

## DIBENZOPYRIDINO-18-COURONNES-6 POLYFONCTIONNELLES : SYNTHÈSE EXTRACTION DES CATIONS ALCALINS ET ÉTUDE D'ACIDITÉ

A. BEN HADJ AMOR, F. MEGANEM \*

\* *Laboratoire de synthèse organique, Faculté des sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna, Bizerte, Tunisie*

(Soumis en mars 2001, accepté en juin 2002)

**ABSTRACT :** This research is a contribution to the synthesis of functionalized dibenzo-pyridino-18-crown-6 ( DB-P-18-C-6 ). The functions bromo and nitro were fixed on the aromatic rings. New di and tri substituted derivatives of DB-P-18-C-6 were synthesized. The substituted crowns were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, IR, U.V, MS and elemental analysis. Likewise, we have tested these crowns for their complexing properties for alkali cations by the determination of extraction equilibrium constants ( *K<sub>e</sub>* ) and the complexation constants ( *K<sub>c</sub>* ). The determination of p*K<sub>a</sub>* for these compounds was realized by different methods and in different solvent systems.

**Key words:** Dibenzo-pyridino-18-crown-6, Synthesis, Fictionalisation, Extraction, Acidity.

**RESUME:** Le présent travail est une contribution à la synthèse de la dibenzo-pyridino-18-couronne-6 fonctionnalisée. Les fonctions bromo et nitro, ont été fixées sur les noyaux benzéniques. Les nouveaux dérivés de la DB-P-18-C-6, di et trisubstitués ont été synthétisés. Les couronnes substituées ont été caractérisées par RMN-<sup>1</sup>H, IR, U.V, SM et analyse élémentaire. De même, nous avons testé ces couronnes pour leurs propriétés complexantes pour les cations alcalins en déterminant leurs constantes d'extraction ainsi que les constantes de complexation. La détermination des p*K<sub>a</sub>* des pyridinocouronnes est réalisée par différentes méthodes et dans différents solvants.

**Mots clefs :** Dibenzo-pyridino-18-couronne-6, Synthèse, Fonctionnalisation, Extraction, Acidité.

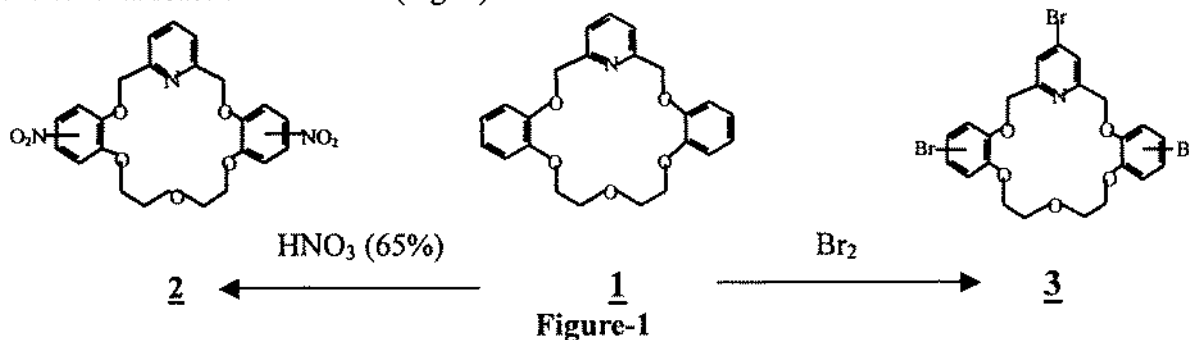
### INTRODUCTION

Les composés couronnes contenant des unités hétérocycliques possèdent des propriétés de complexation différentes de celles des éthers couronnes classiques. Nous décrivons dans le présent travail la synthèse ainsi que quelques études physico-chimiques des dérivés **2** et **3** avec la pyridine comme unité de substitution . Plus particulièrement, l'étude portera sur la dibenzo-pyridino-18-couronne-6 fonctionnalisée par des groupements bromo et nitro .

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### Synthèse et caractérisation :

La dibenzo-pyridino-18-couronne-6 **1** synthétisée selon la méthode de Weber [1] a été utilisée comme réactif pour toutes les synthèses de fonctionnalisation portant sur les cycles benzéniques ainsi que sur le cycle pyridino. Les synthèses entreprises dans notre laboratoire sont regroupées dans le schéma réactionnel suivant (Fig. 1) :

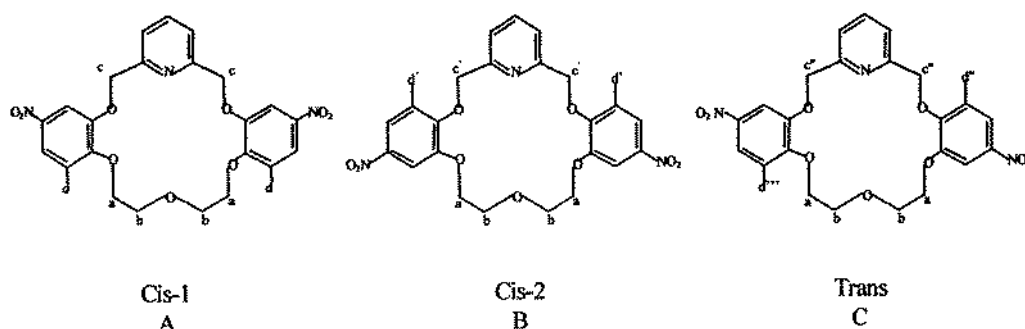


Les transformations sont axées sur des réactions de nitration et de bromation. Le tableau 1 regroupe les conditions opératoires suivies et les résultats obtenus au cours des synthèses.

