

## CRYPTATES - XI

### COMPLEXES MACROBICYCLIQUES, FORMATION, STRUCTURE, PROPRIETES

B. DIETRICH, J. M. LEHN\* et J. P. SAUVAGE<sup>a</sup>

Institut de Chimie, 1, Rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France<sup>b</sup>

(Received in France 5 January 1973; Received in UK for publication 11 January 1973)

**Résumé**—Les composés macrobicycliques 1-7 forment des complexes d'inclusion avec les cations alcalins et alcalino-terreux. Dans ces complexes, dénommés *cryptates*, le cation est contenu dans la cavité intramoléculaire du système bicyclique. La formation, les propriétés physiques et spectrales (RMN), et la structure de ces complexes sont décrites et discutées. Quelques complexes formés par les macrocycles 8a-e sont aussi signalés.

**Abstract**—The macrobicyclic compounds 1-7 form inclusion complexes with alkali and alkaline-earth metal cations. In these complexes, termed *cryptates*, the metal cation is contained in the intramolecular cavity of the bicyclic system. The formation, the physical and spectroscopic properties and the structure of these complexes are described and discussed in detail. The formation of some complexes with the macrocyclic ligands 8a-e is also reported.

#### INTRODUCTION

Les complexes formés par les cations des métaux de transition avec des ligands organiques sont connus depuis longtemps et ont donné lieu à de très nombreux travaux composant l'essentiel d'une branche de la chimie aux confins de la chimie organique et de la chimie minérale, la chimie de coordination. On ne peut certes pas dire la même chose des complexes des cations alcalins (CA) et alcalino-terreux (CAT) (groupes IA et IIA). Jusqu'à ces dernières années, ces complexes, peu stables, même pour des ligands organiques anioniques et surtout dans le cas des CA, avaient été peu étudiés. Néanmoins les CA et les CAT jouent un rôle primordial à la fois en chimie et en biologie, où ils sont un important facteur dans le maintien des structures (principalement les cations alcalino-terreux) et participent à des équilibres ioniques très complexes (cf le rôle joué par  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  lors de la propagation de l'influx nerveux<sup>2</sup>). Des chélates entre anions organiques et CA et CAT ont été isolés et étudiés, les premiers en date étant sans doute ceux obtenus par Hantzsch entre l'anion aldéhyde-salicylate et les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ,<sup>3</sup> et étendus ensuite à  $\text{Li}^+$  et  $\text{Rb}^+$ .<sup>4</sup> Les anions d'un certain nombre d'autres molécules organiques ont aussi été utilisés comme ligands;  $\beta$ -dicétones,<sup>5</sup> cétones oximes,<sup>6,7</sup> dérivés phénoliques,<sup>7</sup> acides carboxyliques<sup>8,9</sup> (acides pyruvique, malique,<sup>10</sup> lactique, hydroxybenzoïque, leucine, alanine et surtout les acides du type amine-polyacétiques,<sup>11</sup> comme l'EDTA...), acide purpurique,<sup>12</sup> ATP,<sup>13</sup> des complexes entre

CA et CAT et des acides tripyrrène- $\alpha$ -carboxyliques<sup>14</sup> ont été décrits récemment. Les constantes de stabilité dans l'eau à environ 20° sont de l'ordre de  $\log K_S = 0-2$  en général pour les CA, et atteignent  $\log K_S = 9-10$  pour les CAT; la sélectivité de complexation est faible surtout pour les CA (pour une compilation de constantes de complexation, cf réf. 15).

Dans le cas de complexes cation-molécule neutre, la stabilité de l'édifice formé est assurée principalement par des interactions ion-dipole. Des complexes ont été étudiés entre des CA et CAT et des ligands oxygénés (carbohydrates,<sup>16,17</sup> polyéthers linéaires<sup>18-20</sup> ou azotés ( $pp'$ -diamino-diphényl-2,3-butane racémique,<sup>21</sup>  $pp'$ -méthylène-dianiline,<sup>22</sup> dipicrylamines<sup>23</sup>). Les constantes de stabilité n'ont en général pas été déterminées et sont vraisemblablement très faibles. Récemment trois nouvelles classes de ligands organiques ont été décrits:

- (1) des ligands naturels (surtout macrocycliques), ayant en général des propriétés antibiotiques;
- (2) des polyéthers synthétiques macrocycliques;
- (3) des composés synthétiques macrobicycliques renfermant des hétéroatomes O, N, S.

Ces ligands forment en général des complexes bien plus stables et beaucoup plus sélectifs que ceux connus antérieurement.

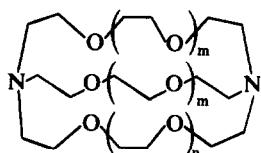
Les substances naturelles (1) se distinguent des classes (2) et (3) par leur origine et la nature de leurs groupes polaires (principalement des fonctions amide et ester); il s'agit de trois types de composés: les cyclopeptides et cyclodepsipeptides (valinomycine, enniatine, beauvericine etc...), polyamides-polyesters macrocycliques), les macro-tétrolides (nonactine, monactine, dinactine etc...),

\*Partie de la Thèse de Doctorat d'Etat de J. P. Sauvage, Strasbourg, 21 Novembre 1971.

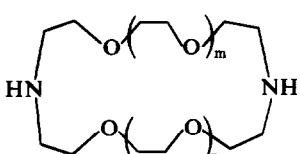
<sup>b</sup>Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

polyéthers-polyesters macrocycliques) et les substances du groupe de la nigéricine (nigéricine, monensine etc..., polyéthers monoacides non macrocycliques) (pour une liste des composés voir réf. 2, 24, 25). Les polyéthers cycliques de la classe (2) ont été les premiers macrocycles synthétiques présentant des propriétés complexantes notables envers les CA et CAT plus faibles cependant que celles des produits naturels (1); de nombreux complexes ont été isolés; leur structure et leur stabilité ont été déterminées.<sup>25-28</sup>

Les composés de la classe (3),<sup>1,29,30</sup> dont les complexes<sup>31</sup> sont décrits dans la présente publication, se distinguent des substances de type (1) et (2) par leur *topologie bicyclique* et par une exaltation marquée des propriétés complexantes<sup>32</sup> (stabilité et sélectivité) même par comparaison aux substances naturelles. Nous discutons ici nos résultats sur la formation, la structure, la conformation, les propriétés physiques et spectrales des complexes formés par les diamine-polyéthers macrobicycliques 1-7 décrits dans la publication précédente<sup>1</sup> avec un grand nombre de cations métalliques, principalement, mais non exclusivement, les CA et les CAT.



- 1:  $m = 0; n = 1$  [2.1.1]
- 2:  $m = 1; n = 0$  [2.2.1]
- 3:  $m = n = 1$  [2.2.2]
- 4:  $m = 1; n = 2$  [3.2.2]
- 5:  $m = 2; n = 1$  [3.3.2]
- 6:  $m = n = 2$  [3.3.3]
- 7:  $m = 1; 3^{\circ}$  pont  $= -(CH_2)_8 -$  [2.2.C<sub>8</sub>]



- 8a:  $m = n = 1$  [1.1]
- 8b:  $m = 2; n = 1$  [2.1]
- 8c:  $m = n = 2$  [2.2]
- 8d:  $m = 3; n = 2$  [3.2]
- 8e:  $m = n = 3$  [3.3]

## RESULTATS

### Formation des complexes

*Observation par RMN.* La spectroscopie de RMN permet l'observation directe de la formation

de complexes entre les composés macrobicycliques 1-7 et les cations métalliques.\* Les phénomènes observés dépendant de la nature du solvant, du sel, et du composé macrobicyclique utilisés.

*Solvants organiques.* La plupart des expériences ont été menées dans le deutériochloroforme, qui ne dissout pas les sels minéraux des CA et des CAT, dans lequel la solubilité des ligands 1-7 et des cryptates est en général très grande, et dont l'inertie chimique est suffisante.

Lorsqu'on ajoute un sel solide de cation complexable à une solution d'un composé 1-7 dans CDCl<sub>3</sub> on observe une modification plus ou moins rapide du spectre de RMN, correspondant à la formation d'un complexe (voir ci-dessous). Un nouveau spectre apparaît remplaçant progressivement le spectre initial du ligand dont les signaux diminuent d'intensité et finissent par disparaître. Lorsqu'on utilise une quantité stoechiométrique de sel minéral solide, celui-ci se dissout entièrement au cours de l'expérience.

