

## ***Tables des matières***

<b>Chapitre 1 : Introduction</b>	<b>15</b>
<b>1. La chimie supramoléculaire</b>	<b>16</b>
1.1 Préambule	16
1.2 Les interactions non-covalentes	18
1.3 Les récepteurs moléculaires	19
1.4 Détermination des constantes d'association	20
1.5 La coopérativité et l'allostérie	21
<b>2. Les calixarènes</b>	<b>25</b>
2.1 Présentation générale	25
2.2 Fonctionnalisation et applications des calixarènes	26
2.3 Mobilité conformationnelle des calixarènes	28
<b>3. Complexation d'anions par des dérivés calixaréniques</b>	<b>33</b>
3.1 Intérêts et défis de la complexation d'anions	33
3.2 Types de récepteurs pour anions	36
3.2.1 Récepteurs chargés	36
3.2.2 Récepteurs neutres	38
3.2.3 Calix[6]arènes possédant des fonctions urée/thiourée	41
<b>4. Complexation de paires d'ions par des dérivés calixaréniques</b>	<b>43</b>
4.1 Intérêts et défis de la complexation de paires d'ions	43
4.2 Récepteurs hétéroditopiques calix[6]aréniques	46
<b>5. Complexation d'ammoniums quaternaires d'intérêt biologiques par des récepteurs synthétiques</b>	<b>47</b>
5.1 Récepteurs de la choline et de ses dérivés	47
5.1.1 Présentation de la choline et de ses dérivés	47
5.1.2 Exemples de récepteurs de la choline et de ses dérivés	48
5.2 Récepteurs de zwitterions d'ammoniums quaternaires	50
5.2.1 Présentation des zwitterions	50
5.2.2 Exemples de récepteurs synthétiques de bétaines	51
5.3 Récepteurs d'ammoniums quaternaires lipidiques	53
5.3.1 Présentation des phospholipides	53
5.3.2 Exemples de récepteurs synthétiques de phospholipides	55
<b>6. Complexation de triades d'ions par des récepteurs synthétiques</b>	<b>58</b>
6.1 Les complexes cascades	58
6.2 Exemples de complexes cascade	59
<b>7. Les bis-calixarènes</b>	<b>61</b>
7.1 Les bis-calixarènes « queue-queue »	61
7.2 Les bis-calixarènes « tête-tête »	64
7.3 Les bis-calixarènes « tête-queue »	68
<b>8. Précédents du LCO</b>	<b>69</b>
8.1 Calix[6]arènes hétéroditopiques pour la reconnaissance d'anions et de paires d'ions de contact	69
8.1.1 Calix[6]tris-urées	69
8.1.2 Calix[6]cryptamides	71

8.1.3 Calix[6]crypt-(thio)urées	71
8.2 Bis-calix[6]tubes: récepteurs hétérotritopiques pour la reconnaissance de triades d'ions de contact	74
8.2.1 Bis-calix[6]tris-amines	74
8.2.2 Bis-calix[6]tris-amide	75
<b>9. Objectifs</b>	<b>76</b>
<b>Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de nouveaux bis-calix[6]arènes divergents</b>	<b>81</b>
<b>1. Synthèse et caractérisation du bis-calix[6]tris-urée 87</b>	<b>82</b>
1.1 Synthèse du bis-calix[6]tris-urée 87	82
1.2 Caractérisation des bis-calix[6]tris-urée 87- $D_{3h}$ et 87- $C_{2h}$	85
1.2.1 Caractérisation du composé 87- $D_{3h}$	85
1.2.2 Caractérisation du composé 87- $C_{2h}$	89
<b>2. Synthèse et caractérisation du bis-calix[6]hexa-urée 88</b>	<b>92</b>
2.1 Synthèse du bis-calix[6]hexa-urée 88	92
2.2 Caractérisation du bis-calix[6]hexa-urée 88	93
<b>3. Synthèse et caractérisation du bis-calix[6]tris-urée 1,3,5-tris-hydroxyle 89</b>	<b>95</b>
3.1 Synthèse du bis-calix[6]tris-urée hexa-déméthylé 89	98
3.2 Caractérisation du bis-calix[6]tris-urée hexa-déméthylé 89	101
<b>4. Synthèse et caractérisation des bis-calix[6]tris-urées tris-fonctionnalisés 90 et 116</b>	<b>104</b>
4.1 Synthèse des bis-calix[6]tris-urées tris-fonctionnalisés 90 et 116	105
4.2 Caractérisation des composés bis-calix[6]tris-urées tris-fonctionnalisés 90 et 116	108
<b>5. Synthèse et caractérisation du bis-calix[6]tris-thiourée 91</b>	<b>112</b>
5.1 Synthèse du bis-calix[6]tris-thiourée 91	112
5.2 Caractérisation du bis-calix[6]tris-thiourée 91	113
<b>6. Résumé des caractéristiques principales de ces cinq nouveaux bis-calix[6]arènes</b>	<b>117</b>
<b>7. Conclusion du chapitre 2</b>	<b>119</b>
<b>Chapitre 3 : Propriétés de reconnaissance des bis-calix[6]arènes</b>	<b>121</b>
<b>1. Propriétés de reconnaissance des bis-calixarènes 86 à 91</b>	<b>122</b>
1.1 Reconnaissance d'anions	122
1.2 Reconnaissance d'ammoniums	124
1.3 Reconnaissance de paires et de triades d'ions	126
1.3.1 <i>Endo</i> -complexation en présence d'un anion monochargé	126
1.3.2 <i>Endo</i> -complexation en présence d'un anion dichargé	133
1.3.3 Formation de complexes quaternaires avec le bis-calix[6]tris-urée 87 en présence de divers anions dichargés	146
1.3.4 Détermination du sens d'inclusion des ammoniums primaires au sein des bis-calix[6]arènes	153
1.3.5 <i>Endo</i> -complexation de triades d'ions par le bis-calix[6]hexa-urée 88	157
1.4 Reconnaissance de molécules neutres	160
<b>2. Conclusion du chapitre 3</b>	<b>164</b>

