

BIS-2,2'-(2-OCTYLOXYPHÉNOXY)-DIÉTHYL ÉTHERS POLYFONCTIONNELS : SYNTHÈSE ET EXTRACTION DES CATIONS ALCALINS

N. Drissi, F. Meganem*

Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna, Bizerte, Tunisie

(Reçu le 5 Décembre 2005, accepté le 14 Juin 2006)

ABSTRACT: This paper is a contribution to the synthesis of functionalized bis-2,2'-(2-octyloxyphenoxy)-diethyl ether (RO_5). Nitro, acétamido, bromo and cyano groups were fixed on the aromatic rings. Novel di and tétra substituted derivatives of RO_5 were synthesized. The substituted ligands were characterized by IR, U.V, 1H -NMR, ^{13}C -NMR and MS. Furthermore, we have tested these molecules for their complexing properties for alkali cations by the determination of extraction equilibrium constants (K_{ex}) and the complexation constants (K_c).

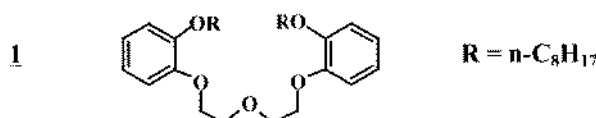
Key words: Bis-2,2'-(2-octyloxyphenoxy)-diethyl ether, Functionalization, Extraction, Complexation.

RESUME: Le présent travail est une contribution à la synthèse du bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther (RO_5) fonctionnalisé. Les fonctions nitro, acétamido, bromo et cyano, ont été fixées sur les noyaux benzéniques. Les nouveaux dérivés du RO_5 , di et tétrasubstitués ont été synthétisés. Les ligands substitués ont été caractérisés par IR, U.V, RMN 1H , RMN ^{13}C et SM. De même, nous avons testé les propriétés complexantes de ces molécules pour les cations alcalins en déterminant leurs constantes d'extraction (K_{ex}) ainsi que les constantes de complexation (K_c).

Mots clefs : Bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther, Fonctionnalisation, Extraction, Complexation.

INTRODUCTION

Avec la découverte des éthers [1a, b, c] couronnes, l'attention des équipes de recherche a été axée sur leur aptitude à complexer par des interactions non covalentes des cations alcalins et alcalino-terreux dans divers solvants. Leur complexation avec des métaux de transition [2a, b, c] a été également examinée. Il est connu que les ligands polydentés à chaînes ouvertes complexent plus faiblement les cations métalliques que les éthers couronnes classiques [3], [4]. Parfois les complexants sont très forts et le piègeage des ions métalliques est irréversible ; c'est le cas des sphérants de Cram [5a, b, c]. Afin d'obtenir des ligands qui complexent réversiblement certains cations métalliques et de chercher à inverser l'ordre de sélectivité des cations métalliques, nous décrivons dans le présent travail, la synthèse ainsi que quelques études physico-chimiques des dérivés du RO_5 **1** et plus particulièrement, l'étude portera sur sa fonctionnalisation.



RESULTATS ET DISCUSSION

Synthèse et caractérisation :

Le bis phénol **A** est synthétisé selon une méthode de Pedersen [6], améliorée par Cram [7]. Le bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther **1** a été obtenu avec 79% de rendement en suivant une synthèse de Williamson et a été utilisé comme substrat pour toutes les réactions de fonctionnalisation

* correspondant, e-mail : Faouzi.Meganem@fsb.rnu.tn



portant sur les cycles benzéniques. Les synthèses entreprises sont regroupées dans le schéma réactionnel suivant (Fig.1) :

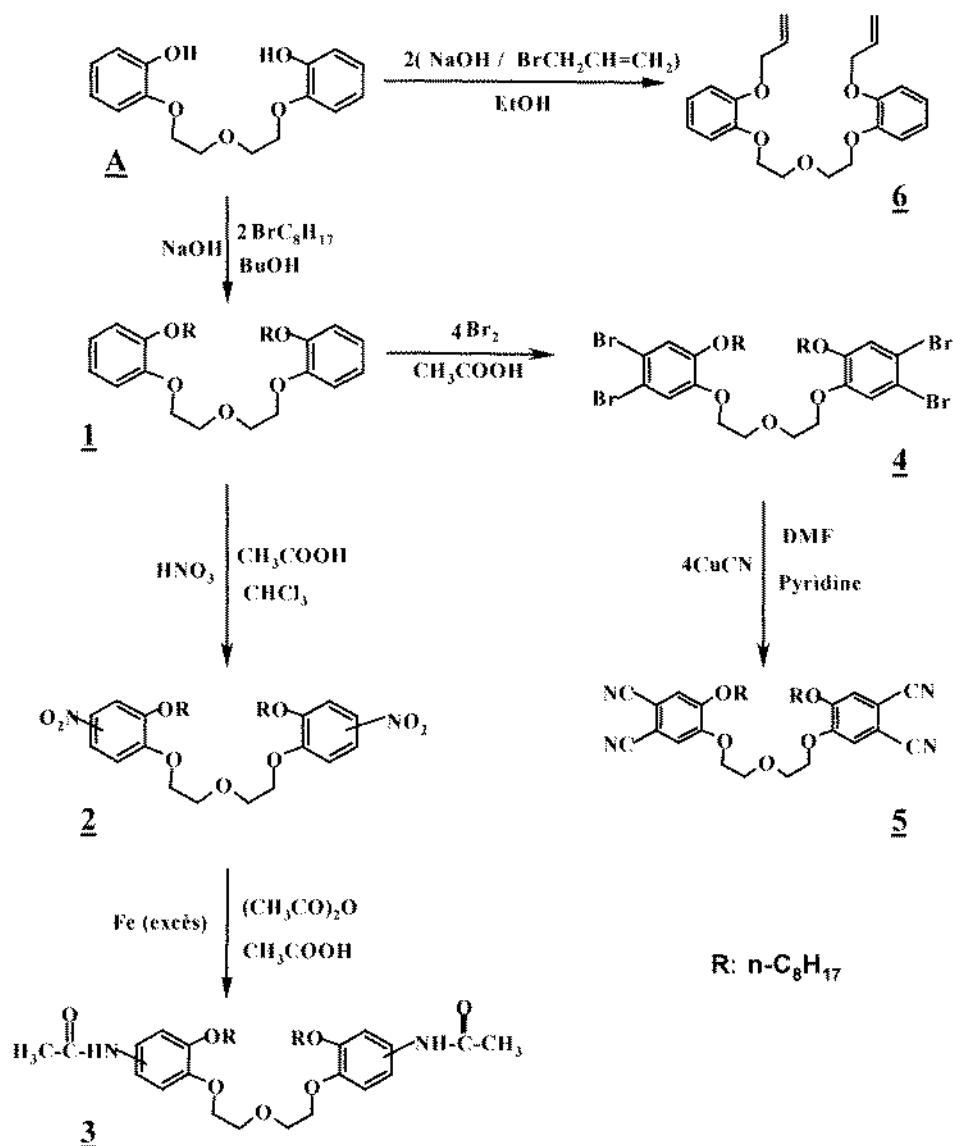


Figure 1 : Schéma de synthèse.

