

UNE NOUVELLE FAMILLE DE MOLECULES : LES METALLO-CATENANES

* * * *

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

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

J.P. KINTZINGER

Laboratoire de Chimie Organique Physique, ERA N° 265 au CNRS,
Institut Le Bel, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France.

* * * *

Abstract : A new strategy has been developed for synthesizing catenanes; it is based on a generalized template effect, as shown in Figure 1. The first example of a novel class of molecules, the metallo-catenanes, has been obtained in good yield : it contains copper (I) and macrocyclic phenanthroline derivatives.

* * * *

Les rotaxanes et les caténanes sont les exemples les plus connus de molécules macrocycliques, pouvant conduire à une topo-isomérisation intéressante. De tels composés ont pu être obtenus par des méthodes statistiques, avec des rendements souvent très faibles⁽¹⁻³⁾. Seuls, Schill et ses collaborateurs ont développé une synthèse dirigée élégante de rotaxanes et de caténanes, conduisant à ces produits d'une manière univoque⁽⁴⁾. L'inconvénient évident d'une telle stratégie synthétique tient au grand nombre d'étapes qu'elle met en oeuvre. Très récemment, une bande de Möbius moléculaire a également été obtenue ainsi que son topo-isomère cylindrique⁽⁵⁾.

Il est surprenant de constater que, pour fabriquer des structures souvent compliquées, il n'a été que rarement fait appel aux métaux de transition; ces derniers ont, cependant, la faculté d'orienter et de prédisposer des ligands -utilisables comme fragments des molécules cibles- dans une géométrie particulière, modulable par la nature du centre métallique et des atomes coordinants. Ce concept d'effet de matrice ("template") n'a été réellement utilisé que pour la synthèse de divers macrocycles⁽⁶⁾. La préparation du cyclooctatétrène⁽⁷⁾ est un bel exemple de ce principe.

Nous présentons un schéma de synthèse de caténanes, fondé sur un effet de matrice généralisé, comme décrit Figure 1. Les fonctions f et g réagissent pour former le lien f-g; le fragment initialement contenu entre les deux extrémités f interagit avec un métal de transition (M) comportant éventuellement des ligands auxiliaires. Ce métal dispose deux tels fragments f—f (linéaires ou déjà inclus dans un cycle) perpendiculairement l'un par rapport à l'autre.

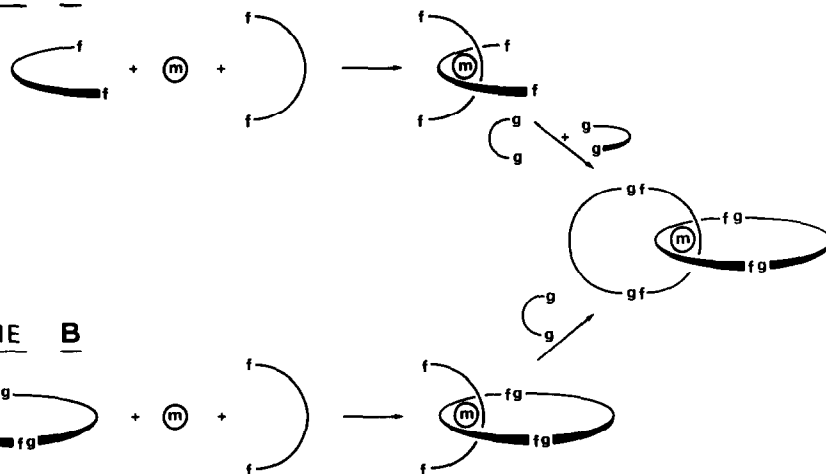
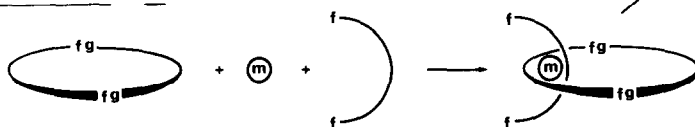
STRATEGIE A**STRATEGIE B**

Figure 1

Nous avons récemment montré que la phénanthroline-1,10 diphényl-2,9 (dp-phen) forme avec le cuivre (I) un complexe pseudo-tétraédrique très stable, $[\text{Cu}(\text{dp-phen})_2]^+$, pour lequel les deux ligands dp-phen sont encastrés l'un dans l'autre^(8,9). Nous avons mis à profit une telle propriété pour construire des métallos-caténanes à partir de dérivés de dp-phen fonctionnalisés au-delà du site de coordination par rapport au cycle phénanthroline. Le schéma synthétique adopté est décrit Figure 2; il correspond à la stratégie B de la Figure 1.

