

Structure d'un Tétramère de (Pyridyl-2)-2 Propène [Tétraméthyl-2,4,6,8 Tétrapyridyl-2)-2,4,6,8 Nonane]

PAR DANIELLE AVENEL

Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, UER Expérimentale Santé, Médecine et Biologie Humaine, Université Paris XIII, 74 rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France

DOMINIQUE ADES

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (associé au CNRS), CSP, Université Paris XIII, avenue Jean-Baptiste Clément, 92430 Villetaneuse, France

ET R. A. SMITH ET T. E. HOGEN-ESCH

Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA

(Reçu le 29 avril 1981, accepté le 27 novembre 1981)

Abstract. C₃₃H₄₀N₄, monoclinic, space group *C2/c*, $a = 20.992$ (25), $b = 6.492$ (9), $c = 21.235$ (41) Å, $\beta = 101.88$ (6)°, $Z = 4$, $V = 2831.9$ Å³, $d_c = 1.154$ g cm⁻³. The crystal structure was solved by direct methods and refined to an *R* value of 0.069 for 2025 observed reflexions. The molecule has a true crystallographic twofold axis. Chain *sp*³-hybridized non-symmetric C atoms are subject to valence-angle deformations due to steric constraints. The pyridyl groups are distributed alternately on each side of the main chain.

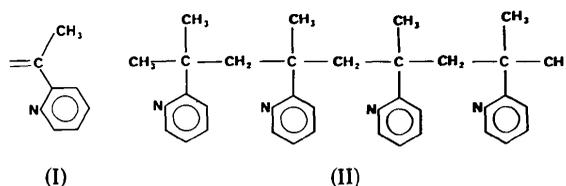
Introduction. Il est bien connu que les polymérisations et oligomérisations anioniques des vinyl-2 pyridines et monomères analogues, amorcées par les bases fortes en milieu faiblement polaire, aboutissent généralement à des produits préférentiellement isotactiques* (Natta, Mazzanti, Longi, D'All Asta & Birnardini, 1961; Matsuzaki, Uryu, Ishida & Takeguchi, 1967; Brigodiot, Cheradame, Fontanille & Vairon, 1976; Hogen-Esch & Tien, 1980). On a montré que ces résultats sont compatibles avec la chélation intramoléculaire du contre ion métallique par le doublet libre de l'atome donneur situé en β du carbone méthine asymétrique pénultième (Cram & Kopecky, 1959; Bovey, 1969). Un tel processus de coordination aboutit préférentiellement à la formation d'un cycle de type cyclohexène contenant l'ion métallique, dans lequel le groupe méthyle ou polymère du centre d'asymétrie pénultième est en position pseudo équatoriale (Hogen-Esch & Tien, 1980). L'attaque électrophile sur le

carbanion, du côté du cation devrait alors conduire à des produits fortement isotactiques.

Cependant, la substitution de l'hydrogène du méthine pénultième par un groupe méthyle ou plus encombrant aurait toute chance d'interdire la formation d'un tel cycle. En conséquence il serait possible de prédire que la stéréochimie de l'oligomérisation de vinyl-2 pyridines α substituées devrait être fortement modifiée par rapport à celle de monomères non substitués.

Afin de vérifier cette hypothèse, l'oligomérisation du (pyridyl-2)-2 propène (I) a été réalisée suivant le processus décrit par Smith (1981). Les oligomères ont été séparés par chromatographie préparative et caractérisés par RMN haute résolution ¹H et ¹³C (Hogen-Esch, Smith & Ades, 1981).

Le tétramère (II) est un solide blanc cristallin de point de fusion égal à 448 K. Une confirmation de la stéréochimie de ce composé par diffraction des rayons X a paru essentielle. Aucune analyse détaillée par cette méthode n'existe actuellement pour des polymères issus de monomères α substitués voisins tels que les α -méthylstyrène ou méthacrylate de méthyle. Un autre avantage de cette méthode était de donner des informations sur la conformation préférentielle de la molécule. En effet, on pouvait s'attendre, au vu des modèles moléculaires, à ce qu'elle soit sujette à des contraintes stériques considérables.



