

# CARACTERISATION PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE DES COMPLEXES ENTRE $\text{LiAlH}_4$ ET LES ETHERS-COURONNES 12-C-4, 15-C-5, DICYCLOHEXANO-18-C-6

## Comportement thermique des phases solides et de certains de leurs solvates avec le benzène

J. P. Bastide, K. Ezzemouri, J. M. Létouffé, P. Claudy et A. Bouamrane

Laboratoire de Thermochimie Minérale - U.R.A. 116 CNRS, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 15 Septembre 1995)

### Abstract

The thermal behaviour of complexes  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^-$  with EC=12-C-4, 15-C-5, DC 18-C-6 (*cis-anti-cis* and *cis-syn-cis* isomers) was investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC). These complexes were prepared as solids from benzene solutions. Pure EC and several solvated species  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^- \cdot n\text{C}_6\text{H}_6$  (EC=15-C-5, DC 18-C-6 *syn*) were also studied. DSC has revealed various phenomena. Solid-solid transitions were observed before melting for  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^-$  with EC=12-C-4 and 15-C-5. They are probably explained by small molecular modifications strongly dependent on the thermal history of the sample. A glass-transition was found for the pure crown-ether DC 18-C-6 *anti*, the complex  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^-$  with EC=DC-18-C-6 *anti* and the two solvates mentioned above.

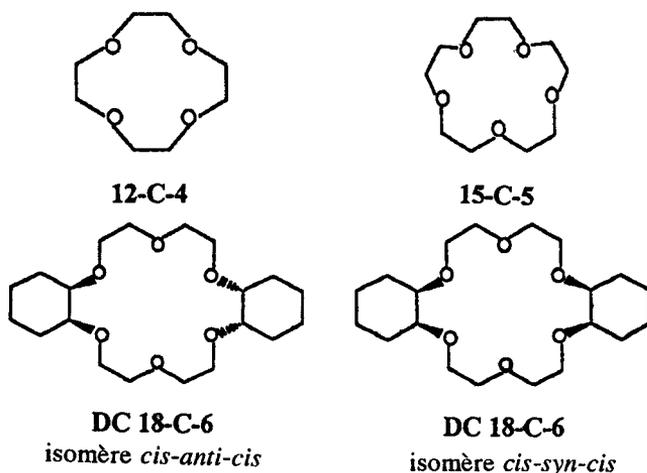
**Keywords:** crown-ethers (CE), 12-C-4, 15-C-5, DC 18-C-6 *anti*, DC 18-C-6 *syn*, DSC,  $\text{LiAlH}_4$ -CE complexes, glass-transition, solvates

### Introduction

Dans un travail dont des extraits seront publiés par ailleurs [1], nous avons montré que certains éthers-couronnes EC forment avec le tétrahydruroaluminat de lithium  $\text{LiAlH}_4$  des complexes de composition molaire 1:1  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^-$ , dans lesquels le cation alcalin se trouve piégé dans la cavité du macrocycle.

De tels complexes existent pour les éthers-couronnes dont les molécules sont schématisées ci-après: 12-C-4 (1,4,7,10-tétraoxacyclododécane), 15-C-5 (1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane), et les deux isomères *cis-anti-cis* et

*cis-syn-cis* du DC 18-C-6 (2,3,11,12-dicyclohexano-1,4,7,10,13,16-hexaoxa-cyclo-octadécane).



Remarque: pour l'éther-couronne substitué DC 18-C-6 les deux formes dont il est question ici correspondent au deux isomères les plus stables, *cis-anti-cis* et *cis-syn-cis*, que l'on retrouve d'ailleurs en mélange dans le produit commercial (60% *anti*+40% *syn* en mole). Dans ces dénominations:

– "*anti*" et "*syn*" caractérisent la position des substituants cyclohexyles, respectivement de part et d'autre et du même côté du plan moyen du macrocycle (ces substituants sont tous les deux en conformation chaise),

– "*cis*" signifie que les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone communs au macrocycle et aux cyclohexyles sont tous les deux du même côté.

Pour les éthers-couronnes 12-C-4 et 15-C-5, la taille de l'ion  $\text{Li}^+$  (60 à 75 pm environ pour des coordinences variant de 4 à 6) s'accommode assez bien des tailles moyennes des cavités (respectivement 60–75 pm, 85–110 pm). Cependant, nous avons pu montrer que la complexation se fait également avec le 18-C-6 et les deux isomères du DC 18-C-6, malgré la taille de la cavité (130–160 pm) relativement grande devant celle du cation piégé. Une approche des structures moléculaires à l'état solide a été tentée par spectroscopie infrarouge [1]. Dans les complexes avec 12-C-4 et 15-C-5, le macrocycle conserve une configuration plane. L'ion  $\text{Li}^+$  vient se placer au voisinage du centre de la cavité, respectivement en coordinence 4 et 5. Dans le complexe avec DC 18-C-6 *anti*, la couronne se déforme de sorte que l'ion  $\text{Li}^+$  se trouve préférentiellement lié à quatre des six atomes d'oxygène. Dans le complexe avec DC 18-C-6 *syn*, le macrocycle subit une déformation relativement importante: les deux cyclohexyles se replient, et le cation se trouve piégé en coordinence 6 au centre d'une cavité tridimensionnelle. Cette situation est la même que celle qui existe

en solution dans le benzène. Par un effet de "pince coupante", la liaison  $\text{Li}^+-(\text{AlH}_4)^-$  est très affaiblie, ce qui confère à la molécule un caractère ionique beaucoup plus marqué que dans les autres cas.

