

DIBENZO-16-COURONNES-5 POLYFONCTIONNELLES SYNTHÈSE ET EXTRACTION DES CATIONS ALCALINS

F. AMMARI *, T. MHAMDI *, G. JAOUEN **, F. MEGANEM *

* *Laboratoire de synthèse organique, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna, Bizerte, Tunisie.*

** *Laboratoire de Chimie Organométallique, UMR, CNRS 7576, ENSCP,
11, rue Pierre et Marie Curie F75231, Paris-Cedex-05, France..*

(Soumis en septembre 1999, accepté en février 2000)

Abstract : This research is a contribution to the synthesis of multifunctionalized dibenzo-16-crown-5. The functions bromo, nitro and nitrile were fixed on the aromatic rings. A new series of mono, di, tri and tetra substituted derivatives of the DB-16-C-5 were synthesized. Aromatic rings were substituted with one or two different functions. This has led to the following derivatives : dibromo, dinitro, tetranitro, dicyano, dibromodinitro and bromo dinitrodibenzo-16-crown-5. The substituted crowns were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IR, UV, MS and elemental analysis. Likewise, we have tested these crowns for their complexing properties and the extraction of alkali cations.

Key words : dibenzo-16-crown-5, synthesis, fonctionnalization, extraction.

Résumé : Le présent travail est une contribution à la synthèse de dibenzo-16-couronnes-5 polyfonctionnelles. Les fonctions bromo, nitro et nitrile ont été fixées sur les noyaux benzéniques. Une nouvelle série de dérivés de la DB-16-C-5 mono, di, tri et tétra substitués a été synthétisée. Les cycles aromatiques ont été substitués par une ou deux fonctions différentes. Ceci a abouti aux dérivés suivants : dibromo, dinitro, tétranitro, dicyano, dibromodinitro et bromodinitrodibenzo-16-couronne-5. Les couronnes substituées ont été caractérisées par RMN- ^1H , IR, UV, SM et analyse élémentaire. De même, nous avons testé ces couronnes pour leurs propriétés complexantes et d'extraction des cations alcalins.

Mots clefs : dibenzo-16-couronne-5, synthèse, fonctionnalisation, extraction.

INTRODUCTION

Depuis les premiers travaux de Pedersen [1], le nombre des études consacrées aux éthers couronnes ne cesse de croître. La dibenzo-18-couronne-6 a été utilisée dans un grand nombre de publications car elle a été la première couronne disponible dans le commerce. La dibenzo-16-couronne-5 ($\text{R}^1\text{...R}^6 = \text{H}$) **1** (Figure 1) a été beaucoup moins étudiée. Les études portant sur la fonctionnalisation de la cavité de la couronne sont nombreuses [2]. La fonctionnalisation de la dibenzo-16-couronne-5 sur les cycles benzéniques n'a pas été envisagée dans la littérature.

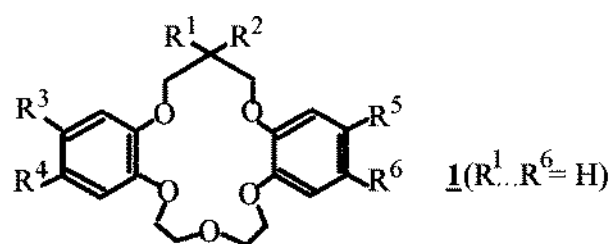


Figure 1

Nous avons réalisé dans notre laboratoire la plurifonctionnalisation de la dibenzo-14-couronne-4 [3]. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la plurifonctionnalisation de la dibenzo-16-couronne-5 sur les cycles benzéniques, dans le but de changer les propriétés complexantes de la couronne. Nous avons axé nos investigations sur la fixation des groupements nitro, bromo et nitrile.

RESULTATS ET DISCUSSION :

La dibenzo-16-couronne-5 1 [4] a été utilisée comme réactif de départ pour toutes nos synthèses de fonctionnalisation portant sur les cycles benzéniques. Les synthèses entreprises dans notre laboratoire sont regroupées dans le schéma réactionnel suivant (schéma 1).

