-diméthyl-mono-1-N-oxyde-2,2'-bipyridine (2,8g, 14 mmol) est mise en solution dans 28 ml d'anhydride acétique. On porte le mélange à reflux à 140°C sous agitation en présence d'argon. La réaction est suivie par contrôle CCM (Al₂O₃, CH₂Cl₂) jusqu'à la disparition du mono-N-oxyde (4 heures). L'anhydride acétique est alors évaporé sous vide poussé pour obtenir une huile marron (m=3,284g), qui est directement mise en jeu pour l'étape suivante.



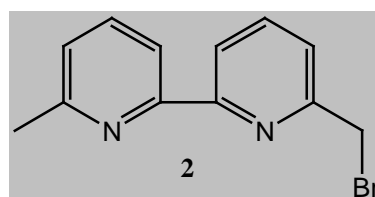
6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine

La 6-acétoxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine (1,29g, 5.33 mmol) est mise en solution dans un mélange eau/éthanol (50ml, 1/1) saturée en K₂CO₃. La solution est portée à reflux à 80°C sous agitation pendant 5 heures (contrôle CCM, Al₂O₃, CH₂Cl₂). Le mélange est ensuite évaporé à sec, et le résidu est repris dans un mélange H₂O/CH₂Cl₂. Les phases sont séparées. La phase aqueuse est lavée avec du dichlorométhane (3 x 30 ml). Les extraits organiques sont rassemblés, séchés sur MgSO₄ et évaporés. Le résidu brun obtenu est chromatographié sur colonne d'alumine (éluant : CH₂Cl₂). On obtient la 6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine pure sous forme de solide jaune pâle (m=819mg, 4.1mmol, rendement =77%).



6-bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine 2

La 6-hydroxyméthyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine (1,051g, 5 mmol) est solubilisée dans 40 ml de CHCl₃ anhydre. On rajoute ensuite à température ambiante PBr₃ (2,5 ml). On agite une quinzaine de minutes à température ambiante (apparition d'un précipité blanc-jaune) puis le mélange est porté à reflux (70°C)



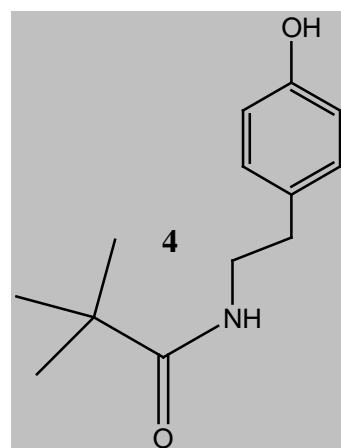
pendant 2 heures (suivi CCM, $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$). La réaction est alors arrêtée. Après retour à température ambiante, le brut réactionnel est versé dans un erlenmeyer contenant 50 ml d'une solution saturée de NaHCO_3 à 0°C . Après vérification que le pH de la solution soit basique, les phases sont séparées. La phase aqueuse est lavée au dichlorométhane (5x30 ml). Les extraits organiques organiques sont recueillis, lavés à l'eau (3x30 ml) pour éliminer les impuretés minérales, puis séchés sur MgSO_4 et évaporés au Büchi. La 6-bromométhyl-6'-méthyl-2,2'-bipyridine est purifiée par chromatographie ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) (solide blanc, $m=1,151\text{g}$, rendement=84%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 2.58 (s, 3H, CH_3); 4.59 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 7.11 (d, 1H); 7.39 (d, 1H); 7.67 (t, 1H); 7.72 (t, 1H); 8.19 (d, 1H); 8.30 (d, 1H).

Tous les produits précédents sont conformes aux références du laboratoire

Para-(Bocaminoéthyl)-phénol 4

Dans un ballon de 250 ml, 1,5g de tyramine hydrochlorure **3** (8.64 mmol, 1 éq) et 690 mg (17.3 mmol, 2 éq) d'hydroxyde de sodium NaOH sont solubilisés dans 80ml d'un mélange eau/dioxane (1/2). On agite 10 mn à température ambiante sous Ar puis on rajoute le *di-tert*-butyl-dicarbonate Boc_2O (1,875 g, 8.64 mmol, 1 éq). La solution devient grise, la réaction est suivie par CCM ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$, 85 :15). Au bout de 24 heures, la réaction est arrêtée, le dioxane est alors évaporé au Büchi. La phase aqueuse résiduelle est additionnée à 60 ml d'acétate d'éthyle puis neutralisée par ajout de HCl 1M. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est lavée à l'AcOEt (3x 30ml). Les phases organiques sont réunies, séchées sur Na_2SO_4 et évaporées.

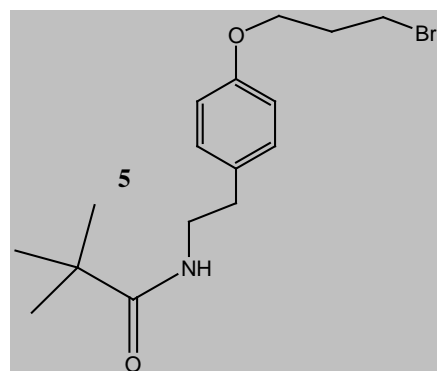


Le produit est alors chromatographié sur alumine ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$, 85 :15). On obtient un solide blanc ($m=1,650\text{g}$, 6.5 mmol, rendement=75%)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 1.48 (s, 9H, *tert*); 2.74 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 3.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$) ; 4.59 (s large, 1H, *NH* ou *OH*); 6.02 (s large, 1H, *NH* ou *OH*); 6.79 (d, 2H); 7.06 (2H, d).

Para-boc-(aminoéthyl)phényl-(3-bromopropyl)éther 5

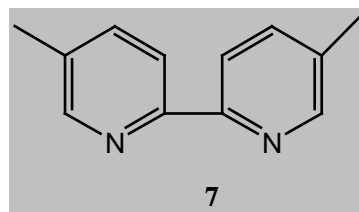
Le composé **4** (400 mg, 1.6 mmol) est solubilisé dans 35 ml d'acétonitrile distillé sur CaH_2 . On additionne K_2CO_3 (256 mg, 1.8 mmol, 1,1 éq) et le mélange est porté à reflux pendant 30 mn. Le dibromopropane est alors rajouté (3,68g, 16 mmol, 10 éq). Le milieu réactionnel est alors chauffé toute la nuit à reflux. La réaction est alors arrêtée et l'acétonitrile est évaporé, on obtient une huile jaune que l'on chromatographie sur colonne ($\text{SiO}_2, \text{Hex}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 9 :1). Le produit est recristallisé dans l'heptane à froid puis filtré et lavé (2x 100 ml) à l'heptane pour éliminer le dibromopropane résiduel. On obtient un solide blanc (300 mg, 0.96 mmol, 59%).



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 1.44 ppm (s,9H,*tert*); 2.76 (t,2H,CH₂-CH₂); 3.36 (m,2H,CH₂-N); 3.63 (t, 2H) ; 4.11 ppm (2H,t); 4.53 (s large,1H,NH); 6.87 (d,2H); 7.12 (d,2H).

5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine 7

Dans un tricol de 500 ml, 23,44g (0.586 mol) de NaOH sont solubilisés dans 100 ml d'eau et le mélange est porté à 80°C. Après 30 mn, on ajoute très précautionneusement par petites portions (réaction très exothermique) 21,8g (0.293 mmol, 0,5 éq) de l'alliage Ni-Al (1/1) en surveillant que la température ne dépasse pas les 85-90°C. A la fin de l'ajout, on agite le milieu réactionnel pendant 30 mn à 80°C puis on laisse la réaction revenir à température ambiante. On élimine le surnageant puis on lave le catalyseur une dizaine de fois avec 100 ml d' H₂O jusqu'à neutralité. Le reste de l' eau est alors évaporé au Büchi, avec une pompe à membrane et un piège à azote. Quand le catalyseur est bien sec, on casse le vide sous Ar (sinon le Ni de Raney s'enflamme) et on injecte la 3-picoline (28,5 ml, 27,2g, 0.293 mmol). On chauffe alors à reflux à 130°C pendant 48 heures. Après retour à température ambiante, on ajoute 200 ml de CH₂Cl₂ puis on filtre sur célite, on rajoute un mélange dichlorométhane/méthanol (1/1) pour récupérer tout le produit. Le filtrat est récupéré et évaporé au Büchi On obtient une huile jaune que l'on fait précipité dans 700 ml d'H₂O. Le précipité est filtré et séché (solide jaune pâle,m=7,345g, rendement=27%).

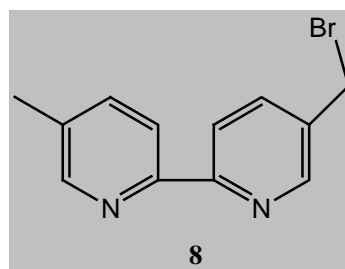


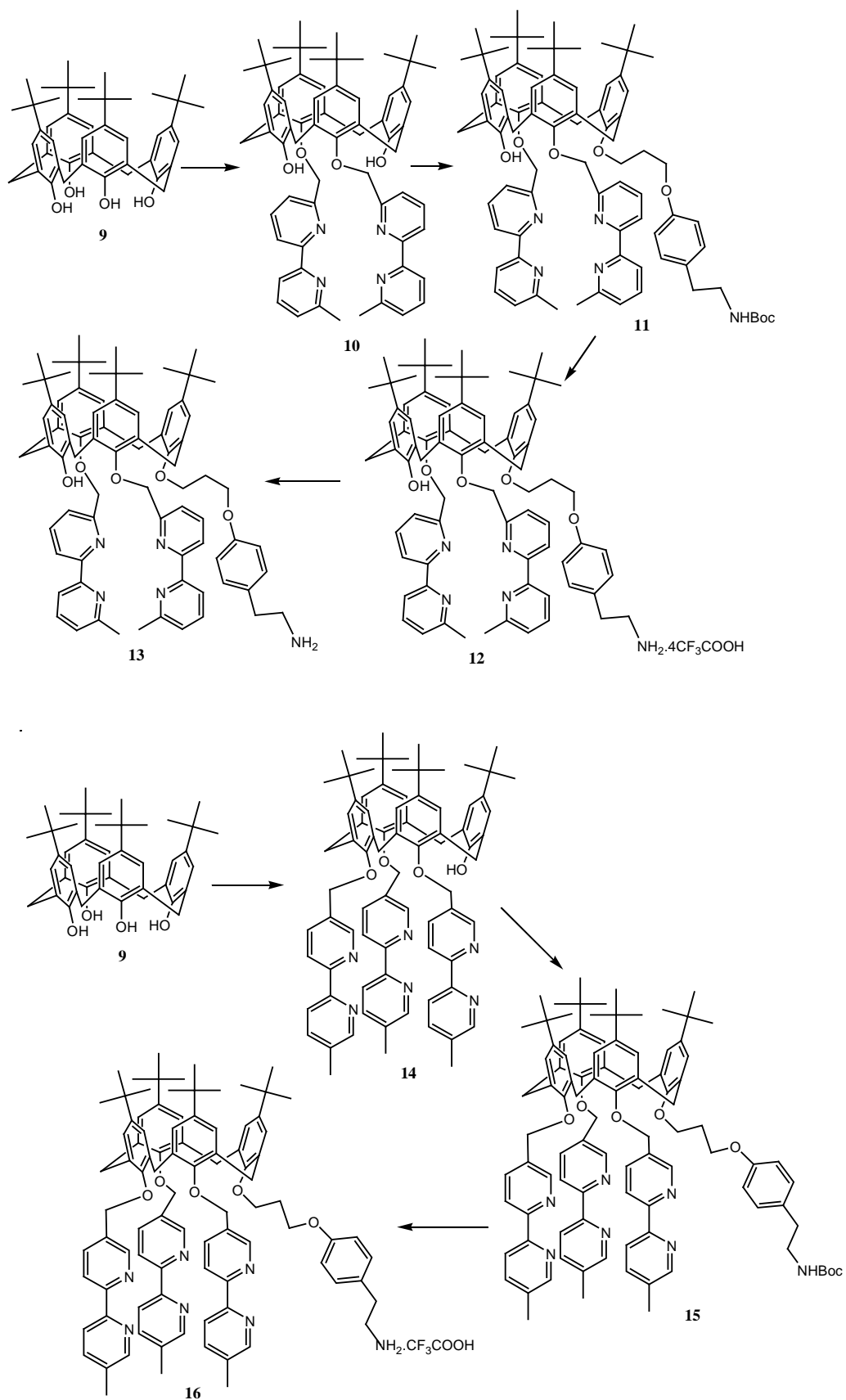
La CCM et la RMN ¹H est conforme à la référence du laboratoire

