

PRÉPARATION DE COMPLEXES ENTRE LA DIBENZO-18-COURONNE-6 ET DES PICRATES D'AMINES AROMATIQUES PRIMAIRES

Z. BEN RAYANA-JOMAA*, Y. BESACE**, G. JAOUEN**,
F. MEGANEM*, T. TLILI***

*Département de chimie, Faculté des sciences, 7021 Zarzouna (Bizerte), Tunisie.

**École nationale supérieure de chimie de Paris, URA/CNRS 403,

11, rue Pierre-et-Marie-Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France.

***Laboratoire de chimie, Institut national agronomique de Tunis, 1002 Tunis-Belvédère, Tunisie.

(Soumis en décembre 1993, accepté en décembre 1994)

RESUME :

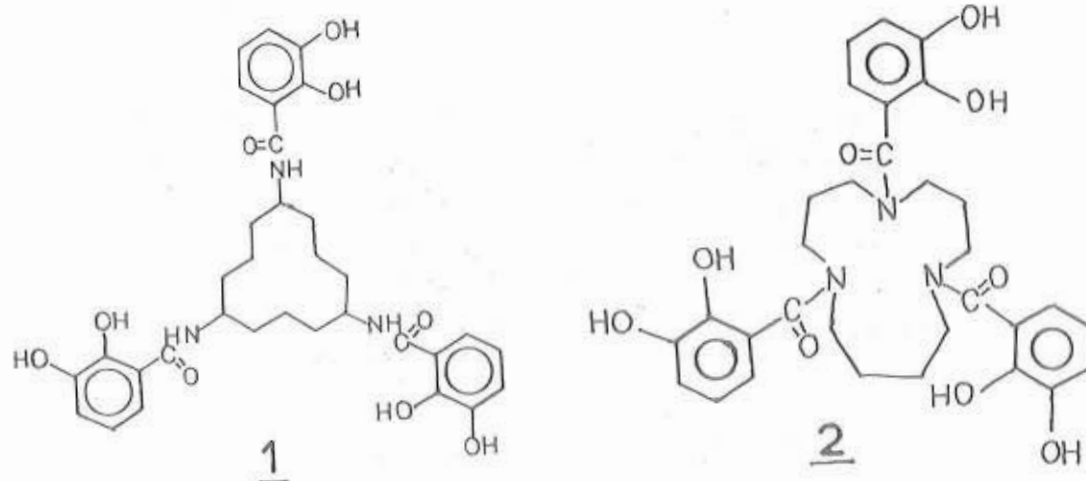
L'intérêt des ionophores artificiels dans la compréhension des modes de transport des ions dans les milieux naturels nous a amenés à utiliser la dibenzo-18-couronne-6 comme ionophore et d'utiliser sa complexation par des ions ammoniums comme modèles simples d'acides aminés. Une série de picrates d'amines aromatiques non commercialisés a été préparée et caractérisée par analyse élémentaire et par spectroscopie. Les picrates sont par la suite complexés par l'éther couronne en utilisant une méthode de Pedersen modifiée. Nous avons ainsi synthétisé et caractérisé quelques nouveaux complexes cristallisés stables pour une étude structurale ultérieure.

ABSTRACT :

Artificial ionophores interest in comprehension of mode transport of ions in natural medium induced us to use dibenzo-18-crown-6 as ionophore and to use its complexation by ammonium ions as simple models of amino-acids. A series of non commercial picrates of aromatic amines was prepared and characterized by elemental analysis and by spectroscopy. Picrates are afterwards complexed by the benzenic crown using one Pedersen's modified method. We have synthesized and characterized new stable crystalline complexes for a next structural study.

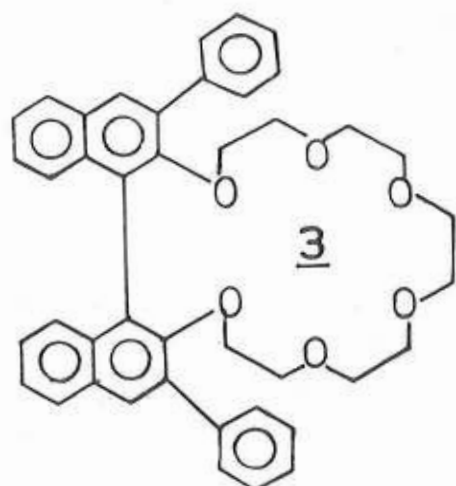
I- INTRODUCTION

On connaît l'intérêt des ionophores artificiels pour comprendre les modes de transport des ions dans les milieux naturels (ref.1). Parmi les systèmes biomimétiques étudiés, on peut citer les molécules **1** et **2** synthétisées respectivement par E. J. COREY et K. N. RAYMOND, comme modèles de l'enterobactine (ref.2).