La vitesse d'évolution du spectre dépend fortement de la nature du ligand, de la nature et de l'état physique du sel, de la présence de traces d'eau ou d'eau d'hydratation (qui accélère le processus), de l'anion (réaction rapide avec les anions "mous", les sels à énergie de réseau relativement faible; réaction lente avec les anions "durs", les sels à énergie de réseau élevé, chlorures CAT secs par ex.), des conditions expérimentales (température, agitation, finesse de la poudre du sel...). La formation d'un grand nombre de complexes a été observée de cette manière par RMN; la liste en est donnée dans la partie expérimentale (Tableau 1). La Fig. 1 illustre ces observations.

Les remarques générales suivantes peuvent être faites:

(1) Au cours de la formation du complexe, son spectre et celui du ligand coexistent, montrant que l'échange du cation est lent.<sup>33</sup>

(2) L'anion a en général peu d'influence sur le spectre.

(3) Les spectres ne comportent que trois types de signaux: CH<sub>2</sub>N, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O et OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, et les ponts de même nature jouent le même rôle. Le singulet correspondant aux protons du groupe OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O est peu déplacé par les CA, mais il est, par contre, assez fortement déplacé vers les champs faibles par les CAT. Le triplet correspondant aux protons N—CH<sub>2</sub> se déplace vers les champs élevés lorsque le rayon du cation d'un groupe (CA ou CAT) augmente (Tableau 1).

(4) Les spectres des complexes avec 3, [2.2.2] et 6, [3.3.3], comportent un singulet OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O et un ensemble de deux "triplets" NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O d'aspect différent de ceux observés pour le ligand libre.

(5) Les spectres des complexes obtenus avec les macrobicycles possédant des ponts de nature différente. 1, 2, 4, 5 et 7, présentent des particuliari-

\*Comme précédemment<sup>1</sup> les ligands macrobicycliques 1-7 seront désignés de façon abrégée par le nombre d'atomes d'oxygène contenu dans chaque pont; ex.: 2: [2.2.1].

Tableau 1. Déplacements chimiques des signaux de RMN des cryptates dans  $\text{CDCl}_3$  (en ppm)

	Composé	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\text{NCH}_2$
[2.1]	libre	3.60	3.60	2.75
	LiSCN	3.72	3.65	2.88
[2.2]	libre	3.58	3.58	2.78
	KSCN	3.64	3.58	2.83
[3.2]	libre	3.62	3.62	2.80
	CsSCN	3.60	3.60	2.76
[3.3]	libre	3.60	3.60	2.80
	$\text{Ba}(\text{SCN})_2$	3.82	3.82	3.00
[2.1.1]	libre	3.67	3.56	2.73
	LiSCN	3.72	3.60	2.7 à 3.1
	NaCl	3.70	3.42 à 3.92	2.7 à 3.1
	KSCN	3.72	3.55	2.7 à 2.9
[2.2.1]	libre	3.67	3.60	3.67
	LiSCN	3.75	3.67	2.77
	KSCN	3.60		2.61-2.67
	$\text{TiNO}_3$	3.63		2.72
[2.2.2]	libre	3.68	3.60	2.65
	LiSCN	3.73	3.67	2.73
	$\text{NaCl, Na}_2\text{S}$	3.63	3.63	2.68
	$\text{KF, KCl, KBr, KSCN, KBH}_4$	3.62	3.57	2.57
	RbCl	3.62	3.56	2.57
	CsSCN	3.62	3.53	2.55
	$\text{NH}_4\text{I}$	3.71	3.62	2.60
	$\text{CaCl}_2$	3.89		2.93
	$\text{SrCl}_2$	3.83		2.82
	$\text{BaCl}_2$	3.92	3.87	2.80
	TIHCOO	3.58		2.57
	TICl	3.58	3.58	2.65
	$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$	3.64	3.65	2.92
	$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	3.83	3.84	2.98
	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	3.67	3.67	2.88
[3.2.2]	libre	3.70	3.65	2.75
[3.3.2]	libre	3.62	3.60	2.82
	$\text{CsI, CsSCN}$	3.62	3.59	2.58
[3.3.3]	libre	3.62	3.62	2.83
	NaSCN	3.75	3.67	2.65
	CsSCN	3.62	3.55	2.60
	TIHCOO	3.65	3.63	2.67

tés intéressantes. Dans les spectres de tous les ligands libres 1-7 ainsi que dans les complexes des ligands symétriques 3 [2.2.2] et 6 [3.3.3] les deux protons d'un groupe  $\text{CH}_2$  ont même déplacement chimique, soit par symétrie, soit parce que la dissymétrie n'est pas suffisante pour les rendre différents. Ceci n'est plus vrai pour les spectres des complexes des ligands non-symétriques cités ci-dessus; dans ce cas on observe une non-équivalence plus ou moins prononcée des protons de certains groupes  $\text{CH}_2$ . Les phénomènes sont particulièrement nets pour les complexes de 1, [2.1.1], 2, [2.2.1], et 7, [2.2.C<sub>8</sub>]. Du fait de la symétrie plus faible de ces ligands les deux protons des groupes  $\text{CH}_2$  des ponts (1.1) et (2.2) dans les complexes de [2.1.1] et dans les complexes de [2.2.1] et de [2.2.C<sub>8</sub>] respectivement, ont des entourages différents et peuvent devenir notablement non-équivalents. Cette non-équivalence est particulièrement

marquée pour les groupes  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  qui donnent un spectre du type ABKL:  $\text{N}-\text{CH}_A\text{H}_B-\text{CH}_K\text{H}_L-\text{O}$ . De même les singulets  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  des ligands deviennent un multiplet ABCD dans les spectres de certains complexes formés par les ligands [2.2.1], 2, et [2.2.C<sub>8</sub>], 7. De tels phénomènes ont été observés pour les complexes [2.1.1], LiSCN; [2.1.1], NaCl; [2.2.1], KSCN; [2.2.C<sub>8</sub>], KSCN. Cependant les spectres de [2.1.1], KSCN et [2.2.1], LiSCN, bien que différents de ceux des ligands, ne présentent que ces particularités. Les spectres d'un certain nombre de ces complexes sont présentés dans les Figs 2, 3 et 4.

(6) Le spectre de RMN des complexes obtenus avec des sels de thallium présente parfois un dédoublement de tous les signaux protoniques par couplage des protons avec les noyaux de thallium (le thallium possède deux isotopes 203 et 205 de spin nucléaire  $\frac{1}{2}$  et de moments magnétiques

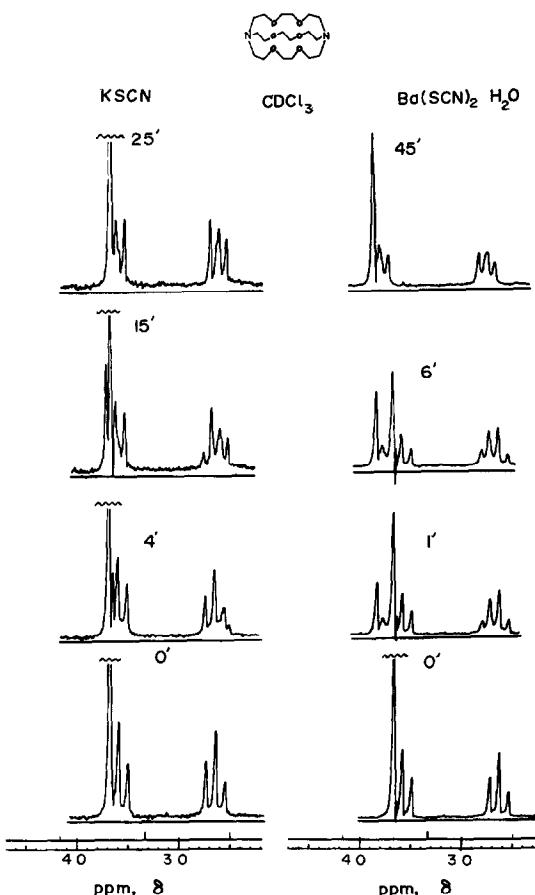


Fig. 1. Observation directe par RMN (60 MHz) de la formation progressive des cryptates [2.2.2,  $\text{K}^+$ ]  $\text{SCN}^-$  et [2.2.2,  $\text{Ba}^{2+}$ ]  $2\text{SCN}^-$  à partir d'une solution du ligand [2.2.2] dans  $\text{CDCl}_3$  et de sels solides.

nucélaires très semblables). Des couplages  $\text{Tl}_1\text{H}$  de 14.0 Hz pour les protons  $\text{N}-\text{CH}_2$  et d'environ 12 Hz, pour les protons  $\text{O}-\text{CH}_2$  ont été observés dans le spectre de [2.2.2],  $\text{TINO}_3$  (voir Fig 2 dans la réf 33).