5-bromométhyl-5'-méthyl-2,2'-bipyridine 8

1, 034g de 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine **7** (5.6 mmol) et 1 g de N-bromosuccinimide (5.6mmol, 1 éq) sont mis en solution dans 50 ml de CCl₄ . On rajoute ensuite une pointe de spatule d'AIBN puis on porte à reflux le mélange réactionnel pendant 17 heures. Le brut réactionnel est alors filtré à chaud. Le filtrat est ensuite laissé à température ambiante toute une nuit. Le lendemain, des cristaux blancs se sont formés (composé dibromé). Ils sont filtrés et le filtrat est évaporé. Le solide jaune obtenu est chromatographié sur colonne de silice (CH₂Cl₂). On obtient un solide blanc (m=495 mg, 1.9 mmol, rendement= 33%).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 2.43 (s,3H,CH₃); 4.45 (s,2H,CH₂-Br); 7.67 (d,1H); 7.87 (d,1H); 8.31 (d,1H); 8.39 (d,1H); 8.53 (s,1H); 8.70 (s,1H).

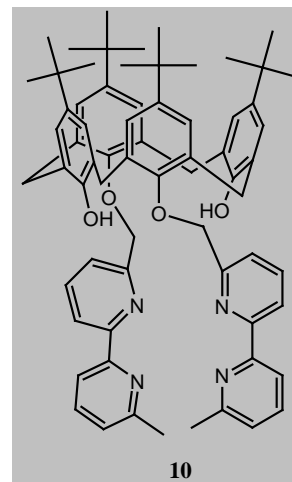




Calix[4]arène 10

Le *p*-tertiobutylcalix[4]arène **9** (758 mg, 1.17 mmol, 1 éq) est mis en solution dans 25 ml d'acétonitrile fraîchement distillé. On rajoute K_2CO_3 (326 mg, 2.34 mmol, 2 éq) puis le mélange est porté à reflux pendant 30 mn. La 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine **1** (623mg, 2,34 mmol, 2 éq) est additionnée au mélange. L'évolution de la réaction est suivie par CCM (Al_2O_3 , CH_2Cl_2 /Hex 1:1). Au bout de 24 heures, la réaction est finie. L'acétonitrile est évaporé au Büchi . Le résidu est chromatographié sur alumine (éluant : CH_2Cl_2 /Hex 1/1). Le produit récupéré est alors recristallisé dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile évaporé à froid au Büchi, filtré et séché On obtient un solide blanc (m=730 mg, 0.71 mmol, 61%)

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): 1.00 (s,18H); 1.33 (s,18H); 2.70 (s,6H, CH_3 -bpy); 3.39 (d,4H); 4.41 (d,4H); 5.30 (s,4H, $O-CH_2$ -bpy); 6.86 (s,4H); 7.12 (s,4H); 7.18 (d,2H); 7.39 (s,2H); 7.70 (m,4H); 8.23 (m,4H); 8.41 (d,2H).



Calix[4]arène 11

Dans un ballon de 50 ml, 850 mg de bis-(1,3)-bipyridyl-*tetra-tert*butyl-calixa[4]arène **10** (0,84 mmol, 1 éq) et 34 mg de NaH (0,84 mmol, 1 éq) sont mis en solution dans 20 ml de DMF distillée. Après 15 mn d'agitation, on rajoute le *para*-*boc*-(aminoéthyl)phényl-(3-bromopropyl)éther **5** puis on agite à température ambiante sous Ar pendant 24 heures. La réaction est arrêtée et la DMF est évaporée à la pompe à palette. Le produit est repris dans 50 ml de CH_2Cl_2 et lavé à l'eau (25 ml). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis évaporée. Le résidu est alors purifié par chromatographie (Al_2O_3 , Hexane/ CH_2Cl_2 1/1) pour obtenir 938 mg d'un solide blanc (rendement=87%).

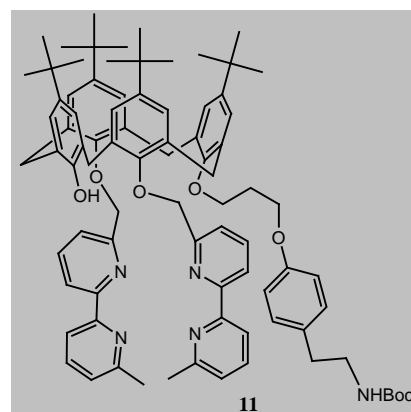
Mp: 103–104°C.

IR: 1717.9 (COO), 1575.9 (C=N).

UV/vis (CH_2Cl_2): 289 (46910).

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): 0.81 (s, 18H, Me_3C b); 1.29 (s, 9H, Me_3C a ou c); 1.30 (s, 9H, Me_3C c ou a); 1.39 (s, 9H, Me_3CO); 2.25 (quint, $J = 7.6$ Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2$); 2.58 (s, 6H, Me bpy); 2.60 (m, 2H, CH_2CH_2N); 3.28 (m, 4H, $CH_2CH_2N + CH_2CH_2CH_2O-Ar$ d); 3.85 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2O-Ar$ c); 3.09–4.33 ('q', AB, $J_{AB} = 13.2$ Hz, 4H, $Ar-CH_2-Ar$); 3.24–4.48 ('q', AB, $J_{AB} = 13.2$ Hz, 4H, $Ar-CH_2-Ar$); 4.99 ('q', AB, $J_{AB} = 12.4$ Hz, 4H, OCH_2 bpy); 5.87 (s, 1H, OH); 6.42 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, ArH d); 6.53 (d, 4H, ArH b); 6.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, ArH d); 7.10–7.19 (d + s + s, 6H, $H(5')$ bpy + ArH a + ArH c); 7.53 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, $H(4')$ bpy); 7.62 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, $H(4)$ bpy), 7.67 (d, 2H, $H(5)$ bpy); 8.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $H(3')$ bpy); 8.26 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, $H(3)$ bpy).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 24.63 (Me bpy); 28.42 ($OCMe_3$); 29.61 ($CH_2-CH_2-CH_2$); 31.01 (Me_3C Ar b); 31.19 ($Ar-CH_2-Ar$); 31.66, 31.75 (Me_3C Ar a et c); 33.70 (Me_3C Ar b) 33.86, 34.12 (Me_3C Ar c et a); 35.13 (CH_2CH_2NH); 41.89 (CH_2CH_2NH); 65.44 (CH_2OAr d); 71.99 (CH_2OAr c);



78.78 (OCH₂bpy et Me₃CO); 114.35 (Co Ar d); 118.33 (C(3')bpy); 120.02 (C(3)bpy); 122.70 (C(5)bpy); 123.19 (C(5')bpy); 124.87 (Cm Ar a ou c); 125.08 (Cm Ar b); 125.59 (Cm Ar a ou c); 129.30, 128.32 (Co Ar a et Cm Ar d); 129.45 (Cp Ar d); 131.82 (Co Ar b); 132.48, 135.85 (Co Ar b et Co Ar c); 137.06 (C(4')); 137.08 (C(4)); 137.35 (C(4)); 141.59, 145.72 (Cp Ar a et c); 145.60 (Cp Ar b); 150.82 (Ci Ar a); 151.15 (Ci Ar b); 154.02 (Ci Ar c); 155.46, 157.69 (C(2'), C(6')); 155.84, 156.58 (C(2), C(6)); 157.65 (COO); 157.72 (Ci Ar d).

Analyse élémentaire calculée pour C₈₅H₁₀₃N₅O₇, 0.5 H₂O (1314.79): C, 77.59%; H, 7.97%; N, 5.32%. trouvée: C, 77.53%; H, 7.60%; N, 5.44%.

ES-MS (mode négatif): 1288.7 [M-H]⁻; (mode positif): 1290.7 [M+H]⁺, 1312.7 [M+Na]⁺, 1328.7 [M+K]⁺, 645.8 [M+2 H]²⁺/2, 656.8 [M+H+Na]²⁺/2

Calix[4]arène 12

500 mg de calix[4]arène **11** (0.42 mmol) sont solubilisés dans 50 ml de dichlorométhane anhydre. On rajoute alors 1,6 ml d'acide trifluoroacétique, la solution vire au jaune. La réaction est suivie par CCM (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH:95/5 + 1 goutte de NH₄OH) au bout de 4 heures tout le produit de départ a été déprotégé. Le dichlorométhane est évaporé au Büchi. On obtient une huile jaune-orangée que l'on dilue dans 40 ml d'eau que l'on évapore de nouveau, l'opération est répétée plusieurs fois pour éliminer tout l'acide trifluoroacétique. On obtient un précipité jaune pâle (410 mg, 64%).

Mp: 145–146 °C.

IR: 1513.03 (C=N), 1677.8 (COO).