Dans ce contexte nous nous sommes intéressés à la complexation d'ions ammonium modèles simples de résidus d'acides aminés par la dibenzo-18-couronne-6 qui elle même est considérée comme modèle simple d'enzyme. Notre choix s'est porté sur les amines aromatiques primaires avec le contre-anion picrate pour des raisons de cristallisation facilitée mais aussi à cause de la grande diversité des structures aromatiques disponibles. L'éther couronne benzénique choisi est également intéressant pour son accessibilité et son aptitude à former des complexes stables (ref.3).

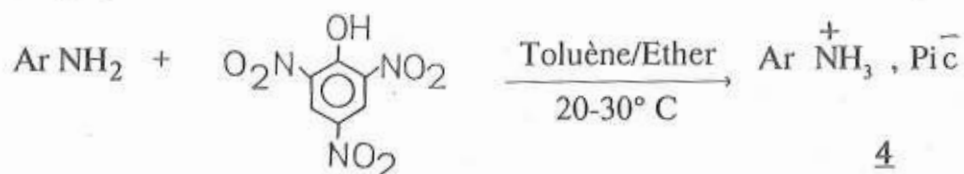
La complexation d'éthers couronnes par des ions ammonium a été assez bien étudiée en solution (ref.4). Des exemples d'amino-esters ont été étudiés et ont permis à l'équipe de D.J CRAM de réaliser des résolutions d'antipodes de certains esters d'acides aminés (ref.4) utilisant des couronnes chirales. Des résolutions énantiomériques de petits peptides ont pu être réalisées par M. FAZIO (ref.5) sur une colonne contenant un éther couronne chiral 3.



Dans le présent article nous décrivons la préparation et la caractérisation d'une série de complexes cristallisés entre la dibenzo-18-couronne-6 et des picrates d'amines aromatiques primaires. Dans quelques cas étudiés il y a coexistence de la fonction amine avec une autre fonction organique. Les résultats préliminaires concernant ce travail ont été communiqués aux 7^{ème} Journées Nationales de la Chimie (ref.6).

II- PREPARATION

Les sels, picrates d'amines aromatiques, produits non commerciaux ont été préparés selon le schéma suivant et caractérisés avant leur complexation.

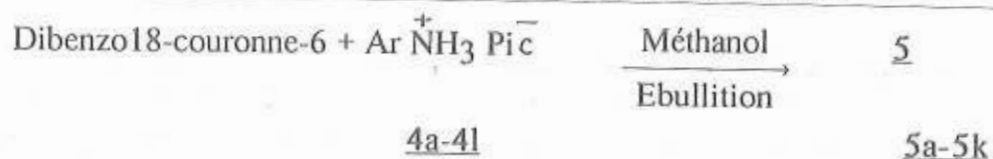


Pic⁻ = anion picrate

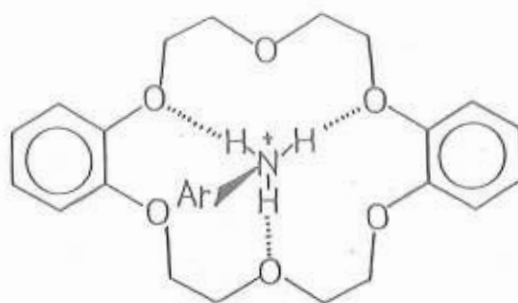
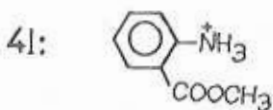
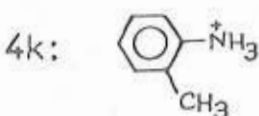
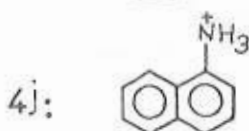
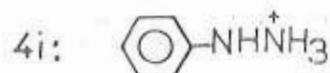
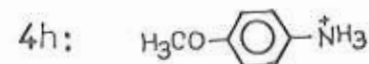
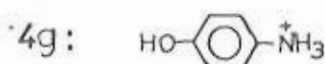
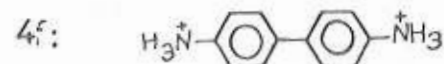
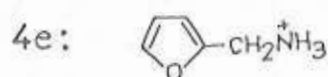
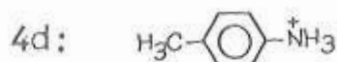
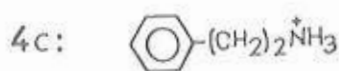
Les complexes sont préparés par une méthode de Pedersen (ref.3) que nous avons modifiée. La dibenzo-18-couronne-6 est utilisée en excès par rapport aux sels d'amines 4. La réaction de complexation est conduite dans du méthanol à l'ébullition pendant une durée variable entre trente minutes et deux heures. Le milieu réactionnel devient homogène et laisse cristalliser le complexe à température ambiante. L'éther couronne en excès, facilement reconnaissable à son aspect fibreux précipite en premier dans le méthanol suivi par le complexe 5. Les deux types de cristaux sont facilement séparables (Ether couronne, fibre blanche ; complexes, cristaux jaunes) pour tous les complexes préparés. Les rendements en complexes n'ont pas été optimisés car nous souhaitons privilégier la pureté du complexe obtenu. On s'est intéressé en particulier à la cristallisation des complexes en vue d'une étude, structurale ultérieure.

