

COMPLEXATION DE L'ANION FLUORURE  
PAR DES TETRAMINES CYCLIQUES PROTONEES.

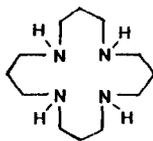
Elisabeth SUET et Henri HANDEL

Laboratoire de Synthèse Organique, LA CNRS 322

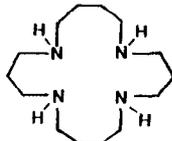
6, avenue le Gorgeu, 29283 BREST FRANCE.

**Abstract** : The synthesis of the new tetraazamacrocyclic  $[2C]N_4$  is briefly described ; complexation of  $F^-$  by the fully protonated  $[16]N_4$ ,  $[18]N_4$  and  $[20]N_4$  macrocycles is investigated.

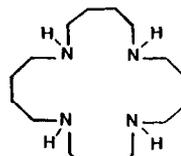
Les tétraazamacrocycles, très étudiés pour leurs propriétés chélatantes vis-à-vis des métaux de transition et des métaux lourds (1) n'ont fait l'objet que de rares travaux dans le domaine de la complexation des anions (2). Or, il a été maintes fois montré ces dernières années que des coordinats macrocycliques présentant des sites de liaison chargés positivement (ammonium, guanidinium) pouvaient complexer des anions organiques ou minéraux (3)(4). Le présent travail rapporte les propriétés complexantes du tétraaza-1,5,9,11 cyclohexadécane (composé 1), du tétraaza-1,5,10,14 cyclooctadécane (composé 2) et du tétraaza-1,6,11,16 cycloéicosane (composé 3), tétraprotonés, vis-à-vis de l'ion  $F^-$ , en solution dans l'eau.



1

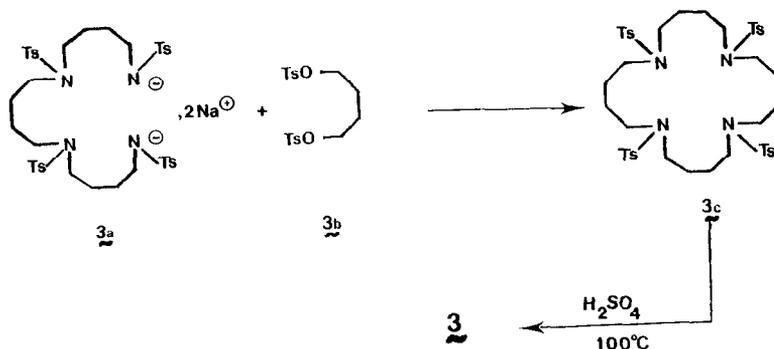


2



3

La plupart des méthodes utilisées pour préparer les tétraazamacrocycles dérivent de celle mise au point par J.E. RICHMAN et T.J. ATKINS (5). Nous avons obtenu le composé **3** selon un mode opératoire analogue :

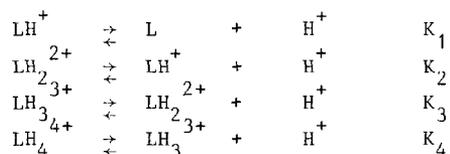


Le butane diol-1,4 est converti facilement en ditosylate **3b** (TsCl/pyridine) qui est recristallisé dans le méthanol. La tétramine linéaire de départ est commerciale (VENTRON) ; elle est tétratosylée quantitativement (TsCl/NaOH aq.), recristallisée dans le méthanol, puis traitée par NaH dans le DMF pour conduire au dianion **3a**. La cyclisation des intermédiaires tosylés se fait avec un excellent rendement (90 %). On obtient **3c** qui est recristallisé dans le méthanol ( $T_F = 160^\circ\text{C}$ ). La tétramine libre **3** a été obtenue avec un rendement de l'ordre de 30 à 40 % après avoir traité **3c** par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $100^\circ\text{C}$  en contrôlant l'avancement de la réaction (6). On parachève la purification de ce composé en le traitant par une résine échangeuse d'anions (Amberlite IRA-400).

Le produit se présente sous la forme d'une huile, son spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) est constitué de deux massifs d'égale intensité à 2,7 ppm et 1,6 ppm (protons portés par les carbones en  $\alpha$  et  $\beta$  de l'azote respectivement). Deux pics à 48,9 ppm et 26,0 ppm (carbones en  $\alpha$  et  $\beta$  de l'azote) sont observés en RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , découplage total). De plus, le pic moléculaire est mis en évidence en spectrographie de masse (désorption chimique).

Nous avons également préparé selon le mode opératoire ci-dessus, le composé **1**, connu depuis longtemps (7), et le composé **2** décrit récemment (2b).