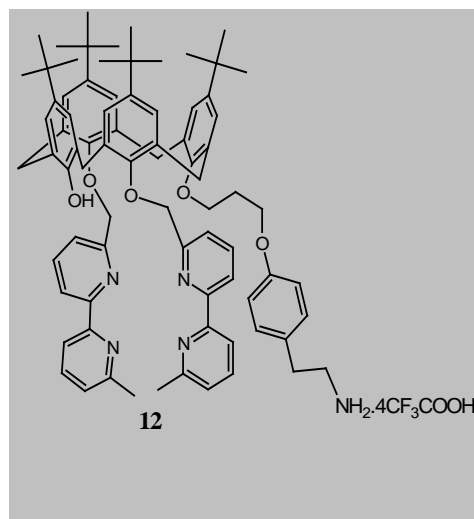
UV/vis (CH₂Cl₂): 290 (44500).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 0.81 (s, 18H, Me₃C b);

1.28 (s, 9H, Me₃C a ou c); 1.29 (s, 9H, Me₃C c ou a); 2.19 (quint, J = 7.3 Hz, CH₂CH₂CH₂); 2.58 (s, 6H, Mebpy); 2.82 (t, J = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₂N); 3.07 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH₂CH₂N); 3.10–3.14 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂O-Ar d + Ar-CH₂-Ar); 3.25, 4.49 ('q', AB, J_{AB} = 13.2 Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar); 3.77 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂O-Ar c); 3.85 (br s, 3H, NH₃⁺); 4.97 (q, J = 11.4 Hz, 4H, OCH₂bpy); 6.29 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ArH d); 6.53 (s, 4H, ArH b); 6.86 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ArH d); 7.05 (s, 2H, ArH a ou c); 7.09 (s, 2H, ArH c ou a); 7.13 (d, J = 7.6 Hz, 2H, H(5) bpy); 7.62–7.65 (m, 6H, H(4), H(4') et H(5') bpy); 8.16–8.20 (m, 7H, H(3), H(3') bpy et 3H pyridinium).

RMN ¹³C (CDCl₃): 23.54 (Mebpy); 29.44 (CH₂-CH₂-CH₂); 31.00 (Me₃C Ar b); 31.14 (Ar b-CH₂-Ar c); 31.43 (Ar a-CH₂-Ar b); 31.64, 31.73 (Me₃C Ar a et Ar c); 32.62 (CH₂CH₂N); 33.71 (Me₃C Ar b); 33.86 (Me₃C Ar a); 34.12 (Me₃C Ar c); 41.11 (CH₂CH₂N); 65.10 (CH₂OAr d); 71.64 (CH₂OAr c); 78.60 (OCH₂bpy); 114.40 (Co Ar d); 119.33, 120.60, 123.29, 137.68, 138.73 (C(3), C(4), C(5), C(3'), C(4')); 124.02 (C(5')); 125.08 (Cm Ar b); 125.14 (Cm Ar a); 125.63 (Cm Ar c); 127.67 (Cp Ar d); 129.41 (Cm Ar d); 131.82 (Co Ar b); 132.41, 135.72 (Co Ar a et c); 141.67 (Cp Ar a ou c); 145.75 (Cp Ar b); 145.84 (Cp Ar a ou c); 150.62 (Ci Ar a); 151.07 (Ci Ar b); 154.04 (Ci Ar c et (C(6) ou C(6'))); 154.28 (C(6') ou C(6)); 156.66, 157.19 (C(2), C(2')); 157.83 (Ci Ar d).

Analyse élémentaire calculée pour C₇₉H₉₁N₅O₅, 4 CF₃COOH, 2H₂O (1682.72): C, 62.10%; H, 5.93%; N, 4.16%. trouvée: C, 62.26%; H, 5.70%; N, 4.48%.

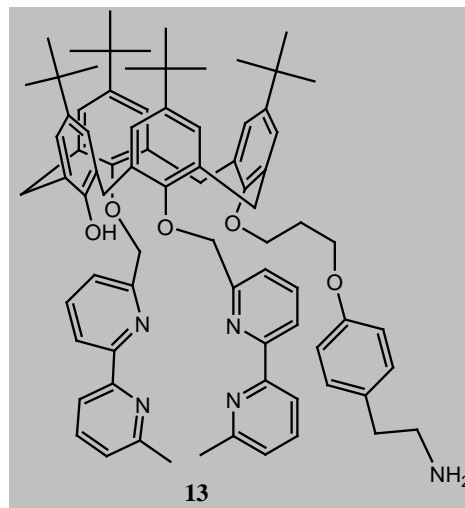


ES-MS (mode positif): 1212.7 $[M+Na]^+$, 1190.7 $[M+H]^+$, 606.85 $[M+H+Na]^{2+}/2$, 595.9 $[M+2H]^{2+}/2$.

Calix[4]arène 13

Le composé **12** (100 mg, 6.10^{-5} mol) est solubilisé dans 10 ml de CH_2Cl_2 . 0,1 ml de triéthylamine est alors ajouté, le mélange est agité pendant 30 minutes à température ambiante, il est lavé ensuite avec 10 ml d'eau puis la phase organique est récupérée et évaporé, on obtient un précipité jaune pâle ($m=58$ mg, 88%)

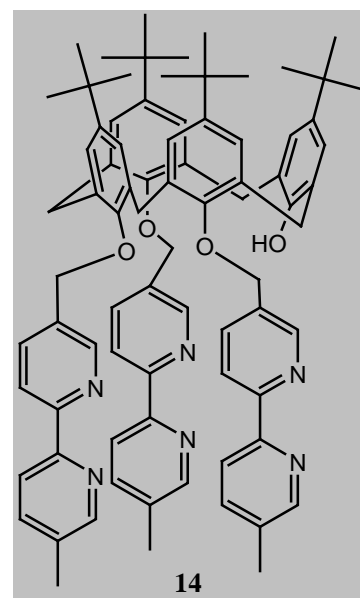
RMN 1H (400 MHz; $CDCl_3$): 0.77 (s, 18H, Me_3C b); 1.16 (br s, 2H, NH_2); 1.27 (s, 9H, Me_3C a ou c); 1.28 (s, 9H, Me_3C c ou a); 2.22 (quint, $J = 7.1$ Hz, $CH_2CH_2CH_2$); 2.52 (s, 6H, Mebpy); 2.74 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_2N); 2.99 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_2CH_2N); 3.10-4.32 ('q', AB, $J_{AB} = 12.6$ Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar); 3.21-3.24 (m, 4 H, $CH_2CH_2CH_2O$ -Ar d + Ar- CH_2 -Ar); 3.81 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H, $CH_2CH_2CH_2O$ -Ar c); 4.46 (d, 2H, Ar- CH_2 -Ar); 4.95 (q, $J = 11.3$ Hz, 4 H, OCH_2bpy); 5.86 (s, 1H, Ar-OH); 6.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, ArH d); 6.51 (s, 4 H, ArH b); 6.79 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, ArH d); 7.03 (s, 2H, ArH a ou c); 7.05 (s, 2H, ArH c ou a); 7.08 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, H(5) bpy); 7.51 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, H(4) bpy); 7.56-7.64 (m, 4H, H(4') and H(5') bpy); 8.10 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, H(3) bpy); 8.18 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, H(3') bpy).



Calix[4]arène 14

820 mg de *p(tert)*butylcalix[4]arène **9** (1.26 mmol, 1 éq), 582 mg de BaO (3.796 mmol, 3 éq) et 1,196 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (3.796 mmol, 3 éq) sont solubilisés dans 50 ml de DMF fraîchement distillée. Le milieu est agité 30 mn à température ambiante, puis la 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine **7** est ajoutée (1g, 3.796 mmol, 3 éq). La solution devient orangée. Après 18 heures, la réaction est arrêtée et traitée. La DMF est évaporée sous vide poussé. Le résidu orange obtenu est alors purifié par colonne chromatographique (Al_2O_3 , Hexane/ CH_2Cl_2 : 3/1). Le produit obtenu est dissous dans un minimum d'acétone puis ajouté goutte à goutte à 75 ml d' H_2O . Le précipité formé est filtré et séché (857 mg, 51%).

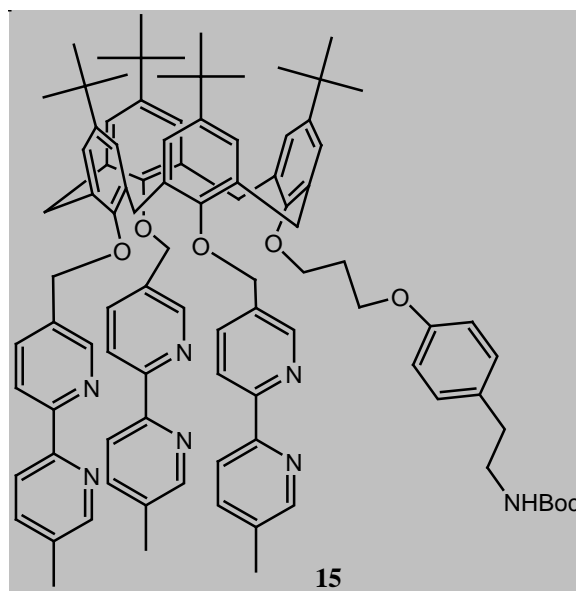
RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): 0.88 (s, 18H); 1.21 (s, 18H); 2.28 (s, 9H, Mebpy); 2.92-4.01 ('q', AB, $J_{AB} = 12.8$ Hz, 4H, Ar- CH_2 -Ar); 3.07-4.13 ('q', AB, $J_{AB} = 12.8$ Hz, 4H, Ar- CH_2 -Ar); 4.57 (dd, 4H, O- CH_2bpy); 4.90 (s, 2H, O- CH_2bpy); 6.03 (s, 1H, OH);



6.48 (d,4H); 6.95 (s,2H); 7.03 (s,2H); 7.42 (m,5H); 8.02 (m,5H); 8.04 ppm (d,1H); 8.33 (m,6H); 8.55 (s,1H).

Calix[4]arène 15

Dans un ballon de 50 ml, 700mg de calix[4]arène **14** (0,586 mmol, 1éq) et 70 mg de NaH (1,757 mmol, 3 éq) sont mis en solution dans 50 ml de DMF distillée. Après 15 mn d'agitation, on rajoute le *para*-*boc*-(aminoéthyl)phényl-(3-bromopropyl)éther **5** (603 mg, 1,757 mmol, 3éq), le mélange est alors agité à température ambiante sous Ar pendant 24 heures. La réaction est arrêtée et la DMF est évaporée sous vide poussé. Le produit est repris dans 30 ml de CH₂Cl₂ et lavé à l'eau (3 x 50 ml). La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de sodium puis évaporée. Le solide jaune est alors purifié par chromatographie (SiO₂, Et₂O/CH₂Cl₂ 1/1) pour obtenir 677 mg d'une poudre blanche (rendement=79%).



Mp: 117-118°C.

IR: 1510.34 (C=N), 1714.18 (COO).

UV/vis (CH₂Cl₂): 290 (54250).