**Tableau -1 : Conditions opératoires et résultats obtenus .**

N°	Réactifs	solvants	Durée (h)	T°C	Rdt (%)	F°C
<u>2</u>	<u>1</u> + ( 2 HNO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> COOH )	CHCl <sub>3</sub>	24	20	81	225-246
<u>3</u>	<u>1</u> + 3 Br <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	24	60	50	184

La réaction de nitration mène au dérivé 4(5)–4'(5')- dinitré sous forme d'un mélange d'isomères . Le diagramme de DSC du 4 (5)-4' (5')-dinitro-dibenzo-pyridino-18-couronne-6 présente deux pics endothermiques de fusion ( F<sub>1</sub> = 225°C, F<sub>2</sub> = 246°C ) . On peut dire que deux des trois isomères ( A, B, C ) ( Fig. 2 ) possibles ont des points de fusion comparables ou même confondus , ou bien l'un des trois isomères existe en faible quantité par rapport aux deux autres.



**Figure -2**

La RMN-<sup>1</sup>H de la fraction recristallisée dans de l'éthanol , montre l'existence des trois isomères ( Tableau -2)

**Tableau -2 : RMN-<sup>1</sup>H de la DN-DB-P-18-C-6 2**

δ ppm	Attributions
4,20	a
3,90	b
5,18 5,30 5,19	c c' c''

On ne trouve que deux doublets à δ < 7 ppm ce qui suggère que H<sub>d'</sub> et H<sub>d</sub> sortent au même déplacement chimique . De même H<sub>d''</sub> et H<sub>d</sub> sortent au même déplacement chimique sur le spectre. L'intégration confirme les rapports suivants : (Domaine 6,5 – 8 ppm 9H ; Domaine 5,1 – 5,3 ppm 4H ; Domaine 3,9 – 4,2 ppm 8H ) .

La réaction de bromation de 1 mène au dérivé tribromé 3 .Le diagramme de DSC du 4(5), 4' (5'), 3'' (5'')-tribromo-dibenzo-pyridino-18-couronne-6 présente un pic endothermique à 184°C ; or théoriquement on s'attendait à trois isomères ( A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> ) ( Fig-3 ) ce qui laisse supposer que les différents isomères ont des points de fusion très proches, ou bien il ya des isomères qui existent en très faible quantité par rapport aux autres .

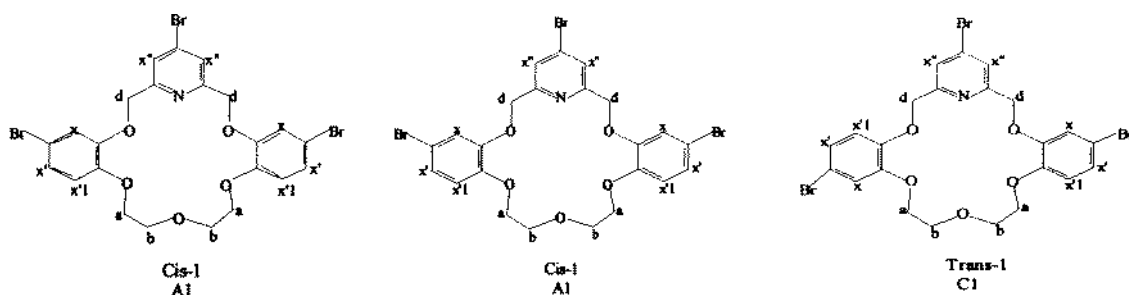


Figure –3

Les structures de **2** et **3** ont été confirmées par plusieurs techniques spectroscopiques telles que IR, U.V, RMN-<sup>1</sup>H et SM ( Tableau- 3 ).

Tableau- 3 : Caractéristiques spectroscopiques des couronnes fonctionnelles .

	<b>2</b>	<b>3</b>
IR (KBr) ν(cm <sup>-1</sup> )	ν <sub>ar-H</sub> = 3082, ν <sup>a</sup> <sub>ar-CH2</sub> = 2917, ν <sup>s</sup> <sub>ar-NO2</sub> = 1340, ν <sup>a</sup> <sub>ar-NO2</sub> = 1520, ν <sup>s</sup> <sub>ar-o-c</sub> = 1136	ν <sub>ar-H</sub> = 3005, ν <sup>a</sup> <sub>ar-CH2</sub> = 2929 , ν <sup>s</sup> <sub>ar-o-c</sub> = 1136, δ <sub>ar-Br</sub> = 638
S.Raman ν(cm <sup>-1</sup> )	ν <sub>a</sub> (C-O-C) = 1094, ν <sub>a</sub> (C-N) = 1277, ν <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> ) = 1337, ν <sub>a</sub> (NO <sub>2</sub> ) = 1587, δ (CH <sub>2</sub> ) = 1425	-
U.V ( λ: nm ) MeOH	[C] = 3,31.10 <sup>-5</sup> M  λ <sub>1</sub> = 202, ε <sub>1</sub> = 21450, λ <sub>2</sub> = 239, ε <sub>2</sub> = 8460, λ <sub>3</sub> = 336, ε <sub>3</sub> = 5136.	[C] = 4,35.10 <sup>-5</sup> M  λ <sub>1</sub> = 206, ε <sub>1</sub> = 45240 , λ <sub>2</sub> = 232, ε <sub>2</sub> = 11470, λ <sub>3</sub> = 285, ε <sub>3</sub> = 5290.
RMN- <sup>1</sup> H δ (ppm) CDCl <sub>3</sub>	H <sub>a</sub> = 4.20; m; 4H. H <sub>b</sub> = 3.90; m; 4H H <sub>c</sub> , H <sub>c'</sub> et H <sub>c''</sub> = 5.18; 5.19; 5.30; s; s; s; 4H. H <sub>d</sub> et H <sub>d'</sub> = 7.05; d, 1H. H <sub>d''</sub> et H <sub>d'''</sub> = 6.9 ; d ; 1H	H <sub>a</sub> = 4.11; m; 4H. H <sub>b</sub> = 3.79; m; 4H H <sub>d</sub> = 5.16; s; 4H. H <sub>x'</sub> = 6.81, d, 2H H <sub>x''</sub> = 7.05; dd; 2H. H <sub>x</sub> = 7.20; d; 2H. H <sub>x'''</sub> = 7.70 ; s; 2H.
S.M MH <sup>+</sup>	M <sub>calculée</sub> = 484,44 g mol <sup>-1</sup> M <sub>trouvée</sub> = 484 g mol <sup>-1</sup>	M <sub>calculée</sub> = 631,13 g mol <sup>-1</sup> M <sub>trouvée</sub> = 631g mol <sup>-1</sup>