Nous décrivons dans la partie expérimentale une synthèse type d'un picrate d'ammonium 4 et celle d'un complexe de la série 5.

Les composés synthétisés, picrates d'amines et complexes, sont caractérisés par microanalyse élémentaire et par les spectroscopies IR, UV et ¹H-RMN. Les températures de fusion et les caractéristiques spectrales sont réunies dans la partie expérimentale de ce travail.



Ar - NH₃⁺, Pic⁻



5a-5k

III- PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 983 G en pastilles de bromure de potassium. Les spectres ultra-violet ont été enregistrés en solution dans du méthanol sur un

spectrophotomètre UV-Visible Pye-Unicam-54-PU. Une cellule de 0,1 dm a été utilisée. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés sur un appareil Bruker AM-200 MHz. Les températures de fusion ont été déterminées sur un banc Kofler, préalablement étalonné et données sans correction. Les microanalyses élémentaires ont été réalisées au S.I.A.R, Laboratoire de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie.

Les solvants utilisés, de qualité analytique sont distillés, avant usage. Les amines aromatiques Aldrich ou Fluka sont soit distillées, soit recristallisées avant usage. L'acide picrique cristallisé B.D.H est recristallisé du benzène avant utilisation. La dibenzo-18-couronne-6 Aldrich est utilisée sans autre purification.

Picrate d'anilinium : 4a

L'aniline fraîchement distillée est dissoute dans de l'éther anhydre et placée dans un montage isolé de l'humidité muni d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome. L'acide picrique dissous à 30°C dans du toluène anhydre et placé dans l'ampoule à brome est additionné goutte à goutte à la solution étherée. Chaque goutte de la solution picrique fait apparaître un précipité jaune clair. On arrête l'addition de l'acide picrique à la première goutte qui ne fait plus apparaître de précipité. Le sel filtré sur fritté est lavé par du toluène et par de l'éther anhydre. Le sel est par la suite recristallisé du méthanol puis séché sous vide à température ambiante. $F = 180-1^{\circ} \text{C}$ (littérature (ref.7) $F = 180-1^{\circ} \text{C}$).

I.R : ν (cm^{-1}), ν (C-O), 1163 F- ν (NO_2), 1514 m, 1337F- ν (NH_3^+) 1555 F, 3040 F.

U.V : $C = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (Méthanol),

$\lambda_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 6800$ - $\lambda_2 = 256 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 6600$

$^1\text{H-RMN}$: δ_{ppm} - TMS - Acétone- d_6 , Picrate -: s, 2H, 8.67

Harom., m, 5H, 7.25-7.75.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_7$: $M = 322,23$ % calc./tr.

C : 44,73/44,65 H : 3,13/3,20 N : 17,39/17,5

Complexe(DB-18-C 6- sel 4 a) : 5a

Le complexe 5a est obtenu par la même méthode que le complexe 5b.

$F = 150-52^{\circ} \text{C}$

IR : ν (C-O), 1162 m - ν (C-O-C), 1127 F - ν (NO_2), 1502F, 1331 F

ν (NH_3^+), 3045 F, 1562 F-

UV : $C = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ - (Méthanol) -

$$\lambda_1 = 210 \text{ nm}, \epsilon_1 = 7100 \quad - \quad \lambda_2 = 273 \text{ nm}, \epsilon_2 = 9500$$

$^1\text{H-RMN}$: δ_{ppm} - TMS - Acétone- d_6 - $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, 2 m, 16H, 4.05 et 4.25

- Pic⁻, s, 2H, 8.7 - H arom, m, 13H, 6.8-7.7

Analyse élémentaire : $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{13}$, $M = 682,64$ - %calc./tr.

C : 56,30/56,20 - H : 5,02/4,90 - N : 8,21/8,30

Picrate de benzyl ammonium : 4b

Le sel **4b** est préparé par la même méthode que le sel **4a** $F = 201-3^\circ \text{C}$
I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1168F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1510F, 1344F - $\nu(\text{NH}_3)$, 3040F, 1571F.

U.V : $C = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (Méthanol)

$$\lambda_1 = 210 \text{ nm}, \epsilon_1 = 3100 \quad - \quad \lambda_2 = 254 \text{ nm}, \epsilon_2 = 2600$$

$^1\text{H-R.M.N}$: $-\delta_{\text{ppm}}$ - TMS- Acétone- d_6 , CH_2^- , s, 2H, 5.10 - Picrate-, s, 2H, 8.66, H arom., m, 5H, 7.32 - 7.68

Analyse élémentaire : $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$, $M = 336,26$, % calc./tr.