RMN ¹H (400 MHz,CDCl₃): 0.89 (s, 18H); 1.08 (s, 9H); 1.11 (s, 9H); 1.35 (s,9H, Me₃CO); 2.30 (m, 11H, Mebpy + CH₂-CH₂-CH₂); 2.59 (t, 2H,CH₂-CH₂-N), 2.81-3.99 ('q', AB, J_{AB} = 12.8 Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar); 2.94-4.13 ('q', AB, J_{AB} = 12.8 Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar); 3.24 (m,2H,CH₂-N); 3.68 (t, 2H); 3.87 (t, 2H); 4.56 (s, 1H,NH); 4.79 (d, 2H,O-CH₂bpy); 4.87 (m, 4H, O-CH₂bpy); 6.59 (m, 6H), 6.80 (m, 6H); 7.47 (d, 4H); 7.63 (d, 2H); 8.09 (m, 6H), 8.19 (m, 3H); 8.56 (s, 1H); 8.70 (s, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃): 24.65 (Mebpy); 28.49 (OCMe₃); (29.95 (CH₂-CH₂-CH₂); 31.33; 31.47; 31.66 (Ar-CH₂-Ar), 31.75; 31.95 (Ar-CH₂-Ar); 33.18 (CH₂CH₂NH); 41.69 (CH₂CH₂NH); 65.91 (CH₂OAr d); 72.56 (CH₂OAr c); 79.05 (OCH₂bpy); 79.36 (Me₃CO); 118.90; 119.35; 120.82; 122.96; 123.18; 123.86; 123.97; 125.45; 125.56; 125.89; 127.25; 129.51; 132.01; 132.21; 133.12; 136.21; 136.51; 142.15; 146.43; 150.95; 151.06; 151.62; 153.88; 156.03; 156.25; 157.72; 158.06.

Analyse élémentaire calculée pour C₉₆H₁₀₉N₇O₇, H₂O: C, 77.34%; H, 7.50%; N, 6.58%. trouvée: C, 77.37%; H, 7.28%; N, 6.58%.

ES-MS : nous n'avons pas le pic moléculaire attendu, nous avons un pic à 764.4 et un pic à 1041.5, la perte de masse correspondant à la perte du fragment (CH₂-CH₂-CH₂-O-Ph-CH₂-CH₂-NH₂Boc)

Calix[4]arène 16

700 mg de calix[4]arène **15** (0.51 mmol) sont solubilisés dans 70 ml de dichlorométhane anhydre. On rajoute alors 5,6 ml d'acide trifluoroacétique, la solution vire à l'orange foncé. La réaction est suivie par CCM (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}:95/5$ + 1 goutte de NH_4OH), après 2 heures de réaction tout le produit de départ a été déprotégé. Le dichlorométhane est évaporé. On obtient une huile orangée que l'on dilue dans 20 ml de dichlorométhane que l'on évapore de nouveau, l'opération est répétée cinq à six fois pour éliminer la plus grande partie de l'acide trifluoroacétique. Le produit est dissous dans le minimum d'acétone (2 ml) et est versé goutte à goutte dans 80 ml d' H_2O . Un précipité rose pâle se forme. Il est filtré et séché (m=658 mg, 91%).

Mp: 152-153°C.

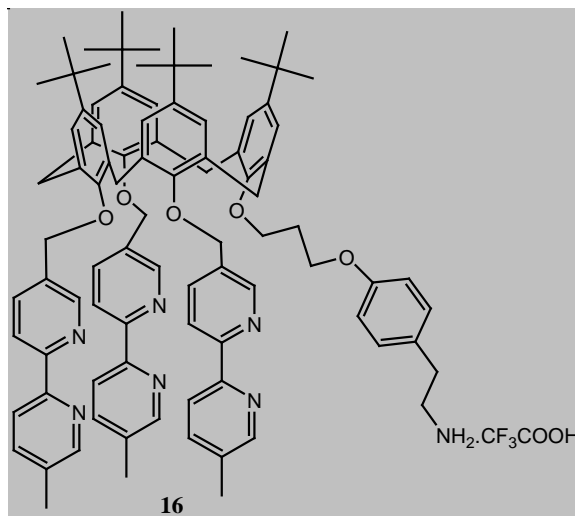
IR: 1467.19 (C=N), 1684.66 (COO).

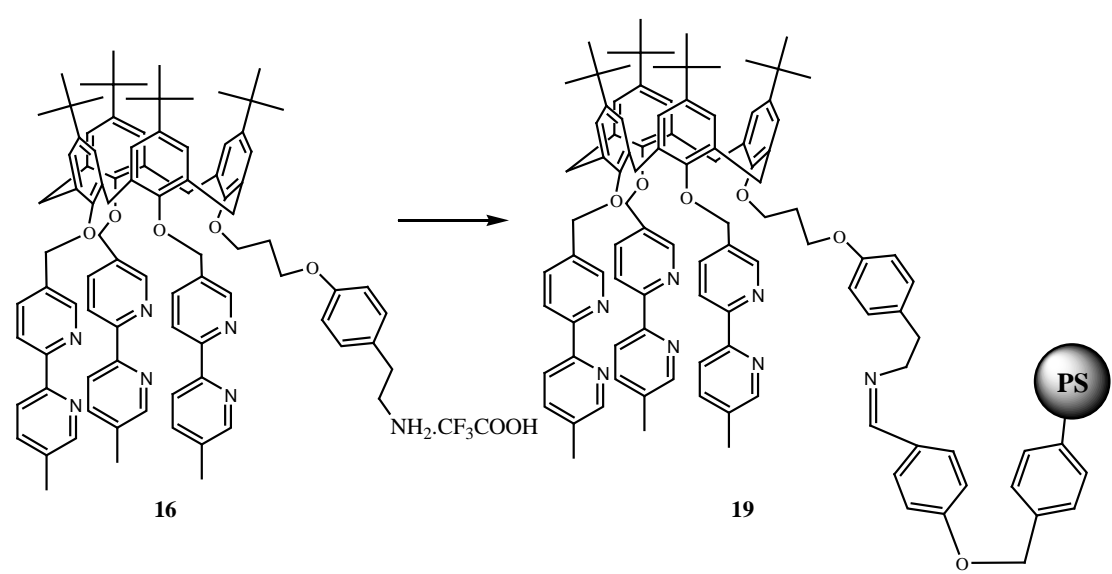
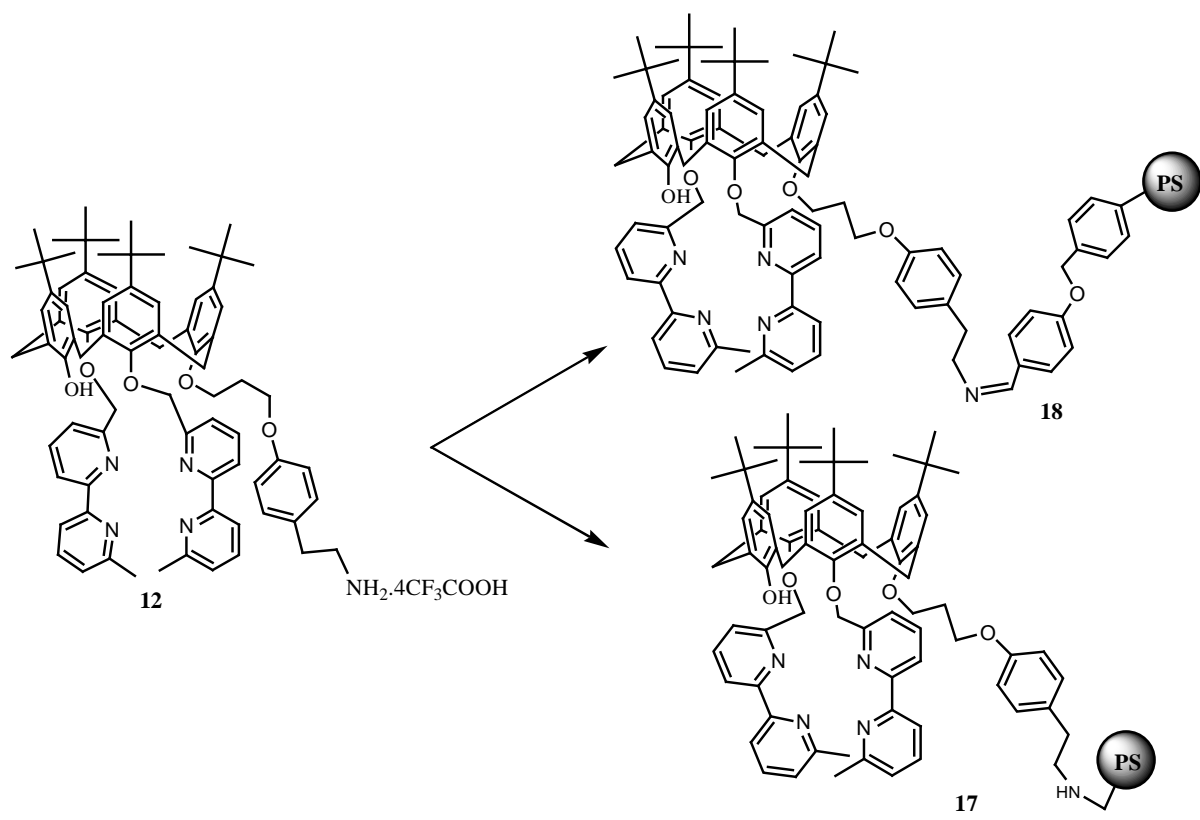
UV/vis (CH_2Cl_2): 290 (53125).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 0.99 (s, 18H); 1.08 (s, 9H); 1.11 (s, 9H); 2.38 (m, 11H, Mebpy + $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 2.65 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 2.90 (t, 2H); 2.92-4.07 ('q', AB, $J_{\text{AB}} = 12.8$ Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-Ar}$); 3.04-4.28 ('q', AB, $J_{\text{AB}} = 12.8$ Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-Ar}$); 3.79 (t, 2H); 3.92 (t, 2H); 4.91 (m, 6H, O- CH_2bpy); 6.68 (m, 6H), 6.88 (m, 6H); 7.56 (d, 4H); 7.74 ppm (d, 2H); 8.18 ppm (m, 6H), 8.47 (m, 3H); 8.63 ppm (s, 1H); 8.79 ppm (s, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): (CDCl_3): 24.87 (Mebpy); 29.87 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 31.28; 31.49; 31.66 (Ar- $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 31.78; 31.89 (Ar- $\text{CH}_2\text{-Ar}$); 34.11 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 42.19 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 66.31 ($\text{CH}_2\text{OAr d}$); 73.04 ($\text{CH}_2\text{OAr c}$); 79.35 (O CH_2bpy); 117.92; 119.15; 120.68; 122.92; 123.15; 123.86; 123.97; 125.47; 125.59; 125.77; 127.35; 129.39; 132.01; 132.15; 133.17; 136.28; 136.71; 142.32; 146.28; 150.95; 151.09 151.72; 153.91; 156.08; 156.21; 157.69; 157.93.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{93}\text{H}_{102}\text{F}_3\text{N}_7\text{O}_7$, $3\text{H}_2\text{O}$: C, 72.49%; H, 7.06%; N, 6.36%. trouvée: C, 72.66%; H, 6.76%; N, 6.39%.



