

LIGANDS MACROCYCLIQUES PENTADENDATES

DANIEL PELISSARD ET REMY LOUIS

LABORATOIRE DE CRISTALLOCHIMIE

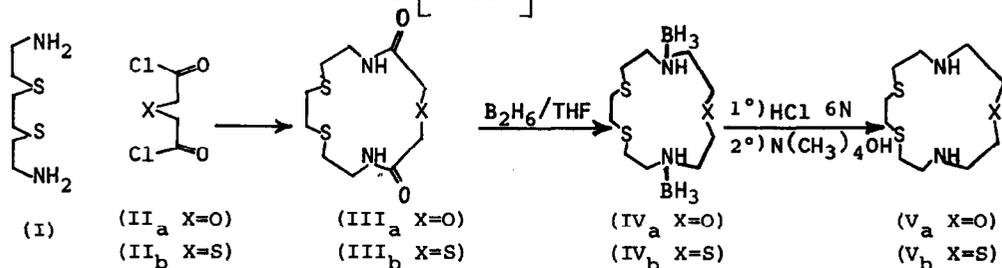
INSTITUT DE CHIMIE, BP 296/R8, 67008-STRASBOURG-CEDEX, FRANCE

(Received in France 28 September 1972; received in UK for publication 2 October 1972)

Les macrocycles contenant des hétéroatomes présentent de nombreuses propriétés chimiques qui s'avèrent spécialement intéressantes dans le cas de complexes de métaux ^{(1) (2)}. Généralement dans ces complexes, l'étude de la structure cristalline montre que le cation métallique est maintenu au centre de la cavité du macrocycle ^{(1) (2) (11)} comme dans le cas des polyéthers de Pedersen ^{(3) (4)} et des diazapolyoxyamacycles de Lehn et Coll. ^{(5) (6)}; c'est également le cas pour les macrocycles biologiques ^{(7) (8)}.

Nous avons obtenu une série de macrocycles à cinq hétéroatomes. Les données analytiques et spectrales (RMN, spectre de masse) sont en accord avec les structures proposées pour les divers composés. Nous exposons ici la synthèse des cinq premiers cycles préparés et décrivons quelques unes de leurs propriétés. La méthode générale de synthèse est semblable à celle utilisée par Dietrich et Coll. ⁽⁵⁾.

La réaction du dithia-3,6 octanediamine-1,8 (I) avec le dichlorure de l'acide diglycolique (II_a), en utilisant la méthode de haute dilution exposée par Stetter et Marx ⁽⁹⁾, donne la diamide dioxo-3,14 oxa-1 diaza-4,13 dithia-7,10 cyclopentadécane (III_a) avec un rendement de 45% après recristallisation dans le toluène [F=158°C].

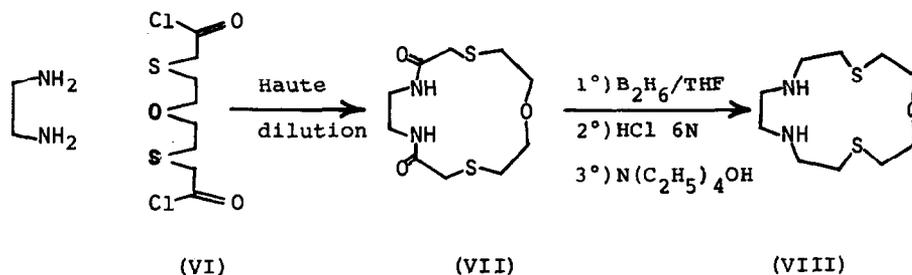


De même, (I) avec le dichlorure de l'acide thiodiglycolique (II_b) donne la diamide dioxo-3,14 diaza-4,13 trithia-1,7,10 cyclopentadécane (III_b) [Rendement 57%; F=190°C]

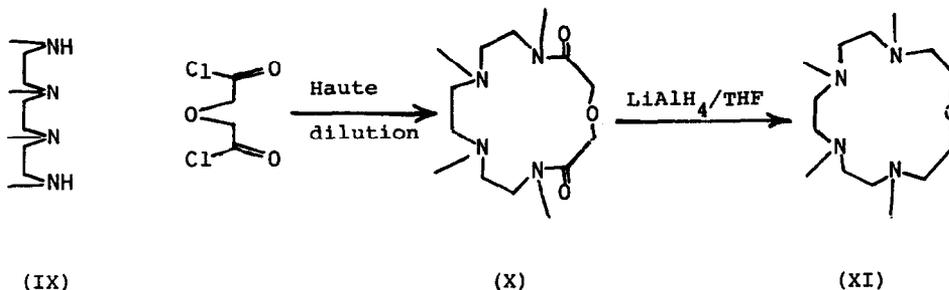
Par réduction de III_a et III_b au diborane B₂H₆ dans le tétrahydrofurane, on obtient les dérivés bis-amino-borane IV_a et IV_b qui sont ensuite hydrolysés par l'acide chlorhydrique 6N sous reflux en bis-chlorhydrates des amines (V). Les hétérocycles sont ensuite libérés par action de l'hydroxyde de tétraméthylammonium et extraction au chloroforme.