**Solutions aqueuses.** La formation d'un complexe entre cation métallique et ligand en solution aqueuse ( $\text{D}_2\text{O}$ ) peut aussi être observée par RMN. Si le sel utilisé est soluble dans l'eau, la modification du spectre est immédiate. Si par contre il est peu ou très peu soluble ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{TlCl}$ ) la vitesse de formation du complexe semble être déterminée par la vitesse de dissolution du sel; par exemple, on obtient 50% de complexe [2.2.2],  $\text{BaSO}_4$  en laissant reposer pendant 20 H une solution de 8 mg de [2.2.2] dans 0.5 ml de  $\text{D}_2\text{O}$  à 25°C présence d'un excès de  $\text{BaSO}_4$  (solubilité du complexe: 0.02 mole/litre; solubilité de  $\text{BaSO}_4$ :  $10^{-5}$  mole/litre à 25°C) (Fig 5).

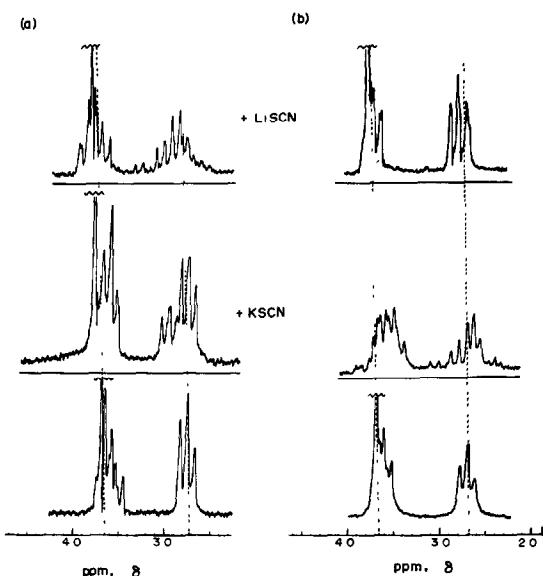


Fig. 2. Spectres de RMN (a) du ligand [2.1.1] et de ses cryptates de LiSCN et KSCN; (b) du ligand [2.2.1] et de ses cryptates de LiSCN et KSCN (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; TMS).

Plusieurs remarques générales peuvent être faites

(1) Lorsqu'on utilise un excès de ligand par rapport au sel on observe différents types de spectres suivant la vitesse d'échange des cations.<sup>33</sup>

(a) avec les CA (et apparentés) on obtient en général un triplet  $\text{N}-\text{CH}_2$  ou un signal très large ayant un déplacement chimique moyen entre le ligand libre et le complexe (échange rapide ou intermédiaire; complexes peu stables ou stables);

(b) avec les CAT (ou apparentés) on observe la superposition des deux spectres comme dans le cas des solutions dans  $\text{CDCl}_3$  (échange lent; complexes très stables). Le spectre des complexes stables est obtenu avec une quantité de sel égale ou légèrement supérieure à la stoechiométrie. Avec les complexes peu stables il faut ajouter un excès de sel afin de pousser l'équilibre de complexation vers le complexe jusqu'à ce que le spectre n'évolue plus.

(2) L'anion n'a aucune influence sur le spectre, sauf dans le cas des complexes de sels de thallium ( $\text{TlCl}$ ,  $\text{TINO}_3$ ,  $\text{HCOOTl}$ ) où la vitesse d'échange du cation en dépend fortement.<sup>33</sup>

(3) Les spectres des complexes sont semblables à ceux obtenus dans  $\text{CDCl}_3$ . Ceux des complexes de [2.2.2] contiennent un singulet  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  et deux "triplets" du type  $\text{AA}'\text{KK}'$  pour les groupes  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ . Les complexes de [2.2.1] et de [2.1.1] donnent des spectres plus compliqués contenant des multiplets  $\text{ABKL}$  pour les groupes  $\text{N}-\text{CH}_\text{A}-\text{H}_\text{B}-\text{CH}_\text{K}\text{H}_\text{L}-\text{O}$  des ponts (2.2) et (1.1) de [2.2.1] et de [2.1.1] respectivement.

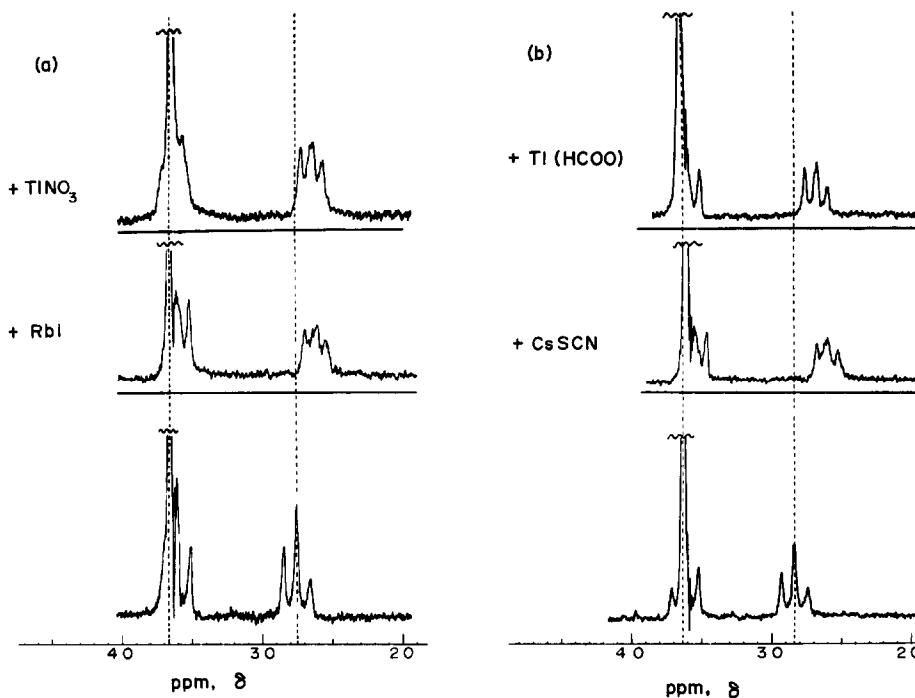


Fig 3. Spectres de RMN: (a) du ligand [3.2.2] et de ses cryptates de RbI et de  $\text{TINO}_3$ ; (b) du ligand [3.3.3] et de ses cryptates de  $\text{CsSCN}$  et de  $\text{TIOOC}$  (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; TMS).

Les données spectrales sont rassemblées dans le Tableau 2. La Fig 5 donne les spectres de quelques complexes du ligand [2.2.2] avec des CAT.

#### *Isollement des complexes*

**Composition.** De nombreux complexes ont été préparés, isolés et cristallisés. La préparation a été effectuée soit en utilisant un solvant commun du ligand et du sel soit en utilisant le chloroforme qui ne dissout que le ligand et le complexe (voir Partie Expérimentale). Les points de fusion sont tous beaucoup plus élevés que ceux des ligands libres, mais inférieurs à ceux des sels. La stabilité thermique paraît bonne.

Les microanalyses centésimales de tous les complexes isolés sont en accord avec une stoechiométrie 1/1 ligand/sel, excepté pour [2.2.1],  $2\text{Co}(\text{SCN})_2$  qui contient un anion complexe  $\text{Co}(\text{SCN})_4^-$  et le cation [2.2.1,  $\text{Co}^{++}$ ] comme le montre la structure cristalline déterminée par diffraction des Rayons X.<sup>34</sup> Il est très probable que dans la grande majorité des cas, les complexes observés par RMN mais non isolés possèdent la même stoechiométrie,\* du fait de leurs propriétés spectrales très semblables à celles des complexes isolés et caractérisés.

Tableau 2. Déplacements chimiques des signaux de RMN des cryptates dans  $\text{D}_2\text{O}$  (en ppm)

Composé	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\text{NCH}_2$
[2.2] libre	3.60	2.75
$\text{AgNO}_3$	3.67	2.92
[2.1.1] libre	3.67	2.77 et 2.84
$\text{LiCl}$	3.70	2.72 et 2.80
$\text{KBr}$	3.67	2.70 et 2.79
$\text{CaCl}_2$	3.95	3.00 et 3.08
$\text{TINO}_3$	3.74	2.72
[2.2.1] libre	3.67	2.73
$\text{RbCl}$	3.67	2.60
$\text{BaCl}_2$	3.77	2.72
[2.2.2] libre	3.68	2.83
$\text{LiCl}$	3.72	2.66
$\text{NaCl}, \text{NaI}, \text{Na}_2\text{SO}_4$	3.67	2.66
$\text{KCl}, \text{KBr}, \text{KI}, \text{KOH}$	3.69	2.59
$\text{KSCN}, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$		
$\text{RbCl}$	3.70	2.57
$\text{CaCl}_2$	3.83	2.83
$\text{SrBr}_2$	3.76	2.74
$\text{BaCl}_2, \text{BaSO}_4$	3.77	2.72
$\text{AgNO}_3$	3.76	2.81
$\text{TICl}$	3.55 et 3.73	2.50 et 2.70
$\text{TIOOC}$ et $\text{TINO}_3$	3.63	2.58
$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	3.77	2.90

\*Dans certains cas on peut cependant envisager la formation de complexes ayant des stoechiométries ligand/sel 2/1 et 1/2. Les résultats seront discutés ultérieurement.

