

SYNTHESE DE COMPOSES POLYETHERS MACROCYCLIQUES DERIVES DE LA PHENANTHROLINE-1,10 DIPHENYL-2,9.

C.O. DIETRICH-BUCHECKER et J.P. SAUVAGE

Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, ERA N° 265 au CNRS,
Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cédex, France.

* * * *

Abstract : The macrocyclic compounds (V) and (VI) have been synthesized in three steps from phenanthroline, with an overall yield of 35%. These new ligands contain two coordination sites whose electronic properties are drastically different : the phenanthroline subunit and the polyoxyethylene chain; the latter prevents ligands (V) or (VI) from forming analogues of bis-phenanthroline complexes of transition metals.

* * * *

La chimie des composés macrocycliques comportant des hétéroatomes variés s'est développée d'une façon spectaculaire durant la dernière décennie^(1,2). Les coordinats obtenus sont susceptibles de complexer une grande variété de cations organiques ou minéraux. Par contre, les ligands macrocycliques capables de complexer deux ou plusieurs espèces cationiques n'ont connu qu'un développement limité, bien que la première synthèse d'un complexe binucléaire macrocyclique ait été décrite dès 1970⁽³⁾. Des systèmes polycycliques variés ont été proposés^(4,5) en vue de l'obtention de systèmes homo polymétalliques.

Il n'y a que de très rares exemples de coordinats susceptibles de former des complexes hétéro polymétalliques comportant, par exemple, un métal de transition et un cation alcalin ou alcalino-terreux, ce dernier étant lié au coordinat par l'intermédiaire d'une chaîne polyoxyéthylène; des dérivés du ferrocène⁽⁶⁾, du benzène-chrome tri-carbonyl⁽⁷⁾, de métalloporphyrines⁽⁸⁾ ou de diphosphites⁽⁹⁾ ont été étudiés, ce dernier exemple étant particulièrement intéressant puisqu'il démontre qu'à partir d'un CO lié à un atome de tungstène, il est possible d'obtenir un fragment carbonyl dont le carbone est lié à W ("carbophile") et l'oxygène à un cation lithium ("oxophile"), les deux centres étant maintenus dans la même molécule.

Nous décrivons la synthèse de ligands macrocycliques construits sur la phénanthroline-1,10 diphenyl-2,9, comme représentés Figure 1.

Le bromo-4 anisole est lithié dans l'éther par du lithium métallique⁽¹⁰⁾; la solution de lithio-4 anisole obtenue est ajoutée, sous argon et à température ordinaire, à une suspension de phénanthroline (I) dans le toluène; le mélange est ensuite traité par H₂O puis par MnO₂ d'une manière analogue à celle décrite récemment pour la synthèse de (II)⁽¹¹⁾. On isole le composé (III) (rendement : 70%), F = 178 - 179°C.

