

Les CRYPTATES

par B. Dietrich, J.M. Lehn et J.P. Sauvage

(Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal,
67-Strasbourg, France)*

(Received in France 13 June 1969; received in UK for publication 23 June 1969)

Dans la communication précédente (1) nous avons décrit la synthèse de composés macrohétérobicycliques. Ceux-ci manifestent une tendance plus ou moins forte à former des complexes avec des cations métalliques.

Nous décrivons ici le comportement du composé I qui a une tendance extraordinaire à former des complexes avec des cations de métaux alcalins et alcalino-terreux. Une étude comparative de I et d'autres composés de la même série (1) sera publiée ultérieurement.

La figure a représente le spectre de RMN de I dans le deutero-chloroforme.** Quand on ajoute un excès de KCl solide à cette solution, de nouveaux signaux apparaissent et ceux de I disparaissent progressivement. On obtient finalement un nouveau spectre (figure b). De même, l'addition de Ba(SCN)₂ à une solution de I dans CDCl₃ conduit à un nouveau spectre de RMN représenté dans la figure c. Lorsqu'on utilise des quantités stoechiométriques 1,1 du sel et de I, on observe une dissolution progressive du solide.

Nous attribuons ces modifications spectrales à la formation d'un complexe entre le composé I et le cation métallique, les atomes d'oxygène et/ou d'azote servant de ligands comme dans le cas de macro-hétérocycles décrits récemment (1,2).

* Laboratoire associé au CNRS. Prière d'adresser la correspondance à J.M. Lehn.

** Pour toutes les études de RMN la concentration des solutions est d'environ 5%.

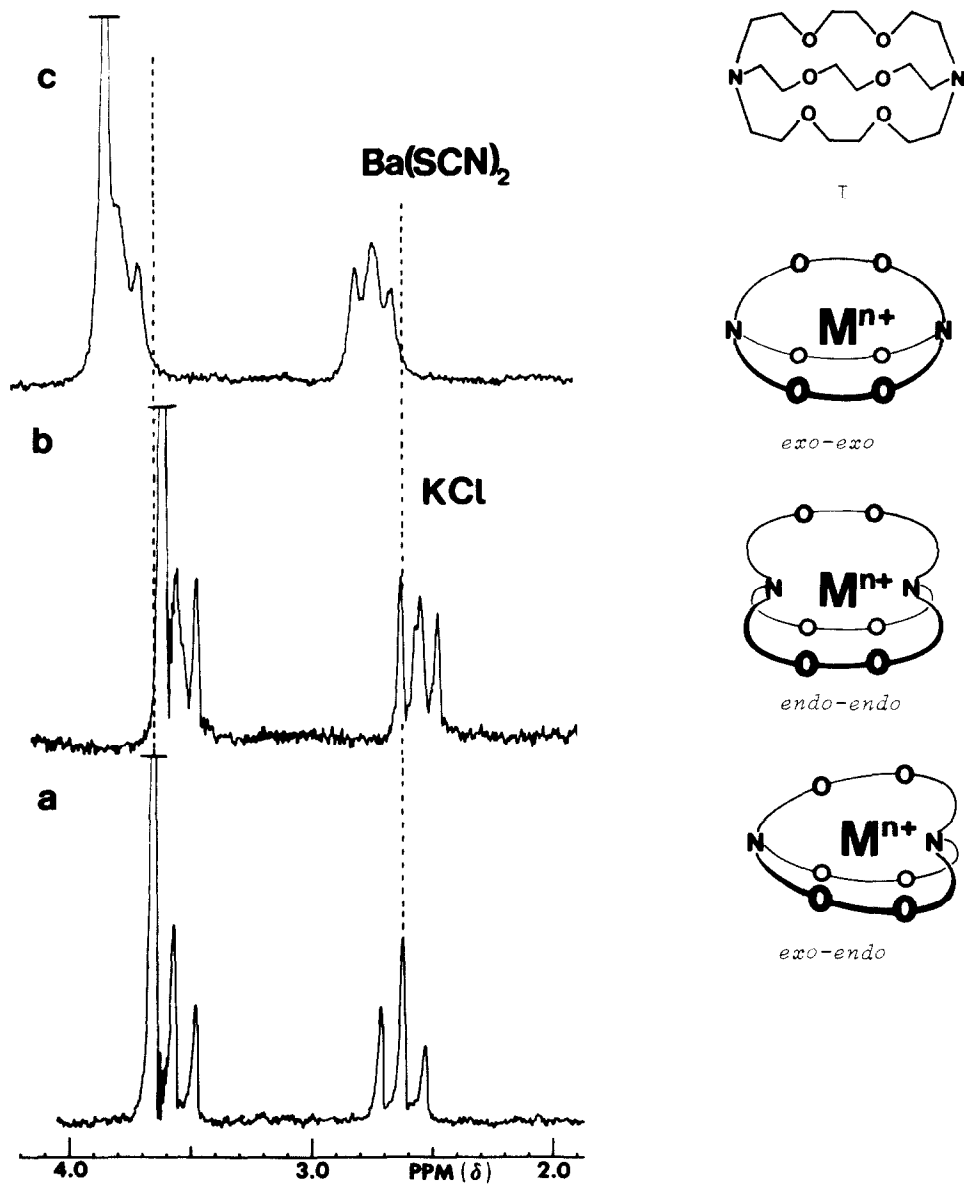


FIGURE : Spectres de RMN (60 MHz) en solution dans le deutérochloroforme :

a : composé I;

