Constantes d'association de quelques éthers de polyéthylène glycols avec Na^+, K^+, Cs^+ et Tl^+

GÉRARD CHAPUT ET GEORGES JEMINET

Laboratoire de Chimie Organique Biologique E.R.A. n°392 du C.N.R.S.

ET

JEAN JUILLARD

Laboratoire d'Etude des Interactions Solutés-Solvants, U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles, [Université de Clermont-Fd, Complexe Universitaire des Cézeaux, B.P. 45, 63170, Aubière, France]

Reçu le 7 janvier 1975

GÉRARD CHAPUT, GEORGES JEMINET ET JEAN JUILLARD. Can. J. Chem. **53**, 2240 (1975).

Les constantes d'association 1:1 avec des cations monovalents d'un certain nombre d'éthers de polyéthylène glycols préparés ici ont été mesurées par potentiométrie avec des électrodes sélectives (Na^+, K^+) et par conductométrie (Cs^+, Tl^+) dans le méthanol à 25 °C.

On montre que l'augmentation du nombre de sites coordinants (oxygènes) entraine un accroissement de la constante d'association K_A et de la sélectivité K^+/Na^+.

Le remplacement de deux groupements méthoxy terminaux dans la chaine par des groupements amide primaire ou ester réduit les propriétés complexantes des ligandes.

La stéréochimie de la coordination des polyéthers biphényliques est discutée.

GÉRARD CHAPUT, GEORGES JEMINET, and JEAN JUILLARD. Can. J. Chem. **53**, 2240 (1975).

We report data concerning the association of monovalent cations with some polyethyleneglycol ethers that we have prepared.

1:1 association constants K_A have been obtained in methyl alcohol at 25 °C using selective glass electrode potentiometric measurements for Na^+ and K^+ and conductimetric measurements for Cs^+ and Tl^+.

The values obtained for K_A and for the selectivity ratio $K_A(K^+)/K_A(Na^+)$ increase with the number of coordinating sites.

Replacement of the two methoxy terminal groups in the chain by primary amide or ester groups reduces the complexing properties of the ligand.

The stereochemistry of the coordination is discussed in the case of some biphenylic polyethers.

Introduction

Dans un travail précédent, nous avons déterminé les constantes d'association des sels neutres formés par la grisorixine (1), un antibiotique polyéther monoacide, en chaîne ouverte, isolé au laboratoire (2). Son mode d'action[1] le situe dans les composés ionophores[2] du groupe de la nigéricine qui induisent un transport cationique à travers les membranes cellulaires.

L'étude de modèles accessibles par la synthèse chimique constituait un prolongement possible et normal du travail entrepris dans le cadre de la recherche d'ionophores nouveaux.

Au cours de cette première investigation, nous nous sommes intéressés aux associations de faible stabilité qui existent entre les polyéthers éthyléniques acycliques sans fonction dissociable et les cations monovalents Na^+, K^+, Cs^+ et Tl^+. Ces molécules simples présentent l'enchaînement structural —O—C—C—O— que l'on rencontre dans les antibiotiques carboxyliques.

Pour quelques éthers méthyliques de polyéthylène glycols ou glymes, des constantes d'association ont été déterminées dans le méthanol (4, 5) ou le tétrahydrofuranne (6). Nous avons étendu ce travail à une série de polyéthers aliphatiques, aromatiques ou fonctionnalisés en bout de chaîne. Les mesures ont été effectuées dans le méthanol anhydre, les effets relatifs sont comparables à ceux obtenus dans l'eau mais les constantes mesurées sont plus élevées.

L'équilibre de l'association 1:1 du polyéther P et du cation M^+ s'écrit:

[1] $$P_{MeOH} + M_{MeOH}^+ + A_{MeOH}^- \rightleftarrows (PM^+)_{MeOH} + A_{MeOH}^-$$

[2] $$K_A = \frac{c_{PM^+}}{c_P c_{M^+}} \frac{y_{PM^+}}{y_P y_{M^+}}$$

y coefficients d'activité, c concentrations.

[1]Travail non publié de R. Durand.

[2]Nomenclature de Pressman et Harris (3).

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 193.140.28.22 on 11/05/14
For personal use only.

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 193.140.28.22 on 11/05/14
For personal use only.