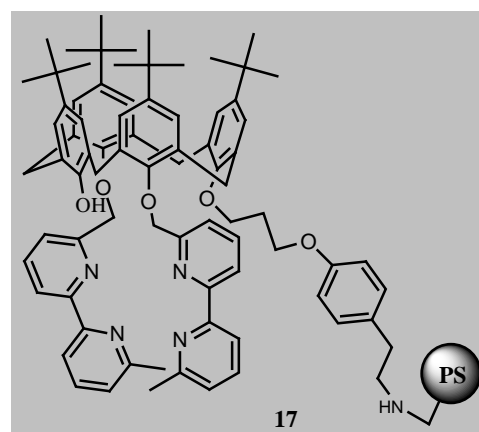


Greffage sur résine de Merrifield :

Des réactions de greffage du calix[4]arène **12** sur la résine de Merrifield ont été entreprises en modifiant certains paramètres tels que la température et le solvant. L'utilisation du dichlorométhane comme solvant à température ambiante a donné le meilleur taux de greffage.

Mode opératoire:

12,5 mg du composé **12** sont solubilisés dans le minimum de CH_2Cl_2 (1 ml), on ajoute quelques ml d'une solution aqueuse saturée de K_2CO_3 pour obtenir l'amine primaire libre. La solution est agitée 15 minutes, puis la phase organique est récupérée et évaporée. L'amine est alors directement mise en jeu dans la réaction de couplage, elle est solubilisée dans 20 ml de dichlorométhane. La résine de Merrifield (50 mg) est ajoutée puis le milieu réactionnel est agité sous Ar à température ambiante pendant 48 heures. La réaction est alors arrêtée. La résine greffée est filtrée sur fritté puis lavée abondamment au CH_2Cl_2 et au méthanol pour obtenir le polymère **17**.



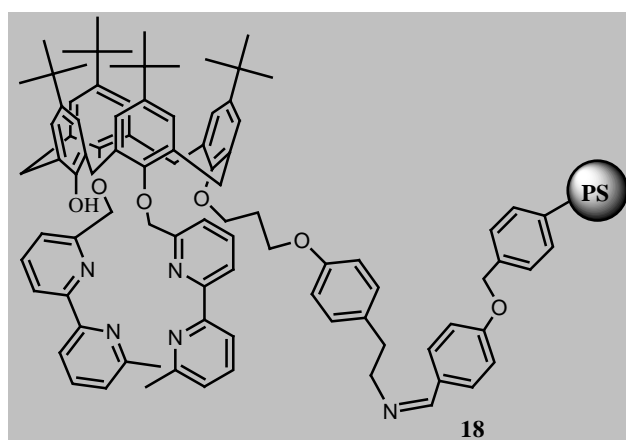
Greffage sur résine de Wang benzaldéhyde :

Des réactions de greffage du calix[4]arène **12** et du calix[4]arène **16** sur la résine de Wang benzaldéhyde ont été menées. L'utilisation du toluène comme solvant à 70°C a donné les meilleurs taux de greffage.

Mode opératoire:

Le composé **12** (10 mg, $5.9 \cdot 10^{-6}$ mol) est solubilisé dans 10 ml de toluène. La résine de Wang benzaldéhyde ($3 \cdot 10^{-3}$ mol g^{-1} ; 50 mg, $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol de CHO) et la triéthylamine (0.1 mL, 1.5 mol) sont ajoutées. Le milieu réactionnel est chauffé à 70°C pendant 48 heures. Après refroidissement, la résine est récupérée par filtration, rincée avec 2×10 ml de CH_2Cl_2 et 2×10 ml de méthanol et séchée pour obtenir le polymère greffé **18**.

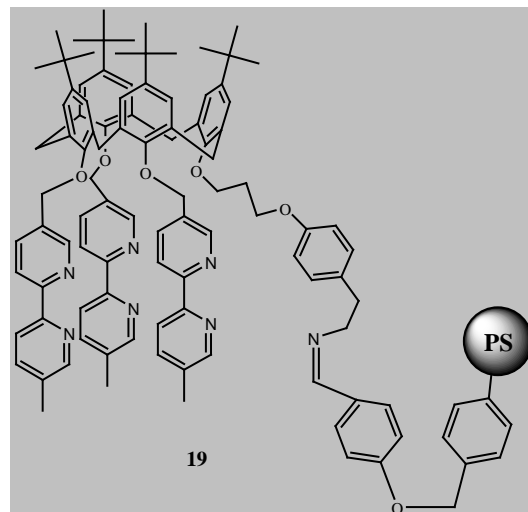
Analyse élémentaire pour **18**: C, 80.71%; H, 6.36%; N, 0.58%. (Pour la résine de Wang commerciale: C, 83.20%; H, 6.65%; N, 0.0%).



Mode opératoire:

Le composé **16** (10 mg, $6.7 \cdot 10^{-6}$ mol) est solubilisé dans 10 ml de toluène. La résine de Wang benzaldéhyde ($3 \cdot 10^{-3}$ mol g^{-1} ; 50 mg, $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol de CHO) et la triéthylamine (0.1 mL, 1.5 mol) sont ajoutées. Le milieu réactionnel est chauffé à 70°C pendant 48 heures. Après refroidissement, la résine est récupérée par filtration, rincée avec 2x10ml de CH_2Cl_2 et 2x10ml de méthanol et séchée pour obtenir le polymère greffé **19**.

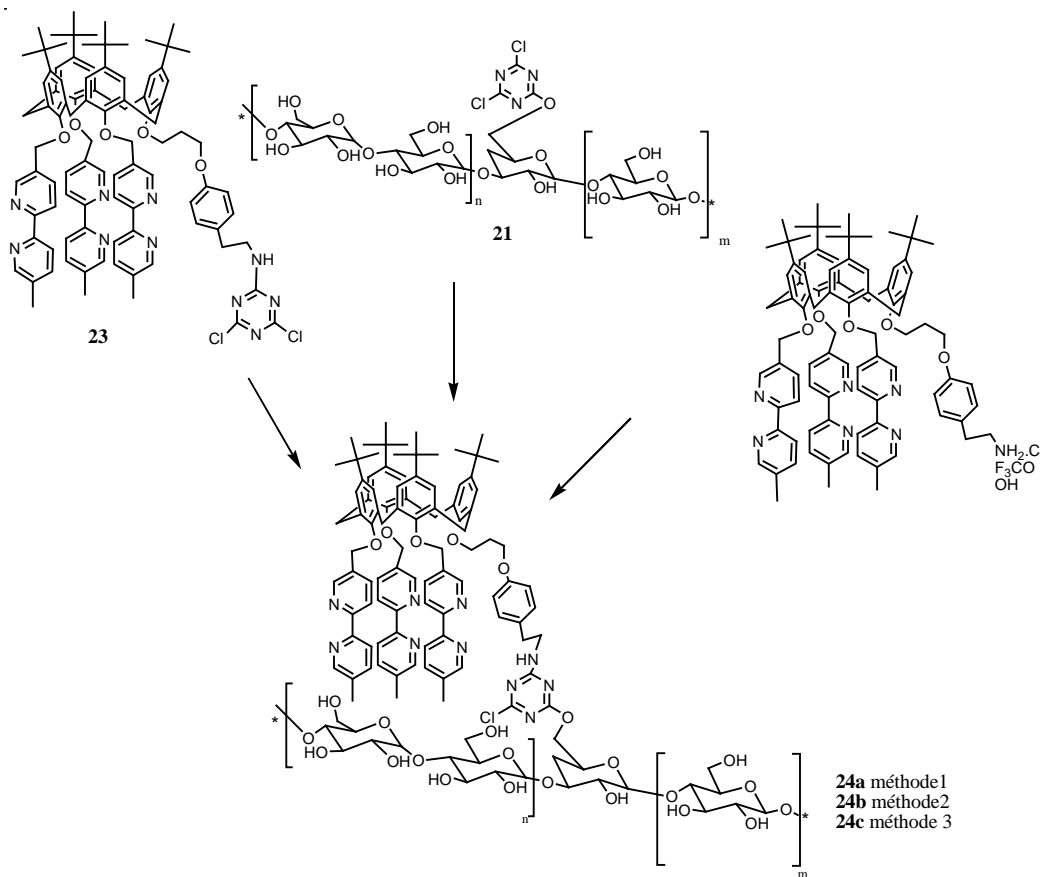
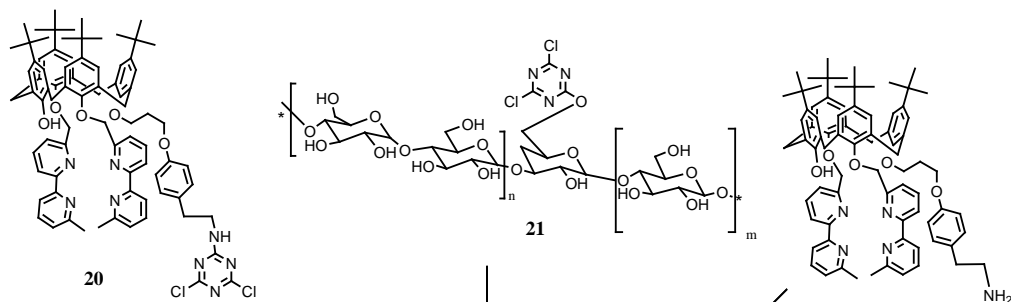
Analyse élémentaire pour **19**: C, 82.46%; H, 6.58%; N, 0.54%. (Pour la résine de Wang commerciale: C, 83.20%; H, 6.65%; N, 0.0%).