#### *Solubilité des complexes*

**Propriétés des solutions.** *Solutions aqueuses.* Tous les complexes obtenus sont très solubles dans

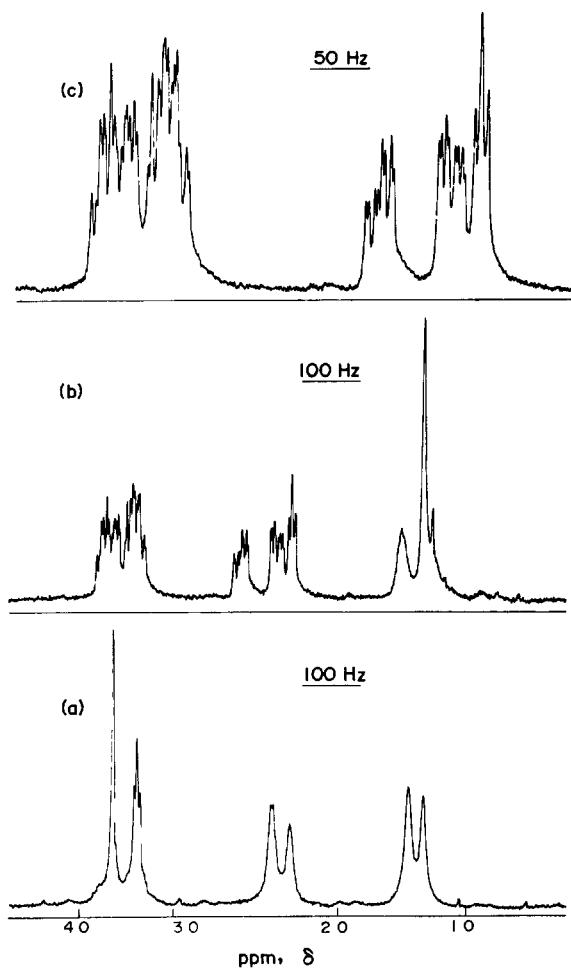


Fig 4. Spectres de RMN. (a) du ligand 7, [2.2 C<sub>8</sub>]; (b) du cryptate [2.2.C<sub>8</sub>, K<sup>+</sup>] SCN<sup>-</sup>; (c) étalement des signaux O—CH<sub>2</sub> et N—CH<sub>2</sub> du spectre (b) (220 MHz; CDCl<sub>3</sub>; TMS).

l'eau sauf dans le cas de sels très insolubles (BaSO<sub>4</sub>) dont les complexes semblent précipiter à une concentration cependant beaucoup plus grande que la solubilité du sel lui-même (voir ci-dessus le cas du complexe [2.2.2], BaSO<sub>4</sub>). Alors que les solutions aqueuses des ligands sont fortement basiques, les solutions des complexes sont proches de la neutralité. Il est donc possible de "titrer" les diamines 1-6 par un sel complexable. Cette très importante propriété peut être utilisée pour mesurer la stabilité des complexes.<sup>31,32</sup>

Dans le cas des solvants organiques la solubilité des complexes dépend de la nature du sel, en particulier du caractère "mou" ou "dur"<sup>35</sup> de l'anion, de la polarité du solvant et bien sûr du pouvoir complexant du ligand. Elle est d'autant plus élevée que l'anion est plus "mou" et que le pouvoir solvatant du solvant est plus grand. La dissolution de sels par

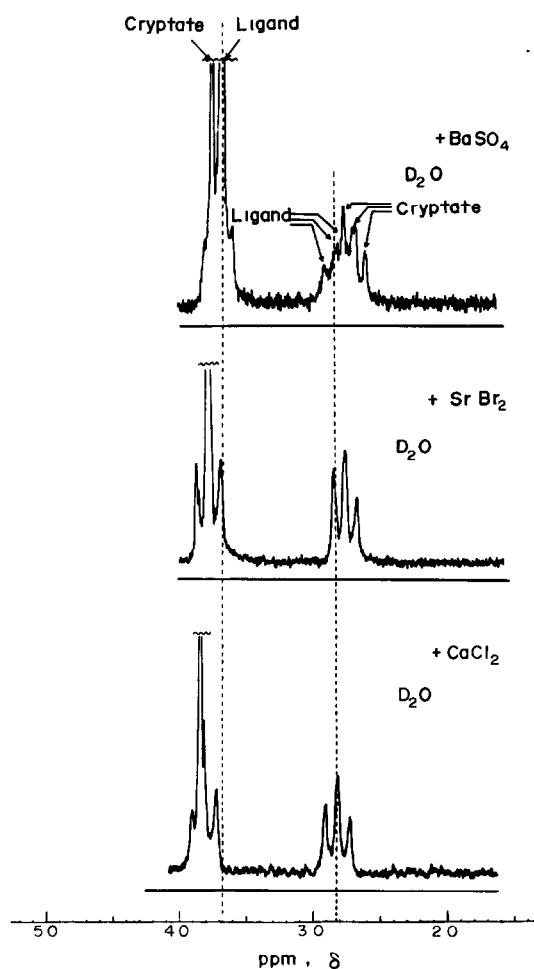


Fig 5. Spectres de RMN: des cryptates formés par le ligand [2.2.2] avec les cations alcalino-terreux des sels CaCl<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub> et BaSO<sub>4</sub> (60 MHz; D<sub>2</sub>O; TMSPS).

formation de complexes se fait facilement lorsque le solvant est polaire (chloroforme, nitrométhane, diméthylsulfoxyde, acétone, méthanol, éthanol). Il est par exemple possible de dissoudre KF dans le deutero-chloroforme par adjonction de ligand 3 [2.2.2]. Dans le cas de solvants peu polaires ou apolaires (THF, toluène, benzène) seuls les sels contenant des anions "mous", minéraux (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ou organiques (picrate) sont notamment solubles. La solubilité des complexes formés par le ligand [2.2.2] avec les sels KF, KCl, KI est inférieure à 10<sup>-3</sup> mol/l. dans le benzène et le THF, et supérieure à 2·10<sup>-2</sup> mol/l. dans le chloroforme et le diméthylsulfoxyde. Cependant la solubilité des complexes est dans tous les cas beaucoup plus élevée que celle du sel lui-même. Il est ainsi possible de dissoudre un grand nombre de sels dans des milieux dans lesquels ils sont normalement insolubles ou

très peu solubles. Cette propriété peut être de grande importance, par exemple pour effectuer des réactions avec des anions activés.<sup>36</sup> L'observation en est particulièrement aisée pour les anions colorés comme l'anion picrate ou permanganate; par exemple un échantillon de benzène sec contenant du permanganate de potassium solide se colore rapidement en violet-rouge sombre par adjonction de [2.2.2]. Nous n'avons pour l'instant pas essayé de relier plus directement la solubilité des complexes à la nature du solvant.

**Conductibilité.** On peut aussi s'attendre à ce que la formation du complexe affecte beaucoup la conductibilité des solutions aqueuses et non-aqueuses. Dans le cas d'une solution où les ions sont dissociés (eau, méthanol) la diminution de la mobilité des cations par complexation diminue la conductibilité; par contre on peut obtenir des solutions ayant une conductibilité appréciable par dissolution des sels dans des solvants où ils sont normalement insolubles ou par rupture de paires d'ions fortement associés. Nous n'avons effectué que quelques essais limités, destinés surtout à mettre en évidence le phénomène. Des solutions aqueuses de KCl et de BaCl<sub>2</sub> contenant le ligand 3, [2.2.2], présentent un minimum de conductibilité pour des proportions 1/1 de macrobicycle et de sel. Par ailleurs l'addition de [2.2.2] à une solution de tertioamylate de sodium dans le toluène produit une très forte augmentation de la conductibilité.

#### Propriétés complexes des amines macrocycliques 8a-e

Les macrocycles du type 8 présentent aussi des propriétés complexes vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux, mais ces propriétés sont beaucoup moins prononcées que celles des macrobicycles 1-7. Par contre, les complexes des cations des métaux de transition avec les monocycles semblent stables. Nous avons très peu étudié ces ligands monocycliques car nous étions principalement intéressés par les complexes des composés 1-7. Les quelques informations concernant les propriétés complexes ont été obtenues par les mêmes méthodes d'étude que pour les ligands bicycliques.