### Extraction :

Dans le présent travail , nous avons testé l'aptitude de la dibenzo-pyridino-18-couronne-6 et des nouvelles couronnes fonctionnelles synthétisées **2** et **3** à extraire les picrates alcalins en utilisant la méthode de l'extraction par les solvants organiques [2], [3]. Le système solvant utilisé 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

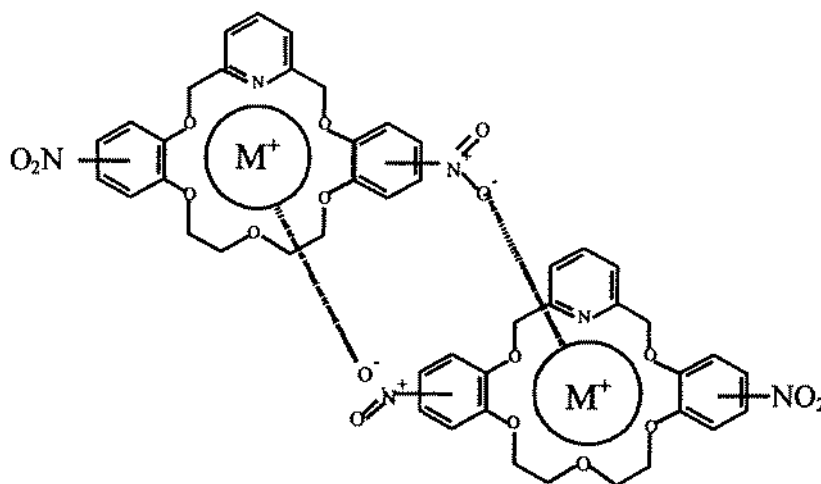
spectrophotométrie U.V à 354 nm avant et après extraction en présence du ligand . Les valeurs données sont la moyenne de cinq expériences identiques. Le tableau-4 réunit les différents pourcentages d'extraction obtenus pour les alcalins au moyen des couronnes fonctionnelles synthétisées.

**Tableau 4:** Rendements de l'extraction des cations alcalins (%)

M [M] = 10 <sup>-5</sup> mol.l <sup>-1</sup>	[Cr] <sup>*</sup> = 10 <sup>-4</sup> mol.l <sup>-1</sup>			[Cr] <sup>*</sup> = 3.10 <sup>-4</sup> mol.l <sup>-1</sup>		
	1	2	3	1	2	3
Li <sup>+</sup>	4,68	4,60	4,50	6,96	6,93	6,53
Na <sup>+</sup>	4,85	4,75	4,56	8,35	7,12	6,64
K <sup>+</sup>	6,49	6,33	6,08	8,71	8,40	8,18
Rb <sup>+</sup>	6,61	6,09	5,82	9,09	8,25	7,92
Cs <sup>+</sup>	3,82	3,79	3,74	6,11	6,08	5,98
	[Cr] <sup>*</sup> = 6.10 <sup>-4</sup> mol.l <sup>-1</sup>			[Cr] <sup>*</sup> = 10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup>		
Li <sup>+</sup>	8,75	8,70	8,18	10,30	10,20	9,90
Na <sup>+</sup>	9,20	9,18	8,35	11,41	10,73	10,51
K <sup>+</sup>	10,41	10,30	9,94	11,64	11,50	11,41
Rb <sup>+</sup>	10,99	9,96	9,38	12,62	11,30	10,60
Cs <sup>+</sup>	8,42	8,04	7,95	10,29	9,98	9,88

[Cr]<sup>\*</sup> : concentration initiale du ligand dans la phase organique.

On constate qu'avec la dibenzo-pyridino-18-couronne-6, le cation Rb<sup>+</sup> est mieux extrait que les autres cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>). Par contre pour la dinitro-dibenzo-pyridino-18-couronne-6 et la tribromo-dibenzo-pyridino-18-couronne-6 le cation qui est extrait en plus grande quantité est K<sup>+</sup>, ceci peut-être justifié par la présence des groupements attracteurs qui rendent la molécule plus rigide d'où l'extraction du rubidium devient plus difficile puisqu'il ne convient pas parfaitement à la cavité du ligand du point de vue dimension. La diminution du rendement d'extraction dans les cas de la dinitro-dibenzo-pyridino-18-couronne-6 et de la tribromo-dibenzo-18-couronne-6 peut s'expliquer aussi par la présence des groupements attracteurs (NO<sub>2</sub>, Br) qui affaiblissent l'engagement des doublets des oxygènes de la cavité dans d'autres édifices. Bien que le groupement NO<sub>2</sub> a un effet inductif attracteur plus fort que celui du brome on voit que pour tous les ions, l'extraction est meilleure dans le cas du dérivé dinitré, ceci peut être justifié par la tendance du groupement nitro à stabiliser les complexes métalliques au cours de l'extraction par l'établissement d'interactions intercycliques (Fig.4) ; ce qui n'est pas possible pour le dérivé tribromé.



Interaction inter - cyclique

**Figure -4**

Pour déterminer les constantes d'extraction (  $K_{ex}$  ) et de complexation ainsi que la stœchiométrie des complexes réalisés nous avons écrit :

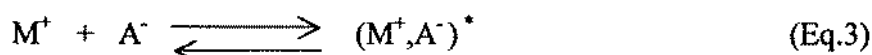
( avec  $X^* = X$  en phase organique )



$$K_{ex} = \frac{[ MCr_n A ]^*}{[ M^+ ] [ A^- ] [ Cr ]^{n*}} \quad (Eq.2)$$

ici  $M^+$  ,  $A^-$  et  $Cr$  indiquent respectivement ; le cation métallique, le contre anion et l'éther couronne.

