

#### 44. Tetraazamacrocycles lipophiles: Application à l'extraction liquide-liquide des ions métalliques<sup>1)</sup>

par Henri Handel, Frédéric R. Muller et Robert Guglielmetti

Laboratoire de Synthèse Organique LA CNRS 322, Université de Bretagne Occidentale,  
6, avenue Le Gorgeu, F-29283 Brest-Cedex

(27. XII. 82)

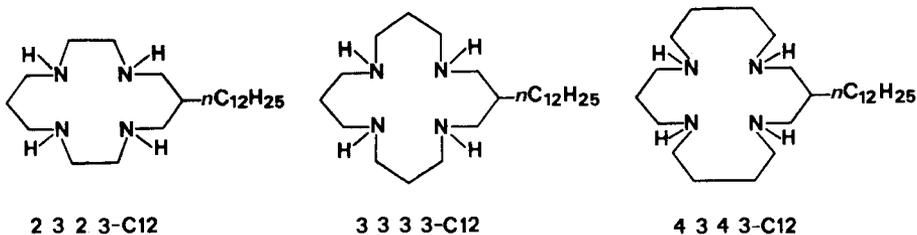
##### Lipophilic Tetraazamacrocycles: Application to Liquid-liquid Extraction of Metal Ions

##### Summary

Liquid-liquid extraction of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  by lipophilic tetraazamacrocycles is reported in different solvents. Extraction efficiency is sensitive to the metal ion identity, the cavity size of the macrocycle and the pH of the aqueous phase. The influence of the organic receiving phase and the anion identity is discussed and expressed in terms of donor-acceptor concepts. Furthermore, the lipophilic tetraazamacrocycles exhibit high extraction efficiency towards these transition- and heavy-metal ions.

**Introduction.** – Les tétramines cycliques connaissent depuis plusieurs années un intérêt croissant, dû en grande partie à leurs remarquables propriétés complexantes. Ces molécules forment en effet des complexes extrêmement stables avec un grand nombre d'ions, particulièrement ceux des métaux de transition, les ions de métaux alcalins et alcalino-terreux n'étant pas ou peu complexés [1].

Récemment, nous avons décrit la synthèse de nouveaux tetraazamacrocycles lipophiles [2], les 2323-C12, 3333-C12 et 4343-C12, et avons observé que ces molé-



cules étaient capables de réaliser le transfert d'ions comme  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , d'une phase aqueuse vers une phase organique. C'est ce type de propriété qui retiendra notre attention dans cet article, et nous examinerons pour chacun des

<sup>1)</sup> Ce mémoire constitue une partie de la thèse de 3<sup>ème</sup> cycle de F. R. M.

trois ligands ci-dessus leur aptitude à extraire par voie liquide-liquide les ions:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ .

**Partie expérimentale.** – La préparation et la purification des tétraazamacrocycles lipophiles ont été décrites dans [2]. Les solvants utilisés sont de qualité A.C.S. (*Aldrich*). L'eau est d'abord purifiée par filtration et osmose inverse à l'aide d'un appareil *Millipore Milli-RO4*, puis déminéralisée à l'aide d'un système *Milli-Q* de *Millipore*. La résistivité de l'eau est meilleure que 17 M $\Omega$ cm. Les solutions standard de cations métalliques proviennent d'étalons *Titrisol* (*Merck*).

*Extraction, mode opératoire général.* On ajoute 10 ml d'une solution organique  $10^{-3}$ M de tétraazamacrocycle à 10 ml d'une solution aqueuse  $10^{-3}$ M de sel métallique, place le tout dans un récipient hermétiquement fermé et agite vigoureusement sur un plateau vibrant. L'équilibre est rapidement atteint, néanmoins l'agitation est poursuivie pendant une heure à température ambiante. La séparation des phases nécessite généralement au moins 15 min.

*Mesure des concentrations.* Les concentrations en cation métallique sont déterminées par absorption atomique de flamme (*G.B.C. modèle SB 900*), éventuellement après dilution. Chaque séparation a été reproduite au moins cinq fois et, pour chacune, les mesures ont été répétées trois fois. Nous estimons la validité de nos résultats avec une erreur relative maximum de 10%. Pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  les mesures ont été réalisées également par spectrophotométrie UV. (*Varian Cary 219*).