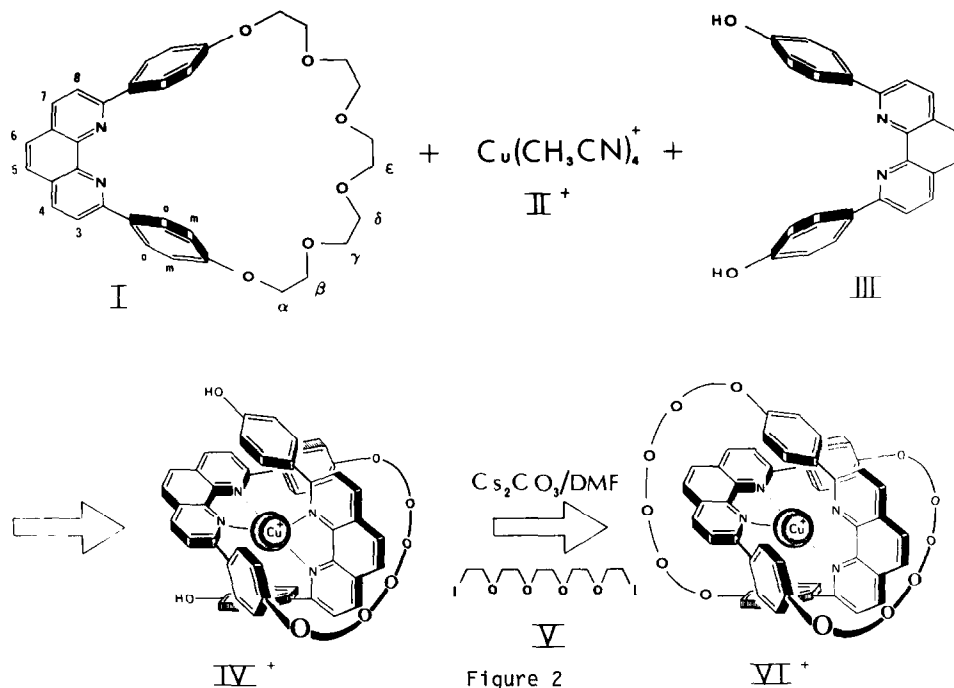


Figure 2

La synthèse du composé macrocyclique de départ (I) est décrite dans la publication précédente, ainsi que celle du diphénoI (III). L'addition d'une quantité stoechiométrique de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{BF}_4^-]$, dissous dans CH_3CN , à une solution de (I) dans CH_2Cl_2 , fournit une solution jaune, sensible à l'air, de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{I})]^+[\text{BF}_4^-]$; lorsqu'un équivalent de diphénoI (III), dissous dans la DMF, est ajouté au mélange, on obtient une solution de couleur rouge-brun intense, contenant le complexe précaténane (IV^+) . Après évaporation des solvants, $(\text{IV}^+)(\text{BF}_4^-)$ est isolé sous forme d'un solide rouge-brun très sombre, stable à l'air; une solution équimolaire de (VI^+) et de (V) dans la DMF est ensuite lentement ajoutée à une suspension de Cs_2CO_3 (DMF ; 50°C ; forte agitation) en excès. Après purification, on isole $(\text{VI}^+)(\text{BF}_4^-)$ avec un rendement global de 42% à partir de (I), $F = 274 - 275^\circ\text{C}$.

L'analyse centésimale de $(\text{VI}^+)(\text{BF}_4^-)$ [C,H,N et Cu] est en accord avec sa structure. Son spectre de masse ne montre pratiquement que le pic moléculaire du ligand caténane ($M = 1132$ et $M + 1$), obtenu par démétallation de (VI^+) , celui de (VI^+) étant très faible.

La RMN- ^1H (200 et 400 MHz) des différents composés a apporté la preuve définitive de structure du métallo-caténane (VI^+) . Les spectres sont représentés Figure 3.