C : 46,43 /46,50 H : 3,60/3,70 N : 16,66/16,50

Complexe (DB-18 C6, 4b) : 5b

216,2 mg ($6 \cdot 10^{-4} \text{M}$) de dibenzo-18-couronne-6 et 134,5 mg ($4 \cdot 10^{-4} \text{M}$) de picrate de benzylammonium **4b** sont mélangés dans 30 ml de méthanol. Le milieu, en agitation, est porté à l'ébullition du méthanol pendant une heure. Hétérogène au début, il devient homogène au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Après douze heures de repos à température ambiante, la solution laisse précipiter l'excès d'éther couronne sous forme de fibres blanches. On enlève une grande partie de l'éther couronne à la spatule. Après 24 à 48 heures, la plus grande partie du complexe a précipité sous forme de cristaux jaunes, le méthanol n'étant pas entièrement évaporé. On transvase la solution méthanolique avec les quelques fibres d'éther couronne restantes. Le complexe est récupéré du fond du cristalliseur lavé rapidement par du méthanol froid et séché sous vide à température ambiante. $F = 118-20^\circ \text{C}$.

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1160 m - $\nu(\text{C-O-C})$, 1130 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1502 F, 1332 F - $\nu(\text{NH}_3^+)$, 3040 m, 1553 m -

U.V : $C = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (Méthanol).

$$\lambda'_1 = 210 \text{ nm}, \epsilon'_1 = 3800 \quad - \quad \lambda'_2 = 268 \text{ nm}, \epsilon'_2 = 5400$$

$^1\text{H.RMN}$: δ_{ppm} -TMS- Acétone- d_6 , $-\text{CH}_2^-$, s, 2H, 5.08 - $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, 2m, 16H, 4.0 - 4.25, Picrate, s, 2H, 8.63 - H arom., m, 13H, 6.85-7.50

Analyse élémentaire : $C_{33}H_{36}N_4O_{13}$, M : 696,64 % Calc./tr.
 C : 56,89/55,5 , H : 5,21/5,30 , N : 8,04/8,20

Picrate de 2-phényl éthyl ammonium : 4c

Le sel **4c** est préparé par la même méthode que le sel **4a** - F = 168-70°C.
 I.R : $\nu(C-O)$ 1163 F - $\nu(NO_2)$, 1495 F , 1340 F - $\nu(NH_3)$, 3040 F , 1555 F.

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol)

$\lambda_1 = 210$ nm , $\epsilon_1 = 7300$ - $\lambda_2 = 262$ nm , $\epsilon_2 = 7700$

1H .RMN : δ ppm - TMS - Acétone - d_6 , - CH_2-N , t, 2H, 3.19 - CH_2-CH_2N ,
 m, 2H, 3.40-3.60, - Pic , s, 2H, 8.70 - H arom., m, 5H , 7.24 - 7.35

Analyse élémentaire : $C_{14}H_{14}N_4O_7$ M = 350,29 % calc./tr.
 C : 48,00/48,10, H : 4,03/4,20 N : 16,00/15,90

Complexe (DB 18C6-4c) : 5c

Le complexe **5c** est préparé par la même méthode que le complexe **5b**;
 F : 128-30° C.

I.R : $\nu(C-O)$, 1163 F - $\nu(C-O-C)$, 1128 F - $\nu(NO_2)$, 1333 F, 1503 F

$\nu(NH_3^+)$, 3040 F, 1566 F.

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M Méthanol

$\lambda'_1 = 210$ nm , $\epsilon'_1 = 7100$ - $\lambda'_2 = 272$ nm , $\epsilon'_2 = 8500$

1H .RMN : δ ppm - TMS - Acétone- d_6 - CH_2-N , t, 2H, 2.74 - $-CH_2CH_2N$,
 m , 2H, 3.04 - 3.15 - $O(CH_2)_2O$, 2m , 16H , 3.96 - 4.19 - Picrate, s, 2H,
 8.77 - H arom., m, 13H, 6.74 - 7.15 -

Analyse élémentaire : $C_{34}H_{38}N_4O_{13}$ M = 710,66 % calc./tr.
 C : 57,46/57,60 , H : 5,39/5,50 , N : 7,88/7,70

Picrate de p-tolyl ammonium : 4d

Le sel **4d** est préparé par la même méthode que le sel **4a** , F = 180-82° C.

I.R : $\nu(C-O)$, 1163 F - $\nu(NO_2)$, 1502 F , 1340 F - $\nu(NH_3^+)$, 3045 F , 1554 F .

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol).