On a choisi des sels MA présentant une dissociation la plus complète possible dans le milieu. La constance des valeurs K_A obtenues pour des concentrations relatives en P et en M^+ variables montre que la formation des complexes d'ordre supérieur 2P, M^+ . . . n'influence pas l'équilibre 1.

Pour la connaissance de l'activité de M^+, seuls les cations Na^+ et K^+ donnent des réponses stables et reproductibles des électrodes de verre sélectives utilisées, en présence des polyéthers. Aussi, une deuxième série de mesures a été effectuée par conductométrie avec Cs^+ et Tl^+.

Partie expérimentale

Produits

Sels et solvants

Le méthanol utilisé est distillé une première fois à l'aide d'une colonne à remplissage, il est traité ensuite à reflux sur du magnésium en présence d'iode. Après une nouvelle distillation, on obtient un solvant présentant les caractéristiques suivantes, $\kappa < 5 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-2}$, teneur en eau inférieure à 0.1% en poids.

Les sels commerciaux utilisés sont des produits "pour analyses". Avant emploi, NaCl, KI sont séchés 24 h à l'étuve à 200 °C; CsCl et $TlNO_3$ à l'étuve à vide à 100 °C.

Préparation et purification des polyéthers

Composés 1 à 4: A partir des éthers monométhyliques de glycols $CH_3O—(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$, **17**, décrits, on prépare les chlorures $CH_3O—(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2Cl$, **18**, par la méthode de Pedersen (11) ($SOCl_2$/pyridine).

Composé **18**: $n = 1$ p.é.$_{10}$ 54–55 °C, $n = 2$ p.é.$_1$ 89–90 °C, $n = 3$ p.é.$_{0.8}$ 112–113 °C.

Les glymes sont obtenus par *O*-alcoylation de **17** avec **18** (solvant diméthoxy-1,2 éthane, NaH); rendements moyens 80%.

Composé **1**: produit commercial redistillé p.é.$_{0.3}$ 87–88 °C.

Composé **2**: réaction **17** ($n = 1$) + **18** ($n = 2$), p.é.$_{0.3}$ 108–113 °C, r.m.n.: 3.54 (20H, m), 3.26 (6H, s).

Composé **3**: réaction **17** ($n = 2$) + **18** ($n = 2$), p.é.$_{0.6}$ 145–149 °C, r.m.n.: 3.54 (24H, m), 3.36 (6H, s).

Composé **4**: réaction **17** ($n = 3$) + **18** ($n = 3$), p.é.$_{0.5}$ 160–168 °C, r.m.n.: 3.64 (28H, m), 3.36 (6H, s).

Composé 5: On fait réagir deux molécules du chloroéther **18** ($n = 1$) sur l'hexanediol-1,6.

Composé **5**: huile transparente, r.m.n.: 1.40 (8H, m), 3.39 (6H, s), 3.65 (20H, m).

Composés 6 à 9, 10–11 et 15–16: Nous avons suivi les conditions opératoires décrites par Pedersen (11) (butanol-1, NaOH), en faisant réagir les chloroéthers **18** soit sur le dihydroxy-1,2 benzène, soit sur le dihydroxy-2,2′ biphényle. Le rendement en chacun des produits purs ne dépasse pas 30%. Tous les composés étudiés sont des huiles transparentes.

Composé **6**: r.m.n.: 6.81 (4H, m), 4.10 (4H, m), 3.62 (12H, m), 3.33 (6H, s).

Composé **7**: r.m.n.: 6.85 (4H, m), 4.11 (4H, m), 3.65 (12H, m), 3.53 (4H, q), 1.17 (6H, t).

Composé **8**: r.m.n.: 6.88 (4H, m), 4.11 (4H, m), 3.65 (20H, m), 3.35 (6H, s).

Composé **9**: r.m.n.: 6.85 (4H, m), 4.11 (4H, m), 3.65 (28H, m), 3.35 (6H, s).

Composé **10**: r.m.n.: 7.06 (8H, m), 4.06 (4H, m), 3.40 (12H, m), 3.28 (6H, s).

Composé **11**: r.m.n.: 7.05 (8H, m), 4.05 (4H, m), 3.45 (20H, m), 3.29 (6H, s).

Composé **15**: r.m.n.: 6.88 (5H, m), 4.11 (2H, m), 3.65 (10H, m), 3.35 (3H, s).

Composé **16**: r.m.n.: 6.85 (5H, m), 4.11 (2H, m), 3.65 (14H, m), 3.35 (3H, s).

