

Complexe de l'Hexafluorophosphate de l'Ester Méthylique de la (*R*)-Phénylglycine avec une Benzo-18 Couronne-6 Dérivée du Glucose*

PAR A. COURTOIS ET L. EL MASDOURI

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, UA CNRS 809, Université de Nancy I, BP 239,
54506 Vandoeuvre les Nancy CEDEX, France

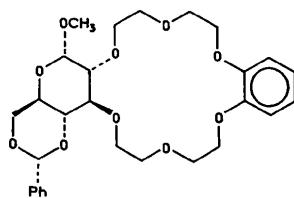
ET D. GÉHIN ET B. GROSS

Laboratoire de Chimie Organique III, UA CNRS 486, Université de Nancy I, BP 239,
54506 Vandoeuvre les Nancy CEDEX, France

(Reçu le 20 octobre 1985, accepté le 16 janvier 1986)

Abstract. $C_{28}H_{36}O_{10} \cdot C_9H_{12}NO_2^+ \cdot PF_6^-$, $M_r = 843.7$, monoclinic, $P2_1$, $a = 18.016(4)$, $b = 8.622(2)$, $c = 13.420(3)$ Å, $\beta = 97.97(2)^\circ$, $V = 2064.5$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.36$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 9.25$ cm⁻¹, $F(000) = 884$, $T = 295$ K, $R = 0.095$, $wR = 0.086$ for 1765 observed reflections. The six O atoms of the crown are relatively coplanar. The salt is fixed on the β -face of the crown by four hydrogen bonds between the H of NH_3^+ and three oxygens of the macrocycle. The crystal contains PF_6^- anions and complex cations with packing of the ionic type.

Introduction. Les polyéthers-couronnes chiraux sont intéressants pour leur utilisation possible en complexation sélective d'énantiomères possédant un site électrophile, par exemple les acides aminés et leurs dérivés. L'hôte utilisé dans le présent travail est une benzo-18 couronne-6 rendue chirale par incorporation dans son motif d'un dérivé du (+)-glucose schématisé ci-dessous.



Si on lui oppose de l'hexafluorophosphate de l'ester méthylique de la phénylglycine racémique (*R*+*S*) $N^+H_3-CHPh-COOCH_3 \cdot PF_6^-$ il se forme deux complexes diastéréoisomères *R*(+) et *S*(+) en des proportions non égales: respectivement 70 et 30% (Géhin, Di Cesare & Gross, 1986). L'amélioration du pouvoir de séparation et le choix de nouveaux hôtes passent par la compréhension précise du phénomène et nécessitent la

* Méthyl-*O*-benzylidène-4,6 *O*-{*o*-phénylènebis[2-(oxyéthoxy)-éthyl]} α -D-glucopyranoside.

connaissance complète de chaque complexe. La présente étude concerne le complexe *R*(+).

Une première approche par RMN du ¹H a porté sur l'examen des déplacements chimiques (différents selon le diastéréoisomère) de divers protons observables en dehors du massif des CH₂ de la couronne [proton anomère H(C14), proton du carbone asymétrique de l'acide aminé H(C39) et proton de l'acétal H(C7)]. Elle a consisté en l'étude de solutions en proportions variables des deux complexes dans le domaine de température 193, 323 K. Elle a indiqué une stoechiométrie 1:1 entre sel et couronne, que le sel se fixait vraisemblablement sur la 'face β ' de l'éther couronne (face située du même côté que la face β de la partie glucosidique) et qu'à l'échelle de la RMN on n'observe pas un échange éventuel entre les faces α et β . Par contre l'influence des facteurs stérique et électronique n'a pas pu être précisée et aucune explication rationnelle ne permet d'expliquer la complexation préférentielle de *R* vis à vis de *S*. Notamment les informations concernant la géométrie des complexes sont insuffisantes.