* Si la configuration relative des centres chiraux est la même le long de la chaîne, le polymère est dit 'isotactique'. En cas d'alternance des configurations, le polymère est dit 'syndiotactique'.

Les cristaux étudiés se présentent sous forme de bâtonnets prismatiques. Les paramètres de la maille cristalline monoclinique, de groupe spatial $C2/c$, déterminés lors des mesures effectuées sur diffractomètre automatique quatre cercles Philips, ont été affinés par moindres carrés (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).

Parmi les 2483 réflexions indépendantes mesurées pour le rayonnement $Mo\ K\alpha$, 2025, telles que $I \geq 2\sigma(I)$, ont été retenues pour l'étude structurale de ce composé.

Dans l'exploitation du programme *MULTAN* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977), nous avons initialement adopté le groupe spatial Cc qui place la molécule en position générale. La sélection de 282 facteurs de structure normalisés de module élevé a conduit aux positions de tous les atomes de carbone et d'azote du tétramère. L'analyse des coordonnées atomiques a montré que la molécule présente une symétrie d'axe binaire vrai cristallographique parallèle à b et d'équations $x = \frac{1}{2}$ et $z = \frac{3}{4}$. L'atome de carbone médian de la chaîne carbonée du tétramère se situe sur cet axe de symétrie.

Le groupe spatial est donc $C2/c$ et l'unité asymétrique est constituée par une demi-molécule.

Un ensemble d'affinements sur les paramètres structuraux des 17 atomes de carbone et des deux atomes d'azote considérés comme ayant une agitation thermique isotrope puis anisotrope a été suivi d'une

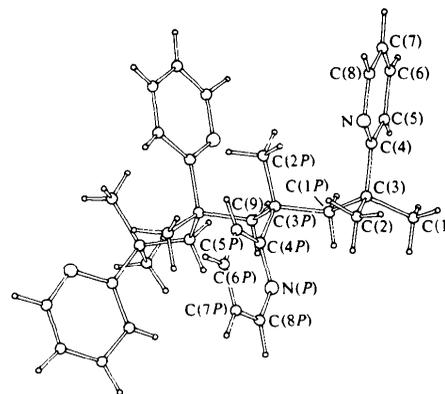


Fig. 1. Représentation ORTEP du tétramère.

série de Fourier différence. Tous les atomes d'hydrogène ont pu ainsi être localisés et leurs coordonnées atomiques affinées (le coefficient d'agitation thermique isotrope de ces atomes étant maintenu constant et égal à $4,00\text{ \AA}^2$). Le facteur $R(F) = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ final est de 0,069.

La Fig. 1 donne la représentation ORTEP (Johnson, 1965) du tétramère. Le Tableau 1 correspond aux coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes de carbone et d'azote de l'unité asymétrique.*

Discussion. Les distances interatomiques et les angles de valence sont présentés sur la Fig. 2. Les écarts-type sur les distances C—C et C—N sont compris entre 0,004 et 0,007 Å. L'écart-type moyen est de 0,04 Å sur les distances C—H, de 0,4° sur les angles relatifs aux atomes de carbone et d'azote et de 3° sur les angles faisant intervenir les atomes d'hydrogène.

