

POLYAZA-MACROBICYCLES et leurs CRYPTATES

Par J.M. Lehn et F. Montavon

(Institut de Chimie, Université Louis Pasteur,
4, Rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France)*.

(Received in France 30 September 1972; received in UK for publication 4 October 1972)

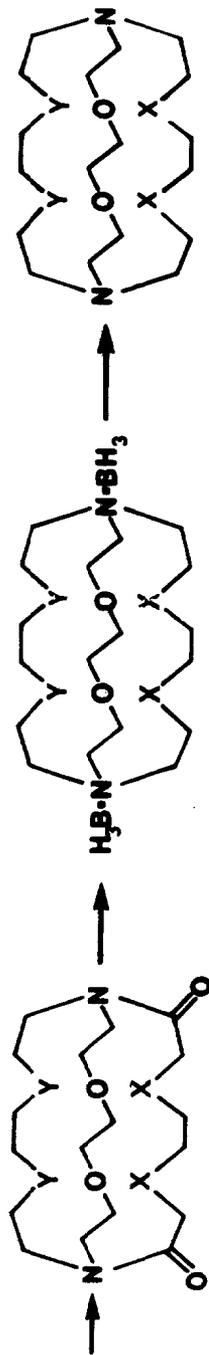
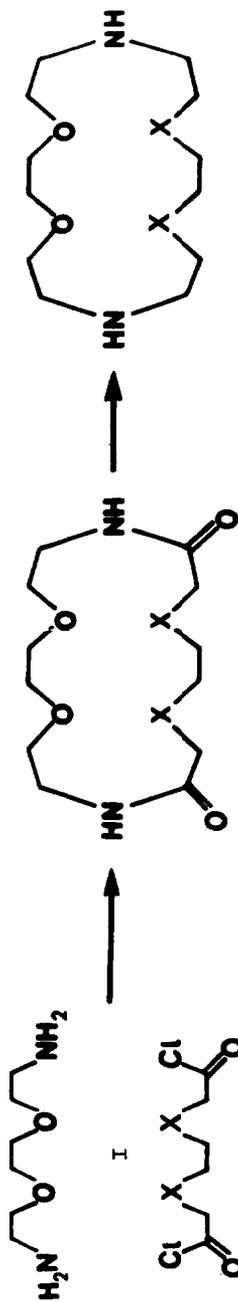
Depuis la synthèse de diaza-macrobicycles (1) et la mise en évidence de leurs remarquables propriétés de complexation de cations alcalins et alcalino-terreux par inclusion dans la cavité intramoléculaire avec formation de cryptates (2), il a été montré que la stabilité et la sélectivité de complexes obtenus pouvait être contrôlée à l'aide de modifications structurales appropriées, portant par exemple sur la taille de la cavité intramoléculaire (3) ou la nature des sites de complexation (4).

On pouvait penser que le remplacement d'atomes d'oxygène dans les ponts des systèmes macrobicycles décrits antérieurement (1,3) par des atomes d'azotes modifierait de façon très appréciable les propriétés de ces composés, spécialement en ce qui concerne les sélectivités entre cations métalliques "durs" d'une part (Li^+ , Na^+ , K^+ , alcalino-terreux etc...) et cations métalliques "mous" d'autre part (Tl^+ , Ag^+ , Hg^{++} , Cd^{++} etc...).

Nous décrivons ici la synthèse et quelques propriétés de deux systèmes de ce type: les composés tétraaza-tétraoxa VIIa-Xa et les composés dioxa-hexaaza VIIb-Xb.

Au cours de la synthèse de VIIa et de VIIIb il était nécessaire de protéger sélectivement les fonctions amine secondaire contenues dans les ponts des macrobicycles par un groupement résistant à la fois aux conditions de formation d'un chlorure d'acide et de réduction d'une carboxamide, et susceptible d'être enlevé ultérieurement par une réaction n'introduisant aucun cation pouvant former un

* Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 265.



complexe stable avec VIIIa et VIIIb. Après plusieurs essais le groupe protecteur paratoluènesulfonyle a été retenu.

La condensation, dans des conditions de haute dilution (solvant:benzène), du dichlorure d'acide II (5) avec la diamine macrocyclique IVa, fournit la dicarboxamide-ditosylamide Va (F=208°; rendement (rdt. 55%). Les deux groupes amides de Va sont ensuite sélectivement réduits par le diborane avec formation du dérivé bis-(amine borane) VIa (F=216-220°; rdt.98%) dont l'hydrolyse par HCl, 6N à l'ébullition pendant deux heures, fournit le bis-chlorhydrate de VIIa. La diamine VIIa est libérée par traitement de ce bis-chlorhydrate avec une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium suivi d'une extraction à l'éther (F=83-84°C; rdt.93% à partir de Va).