Partie expérimentale. Cristal tabulaire (0,08 × 0,20 × 0,50 mm) incolore. Diffractomètre automatique CAD-4F Nonius, monochromateur en graphite. Paramètres cristallins affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions ($13 < \theta < 25^\circ$). 4198 réflexions indépendantes mesurées (balayage $\theta - \frac{2}{3}\theta$; angle de 'take-off' 3°) dans le domaine $1 < \theta < 70^\circ$ ($\sin \theta/\lambda < 0,61$ Å⁻¹; $0 < h < 21$, $0 < k < 10$, $-16 < l < 16$). Trois réflexions standard (122, 232, 311) mesurées toutes les heures vérifient la stabilité de l'enregistrement. Intensités corrigées de Lorentz et polarisation; absorption négligée ($\mu d < 0,35$). Difficulté de résolution ($R = 0,095$, voir ci-dessous) due à la petite taille du cristal qui conduit à un nombre réduit de réflexions bien mesurées [1300 réflexions telles que $I > 2,5\sigma(I)$] pour un nombre d'atomes indépendants relativement important (57 sans

les hydrogènes). Après tentative de résolution par les méthodes directes, structure élucidée par 'Patterson search' grâce au programme *PATSEE* (Egert & Sheldrick, 1985) puis méthodes directes pour les structures différences *DIRDIF* (Beurskens, Bosman, Doesburg, Gould, Van den Hark, Prick, Noordik, Beurskens & Parthasarathi, 1981). Atomes d'hydrogène placés par calcul après vérification de leurs positions sur des sections différences de la densité électronique. Afin d'améliorer le rapport nombre d'observations/nombre de paramètres dans l'affinement par moindres carrés $\sum w(AF)^2$ (*SHELX76*: Sheldrick, 1976), les cycles benzéniques ont été considérés comme des groupes rigides plans, nous avons accepté les 1765 réflexions telles que $I > 1,5\sigma(I)$ et contraint les atomes d'hydrogène à suivre leur atome porteur. Pondération de chaque observation par $w = 2,157/[\sigma^2(F) + 0,00114F^2]$. Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour P, C, N, O, F et isotrope général pour les hydrogènes ($u = 0,08 \text{ \AA}^2$). Facteurs de diffusion des atomes neutres extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). $S = 2,5$; $R = 0,095$; * $wR = 0,086$; $[\Delta(x,y,z)/\sigma]_{\max} = 0,313$; $\Delta\rho = 0,35$ et $-0,33 \text{ e \AA}^{-3}$.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique équivalents figurent dans le Tableau 1. Le Tableau 2 donne les distances et angles concernant la fixation du sel sur l'éther couronne.

La géométrie du complexe est illustrée à l'aide d'une vue stéréoscopique (Johnson, 1971) sur la Fig. 1. L'éther couronne est relativement plan [atome d'oxygène le plus éloigné du plan moyen à $0,237(9) \text{ \AA}$]. Le sel vient se fixer sur la face β de la couronne, au plus près du centre de la cavité [N à $1,211(9) \text{ \AA}$ du plan moyen de la couronne; distances de N aux oxygènes de la couronne comprises entre $2,90(1)$ et $3,15(1) \text{ \AA}$]. Le complexe se forme par l'intermédiaire de quatre liaisons hydrogène: deux liaisons simples et une bifide (Tableau 2). Il en résulte que la liaison C(49)–N(50) n'est pas perpendiculaire au plan de la couronne.

Les distances C(sp^3)–O et C(sp^3)–C(sp^3) de la couronne (moyennes $1,414$ et $1,50 \text{ \AA}$) sont en accord avec celles trouvées par Dunitz & Seiler (1974) dans la 18-couronne-6 ($1,411$ et $1,507 \text{ \AA}$). L'examen des distances interatomiques dans le complexe montre peu d'autres interactions: H(C39)–O(25) $2,40 \text{ \AA}$; H(C14)–O(12) $2,59 \text{ \AA}$.