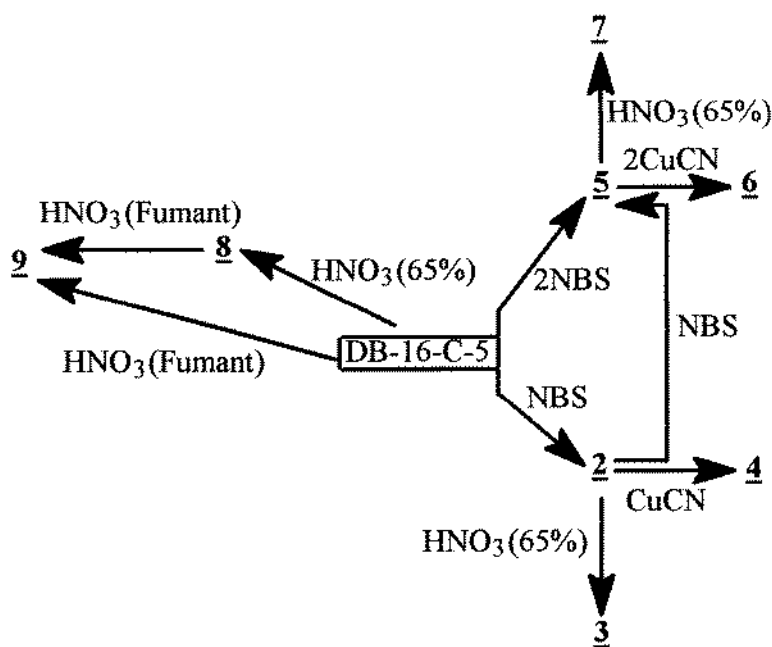


Schéma 1

Les transformations sont axées sur des réactions de nitration, de bromation et de substitution du brome par le groupement nitrile. Le tableau I regroupe les dérivés fonctionnels que nous avons synthétisés.

Tabelau I : Dérivés préparés au cours du présent travail.

N°	R ¹ = R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
<u>2</u>	H	Br	H	H	H
<u>3</u>	H	Br	NO ₂	NO ₂	H
<u>4</u>	H	CN	H	H	H
<u>5</u>	H	Br	H	Br	H
<u>6</u>	H	CN	H	CN	H
<u>7</u>	H	Br	NO ₂	Br	NO ₂
<u>8</u>	H	NO ₂	H	NO ₂	H
<u>9</u>	H	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂

L'acide nitrique à 65 % réagit sur la couronne 1 à température ambiante, selon la méthode de Ungaro [5] pour donner la dinitrodibenzo-16-couronne-5 cis et trans 8. La tétranitrodibenzo-16-couronne-5 9 peut être obtenue par deux voies, soit directement en faisant réagir la couronne 1 avec l'acide nitrique fumant à 100 %, soit en la faisant réagir sur le dérivé dinitré 8. Au cours de nos expériences, nous avons noté que les deux cycles benzéniques de la couronne réagissent dans les réactions de nitration, que ce soit avec l'acide nitrique à 65 % ou bien avec l'acide nitrique fumant (100 %). Ceci a été observé auparavant par Feigenbaum et Michel [6] qui avaient obtenu la dinitrodibenzo-18-couronne-6 par nitration. La nitration par l'acide nitrique fumant conduit au dérivé dinitré puis tétranitré de la couronne. La nitration des dérivés monobromé 2 et dibromé 5 de la couronne 1 a été réalisée au moyen de l'acide nitrique à 65 %. Cette fonctionnalisation a mené également à une dinitration pour obtenir la bromodinitro couronne 3 et la dibromodinitro couronne 7. Les deux cycles benzéniques de la couronne 1 réagissent vis-à-vis de la nitration même s'ils sont différemment substitués comme dans le cas du dérivé monobromé 2.

La bromation de la couronne 1 peut être réalisée soit en suivant la méthode de Ungaro [5] par du N-bromosuccinimide dans du tétrachlorure de carbone à l'ébullition soit par du brome moléculaire. Dans le premier cas, la synthèse peut aboutir au dérivé monobromé 2 et au dérivé dibromé 5 sous forme d'un mélange d'isomères (cis et trans) si l'on fait réagir deux équivalents de NBS sur un équivalent de couronne 1.

Nous avons pu obtenir des nitriles couronnes, mono et disubstitués au départ des dérivés bromés correspondants. Nous avons fait réagir sur les dérivés couronnes bromées du cyanure de

cuire **1** dans du DMF à l'ébullition pendant 48h. Les synthèses ont abouti aux dérivés mononitrile **4** et dinitrile **6**.

Le tableau II regroupe les conditions opératoires suivies et les résultats obtenus au cours des synthèses. Les nouvelles molécules obtenues ont été caractérisées par les techniques spectroscopiques de R.M.N-¹H, I.R, U.V, par spectrométrie de masse et par analyse élémentaire.

Tableau II : Conditions opératoires et résultats

N°	Réactifs	Solvant	Durée(h)	T°C	Rdt(%)	F°C
2	1 + NBS	CCl ₄	48	Eb	24	103
5	1 + 2 NBS	CCl ₄	48	Eb	16	159
4	2 + CuCN	DMF	48	Eb	56,3	108
3	2 + HNO ₃ (65%)	CH ₃ COOH + CHCl ₃	24	20	82	168-177
6	5 + 2 CuCN	DMF	48	Eb	85,6	115
7	5 + HNO ₃ (65%)	CH ₃ COOH + CHCl ₃	24	20	93	170
8	1 + HNO ₃ (65%)	CH ₃ COOH + CHCl ₃	24	20	63,5	172-185
9	1 + HNO ₃ (f)	CH ₃ COOH + CHCl ₃	24	60	91,6	240

Le diagramme de DSC du 4(5)-cyanodibenzo-16-couronne-5 **4** présente un pic large à 108 °C, ce qui montre que les deux isomères possibles (**4a**, **4b**) (Figure 2) ont des points de fusion comparables ou même confondus.