$\lambda_1 = 210$ nm , $\epsilon_1 = 5000$ - $\lambda_2 = 262$ nm , $\epsilon_2 = 5100$

1H .RNM : δ ppm - TMS - Acétone- d_6 , CH_3- , s, 3H, 2.40 - Picrate, s, 2H, 8.70
 - H.arom., m, 4H, 7.35 - 7.45

Analyse élémentaire : $C_{13}H_{12}N_4O_7$ M = 336,26 % calc./tr.
 C : 46,43/46,30 H : 3,60/3,70 N : 16,66/16,50

Complexe (DB18 C6 - 4d) : 5d

Le complexe **5d** est préparé par la même méthode que le complexe **5b** :

F = 140-2° C

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1163 m - $\nu(\text{C-O-C})$, 1127 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1502 F , 1322 F

$\nu(\text{NH}_3^+)$, 3038 m , 1564 F.

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol)

$\lambda'_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon'_1 = 6300$ - $\lambda'_2 = 263 \text{ nm}$, $\epsilon'_2 = 8500$

$^1\text{H-RMN}$: δ -ppm -TMS - Acétone- d_6 - CH_3 , s, 3H , 2.25 - $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, 2 m , 16 H 4.0 - 4.25 - Picrate, s , 2H , 8.68 - H.arom., m, 12H, 6.85 - 7.40

Analyse élémentaire : $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{13}$ M = 696,67 % Calc./tr.
C : 56,89 / 57,0 , H : 5,21/5,10 N : 8,04/8,10

Picrate de furfuryl ammonium : 4e

Le sel **4e** est préparé par la même méthode que le sel **4a**. F=181-3° C

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1150 F , 1170 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1520 F, 1342 F - $\nu(\text{NH}_3)$, 3030m, 1555 F

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol)

$\lambda_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 5300$ - $\lambda_2 = 260 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 5600$

$^1\text{H-RMN}$: δ ppm -TMS - Acétone d_6 - $\text{CH}_2\text{-N}$,s, 2H, 5.13 - Picrate, s, 2H, 8.69
Harom., m, 3H, 6.37 - 7.63

Analyse élémentaire : $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_7$ M = 307,2 % . calc./tr
C : 43,00/42,90 H : 2,30/2,30 N : 18,24/18,10

Complexe (DB18-C6 - 4e) : 5e

Le complexe **5e** est préparé par la même méthode que le complexe **5b**

F = 85-6° C.

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1149 m, 1161 m - $\nu(\text{C-O-C})$, 1123 F

$\nu(\text{NO}_2)$, 1502 F, 1332 F - $\nu(\text{NH}_3^+)$, 3045 , 1563 F;

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol).

$\lambda'_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon'_1 = 4000$ - $\lambda'_2 = 272 \text{ nm}$, $\epsilon'_2 = 4500$.

$^1\text{H-RMN}$: δ ppm-TMS-Acétone- d_6 - CH_2N , S, 2H, 5.12 - $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, 2m, 16H, 4.05 - 4.25 - Picrate, s, 2H, 8.65 - H.arom., m, 11H, 6.37 - 7.60

Analyse élémentaire : $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_{13}$ M = 667,61 % cal./tr.
C : 55,77/55,90 H : 4,68/4,70 N : 8,39/8,20

Picrate de benzidine : 4f

Le sel 4f est préparé par la même méthode que le sel 4a : F = 260-64° C.
 I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1163 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1500 F, 1335 F - $\nu(\text{NH}_3^+)$, 3040 m ,
 1553 F -

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol). $\lambda = 210$ nm , $\epsilon = 6000$

$^1\text{H-RMN}$: δ -ppm-TMS-Acétone d_6 , Picrate, s, 2H, 8.76 - H.arom., q, 8H,
 7.15 - 8.05.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_{14}$ M : 642,45 % Calc./tr.
 C : 44,87/44,70 , H : 2,82/2,90 , N : 17,44/17,30

Complexe (2DB18 C 6 , 4f) : 5f

Le complexe 5f est préparé par la même méthode que le complexe 5b.
 F = 168 - 70° C.

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1162 m - $\nu(\text{C-O-C})$, 1127 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1502 F, 1330 F -
 $\nu(\text{NH}_3^+)$, 3060 m , 1556 F

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol)

$\lambda'_1 = 210$ nm, $\epsilon'_1 = 5600$ - $\lambda'_2 = 236$ nm , $\epsilon'_2 = 12\ 100$

$^1\text{H.RMN}$: δ ppm-TMS-Acétone- d_6 - $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ -, 2m, 32H, 4.05 - 4.25

Pic-, s, 2H, 8.69 - H.arom., m, 24H, 7.0 - 7.38

Analyse élémentaire : $\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{O}_{26}$ M = 1363,27 , % Calc./tr. :
 C : 56,38/56,50 H : 4,88/4,70 , N : 8,22/8,10

Picrate de 4-ammonio phénol : 4g

Le sel 4g est préparé par la même méthode que le sel 4a. F = 215-17° C.
 IR : $\nu(\text{C-O})$, 1164 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1520 F, 1338 F - $\nu(\text{NH}_3^+)$, 3045 F, 1565 F -

$\nu(\text{O-H})$, 2800-3600 .