Tableau 1. Coordonnées réduites ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique isotrope B (\AA^2) pour les atomes de carbone et d'azote

Entre parenthèses est donné l'écart-type de chaque quantité ramené à l'ordre de grandeur de la dernière décimale fournie. Les coordonnées x et z de l'atome C(9) (atome en position spéciale) ont été maintenues constantes et égales respectivement à 0,5000 et 0,75000. $B = \frac{3}{2}\pi^2(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

	x	y	z	B
C(1)	6719 (2)	-1339 (7)	9317 (2)	5,3 (2)
C(2)	6328 (2)	2172 (7)	9498 (2)	4,4 (2)
C(3)	6507 (2)	0749 (5)	8985 (2)	3,4 (2)
C(4)	7079 (2)	1605 (6)	8724 (2)	3,5 (2)
C(5)	7348 (2)	0475 (7)	8303 (2)	5,3 (2)
C(6)	7886 (3)	1308 (11)	8090 (2)	7,9 (3)
C(7)	8118 (2)	3215 (12)	8300 (3)	7,5 (3)
C(8)	7824 (2)	4232 (8)	8705 (3)	6,4 (3)
N	7314 (2)	3505 (6)	8930 (2)	5,0 (2)
C(1P)	5916 (2)	0253 (5)	8431 (2)	3,1 (1)
C(2P)	5877 (2)	3611 (5)	7806 (2)	3,2 (1)
C(3P)	5463 (2)	1980 (4)	8061 (2)	2,6 (1)
C(4P)	5055 (2)	2905 (5)	8515 (2)	2,8 (1)
C(5P)	5039 (2)	5014 (5)	8653 (2)	3,5 (1)
C(6P)	4658 (2)	5707 (7)	9057 (2)	5,0 (2)
C(7P)	4305 (2)	4333 (8)	9338 (2)	5,7 (2)
C(8P)	4349 (2)	2273 (7)	9187 (2)	5,2 (2)
N(P)	4711 (2)	1542 (5)	8784 (2)	3,9 (1)
C(9)	5000	0815 (7)	7500	2,9 (2)

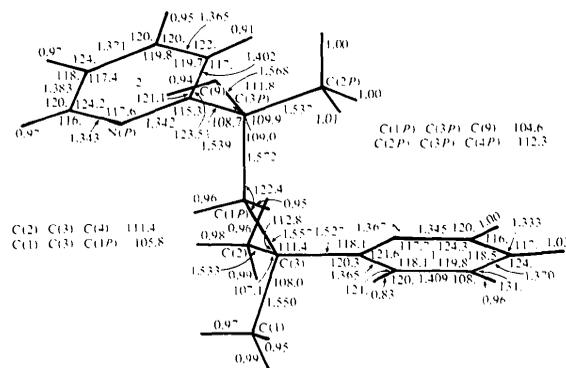


Fig. 2. Demi-molécule considérée: distances interatomiques exprimées en Å et angles de valence exprimés en degrés.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36491: 23 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Au niveau de la chaîne carbonée, les longueurs des liaisons C—C sont en accord avec la valeur communiquée par Pauling (1960) (1,544 Å). On note cependant un léger allongement des liaisons C(1P)—C(3P) et C(3P)—C(9) appartenant à la région centrale de la molécule où règne une gêne stérique extrêmement importante. Cette déformation se retrouve également au niveau des angles C(3)—C(1P)—C(3P) (122,4°) et C(3P)—C(9)—C(3P') (122,3°) [C(3P')] se déduisant de C(3P) par l'opération de symétrie $1 - x, y, \frac{3}{2} - z$. Ces valeurs s'écartent sensiblement de la valeur théorique de 109,4° pour des angles de sommet C_{sp^3} .

La moyenne des distances interatomiques C—C pour les deux cycles pyridines (1,375 Å) est légèrement inférieure à la valeur de 1,40 Å admise pour des liaisons benzéniques. Ceci est attribuable à la très forte agitation thermique de chaque noyau pyridine se comportant comme un édifice rigide. Ces valeurs sont en accord avec celles qui ont été publiées pour le thio-1 β -D-glucopyrannoside de pyridyl-2 monohydraté (Nordenson & Jeffrey, 1980). Il en est de même pour les quatre distances interatomiques C—N dont la moyenne est de 1,349 Å.

Les angles de valence intracycliques des deux cycles pyridine prennent des valeurs voisines de 120,0° en accord avec l'état d'hybridation sp^2 des atomes de carbone et d'azote.