L'objet du présent travail est l'étude du comportement thermique des complexes  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^-$  isolés à l'état solide de leurs solutions benzéniques, à laquelle il nous a semblé intéressant de rajouter les résultats concernant la caractérisation de certains de ces complexes à l'état solvaté.

## Partie expérimentale

### *Appareillage et conditions opératoires*

Le comportement thermique a été caractérisé par analyse calorimétrique différentielle (ACD), effectuée sur un ensemble Mettler TA-2000B permettant des investigations entre  $-170$  et  $+550^\circ\text{C}$ . Les échantillons, dont les masses varient entre 5 et 15 mg environ, sont placés dans des nacelles en aluminium pur munies d'un couvercle serti de manière étanche. Les analyses sont effectuées sous balayage d'argon. Selon les échantillons, les vitesses de chauffage ou de refroidissement sont programmées entre 3 et  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . Les phénomènes thermiques enregistrés sont exploités quantitativement. Le calorimètre est étalonné en énergie avec des substances étalons. Les enthalpies sont obtenues par un traitement du signal à l'aide de programmes de calculs mis au point par l'un d'entre-nous (P. C.). Les températures de transition du premier ordre sont obtenues par intersection avec la ligne de base de la pente du signal calorimétrique ("onset temperature"). La détermination de la transition vitreuse s'effectue au maximum de la dérivée première du signal calorimétrique. Pour les autres transformations, la température est repérée au maximum des pics. Dans tous les cas, les températures sont corrigées des écarts attribuables à la vitesse de chauffe ou de refroidissement. L'incertitude des mesures est de  $\pm 5\%$  sur les enthalpies et  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  sur les températures.

Toutes les manipulations de préparation, pesée, remplissage de nacelles, ... ont été effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec et désoxygéné.

### *Obtention des phases solides et des solvates*

La préparation des phases solides commence par celle des complexes en solution dans le milieu que nous avons choisi pour cette étude, le benzène. Compte-tenu de nos observations sur la solubilité de ces complexes, nous avons adopté un protocole "standard", identique pour tous, et consistant à agiter pendant 24 h à température ambiante des quantités équimoléculaires de  $\text{LiAlH}_4$  (solide au départ) et d'éther-couronne dissous au préalable dans le benzène à une concentration fixée à  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ .

Les produits utilisés sont:  $\text{LiAlH}_4$  de pureté  $> 99,9\%$  en masse, obtenu par purification du produit commercial (Merck) selon une méthode que nous avons mise au point et décrite par ailleurs [2]; les éthers-couronnes 12-C-4, 15-C-5 (Aldrich pureté  $> 98\%$ ) et les deux isomères séparés du DC 18-C-6 préparés à partir du produit commercial [3].

Dans les conditions de concentration adoptées, la dissolution de  $\text{LiAlH}_4$  ne se fait pas de la même manière dans tous les cas. La situation est schématisée par la figure 1.

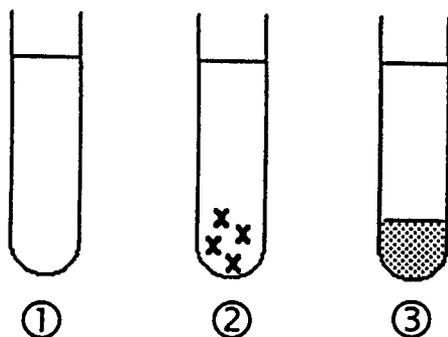


Fig. 1 Formation des complexes  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^-$ . Résultat de l'addition à température ambiante de  $\text{LiAlH}_4$  solide à une solution d'éther-couronne dans le benzène (concentration initiale  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ); 1 - une phase liquide avec  $\text{EC}=\text{DC 18-C-6 anti}$ ; 2 - une phase solide+une phase liquide avec  $\text{EC}=12\text{-C-4, 15-C-5}$ ; 3 - deux phases liquides avec  $\text{EC}=\text{DC 18-C-6 syn}$

- situation 1 = une seule phase liquide: c'est le cas du complexe avec l'isomère *anti* du DC 18-C-6, totalement soluble dans le benzène ( $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ )

- situation 2 = une phase liquide + une phase solide: c'est le cas des complexes avec 12-C-4 et 15-C-5, partiellement solubles dans le benzène. La phase solide est du complexe non dissous, la phase liquide est une solution de ce même complexe dans le benzène, de concentration  $0,001$  et  $0,013 \text{ mol l}^{-1}$  (à  $25^\circ\text{C}$ ) pour les deux EC respectivement.