La synthèse du bis-2-2'-(2-propényloxyphénoxy)-diéthyl éther **6** dans du butanol donne un mélange huileux de quatre produits (**6** ; **6-a** ; **6-b** ; **6-c**), avec un rendement de 36%. Les pourcentages des constituants du mélange, déduits du spectre de masse obtenu par ionisation chimique, sont donnés dans le tableau I. La séparation des quatre produits n'a pas été tentée.

Tableau I : Composition du mélange obtenu dans le butanol.

Moécules				
Pourcentages	76%	11%	11.5%	1.5%

Afin d'aboutir au produit majoritaire **6** en minimisant les produits obtenus par la transposition allylique (**6-b** et **6-c**) la température du milieu réactionnel a été abaissée, en changeant le butanol par de l'éthanol et en diminuant la durée de la réaction de 48 heures à 24 heures. Ainsi, la réaction du 3-bromopropène sur le bis-phénol **A** dans de l'éthanol à l'ébullition, pendant 24 heures, a mené au dérivé bis-allylique **6** avec un rendement de 41%, ne contenant pas les contaminants issus de la transposition allylique.

Les autres transformations menées sur le bis-phénol **A** ; sont axées sur des réactions de nitration, de bromation et de cyanuration des dérivés bromés. Le tableau II regroupe les conditions opératoires suivies et les résultats obtenus au cours des synthèses.

Tableau II : Conditions opératoires et résultats obtenus.

N°	Réactifs	solvants	Durée (h)	T (°C)	Rdt (%)	F(°C)
1	A + 1-bromooctane	butanol	24	Eb	79	51
2	1 + (2 HNO ₃ , CH ₃ COOH)	CHCl ₃	6	0 - 10	65	83
3	2 + (CH ₃ CO) ₂ O	CH ₃ COOH	8	Eb	43	95
4	1 + 4 Br ₂	CH ₃ COOH	12	Eb	94	90
5	1 + 4 CuCN	DMF	48	Eb	47	120
6	A + bromo-propène	éthanol	24	Eb	41	38

La réaction de nitration mène au dérivé 4(5)-4'(5')-dinitré sous forme d'un mélange de trois isomères **2a**, **2b** et **2c** (Fig.2) qui sont détectés par spectroscopie de RMN ¹³C.

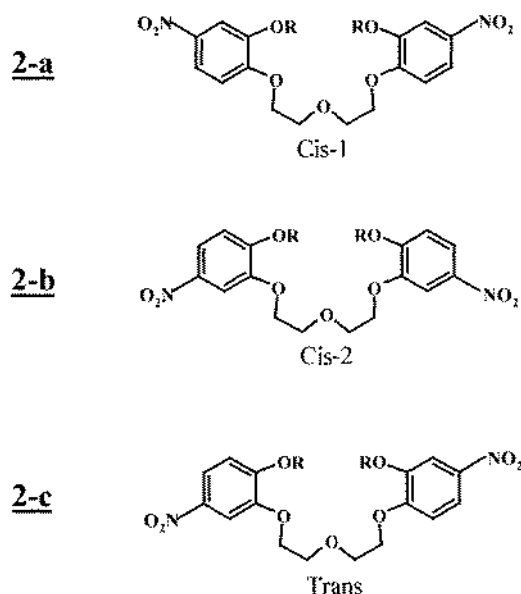


Figure 2 : Les isomères du dérivé **2**

Les structures de **1**, **2**, **3**, **4**, **5** et **6** ont été confirmées par plusieurs techniques spectroscopiques telles que IR, U.V, RMN ¹H, RMN ¹³C et SM (Tableau VIII). La figure 9 donne les désignations utilisées dans les résultats de l'analyse par RMN.

EXTRACTION ET COMPLEXATION :

Dans le présent travail, nous avons testé l'aptitude du bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther **1** et la nouvelle molécule fonctionnelle **2** à extraire les picrates alcalins en utilisant la méthode de l'extraction par des solvants organiques [8], [9]. Le système solvant utilisé est le mélange eau-



chloroforme. Les pourcentages d'extractions des cations alcalins ont été calculés en suivant la variation de la concentration de l'anion picrate dans la phase aqueuse par spectrophotométrie U.V à 354 nm avant et après extraction en présence du ligand. L'étude de l'extraction des picrates alcalins dans du chloroforme en présence des ligands **1** et **2** a révélé que le rendement de la mono-extraction ne dépasse pas 7 %. L'étude de la variation de la distribution des picrates alcalins en fonction de la concentration du chélatant dans la phase organique nous a permis d'aboutir à la stœchiométrie des complexes, aux constantes d'extraction et aux constantes de complexation apparentes dans le chloroforme à la température ambiante. Le tableau III réunit les différents pourcentages d'extraction obtenus pour les alcalins au moyen des podants fonctionnels synthétisés.

Tableau III : Rendements de l'extraction des cations alcalins (%) par les ligands **1** et **2**.

M [M] = 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	1					2				
	[Cr]* = 10 ⁻⁴	[Cr]* = 3.10 ⁻⁴	[Cr]* = 6.10 ⁻⁴	[Cr]* = 8.10 ⁻⁴	[Cr]* = 10 ⁻³	[Cr]* = 10 ⁻⁴	[Cr]* = 3.10 ⁻⁴	[Cr]* = 6.10 ⁻⁴	[Cr]* = 8.10 ⁻⁴	[Cr]* = 10 ⁻³
Li ⁺	0.3	0.7	1.1	1.5	1.8	1.1	1.9	2.1	2.9	3.4
Na ⁺	2.1	3.5	3.8	4.0	4.3	1.2	1.5	1.8	2.4	3.3
K ⁺	2.3	3.2	3.8	4.7	4.9	2.8	2.9	3.1	3.7	4.5
Rb ⁺	2.5	3.5	4.5	5.7	6.9	1.6	2.1	2.2	2.3	2.3
Cs ⁺	1.5	1.9	3.2	3.4	3.6	1.3	1.8	2.9	3.0	3.4

[Cr]*: concentration initiale du ligand dans la phase organique.