Composé 14: Par dicyanoéthylation du tétraéthylèneglycol par l'acrylonitrile (19), le dinitrile $CN—(CH_2-CH_2O)_5CH_2CH_2CN$ est obtenu, p.é.$_{0.5}$ 175–185 °C. Il est ensuite soumis à une alcoolyse acide (H_2SO_4/EtOH) pour obtenir le diester éthylique **14**.

Composé **14**: r.m.n.: 4.15 (4H, q), 3.65 (20H, m), 2.56 (4H, t), 1.25 (6H, t).

Composés 12–13: Par une méthode identique à celle utilisée pour la préparation du dinitrile précédent, en substituant l'acrylamide à l'acrylonitrile on récupère un solide blanc parfaitement cristallisé. Cette méthode de préparation, vraisemblablement non décrite, des diamides cristallisés des polyéthylènes glycols peut constituer le point de départ de systèmes polyfonctionnels plus complexes. Le rendement est voisin de 85% après recristallisation.

Composé **12**: p.f. 94–95° (acétone–chloroforme (6:4)), r.m.n.: 7.42 (2H, m), 6.30 (2H, m), 3.65 (16H, m), 2.50 (4H, m).

Composé **13**: p.f. 82–83° (acétone), r.m.n.: 6.96 (2H, m), 6.16 (2H, m), 3.65 (20H, m), 2.48 (4H, m).

La purification finale des composés **1** à **11** et **14–16** a été effectuée en utilisant successivement la chromatographie sur colonne (gel de silice 60 Merck) puis sur plaque de verre (support de 1 à 2 mm d'épaisseur; gel de silice PF Merck).

Les spectres de r.m.n. sont enregistrés à l'aide des appareils Varian A-60 et Perkin Elmer R-24. Le solvant utilisé est $CDCl_3$. Les déplacements chimiques sont donnés en p.p.m. par rapport au TMS pris comme référence interne.

Tous les composés étudiés donnent des analyses centésimales satisfaisantes.

Mesures potentiométriques

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un p*H*-mètre Radiometer-4 utilisé en millivoltmètre. La lecture est faite à ± 0.5 mV.

La détermination des constantes est basée sur la mesure de la tension réversible d'une cellule galvanique formée de deux électrodes: une électrode de référence de tension constante et une électrode de verre spécifique aux cations monovalents. L'électrode de référence est une électrode au calomel avec une jonction liquide constituée par une solution 0.1 *M* d'iodure de tétraéthylammonium dans le méthanol. Les électrodes indicatrices sont des électrodes de verre spécifiques d'une part de Na^+ (Beckman n° 39278) d'autre part des cations monovalents (Beckman n° 39137) pour K^+.

Les électrodes sont immergées dans une cellule de 25 ml thermorégulée à 25.0 ± 0.1 °C. Une agitation magnétique est assurée pendant toute la manipulation. Le domaine de travail le plus convenable se situe entre 10^{-2}

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 193.140.28.22 on 11/05/14
For personal use only.

et 10^{-3} M en électrolyte. On procède par dilution d'une solution de sel AM environ 0.1 M dans la solution de polyéther environ 0.05 M. Après chaque addition, le potentiel d'électrode est mesuré.

La tension réversible de la cellule utilisée est:

$$[3] \qquad E = E^0 + k \log a_{M^+}$$

avec $k = 0.05916$ V à 25 °C.

$$[4] \qquad a_{M^+} = c_{M^+} y_{M^+}$$

La deuxième loi de Debye–Hückel où l'on utilise comme paramètre de distance le paramètre q de Bjerrum permet d'exprimer le facteur d'activité

$$[5] \qquad \log y_{M^+} = \frac{A\sqrt{c_s}}{1 + Bq\sqrt{c_s}}$$

c_s concentration analytique

En solution diluée, le facteur d'activité de la molécule P est très voisin de 1; $y_P = 1$ et pour les ions $y_{PM^+} = y_{M^+}$, d'où

$$[6] \qquad K_A = \frac{c_{PM^+}}{c_P c_{M^+}}$$

L'ensemble des équations de conservation de la matière et des équations précédentes permet de calculer K_A.

Mesures conductométriques

On utilise une sonde Tacussel CM-02 reliée à un conductomètre Beckman RC 18A permettant la mesure des conductances avec une précision au moins égale à 1 pour 1000. La sonde est immergée dans une cellule de 25 ml thermorégulée au centième de degré.