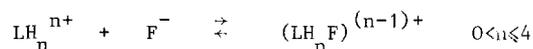
Chacun de ces ligands, et aussi l'anion  $\text{F}^-$ , participe dans l'eau à un ensemble d'équilibres. En effet, suivant le pH du milieu, le ligand se trouve plus ou moins protoné :



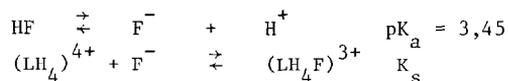
De même,  $\text{F}^-$  se comporte comme une base faible :



Enfin,  $\text{F}^-$  peut aussi interagir avec chacune des formes protonées du ligand pour lui ôter un proton, soit encore pour former un complexe :



Les constantes d'acidité ont été déterminées à partir de la courbe de titrage d'une solution  $10^{-2}\text{M}$  de ligand dans  $\text{KNO}_3$   $0,1\text{M}$  à  $20^\circ\text{C}$ , par  $\text{HNO}_3$   $10^{-2}\text{M}$ , dont les données ont été analysées par ordinateur (8). Pour déterminer les paramètres thermodynamiques de l'équilibre, nous avons effectué des mesures de la concentration de  $\text{F}^-$  à l'aide d'une électrode spécifique de cet ion en nous plaçant vers  $\text{pH} = 4$  pour le composé 1 et vers  $\text{pH} = 5$  pour les composés 2 et 3. En travaillant dans ces zones de  $\text{pH}$ , l'interaction éventuelle de  $\text{F}^-$  avec les macrocycles partiellement protonés devient négligeable et par conséquent les équilibres à considérer demeurent les suivants :



$K_s$  s'exprime alors par la relation :

$$K_s = \frac{[\text{F}^-]_o - [\text{F}^-] (1 + [\text{H}^+]/K_a)}{\{ [\text{L}]_o - [\text{F}^-]_o + [\text{F}^-] (1 + [\text{H}^+]/K_a) \} [\text{F}^-]}$$

$[\text{F}^-]_o$  et  $[\text{L}]_o$  étant respectivement les concentrations initiales en sel d'anion ( $\text{KF}, 10^{-2}\text{M}$ ) et en ligand ( $10^{-2}\text{M}$ ) en solution dans  $\text{KNO}_3$   $0,1\text{M}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Le  $\text{pH}$  initial est ajusté à l'aide de  $\text{HNO}_3$   $0,1\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]$  et  $[\text{F}^-]$  sont mesurés après avoir versé le ligand sur la solution d'anion.

Tableau 1 :  $\log K_s$  des complexes  $(\text{LH}_4\text{F})^{3+}$

L	R <sup>a)</sup>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	$\log K_s \pm 0,1$
<u>1</u>	0,7	10,8	9,6	6,9	5,4	1,9
<u>2</u>	1,0	11,4	10,5	7,2	6,9	2,0
<u>3</u>	1,4	11,8	11,4	10,6	8,9	2,8

a) Rayon moyen de la cavité estimé à partir de modèle CPK ;  
rayon ionique de  $\text{F}^-$  : 1,36 Å.

Malgré la précision toute relative des mesures effectuées à l'aide de l'électrode spécifique de  $F^-$ , la valeur plus élevée de  $K_s$  mesurée pour 3 s'explique bien si l'on considère les diamètres respectifs de la cavité et de l'ion fluorure ; en effet, contrairement à 1-4  $H^+$  et 2-4  $H^+$  trop petits, le macrocycle 3-4  $H^+$  et  $F^-$  sont bien adaptés l'un à l'autre. En milieu acide ( $pH < 3$ ) le complexe est en très grande partie détruit, l'espèce fluorée prédominante en solution devient HF.

Nos premiers résultats mettent en évidence l'intérêt d'étendre la série des tétraazamacrocycles vers les termes supérieurs. L'aptitude de ces derniers à complexer les gros cations sera examinée ; une étude plus détaillée de la complexation de  $F^-$ , incluant aussi celle d'autres anions est projetée.

#### REFERENCES

- (1) Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, A. MELSON Edit., PLENUM (1979).
- (2) a) H. TSUKUBE, Tetrahedron Lett., 1983,24,1519 et ref. cit.  
b) E. KIMURA, M. KODAMA, T. YATSUNAMI, J.Am.Chem.Soc.,1982,104,3182.
- (3) Les références des articles antérieurs à 1981 sont citée dans la mise au point de F. VOGTLE, H. SIEGER et W.M. MULLER, dans "Host Guest Complex Chemistry I", SPRINGER-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York (1981),p.143.
- (4) a) M.W. HOSSEINI et J.M. LEHN, J.Am.Chem.Soc.,1982,104,3525.  
b) J. CULLINANE, R.I. GELB, T.N. MARCULIS et L.J. ZOMPA, J.Am.Chem.Soc., 1982,104,3048.  
c) E. KIMURA, A. SAKONAKA et M. KODAMA, J.Am.Chem.Soc.1982,104,4984.
- (5) J.E. RICHMAN et T.J. ATKINS, J.Am.Chem.Soc.,1974,96,2268.
- (6) T.J. ATKINS, J.E. RICHMAN et N.F. OETTL, Org.Synth.1978,58,86.
- (7) L.Y. MARTIN, L.J. DEHAYES, L.J. ZOMPA et D.H. BUSCH, 1974,96,4046.
- (8) E. SUET, H. HANDEL, A. LAOUENAN et R. GUGLIELMETTI, à paraître.

(Received in France 29 May 1983)