Quelques essais d'observation par RMN de la complexation dans l'eau ou dans le chloroforme ont été réalisés. Un grand nombre de ces essais a été négatif: [1.1], MgNO<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O et AgSCN dans CDCl<sub>3</sub>; [2.2], KSCN, CsI, dans D<sub>2</sub>O; [3.2], CsSCN dans D<sub>2</sub>O; [3.3], CsSCN dans D<sub>2</sub>O. D'autres essais ont donné un petit déplacement des signaux RMN du ligand, mais ce déplacement peut être dû à la présence d'eau dans les sels ajoutés, (effet de solvant) et n'est pas significatif; par exemple: [1.1], LiSCN ou NaSCN dans CDCl<sub>3</sub>.

Les seuls essais franchement positifs ont été réalisés dans le chloroforme; il s'agit des systèmes suivants: [2.1], LiSCN; [2.2], KSCN; [3.2],

CsSCN; [3.3], Ba(SCN)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O dans CDCl<sub>3</sub>. Dans l'eau les complexes avec les ligands monocycliques sont instables sauf le complexe [2.2], AgNO<sub>3</sub> qui donne un spectre de RMN caractéristique (voir Partie Expérimentale; Tableau 2).

Nous avons isolé quelques complexes cristallisés ayant la composition suivante: [2.2], KSCN; [2.2], RbSCN; [2.2], CuCl<sub>2</sub>; [3.3], Ba(SCN)<sub>2</sub>. La structure du composé [2.2], CuCl<sub>2</sub> a été élucidée par rayons X.<sup>37</sup> Le cuivre occupe la cavité centrale du macrocycle et est lié aux deux atomes N et aux quatre atomes O du cycle. Les composés [2.2] et [2.2], KSCN ont aussi été étudiés par diffraction des rayons 10. Dans le ligand libre, les doublets des atomes N sont dirigés vers l'extérieur de la molécule, les atomes H portés par les azotes sont dirigés vers l'intérieur, probablement à cause d'une liaison hydrogène N—H...O.<sup>38</sup> Dans le complexe, l'ion potassium occupe la cavité moléculaire et il est lié aux deux atomes N et aux quatre atomes O. Les quatre atomes O et l'ion K<sup>+</sup> sont coplanaires, les deux atomes N sont situés de part et d'autre du plan, à 0.64 Å de ce plan. Contrairement au ligand libre, les atomes H liés aux deux atomes N sont orientés vers l'extérieur du cycle. L'anion SCN<sup>-</sup> est lié d'une manière très lâche à K<sup>+</sup> (la distance la plus courte K<sup>+</sup>-anion est de 3.33 Å).<sup>39</sup>

#### DISCUSSION

##### Structure des complexes

**Les cryptates.** Les données analytiques et conductimétriques fournissent une stoechiométrie 1/1 pour les composés formés par les ligands 1-7 avec divers sels. Par ailleurs les spectres de RMN de ces nouvelles substances montrent que les protons du même type portés par des ponts de même nature donnent les mêmes signaux; en particulier les spectres des composés obtenus avec le ligand [2.2.2], 3, indiquent que du point de vue spectral les trois ponts sont identiques, la molécule ayant un axe de symétrie effectif d'ordre 3. De plus, les signaux sont affectés par la nature du cation mais sont en général indépendants de l'anion du sel utilisé.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec la formulation de ces nouveaux composés comme des complexes 1/1 entre les macrobicycles 1-7 et le cation des sels. Cependant ils restent compatibles avec trois structures hypothétiques:

(1) une structure polymérique du type ... M<sup>n+</sup> ... N(k.l.m)N ... M<sup>n+</sup> ... N(k.l.m)N ...

(2) une complexation externe du cation métallique sur l'une des trois faces du système bicyclique avec un échange rapide du cation entre les trois faces de sorte à fournir la symétrie effective du spectre de RMN;

(3) une complexation interne où le cation occupe la cavité intramoléculaire du système bicyclique et de ce fait se trouve sur l'axe de symétrie moyen de la molécule.

Une distinction non-ambigüe entre ces trois

structures peut être faite en utilisant d'autres données spectrales. Nous avons signalé que lors de la formation des complexes le spectre de RMN du ligand et du complexe coexistent (Fig 1); par ailleurs le spectre du complexe [2.2.2],  $TlNO_3$  montre que les trois ponts sont identiques et que tous les protons du ligand sont couplés avec un et un seul noyau de thallium. Ces résultats impliquent qu'à la fois l'échange intermoléculaire et l'échange intramoléculaire (d'une face à l'autre) du cation métallique est lent dans l'échelle des temps de la RMN, excluant de ce fait la structure (2). La structure polymérique (1), en plus du fait qu'elle paraît très improbable (un tel complexe devrait être soit insoluble soit détruit en solution), n'est pas non plus en accord avec le spectre de RMN du complexe [2.2.2],  $TlNO_3$ . En effet: (a) tous les protons  $OCH_2$  ont à peu près le même couplage avec  $Tl$  alors qu'il s'agirait de couplages à travers 4,6 et éventuellement 7 liaisons dans l'hypothèse d'une structure  $Tl^+ \dots N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N \dots Tl^+$ ; (b) le doublet fin observé pour les deux groupes  $CH_2$  du fragment central  $OCH_2CH_2O$  indique qu'il y a couplage avec un seul noyau  $Tl$  et que les deux groupes  $CH_2$  sont magnétiquement équivalents par rapport au thallium. En conséquence, les résultats décrits ne sont en accord qu'avec la structure (3).

Les composés obtenus sont donc des *complexes d'inclusion dans lesquels le cation métallique est contenu dans la cavité intramoléculaire du système macrobicyclique*.

La très grande analogie des propriétés des complexes obtenus avec tous les ligands 1-7 et les divers cations métalliques (principalement les CA et CAT) utilisés ici, nous conduit à généraliser ce nouveau type de structure à tous les complexes décrits dans ce travail. Nous avons proposé de désigner cette nouvelle classe de complexes métalliques par le nom de *CRYPTATES*,<sup>31</sup> puisque les cations métalliques sont cachés dans une cavité intramoléculaire (grec *κρυπτεῖν*: cacher; latin *crypta*: cavité, grotte) alors qu'ils sont maintenus par une "pince" dans les chélates.

La nature *tridimensionnelle* de la cavité intramoléculaire d'un système macrobicyclique diffé-

\*Il faut cependant noter que certains macrocycliques peuvent adopter des conformations telles qu'ils englobent le cation métallique.<sup>25</sup>

rence aussi ces complexes de ceux formés par divers composés macrocycliques naturels ou synthétiques (voir l'introduction ci-dessus) dans lesquels le cation métallique est situé au centre du macrocycle qui est formellement bidimensionnel.\* Les structures présentant le plus d'analogie avec les cryptates sont d'une part deux types de complexes bicycliques contenant des cations de métaux de transition et construits à partir d'un complexe macrocyclique par "effet de support" ("template effect"<sup>40-43</sup>) d'autre part les composés d'inclusion d'anions halogénures dans la cavité centrale de sels de diamines macrobicycliques.<sup>44,45</sup>

#### Topologie des cryptates

Les systèmes macrobicycliques en général<sup>44</sup> et les composés 1-7 en particulier<sup>1,29</sup> peuvent exister sous trois formes différente par la configuration des têtes de pont. L'inclusion d'un cation métallique  $M^{n+}$  dans leur cavité intramoléculaire conduit aux trois topologies suivantes pour les cryptates formés: *exo,exo* (*x,x*), *exo,endo* (*x,n*) et *endo,endo* (*n,n*) (Fig 6).