Les caractéristiques dans l'eau des complexes sont les suivantes:  $[\text{Cu}(2323\text{-C12})]^{2+}$ :  $\lambda = 255$  nm,  $\epsilon = 6380$ ;  $[\text{Cu}(3333\text{-C12})]^{2+}$ :  $\lambda = 281$  nm,  $\epsilon = 8000$ ;  $[\text{Cu}(4343\text{-C12})]^{2+}$ :  $\lambda = 281$  nm,  $\epsilon = 5850$ .

*Détermination du pH.* Lorsque c'était nécessaire, le pH des solutions aqueuses a été ajusté par adjonction d'acide perchlorique concentré, dilué cinq fois. Les valeurs ont été mesurées à l'aide d'un appareil *Orion modèle 501* équipé d'une électrode combinée *Orion 90-05*.

**Résultats.** – *Effet du solvant.* Ces essais ont été effectués en utilisant le 2323-C12. L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  forme en effet des complexes très stables avec les polyamines et particulièrement le cyclam [1], de plus, l'anion perchlorate étant l'anion inorganique généralement le plus favorable au transfert de phase [3]. Nous avons essayé une gamme de solvants choisis en fonction de leur pouvoir electron-accepteur ou electron-donneur. Dans tous les cas, nous avons vérifié par UV. que l'ion cuivre est entièrement complexé. Outre les résultats expérimentaux, nous avons fait figurer dans le *Tableau 1*, pour chaque solvant le *Nombre Accepteur (A.N.)* et le *Nombre Donneur (D.N.)* définis selon l'échelle de *Gutmann* [4]. L'eau y figure pour mémoire. Les résultats sont exprimés en % d'extraction dans les conditions précisées dans la partie expérimentale. Pour la suite de notre étude, nous avons retenu le dichlorométhane et l'éther éthylique, le premier étant bon accepteur et mauvais donneur, le second présentant les propriétés inverses.

*Influence de la nature du ligand.* Les *Tableaux 2* et *3* rassemblent les résultats expérimentaux obtenus pour chacun des cations (l'anion associé étant le perchlorate) avec les trois ligands, utilisant l'éther éthylique et le dichlorométhane respectivement comme solvants d'extraction.

Tableau 1. *Taux d'extraction (en %) de  $\text{Cu}^{2+}$  complexé par (2323-C12) (perchlorate) dans des solvants de différentes valeurs DN et AN*

Solvant	Hexane	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{Et}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
<i>DN</i> <sup>a)</sup>		non donneurs			0,1	19,2	18
<i>AN</i> <sup>b)</sup>	0,0	23,1	20,4	8,6	8,2	3,9	54,8
Taux d'extraction (en %)	< 5	90	92	28	45	67	-

a) Nombre donneur selon *Gutmann*. b) Nombre accepteur selon *Gutmann*.

Tableaux 2. Taux d'extraction (en %) par  $Et_2O$  d'ions complexés (perchlorates) (Influence de la nature du ligand)

Ion	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
Rayon ionique <sup>a)</sup>	0,69	0,63	0,62	0,74	0,97	1,20	1,26
2323-C12							
R = 0,60 à 0,75 Å	67	48	46	56	50	< 5	75 <sup>b)</sup>
3333-C12							
R = 0,80 à 1,1 Å	62	46	44	51	66	70	76 <sup>b)</sup>
4343-C12							
R = 1,2 à 1,5 Å	44	25	25	36	41	57	95

<sup>a)</sup> Selon Pauling (Å). <sup>b)</sup> ion Ag<sup>2+</sup>.

Tableau 3. Taux d'extraction (en %) par  $CH_2Cl_2$  d'ions complexés (perchlorates) (Influence de la nature du ligand)

Ion	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
2323-C12	92	47	30	75	71	34	> 95 <sup>a)</sup>
3333-C12	> 95	55	34	81	87	76	85 <sup>a)</sup>
4343-C12	61	10	10	49	52	43	90

<sup>a)</sup> Ion Ag<sup>2+</sup>.