L'équation .1 est le résultat de deux équilibres :



$$K_d = \frac{[MA]^*}{[M^+][A^-]} \quad (Eq.4)$$

où  $K_d$  est la constante de distribution.



$$K_c = \frac{[ MCr_n A ]^*}{[ Cr ]^{n*} [ MA ]^*} \quad (Eq.6)$$

avec  $K_c$  : constante de complexation dans la phase organique .

$$K_{ex} = K_d \cdot K_c \quad (Eq.7)$$

Soit  $D$  le coefficient de distribution décrit par (Eq.8) .

$$D = \frac{[ MCr_n A ]^*}{[ M^+ ]} \quad (Eq.8)$$

D'autre part les équations 2 et 8 permettent d'aboutir suivant la valeur de  $n$  à  $D$  :

$$D = K_{ex} \cdot (M_0 - M) (Cr_0 - nM)^n \quad (Eq.9)$$

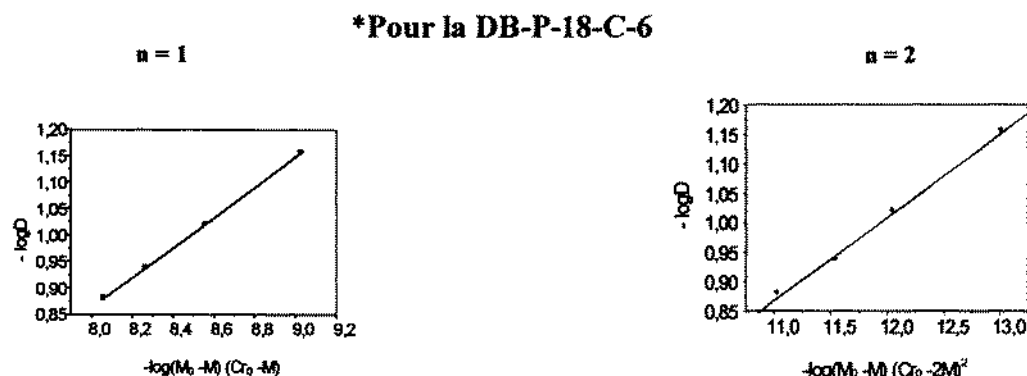
Où  $D$  est le coefficient de distribution.  $M_0$ ,  $Cr_0$ ,  $M$  sont respectivement la concentration initiale du cation dans la phase aqueuse, la concentration totale de l'éther couronne dans la phase organique et la concentration du cation extrait ;  $n$  représente la stœchiométrie du complexe. Les constantes de distribution des picrates alcalins entre l'eau et le chloroforme ont été déterminées par Cram [4] et utilisées telles quelles .

#### Constantes d'extraction et de complexation :

Les différentes concentrations des cations alcalins dans la phase organique sont déterminés par des mesures spectrophotométriques . La concentration de l'éther couronne est variable de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> par pas de  $2 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>. Ces mesures ont permis d'aboutir à la constante d'extraction afin de calculer la distribution  $D$  des différents picrates alcalins et de tracer les courbes  $\log D$  en fonction de  $\log[(M_0 - M) (Cr_0 - nM)^n]$ .

La stœchiométrie des complexes a été estimée à partir de la linéarité des courbes, en faisant varier à chaque fois  $n$  . La valeur de  $n$  qui donne la meilleure linéarité correspond à la stœchiométrie désirée .

Ainsi les courbes figurées ci-dessous ont montré que la complexation du cation potassium par la DB-P-18-C-6 conduit à un complexe ML.



$-\log D$  en fonction de  $-\log (M_0 - M) (Cr_0 - M)$   
en présence de la DB-P-18-C-6 ( )  $K^+$

**Figure. 5-a**

$-\log D$  en fonction de  $-\log (M_0 - M) (Cr_0 - 2M)^2$   
en présence de la DB-P-18-C-6 ( )  $K^+$

**Figure. 5-b**

La stœchiométrie des différents complexes a été estimée de la même manière. Les constantes d'extraction ont été obtenues à partir de la pente de la droite. Les résultats sont alors mentionnés dans le tableau -5

**Tableau 5 :** Constantes de complexation  $\log K_c$ , Constantes d'extraction  $\log K_{ex}$  et stœchiométrie dans le chloroforme.

	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
<u>1</u>					
Stœchiométrie	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
$\log K_{ex}$	2,07	2,26	1,52	1,71	2,91
$\log K_c$	4,92	5,02	4,11	4,07	5,18
<u>2</u>					
Stœchiométrie	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
$\log K_{ex}$	2,04	2,23	1,42	1,58	2,84
$\log K_c$	4,89	4,99	4,07	3,92	5,11
<u>3</u>					
Stœchiométrie	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1 1:2
$\log K_{ex}$	1,91	2,12	1,34	1,40	2,86 2,36
$\log K_c$	4,76	4,88	3,93	3,74	4,99 4,62

Les résultats des constantes d'extraction sont cohérentes 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.

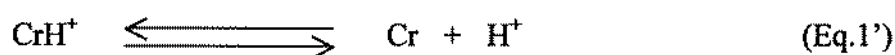
#### Etude d'acidité :

Dans cette partie nous avons réalisé des mesures du caractère acide de la couronne fonctionnelle par plusieurs méthodes et dans différents solvants.