- situation 3 = deux phases liquides: c'est le cas du complexe avec l'isomère *syn* du DC 18-C-6. Les analyses spectroscopiques (IR, RMN) et chimiques (dosage du lithium en particulier) sur chacune des deux phases montrent que la couche surnageante est constituée uniquement de benzène pur, tout le complexe se retrouvant dans la couche la plus dense, de consistance huileuse. Ce phénomène de demixtion va être discuté dans ce qui suit.

Les complexes  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^-$  peuvent alors être isolés à l'état solide de différentes manières:

a) lorsqu'ils précipitent en quantité appréciable de par leur faible solubilité, la solution est simplement filtrée. C'est le cas pour  $\text{EC}=12\text{-C-4}$  et  $15\text{-C-5}$  (situation 2).

b) le solvant est évaporé sous vide, à température ambiante ou modérée. C'est ce que nous avons fait pour les trois filtrats récupérés de l'opération ci-dessus et pour la solution avec EC=DC 18-C-6 isomère *anti* (situation 1).

c) les phases liquides (solutions des situations 1 et 2 et couche dense de la situation 3) sont traitées par un agent précipitant, ici l'hexane, dans lequel tous les complexes que nous avons étudiés sont insolubles ou très peu solubles.

L'application du protocole "b" ne conduit au complexe solide que pour EC=12-C-4. Pour les deux autres 15-C-5 et DC 18-C-6 isomère *anti*, nous avons observé le même phénomène que dans la situation 3 vue précédemment: au fur et à mesure que les solutions se concentrent, une demixtion liquide-liquide entraîne la formation d'une couche d'apparence huileuse en quantité de plus en plus importante. Cette phase résiste ensuite à toute évaporation prolongée, et il est impossible d'en faire cristalliser le complexe. Par contre, ce dernier précipite aisément par reprise à l'hexane (protocole "c").

Ces observations sont à rapprocher de celles de Atwood *et al.* [4, 5] à l'origine de la notion de "clathrates liquides". Ces phases sont, en fait, des "solvates de complexes", qui se forment généralement lorsque l'on cherche à dissoudre certains organo-métalliques dans des solvants *aromatiques* (benzène, toluène, xylène, ...). L'exemple typique est celui des dérivés de l'aluminium  $M[Al_2R_6X]$ , avec  $M$ =métal alcalin ou ion tétraalkyl-ammonium,  $R$ =radical alkyle,  $X$ =halogène. Dans le benzène, par exemple, il se forme deux couches, dont la plus dense contient tout le sel dissous. Une telle situation est également décrite en présence d'éthers-couronnes.

Les auteurs démontrent que les molécules dissoutes sont liées à un certain nombre de molécules de solvant. Il s'établit des interactions électrostatiques plus ou moins fortes entre le cation du complexe organo-métallique et le cycle aromatique, conduisant à la formation d'une phase *homogène* dans laquelle on ne peut plus caractériser de solvant libre. Le nombre de molécules aromatiques participantes varie énormément selon les tailles respectives des molécules organo-métalliques et de solvant. La phase "*solvate de complexe*" est stable dans un certain domaine de composition: la limite inférieure représente le seuil à partir duquel tout le complexe est solvate et la limite supérieure correspond au seuil de demixtion avec apparition de solvant libre.

Dans le cas des complexes avec les éthers-couronnes, la solvation procède par interaction entre le cycle aromatique du solvant et le cation piégé. La limite inférieure du nombre de molécules de solvant participantes peut varier dans ce cas de 0,5 à 2. Cependant, l'édifice moléculaire ainsi formé peut encore s'entourer d'autres molécules aromatiques jusqu'à concurrence d'environ une dizaine avant que la séparation en deux phases n'intervienne [4].

Il ne fait alors aucun doute que nous sommes en présence du même phénomène. Les phases "huileuses" que nous avons rencontrées sont consti-

tuées de molécules de complexe entourées par des molécules de benzène; on pourrait les qualifier de "benzénates". Malgré leur instabilité et la difficulté à les séparer entièrement du solvant de départ, un certain nombre d'analyses (chimiques, thermogravimétriques, ...) ont été effectuées. Elles aboutissent à une formulation  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^- \cdot n\text{C}_6\text{H}_6$  avec  $n$  variant de 1 à 6 environ.

Bien que ce type de phase soit liquide à température ambiante pour tous les éthers-couronnes étudiés, nous traiterons de leurs propriétés dans cet article consacré à l'origine aux seuls complexes solides. A titre comparatif, les éthers-couronnes purs ont été également caractérisés.