On opère par dilution à l'aide d'une burette gravimétrique, les pesées étant effectuées à 0.1 mg, d'une solution contenant le polyéther (environ 0.1 M) et le sel AM, dans une quantité pesée de la même solution de sel AM environ 0.005 M. Cette méthode nous permet ainsi de conserver constante la concentration en sel et supprimer le paramètre provenant de la dilution de celui-ci.

L'expression de la constante thermodynamique d'équilibre en fonction de α, coefficient de dissociation est:

$$[7] \qquad K_A = \frac{(1 - \alpha)c}{\alpha(c' - c + \alpha c)}$$

Dans laquelle c est la concentration en sel maintenue constante et c' la concentration variable en polyéther.

Pour chaque valeur de c', nous déterminons la conductivité équivalente Λ qui peut s'écrire:

$$[8] \qquad \Lambda = \alpha\Lambda_{(M^+,A^-)} + (1 - \alpha)\Lambda_{(PM^+,A^-)}$$

d'où

$$[9] \qquad \alpha = \frac{\Lambda - \Lambda_{(PM^+,A^-)}}{\Lambda_{(M^+,A^-)} - \Lambda_{(PM^+,A^-)}}$$

$\Lambda(M^+,A^-)$ est la conductivité équivalente de la solution pure de sel que l'on obtient avant toute addition. $\Lambda(PM^+,A^-)$ est la conductivité équivalente à déterminer du complexe.

On résoud le système d'équations 8 et 9 par itérations en ajustant les deux paramètres α et $\Lambda(PM^+,A^-)$ jusqu'à obtenir une valeur de K_A constante.

Les différences entre $\Lambda_{(PM^+,A^-)}$ et $\Lambda_{(M^+,A^-)}$ sont par exemple pour le composé **4** de 10.6 pour Tl^+ et 18.6 pour Cs^+.

Evans *et al.* (7) ont utilisé récemment une méthode conductométrique semblable pour l'étude de deux polyéthers "couronne".

Résultats

Des exemples détaillés de mesures et de calculs ont été donnés par ailleurs (18). L'ensemble des résultats obtenus se trouve réuni dans les tableaux 1 et 2.

Pour une série de mesures, les valeurs moyennes sont calculées sur 12 à 24 points en potentiométrie et 7 points en conductométrie: pour $0.1 < \log K_A < 1$, l'écart moyen est ± 0.04; pour $1 < \log K_A < 3$, l'écart moyen est ± 0.02.

La reproductibilité entre plusieurs séries de mesures se situe entre les limites 0.01–0.07. Nous estimons toutefois que les résultats obtenus en potentiométrie sont plus faibles que ceux obtenus en conductométrie; en effet, l'hypothèse d'additivité des conductivités équivalentes des électrolytes (éq. 8) n'est qu'une approximation.

Discussion

Polyéthers vrais

Influence du nombre de sites

Nous avons porté sur les graphes de la fig. 1 $\log K_A$ en fonction du nombre d'atomes d'oxygènes présents dans la chaîne. Les courbes obtenues montrent que l'effet coopératif dans la coordination est très comparable entre les deux séries de polyéthers **1–4** et **6–9**. La séquence d'association demeure constante, $K^+ > Tl^+ \simeq Cs^+ > Na^+$.

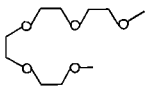
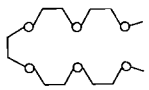
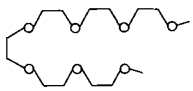
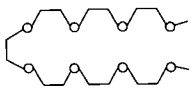
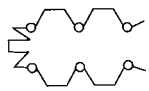
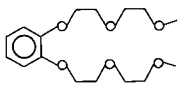
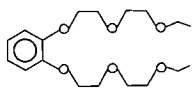
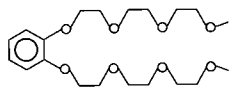
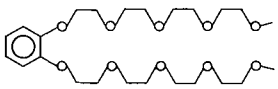
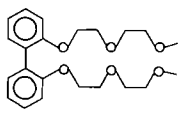
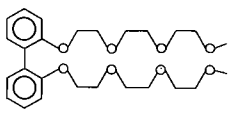
Dans l'équilibre étudié la relation entre l'enthalpie libre de complexation du cation dans le solvant ΔG_A et les potentiels chimiques μ^0 des différentes espèces s'écrit:

$$\Delta G_A = -RT \log K_A = \mu^0(P,M^+) - \mu^0(P) - \mu^0(M^+)$$

Pour un cation considéré, on peut attendre que la différence $\mu^0(P,M^+) - \mu^0(P)$ augmente en fonction du nombre d'oxygènes pour des raisons purement statistiques.