Les distances interatomiques entre deux complexes dans la maille sont toutes supérieures aux sommes des rayons de van der Waals. Dans le cristal, les ions PF_6^- et le (complexe) $^+$ s'empilent pour former un cristal de type ionique illustré sur la Fig. 2.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et agitation thermique*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3}[a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ac(\cos\beta)\beta_{13}].$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
C(1)	-0,4123 (4)	1,134 (1)	0,1732 (5)	6
C(2)	-0,3454 (4)	1,217 (1)	0,1896 (5)	7
C(3)	-0,3309 (4)	1,332 (1)	0,1216 (5)	8
C(4)	-0,3832 (4)	1,363 (1)	0,0373 (5)	10
C(5)	-0,4500 (4)	1,279 (1)	0,0209 (5)	10
C(6)	-0,4646 (4)	1,165 (1)	0,0888 (5)	6
C(7)	-0,4314 (6)	1,014 (2)	0,2514 (7)	5
O(8)	-0,5073 (4)	1,000 (1)	0,3406 (6)	6
C(9)	-0,5309 (7)	0,892 (2)	0,3149 (8)	6
C(10)	-0,4958 (6)	0,947 (1)	0,4190 (8)	4
C(11)	-0,4111 (5)	0,960 (2)	0,4254 (8)	4
O(12)	-0,3990 (4)	1,070 (1)	0,3481 (5)	4
O(13)	-0,5139 (4)	0,835 (1)	0,4927 (7)	6
C(14)	-0,4910 (6)	0,886 (2)	0,5921 (9)	5
C(15)	-0,4059 (6)	0,908 (1)	0,6098 (8)	5
C(16)	-0,3783 (5)	1,015 (1)	0,5309 (7)	4
O(17)	-0,5253 (4)	1,021 (1)	0,6107 (6)	6
C(18)	-0,6070 (6)	1,005 (2)	0,614 (1)	9
O(19)	-0,3781 (4)	0,970 (1)	0,7061 (5)	5
C(20)	-0,4050 (6)	0,889 (2)	0,7861 (9)	6
C(21)	-0,3682 (6)	0,957 (2)	0,8834 (8)	7
O(22)	-0,2901 (4)	0,917 (1)	0,8948 (6)	6
C(23)	-0,2567 (7)	0,981 (2)	0,9893 (8)	7
C(24)	-0,1785 (7)	0,928 (2)	1,0050 (8)	8
O(25)	-0,1355 (4)	0,980 (1)	0,9317 (5)	5
C(26)	-0,0615 (4)	0,950 (1)	0,9403 (5)	6
C(27)	-0,0209 (4)	0,877 (1)	1,0234 (5)	6
C(28)	0,0559 (4)	0,852 (1)	1,0265 (5)	7
C(29)	0,0921 (4)	0,900 (1)	0,9465 (5)	8
C(30)	0,0516 (4)	0,973 (1)	0,8633 (5)	6
C(31)	-0,0252 (4)	0,998 (1)	0,8603 (5)	5
O(32)	-0,0720 (3)	1,068 (1)	0,7839 (4)	5
C(33)	-0,0337 (3)	1,131 (1)	0,7014 (4)	6
C(34)	-0,0929 (6)	1,213 (2)	0,6353 (8)	6
O(35)	-0,1490 (4)	1,113 (1)	0,5971 (6)	9
C(36)	-0,1964 (7)	1,147 (3)	0,515 (1)	13
C(37)	-0,2640 (7)	1,126 (2)	0,495 (1)	10
O(38)	-0,2975 (3)	1,013 (1)	0,5457 (5)	5
C(39)	-0,1735 (5)	0,727 (2)	0,7584 (7)	5
C(40)	-0,1107 (4)	0,680 (1)	0,6990 (4)	5
C(41)	-0,0419 (4)	0,638 (1)	0,7531 (4)	5
C(42)	0,0162 (4)	0,587 (1)	0,7024 (4)	7
C(43)	0,0056 (4)	0,579 (1)	0,5976 (4)	9
C(44)	-0,0633 (4)	0,621 (1)	0,5435 (4)	9
C(45)	-0,1214 (4)	0,671 (1)	0,5942 (4)	6
C(46)	-0,2304 (3)	0,601 (1)	0,7460 (6)	4
O(47)	-0,2917 (3)	0,601 (1)	0,6936 (6)	6
O(48)	-0,2096 (3)	0,477 (1)	0,8025 (6)	6
C(49)	-0,2562 (7)	0,340 (2)	0,802 (1)	7
N(50)	-0,2080 (4)	0,877 (1)	0,7205 (6)	4
P(51)	-0,2154 (2)	0,7351	0,2761 (3)	7
F(52)	-0,2474 (6)	0,765 (2)	0,3759 (7)	14
F(53)	-0,1399 (5)	0,777 (2)	0,332 (1)	18
F(54)	-0,2948 (6)	0,714 (2)	0,2259 (8)	16
F(55)	-0,2032 (8)	0,567 (1)	0,3056 (7)	18
F(56)	-0,1889 (9)	0,692 (2)	0,1730 (9)	23
F(57)	-0,2257 (6)	0,911 (1)	0,2448 (7)	14