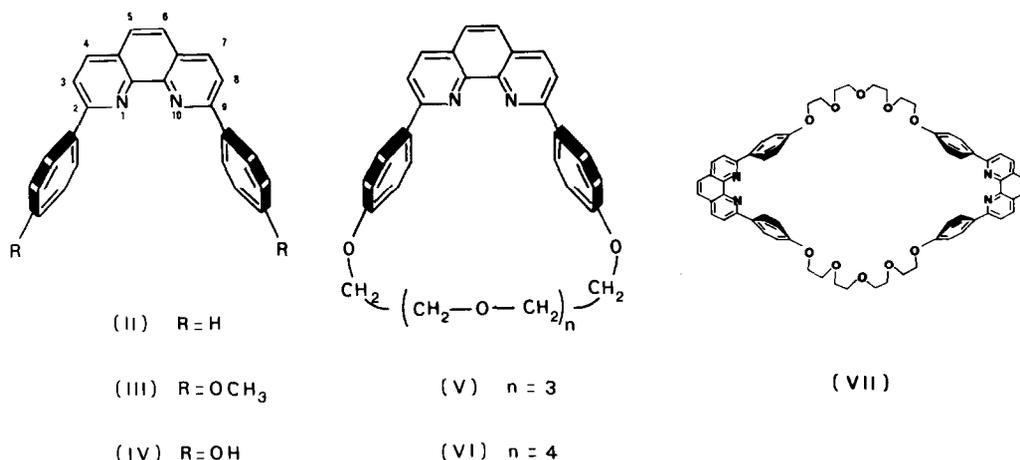


Figure 1

La fonction phénol est alors déprotégée⁽¹²⁾ par coupure sélective de l'éther méthylique : le traitement de (III) à 200°C par du chlorure de pyridinium fournit le diphénol (IV) (rendement quantitatif), $F > 260^\circ\text{C}$. On ajoute ensuite une solution d'un mélange équimolaire de (IV) et de dibromo-1,11 trioxa-3,6,9 undécane (dérivé du tétraéthylèneglycol) dans la DMF, à une suspension de CS_2CO_3 (DMF) maintenue à 65°, sous argon et fortement agitée. On isole (V) (rendement ~ 50%, $F = 170 - 171^\circ\text{C}$). Le dimère (VII) est également obtenu (rendement ~ 14%). D'une façon analogue, en utilisant un mélange de (IV), de diiodo-1,14-tétraoxa-3,6,9,12 tétradécane (dérivé du pentaéthylène-glycol⁽¹³⁾) et de CS_2CO_3 à 50°C, on obtient (VI). (45%, $F = 157 - 158^\circ\text{C}$).

Notre synthèse conduit aux macrocycles (V) ou (VI) avec un rendement global de 30 à 35%, à partir de la phénanthroline; il est, de ce fait, possible de préparer (V) ou (VI) à l'échelle de quelques grammes.

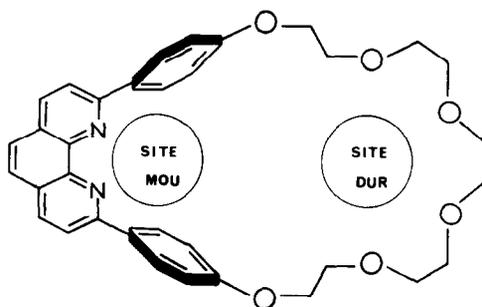
L'étape de cyclisation faisant intervenir un sel de césium a une grande importance; cet effet très favorable de Cs^+ a été démontré clairement auparavant^(14,15), bien que son origine soit actuellement mal comprise. Les bons rendements de formation des composés (V) et (VI) sont également dus à la très grande rigidité du fragment diphénol (IV) : bien que les deux atomes d'oxygène soient séparés par 14 atomes, leurs positions relatives n'ont que très peu de degrés de liberté. Cet effet est corroboré par l'isolement d'une proportion notable de dimère (VII), malgré la très grande taille de ce macrocycle (54 atomes).

D'autres composés macrocycliques construits sur des polyimines aromatiques ont été récemment décrits; ils comportent principalement la bipyridine-2,2' et sont, de ce fait, très flexibles. Un exemple élégant d'effet allostérique a pu être démontré dans un composé macrocyclique particulier de la bipyridine, les propriétés complexantes de la sous-unité polyéther étant fortement dépendantes de la coordination du motif diimine à un métal de transition⁽¹⁸⁾.

Les preuves de structure des composés (V), (VI) et (VII) sont fournies par le chemin synthétique, les analyses centésimales, les spectres de masse et les spectres de RMN ¹H à haute résolution (200 MHz).

La structure particulière des composés (V) et (VI) nous semble intéressante pour plusieurs raisons :

* La même molécule contient un site de complexation dur (atomes d'oxygène) et un coordinat de caractère mou (système π de la phénanthroline); les deux entités étant séparées par des groupements aromatiques rigides, toute interaction directe entre celles-ci est empêchée. Par contre, on peut espérer qu'un cation lié au site dur puisse interagir avec un ligand porté par un centre métallique coordiné à la phénanthroline.