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol)

$\lambda_1 = 210$ nm, $\epsilon_1 = 4500$ - $\lambda_2 = 236$ nm , $\epsilon_2 = 4200$ -

$^1\text{H.RMN}$: δ ppm-TMS - Acétone- d_6 , Pic-, s, 2H, 8.69 - H.arom., m, 4H,
 7.0 - 7.38

Analyse élémentaire : $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_8$ M = 338,23 , % Calc./tr. :
 C : 42,61/42,50 H : 2,98/3,10 , N : 16,57/16,40

Complexe (DB18 C6 - 4g) : 5g

Le complexe **5g** est préparé par la même méthode que le complexe **5b**
F : 192-4° C.

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1162 m - $\nu(\text{C-O-C})$, 1127 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1502 F, 1335 F

$\nu(\text{NH}_3^+)$, 3050 m, 1563 F - $\nu(\text{OH})$, 2800 - 3600

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (méthanol)

$\lambda'_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon'_1 = 4500$ - $\lambda'_2 = 272 \text{ nm}$, $\epsilon'_2 = 6900$

$^1\text{H.RMN}$: δ ppm -TMS - Acétone- d_6 - $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, 2m, 16H, 4.0 - 4.25

Pic⁻, s, 2H, 8.75 - H.arom., m, 12H, 6.80- 7.40

Analyse élémentaire : $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{14}$	M = 698,64	% Calc./tr.
C : 55,01/54,90	H : 4,91/5,00	N = 8,02/7,90

Picrate de 4-méthoxyphénylammonium : 4h

Le sel **4h** est préparé par la même méthode que le sel **4a**. F=170-72° C

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1164 F - $\nu(\text{H}_3\text{C-O})$, 1173 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1511 F, 1333 F -

$\nu(\text{NH}_3^+)$, 3040 m, 1563 F.

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol).

$\lambda_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 4700$ - $\lambda_2 = 260 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 4900$

$^1\text{H.RMN}$: δ .ppm -TMS - Acétone- d_6 , $\text{CH}_3\text{-O}$, s, 3H, 3.87 - Picrate, s, 2H, 8.67 - H.arom., q, 4H, 7.11 - 7.48 -

Analyse élémentaire : $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{14}$	M = 712,67	% Calc./tr. :
C : 55,61/55,50	H : 5,09/5,20	N = 7,86/7,70

Complexe (DB 18 C6-4h) : 5h

Le complexe **5h** est préparé par la même méthode que le complexe **5b**.
F = 125-6° C.

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1165 F - $\nu(\text{C-O-C})$, 1126 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1515 F, 1315 F -

$\nu(\text{NH}_3^+)$, 3040 f-1563 F.

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol).

$\lambda'_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon'_1 = 4700$ - $\lambda'_2 = 272 \text{ nm}$, $\epsilon'_2 = 7600$

$^1\text{H.RMN}$: δ .ppm -TMS -Acétone- d_6 , $\text{H}_3\text{C-O}$, s, 3H, 3.75 - $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, 2m,

16H, 4.05-4.20-, Pic⁻, s, 2H, 8.70 - $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{N}^+$, q, 4H, 7.0-7.5.

H.arom., m, 8H, 6.90 - 7.10

Complexe (DB 18 C6 - 4j) : 5j

Le complexe **5j** est préparé par la même méthode que le complexe **5b** F : 98-100° C.

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1166 F - $\nu(\text{C-O-C})$, 1130 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1495 F, 1335 F - $\nu(\text{NH}_3^+)$, 3038 F, 1567 F -

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol)

$\lambda'_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon'_1 = 6400$ - $\lambda'_2 = 266 \text{ nm}$, $\epsilon'_2 = 10700$

$\lambda'_3 = 276 \text{ nm}$, $\epsilon'_3 = 10500$ - $\lambda'_4 = 287 \text{ nm}$, $\epsilon'_4 = 9500$

$^1\text{H.RMN}$: δ .ppm -TMS - Acétone- d_6 - $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, 2m, 16H, 3.90 - 4.0 - 4.15
Picrate, s, 2H, 8.73 - H.arom., m, 15H, 6.85- 8.25

Analyse élémentaire : $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{13}$ M = 732,70 % Calc./tr.
C : 59,01/58,9 H : 4,95/5,1 N = 7,65/7,6

Picrate de 2-tolyl ammonium : 4k

Le sel **4k** est préparé par la même méthode que le sel **4a**. F = 190-92° C.