METHODE 1

METHODE 2

METHODE 3



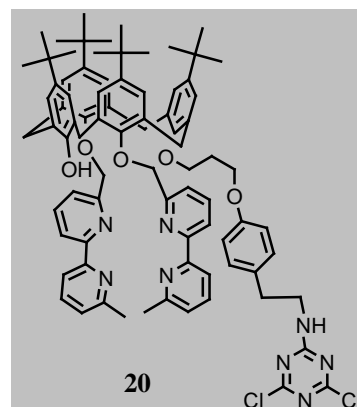
Calix[4]arène 20

Le chlorure de cyanuryle (5.88 mg, $3.2 \cdot 10^{-5}$ mol) est solubilisé dans 10 ml d'acétone. A 0°C , le bis-(1,3)-bipyridyl-2-propoxy-*p*-phényl-triflate-(amino-éthyl)-*tetra-tert*butyl-calix[4]arène **12** (52.7 mg , $3.2 \cdot 10^{-5}$ mol, 1 éq) est rajouté, ainsi que K_2CO_3 solubilisé dans un minimum d'eau (22.5 mg , $16.3 \cdot 10^{-5}$ mol, 5.1 éq). Le milieu est agité 45 minutes à 0°C , puis le solvant est évaporé. Le résidu est repris dans 10 ml de dichlorométhane et lavé à l'eau (2x5ml), la phase organique est récupérée et évaporée. On obtient un solide blanc ($m=31 \text{ mg}$, 72%)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 0.81 (s, 18H, Me_3C b); 1.26 (s, 9H, Me_3C a ou c); 1.27 (s, 9H, Me_3C c ou a); 2.25 (quint, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.58 (s, 6H, Mebpy); 2.67 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.28 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.55 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-Ar}$ d); 3.83 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-Ar}$ c); 3.07–4.31 ('q', AB, $J_{\text{AB}} = 13.2 \text{ Hz}$, 4H, Ar- CH_2 -Ar); 3.23–4.46 ('q', AB, $J_{\text{AB}} = 13.2 \text{ Hz}$, 4H, Ar- CH_2 -Ar); 4.96 ('q', AB, $J_{\text{AB}} = 12.4 \text{ Hz}$, 4H, OCH_2bpy); 5.87 (s, 1H, OH); 6.40 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H, ArH d); 6.51 (d, 4H, ArH b); 6.79 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H, ArH d); 7.03–7.09 (d + s + s, 6H, H(5')bpy + ArH a + ArH c); 7.50 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, H(4')bpy); 7.61 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, H(4)bpy), 7.65 (d, 2H, H(5)bpy); 8.12 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, H(3')bpy); 8.24 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, H(3)bpy).

RMN ^{13}C (CDCl_3): (CDCl_3): 24.93 (Mebpy); 29.99 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 31.24; 31.45; 31.61; 31.93; 32.10; 32.19; 34.13; 34.30; 34.56; 43.02 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 65.89 (CH_2OAr d); 72.31 (CH_2OAr c); 79.15 (OCH_2bpy); 112.04; 115.06; 118.98; 120.60; 123.60; 123.78; 125.33; 125.53; 126.06; 129.10; 129.75; 132.22; 132.26; 132.86; 136.24; 137.77; 137.84; 138.10; 142.08; 146.08; 146.22; 151.22; 151.60; 154.43; 155.73; 156.01; 157.10; 166.15 (C triazine); 166.85 (C triazine)

ES-MS: (mode positif): 1337.6 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1013.6 $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2]^+$, 669.8 $[\text{M}/2+\text{H}]^+$



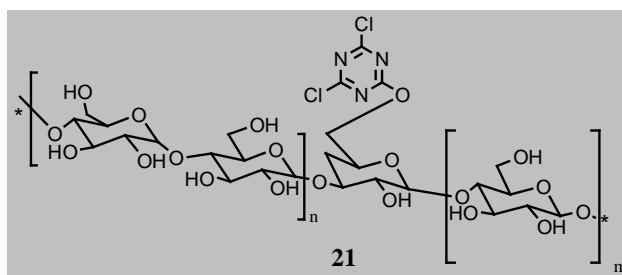
Préparation du coton « activé » 21

Le coton hydrophile commercial (250mg) est mis en suspension dans 12,5 ml d'une solution de NaOH à 1M. Le milieu réactionnel est agité pendant 30 mn on agite à température ambiante. Le coton est alors récupéré est lavé abondamment à l'eau jusqu' à élimination totale de la soude (pH neutre).

Le coton est alors séché sous vide poussé.

Le chlorure de cyanuryle (500 mg) est solubilisé dans 15 ml d'acétone puis le coton préalablement traité est ajouté. Après 30 minutes, 5 ml d' eau et 15 ml d'acide acétique sont rajoutés et le coton est récupéré et lavé abondamment à l'eau (3x50ml), avec un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{acétone}$ (1/1, 3x50ml) puis à l'acétone (3x50ml). Le coton est alors séché sous vide poussé.

Analyse élémentaire: C, 42.76%; H,6.07%; N, 0.15%.(le % d'azote correspondant au greffage du chlorure de cyanuryle, 0,6% des unités sucres sont fonctionnalisées)



Greffage du composé 12 sur coton :

- Méthode 1 : Le composé **20** (25 mg, $1.87 \cdot 10^{-5}$ mol) est solubilisé dans 20 ml de DMF. Le coton (75 mg) y est mis en suspension. Le carbonate de potassium K_2CO_3 (25.8 mg, $1.87 \cdot 10^{-4}$ mol, 10 éq) est ajouté. Le milieu réactionnel est alors chauffé à $70^\circ C$ pendant 48 heures. Le coton est récupéré, lavé abondamment à l'eau (2x50ml), au méthanol (2x50ml) et au dichlorométhane (2x50ml). Le coton obtenu **22a** est alors séché sous vide poussé.

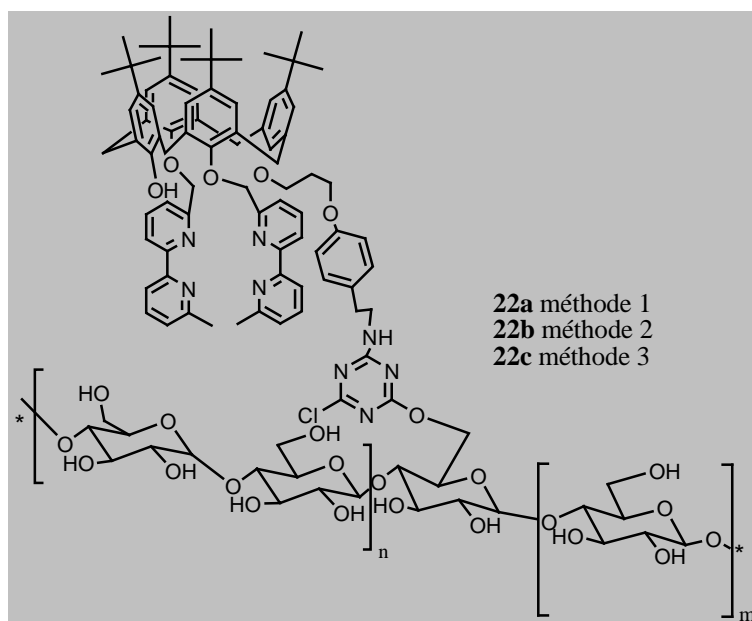
Analyse élémentaire pour **22a**: C, 42.97%; H, 6.17%; N, 0.25%.

-Méthode 2 : Le coton « activé » **21** (75 mg) est mis en suspension dans 20 ml de DMF. Le composé **12** (31.5 mg, $1.87 \cdot 10^{-5}$ mol) et le carbonate de potassium K_2CO_3 (38.6 mg, $2.8 \cdot 10^{-4}$ mol, 15 éq) est ajouté. Le milieu réactionnel est alors chauffé à $70^\circ C$ pendant 48 heures. Le coton est récupéré, lavé abondamment à l'eau (2x50ml), au méthanol (2x50ml) et au dichlorométhane (2x50ml). Le coton obtenu **22b** est alors séché sous vide poussé.

Analyse élémentaire pour **22b**: C, 42.53%; H, 6.05%; N, 0.33%.

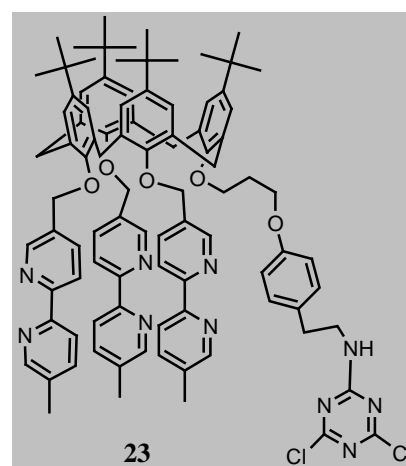
-Méthode 3 : Le coton (75 mg) est mis en suspension dans 20 ml de DMF pendant 1 heure. Le chlorure de cyanuryle (3.44mg, $1.87 \cdot 10^{-5}$ mol) et le calixarène **12** (31.5 mg, $1.87 \cdot 10^{-5}$ mol) sont mis en solution, puis le mélange est porté à $70^\circ C$. 51.6 mg de K_2CO_3 ($3.7 \cdot 10^{-4}$ mol, 20 éq) sont ajoutés en deux fois dans un intervalle d'une heure. Le milieu réactionnel est alors chauffé à $70^\circ C$ pendant 48 heures. Le coton est récupéré, lavé abondamment à l'eau (2x50ml), au méthanol (2x50ml) et au dichlorométhane (2x50ml). Le coton obtenu **22c** est alors séché sous vide poussé.

Analyse élémentaire pour **22c**: C, 42.89%; H, 6.16%; N, 0.18%.



Calix[4]arène 23

Le chlorure de cyanuryle (5.88 mg, $3.2 \cdot 10^{-5}$ mol) est solubilisé dans 10 ml d'acétone. A $0^\circ c$, le tris-(1,2,3)-bipyridyl-4-propoxy-*p*-phényl-triflate-(amino-éthyl)-*tetra-tert*iobutyl-calix[4]arène **16** (47.6 mg, $3.2 \cdot 10^{-5}$ mol, 1 éq) est rajouté, ainsi que K_2CO_3 solubilisé dans un minimum d'eau (9.3 mg, $6.7 \cdot 10^{-4}$ mol, 2.1 éq). Le milieu est agité 45 minutes à $0^\circ c$, puis le solvant est évaporé. Le résidu est repris dans 10 ml de dichlorométhane et lavé à l'eau



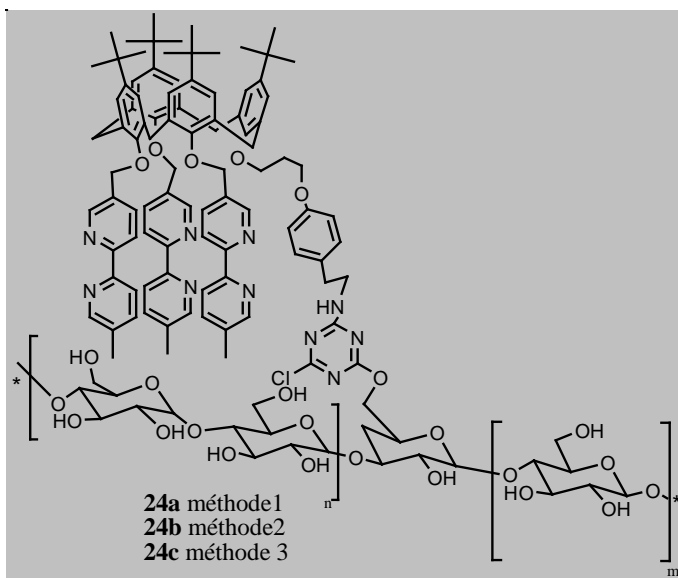
(2x5ml), la phase organique est récupérée et évaporée. On obtient un solide blanc (m=34 mg, 70%)

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 0.94 (s, 18H); 1.04 (s, 9H); 1.06 (s, 9H); 2.31 (m, 11H, Mebpy + CH₂-CH₂-CH₂); 2.66 (t, 2H, CH₂-CH₂-N), 2.80-3.98 ('q', AB, J_{AB} = 12.8 Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar); 2.95-4.18 ('q', AB, J_{AB} = 12.8 Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar); 3.51 (m, 2H, CH₂-N); 3.72 (t, 2H); 3.85 (t, 2H); 4.83 (d, 2H, O-CH₂bpy); 4.87 (m, 4H, O-CH₂bpy); 6.58 (m, 6H), 6.76 (m, 6H); 7.48 (d, 4H); 7.63 (d, 2H); 8.10 (d, 2H), 8,16 (d, 4H); 8.37 (m, 3H); 8.53 (s, 1H); 8.68 (s, 2H).