Pour déterminer les constantes d'extraction (K_{ex}), de complexation (k_c) ainsi que la stœchiométrie des complexes réalisés, les équations (Eq.1, Eq.2, Eq.3) suivantes ont été considérées. Ici M^+ , A^- et L indiquent respectivement ; le cation métallique, le contre anion et le ligand. (Avec $X^* = X$ en phase organique)

$$K_{ex} = \frac{[ML_n A]}{[M^+][A^-][L]^{n*}} \quad (\text{Eq.1})$$

$$K_c = \frac{[ML_n A]^*}{[L]^{n*}[MA]^*} \quad (\text{Eq.2})$$

$$D = K_{ex} \cdot (M_0 - M)(Cr_0 - nM)^n \quad (\text{Eq.3})$$

Dans l'équation 3, D est le coefficient de distribution des ions. M_0 , Cr_0 et M sont respectivement, la concentration initiale du cation dans la phase aqueuse, la concentration totale du ligand dans la phase organique et la concentration du cation extrait. Alors que n représente la stœchiométrie du complexe. Les constantes de distribution des picrates alcalins, entre l'eau et le chloroforme ont été déterminées par Cram [10].

Constantes d'extraction et de complexation :

Les différentes concentrations des cations alcalins dans la phase organique, sont déterminées par des mesures spectrométriques. La concentration du ligand est variable de 10^{-4} à 10^{-3} mol.l⁻¹ par pas de $2 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Ces mesures permettent d'aboutir à la constante d'extraction, de calculer la distribution D, des différents picrates alcalins et de tracer les courbes log D en fonction de $\log [(M_0 - M)(Cr_0 - nM)^n]$ **a**. La stœchiométrie des complexes a été estimée à partir de la linéarité des droites, en faisant varier à chaque fois n dans (Eq.3). La valeur de n qui donne la meilleure linéarité correspond à la stœchiométrie désirée. La stœchiométrie des différents complexes a été estimée de la même manière. Les constantes d'extraction ont été obtenues à partir des droites **a**. Les résultats sont alors mentionnés dans le tableau IV :

Tableau IV: Constantes de complexation ($\log K_c$), constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) et stœchiométries des complexes dans le chloroforme.

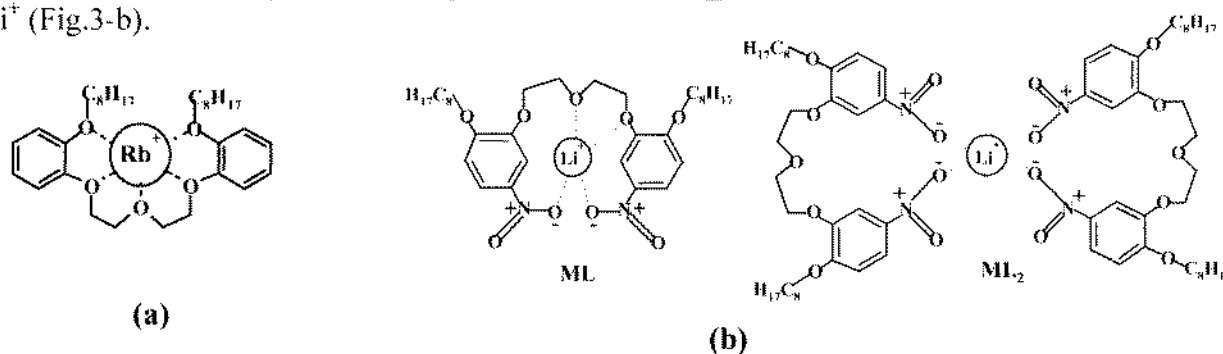
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
1					
stœchiométrie	1 : 1 1 : 2	1 : 1 1 : 2	1 : 1 1 : 2	1 : 1 1 : 2	1 : 1 1 : 2
$\log K_{ex}$	-1.20 -1.30	2.20 1.40	2.51 0.94	3.30 2.40	1.40 0.30
$\log K_c$	1.65 1.55	4.96 4.16	5.09 3.49	5.64 4.74	3.67 2.57
2					
Stœchiométrie	1 : 1 1 : 2	1 : 1 1 : 2	1 : 1 1 : 2	1 : 1 1 : 2	1 : 1 1 : 2
$\log K_{ex}$	2.10 1.10	1.60 0.20	2.50 1.40	1.0 0.10	2.10 1.10
$\log K_c$	4.95 3.95	4.36 2.96	5.09 3.99	3.34 2.44	4.37 3.37

Nous avons trouvé que les complexes existaient en solution sous différentes stœchiométries. Les stœchiométries trouvées pour les complexes (cation : ligand) étaient égales à 1:1 et 1:2 pour tous les métaux alcalins. Contrairement à la $DB_{15}C_5$ [11] qui a été trouvée sélective pour le lithium, nous avons trouvé que le podant **1** est sélectif pour le cation Rb^+ (Fig.3-a). La meilleure sélectivité du podant **1** est trouvée pour Rb^+ par rapport au lithium (rapport de sélectivité = 33000). Le tableau V regroupe les différentes sélectivités par le ligand acyclique **1** du Rb^+ par rapport aux autres cations alcalins.

Tableau V: Sélectivité du Rb^+ par rapport aux autres cations alcalins par le podant **1**.

Cations alcalins (i)	K^+	Na^+	Cs^+	Li^+
Sélectivité ($K_{Rb^+}^{ex} / K_{Cation}^{ex}$)	6	12	80	33000

Ce résultat est compréhensible, car les ligands étudiés sont à chaîne ouverte, ce qui leur permet de s'adapter aux cations de plus grandes dimensions. Vu les petites dimensions du Li^+ et l'effet encombrant des chaînes alkyles, le podant **1** devient incapable de l'extraire de la phase aqueuse vers la phase organique ($k_{ex} = 0,06$). Les groupements attracteurs NO_2 , qui sont également des groupes complexants, sur les cycles benzéniques de la molécule **2**, vont contribuer dans la complexation de Li^+ (Fig.3-b).


Figure 3 : Modèles de complexation des cations alcalins par les podants **1** (a) et **2** (b).

Le ligand **2** est trouvé sélectif pour K^+ . Le tableau VI regroupe les différentes sélectivités du ligand acyclique **2** pour l'ion K^+ par rapport aux autres cations alcalins.

Tableau VI: Sélectivité du K^+ par rapport aux autres cations alcalins par le podant **2**.