Le calcul des plans moyens des cycles 1 et 2 et des écarts des atomes concernés à ces deux plans (Tableau 2) confirme la planéité des cycles pyridines. L'atome C(3) se situe également dans le plan défini par les atomes C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), N (écart au plan 0,013 Å). Il en est de même pour l'atome C(3P) dont l'écart au plan du cycle 2 est de -0,001 Å.

Tableau 2. Plans des cycles 1 et 2, de la chaîne carbonée et distances (Å) des atomes concernés à ces différents plans

Cycle 1

Plan défini par N, C(4), C(5), C(6), C(7), C(8)

N	-0,005 (7)	C(6)	0,006 (10)
C(4)	-0,008 (7)	C(7)	0,009 (11)
C(5)	-0,012 (7)	C(8)	-0,003 (9)

Cycle 2

Plan défini par N(P), C(4P), C(5P), C(6P), C(7P), C(8P)

N(P)	-0,002 (7)	C(6P)	-0,007 (7)
C(4P)	-0,002 (7)	C(7P)	-0,000 (8)
C(5P)	0,008 (7)	C(8P)	0,004 (7)

Chaîne carbonée

Plan défini par C(1), C(3), C(1P), C(3P), C(9)

C(1)	-0,074 (7)	C(3P)	-0,113 (6)
C(3)	0,103 (7)	C(9)	0,046 (4)
C(1P)	0,038 (6)		

L'angle entre les deux plans moyens des cycles 1 et 2 est de $20,0 \pm 0,5^\circ$.

Le plan moyen du cycle 1 joue donc un rôle de plan bissecteur des plans C(1), C(3), C(4) et C(1P), C(3), C(4). Les valeurs des angles dièdres sont respectivement de 57,3 et 58,5°. Par contre, le plan moyen du cycle 2 s'éloigne légèrement du plan bissecteur des plans C(1P), C(3P), C(4P) et C(9), C(3P), C(4P). En effet, les angles dièdres sont dans ce cas de 54,5 et 59,1°.

Les atomes de la chaîne carbonée C(1), C(3), C(1P), C(3P), C(9) se situent pratiquement dans un même plan, le plus grand écart à ce plan étant égal à 0,113 Å (Tableau 2). Les noyaux pyridine se répartissent alternativement de part et d'autre de ce plan (syndiotacticité).

L'étude cristallographique a mis en évidence une extension de la chaîne oligomère où des atomes de carbone hybridés sp^3 forment entre eux un angle anormalement grand, de l'ordre de 120° dans le cristal, attestant de fortes contraintes stériques.

Elle a en outre permis de montrer que le tétramère est un modèle de la formation d'un polymère syndiotactique.

Références

- BOVEY, F. A. (1969). Dans *Polymer Conformation and Configuration*, chapitre II. New York: Academic Press.
- BRIGODIOT, M., CHERADAME, H., FONTANILLE, M. & VAIRON, J. P. (1976). *Polymer*, **17**, 254–256.
- CRAM, D. J. & KOPECKY, K. R. (1959). *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2748–2755.
- HOGEN-ESCH, T. E., SMITH, R. A. & ADES, D. (1981). Communication privée.
- HOGEN-ESCH, T. E. & TIEN, C. F. (1980). *Macromolecules*, **13**, 207–216.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MATSUZAKI, K., URYU, T., ISHIDA, A. & TAKEGUCHI, M. (1967). *J. Polym. Sci.* **5**, 2167–2177.
- NATTA, G., MAZZANTI, G., LONGI, P., D'ALL ASTA, G. & BIRNARDINI, F. (1961). *J. Polym. Sci. Part A-1*, **51**, 487–504.
- NORDENSON, S. & JEFFREY, G. A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1214–1216.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 139. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SMITH, R. A. (1981). MSc Thesis, Univ. de Floride, Gainesville, Floride.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The X-ray system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.