

ETUDE DE LA PROTOLYSE DU CRYPTATE D'IODE POSITIF

Pierre Labbé, Raymond Le Goaller, Gérard Noisillier, Jean-Louis Pierre
Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité
Université Scientifique et Médicale de Grenoble
BP 68 38402 Saint Martin d'Hères Cédex, France

Abstract : The diprotonated cryptand $[2.2.2 H_2]^{2+}$ is formed by the addition in nitromethane of two equivalent of trifluoroacetic acid (or hydroiodic acid) to the cryptate $[2.2.2 I]^+ I^-$; the reaction is accompanied by the release of molecular iodine. Upon adding only one equivalent of trifluoroacetic acid, no release of iodine is observed and the formation of the complex $[H-2.2.2-I]^{2+}$ is deduced from NMR, UV and conductance measurements.

Nous avons précédemment décrit la formation et la caractérisation de cryptates d'halogènes positifs¹ (équations -1- et -2- du Tableau II dans le cas de l'iode et du cryptand $[2.2.2]$). Compte tenu de l'intérêt des travaux concernant la dissociation en milieu acide des cryptates de cations métalliques^{2 à 7}, il nous a semblé intéressant de décrire la protolyse du complexe iode-cryptand $[2.2.2]$, effectuée dans le nitrométhane en utilisant l'acide trifluoroacétique ou l'acide iodhydrique.

La protonation du cryptand a été examinée par RMN (¹H et ¹³C) et conductimétrie. Les espèces mono et diprotonées obtenues respectivement par adjonction de un et deux équivalents d'acide sont caractérisées par leurs données spectroscopiques (TABLEAU I) sans que nous ayons cherché à déterminer leurs structures exactes (équilibre entre formes endo et exo - cf. ⁸).

Si on ajoute moins de un équivalent d'acide au cryptand $[2.2.2]$, à -20°C, la RMN permet d'observer deux espèces, le cryptand libre et le cryptand protoné, l'échange étant suffisamment lent à cette température. La température de coalescence pour les protons N-CH₂ est de -8°C ; les résultats sont les mêmes que l'on utilise l'acide trifluoroacétique ou l'acide iodhydrique.

Nous avons montré¹ que l'adjonction de moins de un équivalent d'iode au cryptand $[2.2.2]$ permettait d'observer, à basse température, le cryptand libre et le cryptate d'iode, l'échange étant lent entre les deux espèces, la coalescence, pour les protons N-CH₂ se situant à +17°C dans le nitrométhane. Cette différence de température de coalescence permet d'éviter toute confusion entre les deux espèces dont les déplacements chimiques sont très voisins.

La protolyse du cryptate d'iode par l'acide trifluoroacétique ou par l'acide iodhydrique est suivie par RMN (^1H et ^{13}C) pour des solutions $5 \cdot 10^{-2}$ M dans le nitrométhane. Le TABLEAU I regroupe les données essentielles qui sont identiques quel que soit l'acide utilisé.

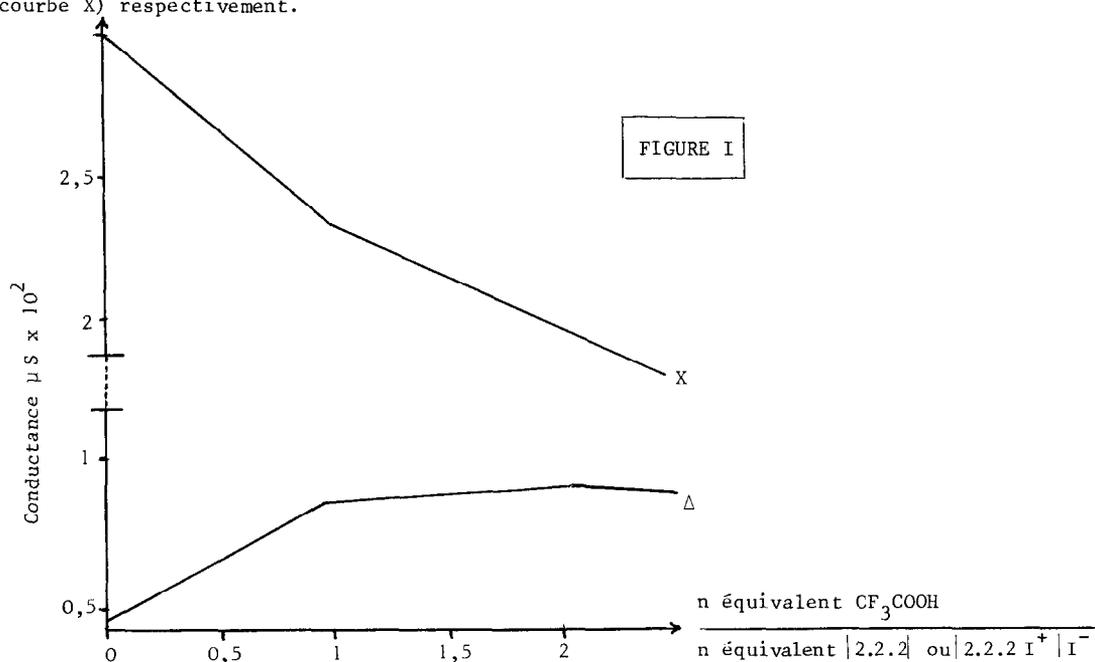
TABLEAU I : Données RMN dans CD_3NO_2^* à 25°C

δ ppm N- CH_2	Espèce étudiée	$ \text{2.2.2} $	$ \text{2.2.2-H} ^+$	$ \text{2.2.2-H}_2 ^2+$	$ \text{2.2.2-I} ^+$	$ \text{2.2.2-I} ^+ + \text{H}^+$	$ \text{2.2.2-I} ^+ + 2\text{H}^+$
$\delta^1\text{H}$		2,61	3,06	3,55	3,14	3,66	3,55
$\delta^{13}\text{C}$		57,35	56,70	55,26	56,30	55,06	55,26

* Les autres sites protoniques ou carbonés du cryptand ont également été examinés ; les observations conduisent aux mêmes conclusions.