Cations alcalins (i)	Li^+	Cs^+	Na^+	Rb^+
Sélectivité ($K_{K^+}^{ex} / K_{Cation}^{ex}$)	2	2	7	30



Les résultats des constantes d'extraction sont cohérents avec les valeurs des rendements d'extraction puisqu'ils montrent l'effet de la substitution qui tend à affaiblir la stabilité du complexe ; il en est de même pour la constante de complexation.

FRAGMENTATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE

L'étude des dérivés **1**, **2** et **6** par spectrométrie de masse qui passe par l'identification de certains ions formés, permet de s'assurer des facteurs structuraux intervenant dans la détermination de leurs propriétés complexantes.

En se basant sur les mécanismes de fragmentation des éthers couronnes, en série aliphatique [12a] et aromatique [12b, c] proposés dans la littérature ; ainsi que ceux proposés pour les éthers couronnes nitrés [13a, b, c] et bromo-nitrés [14], on peut proposer des schémas de fragmentation pour les podants **1** ; **2** et **6**. Le tableau VII regroupe les principaux ions tirés des spectres de masse obtenus par impact électronique pour ces composés.

Tableau VII: Les principaux ions tirés des spectres de masse des composés **1**, **2** et **6**.

Molécules	M/z (%)
1	43(100%) ; 57(96%) ; 71(53%) ; 80(12%) ; 91(5%) ; 109(30%) ; 121(22%) ; 137(42%) ; 154(5%) ; 181(8%) ; 293(10%) ; 204(3%) ; 514(12%).
2	43(15%) ; 57(58%) ; 71(35%) ; 79(5%) ; 136(15%) ; 151(5%) ; 166(13%) ; 182(100%) ; 199(4%) ; 226(10%) ; 338(2%) ; 380(20%) ; 492 (3%) ; 604(7%).
6	41(88%) ; 52(28%) ; 65(23%) ; 80(40%) ; 91(15%) ; 105(50%) ; 121(100%) ; 136(85) ; 149(43%) ; 175(10%) ; 122(12%) ; 370(15%).

Nous donnons dans les figures 4, 5 et 6 des propositions de schémas partiels de fragmentation des molécules **1**, **2** et **6**. Ces schémas montrent quelques ions significatifs issus de la fragmentation des molécules étudiées.

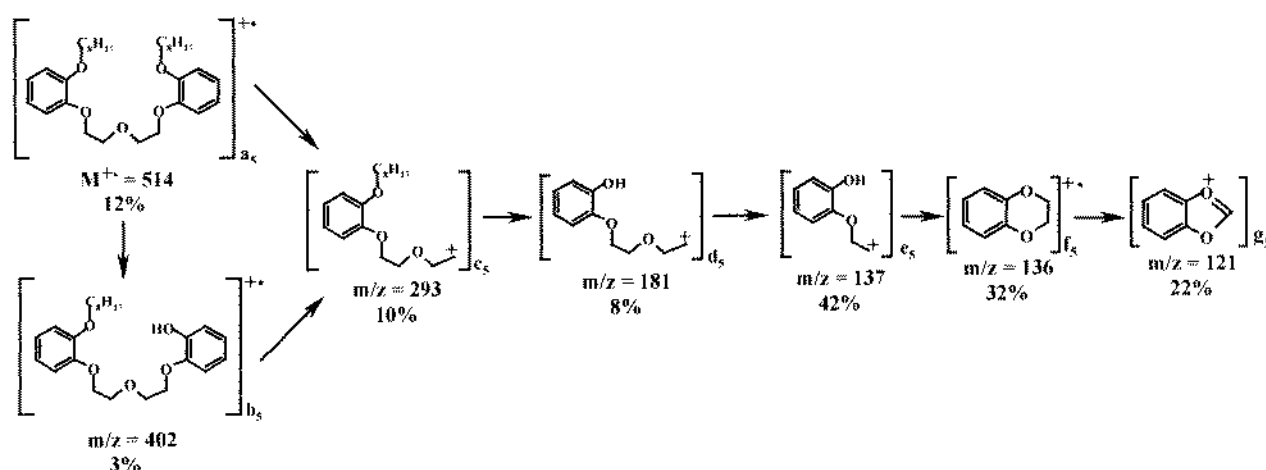


Figure 4 : Schéma de fragmentation du bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther **1**.

Les spectres de masse obtenus par IE des produits **1**, **2** et **6** ont donné des pics moléculaires relatifs au radical cation $M^{\bullet+}$, respectivement à $m/z = 514$ (12%) a_5 , 604(7%) a_6 , 370(15%) a_7 ; et des pics de base à $m/z = 43$ (100%), 182(100%), 121(100%). La comparaison de la fragmentation des molécules **1** et **6** qui n'ont aucun substituant sur leurs cycles benzéniques, montre qu'elles ont un pic commun à $m/z = 121$ avec des pourcentages de 22% g_5 et de 100% e_7 . La fragmentation de la molécule **2** présente un pic à $m/z = 166$ (13%) d_6 , cet ion diffère de ceux trouvés dans les spectres de

masse des molécules **1** et **6** ($m/z = 121$) seulement par la substitution d'un hydrogène par un groupement nitro.

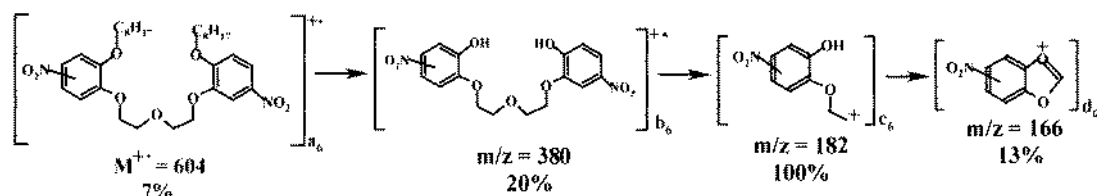


Figure 5 : Schéma de fragmentation du dinitro-bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther **2**.

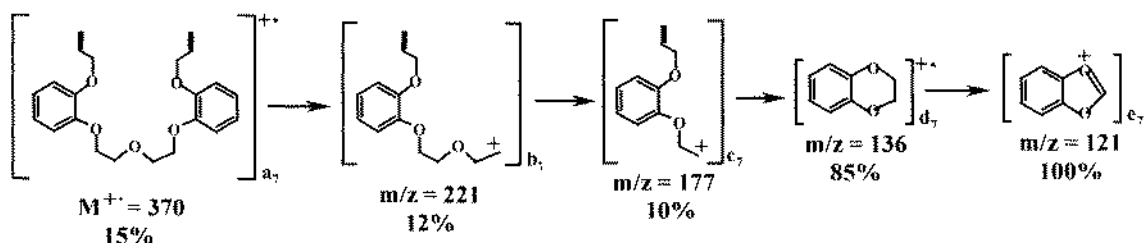


Figure 6 : Schéma de fragmentation du bis-2,2'-(2-propényloxyphénoxy)-diéthyl éther **6**.