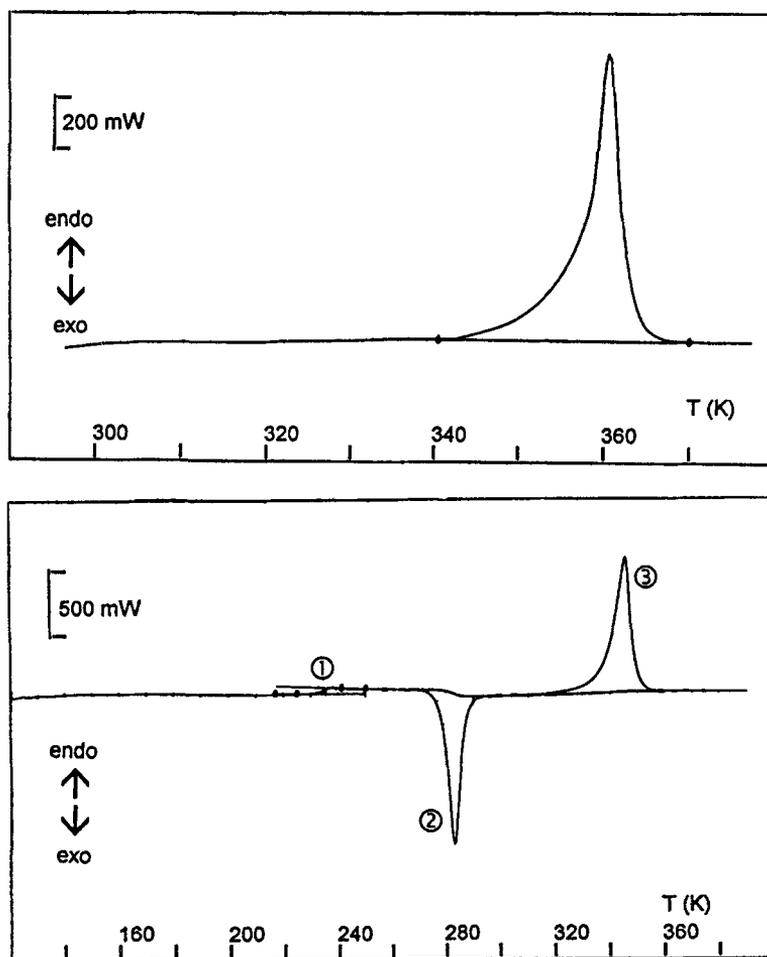


Fig. 2 Courbes ACD du DC 18-C-6 *anti* seul; en haut: première montée en température; en bas: montée en température après une première fusion: 1 - transition vitreuse; 2 - cristallisation; 3 - fusion

## Résultats - discussion

### *EC=DC 18-C-6 isomère anti*

a) la courbe ACD de l'éther-couronne seul est représentée à la figure 2

Lors de la première montée en température, un pic endothermique apparaît à 357 K, caractéristique d'une transition du premier ordre. La variation d'enthalpie associée à cette transition est  $\Delta H = 38,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta S = 107,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Il s'agit indubitablement de la fusion de cet isomère, pour laquelle la littérature donne 356–357 K [6]. Au cours du refroidissement, une transition vitreuse se manifeste à une température  $T_g = 235 \text{ K}$ , avec une variation associée de capacité calorifique  $\Delta C_p = 191,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Un deuxième chauffage induit ensuite une transition exothermique à une température de 280 K. Il s'agit d'une recristallisation dans une *nouvelle forme cristalline*, dont la température de fusion est différente de celle de la forme de départ:  $T_f = 339 \text{ K}$  avec une variation d'enthalpie  $\Delta H = 38,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta S = 112,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

b) la courbe ACD du complexe est représentée à la figure 3

Il est intéressant de constater que le comportement de ce complexe est pratiquement le même que celui de l'éther-couronne correspondant seul. Une première montée en température de 293 à 400 K fait apparaître une transition du premier ordre à  $T = 364 \text{ K}$ , accompagnée d'une variation d'enthalpie de  $23,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Il s'agit comme précédemment de la fusion du produit. En effectuant une deuxième montée jusqu'à 440 K (suite à un refroidissement à 180 K), on rencontre une transition vitreuse à une température  $T_g = 269,6 \text{ K}$ , avec une variation associée  $\Delta C_p = 162,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Toutefois, le complexe ne recristallise plus et on assiste à sa décomposition à partir d'une température de 420 K environ.

### *EC=DC 18-C-6 isomère syn*

a) le comportement thermique de l'éther couronne seul ne présente pas de caractère particulier. On repère simplement la fusion à 333 K, accompagnée d'une variation d'enthalpie  $\Delta H = 31,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta S = 94,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). La littérature donne  $T_f = 334\text{--}335,5 \text{ K}$  [7].

b) la courbe ACD du complexe solide est représentée à la partie supérieure de la figure 4. Le comportement de ce complexe est différent de celui de l'éther-couronne seul:

– lors d'un premier chauffage, un effet endothermique aux environs de 386 K ( $\Delta H = 16,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) traduit la fusion du produit.