La protolyse par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est également suivie par spectroscopie dans l'ultra-violet pour des solutions $3,5 \cdot 10^{-4}$ M. Cette technique permet de doser l'iode 1 ; celui-ci n'apparaît qu'à partir de l'addition de un équivalent d'un acide ; lorsque deux équivalents d'acide ont été ajoutés, la totalité de l'iode est libérée.

La FIGURE I présente l'étude conductimétrique effectuée dans le nitrométhane en ajoutant de l'acide trifluoroacétique au cryptand $|\text{2.2.2}|$ (courbe Δ) et au cryptate d'iode (courbe X) respectivement.



Le dosage conductimétrique met bien en évidence les changements d'espèces qui interviennent pour l'adjonction d'un équivalent d'acide.

Les spectres RMN montrent que l'addition de deux équivalents d'acide au cryptate d'iode conduit à la même espèce que l'addition de deux équivalents d'acide au cryptand, c'est-à-dire au cryptand diprotoné.

L'espèce obtenue par addition de un équivalent d'acide :

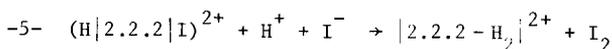
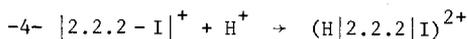
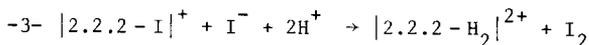
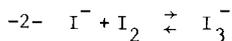
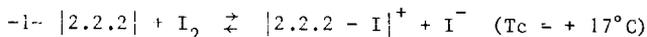
- contient la totalité de l'iode initialement compris dans le cryptate (puisque l'étude UV montre qu'il n'a pas été libéré d'iode),

- n'est pas du cryptand monoprotoné (différence des spectres RMN, en particulier ^{13}C),

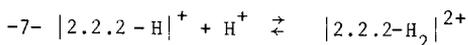
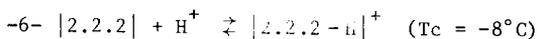
- ne peut correspondre à un équilibre impliquant du cryptand diprotoné (celui-ci ne peut se former sans libération d'iode) et du cryptand monoprotoné (les déplacements chimiques de ces deux espèces ne peuvent se pondérer pour donner le déplacement chimique observé tant en RMN du proton que du carbone).

Ces résultats militent fortement en faveur d'une espèce intermédiaire du type $(\text{H}|2.2.2|\text{I})^{2+}$, le mécanisme de la protolyse correspondant aux équations -4- et -5- du Tableau II qui décrit les différents processus étudiés (-1- et -2- ont été étudiés dans ¹) :

TABLEAU II



(L'équation -3- correspond à -4- + -5-)



A -20°C , le spectre de l'espèce obtenue par addition d'un équivalent d'acide au cryptate d'iode ne met en évidence qu'un seul site N-CH_2 ; il n'est malheureusement pas possible avec le solvant utilisé d'opérer à plus basse température.

Dans le cas des cryptates de cations métalliques, différents mécanismes de protolyse ont été envisagés et discutés ^{2 à 7} (dissociation préalable du cryptate suivie de la protonation du cryptand, réaction bimoléculaire avec ou sans intermédiaire du type $(\text{M}|2.2.2|\text{H})^{2+}$). Les études cinétiques effectuées ne semblent pas permettre de conclusions définitives et celles-ci sont l'objet d'une controverse entre les auteurs ^{4 et 6}.

Dans notre cas, l'intervention de l'intermédiaire (H-2.2.2-I)⁺⁺ semble établie, mais des études plus complexes seront nécessaires pour en préciser la structure (endo-endo, endo-exo, exo-endo, exo-exo).

REFERENCES

- (1) a - J.L.PIERRE, H.HANDEL, P.LABBE, R.LE GOALLER ; J. amer. chem. Soc. 102, 6574 (1980)
b - R.LE GOALLER, H.HANDEL, P.LABBE, J.L.PIERRE ; J. amer. chem. Soc. (sous presse)
- (2) - B.G.COX, H.SCHNEIDER ; J. amer. chem. Soc. 99, 2809 (1977)
- (3) - B.G.COX, H.SCHNEIDER, J.STROKA ; J. amer. chem. Soc. 100, 4756 (1978)
- (4) - B.G.COX, H.SCHNEIDER ; J. amer. chem. Soc. 102, 3628 (1980)
- (5) - B.G.COX, J.GARCIA-ROSAS, H.SCHNEIDER ; J. Phys. Chem. 84, 3178 (1980)
- (6) - R.GRESSER, A.M.ALBRECHT-GARY, P.LAGRANGE, J.P.SCHWING ; Nouveau J. Chim. 2, 239 (1978)
- (7) - R.GRESSER, D.W.BOYD, A.M.ALBRECHT-GARY, J.P.SCHWING ; J. amer. chem. Soc. 102, 651 (1980)
- (8) - B.G.COX, J.MURRAY-RUST, P.MURRAY-RUST, N.VAN-TRUONG, H.SCHNEIDER ; J. Chem. Soc. . chem. Comm., 377 (1972) et ref. cit.

(Received in France 28 December 1983)