* Avec les composés "ouverts" (II) ou (III), le cuivre (I) forme des complexes bis-chélatés très stables, dont les deux ligands s'encastrent l'un dans l'autre du fait de la présence des groupes aromatiques sur les positions 2 et 9 de la phénanthroline^(19,20). Cet arrangement n'est plus possible lorsqu'on utilise les coordinats macrocycliques (V) ou (VI), la chaîne polyoxyéthylène empêchant les deux ligands de s'interpénétrer. Par contre, la complexation d'un cuivre (I) par une sous-unité phénanthroline d'un macrocycle autorise la coordination d'un autre substrat par Cu(I), pourvu que la taille de celui-ci soit compatible avec la cavité maintenue par la chaîne polyéther. Des exemples de tels systèmes, ainsi que leurs applications synthétiques, sont décrits dans la publication suivante.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été soutenu financièrement par le Centre National de la Recherche Scientifique, ATP Chimie Fine 1981.

REFERENCES

- (1) "Macrocyclic Polyether Syntheses", G.W. Gokel et S.H. Korzeniowski, Springer-Verlag, 1982.
- (2) "Host-Guest Complex Chemistry" I et II, ed. F. Vögtle; Topics Curr. Chem. 98 (1981) et 101 (1982).
- (3) K. Travis et D.H. Busch, Chem. Comm. 1041 (1970).
- (4) E. Weber, J. Org. Chem. 47, 3478 (1982).
- (5) J.M. Lehn, Pure & Appl. Chem. 52, 2441 (1980).
- (6) A.P. Bell et C.D. Hall, Chem. Comm. 163 (1980).
- (7) K.H. Pannel, D.C. Hambrick et G.S. Lewandos, J. Organomet. Chem. 99, C21 (1975).
- (8) C.K. Chang, J. Am. Chem. Soc. 99, 2819 (1977).
- (9) J. Powell, A. Kuksis, C.J. May, S.C. Nyburg et S.J. Smith, J. Am. Chem. Soc. 103, 5941 (1981); J. Powell, M. Gregg, A. Kuksis et P. Meindl, J. Am. Chem. Soc. 105, 1064 (1983).
- (10) H. Gilman, E.A. Zoellner et W.M. Selby, J. Am. Chem. Soc. 54, 1957 (1932); la réaction décrite n'a pu être reproduite qu'avec un échantillon particulier de lithium, stocké depuis plusieurs dizaines d'années.
- (11) C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot et J.P. Sauvage, Tet. Letters 23, 5291 (1982).
- (12) T.J. Curphey, E.J. Hoffman et C. McDonald, Chem. and Ind. 1138 (1967).
- (13) Le pentaéthylène glycol brut a été obtenu par distillation de PEG 200 (Fluka); une purification chromatographique soignée de son ditosylate, selon D.E. Fenton, D. Parkin et R.F. Newton, J. Chem. Soc. (Perkin I) 449 (1981), a été réalisée avant préparation du dérivé diodé.
- (14) D.N. Reinhoudt, F. de Jong et H.P.M. Tomassen, Tet. Letters 2067 (1979).
- (15) B.J. van Keulen, R.M. Kellogg et O. Piepers, Chem. Comm. 285 (1979).
- (16) E. Buhleier et F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem., 1080 (1977).
- (17) G.R. Newkome et D.C. Hager, J. Am. Chem. Soc. 100, 5567 (1978).
- (18) J. Rebek, Jr., J.E. Trend, R.V. Wattley et S. Chakravorti, J. Am. Chem. Soc. 101, 4333 (1979).
- (19) C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot, J.P. Sauvage, J.R. Kirchhoff et D.R. McMillin, Chem. Comm. 513 (1983).
- (20) C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot, J.P. Sauvage, J.P. Kintzinger et P. Maltèse, à publier.

(Received in France 7 September 1983)