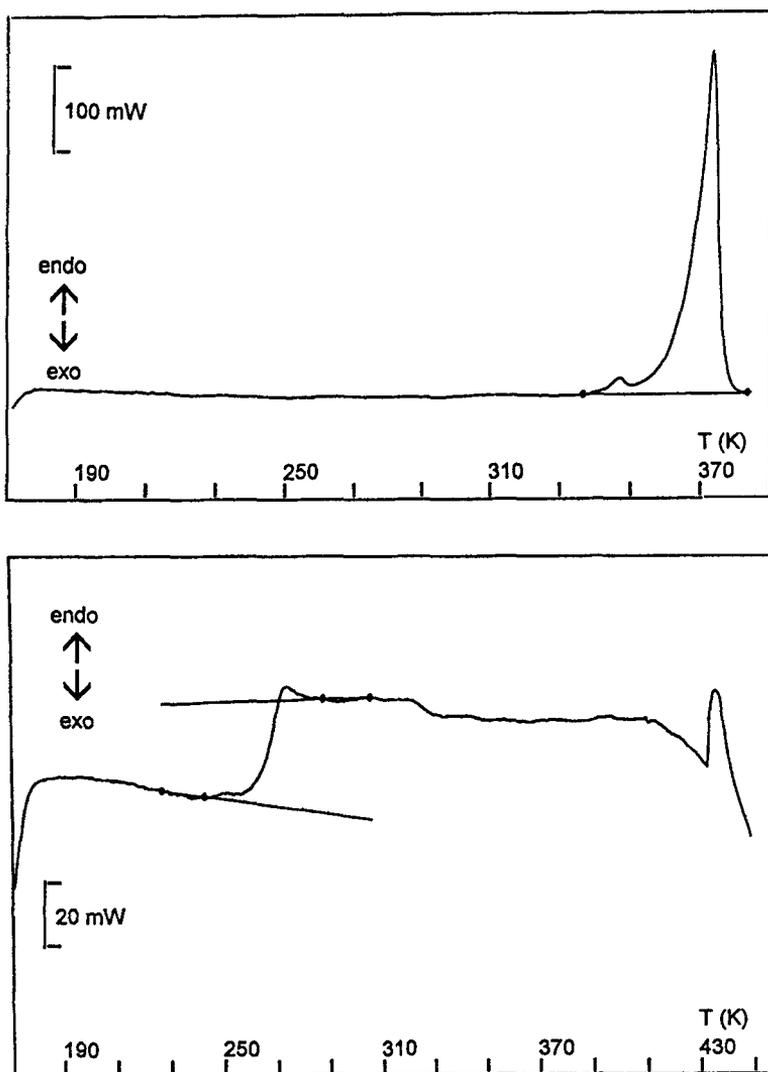


Fig. 3 Courbes ACD du complexe  $[Li^+ - EC](AlH_4)^-$  avec  $EC = DC\ 18-C-6\ anti$ ; en haut: première montée en température; en bas: mise en évidence d'une transition vitreuse

– lors du refroidissement, le complexe cristallise à une température de 374 K avec une réversibilité parfaite de l'effet enthalpique.

– au cours d'une *seconde montée en température*, on remarque que l'effet endothermique correspondant à la fusion a disparu. Le complexe commence à se décomposer à partir de 450 K. On en conclut que la première fusion d'un produit *vierge de tout traitement thermique* est suivie d'une cristallisation dans

une forme différente, laquelle se décompose à une température supérieure à la température de fusion initialement observée.

c) solvate du complexe. Ce solvate est liquide à la température ambiante. Sa courbe ACD est représentée à la partie inférieure de la figure 4. Lors d'une montée en température à partir de 170 K, on rencontre successivement:

- une transition vitreuse ( $T_g = 223$  K,  $\Delta C_p = 88,2$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)
- un effet exothermique à 268 K qui correspond à la recristallisation ( $\Delta H = 16,7$  kJ mol<sup>-1</sup>)
- une succession de deux effets endothermiques, dont la somme des variations d'enthalpie est, en valeur absolue, du même ordre que celle