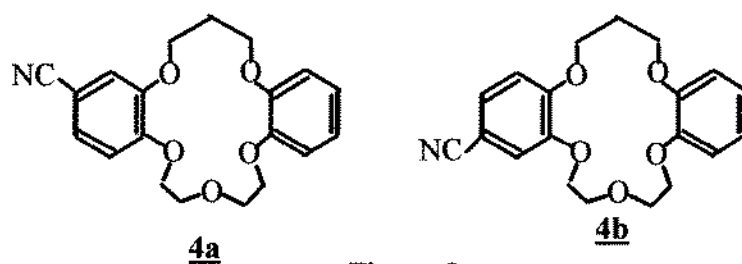


Figure 2

De même pour la 4(5)-bromodibenzo-16-couronne-5 **2**, le diagramme de DSC présente un pic large à 103°C.

Le diagramme de DSC de la 4(5),4'(5')-dinitrodibenzo-16-couronne-5 **8** présente deux points de fusion $F_1 = 172$ °C et $F_2 = 185$ °C. Mais théoriquement, on s'attendait à trois isomères (**8a**, **8b**, **8c**) (Figure 3). Ceci nous amène à dire que deux des trois isomères possibles ont des points de fusion comparables ou même confondus, ou bien l'un des trois isomères existe en quantité très faible par rapport aux deux autres.

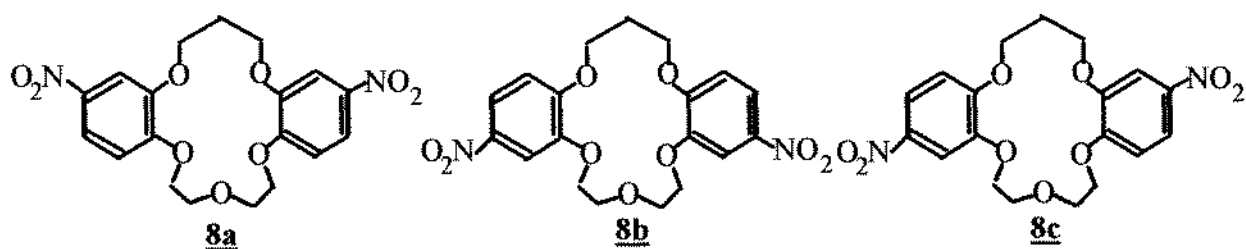


Figure 3

De même pour la 4(5),4'(5')-dibromodibenzo-16-couronne-5 5, le diagramme de DSC présente un pic large entre 130 et 170°C.

De même pour la 4(5),4'(5')-dicyanodibenzo-16-couronne-5 6 ; le diagramme de DSC présente un pic large entre 90 et 130°C.

Le diagramme de DSC de la 4(5)-bromo,5(4),4'(5')-dinitrodibenzo-16-couronne-5 3 montre l'existence de deux points de fusion $F_1 = 168$ °C et $F_2 = 177,2$ °C. Or théoriquement, on s'attend à quatre isomères (3a, 3b, 3c, 3d) (Figure 4) ce qui laisse supposer qu'il y a des isomères qui ont des points de fusion très proches ou bien il y a des isomères qui existent en quantité très faible par rapport aux autres.

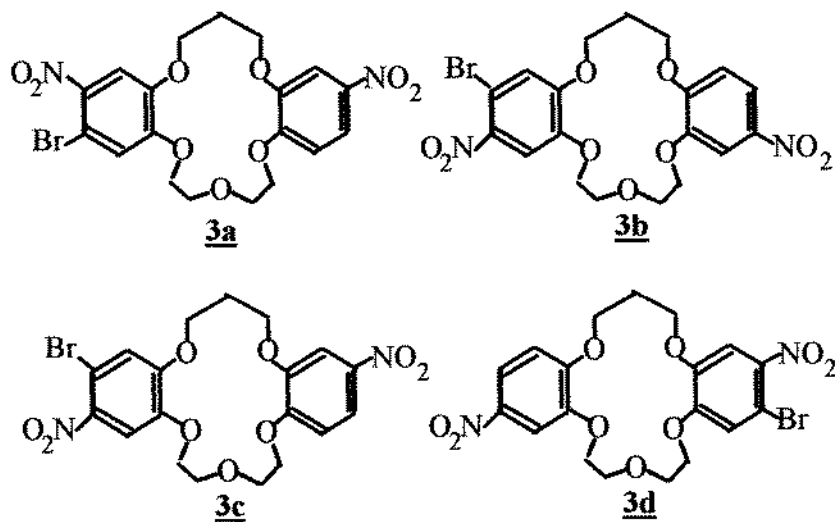


Figure 4

Le diagramme de DSC de la 4(5), 4'(5')-dibromo, 5(4), 5'(4')dinitrodibenzo-16-couronne-5 7 montre deux pics larges à 170 et 190°C. Or théoriquement on s'attendait à trois isomères (7a, 7b, 7c) (Figure5). Ceci nous amène à dire que deux des trois isomères possibles ont des points de fusion comparables ou même confondus, ou bien l'un des trois isomères existe en quantité très faible par rapport aux deux autres.