\*Méthode spectrophotométrique:

La faible solubilité de la dibenzo-pyridino-18-couronne-6 a empêché l'étude de ses propriétés acides par dosage acido-basique dans l'eau, donc il est commode de considérer la méthode spectrophotométrique.[5]

La préparation d'une série de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique saturées en éther couronne (Cr) de concentration variable dont le pH varie de 6 à 2.5; dans lesquelles les coefficients d'absorption molaire correspondant à Cr et à CrH<sup>+</sup> sont estimés prendre les mêmes valeurs ( $\epsilon_{Cr} \approx \epsilon_{CrH^+}$ ); permet à la suite de l'équation (1') ainsi que les mesures des absorbances ( $A_0, A_{(CrH^+)_k}$  à 270 ou à 273 nm ) et de pH final des solutions saturées de calculer la constante d'acidité de l'éther couronne dans l'eau .



$$K_a = \frac{[Cr] [H^+]_{kf}}{[CrH^+]} \quad (Eq.2')$$

$$A = \epsilon_{Cr} l [Cr] + \epsilon_{CrH^+} l [CrH^+] \quad (Eq.3')$$

où  $\epsilon_{Cr}$ ,  $\epsilon_{CrH^+}$  et l sont respectivement le coefficient d'absorption molaire de l'éther couronne, de l'éther couronne protoné et la longueur de la cellule de mesure spectrophotométrique.

$$A_k = l [Cr] (\epsilon_{Cr} + \epsilon_{CrH^+} [H^+]_{kf} / K_a) \quad (Eq.4')$$

Pour k = 0 correspondant à l'eau distillée seule.

$$A_0 = l [Cr] (\epsilon_{Cr} + \epsilon_{CrH^+} [H^+]_{of} / K_a) \quad (Eq.5')$$

nous obtenons plus simplement :

$$A_k / A_0 = \frac{\epsilon_{Cr} K_a}{\epsilon_{Cr} K_a + \epsilon_{CrH^+} [H^+]_{of}} + \frac{\epsilon_{CrH^+} [H^+]_{kf}}{\epsilon_{Cr} K_a + \epsilon_{CrH^+} [H^+]_{of}}$$

finalement on aboutit à l'Eq6'.

$$Y = A_k / A_0 = \alpha + \beta [H^+]_{kf}; \quad (Eq.6')$$

$\beta$  : pente ;  $\alpha$ : ordonnée à l'origine

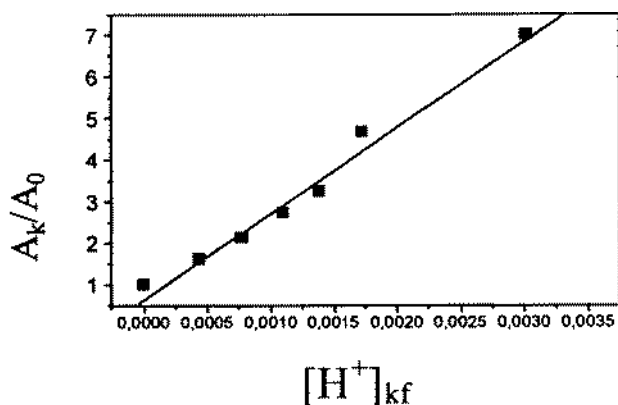
La courbe représentative de l'Eq.7 permet de déterminer la constante d'acidité Ka. Qui est obtenue comme étant le rapport entre  $\alpha$  et  $\beta$ .

$$\alpha / \beta = \epsilon_{Cr} K_a / \epsilon_{CrH^+} \text{ avec } \epsilon_{Cr} / \epsilon_{CrH^+} \approx 1$$

d'où 
$$K_a \approx \frac{\alpha}{\beta}$$

L'expérience que nous avons faite pour confirmer cette approximation ( $\epsilon_{Cr} \approx \epsilon_{CrH^+}$ ) consiste à enregistrer le spectre U.V. de la DB-P-18-C-6 dans le méthanol avec une concentration connue, ainsi que le spectre de la forme protonée de ce dernier (en préparant le sel chlorhydrate correspondant) à la même concentration . De cette manière on aboutit à des valeurs voisines pour  $\epsilon_{Cr} = 10\ 000$  et  $\epsilon_{CrH^+} = 9\ 800$  .

La courbe représentative de  $A_k / A_0$  en fonction de  $[H^+]_{kf}$  est donnée dans la (Fig.6 )



$A_k/A_0 = f([H^+]_{kf})$  en présence de la DB-P-18-C-6

Figure -6

-Le tableau 6 suivant résume les résultats obtenus .

Tableau- 6 : Valeurs des pKa des couronnes fonctionnalisées .

	Méthode spectrophotométrique (dans l' eau )	Méthode de dosage dans un mélange(THF / eau ) ( 80 : 20 ) ( V/V )	Dosage de la forme protonée (dans l' eau )
<u>1</u> pKa	3,4	6,7	
<u>2</u> pKa			4,9
<u>3</u> pKa		6,51	

La comparaison des valeurs des pKa que nous avons trouvées expérimentalement permet de faire les commentaires suivants:

- On voit que le pKa de la DB - P - 18- C -6 1 prend la valeur 6,7 dans le mélange THF / eau par contre il a été égal à 3,4 dans l'eau pure. Ceci explique l'effet du solvant puisque le THF a un caractère acide plus faible que l'eau .
- La différence entre le pKa de la couronne non fonctionnelle 1 et notamment celui du dérivé tribromé peut être expliqué par l'effet attracteur du brome.
- En comparant la constante d'acidité du dérivé dinitré et celle de la couronne non fonctionnelle on remarque l'existence d'une contradiction puisque la présence d'un groupement attracteur augmente l'acidité. Ce résultat peut être expliqué par l'existence d'une chélation- intercyclique d'un autre coté l'encombrement stérique peut également contribuer à faire cette différence, vue la grandeur du groupement nitro.

#### Etude structurale :

Cette partie s'intéresse à l'étude de la fragmentation par ionisation chimique des dérivés dinitré et tribromé de la DB-P-18-C-6. Le tableau VII suivant regroupe les principaux ions tirés des spectres de masse des composés 2 et 3.