*Kestner & Allred* [5] avaient observé que l'ion Ag<sup>+</sup> se dismutait en présence du cyclam selon l'équation:  $2 Ag^+ \rightleftharpoons Ag^{2+} + Ag^0$ . Or Ag<sup>2+</sup> nécessite une tétracoordination plane carrée et de plus le diamètre de la cavité s'accorde parfaitement avec celui de l'ion; ceci concourt à une forte complexation de Ag<sup>2+</sup> et la réaction est quantitative. L'existence de cette espèce paramagnétique peut être aisément vérifiée par RPE. Pour notre part nous avons observé que cette dismutation rapide et totale se produisait avec le 2323-C12 et le 3333-C12; les valeurs indiquées dans les Tableaux 2 et 3 correspondent dans ce cas à l'extraction de l'ion Ag<sup>2+</sup>. Avec le macrocycle 4343-C12, plus gros, c'est l'ion Ag<sup>+</sup> qui est extrait, Ag<sup>2+</sup> n'étant pas mis en évidence. Une étude approfondie du comportement de cet ion en présence de tétraazamacrocycles non lipophiles est actuellement en cours dans notre laboratoire [6].

*Effet de l'anion.* L'influence de la nature de l'anion a été examinée dans le cas du 2323-C12 pour chacun des cations, en utilisant l'éther éthylique et le dichlorométhane comme phase organique, ceci afin de déterminer l'importance de ce paramètre lors de l'extraction des ions. Nos résultats figurent dans les Tableaux 4 et 5.

Tableau 4. Taux d'extraction (en %) par  $Et_2O$  des ions complexés par 2323-C12 (Influence de la nature de l'anion)

Ion	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67	48	46	56	50	< 5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	56	34	41	46	33	< 5
Cl <sup>-</sup>	52	26	23	43	30	-
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	50	24	32	45	27	< 5
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	48	28	27	40	30	-

Tableau 5. Taux d'extraction (en %) par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  des ions complexés par 2323-C12 (Influence de la nature de l'anion)

Ion	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
$\text{ClO}_4^-$	92	47	30	75	71	34
$\text{NO}_3^-$	65	32	26	70	66	30
$\text{Cl}^-$	43	30	20	65	65	-
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	27	30	20	63	47	30
$\text{SO}_4^{2-}$	25	30	16	52	47	-

Tableau 6. Taux d'extraction (en %) par  $\text{Et}_2\text{O}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  (Effet combiné de la nature de l'anion et du ligand)

Anion	$\text{ClO}_4^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
2323-C12	67	56	52	50	48
3333-C12	62	60	60	55	50
4343-C12	44	48	43	42	42

Tableau 7. Taux d'extraction (en %) par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de  $\text{Cu}^{2+}$  (Effet combiné de la nature de l'anion et du ligand)

Anion	$\text{ClO}_4^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
2323-C12	92	65	43	27	25
3333-C12	> 95	85	76	32	32
4343-C12	61	59	54	35	29

Tableau 8. Distribution du ligand libre (%) entre l'eau et  $\text{Et}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans les conditions de l'extraction

Ligand	2323-C12	3333-C12	4343-C12
$\text{Et}_2\text{O}$	89	92	94
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	87	92	93

Cet effet sera discuté plus loin, on constate néanmoins qu'il est relativement faible dans le solvant à faible pouvoir accepteur (l'éther éthylique) et par contre plus marqué avec le dichlorométhane, solvant meilleur accepteur. Nous avons de plus vérifié sur un cas (le  $\text{Cu}^{2+}$ , l'ion le mieux extrait), que l'effet d'anion restait globalement identique avec chacune de nos trois tétramines, dans ces deux mêmes solvants (Tableaux 6 et 7).

*Influence du pH.* L'effet du pH de la solution aqueuse sur les taux d'extraction a été examiné sur  $\text{Cu}^{2+}$  en présence de 3333-C12 (Fig.).

Nous observons que les taux d'extraction diminuent très rapidement avec le pH. En réalité, diverses études effectuées avec des tétramines cycliques [7-9] ont montré que le phénomène était purement cinétique. La vitesse de complexation des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  décroît très rapidement avec les protonations successives des azotes du macrocycle, probablement à cause des répulsions électrostatiques. A l'inverse, le complexe étant formé, il faut un milieu très acide ( $\text{pH} < 0$ ) pour libérer le macrocycle de son ion.