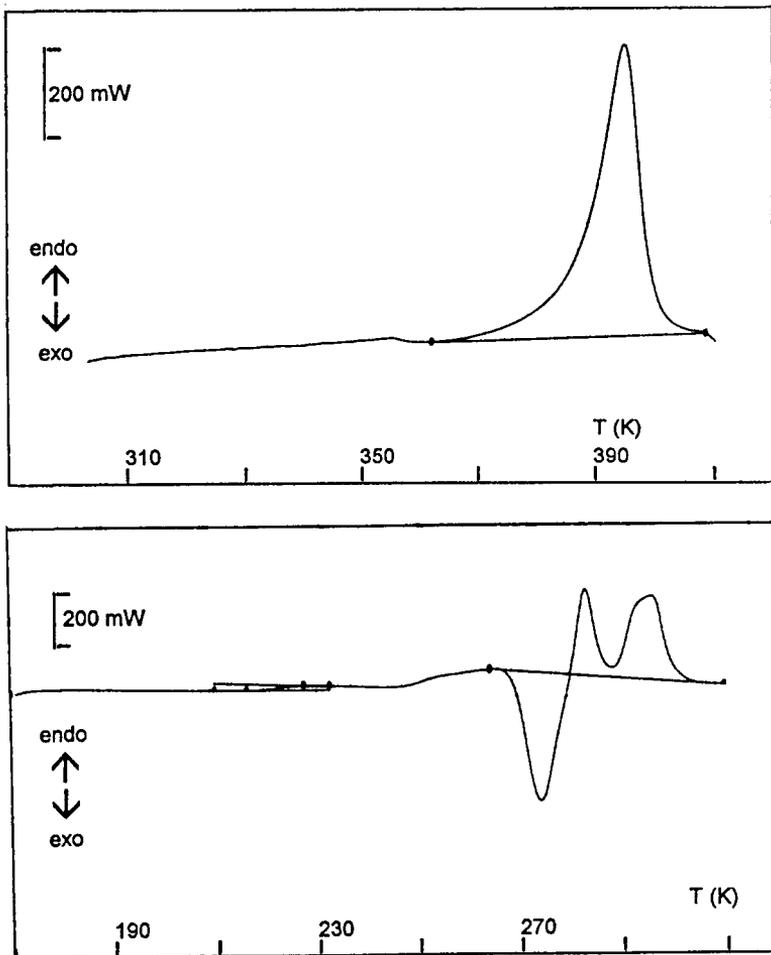


Fig. 4 Courbes ACD du complexe  $[\text{Li}^+ - \text{EC}](\text{AlH}_4)^-$  avec  $\text{EC} = \text{DC 18-C-6 syn}$ ; en haut: comportement du solide cristallisé; en bas: comportement du solvate (voir texte)

correspondant à la recristallisation. Le deuxième pic ( $T=295$  K) peut être attribué à la fusion du solvate. Par contre, le premier pic correspond sans ambiguïté à la fusion du benzène pur ( $T=278$  K). Ceci signifie que, malgré le soin apporté à l'isolement du solvate, il existe encore du solvant libre. Le rapport de la variation d'enthalpie associée à cet effet à celle qui a été mesurée pour la fusion d'un échantillon de benzène pur montre qu'il y a encore 20% (en masse) de benzène libre dans la phase liquide analysée.

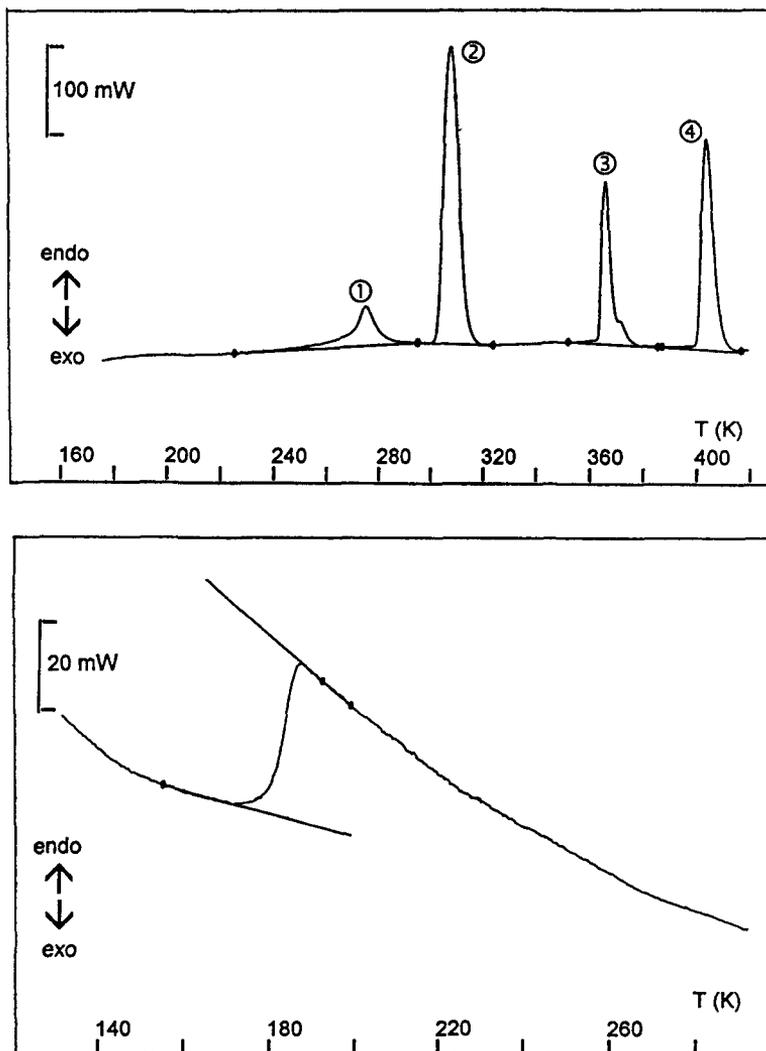


Fig. 5 Courbes ACD du complexe  $[\text{Li}^+ - \text{EC}](\text{AlH}_4)^-$  avec  $\text{EC} = \text{DC 15-C-5}$ ; en haut: transitions successives du solide cristallisé; en bas: comportement du solvate (voir texte)

## EC = 15-C-5

a) l'éther-couronne seul présente un comportement simple: on observe seulement la fusion, à une température de 239,5 K ( $\Delta H = 14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 61,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). La littérature donne  $T_f = 240,6 \text{ K}$  [8].