<b>Chapitre 4 : Reconnaissance d'ammoniums quaternaires biologiques par les bis-calix[6]arènes</b>	<b>167</b>
<b>1. Reconnaissance d'ammoniums quaternaires aliphatiques</b>	168
1.1 Le tétraméthylammonium	168
1.2 Autres ammoniums quaternaires aliphatiques	173
<b>2. Reconnaissance d'ammoniums fonctionnalisés et de zwitterions</b>	175
2.1 Complexation de l'acétylcholine	175
2.2 Complexation d'autres ammoniums quaternaires fonctionnalisés	178
2.3 Complexation de zwitterions	185
2.3.1 Invités de type bêtaïne	185
2.3.2 Invités de type acide aminé	189
2.3.3 Modélisation	189
2.4 Détermination du sens d'inclusion des ammoniums quaternaires au sein des bis-calix[6]arènes	191
2.5 Biomimétisme	193
2.6 Conclusion	196
<b>3. Reconnaissance de lipides</b>	197
3.1 Abstract	197
3.2 Introduction	197
3.3 Results and discussion	200
3.4 Conclusion	207
<b>4. Conclusion du chapitre 4</b>	208
<b>Chapitre 5 : Etudes des propriétés intrinsèques des bis-calix[6]arènes</b>	<b>211</b>
<b>1. Sélectivité de la reconnaissance d'un second ammonium par des complexes bis-calix[6]aréniques</b>	212
1.1 Exemple du bis-calix[6]tris-urée <b>87</b>	212
1.2 Exemple du bis-calix[6]tris-urée hexa-déméthylé <b>89</b>	214
1.3 Exemple du bis-calix[6]tris-urée tris-fonctionnalisé <b>90</b>	218
1.4 Exemple du bis-calix[6]tris-urée tris-amine <b>116</b>	223
1.5 Conclusion	225
<b>2. Post-fonctionnalisation du bis-calix[6]tris-urée tris-amine 116</b>	226
2.1 Synthèse d'un bis-calix[6]tris-urée tris-fonctionnalisé hydrophile	226
2.2 Caractérisation du bis-calix[6]tris-urée tris-fonctionnalisé <b>125</b>	228
2.3 Conclusion	230
<b>3. Extraction sélective et identification d'anions avec le bis-calix[6]tris-thiourée 91</b>	231
3.1 Extraction liquide-liquide sélective d'anions avec le bis-calix[6]tris-thiourée <b>91</b>	231
3.1.1 Introduction	231
3.1.2 Extraction du nitrate d'ammonium avec le bis-calix[6]tris-thiourée <b>91</b>	232
3.2 Identification d'anions avec le bis-calix[6]tris-thiourée <b>91</b>	234
3.2.1 Introduction	234
3.2.2 Le chlorure	235
3.2.3 Mélange d'anions	235
<b>Chapitre 6 : Conclusion générale et perspectives</b>	<b>241</b>

<b>Chapitre 7 : Experimental Section</b>	<b>249</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>285</b>
<b>Annexes</b>	<b>303</b>