Tableau 2. *Distances interatomiques (\AA) et angles ($^\circ$) concernant la fixation du sel sur la benzo-18 couronne-6*

N–H...O ou N...O	H...O	\angle N–H...O	N...O
N–H1(N)...O(38)	2,27	115	2,90 (1)
N–H2(N)...O(35)	1,98	143	2,91 (1)
N–H2(N)...O(32)	2,16	130	2,98 (1)
N–H3(N)...O(22)	1,94	156	2,96 (1)
N...O(25)			3,08 (1)
N...O(19)			3,15 (1)

* Les listes des facteurs de structure, les facteurs d'agitation thermique anisotrope, les coordonnées des atomes d'hydrogène, les distances interatomiques et les résultats concernant le plan moyen ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary No. SUP 42775: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Alors que l'éther-18-couronne-6 non complexé (Dunitz & Seiler, 1974) adopte une conformation *gauche* avec trois oxygènes au-dessus du plan moyen et trois en-dessous, en alternance, la conformation trouvée dans la présente étude se rapproche de celle observée dans les complexes de la benzo-18 couronne-6 avec KI (Suwinska, Pietraszkiewicz, Lipkowski, Jurczak, Andreotti & Bocelli, 1981) et KSCN (Suwinska & Andreotti, 1983): O(19),O(32),O(35) et O(22),O(25),O(38) de part et d'autre du plan moyen. Toutefois la géométrie de la couronne est différente (Tableau 3) et surtout plus plane: écart maximum des oxygènes de 0,237 (9) Å au lieu de 0,45 et 0,37 Å respectivement.

Trois points de cette étude montrent l'influence des facteurs stériques: complexation sur la face β c'est-à-dire la moins encombrée, fixation du sel avec C-N non perpendiculaire au plan de la couronne et éloignement des fragments stériquement encombrants du sel (CH_3COOC et phényle) vis-à-vis du noyau benzénique bloquant la couronne.

Tableau 3. Angles de torsion ($^\circ$) de la benzo-18 couronne-6 dans les complexes avec KI, KSCN et dans le complexe de la présente étude