b) la courbe ACD du complexe est représentée à la partie supérieure de la figure 5. On y relève une succession d'effets thermiques que nous allons essayer d'interpréter. Si l'on effectue une descente de température de 298 à 150 K, suivie d'une montée à 320 K, deux effets exothermiques apparaissent entre 230 et 150 K; leur variation d'enthalpie est égale (en valeur absolue) à celle qui est associée à deux effets endothermiques à 275 et 303 K. Il s'agit de deux transitions successives, dont la réversibilité a pu être confirmée en effectuant plusieurs cycles thermiques de montée et de descente en température. Après un refroidissement à 150 K et une montée à 420 K, deux autres transitions se manifestent, respectivement à 364 et 400 K. Ces quatre effets peuvent être raisonnablement attribués à des transitions solide-solide. La réversibilité signalée précédemment et les faibles valeurs des variations d'enthalpies associées excluent des transformations en espèces de stoechiométrie différente [9, 10]. Les grandeurs thermodynamiques associées sont reportées dans le tableau 1.

**Tableau 1** Caractéristiques des transitions solide-solide observées pour le complexe  $[\text{Li}^+ - 15\text{-C-5}](\text{AlH}_4)^-$ . Les repères sont ceux des courbes ACD de la figure 5

Transitions	1	2	3	4
Température	275	303	364	400
$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	1,9	6,8	2,5	3,5
$\Delta S/\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	6,95	22,6	6,7	8,8

Ces transitions peuvent s'expliquer par l'existence de conformations moléculaires différentes. Le passage d'un conformère à un autre pourrait se faire par des modifications (tension ou torsion) dans la séquence des angles de liaison du macrocycle 15-C-5 dans le complexe. Ces contraintes que subissent les molécules de complexe dans le cristal en fonction de l'histoire thermique n'existent pas pour la même molécule vierge de tout traitement, dont la conformation coplanaire au niveau du macrocycle est la même que celle de la molécule d'éther-couronne seule.

c) solvate du complexe. Une partie caractéristique de la courbe ACD, représentée à la partie inférieure de la figure 5, montre que ce solvate se comporte comme un verre. On repère une transition vitreuse à une température  $T_g = 184,5 \text{ K}$  ( $\Delta C_p = 98,14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Dans ce cas, la phase analysée est unique et aucune présence de solvant libre n'a été détectée.

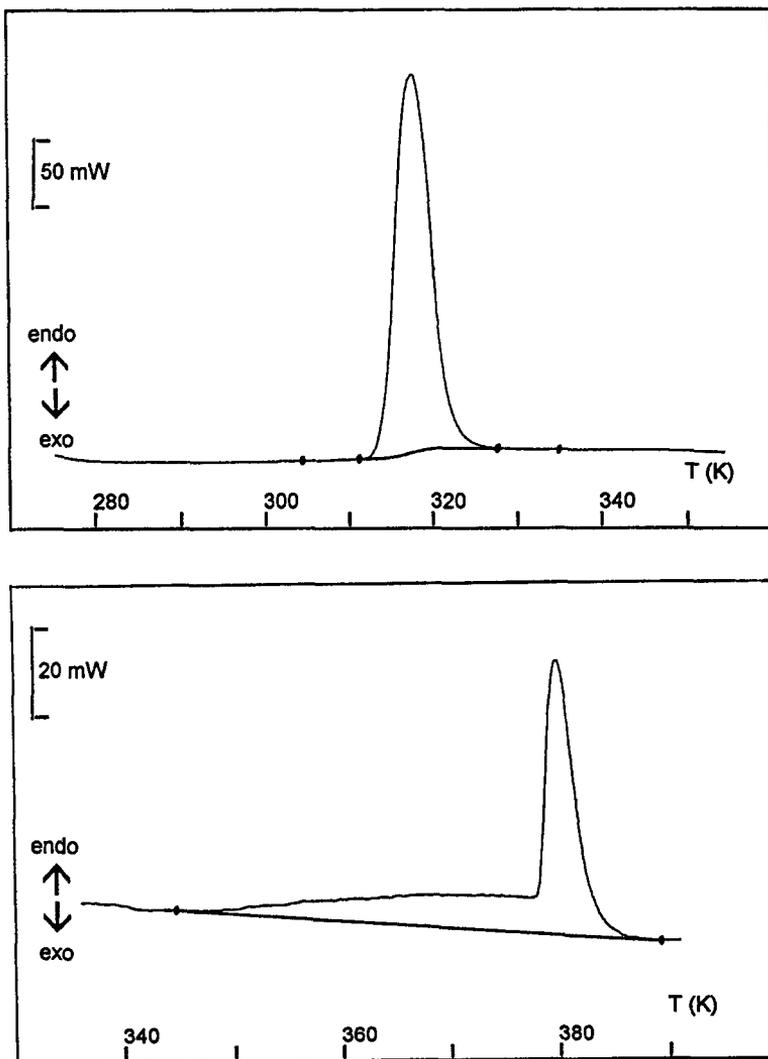


Fig. 6 Courbes ACD du complexe  $[\text{Li}^+-\text{EC}](\text{AlH}_4)^-$  avec  $\text{EC}=\text{DC 12-C-4}$ ; en haut: première transition; en bas: deuxième transition (voir texte)

EC=12-C-4

a) comme pour le 15-C-5, l'éther-couronne seul présente un comportement simple: on observe seulement la fusion, à une température de 289,9 K ( $\Delta H = 20,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 69,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). La littérature donne  $T_f=289 \text{ K}$

b) la courbe ACD du complexe est représentée à la figure 6. Le comportement est sensiblement le même que celui observé pour le complexe avec le 15-C-5.