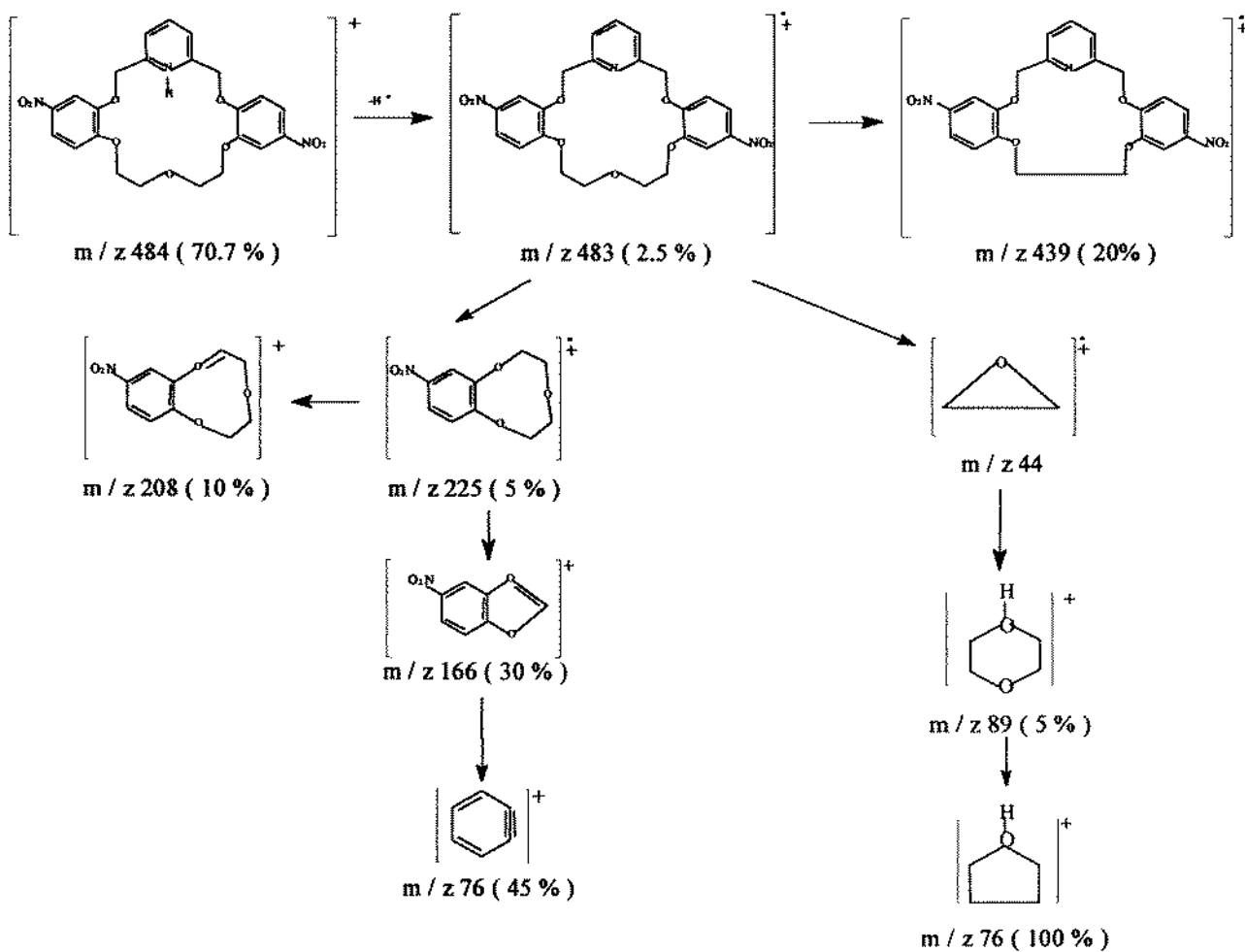


**Tableau 7 :** Les principaux ions tirés des spectres de masse des composés **2** et **3**.

Molécules	m/z (%)
<b>2</b>	73 (100%); 76 (45%); 78 (7%); 80 (0,5%); 84 (5%); 85 (2%); 86 (6,7%); 87 (4%); 88 (5%); 89 (5%); 94 (5,5%); 108 (6,5%); 137 (1%); 150 (6,5%); 166 (30%); 208 (10%); 225 (5%); 439 (20%); 483 (2,5%); 484 (70,7%).
<b>3</b>	72 (3,6%); 76(13%); 78 (5,5%); 80(30%); 94(2,5%); 105(2%); 108(4%); 121(1,5%); 131(1%); 149 (5%); 166 (7,5%); 200 (2%); 207 (4%); 228 (5%); 319 (3,6%); 552 (100%); 631(22,9%).

Nous donnons dans les figures 7-a et 7-b des propositions de schémas de fragmentation des pyridinocouronnes fonctionnalisées **2** et **3**.