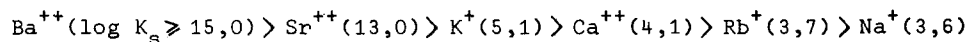
b : cryptate [I, KCl]

c : cryptate [I, $\text{Ba}(\text{SCN})_2$]

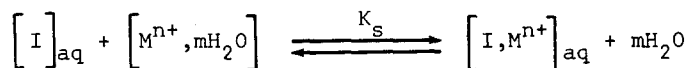
La *complexation* avec dissolution du sel dans CDCl_3 a été observée par exemple pour les sels suivants : LiSCN , NaCl , KF , KBr , KBH_4 , RbCl , CsSCN , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , TlCl , NH_4I , AgNO_3 etc. La vitesse de formation de ces complexes dépend fortement du sel, de la présence de traces d'eau, de la température; elle peut varier de quelques secondes (par ex. pour KSCN) à plusieurs heures ou même plusieurs jours (par ex. pour BaCl_2). Il est aussi possible d'obtenir des solutions de KMnO_4 dans le benzène. Les déplacements chimiques des divers signaux sont caractéristiques du cation complexé. On obtient pour la raie centrale du triplet $\text{CH}_2\text{-N}$ (dans CDCl_3): 2,73, 2,69, 2,58, 2,56, 2,54 ppm pour Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ et 2,93, 2,82, 2,80 ppm pour Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} respectivement. Nous avons isolé et caractérisé un certain nombre de ces complexes, par exemple: $[\text{I}, \text{KSCN}]$ (F=156-157°); $[\text{I}, \text{NaI}]$ (F=280° déc.); $[\text{I}, \text{RbSCN}]$ (F=163-164°) $[\text{I}, \text{AgNO}_3]$ (F=200° déc.); $[\text{I}, \text{SrBr}_2]$ (F= 250°).

La formation de complexes entre I et des cations métalliques dans l'eau peut aussi être observée par RMN (solutions dans D_2O)*. Elle est pratiquement instantanée pour tous les cations ayant une solubilité suffisante.

Des déterminations préliminaires de la *stabilité* de ces complexes par une méthode pH-métrique ont fourni la séquence suivante :



K_s étant la constante de stabilité des complexes dans l'eau, correspondant à l'équation:



L'étude des spectres de RMN de I en fonction de la concentration en sel fournit aussi $\log K_s \approx 0$ pour Li^+ et $\log K_s \approx -0,7$ pour Cs^+ . Certains de ces complexes sont donc extrêmement stables et par exemple une solution aqueuse de I dissout lentement BaSO_4 !!

La protonation des groupes amino détruit le complexe, qui devient instable à un pH plus ou moins acide suivant le cation.

* A la température de la sonde (environ 35°), la vitesse d'échange des cations entre le complexe et l'amine I libre, dépend du solvant et du cation. Les vitesses d'échange de divers cations ont été mesurées par RMN (résultats non publiés).

La *structure* de ces complexes est particulièrement intéressante. Leur stoechiométrie, leurs propriétés spectrales et les résultats des études de complexation nous conduisent à les considérer comme des composés d'inclusion dans lesquels le cation métallique est englobé dans la cavité moléculaire centrale du système macrobicyclique I*, les parois internes de la cavité contenant les sites de complexation (O et N).

Nous proposons le nom de CRYPTATES (grec κρύπτος: caché; latin crypta: cavité, grotte) pour cette nouvelle classe de complexes métalliques. Les constantes de stabilité très différentes obtenues pour les divers cations montrent que le composé I possède une *sélectivité de cavité* très marquée, qui fait intervenir sans doute à la fois des effets stériques, électriques et entropiques.

La conformation du ligand I dans les cryptates peut être du type *exo-exo* ou *endo-endo*. Un équilibre rapide entre ces formes, et éventuellement aussi avec la forme *exo-endo* est aussi en accord avec les données spectrales. Les résultats actuels ne permettent pas de préciser ce point. Il n'est pas non plus possible de déterminer quelles modifications conformationnelles se produisent dans la molécule I lors de la formation des cryptates, bien que les spectres de RMN semblent indiquer que de telles modifications ont effectivement lieu.

Le phénomène de *cryptation*, en plus de l'intérêt théorique qu'il présente en lui-même, peut conduire à un certain nombre d'applications dans d'autres domaines, par exemple:

- l'étude des *processus anioniques* (nucléophiles), puisqu'il est possible de préparer des solutions organiques de réactifs ioniques dans lesquelles les anions sont "nus" (d'où: augmentation de réactivité, modification de mécanismes, rupture de paires d'ions, etc...);
- l'étude des processus de *transport de cations*.

Des communications ultérieures décriront les propriétés physico-chimiques des cryptates et leur utilisation dans divers domaines.



- 1) B. Dietrich, J.M. Lehn et J.P. Sauvage, communication précédente.
- 2) C.J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 7017.
- 3) C.H. Park et H.E. Simmons, *ibid.*, 1968, 90, 2431.

* L'inclusion d'anions halogénures dans la cavité centrale de sels d'amines macrobicycliques a aussi été signalée récemment (3).