L'oxa-1 diaza-4,13 dithia-7,10 cyclopentadécane (V_a) est un solide blanc cristallisé à froid [Fusion vers 5°C]. Le diaza-4,13 trithia-1,7,10 cyclopentadécane (V_b) est un solide blanc [F=31°C].

La préparation du cycle VIII a été menée d'une manière analogue. Par action du dichlorure de l'acide oxa-6 diaza-3,9 undécane-dioïque-1,11 (VI) sur l'éthylène diamine, on obtient le dioxo-6,11 oxa-1 diaza-7,10 dithia-4,13 cyclopentadécane (VII) [Rendement 54%, F=161°C]. Après réduction comme précédemment pour III_a et III_b, on isole l'oxa-1 diaza-7,10 dithia-4,13 cyclopentadécane (VIII). C'est une huile incolore qui cristallise à froid [Fusion vers 0°C].

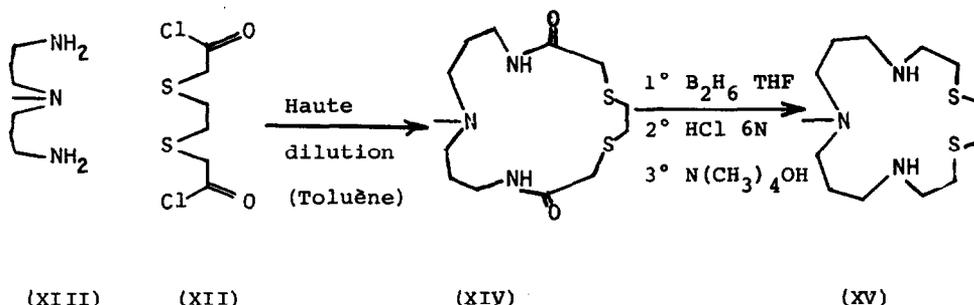


La condensation de l'amine tétraméthyle triéthylène tétramine (IX) avec le dichlorure de l'acide diglycolique donne le dioxo-3,14 oxa-1 tétraaza-4,7,10,13 tétraméthyle-4,7,10,13 cyclopentadécane (X) [F=146°C, rendement 59%]. La réduction de cette amide a été effectuée en utilisant l'aluminohydruide de lithium dans le tétrahydrofurane sous reflux, et donne l'oxa-1 tétraaza-4,7,10,13 tétraméthyle-4,7,10,13 cyclopentadécane (XI).



C'est un liquide incolore qui ne cristallise pas.

Enfin l'action du dichlorure de l'acide éthylène-bis-thioglycolique (XII) sur l'amine (XIII) nous a permis d'obtenir un cycle à 17 chaînons, le triaza-1,5,14 dioxo-6,13 dithia-8,11 méthyl-1 cycloheptadécane (XIV) [Rendement: 51%, F=160°C].



La réduction de (XIV) et l'isolement du macrocycle ont été menés comme pour (V_a), (V_b) et (VIII). Le triaza-1,5,14 dithia-8,11 méthyl-1 cycloheptadécane (XV) cristallise également à froid [Fusion vers 5°C].

Tous ces composés présentent d'intéressantes propriétés chimiques. Ils donnent avec de nombreux cations métalliques des complexes qui cristallisent et ont été isolés, par exemple V_a et V_b avec le fer, PdII, PtII, Ag..., XV avec le platine II et IV... Ces complexes sont solubles dans les solvants organiques usuels.

Des études physico-chimiques sont en cours, ainsi que la

détermination des structures cristallines et moléculaires des complexes aux rayons X. Elles montrent l'existence d'entourages nouveaux et particulièrement intéressants des cations du fait de la présence de 5 hétéroatomes dans ces nouveaux types de macrocycles.

Nous remercions le Dr.B.Dietrich et le Dr.J-P.Sauvage pour leurs conseils.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.H.BUSCH, *Helv.Chim.Acta*, Fasciculus Extraord.A.Werner, 174 (1967)
- (2) L.F.LINDOY et D.H.BUSCH, *Preparative Inorganic Reactions*,
vol.6, 1 (1971) Wiley-Interscience.
- (3) C.J.PEDERSEN, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 7017 (1967)
J.Org.Chem., 36, 2, 254, (1971)
- (4) D.BRIGHT et M.R.TRUTER, *J.Chem.Soc.*, (B), 1544 (1970)
- (5) B.DIETRICH, J.M.LEHN et J.P.SAUVAGE, *Chem.Comm.*, 1055 (1970)
Tetrahedron Letters, 34, 2885 (1969)
- (6) M.HERCEG et R.WEISS, *Bull.Soc.Chim.France*, 2, 549-555 (1972)
- (7) M.DOBLE, J.D.DUNITZ et B.T.KILBOURN, *Helv.Chim.Acta*, 52, 2573 (1969)
- (8) M.DOBLE, J.D.DUNITZ et KRAJEWSKY, *J.Mol.Biol.*, 42, 603, (1969)
- (9) H.STETTER et J.MARX, *Ann.* 607, 59, (1957)
- (10) E.FLEISCHER et S.HAWKINSON, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 720 (1967)
- (11) D.St.BLACK et I.A.Mc LEAN, *Tetrahedron Letters*, 3961 (1969)