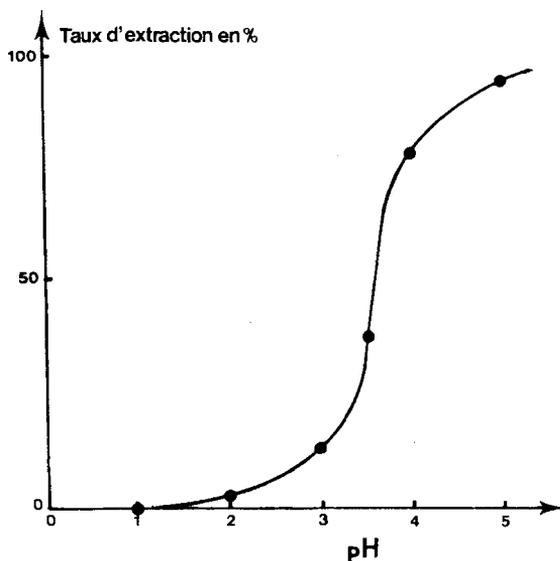


Fig. Influence du pH de la solution aqueuse sur les taux d'extraction du  $\text{Cu}^{2+}$  par le 3333-C12 en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (anion associé: perchlorate)

*Partage du ligand libre entre le solvant et l'eau.* Le Tableau 8 rend compte de la distribution des ligands tétraazotés entre l'eau et les solvants utilisés, dans les conditions de l'extraction.

On constate que le 3333-C12 et plus encore le 4343-C12 sont moins solubles dans l'eau que le 2323-C12, ce qui est normal compte tenu du rapport atomes de C/ atomes de N dans chacun de ces trois composés.

**Discussion.** – Tous les ions cités ici, excepté le cas particulier de  $\text{Ag}^+$ , sont connus pour former des complexes extrêmement stables avec les polyamines linéaires ou cycliques [1] [7] [10] [11], y compris, pour ces dernières, celles dont la taille de la cavité ne correspond pas exactement à celle de l'ion. Ainsi, le tétraaza-1,4,7,10-cyclotétradécane ( $R \simeq 0,60 \text{ \AA}$ ) donne un complexe ( $\log K_s = 15,9$ ) avec le plomb ( $R = 1,10 \text{ \AA}$ ). Compte tenu de la faible solubilité dans l'eau des ligands tétraazotés il ne nous a pas été possible de mesurer les différents  $K_s$ ; cependant, dans notre cas également, la complexation des ions est quantitative, aussi bien dans la phase organique que dans la phase aqueuse. Après une heure de mise en contact des solutions, il ne subsiste plus de tétramine non complexée dans la phase organique (dosée par formation d'un complexe avec  $\text{Cu}^{2+}$ ). Par ailleurs, l'utilisation d'un large excès de ligand ne modifie pas sensiblement les taux d'extraction, la vitesse de l'extraction étant par contre plus rapide. Pour la suite de la discussion nous considérerons que nous avons affaire à une espèce unique, le complexe (et l'anion associé) qui se distribue entre les deux phases.

*Influence de la taille du cycle.* L'examen des modèles moléculaires C.P.K. nous a permis d'estimer les différents rayons des cavités: entre 0,6 et 0,75  $\text{ \AA}$  pour le 2323-C12, entre 0,8 et 1,1  $\text{ \AA}$  pour le 3333-C12 et entre 1,2 et 1,5  $\text{ \AA}$  pour le 4343-C12, ces deux dernières molécules étant notablement plus flexibles que la première.

Compte tenu des solubilités des ligands, il semble à priori surprenant que le 4343-C12 plus lipophile ne conduise pas aux meilleurs résultats d'extraction. De plus, la tétramine dont la taille de cavité est la mieux adaptée à l'ion, ne donne pas non plus forcément les taux d'extraction les plus forts (*Tableaux 2 et 3*).

Nous proposons l'explication suivante: le 2323-C12, même lorsque l'ion est ajusté à la cavité, laisse apparaître deux faces dégagées, accessibles aisément au contre-ion dans la phase organique, de manière analogue à ce qui se produit lorsque  $K^+$  est complexé par un éther-couronne [1]. A l'autre extrémité, le 4343-C12 plus gros, conformationnellement plus labile, masque davantage le cation, permettant plus difficilement la formation d'une paire d'ion intime. Nous aurions donc affaire à deux phénomènes antagonistes: d'une part, la lipophilie de la tétramine qui croît lorsque sa taille augmente ce qui devrait accroître le pouvoir extractant; d'autre part, lorsque la taille de la tétramine augmente la paire d'ions est dissociée, l'anion doit se tourner vers le solvant pour être solvatoé et dans ce cas l'eau remplit mieux ce rôle que le solvant organique, par conséquent l'extraction est moins bonne.