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1164 F- $\nu(\text{NO}_2)$, 1500 F, 1340 F- $\nu(\text{NH}_3^+)$, 3040 F, 1566 F

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol).

$\lambda_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 5200$ - $\lambda_2 = 262 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 5200$

$^1\text{H.RMN}$: δ .ppm -TMS - Acétone- d_6 - CH_3 , s, 3H, 2.34 -

Picrate, s, 2H, 8.71 - H.arom. m, 4H, 7.35-7.50 -

Analyse élémentaire : $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$ M = 336,26 % Calc./tr.
C : 46,43/46,6 H : 3,60/3,7 N = 16,66/16,5

Complexe (DB 18 C6 - 4k) : 5k

Le complexe **5k** est préparé par la même méthode que le complexe **5b** F : 144-6° C.

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1163 F - $\nu(\text{NO}_2)$, 1502 F - 1337 F -

$\nu(\text{NH}_3^+)$, 3045 F, 1563 F - $\nu(\text{C-O-C})$, 1128 F

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol)

$\lambda'_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon'_1 = 6400$ - $\lambda'_2 = 268 \text{ nm}$, $\epsilon'_2 = 8300$

$^1\text{H.RMN}$: δ .ppm -TMS - Acétone- d_6 - CH_3 , s, 3H, 2.27 - Picrate, s, 2H, 8.78
- $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, 2 m, 16H, 4.05-4.25 - H.arom., m, 12H, 6.95-7.45

Analyse élémentaire : $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{13}$ M = 696,67 % Calc./tr.
C : 56,89/57,0 H : 5,21/5,3 N = 8,04/7,9

Picrate de l'anthranilate de méthyle : 4l

Le sel **4l** est préparé par la même méthode que le sel **4a**. F = 101-3° C.

I.R : $\nu(\text{C-O})$, 1163 F- $\nu(\text{NO}_2)$, 1530 F, 133 F- $\nu(\text{C=O})$, 1704 F - $\nu(\text{NH}_3^+)$, 1566F, 2995 m- $\nu(\text{CO-O})$, 1103 F.

U.V : C = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol).

$\lambda_1 = 210 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 7200$ - $\lambda_2 = 242 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 8900$

$^1\text{H.RMN}$: δ .ppm -TMS - Acétone- d_6 - CO_2CH_3 s, 3H, 3.82 - Picrate, s, 2H,

9.10 - H.arom., m, 4H, 6.50 - 7.85 -

Analyse élémentaire : $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_9$ M = 380,27 % Calc./tr.

C : 44,22/44,1 H : 3,18/3,1 N = 14,73/14,9

Essai de préparation du complexe (DB 18 C6 - 4l) : 5l

Le complexe **5l** n'est pas formé après plusieurs tentatives par la même méthode que le complexe **5b**.

Dibenzo-18-couronne-6 : (ref.3)

L'éther couronne Aldrich a donné les caractéristiques suivantes qui sont gardées comme référence : F = 162-64° C

I.R : $\nu(\text{C-O-C})$, 1131 F -

U.V : C = $1,83 \cdot 10^{-4}$ M (Méthanol). $\lambda = 274 \text{ nm}$, $\epsilon = 5200$

$^1\text{H.RMN}$: δ .ppm -TMS - Acétone- d_6 - $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, 2 m, 16 H, 4.05 - 4.25 ,

H.arom., m, 8H, 6.85 - 7.30

IV- DISCUSSION

Les sels **4a-4k** ont permis de préparer les complexes correspondants **5a-5k** par la méthode de Pedersen modifiée. La réaction de complexation a donné de bons rendements aux alentours de 70% dans les cas **4a-4i**. Les rendements en complexes sont faibles dans les cas **4j** et **4k**. L'encombrement stérique des groupements en ortho dans le cation ammonium semble être la cause majeure de la baisse de ces rendements et de la non obtention du complexe **5l** où la fonction ester en ortho devient une gêne insurmontable dans la complexation.

La modification que nous avons apportée à la méthode de Pedersen permet d'abord d'obtenir des rendements plus élevés en complexe car l'excès d'éther couronne déplace l'équilibre de complexation vers la synthèse du complexe. D'autre part, le fait de laisser quelques fibres d'éther couronne dans la solution méthanolique de cristallisation, maintient l'équilibre déplacé dans le sens de formation du complexe et permet d'obtenir des complexes purs, notamment exempts de sel libre ce que ne permet pas la méthode de Pedersen. On doit opérer par la même méthode en rajoutant quelques fibres d'éther

couronne si d'autres recristallisations du complexe obtenu s'avèrent nécessaires; cette technique garde l'équilibre constamment déplacé, dans le sens direct.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les fréquences de vibration I.R des éthers couronnes dans la dibenzo-18-couronne-6 libre et dans les complexes formés ainsi que les absorptions en U.V correspondantes.