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 15 à 30 mW. Les creusets utilisés sont soit en aluminium soit en acier inoxydable. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC 300 en prenant le TMS comme référence interne. Les spectres d'absorption U.V ont été enregistrés 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 IR-983 G en utilisant les produits en pastilles dans du KBr. Les spectres de masse ont été obtenus à l'aide d'un appareil Nermag R10-10C.

A- Synthèse du Bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther. **1**

On utilise un montage constitué d'un ballon tricol muni d'un agitateur magnétique chauffant, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. On introduit 5.8g (0.02 mol) de bis-phénol **A**, 1.8g (0.045 mol) de soude dans 70 ml de butanol puis on porte au reflux pendant 1 heure. On additionne lentement 7.73g (0.04 mol) de bromooctane dans 20ml de butanol et on porte à l'ébullition pendant 24 heures. A la fin de la réaction, on évapore le solvant sous vide, puis on lave le résidu par de l'eau distillée (3x200 ml). Enfin on lave le résidu par de l'hexane froid (2x20 ml) pour obtenir le produit brut sous forme de pâte de couleur noire. On lave ce produit pâteux par une solution aqueuse de soude à (5 %) (2x100 ml). On laisse le mélange reposer pendant 1 heure à température ambiante. On filtre, puis on lave le précipité par de l'eau distillée (5x100 ml), jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore. Le produit obtenu, sous forme de poudre de couleur beige, est séché puis recristallisé deux fois dans de l'éthanol. On obtient des cristaux blancs. $F = 51^{\circ}\text{C}$, $Rdt = 79\%$.

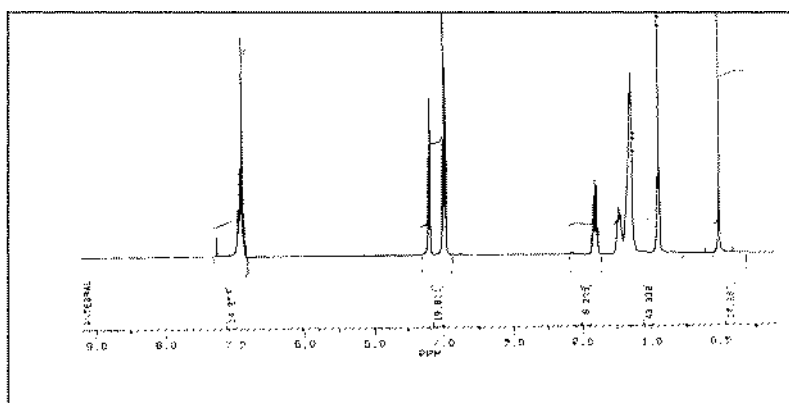


Figure 7: Spectre de RMN ^1H du composé **1** dans CDCl_3 .

B- Synthèse du dinitro-bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther. **2**

Dans un erlenmeyer de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 . On introduit 2.6g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) du bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther dans 20 ml de chloroforme et on additionne goutte à goutte 5 ml d'acide nitrique (65%) dans 10 ml d'acide acétique pur. On laisse réagir 6 heures, à une température comprise entre zéro et 10°C sous agitation magnétique. A la fin de la réaction on ajoute 100 ml d'eau distillée et on neutralise les acides en additionnant du carbonate de sodium jusqu'à un pH compris entre 8 et 9. La phase aqueuse est extraite par trois fois 20 ml de chloroforme. On évapore le solvant. Le produit obtenu est une poudre jaune qu'on triture dans de l'hexane pour enlever le produit **1** qui n'a pas réagi, qui lui est soluble dans l'hexane, alors que le dérivé dinitré ne l'est pas. $F = 83^\circ\text{C}$, $\text{Rdt} = 65\%$.

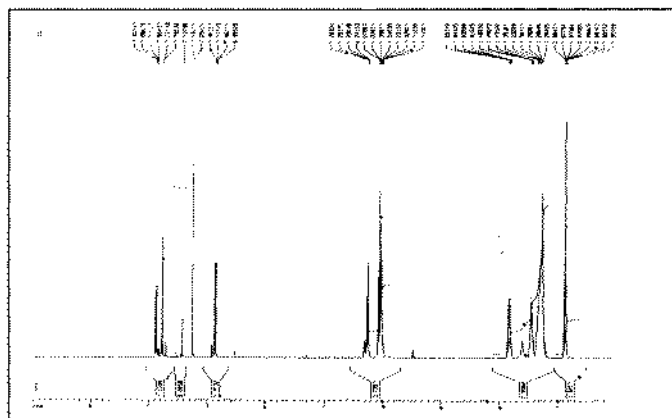


Figure 8: Spectre de RMN ^1H du composé **2** dans CDCl_3 .

C- Synthèse du diacétamido- bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther. **3**

On utilise un montage réactionnel constitué d'un ballon tricol muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 . On introduit dans une première étape 1,21g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) de **2** dans 10 ml d'acide acétique et 10 ml d'anhydride acétique. On agite jusqu'à dissolution du dinitro- RO_2 . On ajoute le fer (1,12 g) par petites quantités. On chauffe à 120°C pendant huit heures et on laisse refroidir. On verse le milieu réactionnel sur 100 ml d'eau glacée, puis on ajoute petit à petit 20 ml d'une solution aqueuse de soude (5%), jusqu'à pH basique ($\text{pH} \approx 12$). On filtre et on lave le solide obtenu avec de l'eau distillée (3x100ml). Le solide restant est extrait par (3x30 ml) de CHCl_3 . On évapore le solvant sous vide et on ajoute de l'éther (20 ml) pour dissoudre les produits qui n'ont pas réagi. Le dérivé **3** est extrait du résidu par (2x20 ml) d'éthanol. Après évaporation du solvant, on obtient un produit blanc. $F = 95^\circ\text{C}$, $\text{Rdt} = 43\%$.

D- Synthèse du Bis-2,2'-(4,5-dibromo-2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther. 4

On utilise un montage réactionnel constitué d'un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur magnétique chauffant. On introduit 2,57g (5.10^{-3} mol) du composé 1 dans 100 ml de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Après l'addition de 3,2g (2.10^{-2} mol) de Br_2 on porte au reflux pendant 12 heures. A la fin de la réaction on verse le contenu sur de la glace puis on filtre, ensuite on lave par de l'eau distillée (3x100) pour obtenir un produit blanc. Le produit est recristallisé dans de l'éthanol. $F = 90^\circ\text{C}$, $\text{Rdt} = 94\%$.