Ces trois formes sont interconvertibles par inversion de l'un ou des deux azotes en tête de pont et sont donc des isomères configurationnels. Il s'agit de déterminer quelle forme adopte le ligand dans les cryptates ou éventuellement si les trois formes sont en équilibre. A ce problème se rajoute celui de la conformation des ponts du ligand et de la disposition des hétéroatomes. Les résultats obtenus ne donnent que très peu d'information quant à cette dernière question. Ils permettent cependant de distinguer assez nettement entre les trois formes (*x,x*), (*x,n*) et (*n,n*) des cryptates. Les remarques suivantes peuvent être faites:

(1) Les solutions aqueuses des ligands 1-7 sont basiques alors que celles des cryptates stables sont neutres, comme si les fonctions amine tertiaire avaient disparu;

(2) après addition d'acide (HCl par exemple) à une solution aqueuse d'un cryptate très stable (par exemple [2.2.2,  $Ba^{++}$ ]) on observe une variation très lente du pH comme si les groupes amine ne devenaient disponibles qu'après la lente décomposition du complexe;<sup>46</sup>

(3) finalement la participation des azotes à la stabilité du complexe en plus des oxygènes n'est possible que si la pyramide  $NR_3$  (et donc le dipole

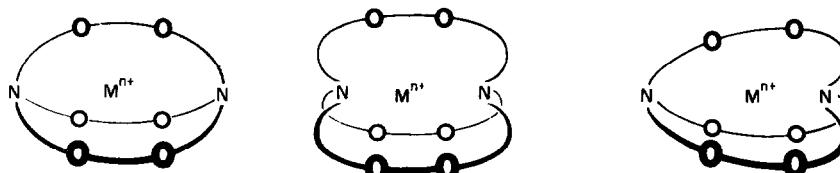


Fig 6. Topologies *exo-exo*, *endo-endo* et *exo-endo* (de gauche à droite) des cryptates macrobicycliques; cas particulier du ligand 3, [2.2.2].

du groupe) est dirigée vers le cation; même en négligeant les interactions cation-dipole induit et les interactions de Van der Waals qui devraient apporter une stabilisation supplémentaire, l'interaction cation-dipole conduit à un gain d'énergie d'environ  $5z$  kcal/mole pour un cation de charge  $z$  et un dipole de 0.66 Debye (triméthylamine) situés à une distance d'environ 3 Å, compatible avec les dimensions de la cavité du ligand 3 [2.2.2] (rayon ionique de  $K^+ \sim 1.4$  Å, rayon de Van der Waals de l'azote  $\sim 1.5$  Å). Un tel calcul ne représente que très approximativement les énergies réellement mises en jeu, mais il permet néanmoins de noter que l'interaction d'un cation mono- ou divalent avec deux groupes  $NR_3$  dirigés vers lui produit une stabilisation de l'ordre de grandeur de 10 kcal/mole au moins.

Il résulte de ces données que les cryptates ont la topologie *endo,endo* (Fig 5), dans laquelle les deux groupes amine participent à la stabilisation du complexe et ne sont plus disponibles en tant que groupement basique.

#### Conformation des ponts

*Rigidité du système bicyclique.* Nos résultats actuels ne donnent pas d'indication précise sur la conformation des chaînes formant les ponts des macrobicycles ni sur la disposition des atomes d'oxygène. Cependant l'analyse des multiplets ABKL observés pour les groupes  $NCH_2CH_2O$  dans les spectres de certains complexes (voir ci-dessus et Figs 2 et 4) peut fournir des constantes de couplage entre protons vicinaux à partir desquelles il est en principe possible de calculer une conformation approximative du fragment  $NCH_2CH_2O$  en utilisant les relations de Karplus entre constantes de couplage vicinales et angles dièdres des protons couplés. Du fait de la complexité des spectres et de la superposition de signaux nous n'avons pas effectué une analyse complète des multiplets, analyse qui seule est capable de fournir les valeurs précises pour les constantes de couplage. De plus la détermination de la structure de plusieurs cryptates par diffraction des rayons X (voir ci-dessous) a fourni des données précises rendant l'analyse de la conformation par RMN d'un intérêt secondaire pour l'instant.\*

Les spectres de RMN donnent quelques indications quant à la rigidité du ligand dans les cryptates. Des mouvements moléculaires, vraisemblablement des torsions du système autour d'un axe passant par les deux atomes d'azote, ont été mis en

évidence dans le ligand libre [2.2.2], 3.<sup>1</sup> Ils sont probablement aussi présents dans les autres macrobicycles. La formation des cryptates devrait conduire à une augmentation de la rigidité du système en accord avec certaines données spectrales. La non-équivalence des protons de certains groupes  $CH_2$  dans les cryptates [2.1.1,  $Li^+$ ], [2.1.1,  $Na^+$ ] et [2.2.1,  $K^+$ ] peut s'expliquer par l'augmentation de la rigidité du ligand due à l'inclusion du cation, ainsi que par un changement de la conformation des ponts du système bicyclique, par comparaison aux ligands libres. La similitude des spectres du cryptate [2.2.1,  $Li^+$ ] et du ligand [2.2.1] lui-même peut alors être due à l'absence de ces effets en raison de la petite taille du cation  $Li^+$  par rapport à la taille de la cavité intramoléculaire. Par contre, dans le cas de [2.1.1,  $Li^+$ ] la taille de la cavité est plus petite et l'inclusion de  $Li^+$  peut alors donner lieu aux mêmes effets que l'inclusion de  $Na^+$  dans la cavité du ligand [2.2.1].

#### Etude de la structure des cryptates par diffraction des rayons X

La structure d'un certain nombre de cryptates a été étudiée par diffraction des rayons X par Weiss et ses collaborateurs.<sup>34, 48-50</sup>

Il s'agit des cryptates suivants:

- [2.2.2,  $M^+$ ]  $X^-$  avec  $MX = NaI$ ,<sup>48</sup>  $KI$ ,<sup>48</sup>  $RbSCN$ ,<sup>48, 49</sup>  $CsSCN$ ,<sup>48</sup>  $TiHCOO$ ,<sup>51</sup>  $Ag_3(SCN)_4$ ,<sup>51</sup>
- [2.2.2,  $Ba^{++}$ ]  $2SCN^- \cdot H_2O$ <sup>50</sup>
- [2.2.2,  $Ca^{++}$ ]  $2Br^- \cdot 3H_2O$ <sup>52</sup>
- [2.2.2,  $Pb^{++}$ ]  $2SCN^-$ <sup>52</sup>
- [2.1.1,  $Li^+$ ]  $I^-$ <sup>51</sup>
- [2.2.1,  $Co^{++}$ ]  $Co(SCN)_4$ ,<sup>34</sup>
- [2.2.1,  $K^+$ ]  $NCS$ ,<sup>34</sup>
- [3.2.2,  $Ba^{++}$ ]  $2SCN^- \cdot 2H_2O$ <sup>50</sup>

Dans tous les cas étudiés, les résultats obtenus confirment la structure des cryptates comme composés d'inclusion du cation métallique dans la cavité intramoléculaire, ainsi que la topologie *endo, endo* du ligand, tous les hétéroatomes participant à la coordination (voir ci-dessus et réf. 31). Mais surtout ils apportent des données nouvelles, notamment sur la disposition des sites O et N des ligands, sur la conformation des ponts des systèmes macrobicycliques et sur l'entourage des cations. Il apparaît en particulier que dans la série des cryptates de 3 [2.2.2] avec des cations de taille croissante  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  les atomes d'oxygène sont situés aux sommets de deux triangles dont la distance s'accroît et qui tournent l'un par rapport à l'autre dans le sens (antiprisme trigonal) → (prisme trigonal) au fur et à mesure que le cation force la cavité à augmenter de volume. Par ailleurs les ions divalents  $Ba^{++}$  et  $Ca^{++}$  complètent leur couche de coordination par interaction avec des molécules d'eau ou avec l'anion alors que dans les cryptates alcalins le ligand macrobicyclique [2.2.2] suffit à l'entourage du cation.

\*En utilisant une équation de Karplus du type  $J = 11 \cos^2 \varphi$  (cas de diols vicinaux)<sup>47</sup> et les dédoublements de raies tirés du spectre de RMN à 220 MHz (Fig 5: 7.5, 2.5; 6.0 et 2.0 Hz) on calcule un angle dièdre  $N-C-C-O$  d'environ  $45 \pm 10^\circ$  pour le complexe [2.2.2,  $K^+$ ]  $SCN^-$ . Le même angle dièdre vaut  $57.6^\circ$  dans le cryptate [2.2.2,  $K^+$ ]  $I^-$  (structure déterminée par diffraction des rayons X).<sup>48</sup>

## CONCLUSION

En accord avec les considérations initiales<sup>1</sup> sur les propriétés que confère à un système macrobicyclique l'existence d'une cavité intramoléculaire tapissée d'hétéroatomes de type "dur", les ligands diaza-polyoxa-macrobicycliques se sont révélés capables de former des complexes d'inclusion avec une multitude de cations métalliques et plus spécialement avec les cations alcalins et alcalino-terreux. Dans ces complexes, les *cryptates*, le cation est contenu dans la cavité intramoléculaire du ligand macrobicyclique qui adopte la topologie *endo,endo*, tous les hétéroatomes y compris les azotes en tête de pont participant à la coordination. Les variations structurales le long de la série de ligands 1-7 conduisent à une augmentation progressive de la taille de la cavité intramoléculaire et du nombre de sites de complexation (atomes d'oxygène). Nous venons de voir que tous ces ligands forment des cryptates, mais on peut s'attendre à ce que la stabilité de ces complexes d'inclusion varie fortement avec la nature du ligand, du cation et du milieu. Ainsi la mise en évidence de la formation des cryptates, ouvre la voie à l'étude de la stabilité et de la sélectivité de complexation.<sup>32</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été mesurés avec un appareil Varian A60, à 60 MHz. Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm par rapport au TMS (Tétraméthylsilane). Pour la description des spectres nous utiliserons les abréviations suivantes: s: singulet; d: doublet; t: triplet; m: multiplet; e: élargi. La température de mesure est de  $32^\circ\text{C} \pm 4^\circ$ . Le spectre RMN à 220 MHz a été pris à  $17^\circ$ . Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. à Strasbourg. Les données analytiques obtenues pour tous les composés décrits sont en accord avec les valeurs calculées dans les limites de 0.6% pour C, 0.3% pour H et 0.3% pour N, et correspondant aux formules brutes données dans le Tableau 3. Les spectres Infra-Rouge ont été mesurés sur un appareil Beckmann IR 12. Les spectres UV ont été mesurés sur un appareil Cary 14. Les points de fusion ont été mesurés au banc chauffant de Kofler, sauf indication contraire, et ne sont pas corrigés.