**Schéma de fragmentation de DB-P-18-C-6-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [2]**



**Figure-7-a**

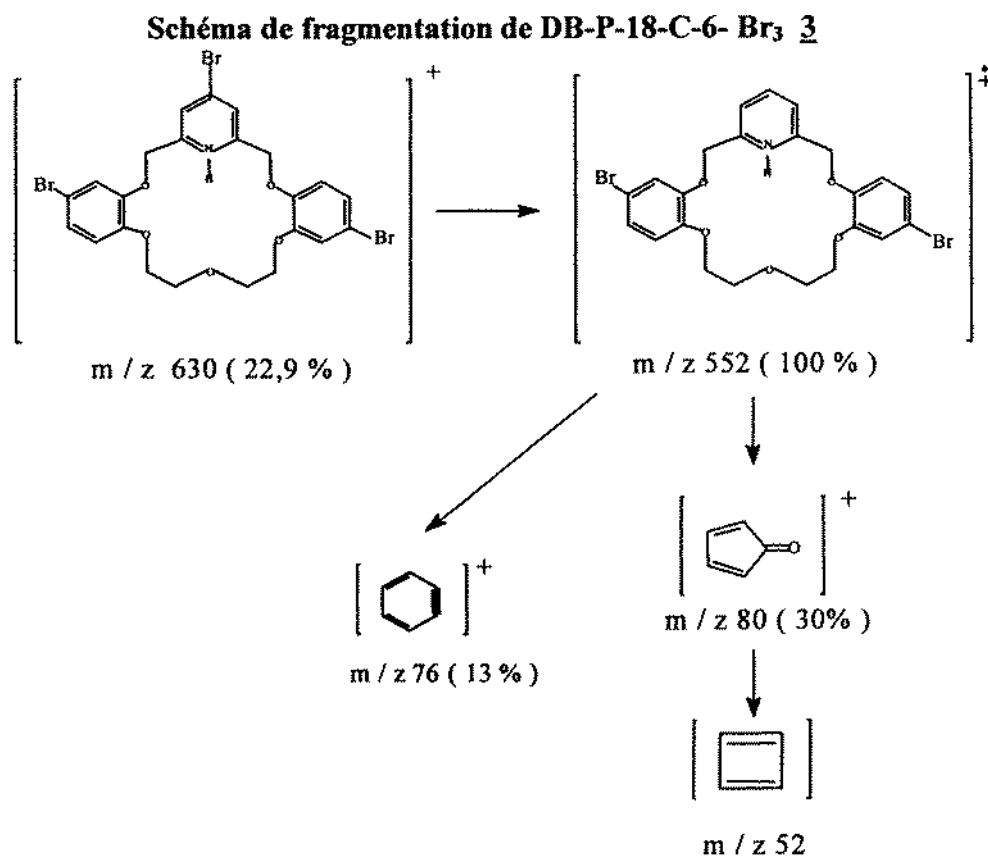


Figure-7-b

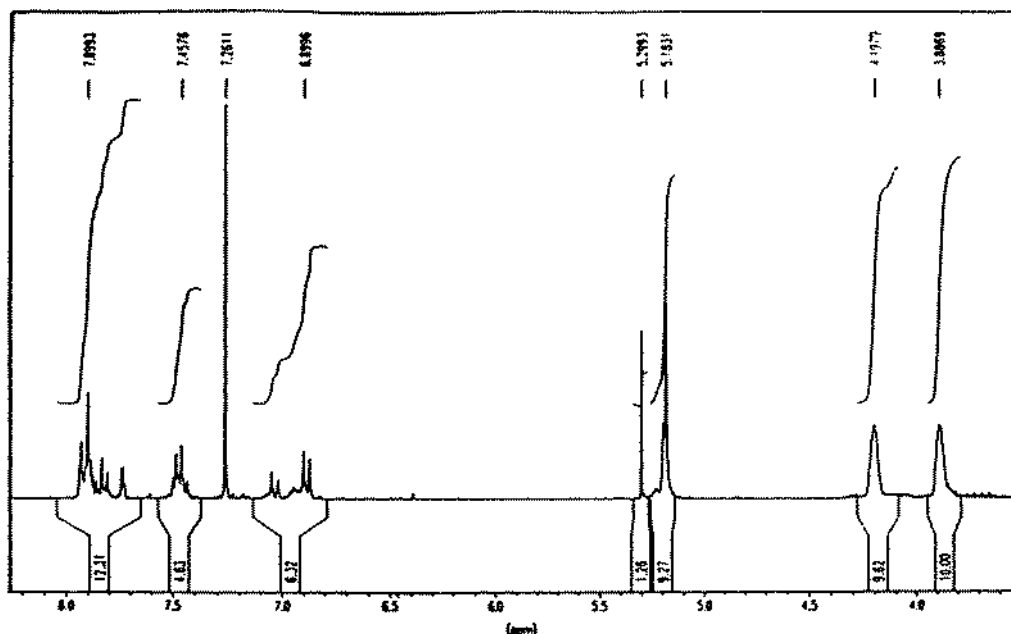
**PARTIE EXPERIMENTALE :**

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  $-140^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$ . La limite de détection est 15 à 30 mw. Les creusets utilisés sont soit en aluminium soit en acier inoxydable. Les spectre 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-983G en utilisant les produits en pastilles dans du KBr. Les produits ont été analysés par introduction directe en utilisant l'acétone comme solvant et soumis à l'ionisation chimique ( le gaz réactif utilisé est  $\text{NH}_3$  ).

**A-Synthèse du 4(5), 4'(5') -dinitro-dibenzo-pyridino-18-couronne-6 . 2**

Dans un erlenmeyer on place 0.3g de la DB-P-18-C-6 dans 20ml de chloroforme. Après 20 min d'agitation, on ajoute 4ml d'acide nitrique dans 7ml d'acide acétique. On laisse réagir pendant vingt quatre heures à la température de  $20^{\circ}\text{C}$  . A la fin de la réaction , on ajoute 30ml d'eau distillée et on neutralise le milieu avec du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jusqu'à un pH basique. La phase organique est séparée. La phase aqueuse est extraite au chloroforme ( 3x 20 ml ). On évapore le solvant et on fait une recristallisation du résidu dans de l'éthanol . On obtient un produit jaune, F =  $225-246^{\circ}\text{C}$ , Rdt = 81%.

Analyse élémentaire: Cal.	%C:57,02	%H: 4,54	%N: 8,67
$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_9$ Tr	57,2	4,4	8,8