E- Synthèse du Bis-2,2'-(4,5-dicyano-2-octyloxyphénoxy)-diéthyl éther. 5

Dans un erlenmeyer rodé équipé d'un réfrigérant et d'un tube de garde au CaCl_2 , on introduit 2,075g ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mol) du composé 4; 0.895g (10^{-2} mol) de CuCN et 1 ml de pyridine dans 30 ml de D.M.F puis on porte au reflux pendant 48 heures. A la fin de la réaction on refroidit puis on lave le résidu par une solution aqueuse (4x100 ml) d'ammoniaque (28%). Ensuite on filtre et on lave le résidu par de l'eau distillée (5x100 ml). Enfin on recristallise le produit obtenu deux fois dans de l'éthanol pour obtenir un produit de couleur vert-clair. $F = 120^\circ\text{C}$, $\text{Rdt} = 47\%$.

F- Synthèse du Bis-2,2'-(2-propényloxyphénoxy)-diéthyl éther. 6

On utilise un montage constitué d'un ballon tricol muni d'un agitateur magnétique chauffant d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. On introduit 5,8g (0,02 mol) de bis-phénol A 1,8g (0.045 mol) de soude dans 70 ml d'éthanol puis on porte au reflux pendant 1 heure. On additionne lentement 4,84g (0.04 mol) de 3-bromopropène dans 20 ml d'éthanol et on porte à l'ébullition pendant 24 heures. On évapore le solvant sous vide puis on lave le résidu par de l'eau distillée (3x200ml). Le résidu est ensuite lavé par de l'hexane froid (2x20ml) pour obtenir un produit brut de couleur noire. Enfin on recristallise le produit obtenu, deux fois dans de l'éthanol pour obtenir une poudre de couleur blanche. $F = 38^\circ\text{C}$, $\text{Rdt} = 41\%$.

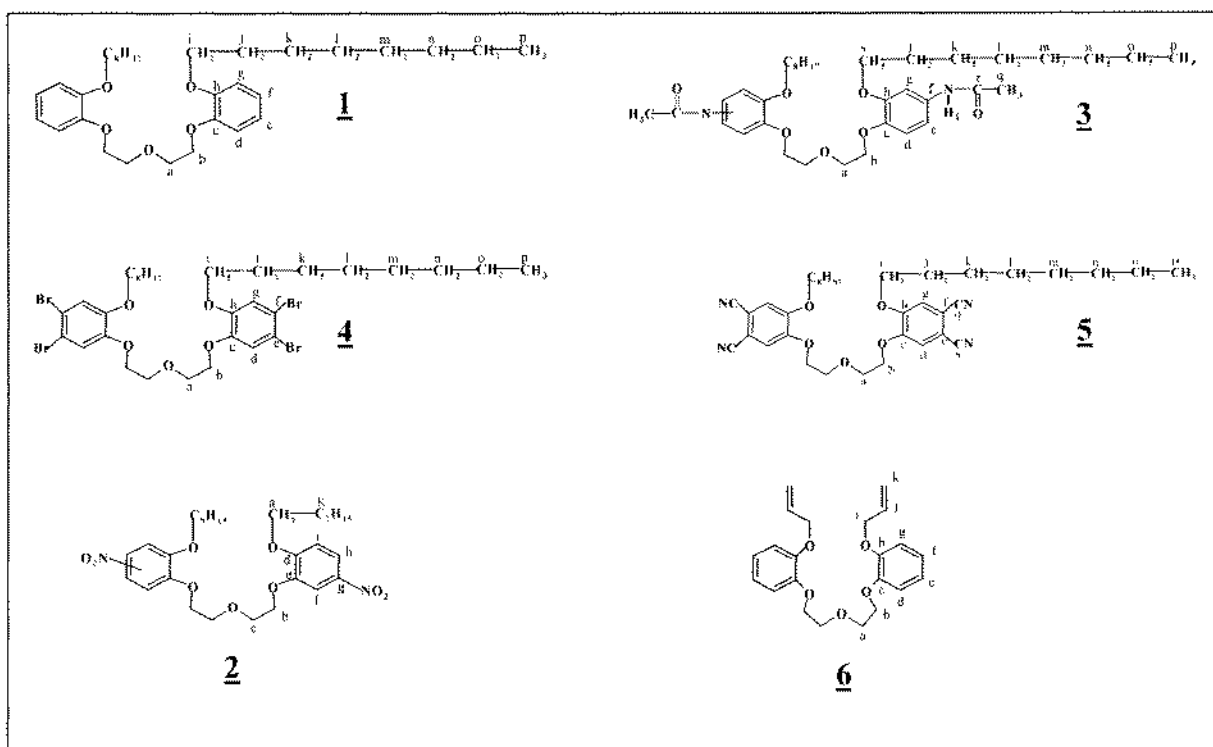


Figure 9 : Désignations utilisées des noyaux étudiés par RMN.



Tableau VIII : Caractéristiques spectroscopiques des produits synthétisés.

	IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	U.V (λ :nm) MeOH	RMN- ¹ H δ (ppm) dans CDCl ₃	RMN- ¹³ C δ (ppm) dans CDCl ₃	S.M MH ⁺ (g.mol ⁻¹)
1	$\nu_{\text{ar-H}} = 3067,$ $\nu_{\text{ar-CH}_2}^{\text{a}} = 2925,$ $\nu_{\text{ar-OR}}^{\text{a}} = 1252,$ $\nu_{\text{ar-OR}}^{\text{s}} = 1126.$	[C] = 4.10^{-5} M $\lambda_1 = 209, \epsilon_1 = 19000,$ $\lambda_2 = 224, \epsilon_2 = 15750,$ $\lambda_3 = 275, \epsilon_3 = 5000.$	$H_j; H_k; H_l; H_m; H_n; H_o; H_p = 0.9; 1.3; 1.4; 1.8; 4m; 30H.$ $H_i; H_b = 4.00; m; 8H.$ $H_a = 4.20; m; 4H.$ $H_d; H_e; H_f \text{ et } H_g = 6.90; m; 8H$	$C_j; C_k; C_l; C_m; C_n; C_o; C_p = 14.1; 22.6; 26.0; 29.2; 29.3; 29.4; 31.8.$ $C_i; C_a; C_b = 69.13; 69.17; 70.00.$ $C_e; C_f = 114.12; 115.20.$ $C_g; C_d = 121.14; 121.73.$ $C_c; C_h = 148.80; 149.51.$	$M_{\text{calculée}} = 514.74$ $M_{\text{trouvée}} = 514$
2	$\nu_{\text{ar-CH}_2}^{\text{s}} = 2840,$ $\nu_{\text{ar-NO}_2}^{\text{a}} = 1516,$ $\nu_{\text{ar-NO}_2}^{\text{s}} = 1338,$ $\nu_{\text{ar-O-R}}^{\text{s}} = 1281,$	[C] = 4.10^{-5} M $\lambda_1 = 207, \epsilon_1 = 48250,$ $\lambda_2 = 243, \epsilon_2 = 23500,$ $\lambda_3 = 286, \epsilon_3 = 14500,$ $\lambda_4 = 337, \epsilon_4 = 13750.$	$H_f = 7.76; d; 2H.$ $H_b = 7.88; dd; 2H.$ $H_i = 6.86; d; 2H.$ $H_b; H_a = 4.04; m; 8H.$ $H_c = 4.25; m; 4H.$ $H_k = 0.87; 1.30; 1.43; 1.65; 1.84; 5m; 30H.$	$C_k = 14.36; 19.21; 23.31; 25.1; 26.67; 29.82; 32.57.$ $C_a; C_c; C_b = 70.08; 70.46; 70.57.$ $C_d; C_e; C_f; C_g; C_h; C_i = 108.85; 112.62; 118.68; 141.94; 149.45; 155.91.$	$M_{\text{calculée}} = 604.73$ $M_{\text{trouvée}} = 604$
3	$\nu_{\text{NH}} = 3445$ (f), $\nu_{\text{NH}_2} = 3268$ (F), $\nu_{\text{ar-CH}_2}^{\text{s}} = 2924,$ $\nu_{\text{C=O}} = 1658$ (F),	[C] = 10^{-5} M $\lambda_1 = 208, \epsilon_1 = 80000,$ $\lambda_2 = 251, \epsilon_2 = 35000,$ $\lambda_3 = 285, \epsilon_3 = 13000,$	$H_a; H_b; H_i = 3.9; 4.0; 4.2; 3m; 12H.$ $H_g; H_e; H_d = 6.8; 7.0; 7.2; 3m; 6H.$ $H_l = 7.83; 8.4; 2p; 2H.$ $H_q = 2.24; m; 6H.$ $H_j; H_k; H_l; H_m; H_n; H_o; H_p = 0.86; 1.21; 1.78; 2.18; 4m; 30H.$	$C_j; C_k; C_l; C_m; C_n; C_o; C_p = 29.40; 26.11; 29.28; 29.27; 31.81; 22.63; 14.07.$ $C_i; C_b; C_a = 68.62; 68.73; 70.00.$ $C_e; C_h; C_g; C_d; C_c; C_f = 143.61; 148.21; 103.39; 112.11; 114.99; 134.03.$ $C_r; C_q = 168.64; 24.09.$	$M_{\text{calculée}} = 628.84$ $M_{\text{trouvée}} = 628$
4	$\nu_{\text{ar-CH}_2}^{\text{a}} = 2923,$ $\nu_{\text{ar-OR}}^{\text{a}} = 1204,$ $\nu_{\text{ar-OR}}^{\text{s}} = 1133,$ $\nu_{\text{ar-Br}} = 642.$	[C] = 5.10^{-5} M $\lambda_1 = 207, \epsilon_1 = 26800,$ $\lambda_2 = 209, \epsilon_2 = 28000,$ $\lambda_3 = 234, \epsilon_3 = 7560,$ $\lambda_4 = 293, \epsilon_4 = 1940,$	$H_j; H_k; H_l; H_m; H_n; H_o; H_p = 0.87; 1.23; 1.42; 1.74; 4m; 30H$ $H_x = 3.9; m; 8H.$ $H_y = 4.11; 2 m; 4H.$ $H_a; H_b = 7.05; 7.11; m; 4H.$	$C_j; C_k; C_l; C_m; C_n; C_o; C_p = 29.40; 26.11; 29.28; 29.27; 31.81; 22.63; 14.07.$ $C_i; C_b; C_a = 68.62; 68.73; 69.87.$ $C_e; C_h; C_g; C_d; C_c; C_f = 147.59; 147.01; 116.92; 116.22; 114.05; 114.42.$	$M_{\text{calculée}} = 830.32$ $M_{\text{trouvée}} = 830$
5	$\nu_{\text{ar-CH}_2}^{\text{a}} = 2914,$ $\nu_{\text{ar-CN}} = 2228,$ $\nu_{\text{ar-OR}}^{\text{a}} = 1218,$ $\nu_{\text{ar-OR}}^{\text{s}} = 1133.$	[C] = 5.10^{-5} M $\lambda_1 = 214, \epsilon_1 = 10400,$ $\lambda_2 = 235, \epsilon_2 = 33200,$ $\lambda_3 = 283, \epsilon_3 = 9500,$	$H_j; H_k; H_l; H_m; H_n; H_o; H_p = 0.88; 1.3; 1.45; 1.8; 4m; 30H.$ $H_b; H_i = 4.00; m; 8H.$ $H_a = 4.23; m; 4H.$ $H_d; H_g = 7.17; 7.22; 2 m; 4H.$	$C_j; C_k; C_l; C_m; C_n; C_o; C_p = 14.02; 22.56; 25.69; 28.65; 29.12; 31.67.$ $C_i; C_b; C_a = 68.99; 69.44; 69.66.$ $C_e; C_h; C_g; C_d; C_c; C_f = 116.73; 115.91; 115.75; 109.07; 108.17; 96.04.$ $C_r; C_q = 151.97; 152.53.$	$M_{\text{calculée}} = 614.77$ $M_{\text{trouvée}} = 614$
6	$\nu_{\text{ar-CH}_2}^{\text{a}} = 2925,$ $\nu_{\text{C=C}} = 1647,$ $\nu_{\text{ar-OR}}^{\text{s}} = 1127,$	[C] = 4.10^{-5} M $\lambda_1 = 204, \epsilon_1 = 46250,$ $\lambda_2 = 223, \epsilon_2 = 18750,$ $\lambda_3 = 275, \epsilon_3 = 9500,$	$H_a = 4.18; m; 4H.$ $H_b = 4.57; m; 4H.$ $H_c; H_d; H_e; H_f = 6.93; m; 8H.$ $H_i = 5.36; m; 4H.$ $H_h = 6.00; m; 2H.$	$C_a = 68.51; C_b = 68.9.$ $C_i = 69.3.$ $C_d = 114.2; C_e = 114.6; C_f = 114.8; C_g = 115.2.$ $C_k = 115.6; C_j = 133.6.$ $C_c = 148.8; C_h = 148.9.$	$M_{\text{calculée}} = 370.44$ $M_{\text{trouvée}} = 370$



G- Extraction:

Dans un flacon en verre de 30 ml, on introduit 10 ml d'une solution aqueuse de picrate alcalin [4] Pic.M (Li, Na, K, Rb et Cs) à la concentration de 10^{-5} mol.L⁻¹ et 10 ml d'une solution du ligand dans du chloroforme dont la concentration varie entre 10^{-4} mol.L⁻¹ et 10^{-3} mol.L⁻¹. On agite à 300 trs/mn pendant 4h à la température ambiante puis on laisse décanter 12h. A l'aide des mesures des absorbances on aboutit à la valeur de la concentration des cations extraits.