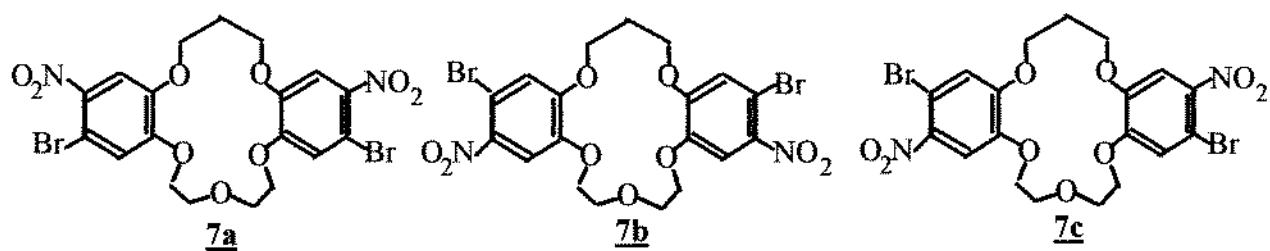


Figure 5

Le diagramme de DSC de la tétranitrodibenzo-16-couronne-5 **9** présente un point de décomposition à 306°C.

Nous avons réalisé des essais de séparation des isomères de la 4(5),4'(5')-dinitrodibenzo-16-couronne-5 **8** par la recristallisation dans du DMF. La RMN du ^{13}C de la fraction recristallisée dans le DMF après trois jours, montre l'existence des trois isomères puisqu'on a dix types de carbones sur l'isomère donné ci-dessous alors que sur le spectre de la fraction de recristallisation analysée, on trouve 30 pics (Figure 6). (Tableau III).

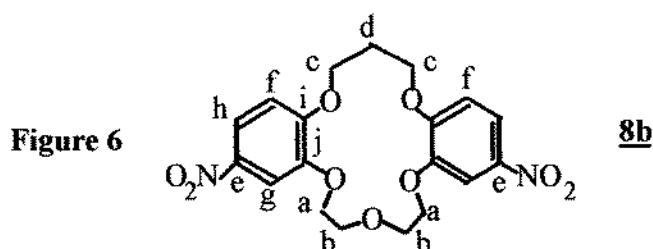


Figure 6

8b

Tableau III : RMN du ^{13}C de la fraction recristallisée dans du DMF après 3 jours à 20°C. Solvant DMSO- d_6 .

δppm	Attributions
28.9-29.0-31.5	d
67.6 - 67.8 - 67.9	c, a
68.1 - 68.3 - 68.6	
78.5 - 79.0 - 79.4	b
107.4 - 111.08 - 111.09	
112.0 - 112.1 - 113.8	f, g, h
114.5 - 117.4 - 117.5	
140.4 - 140.45 - 141.1	i
147.7 - 147.8 - 148.8	j
154.1 - 155.4 - 155.6	e

EXTRACTION :

La méthode de l'extraction des cations alcalins par les solvants est souvent utilisée pour évaluer les propriétés complexantes des composés couronnes nouvellement synthétisés [7].

Dans le présent travail, nous avons testé l'aptitude de la dibenzo-16-couronne-5 et des nouvelles couronnes fonctionnelles synthétisées (**2-9**) à extraire les picrates alcalins en utilisant la méthode de l'extraction par les solvants. Le système de solvants utilisés est le mélange eau-chloroforme. Les pourcentages d'extraction des cations alcalins ont été calculés en suivant la variation de la concentration de l'anion picrate dans la phase aqueuse par spectrophotométrie UV à 354 nm. Nous avons utilisé le rapport de concentration $[\text{Couronne}]_{\text{org.}} / [\text{Métal}]_{\text{aq.}} = 10$ pour toutes les expériences d'extraction. Les valeurs données sont la moyenne de trois expériences identiques. Nous avons réuni dans le tableau IV les différents pourcentages d'extraction obtenus pour les cations alcalins au moyen des couronnes fonctionnelles synthétisées.

Tableau IV : Extraction des picrates alcalins [%]

[Cr]/[M]	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
	10	10	10	10	10
DB-16-C-5	2,7	3,8	4,9	3,4	1,3
DB-16-C-5 (Br)	2,3	2,4	3,3	5,5	2,0
DB-16-C-5 (Br) ₂	6,3	2,1	3,9	5,5	4,0
DB-16-C-5 (Br)(NO ₂) ₂	2,0	6,1	2,0	3,1	2,7
DB-16-C-5 (Br) ₂ (NO ₂) ₂	6,3	8,2	5,3	4,1	2,0
DB-16-C-5 (NO ₂) ₂	7,0	6,2	5,3	3,8	4,0
DB-16-C-5 (NO ₂) ₄	8,3	5,8	7,9	7,2	5,7
DB-16-C-5 (CN)	4,3	4,5	5,6	4,5	3,7
DB-16-C-5 (CN) ₂	6,7	6,5	7,6	6,9	3,0

$$[\text{M}^+]_{\text{aq.}} = 10^{-5} \text{ mol/l} ; [\text{Ether couronne}]_{\text{org.}} = 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