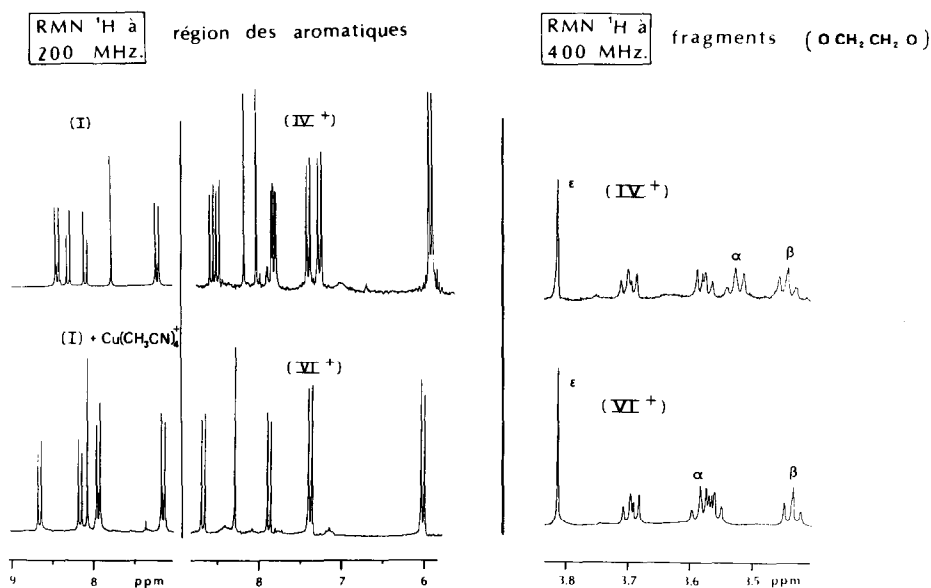


Figure 3

Le spectre de RMN- ^1H de (I) se compose d'un singulet (H_{5-6} : $\delta = 7,788$ ppm), de deux systèmes AB (H_{4-7} : $\delta = 8,101$ et H_{3-8} : $\delta = 8,309$; H_0 : $\delta = 8,440$ et H_m : $\delta = 7,233$), d'un système de type A_2X_2 (H_α : $\delta = 4,372$; H_β : $\delta = 3,858$), de deux massifs (H_γ et H_δ : 3,65 et 3,72) et d'un singulet (H_ϵ : $\delta = 3,673$). La formation du complexe $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{I})]^+$ provoque de faibles déplacements, comparables à ceux observés par ailleurs en série phénanthroline⁽¹³⁾. L'encastrement du diphénoI (III) dans le ligand (I) pour former le complexe (IV^+) se traduit par un blindage important des protons H_0 et H_m de (I) (1 à 1,2 ppm). De même, dans la chaîne polyoxyéthylène, les protons H_α et H_β sont blindés respectivement de 0,88 et 0,44 ppm, alors que les protons H_ϵ sont déblindés de 0,1 ppm. Les blindages de H_0 , H_m , H_α et

H_β sont la conséquence de l'encastrement, qui place les cycles aromatiques et les fragments $O-CH_2-CH_2-O$ de (I) au-dessus du plan du cycle phénanthroline de (III) (cône de blindage), alors que les protons $O-CH_2-CH_2-O$ sont proches du plan de la phénanthroline (région de déblindage). La comparaison des spectres de (IV^+) et de (VI^+) démontre que cette orientation particulière des différents fragments OCH_2CH_2O d'une molécule par rapport au cycle phénanthroline du deuxième ligand est conservée par l'étape de cyclisation, prouvant ainsi la structure de caténane du complexe (VI^+) .

Des études électrochimiques préliminaires montrent que le complexe (VI^+) est exceptionnellement stable vis-à-vis de la démétallation, aussi bien en oxydation qu'en réduction⁽¹⁰⁾.

En conclusion, le composé (VI^+) représente le premier exemple de métallo-caténane, les deux anneaux ayant été entrelacés par l'intermédiaire d'un métal de transition. Le schéma synthétique utilisé est généralisable à des caténanes multiples, à des rotaxanes et à des ligands variés. Après démétallation, les nouveaux coordinats devraient présenter des propriétés nouvelles et intéressantes, dues notamment à l'arrangement particulier des deux sous-unités phénanthrolines. Enfin, la méthode synthétique utilisée peut présenter une analogie avec le mécanisme de la gyrase : cette enzyme a pour fonction d'entrelacer des molécules d'ADN, pour conduire à des caténanes parfois très complexes⁽¹¹⁻¹³⁾; il est frappant de remarquer que le bon fonctionnement de cette topoisomérase semble lié à la présence d'ions métalliques^(12,13).

Remerciements : Nous remercions G. Teller et R. Hueber pour les spectres de masse du métallo-caténane $(VI^+)(BF_4^-)$; nous sommes également reconnaissants à la Société Sadis-Bruker (Wissembourg) pour avoir mis à notre disposition un spectromètre RMN WM 400.

Références

- (1) E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. 82, 4433 (1960).
- (2) I.T. Harrison et S. Harrison, J. Am. Chem. Soc. 89, 5723 (1967).
- (3) G. Agam, D. Graiver et A. Zilkha, J. Am. Chem. Soc. 98, 5206 (1976); G. Agam et A. Zilkha, J. Am. Chem. Soc. 98, 5214 (1976).
- (4) "Catenanes, Rotaxanes and Knots", G. Schill, Academic Press, 1971.
- (5) D.M. Walba, R.M. Richards et R.C. Haltiwanger, J. Am. Chem. Soc. 104, 3219 (1982).
- (6) "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds" Ed. by G.A. Nelson, Plenum Press, 1979, et références citées.
- (7) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager et T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 (1948).
- (8) C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot, J.P. Sauvage, J.R. Kirchoff et D.R. McMillin, Chem. Comm. 513 (1983).
- (9) C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot, J.P. Sauvage, J.P. Kintzinger et P. Maltèse, à publier.
- (10) C.O. Dietrich-Buchecker, J.M. Kern et J.P. Sauvage, résultats non publiés.
- (11) B. Hudson et J. Vinograd, Nature 216, 647 (1967).
- (12) K.N. Kreuzer et N.R. Cozzarelli, Cell 20, 245 (1980).
- (13) M.I. Baldi, P. Benedetti, E. Mattoccia et G.P. Tocchini-Valentini, Cell 20, 461 (1980).

(Received in France 7 September 1983)