Dans tous les cas, la concentration du picrate alcalin extrait a été déterminée à partir de la relation :

$$[M^+]^* = [M^+]_0 (1 - (A - A_s) / A_{et})$$

$$\%E = [M^+]^* / [M^+]_0 = (1 - (A - A_s) / A_{et}) \cdot 100$$

Avec A: Absorbance de la phase aqueuse après extraction.

A_s: Absorbance de l'eau saturée par le chloroforme, en absence de picrate.

A_{et}: Absorbance de la phase aqueuse de sel de concentration 10⁻⁵ M réalisée en l'absence de ligand.

[M⁺]*: concentration du cation dans la phase organique.

[M⁺]₀: concentration initiale du cation dans la phase aqueuse.

CONCLUSION :

Dans ce travail basé sur la synthèse, la caractérisation et des études physico-chimiques, nous avons dans un premier temps synthétisé le bis-2,2'-(2-octyloxyphénoxy)-diéthyléther **1** et le bis-2,2'-(2-propényloxyphénoxy)-diéthyléther **6** à partir du bis-2,2'-(2-hydroxyphénoxy)-diéthyléther **A** selon une méthode de Pedersen [6]. La fonctionnalisation du RO₅ **1** nous a conduits à l'obtention des nouveaux dérivés: le dinitré **2**, le diacétamide **3**, le tétrabromé **4** et le tétranitrile **5**. Le dérivé dinitré et le diacétamide ont été obtenus sous forme de mélanges d'isomères. Vu que les podants sont des molécules acycliques souples, leurs cavités de complexation sont plus grandes que celles des éthers couronnes ayant le même nombre d'oxygènes. Ceci a entraîné que le podant **1** est sélectif pour l'extraction de l'ion Rb⁺ par rapport aux autres ions alcalins alors que la DB₁₅C₅ est sélective du Li⁺ [11]. La présence des groupements NO₂, attracteurs et complexants rend la molécule **2** plus rigide et améliore l'extraction des cations de petites dimensions. Le rendement de l'extraction de Li⁺ assisté par **2** est de 3,4 % contre 1,8 % en présence du ligand **1**. Aussi les stœchiométries des complexes trouvées à 25°C sont à la fois des types ML et ML₂ pour tous les métaux alcalins.

Remerciement : Nous remercions vivement Mme M. Sellier responsable du service de spectrométrie de masse, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour l'enregistrement des spectres de masse.

REFERENCES:

- [1] a- C. J. Pedersen; *J. Am. Chem. Soc.*, 89, (1967), 7017.
b- C. J. Pedersen; *J. Am. Chem. Soc.*, 92, (1970), 386.
c- C. J. Pedersen; *J. Am. Chem. Soc.*, 92, (1970), 391.
- [2] a- V. S. Ijeri et A. K. Srivastava; *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001), 943.
b- V. S. Ijeri et A. K. Srivastava; *J. Chem. Eng. Data.*, 47, (2002), 346.
c- V. S. Ijeri et A. K. Srivastava; *Polyhedron.*, 22, (2003), 569.
- [3] R. Ostaszewski, L. Prodi et M. Montalti; *Tetrahedron.*, 55, (1999), 11553.
- [4] A. A. Varnek, J. E. Ten Elshof, A. S. Glebov, V. P. Solov, V. E. Baulin et E. N. Tsvetkov ; *J. Mol. Struct.*, 271 (1992) 311.



- [5] a- D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson et G. M. Lein; *J. Am. Chem. Soc.*, 101, (1979), 6752.
b- K. N. Trueblood, C. B. Knobler, E. Maverick, R. C. Helgeson, S. B. Brown et D. J. Cram; *J. Am. Chem. Soc.*, 103, (1981), 5594.
c- D. J. Cram et K. N. Trueblood; *Top. Curr. Chem.*, 98, (1981), 43.
- [6] C. J. Pedersen; *J. Am. Chem. Soc.*, 89(26), (1967), 2495.
- [7] D.J. Cram; *Acc. Chem. Res.*, 11, (1978), 8.
- [8] F. Ammari, T. Mhamdi, G. Jaouen et F. Meganem; *J. Soc. Chim. Tun.*, 8, (2000), 771.
- [9] F. Arnaud Neu, J. K. Brawne, D. Byrne, D. J. Marrs, M. A. Mc. Kervy, P. O'Hagan, M. J. Schwing-Weill et A. Walker; *Eur. J. Chem.*, 5, (1999), 180.
- [10] K. E. Koenig, G.M. Lein, P. Stuckler, T. Kaneeda et D. J. Cram; *J. Am. Chem. Soc.*, 101: 13, (1979), 3553.
- [11] G. Yapar et Ç. Erk; *J. Incl. Phenom.*, 42, (2002), 145.
- [12] a- F. Van. Gaever, C. C. Van de Sande, M. Bucquoye et E. J. Goethals ; *Org. Mass. Spectrom.*, 13(8), (1978), 486.
b- H. Gleispach, H. J. Leis ; *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, 24, (1996), 163.
c- F. Ammari, A. Ould Haddou et F. Meganem ; *Rev. Fac. Sci. Biz.*, 1, (2002), 51.
- [13] a- A. De Souza Gomes et C. M. Firemand Oliveira ; *Org. Mass. Spectrom.*, 12(6), (1977), 407.
b- F. Ammari, A. Ould Haddou et F. Meganem ; *Phys. Chem. News.*, 8, (2002), 117.
c- F. Ammari, A. Ould Haddou et F. Meganem ; *Rev. Fac. Sci. Biz.*, 1, (2002), 60.
- [14] F. Ammari, A. Ouerghui et F. Meganem., *Phys. Chem. News.*, 17, (2004), 101.