## Observation de la complexation par spectroscopie de RMN

Les solutions utilisées sont environ 0.1 molaires en cryptate (0.05 à 0.3 mole/l.). La concentration a une influence faible sur les déplacements chimiques des signaux. L'influence de la force ionique reste faible, même lorsque celle-ci varie dans de très larges limites (0.1 à 7). Il est cependant préférable de ne pas trop faire varier la force ionique, afin d'avoir des spectres RMN tout à fait reproductibles. L'addition d'un sel *hydrolysable* peut entraîner la protonation des bicycles du type 1-7. Il faut donc distinguer les signaux provenant de la protonation, de ceux de la complexation; dans le cas où l'addition d'un sel hydrolysable déplace les signaux RMN dans le même sens que la protonation, il faut une autre méthode pour affirmer qu'il y a effectivement complexation. C'est le cas notamment pour [2.2.2] + MgCl<sub>2</sub> ou ZnCl<sub>2</sub> dans l'eau

## Isolement de cryptates cristallisés

Nous avons utilisé principalement deux méthodes générales. Quelques cas particuliers nécessitent l'emploi d'une méthode spéciale.

*Méthode A.* Une masse m<sub>1</sub> de ligand et une masse m<sub>2</sub> de sel (hydraté ou anhydre suivant les cas, voir Tableau) sont ajoutés à un volume V de chloroforme. La complexation est suivie en RMN. Le mélange est agité et éventuellement chauffé à 40-50° pendant quelques minutes. Après un temps variable (quelques minutes à une heure) la formation du cryptate est complète. Après filtration, évaporation du chloroforme et séchage sous vide (quelques heures sous 0.1 mm Hg) le solide obtenu est éventuellement recristallisé.

*Méthode B.* Des quantités stoechiométriques m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> de ligand et de sel sont ajoutés à un volume V de méthanol. Le mélange est agité quelques minutes jusqu'à dissolution complète des produits; le méthanol est évaporé sous vide et le solide obtenu est éventuellement recristallisé.

*Méthodes spéciales* [2.2]. KSCN: 524 mg de monocycle [2.2] et 194 mg de KSCN (hydraté) sont mélangés dans 20 ml d'acétone distillée. On porte à ébullition pendant quelques minutes. Après filtration et évaporation du solvant, le solide obtenu est recristallisé dans un mélange CHCl<sub>3</sub>-hexane. Après séchage sous vide, le produit est blanc, bien cristallisé.

[2.2], CuCl<sub>2</sub>: 100 mg de [2.2] sont dissous dans 10 ml de méthanol et séparément 100 mg de CuCl<sub>2</sub> sont dissous dans 10 ml de méthanol. Après mélange des deux solutions, le produit cristallise en fins cristaux bleus.

[2.2.1], 2Co(SCN)<sub>2</sub>: Une solution de 100 mg de [2.2.1] dans 5 ml de méthanol est ajoutée à 10 ml d'une solution de Co(SCN)<sub>2</sub> (200 mg) dans le méthanol. Le complexe obtenu précipite au fur et à mesure de l'addition. On obtient de petits cristaux bleus. Après filtration, ceux-ci peuvent être recristallisés dans le nitrométhane ou l'acétonitrile. Le produit est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Formule: [2.2.1, Co<sup>++</sup>], Co(SCN)<sub>2</sub>.

[2.2.2], Ba(SCN)<sub>2</sub>: 376.5 mg de [2.2.2] ( $10^{-3}$  mole) et 280 mg de Ba(SCN)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O ( $10^{-3}$  mole) sont mélangés dans 30 ml d'un mélange acétone-chlorure de méthylène (environ 50/50). Après quelques minutes de chauffage à 30-35° tout est dissous. La solution est filtrée à chaud, et un mélange de benzène et d'hexane (environ 50/50) est ajouté à la solution jusqu'à ce qu'un trouble apparaisse. Après quelques heures à température ordinaire, de très beaux cristaux sont formés, dont de nombreux monocristaux transparents. Le produit cristallise avec une molécule d'eau. Un séchage sous vide provoque l'éclatement des gros cristaux, pour donner une poudre blanche du produit anhydre.

[2.2.2], AgNO<sub>3</sub>: 75 mg de [2.2.2] sont dissous dans 10 ml de méthanol + 2 ml d'éthanol. 34 mg de AgNO<sub>3</sub> sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 40-50° pendant 10 minutes. Après filtration et évaporation du solvant, on dissout le solide dans 5 ml d'acétone chaude (50-60°) et on ajoute de l'hexane jusqu'à début de trouble.

Par refroidissement et repos à température ordinaire, on obtient des cristaux brillants et incolores du complexe. Séchage (10 heures - 0.1 mm de Hg). En quelques jours, ces cristaux brunissent fortement.

Il faut remarquer que dans la plupart des cas, les sels de cations utilisés ne sont pas anhydres. Le seul composé préparé en milieu anhydre est [2.1.1], NaCl. Dans tous les autres cas le milieu contenait de faibles quantités

Tableau 3. Isolement et propriétés des cryptates cristallisés

Structure	Méthode de préparation <sup>a</sup>	Masse $m_1$ de ligand en mg	Masse $m_2$ de sel en mg	Volume de solvant en ml	Formule brute du cryptate	Masse molaire	Point de fusion (solvant de recristallisation) <sup>b</sup>
[2.2]. KSCN	spéciale	524	194 (hydraté)	20	$C_{13}H_{26}O_4N_3KS$	359.53	167–168 (CHCl <sub>3</sub> -hexane)
[2.2]. RbSCN	A	200	200 (hydraté)	5	$C_{13}H_{26}O_4N_3RbS$	405.90	(Benzène chaud)
[2.2]. CuCl <sub>2</sub>	spéciale	100	100 (hydraté)	20	$C_{12}H_{26}O_4N_2Cl_2Cu$	396.81	175–185 <sup>c</sup>
[1.1.2]. LiCl·H <sub>2</sub> O	A	100	100 (hydraté)	1	$C_{14}H_{28}O_4N_2LiCl\cdot H_2O$	348.8	200–202 <sup>c</sup>
[1.1.2]. NaCl	A	100	100 (anhydre)	1	$C_{14}H_{28}O_4N_2NaCl$	346.83	220–224
[2.2.1]. KSCN	A	100	250 (hydraté)	5	$C_{17}H_{32}O_5N_3KS$	429.63	131–132 (acétone-éther)
[2.2.1]. 2Co(SCN) <sub>2</sub>	spéciale	100	200 (hydraté)	15	$C_{20}H_{32}O_5N_6S_4Co_2$	682.64	> 260 (acétonitrile)
[2.2.2]. NaI	B	75	50 (hydraté)	10	$C_{18}H_{36}O_6N_2NaI$	526.39	> 260 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -éther)
[2.2.2]. KSCN	A	100	200 (hydraté)	5	$C_{19}H_{36}O_6N_3KS$	473.62	156–157 (acétone-hexane)
[2.2.2]. RbSCN	A	130	55 (hydraté)	5	$C_{19}H_{36}O_6N_3RbS$	520.05	163–164 (acétone-hexane)
[2.2.2]. CsSCN	A	100	300 (hydraté)	5	$C_{19}H_{36}O_6N_3CsS$	567.49	116–117 (acétone-hexane)
[2.2.2]. SrBr <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	B	37.6	26 (2H <sub>2</sub> O)	10	$C_{18}H_{36}O_6N_2SrBr_2\cdot H_2O$	641.95	> 260 (acétone-hexane)
[2.2.2]. Ba(SCN) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	spéciale	376.5	280 (2H <sub>2</sub> O)	30	$C_{20}H_{36}O_6N_4BaS_2\cdot H_2O$	648.02	> 260 (voir mode préparatoire)
[2.2.2]. AgNO <sub>3</sub>	spéciale	75	34 (hydraté)	12	$C_{18}H_{36}O_9N_3Ag$	546.37	200 <sup>c</sup> (acétone-hexane)
[3.2.2]. KSCN	A	50	100 (hydraté)	1	$C_{21}H_{40}O_7N_3KS$	517.74	104–105
[3.2.2]. CsI	A	50	100 (hydraté)	1	$C_{20}H_{40}O_7N_2CsI$	680.36	186–187
[3.2.2]. Ba(SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	A	70	70 (2H <sub>2</sub> O)	20	$C_{22}H_{40}O_7N_4BaS_2\cdot 2H_2O$	710.09	> 260 (CHCl <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
[2.2.0]. KSCN	A	100	200 (hydraté)	10	$C_{21}H_{40}O_4N_3KS$	469.73	165 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -hexane)