L'examen des résultats de l'extraction des cations alcalins pour le rapport de concentration $[\text{Cr}]/[\text{M}^+] = 10$, montre que les couronnes fonctionnelles sont généralement de meilleurs ligands d'extraction que la couronne **1** elle-même. La tétranitro couronne **9** se trouve être le meilleur agent d'extraction pour le cation lithium avec un pourcentage de 8,3 %. Pour le cation sodium le meilleur extractant est la dibromodinitro couronne **7** qui donne un pourcentage d'extraction de 8,2 %. Le dérivé **9** donne également le plus fort pourcentage d'extraction pour le cation potassium avec 7,9 %. Pour le cation rubidium le pourcentage d'extraction le plus élevé enregistré est de 7,2 % pour le dérivé **9**. Le cation césium enregistre un maximum d'extraction de 5,7 % avec le dérivé **9**. Les

dérivés fonctionnels étudiés ne montrent pas une grande sélectivité dans l'extraction de l'un des cations alcalins. L'amélioration des pourcentages d'extraction des cations alcalins est nette lors de l'introduction des groupements nitro et nitrile. Ces groupements, sont vraisemblablement des sites supplémentaires de complexation des cations alcalins en plus de la cavité couronne. Ils favorisent ainsi leur extraction.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil Büchi 535 et d'un appareil DSC 92-SETARAM dont le domaine de température peut varier de -140 °C jusqu'à 600 °C. La limite de détection est de 15 à 30 mW. Les creusets utilisés sont soit en aluminium, soit en acier inoxydable. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC 200 et AC 300 en prenant le TMS comme référence interne. Les spectres d'absorption U.V ont été enregistrés sur un appareil Unicam U.V-4-100 et sur un appareil Perkin-Elmer Lambda 11 en utilisant une cuve en quartz de 1 cm. Les spectres d'absorption Infra-rouge sont relevés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer I.R-983 G et d'un appareil Perkin-Elmer FTIR spectrum-1000 en utilisant les produits en pastilles dans du KBr. Les analyses élémentaires ont été effectuées au SIAR service de microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris. Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil Nermag R10-10C. Les produits ont été analysés en electrospray dans de l'acétone comme solvant et soumis à l'impact électronique sous 70 eV.

4(5)-bromodibenzo-16-couronne-5 : 2

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on introduit 1,65 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de la dibenzo-16-couronne-5, et 0,89 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de NBS (Prolabo) dans 50 ml de CCl_4 . On porte au reflux pendant 48h sous agitation magnétique puis à la fin de la réaction on évapore le solvant. On lave le résidu avec de l'eau distillée bouillante pour solubiliser le succinimide formé, puis on sèche et on recristallise dans de l'éthanol. On obtient un produit blanc. $F = 103 \text{ °C}$; $\text{Rdt} = 24 \%$.

S.M : $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrO}_5$; $M_{\text{Cal.}} : 409,27$; $M_{\text{tr.}} : 409,00(16\%)$. RMN- ^1H , CDCl_3 ; $\delta = 2,36$ (q, $J = 5,5$ Hz, 2H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 4,36 - 5,03$ (m, 12H, O- CH_2 -C) ; $\delta = 7,20 - 7,80$ (m, 7H, Har). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 2923 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar}} = 1498 - 1593 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-OC}}^{\text{a}} = 1122 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ar-Br}} = 495 \text{ cm}^{-1}$. U.V : EtOH ;

C : 10^{-4}M ; $\lambda_1 = 202 \text{ nm}$; $\epsilon_1 = 25400$; $\lambda_2 = 222 \text{ nm}$; $\epsilon_2 = 13740$; $\lambda_3 = 274 \text{ nm}$; $\epsilon_3 = 4800$.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrO}_5$	Cal.	% C 55,76	% H 5,17
(409,27)	Tr.	55,65	5,28

4(5)-cyanodibenzo-16-couronne-5 : 4

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on met 1,6 g ($4 \cdot 10^{-3}$ mole) de la 4(5)-bromodibenzo-16-couronne-5 et 1,1 g ($12 \cdot 10^{-3}$ mole) de CuCN dans 20 ml de DMF, puis on porte au reflux pendant 48h, sous agitation magnétique. A la fin de la réaction, on évapore le solvant, on lave avec une solution aqueuse de HCl (2N) pour éliminer les ions Cu (I) et on lave plusieurs fois avec de l'eau distillée bouillante pour éliminer le sel de cuivre. On fait une recristallisation dans de l'acétate d'éthyle, on obtient un produit blanc. $F = 108$ °C. Rdt = 56,3 %.