	Complexe avec KI	Complexe avec KSCN	Présente étude
C(16)-C(15)-O(19)-C(20)	174	173	175
C(15)-O(19)-C(20)-C(21)	75	81	176
O(19)-C(20)-C(21)-O(22)	70	70	-69
C(20)-C(21)-O(22)-C(23)	180	180	-179
C(21)-O(22)-C(23)-C(24)	-171	-175	175
O(22)-C(23)-C(24)-O(25)	-62	-68	62
C(23)-C(24)-O(25)-C(26)	174	175	175
C(24)-O(25)-C(26)-C(31)	178	180	176
O(25)-C(26)-C(31)-O(32)	2	-1	0
C(26)-C(31)-O(32)-C(33)	176	175	176
C(31)-O(32)-C(33)-C(34)	-176	-174	-174
O(32)-C(33)-C(34)-O(35)	65	64	-61
C(33)-C(34)-O(35)-C(36)	174	163	-160
C(34)-O(35)-C(36)-C(37)	173	170	-140
O(35)-C(36)-C(37)-O(38)	-71	-66	-22
C(36)-C(37)-O(39)-C(16)	-157	-156	169
C(37)-O(38)-C(16)-C(15)	-162	-158	-167
O(38)-C(16)-C(15)-O(19)	64	61	62

Par contre les interactions électroniques entre atomes non liés sont peu prononcées dans le complexe: les distances entre atomes de l'hôte et du sel sont assez élevées hormis celles concernant la complexation par NH_3^+ .

Il est maintenant indispensable de connaître les résultats analogues sur le complexe $S(+)$ afin de comprendre la séparation préférentielle des énantiomères.

Les auteurs remercient V. Nastopulos et G. Germain de l'Université de Louvain-la-Neuve, Belgique, pour leur aide efficace dans la résolution de la structure cristalline.

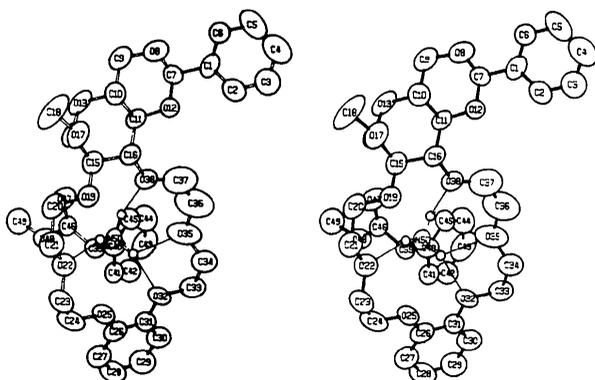


Fig. 1. Vue stéréoscopique du complexe.

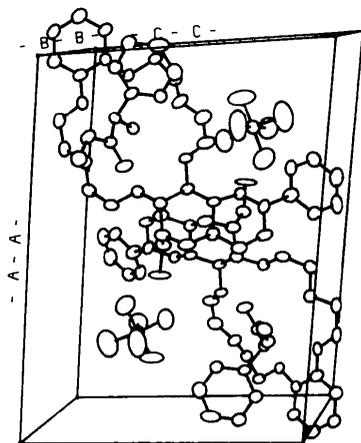


Fig. 2. Empilement cristallin du complexe dans la maille.

Références

- BEURSKENS, P. T., BOSMAN, W. P., DOESBURG, H. M., GOULD, R. O., VAN DEN HARK, TH. E. M., PRICK, P. A. J., NOORDIK, J. H., BEURSKENS, G. & PARTHASARATHI, V. (1981). *DIRDIF*. Tech. Rep. 1981/2, Crystallography Laboratory, Toernooiveld, 6525 ED Nijmegen, Pays-Bas.
- DUNITZ, J. D. & SEILER, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2739-2741.
- EGERT, E. & SHELDRIK, G. M. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 262-268.
- GÉHIN, D., DI CESARE, P. & GROSS, B. (1986). *J. Org. Chem.* Sous presse.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEPII*. Rapport ORNL-3794, révisé. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SUWINSKA, K. & ANDRETTI, G. D. (1983). *J. Inclusion Phenom.* **1**, 71-78.
- SUWINSKA, K., PIETRASZKIEWICZ, M., LIPKOWSKI, J., JURCZAK, J., ANDRETTI, G. D. & BOCELLI, G. (1981). *J. Mol. Struct.* **75**, 121-127.