<sup>a</sup>Pour les méthodes de préparation, se reporter au texte.<sup>b</sup>Les points de fusion sont mesurés au banc chauffant Kofler, et non corrigés. Seul le point de fusion du complexe [2.2.2]. KSCN a été mesuré au microscope.<sup>c</sup>Fusion avec décomposition

d'eau au moins. La présence d'eau accélère assez fortement la formation d'un cryptate dans un solvant organique (et notamment dans le chloroforme), mais elle empêche souvent sa cristallisation; l'élimination de cette eau doit être faite par un séchage soigné. Certains cryptates cristallisent cependant avec une ou plusieurs molécules d'eau, par exemple les complexes de  $\text{Ba}^{++}$ .

Les anions  $\text{SCN}^-$  et  $\text{I}^-$  fournissent les plus beaux cristaux; cependant, d'autres anions ont aussi été utilisés. La méthode A permet de préparer des cryptates instables dans l'eau, par exemple le composé [2.2.2],  $\text{CsSCN}$ . Ce complexe semble très stable en atmosphère sèche.

#### Spectres IR et UV

Les spectres IR des complexes présentent principalement des déplacements de bandes par rapport aux spectres des ligands libres. Cependant, aucune modification caractéristique n'a été mise en évidence.

Par contre les spectres UV de certains cryptates présentent une bande d'absorption, notamment ceux de [2.2.2,  $\text{Pb}^{++}$ ]  $2\text{Cl}^-$  et de [2.2.2,  $\text{Ag}^+$ ]  $\text{NO}_3^-$ . Par exemple: [2.2.2,  $\text{Pb}^{++}$ ]  $2\text{Cl}^-$ :  $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 6000$ .

**Remerciement**—Nous remercions le Dr. W. Grugel (BASF, Ludwigshafen) pour la mesure des spectres de RMN à 220 MHz.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup>B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage et J. Blanzat, *Tetrahedron*, **29**, 1631 (1973).
- <sup>2</sup>R. J. P. Williams, *Quater. Rev.* **24**, 331 (1970).
- <sup>3</sup>A. Hantzsch, *Chem. Ber.* **39**, 3089 (1906).
- <sup>4</sup>F. M. Brewer, *J. Chem. Soc.* 361 (1931).
- <sup>5</sup>N. V. Sidgwick et F. M. Brewer, *Ibid.* **127**, 2379 (1925).
- <sup>6</sup>O. L. Brady et M. D. Porter, *Ibid.* **840** (1933).
- <sup>7</sup>A. K. Banerjee, A. J. Layton, R. S. Nyholm and M. R. Truter, *Ibid.* **2536** (1969); **292** (1970).
- <sup>8</sup>G. A. Rechnitz et J. Brauner, *Talanta* **11**, 617 (1964).
- <sup>9</sup>G. A. Rechnitz et S. B. Zamochnick, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2953 (1964).
- <sup>10</sup>L. E. Erickson et R. A. Alberty, *J. Phys. Chem.* **66**, 1702 (1962); L. E. Erickson et J. A. Denbo, *Ibid.* **67**, 707 (1963).
- <sup>11</sup>G. Schwarzenbach et H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1798 (1947).
- <sup>12a</sup>G. Schwarzenbach et H. Gysling, *Ibid.* **32**, 1314 (1949);
- <sup>12b</sup>R. Winkler, *Structure and Bonding* **10**, 1 (1972); H. B. Bürgi, S. Djuric, M. Dobler et J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1771 (1972).
- <sup>13</sup>M. S. Mohan et G. A. Rechnitz, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5839 (1970).
- <sup>14</sup>H. Plieninger et K. Stumpf, *Chem. Ber.* **103**, 2562 (1970).
- <sup>15</sup>L. G. Sillen et A. E. Martell, *Chem. Soc. London, Special Publication*, N°17 (1964).
- <sup>16</sup>J. A. Rendlema, Jr., *Advances in Carbohydrate Chemistry* **21**, 209 (1966).
- <sup>17</sup>A. Hybl, R. E. Rundle et D. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2779 (1965).
- <sup>18a</sup>F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* p. 419 et p. 737. Interscience, New York (1966);  
voir aussi: J. L. Down, J. Lewis, B. Moore and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 3767 (1969).
- <sup>19</sup>L. L. Chan, K. H. Wong et J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1955 (1970) et réf citées.
- <sup>20</sup>L. L. Chan et J. Smid, *Ibid.* **89**, 4547 (1967).
- <sup>21</sup>N. P. Marullo et R. A. Lloyd, *Ibid.* **88**, 1076 (1966).
- <sup>22</sup>T. C. Shields, *Chem. Comm.* 832 (1968).
- <sup>23</sup>J. Rais, M. Kyrs et M. Pivonková, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 611 (1968); J. Rais et M. Kyrs, *Ibid.* **31**, 2903 (1969).
- <sup>24</sup>W. E. Morf et W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2683 (1971).
- <sup>25</sup>M. R. Truter, *Chem. Brit.* **7**, 203 (1971).
- <sup>26</sup>J. J. Christensen, J. O. Hill et R. M. Izatt, *Science, Lond.* **174**, 459 (1971).
- <sup>27</sup>C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495, 7017 (1967); **92**, 386, 391 (1970).
- <sup>28</sup>C. J. Pedersen et H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **84**, 16 (1972).
- <sup>29</sup>B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters* 2885 (1969).
- <sup>30</sup>B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Chem. Comm.* 1055 (1970).
- <sup>31</sup>B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters* 2889 (1969).
- <sup>32</sup>J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Chem. Comm.* 440 (1971).
- <sup>33</sup>J. M. Lehn, J. P. Sauvage et B. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2916 (1970).
- <sup>34</sup>F. Mathieu et R. Weiss, résultats non publiés; F. Mathieu, Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1972).
- <sup>35</sup>R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.* **45**, 581, 643 (1968).
- <sup>36</sup>B. Dietrich et J. M. Lehn, Résultats non publiés.
- <sup>37</sup>M. Herceg et R. Weiss, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **6**, 435 (1970).
- <sup>38</sup>M. Herceg et R. Weiss, *Bull. Soc. Chim. Fr* 549 (1972).
- <sup>39</sup>D. Moras, B. Metz, M. Herceg et R. Weiss, *Ibid.* **551** (1972).
- <sup>40</sup>D. R. Boston et N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6859 (1968).
- <sup>41</sup>J. E. Parks, B. E. Wagner et R. H. Holm, *Ibid.* **92**, 3500 (1970).
- <sup>42</sup>M. R. Churchill et A. H. Reis, Jr., *Chem. Comm.* 879 (1970).
- <sup>43</sup>V. Katovic, L. T. Taylor et D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2122 (1969).
- <sup>44</sup>H. E. Simmons et C. H. Park, *Ibid.* **90**, 2428 (1968).
- <sup>45</sup>C. H. Park et H. E. Simmons, *Ibid.* **90**, 2431 (1968).
- <sup>46</sup>J. P. Sauvage, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1971).
- <sup>47</sup>R. J. Abraham, H. Gottschalck, H. Paulsen et W. A. Thomas, *J. Chem. Soc.* 6268 (1965).
- <sup>48</sup>B. Metz, D. Moras et R. Weiss, *Chem. Comm.* 444 (1971).
- <sup>49</sup>B. Metz, D. Moras et R. Weiss, *Ibid.* 217 (1970).
- <sup>50</sup>B. Metz, D. Moras et R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1806 (1971).
- <sup>51</sup>D. Moras, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1972).
- <sup>52</sup>B. Metz, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1972).