S.M : $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5$; $M_{\text{Cal.}}$: 355,38 ; $M_{\text{tr.}}$: 355,00 (7,5%). RMN^1H , CDCl_3 ; $\delta = 2,26$ (q, $J = 5,6$ Hz, 2H, C- CH_2 -C), $\delta = 3,72 - 4,41$ (m, 12H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 6,68 - 7,00$ (m, 7H, Har). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 3058 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2235 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-OC}}^{\text{a}} = 1223 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-oc}}^{\text{s}} = 1122 \text{ cm}^{-1}$. U.V : Me OH ; C : 10^{-4}M ; $\lambda_1 = 206 \text{ nm}$; $\epsilon_1 = 23500$; $\lambda_2 = 218 \text{ nm}$; $\epsilon_2 = 16600$; $\lambda_3 = 274 \text{ nm}$; $\epsilon_3 = 4750$.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5$	Cal.	% C 67,59	% H 5,95	% N 3,94
(355,38)	Tr.	67,45	6,02	4,00

4(5)-bromo, 5(4), 4'(5')-dinitrodibenzo-16-couronne-5 : 3

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on met 0,9 g ($2,2 \cdot 10^{-3}$ mole) de la 4(5)-bromodibenzo-16-couronne-5 dans 20 ml de CHCl_3 et on introduit 4 ml de HNO_3 (PROLABO - 65 %) dans 20 ml de MeCO_2H (PROLABO 99 - 100 %). On laisse réagir 24h, à température ambiante sous agitation magnétique. A la fin de la réaction, on ajoute de l'eau distillée et on neutralise les acides avec du Na_2CO_3 jusqu'à un pH 8-9. La phase organique est séparée. La phase aqueuse est extraite au chloroforme (3 x 15 ml). On évapore le solvant et on fait une recristallisation dans un mélange acétone-hexane (1:3), on obtient un produit jaune. $F = 168 - 177$ °C. Rdt = 82 %.

S.M: $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_9$; $M_{\text{Cal.}}$: 499,27 ; $M_{\text{tr.}}$: 499,00 (4 %). RMN^1H , CDCl_3 ; $\delta = 2,38$ (q, $J = 5,7$ Hz, 2H, C- CH_2 -C), $\delta = 3,81 - 4,49$ (m, 12H, O- CH_2 -C) ; $\delta = 7,57-8,00$: (m, 5H, H_{ar}). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 3067 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-NO}_2}^{\text{a}} = 1377 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-oc}}^{\text{s}} = 1140 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-Br}} = 634 \text{ cm}^{-1}$. U.V : EtOH ; C : 10^{-4}M ; $\lambda_1 = 203 \text{ nm}$; $\epsilon_1 = 8270$; $\lambda_2 = 211 \text{ nm}$; $\epsilon_2 = 7900$; $\lambda_3 = 240 \text{ nm}$; $\epsilon_3 = 6970$; $\lambda_4 = 294 \text{ nm}$; $\epsilon_4 = 4375$; $\lambda_5 = 330$; $\epsilon_5 = 4500$.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_9$	Cal.	% C 45,70	% H 3,83	% N 5,61
(499,27)	Tr.	45,60	3,75	5,71

4(5),4'(5')-dibromodibenzo-16-couronne-5 : 5

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on met 1,65 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de la dibenzo-16-couronne-5 et 1,78 g (10^{-2} mole) de NBS (Prolabo 99 %) dans 50 ml de CCl_4 on fait réagir 48h, sous le reflux et une agitation magnétique, puis on évapore le solvant, on lave le résidu avec de l'eau distillée bouillante pour solubiliser la succinimide formée, on sèche puis on recristallise dans de l'éthanol. On obtient un produit blanc. $F = 159^\circ\text{C}$. Rdt = 16 %.

S.M : $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_5$; $M_{\text{Cal.}}$ 488,17 ; $M_{\text{tr.}}$: 488,00 (75 %). RMN- ^1H , CDCl_3 ; $\delta = 2,22$ (q, $J = 5,6$ Hz, 2H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 3,65 - 4,41$ (m, 12H, O- CH_2 -C) ; $\delta = 6,49 - 7,16$ (m, 6H, H_{ar}). I.R: $\nu_{\text{ar-H}} = 3101 \text{ cm}^{-1}$; $\nu^{\text{a}}_{\text{CH}_2} = 2975 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{s}}_{\text{ar-oc}} = 1138 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma_{\text{ar-Br}} = 643 \text{ cm}^{-1}$. U.V : EtOH ; C : 10^{-4}M ; $\lambda_1 = 208 \text{ nm}$; $\epsilon_1 = 29140$; $\lambda_2 = 227 \text{ nm}$; $\epsilon_2 = 12650$; $\lambda_3 = 280 \text{ nm}$; $\epsilon_3 = 5280$.

Analyse élémentaire :	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_5$	Cal.	% C 46,74	% H 4,12
	(488,17)	Tr.	46,86	4,10

4(5),4'(5')-dicyanodibenzo-16-couronne-5 : 6

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on met 1,1 g ($2,25 \cdot 10^{-3}$ mole) de la 4(5), 4'(5')-dibromodibenzo-16-couronne-5 et 0,8 g ($9,02 \cdot 10^{-3}$ mole) de CuCN dans 20 ml de DMF, puis on porte au reflux pendant 48 h, sous agitation magnétique. A la fin de la réaction, on évapore le solvant, on lave avec une solution aqueuse de HCl (2N) pour éliminer les ions Cu (I) et on lave avec de l'eau distillée bouillante pour éliminer le sel de cuivre, on sèche et on fait la recristallisation dans de l'acétate d'éthyle. On obtient un produit de couleur beige. $F = 115^\circ\text{C}$. Rdt = 85,6 %.