Greffage du composé 16 sur coton :

- Méthode 1 : Le composé **23** (25 mg, 1.6 10⁻⁵ mol) est solubilisé dans 20 ml de DMF. Le coton (75 mg) y est mis en suspension. Le carbonate de potassium K₂CO₃ (22.7 mg, 1.6 10⁻⁴ mol, 10 éq) est ajouté. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 70°C pendant 48 heures. Le coton est récupéré, lavé abondamment à l'eau (2x50ml), au méthanol (2x50ml) et au dichlorométhane (2x50ml). Le coton obtenu **24a** est alors séché sous vide poussé.

Analyse élémentaire pour **24a**: C, 43.08%; H, 6.01%; N, <0.05%.



-Méthode 2 : Le coton « activé » **21** (75 mg) est mis en suspension dans 20 ml de DMF. Le composé **16** (23 mg, 1.5 10⁻⁵ mol) et le carbonate de potassium K₂CO₃ (31 mg, 2.25 10⁻⁴ mol, 15 éq) est ajouté. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 70°C pendant 48 heures. Le coton est récupéré, lavé abondamment à l'eau (2x50ml), au méthanol (2x50ml) et au dichlorométhane (2x50ml). Le coton obtenu **24b** est alors séché sous vide poussé.

Analyse élémentaire pour **24b**: C, 43.11%; H, 6.10%; N, 0.18%.

-Méthode 3 : Le coton (75 mg) est mis en suspension dans 20 ml de DMF pendant 1 heure. Le chlorure de cyanuryle (2.8 mg, 1.5 10⁻⁵ mol) et le calixarène **16** (23 mg, 1.5 10⁻⁵ mol) sont mis en solution, puis le mélange est porté à 70°C. 41.5 mg de K₂CO₃ (3 10⁻⁴ mol, 20 éq) sont ajoutés en deux fois dans un intervalle d'une heure. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 70°C pendant 48 heures. Le coton est récupéré, lavé abondamment à l'eau (2x50ml), au méthanol (2x50ml) et au dichlorométhane (2x50ml). Le coton obtenu **24c** est alors séché sous vide poussé.

Analyse élémentaire pour **24c**: C, 42.98%; H, 6.10%; N, <0.05%.

Spectroscopie UV-visible

Détermination des stoechiométries Métal/Ligand :

La détermination des stoechiométries Métal/Ligand a été réalisée sur les ligands calixarène-bis(bipyridyle) **11** et tris(bipyridyle) **15**.

Selon la solubilité des sels, le solvant utilisé sera soit du dichlorométhane, soit un mélange dichlorométhane/méthanol. Dans la cuve de mesure, à 3 ml d'une solution de **11** ou de **15** (concentration comprise entre $1.2 \cdot 10^{-5}$ M et $1.9 \cdot 10^{-5}$ M pour respecter la loi de Beer-Lambert) est ajouté des aliquotes de solution métallique (zinc, argent...) correspondant à 0.1 équivalent du ligand.

L'ajout de métal entraîne un déplacement bathochromique de la bande d'absorption du ligand libre à 290 nm vers sa forme complexée à 310-320nm (dépendant du métal). La non-évolution de la nouvelle bande d'absorption nous permet de déterminer l'équivalence et les stoechiométries.

Estimation du taux de greffage des composés **17** ou **18** par réaction de compétition :

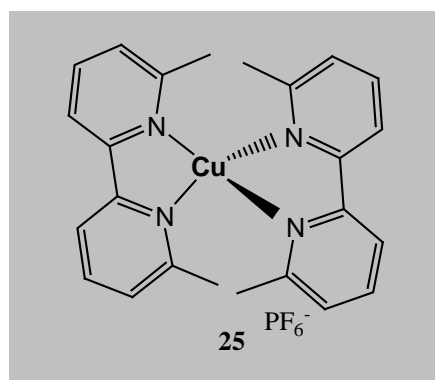
Les taux de greffage ont été estimés par une méthode UV-visible basée sur une réaction entre le ligand calixarénique **12** fixé sur supports polymériques et le complexe de $\text{Cu}(\text{dmbp})_2\text{PF}_6$. Ce complexe présente une MLCT à 455 nm, la baisse de concentration en solution du complexe de cuivre provoquée par l'introduction du polymère **17** ou **18**, va entraîner une baisse de cette MLCT que l'on pourra quantifier. Il a fallu d'abord synthétiser le complexe de cuivre (I) et le caractériser.

Synthèse du complexe $\text{Cu}(\text{dmbp})_2\text{PF}_6$

300 mg de 6-6' diméthyl-2,2'-bipyridine (1.629 mmol, 2 éq) et 303 mg de $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (0.814 mmol) sont mis en solution dans 15 ml de CH_3CN . La solution prend une coloration rouge. Le milieu réactionnel est agité pendant 2 heures à température ambiante. L'acétonitrile est alors évaporé. Le résidu obtenu est dissous dans un minimum de dichlorométhane, puis versé au goutte à goutte dans 50 ml de diéther. Un précipité rouge se forme, il est alors filtré sur fritté et séché. Le produit est alors purifié sur colonne (Al_2O_3 , CH_2Cl_2) et recristallisé dans 10 ml d'un mélange $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9/1) pour obtenir un solide rouge (m=303 mg, 64%)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 2.26 (s, 12H, CH_3); 7.38 (d, 4H); 7.95 (t, 4H, H(4) et H(4')bpy); 8.14 (d, 4H).

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}$: C, 49.96%; H, 4.19%; N, 9.71% ; trouvée: 49.67%; 4.10%; 9.54%.



Mode opératoire général :

10 mg de composé **17** ou **18** sont mis en suspension dans 10 ml d'une solution de $\text{Cu(dmbp)}_2\text{PF}_6$ à 10^{-5} mol.L⁻¹. Pour chaque point de cinétique, 2.5 ml de la solution est mise dans la cuve de mesure du spectromètre UV-visible et la mesure de la MLCT est réalisée. La baisse de la MLCT au cours du temps, nous permet de quantifier la perte de complexe de cuivre(I) en solution et donc par déduction la quantité de cuivre(I) extrait par les résines **17** ou **18**.

Détermination du taux de greffage par dosage UV-visible par la 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine

Le dosage peut se faire de deux manières, soit par ajout de la solution métallique à doser dans la cuve de mesure contenant déjà la solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine (sens 1), soit dans le sens inverse (sens 2).

Mode opératoire général:

Dans un flacon scellé, le polymère greffé **18** (environ 10 mg) est mis en suspension, sous agitation dans 10 ml d'une solution monométallique de Cu(I) ou de Zn(II) de concentration connue (4 à $7 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹). Selon la solubilité des sels, le solvant utilisé sera soit du dichlorométhane, soit un mélange dichlorométhane/méthanol.

L'évolution des concentrations métalliques en solution sera alors suivie à intervalles réguliers grâce à un dosage UV-visible faisant intervenir la 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine.

Dosage dans le sens 1 :

Pour chaque point de cinétique, 100 µl pour les solutions monométalliques de zinc (II) et 300 µl (pour visualiser la MLCT à 455 nm) pour les solutions de cuivre (I) sont prélevés du flacon et injectés dans la cuve de mesure contenant 2.5 ml d'une solution de 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine en excès ($[c] = 4.95 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹). L'apparition d'une bande d'absorption à 320 nm (zinc), ou à 45 nm (cuivre) permet la quantification du métal injecté pour chaque prélèvement. Cette étape est répétée pour chaque point pour donner la cinétique d'extraction de Zn(II) ou Cu(I) par **18**

Dosage dans le sens 2

100 µl pour les solutions monométalliques de zinc (II) et 300 µl pour les solutions de cuivre (I) sont prélevés du flacon et injectés dans la cuve de mesure, puis dilués à 2 ml. La 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine est ajoutée par aliquotes de 5 ou 10 µL ($[c] = 4.95 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹). Cet ajout provoque l'apparition d'une bande d'absorption à 320 nm (zinc), ou à 455 nm (cuivre), la non-évolution de ces courbes marquant la fin du dosage.

Cette étape est répétée pour chaque point pour donner la cinétique d'extraction de Zn(II) ou Cu(I) par **18**

Chromatographie ionique

Les dosages par chromatographie ionique ont été réalisés par détection spectrophotométrique indirecte en utilisant un détecteur UV-visible Shimadzu SPD-10A.

La colonne de séparation est une résine de type sulfonique Zorbax 300 SCX (5 µm, 250 x 4.6 mm)

Méthodologie employée pour la chromatographie ionique

Pour la chromatographie ionique, une méthodologie a été mise au point pour valider nos résultats expérimentaux. Avant chaque cinétique d'extraction, nous avons vérifié la répétabilité des signaux obtenus ainsi que leur linéarité dans les domaines de concentration expérimentaux (droite d'étalonnage).

Répétabilité de la méthode :

Avant chaque expérience d'extraction et pour chaque métal utilisé (zinc, argent, plomb..), nous avons estimé la reproductibilité de notre méthode.

Pour ce faire la même solution a été injectée 5 fois dans notre système et nous avons mesuré les aires des pics obtenus.

Exemple pour le cas du chlorure de zinc : nous avons obtenu pour les cinq injections des aires respectives de 888 165, 884 005, 861 593, 876 159 et 874 002.

Ecart type	10254
Variance	105141657
Coefficient de variation (%)	1,2
Moyenne	876785

L' écart type (noté s) permet de mesurer la dispersion d'une série de valeurs autour de leur moyenne. La variance est notée s² et représente le carré de l'écart type.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Nous trouvons pour les 5 valeurs mesurées, un écart-type de 10254 et une aire de pic moyenne de 876785.