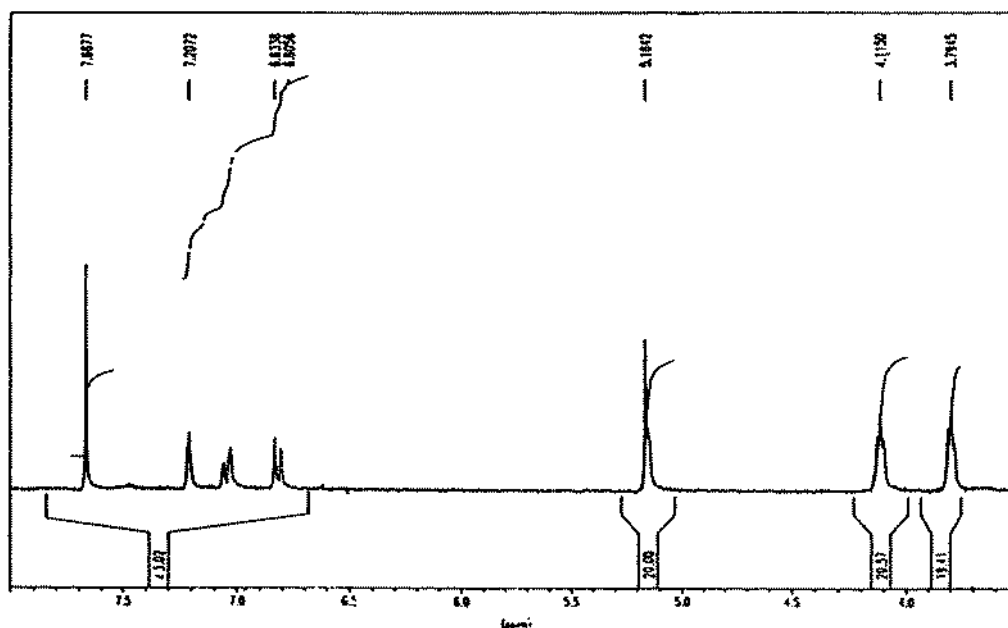


Spectre de RMN  $^1\text{H}$  du composé 2 dans  $\text{CDCl}_3$   
Figure-8

***B- Synthèse du 4(5), 4'(5'), 3''(5'')-tribromo-dibenzo-pyridino-18-couronne-6. 3***

Dans un erlenmeyer sec et froid on place 0,4g ( $10^{-3}$  mole) de DB-P-18-C-6 et 11ml d'acide acétique. On ajoute goutte à goutte 0,48g ( $3.10^{-3}$  mole) de Brome dans 6 ml d'acide acétique pendant 40min à température ambiante puis on chauffe au reflux sous garde de chlorure calcium et sous agitation vigoureuse pendant vingt quatre heures. Après refroidissement on filtre puis on lave plusieurs fois le résidu par de l'eau distillé puis par de l'acétone . Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol. Sa température de fusion est de l'ordre de  $F = 184^\circ\text{C}$ . Le rendement de la réaction est Rdt = 50%

Analyse élémentaire: Cal.	%C:43,73	%H: 3,32	%N: 2,22	%Br: 37,98
$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{NO}_5$	Tr	43,5	3,5	38,2



Spectre de RMN  $^1\text{H}$  du composé 3 dans  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$   
Figure-9

**Extraction :**

Dans un flacon en verre de 30ml , on introduit 5ml d'une solution aqueuse de picrate alcalin [ 6] Pic. M ( Li, Na, K, Rb, et Cs ) à la concentration de  $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  et 5ml d'une solution du ligand dans du chloroforme dont la concentration varie entre  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  . On agite à 300 trs/mn pendant 4h à la température ambiante puis on laisse reposer durant 24h. A l'aide des mesures des absorbances nous avons abouti 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 :

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

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

Avec A : Absorbance de la phase aqueuse après extraction.

$A_s$  : Absorbance d'une solution aqueuse saturée par le chloroforme et en absence de picrate.

$A_{et}$  : Absorbance de la phase aqueuse de sel de concentration égale à  $10^{-5} \text{ M}$  réalisée en l'absence de ligand.

**Etude d'acidité :****\*Procédure spectrophotométrique :**

La détermination du pKa par cette méthode a été réalisée en préparant une série de solutions saturées en éthers couronnes dans des solutions d'acide chlorhydrique de pH variable ( pH final allant de 6,5 à 2,5 ) ( la saturation est obtenue après une agitation pendant 3h ). Après filtration on mesure les absorbances  $A_k$  et finalement on suit les calculs déjà abordés dans la partie théorique pour atteindre la valeur du pKa.

**\*Dosage dans le mélange (THF-H<sub>2</sub>O) :**

A l'aide d'une burette graduée on verse progressivement une solution [ THF (eau-HCl) 80/20 (V/V)] de concentration  $C_A = 10^{-5} \text{ M}$  dans un bêcher contenant une solution ( THF/eau (80/20) (V/V)) du composé étudié de concentration  $C_B = 5.10^{-3} \text{ M}$  et de volume 20 ml et on suit la variation du pH du mélange en fonction du volume  $V_A$  ajouté.

**\*Préparation de l'acide conjugué du dérivé dinitré:**

Dans un erlenmeyer on a mis une quantité du dérivé dinitré (  $m=10 \text{ mg}$  ) une quantité équimoléculaire (  $m= 5 \text{ mg}$  ) d'acide picrique , un volume de 20 ml de méthanol et d'acétonitrile (50/50) (V/V). On porte au reflux pendant 2 heures puis on filtre et on laisse évaporer à l'air libre. On obtient des cristaux jaunes  $F = 248^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques U.V du sel picrate du dérivé dinitré sont :  $C 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ M ( MeOH )}$  {  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 212; 241; 347 correspondent respectivement à  $\epsilon$  (  $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ) = 42570 ; 37620 ; 39050 }

Analyse élémentaire: Cal..	%C:48,77	%H: 3,50	%N: 11,77
$C_{29}H_{25}N_6O_{16}$ Tr	48,9	3,3	11,8

**\*Dosage de l'acide conjugué:**

A l'aide d'une burette graduée, on verse progressivement une solution de soude de concentration  $C_B = 10^{-5} \text{ M}$  dans un bêcher contenant une solution de la couronne considérée ayant un volume  $V_A = 20 \text{ ml}$  et une concentration  $C_A = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ . On suit la variation du pH du mélange en fonction du volume  $V_B$  ajouté.

**REFERENCES :**

- [1] F. Vogtle ; E. Weber; *J. of. I. Chem. Molecular. Rec. In. Chem.*; 12, (1992), 75-119.
- [2] F. Ammari, T. Mhamdi, G. Jaouen et F. Meganem ; *J. Soc. Chim. Tun.*; 8, (2000 ), 771-782.
- [3] F. Arnaud Neu, J. K. Brawne, D. Byrne, D. J. Mans, M. A Mchervy, P. O Hagan, M. J. Schwing- Weilland et A. Walker; *Chem. Eur. J*; 5 : 1, (1999), 180.
- [4] K. E. Koenig, G. M. Lein, P. Stuckler, T. Kaneda et D. J. Cram; *J. Am. Chem. Soc.*, 101: 13, (1979), 3553.
- [5] B. Trémillon ; *Electrochimie analytique et réactions en solution, Masson Paris* ; (1993), 289.
- [6] T. Mhamdi ; DEA de chimie analytique, *Université de Tunis II* ; (1999).