La coupure des groupements tosyloxy est effectuée par le lithium dans l'ammoniac liquide, fournissant la tétramine VIIIa qui est ensuite purifiée par sublimation (50°, 0.01 mm Hg) ou par recristallisation dans l'hexane (F=69°; rdt. 85%).

La réaction de VIIIa avec Cl-COOCH₃ donne le dicarbamate IXa (F=86°; rdt.98%), qui par réduction avec LiAlH₄ conduit au tétraaza-tétraoxa-macrobicyclic Xa (liquide visqueux, rdt. 90%).

La diamine-ditosylamide macrocyclique IVb (F=121°) a été obtenue (rdt.98%) par réduction au diborane de la dicarboxamide IIIb (F=216°) provenant elle-même (rdt. 65%) de la condensation en haute dilution du dichlorure d'acide II (5) avec la diamine I.

Une deuxième condensation en haute dilution utilisant II et IVb fournit la dicarboxamide-tétratosylamide macrobicyclique Vb (F=188°; rdt.55%) dont la réduction par le diborane, suivie de l'hydrolyse du dérivé bis-amine borane VIb par HCl 6N (2 heures sous reflux) et d'un traitement par l'hydroxyde de tétraméthylammonium, donne la diamine-tétratosylamide VIIb (F=104-107°, rdt. 90%). La coupure des groupes protecteurs par Li/NH₃ liq. fournit le composé VIIIb (F=75°; rdt. 75%).

Par réaction avec Cl-COOCH₃, VIIIb donne IXb (liquide visqueux; rdt. 90%), dont la réduction par LiAlH₄ conduit au dioxo-hexaaza-macrobicyclic Xb (F=32-33°;

rdt. 85%).

Les propriétés spectrales et analytiques (R.M.N., masse) de tous les composés décrits sont en accord avec les structures I-X.

De même que les macrobicycles décrits antérieurement (1,4,6) les composés VII-X peuvent exister sous trois formes: endo-endo, endo-exo, exo-exo. Les résultats actuels ne donnent cependant aucune indication sur la nature de la forme préférée.

Par analogie avec les résultats antérieurs (1,3,7) les composés VII-X sont susceptibles de former des complexes d'inclusion du type cryptate avec divers cations métalliques. Comme précédemment (2) la formation de tels complexes peut être mise en évidence spectroscopiquement (R.M.N.) ou par pH-métrie, notamment dans les cas suivants: VIIa+AgNO₃; VIIIa+NaSCN, KSCN, CdCl₂; VIIIb+KSCN; Xa+KNO₃, AgNO₃; Xb+KNO₃.

D'autres cations sont à l'étude actuellement, y compris les cations des métaux de transition. Des résultats préliminaires indiquent que les complexes des cations alcalins avec VIIIa et Xa sont bien moins stables qu'avec le ligand Xc (3). Cependant il apparaît déjà que la sélectivité de complexation Tl⁺/K⁺ est bien plus élevée pour VIIIa et Xa que pour Xc.

En plus de leurs propriétés basiques et complexantes, les polyamines macrobicycliques VIII et X peuvent aussi présenter d'autres propriétés intéressantes; par exemple une mono-oxydation pourrait former un radical cation piégé dans la cavité (donc protégé) et délocalisé sur tous les groupes amino; il devrait aussi être possible d'étudier l'effet de la complexation sur la vitesse d'inversion de l'azote des amines portées par les ponts. De telles études sont en cours.

Références

- 1) B. Dietrich, J.M. Lehn et J.P. Sauvage, Tetrahedron Letters, 2885(1969).
- 2) B. Dietrich, J.M. Lehn et J.P. Sauvage, Tetrahedron Letters, 2889(1969).
- 3) J.M. Lehn et J.P. Sauvage, Chem. Comm., 440(1971).
- 4) B. Dietrich, J.M. Lehn et J.P. Sauvage, Chem. Comm., 1055(1970); B. Dietrich résultats non publiés.
- 5) H. Stetter et K.H. Mayer, Chem. Ber., 94, 1440(1961).
- 6) H.E. Simmons et C.H. Park, J. Am. Chem. Soc., 90, 2428(1968).
- 7) B. Metz, D. Moras et R. Weiss, Chem. Comm., 217(1970).
- 8) C.J. Pedersen et H.K. Frensdorff, Angew. Chem., 84, 16(1972); J.P. Sauvage, résultats non publiés.