Le macrocycle 3333-C12 peut être un bon compromis entre ces deux tendances opposées; ce serait la raison pour laquelle souvent les meilleurs résultats sont obtenus avec ce composé.

*Influence du solvant et de la nature de l'anion.* Il est évident que l'extraction des sels proposés ne peut se réaliser que grâce aux propriétés hydrophobes de ces molécules (le cyclam simple ne conduit pas à ces phénomènes d'extraction); néanmoins ce concept ne suffit pas, sinon on expliquerait mal pourquoi l'hexane n'extrait pas le complexe  $[Cu(2323-C12)]^{2+}$ , lequel reste dans l'eau (*Tabl. 1*). Si, de plus, on examine les résultats des *Tableaux 4 et 5*, on constate que l'effet de la nature de l'anion est beaucoup plus prononcé dans le dichlorométhane que dans l'éther éthylique.

Si l'on se reporte aux nombres accepteurs et donneurs des solvants définis dans l'échelle de *Gutmann (Tabl. 1)* il ressort que l'hexane n'est ni accepteur ni donneur, l'éther mauvais accepteur et bon donneur et le dichlorométhane bon accepteur et mauvais donneur; ces solvants agissent lors de l'extraction en compétition avec l'eau, à la fois bon accepteur et bon donneur.

Ainsi, l'éther s'associe essentiellement aux cations et par conséquent la nature de l'anion, de toute façon mal solvatoé importe peu; à l'inverse avec le dichlorométhane la solvatoé du cation est réduite, l'anion est par contre mieux chélaté et sa nature plus ou moins lipophile devient un paramètre important. On retrouve alors l'ordre d'extraction des anions observés dans d'autres cas [3]:



Dans ces conditions, les solvants à la fois mauvais accepteurs et mauvais donneurs comme l'hexane ne peuvent conduire qu'à de mauvais taux d'extraction.

*Influence de la quantité d'anion.* Si l'on considère que nous avons affaire à une espèce unique, le complexe, qui se distribue entre la phase aqueuse et la phase organique, le coefficient de partage s'écrit, si le sel complexé est entièrement ionisé dans l'eau:

$$D = \frac{(M^{2+})_{org} (X^-)_{org}^n}{(M^{2+})_{aq} (X^-)_{aq}^2}$$

$(M^{2+})_{org}$  et  $(M^{2+})_{aq}$  représentent l'activité du cation complexé dans les phases organique et aqueuse;  $(X^-)_{org}$  et  $(X^-)_{aq}$  sont les activités de l'anion dans ces deux milieux ( $n$  peut prendre les valeurs 2, 1 ou 0 selon que le sel complexé est plus ou moins dissocié dans la phase organique). Des études actuellement en cours dans notre laboratoire ont montré que, dans le cas de  $Cu^{2+}$  complexé par 2323-C12, il y a trois espèces d'ions en solution dans l'eau, le dichlorométhane ou l'éther, si l'anion est  $ClO_4^-$ . Par contre, il n'y a plus que deux espèces dans la phase organique uniquement lorsque  $X^- = Cl^-$ , ce qui signifierait qu'il y a forte association entre  $Cu^{2+}$  complexé et un des ions  $Cl^-$ .

Quoi qu'il en soit, de l'expression du coefficient de partage découlent deux conséquences importantes: 1) la première est que l'augmentation de la concentration en anion dans la phase aqueuse augmente les taux d'extraction. Ainsi, réalisant nos expériences dans les mêmes conditions, on trouve que le perchlorate de cuivre est extrait quantitativement (> 99%) si l'on rajoute 10 mol-équiv. de perchlorate de sodium; 2) la seconde conséquence est le corrolaire de la première: si, voulant libérer la tétramine de son ion, on ajoute de l'acide perchlorique 4 M à du complexe  $[Cu(2323-C12)](ClO_4)_2$  dans le dichlorométhane, il ne passe pas suffisamment de complexe dans la phase aqueuse et la protonation ne se fait que très lentement (2 à 3 jours). Par contre avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique 4 M la décomplexation se fait totalement en quelques minutes (les sulfates et chlorures sont beaucoup moins bien extraits que les perchlorates).