S.M : $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$; $M_{\text{Cal.}}$: 380,39 ; $M_{\text{tr.}}$: 380,00 (42 %). RMN- ^1H , CDCl_3 ; $\delta = 2,30$ (q, $J = 5,6$ Hz, 2H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 3,60-4,40$ (m, 12H, O- CH_2 -C) ; $\delta = 6,50-7,00$ (m, 6H, H_{ar}). I.R: $\nu_{\text{ar-H}} = 2927 \text{ cm}^{-1}$; $\nu^{\text{a}}_{\text{CH}_2} = 2925 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2223 \text{ cm}^{-1}$; $\nu^{\text{s}}_{\text{ar-oc}} = 1136 \text{ cm}^{-1}$. U.V : EtOH ; C : 10^{-4}M ; $\lambda_1 = 213 \text{ nm}$; $\epsilon_1 = 25000$; $\lambda_2 = 221 \text{ nm}$; $\epsilon_2 = 26000$; $\lambda_3 = 253 \text{ nm}$, $\epsilon_3 = 14500$; $\lambda_4 = 277 \text{ nm}$; $\epsilon_4 = 7500$.

Analyse élémentaire :	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$	Cal.	% C 66,30	% H 5,29%	N 7,36
	(380,39)	Tr.	66,21	5,41	7,24

4(5),4'(5')-dibromo, 5(4), 5'(4')-dinitrodibenzo-16-couronne-5 : 7

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on met 1 g ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole) de la 4(5), 4'(5')-dibromodibenzo-16-couronne-5 dans 20 ml de CHCl_3 , et on introduit 4 ml de HNO_3 (Prolabo 65 %) dans 20 ml de MeCO_2H (Prolabo 99 - 100 %). on laisse réagir 24h, à température ambiante sous agitation magnétique. A la fin de la réaction, on ajoute de l'eau distillée et on neutralise les acides avec du Na_2CO_3 jusqu'à un pH 8 - 9. On filtre et on lave la poudre obtenue avec de l'eau distillée, on sèche. On obtient un produit jaune. $F = 170^\circ\text{C}$. Rdt = 93 %.

S.M : $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_9$; $M_{\text{Cal.}}$: 578,16 ; $M_{\text{tr.}}$: 578,00 (22 %). RMN- ^1H , DMSO- d_6 ; $\delta = 2,38$ (q, $J = 5,6$ Hz, 2H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 3,70$ -4,56 (m, 12H, O- CH_2 -C) ; $\delta = 7,20$ (s, 2H, H_{ar}) ; $\delta = 7,70$ (s, 2H, H_{ar}) I.R : $\nu_{\text{ar-H}} = 3113 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-NO}_2}^{\text{a}} = 1342 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-oc}}^{\text{s}} = 1141 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma_{\text{ar-Br}} = 650 \text{ cm}^{-1}$. U.V : MeOH ; C : 10^{-4} M ; $\lambda_1 = 205 \text{ nm}$; $\epsilon_1 = 22550$; $\lambda_2 = 243 \text{ nm}$; $\epsilon_2 = 15500$; $\lambda_3 = 293 \text{ nm}$; $\epsilon_3 = 6500$; $\lambda_4 = 333 \text{ nm}$; $\epsilon_4 = 7500$.

Analyse élémentaire :	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_9$	Cal.	% C 39,47	% H 3,13	% N 4,84
	(578,16)	Tr.	39,36	3,21	4,92

4(5),4'(5')-dinitrodibenzo-16-couronne-5 : 8

Dans un erlenmeyer de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on met 1 g (0,03 mole) de la dibenzo-16-couronne-5 dans 20 ml de CHCl_3 , et on introduit 1 ml de HNO_3 (Prolabo 65 %) dans 10 ml de MeCO_2H (Prolabo 99 - 100 %). on laisse réagir 24h, à température ambiante sous agitation magnétique. A la fin de réaction, on ajoute de l'eau distillée et on neutralise les acides avec du Na_2CO_3 jusqu'à un pH entre 8 - 9. On aura deux phases par décantation on récupère la phase organique et on extrait la phase aqueuse par trois fois 20 ml de CHCl_3 , on évapore le solvant. Le produit obtenu est une huile qu'on recristallise dans un mélange acétone-hexane (50:50). On obtient une poudre jaune $F = 172$ - 185°C . Rdt = 63,5 %.