Il est à remarquer que la complexation fait baisser la valeur de la fréquence de vibration caractéristique de la couronne en moyenne de 4 cm^{-1} , pouvant aller jusqu'à 8 cm^{-1} dans le cas du complexe 5e correspondant à la furfuryl amine. Toutes les bandes étant intenses.

CARACTÉRISTIQUES I.R ET U.V DE LA COURONNE DANS LE LIGAND ET DANS LES COMPLEXES

	IR $\nu(\text{c-o-c})\text{ cm}^{-1}$	U.V	
		$\text{C}=1,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ λ_{nm}	Méthanol ϵ
DB18 C6 (ref.3)	1131 F	274	5200
5a	1127 F	273	9500
5b	1130 F	268	5400
5c	1128 F	272	8500
5d	1127 F	263	8500
5e	1123 F	272	4500
5f	1127 F	276	12100
5g	1127 F	272	6900
5h	1126 F	272	7600
5i	1128 F	273	13500
5j	1130 F	276	9500
5k	1128 F	268	8300

Du point de vue de la spectroscopie U.V, on remarque, l'absorption caractéristique de l'anion picrate située à 210 nm pour tous les sels et pour tous les complexes étudiés. Les concentrations auxquelles sont enregistrés les spectres U.V, variables entre $0,75 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ et $1,83 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ dans le méthanol semblent montrer que les anions picrate, en solution diluée, deviennent indépendants de l'influence du reste des molécules et donnent une absorption à une longueur d'onde fixe quel que soit le sel ou le complexe étudié. L'absorption en U.V caractéristique de la couronne subit par la complexation un déplacement dans tous les cas étudiés. De même on observe un effet hyperchrome lors de la complexation de la couronne sauf dans le cas 5e.

REFERENCES

- 1 R.M Izatt.,J.J. Christensen "Synthesis of macrocycles : the design of selective complexing reagents" Ed. J. Wiley Sons - New York (1987).
- 2 a- E. J. Corey , S.D hurt , Tetrahedron Letters, 45, pp.3923-24 (1977)
b- W.R Harris, K.N Raymond, J. Amer Chem. Soc. 101, pp.6534, (1979).
c- F.L.Weitl.,K. NRaymond., J.Amer. Chem. Soc.101, pp. 2728(1979).
- 3 C.J. Pedersen., J. Amer. Chem Soc. 98, pp.7017 (1967).
- 4 a- L.R.Sousa.,D.H. hoffman.,D.J. Kaplanl.Cram , J. Amer Chem. Soc.,96(22), pp. 7100-101, (1974).
b- G.W. Gokel., J. M. Timko , D.J.Cram , J.C.S. Chem. Commun., pp.394-96 (1975).
c- G.W Gokel. ,J.M. Timko , D.J Cram. , J.C.S Chem. commun., pp.444-46,(1975)
d- H.Shizuka. , K.Kameta , T.Shinozaki., J. Amer. Chem. Soc., 107, pp. 3956-63, (1985).
e- J.P Behr, J.M Lehn , P.Vierling.,J.C.S - Chem Commun., pp.621-23, (1976).
f- J.M Timko, S.S Moore, D.MWalba,P.Chiberty,D.J.Cram ,J.Amer. Chem. Soc., 99(13), pp.4207-19, (1977).
g- R.M. Izatt ,D.J. Lamb , N.E Izatt, B.E Rossiter, .J.J. Christensen., B.L.Haymoore , J.Amer. Chem Soc., 101(21), pp. 6273-76, (1979).
h- D.ALaidler., J.F. Stoddart , J.C.S. Chem. Commun pp.481-83, (1977).
i- S.L Baxter., J.SBradshaw, J.Heterocyclic.Chem.18, pp.233-45, (1981).
j- K.N Trueblood., C.B Knobler, D.S.Lawrence, R.V.Stevens, J. Amer Chem. Soc 104, pp.1355-62, (1982).
k- J.A.A De Boer., D.N. Reinhoudt, J. Amer. Chem. Soc. 107, pp.5347- 51, (1985).
l- C.M Browne., G. Ferguson, M.A Mc Kervey., D.L. Milholland , T.O'Connor.,M.Parvez.,J.Amer Chem. Soc.,107,pp.2703-12, (1985).
m- L.Hay., A.K. Chakraborty , J. Phys. Chem. 96, pp.6410-17,(1992).
- 5 B.Esquivel., L. Nicholson, L. Persey , M. Fazio , J. High Resol. Chromatography, 14, pp.816-23, (1991).
- 6 Z.Ben Rayana Jomaa,Y. Besace,G.Jaouen, F. Meganem,T.Tlitli, Soc.Chim. Tunisie, Septièmes Journées Nationales de Chimie; C-A11,6-8 Nov. (1992).
- 7 C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics.Ed. The Chemical Rubber CO, (1987).