*Influence de la nature du cation.* Tous les ions étudiés ici sont relativement bien extraits, sauf  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  dont le comportement s'éloigne quelque peu de celui des autres espèces; le plomb dont la taille est très largement supérieure à celle de la cavité du macrocycle 2323-C12 doit donner un complexe externe et être ainsi accessible au solvant (l'eau) ce qui limiterait les taux d'extraction.

En ce qui concerne les deux autres cations, le  $Ni^{2+}$  et le  $Co^{2+}$  sont connus pour former facilement des dérivés hexacoordinés (le  $Ni^{2+}$  plus facilement que le  $Co^{2+}$ ). Dans le cas précis du cyclam, ces deux ions complexés chélatent fortement les molécules d'eau [1] [7] [12] [13], deux pour le  $Ni^{2+}$ , une ou deux pour  $Co^{2+}$ , ce qui les distingue de  $Cu^{2+}$  dont l'éventualité d'une 5ème et 6ème coordination reste plus faible. Par conséquent, moins fortement le cation sera hydraté, et meilleure sera l'extraction, ce qui justifie l'ordre observé:  $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ .

**Conclusion.** – Les résultats présentés ici illustrent bien l'intérêt des tétraaza-macrocycles lipophiles comme agent d'extraction des sels minéraux. Des séparations intéressantes peuvent *a priori* être envisagées. A titre d'exemple près de 60% d'ion  $Ag^+$  peut être extrait en une seule fois d'une solution aqueuse contenant  $10^{-4} M$  d'ion  $Ag^+$  et  $5 \cdot 10^{-3} M$  d'ion  $Pb^{2+}$  (nitrates), soit un rapport 2: 100, par une solution de dichlorométhane, en volume égal, contenant du 4343-C12  $10^{-4} M$ .

Par ailleurs, le ligand est facilement libéré de son ion par lavage de la solution organique à l'acide chlorhydrique ou sulfurique 4 M, ou mieux, par lavage avec une solution de KCN 0,1 M. Dans ce cas les ions passent en solution aqueuse et la tétramine libre reste dans la phase organique. L'ion  $Ag^+$  peut aussi être précipité par l'iodure de potassium.

Nos conclusions rejoignent les remarques formulées par *Frensdorff* [14] à propos

de l'extraction de picrates et d'hydroxydes alcalins par les éthers-couronne: la stabilité du complexe est certes un facteur important, mais non déterminant; les critères de solubilité et en particulier l'effet dû à l'anion peuvent influencer considérablement le phénomène de partage.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, A. Melson Edit. Plenum (1979).
- [2] *F. R. Muller & H. Handel*, Tetrahedron Lett. *23*, 2769 (1982).
- [3] *F. Montanari, D. Landini & F. Rolla*, dans Host Guest Complex Chemistry II, Springer-Verlag, p. 147 (1982).
- [4] *V. Gutmann*, The Donnor-Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum (1978).
- [5] *M. O. Kestner & A. L. Allred*, J. Am. Chem. Soc. *94*, 7189 (1972).
- [6] *E. Suet, H. Handel, A. Laouenan & R. Guglielmetti*, travaux en cours.
- [7] *W. Steinmann & T. A. Kaden*, Helv. Chim. Acta *58*, 1358 (1975).
- [8] *A. P. Leugger, L. Hertli & T. A. Kaden*, Helv. Chim. Acta *61*, 2296 (1978).
- [9] *B. F. Liang & C. S. Chung*, J. Chinese Chem. Soc. *26*, 85 (1979).
- [10] *M. Kodama & E. Kimura*, J. Chem. Soc. Dalton *1978*, 1081.
- [11] *G. Anderegg & P. Blauenstein*, Helv. Chim. Acta *65*, 913 (1982).
- [12] *J. F. Endicott, J. Lilie, J. M. Kuszaj, B. S. Ramaswamy, W. G. Schmonsees, M. G. Simil, M. D. Glick & D. P. Rillema*, J. Am. Chem. Soc. *99*, 429 (1977).
- [13] *E. J. Billo*, Inorg. Chem. *20*, 4019 (1981).
- [14] *H. K. Frensdorff*, J. Am. Chem. Soc. *19*, 4684 (1971).