Une observation très analogue a été faite par Smid et collaborateurs (6) au cours de l'étude de la séparation des paires d'ions fluorényl$^-$, Li^+ et Na^+ par les glymes dans le THF. Ces auteurs

TABLEAU 1. Association des polyéthers vrais dans le méthanol à 25 °C (log K_A)

Composés		Potentiométrie		Conductométrie	
		Na^+(1.12 Å)*	K^+(1.44 Å)*	Tl^+(1.54 Å)	Cs^+(1.84 Å)*
	**1**	1.28	1.72	1.57	1.45
	**2**	1.47 1.52† 1.0‡	2.20 2.20† 2.1‡	1.90	1.85
	**3**	1.60	2.55	2.30	2.17
	**4**	1.67	2.87	2.55	2.41
	**5**	<0.1	<0.1		
	**6**	1.44	2.15	1.73	1.66
	**7**	1.29	1.78		
	**8**	1.61	2.83	2.45	2.29
	**9**	1.74	3.30	2.80	2.66
	**10**	<0.1	0.90	1.13	
	**11**	<0.1	1.45	1.81	1.43

*Rayon ionique.
†D'après réf. 4.
‡D'après réf. 5.

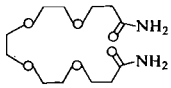
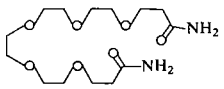
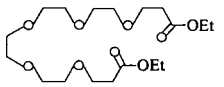
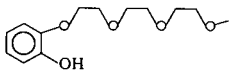
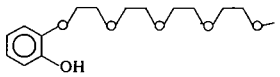
ont discuté en détail les raisons de cet accroissement de stabilité.

Les possibilités d'un examen approfondi des résultats sont limitées par la méconnaissance de l'influence de la solvatation sur la différence $\mu^\theta(PM^+) - \mu^\theta(P)$; de même les valeurs des indices de coordination des cations demeurent un objet de discussions (8, 9). L'intervention d'un effet statistique est cependant l'explication la plus vraisemblable (6, 10).

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 193.140.28.22 on 11/05/14
For personal use only.

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 193.140.28.22 on 11/05/14
For personal use only.

TABLEAU 2. Association des polyéthers fonctionalisés en bout de chaîne dans le méthanol à 25 °C (log K_A)

Composés		Potentiométrie		Conductométrie	
		Na^+(1.12 Å)*	K^+(1.44 Å)*	Tl^+(1.54 Å)*	Cs^+(1.84 Å)*
	**12**	1.03	1.17	1.35	
	**13**	1.25	1.89	1.82	1.60
	**14**	1.34	1.78	1.44	1.56
	**15**	1.35	1.45		
	**16**	2.19	2.08		

*Rayons ioniques.

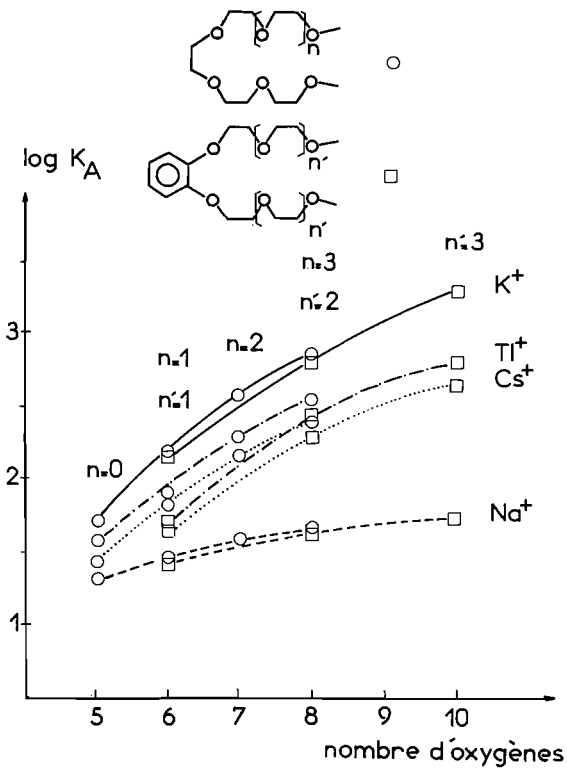


FIG. 1. Variation de l'association des éthers de polyéthylène glycols avec les cations monovalents, en fonction du nombre d'oxygènes de la chaine.