S.M : $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_9$; $M_{\text{Cal.}}$: 420,37 ; $M_{\text{tr.}}$: 420,00 (21 %). RMN- ^1H , DMSO- d_6 ; $\delta = 2,23$ (q, $J = 5,7$ Hz, 2H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 3,85$ (m, 4H, (-C- CH_2) $_2$ O) ; $\delta = 4,28$ (m, 8H, ArOCH_2) ; $\delta = 7,14$ -7,94 (m, 6H, H_{ar}). I.R : $\nu_{\text{ar-H}} = 3091 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a}} = 2925 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-NO}_2}^{\text{a}} = 1341 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-oc}}^{\text{s}} = 1140 \text{ cm}^{-1}$. U.V : MeOH ; C : 10^{-4} M ; $\lambda_1 = 213 \text{ nm}$; $\epsilon_1 = 4830$; $\lambda_2 = 244 \text{ nm}$; $\epsilon_2 = 11660$; $\lambda_3 = 288 \text{ nm}$; $\epsilon_3 = 10660$; $\lambda_4 = 328 \text{ nm}$; $\epsilon_4 = 7160$.

Analyse élémentaire :	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_9$	Cal.	% C 54,28	% H 4,79	% N 6,66
	(420,37)	Tr.	54,20	4,84	6,51

Tétranitro dibenzo-16-couronne-5 : 9

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on met 0,9 g ($2,14 \cdot 10^{-3}$ mole) de la 4(5), 4'(5')-dinitrodibenzo-16-couronne-5 dans 20 ml de CHCl_3 et on introduit 8 ml de HNO_3 (fumant) dans 20 ml de MeCO_2H (Prolabo 99 - 100 %). On laisse réagir 24h, à une température entre 50 et 60 °C sous agitation magnétique. A la fin de la réaction, on filtre et on lave avec de l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide. On sèche et on récupère des cristaux jaunes. $F = 240^\circ\text{C}$; $\text{Rdt} = 92\%$.

S.M : $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{13}$; $M_{\text{Cal.}}$: 510,37 ; $M_{\text{Tr.}}$: 510,00 (31 %). RMN^{-1}H , DMSO-d_6 ; $\delta = 2,35$ (q, $J = 5,7$ Hz, 2H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 3,68 - 4,54$ (m, 12H, O- CH_2 -C) ; $\delta = 7,40$ (s, 2H, $\text{H}_{\text{ar.}}$) ; $\delta = 8,00$ (s, 2H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). I.R : $\nu_{\text{ar-H}} = 2927 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-NO}_2}^{\text{a}} = 1338 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-NO}_2}^{\text{s}} = 1290 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{ar-oc}}^{\text{s}} = 1143 \text{ cm}^{-1}$. U.V : EtOH ; C : 10^{-4} M ; $\lambda_1 = 205 \text{ nm}$; $\epsilon_1 = 8500$; $\lambda_2 = 246 \text{ nm}$; $\epsilon_2 = 5500$.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{13}$ Cal. % C 44,71 % H 3,55 % N 10,97
(510,37) Tr. 44,65 3,64 11,06

Extraction :

Dans un flacon en verre de 30 ml, on introduit 5 ml d'une solution aqueuse de picrate alcalin $\text{Pic.M}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb} \text{ et } \text{Cs})$ à la concentration de 10^{-5} mol/l et 5 ml d'une solution du ligand dans du chloroforme à la concentration de 10^{-4} mol/l. On agite à 300 trs./mn pendant 4 h à la température de 29-30°C puis on laisse reposer durant 12 h. On fait la lecture de l'absorbance (A_{1u}) de la phase aqueuse à 354 nm. Une expérience de référence est conduite comme suit : (un mélange de 5 ml de la solution aqueuse de l'ion métallique à la même concentration avec 5 ml du solvant pur). On agite et on fait la lecture après décantation (A_0). Une expérience à blanc est conduite entre l'eau pure et le solvant pur, pour donner une lecture A_b . Le pourcentage d'extraction est donné par la relation suivante : $[(A_0 - A_{1u}) / (A_0 - A_b)] \cdot 100$.

REFERENCES :

- [1] C. J. Pedersen ; *J. Inclusion. Phenom.*, **1988**, 6, 337.
- [2] a) M. Tomoi, O. Abe, M. Ikeda, K. Kihara et H. Kakiuchi ; *Tetrahedron Letters*, **1978**, 3031.
b) X. Huang, Y. Jang, J. J. Collier, H. S. Hwang et R. A. Bartsch ; *J. Heter. Chem.*, **1996**, 33, 233.
c) T. Kuboyama, S. Nakamura, M. Takagi, J. Chan Lee et T. Hayashita ; *Chem.Letters*, **1998**, 373.
d) V. J. huber & al. ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 1499.
e) S. Yamazaki & al. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1999**, 693.
- [3] A. Ould Haddou, G. Jaouen et F. Meganem, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1999**, IV-5, 379.
- [4] C.J. Pedersen ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7019.
- [5] R. Ungaro ; B. El Hadj et J. Smid ; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5193.
- [6] W.M. Feigenbaum et R. H. Michel ; *J. Polym. Sci. Part A-19*, **1970**, 817.
- [7] T. Maeda, K. Kimura et T. Shono ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 3506.