

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>5</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>9</b>
<b>Summary</b> .....	<b>11</b>
<b>Abréviations et symboles</b> .....	<b>13</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>17</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>21</b>
1. Les métalloenzymes .....	23
1.1. Métalloenzymes à zinc.....	24
1.2. Métalloenzymes à cuivre .....	25
2. La chimie bioinorganique et les modèles synthétiques d'enzymes.....	29
2.1. Structure des métalloenzymes .....	29
2.2. Stratégie biomimétique classique.....	30
2.3. Stratégie supramoléculaire : vers les complexes entonnoirs .....	35
2.4. Trois générations de complexes entonnoirs développées .....	39
2.4.1. Première génération de complexes entonnoirs basés sur des calix[6]arènes.....	41
2.4.2. Deuxième génération de complexes entonnoirs basés sur des calix[6]arènes .....	44
2.4.3. Troisième génération de complexes entonnoirs basés sur des calix[6]arènes.....	46
2.4.3.1. Principe général de la synthèse des ligands de troisième génération.....	47
2.4.3.2. Le cas du calix[6]tren : un récepteur polyvalent.....	50
3. Objectifs et stratégie.....	62
4. Bibliographie du chapitre.....	64
<b>Chapitre 1 : Synthèse de nouveaux dérivés du calix[6]tren</b> .....	<b>69</b>
1.1. Introduction d'un bras d'accroche sur le chapeau tren .....	71
1.1.1. Synthèse du calix[6]tren par réduction des calix[6]cryptamides.....	73
1.1.2. Synthèse du calix[6]tren monofonctionnalisé .....	74
1.2. Introduction d'un espaceur entre le calix[6]arène et un chapeau polyazoté .....	76
1.2.1. Synthèse du calix[6]amido-tren .....	76
1.2.2. Synthèse du ligand amido-tren .....	81
1.2.3. Synthèse du calix[6]amido-tacn .....	82
1.3. Modification du petit col du calix[6]arène : introduction d'un donneur redox .....	86
1.3.1. Déméthylation : méthodologie .....	86
Supramolecular Assistance for the Selective Demethylation of Calixarene-Based Receptors .....	88
1.3.2. Calix[6]tren-trisPhOH .....	99

1.4. Conclusions et perspectives du chapitre .....	106
1.5. Bibliographie du chapitre.....	108
<b>Chapitre 2 : Etude de nouveaux complexes d'ions métalliques (Zn et Cu) calix[6]aréniques bisétagés</b> .....	<b>109</b>
2.1. Introduction : ligands polyazotés pour métaux de transition associés à un ou plusieurs groupements donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène .....	111
2.1.1. Ligand tacn .....	111
2.1.2. Ligand tren et dérivés.....	114
2.1.3. Ligand tmpa.....	116
2.2. Etude du calix[6]amido-tren et des complexes d'ions métalliques correspondant (Zn et Cu) .....	120
2.2.1. Calix[6]amido-tren, a new capped « two-story » calixarene-based ligand: synthesis and coordination properties vs. Zn <sup>II</sup> and Cu <sup>I</sup> .....	120
2.2.2. Synthèse et étude du complexe cuivreux du calix[6]amido-tren .....	138
2.2.3. Complexe cuivrique du ligand amido-tren.....	148
2.2.4. Etude de réactivité : oxydation d'amines .....	153
2.3. Synthèse et étude des complexes d'ions métalliques (Zn <sup>II</sup> , Cu <sup>I</sup> et Cu <sup>II</sup> ) du calix[6]amido-tacn .....	164
2.3.1. Synthèse et étude du complexe zincique .....	164
2.3.2. Synthèse et étude du complexe cuivrique du calix[6]amido-tacn.....	168
2.3.3. Synthèse, caractérisation et étude du complexe cuivreux du calix[6]amido-tacn .....	184
2.4. Bilan des propriétés des calix[6]amido-tren et calix[6]amido-tacn bisétagés et conclusion ..	189
2.5. Bibliographie du chapitre .....	192
<b>Chapitre 3 : Etude du calix[6]trentrisPhOH et des complexes métalliques correspondants .....</b>	<b>195</b>
3.1. Introduction : reconnaissance d'anions, de paires d'ions et de zwitterions : précédents au LCO .....	197
3.1.1. Reconnaissance d'anions et de paires d'ions.....	197
3.1.2. Reconnaissance de zwitterions .....	201
3.2. Etudes du ligand.....	204
3.2.1. Reconnaissance d'anions et de paires d'ions organiques de contact par le calix[6]trentrisPhOH .....	204
3.2.2. Reconnaissance de zwitterions par le calix[6]trentrisPhOH .....	210
3.3. Synthèse et étude du complexe zincique .....	221
3.3.1. Synthèse et caractérisation.....	221
3.3.2. Etudes hôte-invité .....	224
3.4. Synthèse et étude du complexe cuivrique.....	232
3.4.1. Synthèse et caractérisation.....	232

3.4.2. Etude du comportement acido-basique du calix[6]trentisPhOH-Cu <sup>II</sup> .....	236
3.4.3. Etude du comportement redox du calix[6]trentisPhOH-Cu <sup>II</sup> .....	240
3.4.4. Complexation d'anions.....	248
3.5. Etudes de réactivité : génération du radical phénoxye .....	251
3.6. Conclusion du chapitre .....	257
3.7. Bibliographie du chapitre.....	258
<b>Chapitre 4 : Immobilisation d'un complexe entonnoir dérivé du Cu-calix[6]tren et étude en milieu aqueux .....</b>	<b>261</b>
4.1. Introduction .....	263
4.1.1. Méthodologies de fonctionnalisation de surfaces via la formation de monocouches .	263
4.1.2. Exemples de systèmes supramoléculaires immobilisés sur surface .....	267
4.2. Immobilisation et étude en milieu aqueux d'un calix[6]tren-Cu monofonctionnalisé.....	272
Immobilization of monolayers incorporating Cu cavity complexes onto Gold electrodes. Application to the selective electrochemical recognition of primary amines in water .....	272
4.3. Bibliographie du chapitre.....	292
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>295</b>
<b>Experimental section.....</b>	<b>305</b>
<b>Supporting information.....</b>	<b>353</b>