Discrimination K^+/Na^+

Les courbes de la fig. 1 mettent en évidence la discrimination croissante K^+/Na^+ qui s'opère en fonction de la longueur de la chaîne, indépendamment des énergies de solvatation des cations qui demeurent constantes d'une série à l'autre.

Pour le décaéther aromatique **9** la sélectivité K^+/Na^+ atteint 36. Ce composé peut être rapproché du dibenzo-30 couronne-10 préparé par Pedersen (11) étudié récemment par Chock (12) qui donne les constantes suivantes (MeOH, 25 °C, $K^+/Na^+ \sim 280$):

Cation	log K_A
Na^+	2.11
K^+	4.57
Cs^+	4.23
Tl^+	4.50

La conformation repliée adoptée par le macrocycle dans le complexe PM^+ (13) permet une meilleure protection du cation non solvaté, ce qui explique les valeurs supérieures obtenues pour K_A. En outre, il existe un effet macrocyclique qui est essentiellement un changement entropique défavorable pour le polyéther linéaire, si l'on se réfère aux constantes thermo-

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 193.140.28.22 on 11/05/14
For personal use only.

dynamiques données par Fruh et Simon (5) pour le pentaglyme **2** et son homologue cyclique le dibenzo-18 couronne-6. Cet effet est cependant beaucoup moins important pour les deux décaéthers comparés ci-dessus. Il est vraisemblable de supposer que les conformations des deux ligandes libres changent nettement pendant la complexation.

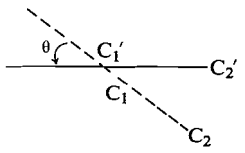
Pour ces deux composés, le mécanisme de la discrimination K^+/Na^+ est identique; il est dû à l'impossibilité stérique de construire une couche de coordination à une distance convenable pour Na^+ dont le faible rayon ionique tend à contracter la cavité complexante et introduire ainsi des répulsions entre les sites (5, 14). Ceci est mis en évidence par l'étude des systèmes acycliques.

La sélectivité K^+/Cs^+ et Tl^+ est faible comme cela pouvait être prévu pour ces ligandes flexibles (14).

Stéréochimie dans la chaîne

Dans les polyéthers biphényliques **10** et **11** la présence de substituants en 2,2′ entraîne la non planéité des cycles aromatiques.

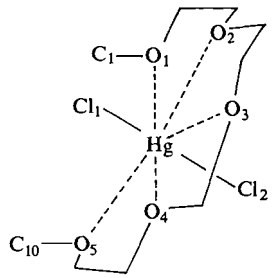
Pour ce type de substitution, une forme croisée est généralement postulée (15), avec un angle θ inférieur à 90°, plutôt qu'une forme où les substituants sont en opposition.



Les constantes d'association mesurées pour ces composés sont favorables à une stéréochimie croisée des cycles, sinon elles seraient nulles, comme on peut l'observer avec **5** où les sites sont séparés en deux groupes par une chaîne hydrocarbonée.

La différence de stabilité marquée des associations cationiques entre les polyéthers aromatiques et biphényliques correspondants est attribuable à la position dans l'espace des oxygènes en 2,2′ sur les cycles. A ce niveau, le processus d'association est perturbé dans le cas des biphényliques par le fait que direction et distance entre paires libres sur O et O′ ne sont pas fixées; l'effet prépondérant n'est pas connu.

Dans la structure cristalline du complexe tétraglyme **1**-$HgCl_2$ publiée récemment (16), la chaîne adopte une conformation à demi-ouverte et les atomes O sont pratiquement dans un même



plan; ils entourent l'atome Hg et les interactions entre les méthyles terminaux sont faibles.

Les complexes des cations monovalents ne sont pas strictement comparables avec ceux de $HgCl_2$; néanmoins la possibilité d'une stéréochimie plane de la coordination, lorsque le cation est totalement associé aux oxygènes du ligande dans les complexes PM^+, n'est pas infirmée par nos résultats. Nous nous proposons de préciser ce problème par l'étude de nouveaux modèles.