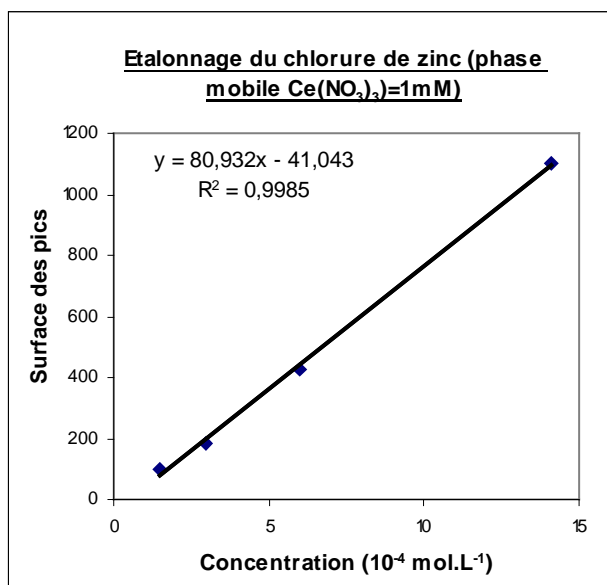
Coefficient de variation (%) = (écart-type) / moyenne x 100 = **1,2 %**

Le coefficient de variation est faible, de l'ordre de 1,2%, ce qui prouve que la répétabilité des mesures dans notre système est bonne.

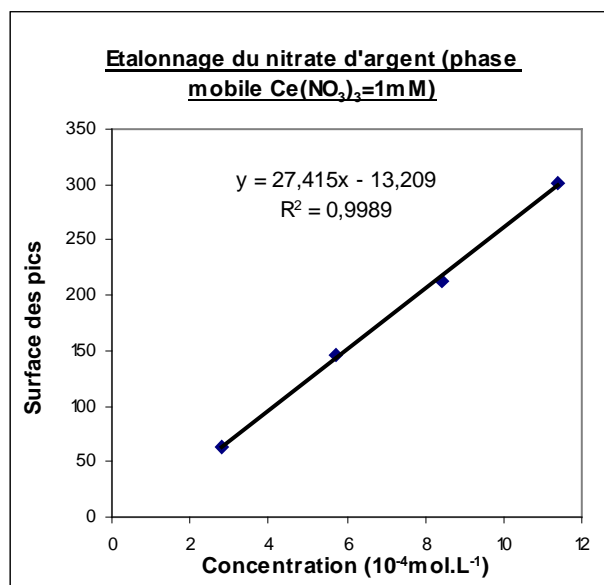
Linéarité de la méthode (droite étalonnage)

A chaque renouvellement de la phase mobile et avant chaque extraction, une droite d'étalonnage (entre 4 et 6 points) est réalisée dans la gamme de concentration de l'expérience, généralement entre $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

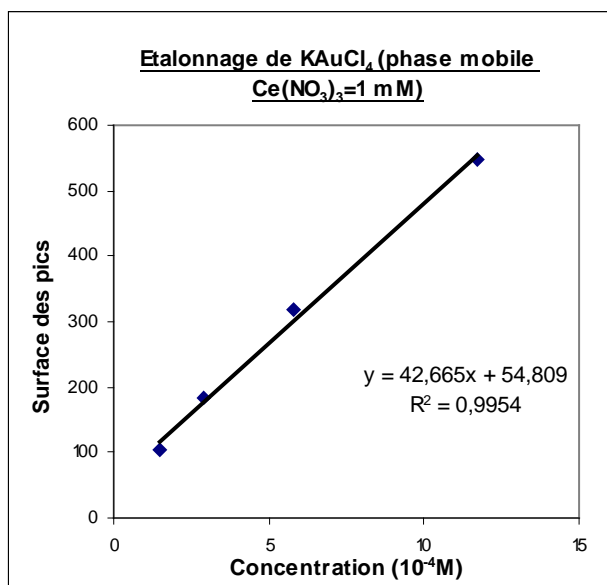
Pour chaque métal étudié, la réponse est linéaire dans ce domaine de concentration. En dessous de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, l'aire des pics observée est très faible et la méthode de quantification n'est plus possible.



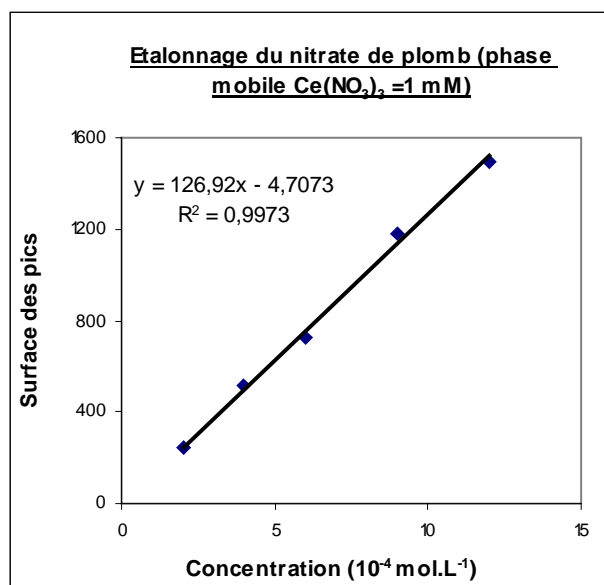
Droite d'étalonnage de ZnCl_2



Droite d'étalonnage de AgNO_3



Droite d'étalonnage de KAuCl_4



Droite d'étalonnage de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Homogénéité des variances : test de Cochran

Le test de Cochran permet de détecter les valeurs aberrantes en termes de dispersion en calculant la statistique C selon la formule:

$$C = (s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^p s_i^2)$$

où s_{\max}^2 : variance la plus élevée obtenue pour l'ensemble
 s_i^2 : variance pour la $i^{\text{ème}}$ série de mesure

Conc	Répétitions			VARIANCES (s)
	Surface 1	Surface 2	Surface 3	
1,490E-04	104,86	104,61	92,57	4,93E+01
2,980E-04	183,05	194,24	181,67	4,75E+01
5,960E-04	344,42	374,61	364,21	2,35E+02
1,470E-03	1076,21	1032,12	1053,4	4,86E+02
				8,18E+02

S MAX	C
4,86E+02	0,594

C critique	0,768
-------------------	--------------

Test de Cochran sur l' homogénéité des variances (cas de ZnCl₂ en Chromatographie Ionique)

Les variances ont été calculées pour 3 répétitions de 4 points. La variance maximale trouvée est alors de 486.

La somme des variances est de 818, cela nous permet donc de calculer C qui est le rapport entre la variance maximale et la somme des variances.

On obtient alors C = **0,594**

Il faut alors comparer ce résultat au C_{critique} donné dans les tables, si C < C_{critique} les variances sont alors homogènes :

C_{critique} (1- α , p, n-1) = C (0,95,4,2) = **0,768** (p : nombre de séries de mesures et n : nombre de répétitions, α : risque d'erreur = 0,05)

Nous avons bien C < C_{critique}, les variances sont donc bien homogènes.

Les études d'extraction :

Pour les études d'extraction deux phases mobiles ont été employées :

- une solution de sulfate de cuivre CuSO₄ à 2.0 mM (débit de 3.0 mL/min, détection UV à 220 nm) pour les solutions monométalliques de cations monovalents Ag(I) et divalents hors Pb(II)

- une solution de nitrate de cérium (III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 1 mM (débit de 0.5 mL/min, détection UV-visible à 254 nm) pour la solution monométallique d'Au(III) et les mélanges binaires et ternaires Ag/Zn/Pb.

La boucle d'injection est de 100 μl dans les expériences avec le sulfate de cuivre et 20 μl avec le nitrate de cérium.

L'étude des cinétiques et des capacités extractives de nos polymères greffés a été réalisée dans différents milieux :

- en milieu hydro-alcoolique (MeOH/H₂O : 9/1) pour les résines **18** et **19** ainsi que les cotons **22 a,b,c** et **24 a,b,c**
- en milieu organique (dichlorométhane) pour ces mêmes polymères
- en milieu aqueux pur pour les cotons greffés **22 a,b,c** et **24 a,b,c**, (les résines **18** et **19** donnant une extraction faible et très longue dans ce milieu)

Mode opératoire général:

Dans un flacon scellé, le polymère greffé (10 à 20 mg) est mis en suspension, sous agitation dans 10 ml d'une solution mono/bi/trimétallique de concentration initiale connue (4 à $7 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹).

L'évolution des concentrations métalliques en solution sera alors suivie à intervalles réguliers (toutes les 10-15 minutes) par prélèvement d'une ponction (20 ou 100 μl) et injection dans notre système chromatographique.

Les ponctions sont traitées différemment selon les milieux d'extraction. En milieu hydro-alcoolique ou dichlorométhane, les solvants sont évaporés car ils donnent des pics parasites, puis le résidu est repris dans un même volume d'eau pour être injecté en chromatographie ionique.

En milieu aqueux, les prélèvements sont directement injectés.

Résumé :

L'objectif de ce travail porte sur la valorisation de dérivés du calix[4]arène en tant qu'agents d'extraction sélectifs de métaux de transition, immobilisés sur polymères naturels (cellulose) ou artificiels (résines polystyréniques). Dans une première partie, nous avons élaboré une stratégie de synthèse multi-étapes, permettant l'introduction d'unités bipyridines ($n= 2$ ou 3) sur la partie basse du calix[4]arène, ainsi que l'incorporation d'un bras espaceur aminé destiné au greffage. L'étude des stoechiométries Métal/Ligand avec différents cations ($Zn(II)$, $Ni(II)$...) a été entreprise en solution par spectroscopie UV-visible. Dans un deuxième temps, les ligands obtenus ont alors été greffés, sur des résines PS-DVB porteuses de fonctions aldéhyde (Wang) ou chlorméthyle (Merrifield), ainsi que sur un polymère naturel (coton). Les taux de greffages obtenus ont alors été déterminés par UV-visible et par chromatographie ionique. Les capacités extractives de ces polymères en milieu aqueux/organique, ont été ensuite étudiées, tout d'abord sur des solutions monométalliques, puis sur des mélanges plus complexes. La dernière partie de notre travail a porté sur la séparation d'un mélange ternaire $Ag/Zn/Pb$, d'intérêt potentiellement économique, en mettant au point un processus d'extraction solide-liquide complété par le relargage sélectif en solution. Ce processus nous a amené à intégrer une étude de recyclabilité et de stabilité. La séparation effective de Ag , Zn et Pb a ainsi été démontrée.

Abstract :

The aim of the present work is dedicated to the valorization of calix[4]arene derivatives as transition-metal selective extraction agents, immobilized onto natural polymers (cellulose) or artificial (polystyrenic resins). We have elaborated a multi-step synthesis strategy, allowing the introduction of bipyridine units (2 or 3) on the lower rim and the incorporation of an amine spacer arm dedicated to grafting. Metal/Ligand stoichiometries studies in solution were undertaken by UV-Visible spectroscopy.

Then, the ligands obtained were grafted onto PS-DVB resins functionalized with aldehyde groups (Wang) or chloromethylene groups (Merrifield), and onto natural polymer (cotton). The grafting rates were determined by UV-Visible spectroscopy and ionic chromatography. Their extractive capacities were studied in aqueous/organic media, firstly for monometallic solutions then for more complex mixtures.

The last part of our work was dedicated to the separation of a ternary mixture $Ag/Zn/Pb$, which could have an economic interest. A solid-liquid extraction process was developed, integrating recyclability and stability studies. The effective separation of these 3 metal ions was proved.