On relève deux effets thermiques majeurs:

– lors d'un premier chauffage de 273 à 350 K, un premier effet se produit à une température de 312,5 K ( $\Delta H = 5,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). A la suite de deux cycles successifs, on observe une diminution d'énergie et un nouveau pic endothermique de faible intensité apparaît à 298,6 K.

Une descente en température de 273 à 173 K montre que la première transition observée est réversible (apparition d'un pic exothermique d'enthalpie comparable, avec une hystérésis importante, de l'ordre de 50 K). Cette transition correspond à une transformation solide-solide, comme le révèle une analyse radiocristallographique effectuée a posteriori (modification très nette du spectre du produit de départ).

– un deuxième effet apparaît à une température de 374 K. Il se traduit par deux transitions endothermiques successives, dont une est étalée; cet effet est parfaitement réversible, mais avec une perte de presque de moitié de la variation d'enthalpie correspondante.

A la suite de deux cycles successifs, on commence à voir apparaître le pic de fusion du 12-C-4. Il faut donc en conclure que le complexe se décompose partiellement, et cela est cohérent à la fois avec l'étalement de l'un des deux pics et le fait que l'enthalpie diminue au cours des cycles successifs. Par contre, le deuxième pic doit être vraisemblablement le témoin d'une transition conformationnelle.

## Conclusion

La littérature concernant le comportement thermique de complexes avec les éthers-couronnes est très peu abondante, et ne fait état, le plus souvent, que de mécanismes de décomposition et/ou de transformations en espèces de stoechiométrie différente (voir par exemple [9–11]). Le travail présenté ici avait des objectifs différents. Il doit être vu comme un préliminaire à des corrélations structure-propriétés, qu'il serait nécessaire de compléter par des études spectroscopiques (IR, RMN) et radiocristallographiques en fonction de la température afin de mieux caractériser les structures moléculaires et cristallines des différentes phases rencontrées. Toutefois, l'extrême réactivité des produits étudiés vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité de l'air, associée à la grande difficulté d'obtenir des monocristaux, rendent problématiques de telles investigations.

Le résultat principal que nous avons obtenu est la démonstration, pour la première fois à notre connaissance, de l'existence de *phases vitreuses* dans chacune des trois espèces étudiées: l'éther-couronne seul (DC 18-C-6 *anti*), le complexe  $[\text{Li}^+ - \text{EC}](\text{AlH}_4)^-$ , ( $\text{EC} = \text{DC 18-C-6 anti}$ ), les solvates  $[\text{Li}^+ - \text{EC}](\text{AlH}_4)^- \cdot n\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{EC} = \text{15-C-5}$ , DC 18-C-6 *syn*). La présence éventuelle de verres dans l'histoire thermique de tels composés ou phases devra donc être prise en compte pour expliquer certaines anomalies de leur comportement, comme par exemple

la difficulté d'obtenir des produits parfaitement cristallisés à partir de ces liquides huileux que sont les solvates de complexes.

## Bibliographie

- 1 K. Ezzemouri, Thèse de Doctorat, I. N. S. A. de Lyon 1994.
- 2 J. P. Bastide, B. Bonnetot, J. M. Létoffé et P. Claudy, *Mater. Res. Bull.*, **20** (1985) 999.
- 3 V. Guyon, P. Landré, A. Guy, J. Foos et M. Lemaire, *Chem. Letters*, (1992) 723.
- 4 J. L. Atwood, J. E. Davies et D. D. MacNicol, *Inclusion Compounds*, Vol. 1, Academic Press, London 1984, p. 375.
- 5 G. H. Robinson, *Coordination Chemistry of Aluminium*, VCH, New York 1993, p. 197.
- 6 C. J. Pedersen, *Org. Synth.*, **52** (1972) 66.
- 7 N. K. Dalley, D. E. Smith, R. M. Izatt et J. J. Christensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1973) 2215.
- 8 T. Ogawa et K. Toriumi, *Annual Reports of Synthetic Chemistry Research Laboratory, Nippon Soda Co. Ltd.*, Tokyo, Japan (1975) 50.
- 9 A. Seminara, S. Gurrieri, G. Siracusa et A. Cassol, *Thermochim. Acta*, **12** (1975) 173.
- 10 J-C. G. Bünzli et D. Wessner, *Coord. Chem. Rev.*, **60** (1984) 191.
- 11 T. B. Lu, X. Wang, M. Y. Tan, Y. Liu, Y. Inoue et T. Hakushi, *Helv. Chim. Acta*, **76**, 1 (1993) 241.