Polyéthers fonctionnalisés en bout de chaîne

Le remplacement des groupements $—OCH_3$ terminaux par des sites oxygénés présentant des moments dipolaires plus élevés entraîne dans tous les cas une décroissance marquée des constantes d'association, sauf pour Na^+ avec les composés **15** et **16** ayant une fonction OH terminale.

On a observé récemment par r.m.n. (17) que Li^+ provoque une augmentation de la barrière de rotation dans le diméthylacétamide par une association avec l'oxygène alors que Ag^+ diminue cette barrière en se coordinant à l'azote. Il est possible de retenir une explication du même type pour l'inversion $Tl^+ > K^+$ dans **12** et **13**. K^+ aurait tendance à s'associer au site peu polarisable C=O tandis que Tl^+ avec ses orbitales f vacantes donnerait préférentiellement une coordination forte avec l'azote.

Conclusion

Ce travail avait un double but: l'étude de l'aspect structural et analytique de la complexation des cations monovalents par des systèmes en chaîne ouverte.

La préparation d'un certain nombre d'éthers de polyéthylène-glycols nous a permis de mettre en évidence la sélectivité K^+/Na^+ qui s'opère en fonction du nombre d'oxygène présents. La stéréochimie de la coordination autour du cation a également été discutée. Pour les polyéthers fonctionnalisés en bout de chaîne aucun des

sites étudiés n'augmente les propriétés complexantes des ligandes par rapport aux polyéthers vrais. Cependant, la précision obtenue pour les mesures potentiométriques et conductométriques développées dans ce domaine des faibles associations très peu étudiées, permettra de poursuivre le travail sur des modèles polyfonctionnels nouveaux. Cette méthode d'investigation peut permettre d'étudier la basicité de différents sites polaires vis-à-vis des cations, d'étudier l'influence de la lipophilie des chaînes, dans le but de définir de nouveaux systèmes ionophores.

1. P. GACHON, G. CHAPUT, G. JEMINET, J. JUILLARD et J. P. MOREL. J. Chem. Soc. Perkin II, Sous presse.
2. P. GACHON, A. KERGOMARD, H. VESCHAMBRE, C. ESTEVE et T. STARON. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1421 (1970).
3. B. C. PRESSMANN et E. J. HARRIS. Membranes models and the formation of biological membranes. *Rédigé par* E. Bolis et B. A. Pethica. North Holland, Amsterdam. 1968. pp. 247–263.
4. H. K. FRENDSDORFF. J. Am. Chem. Soc. **93**, 600 (1971).
5. P. U. FRUH et W. SIMON. Protides of the biological fluids. Tome 20. *Rédigé par* H. Peeter. Pergamon Press, Oxford. 1972. p. 505.
6. L. L. CHAN, K. H. WONG et J. SMID. J. Am. Chem. Soc. **92**, 1955 (1970).
7. D. F. EVANS, S. L. WELLINGTON, J. A. NADIS et E. L. CUSSLER. J. Sol. Chem. **1**, 499 (1972).
8. W. E. MORF et W. SIMON. Helv. Chim. Acta, 2683 (1971).
9. R. J. P. WILLIAMS. Q. Rev. **24**, 331 (1970).
10. J. UGELSTAD et O. A. ROKSTAD. Acta. Chem. Scand. **18**, 474 (1964).
11. C. J. PEDERSEN. J. Am. Chem. Soc. **89**, 2495 (1967); **89**, 7017 (1967).
12. P. B. CHOCK. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **69**, 1939 (1972).
13. C. J. PEDERSEN et H. K. FRENDSDORFF. Angew. Chem. Int. Ed. **84**, 16 (1972) et références citées.
14. J. M. LEHN. Structure and bonding, Tome 16. Springer Verlag, Berlin. 1973. p. 54.
15. J. GRUNDY. Stereochemistry. Butterworths, London. 1964. p. 185.
16. R. IWAMOTO. Bull. Chem. Soc. Jap. **46**, 114(1973); **46**, 118(1973); **46**, 1123 (1973).
17. W. EGAN, T. E. BULL et S. FORSEN. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1099 (1972).
18. G. CHAPUT. Thèse de spécialité. Université de Clermont–Ferrand, France. 1973.
19. H. A. BRUSON et T. W. RIENER. J. Am. Chem. Soc. **65**, 26 (1943).

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 193.140.28.22 on 11/05/14
For personal use only.