

## SYNTHESE ET ETUDE D'UN CATENATE DE CUIVRE CHIRAL COMPORTANT DEUX ANNEAUX COORDINANT A 27 ATOMES.

C.O. DIETRICH-BUCHECKER<sup>a</sup>, A. EDEL<sup>a</sup>, J.P. KINTZINGER<sup>b</sup>, J.P. SAUVAGE<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organo-Minérale et <sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Organique Physique, UA 422 au CNRS, Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg, France.

(Received in France 14 November 1986)

**Abstract.**- A highly strained catenate has been synthesized; it consists of two interlocked 27 membered rings coordinated to a copper (I) center. Due to the small size of the rings, the preparative yield is very poor. On the other hand, the rigidity of the system leads to an extremely stable copper(I) complex. A detailed <sup>1</sup>H NMR study has been performed. The catenate complex is chiral, and even at 160° no interconversion of the enantiomers is observed.

**Résumé.**- Un caténate fortement tendu a été synthétisé : ce composé comporte deux anneaux entrelacés à 27 atomes, coordonnés à un centre cuivre(I). En raison de la petite taille des cycles, le rendement d'obtention est très faible. Par contre la rigidité du système conduit à un complexe de cuivre(I) extrêmement stable. Une étude détaillée de RMN de <sup>1</sup>H a été réalisée. Le caténate décrit dans le présent article est chiral. Même à 160°, il n'y a pas d'interconversion entre les deux énantiomères.

Les caténands sont des ligands comportant des anneaux coordinant entrelacés. Le premier membre de cette nouvelle famille de molécules a récemment été décrit <sup>1,2</sup>, ainsi que le complexe de cuivre(I) correspondant baptisé caténate. Le caténand décrit précédemment est constitué de deux cycles entrelacés à 30 atomes. Une étude cristallographique du caténate de cuivre(I) a démontré que la taille des cycles est légèrement supérieure à la circonférence minimale autorisant l'entrelacement de deux anneaux liés à Cu(I)<sup>3</sup>. En particulier, certains angles dièdres (de torsion) -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- du fragment pentaoxyéthylène sont trans (anti) alors que la conformation privilégiée de ces mêmes liaisons est en général cis (gauche) pour les polyéthers macrocycliques<sup>4</sup>.

Par RMN de <sup>1</sup>H, il a pu être montré récemment que le caténate de cuivre(I) comportant deux anneaux à 30 atomes, est flexible<sup>5</sup>. La structure moyennée en solution est symétrique et il faut refroidir fortement l'échantillon (-60°C) pour que certains processus conformationnels dynamiques soient observables<sup>5</sup>. Nous décrivons dans le présent article la synthèse d'un caténate comportant deux anneaux entrelacés à 27 atomes, ainsi que les propriétés très particulières du complexe, résultant de la diminution de taille des deux cycles par rapport au composé original<sup>6</sup>.

### 1. Synthèse

Le principe de la synthèse, basé sur l'effet de matrice tridimensionnel d'un centre coordinant métallique, a été discuté antérieurement <sup>1,7</sup>. Les composés de départ ainsi que le schéma de synthèse sont représentés Figure 1.

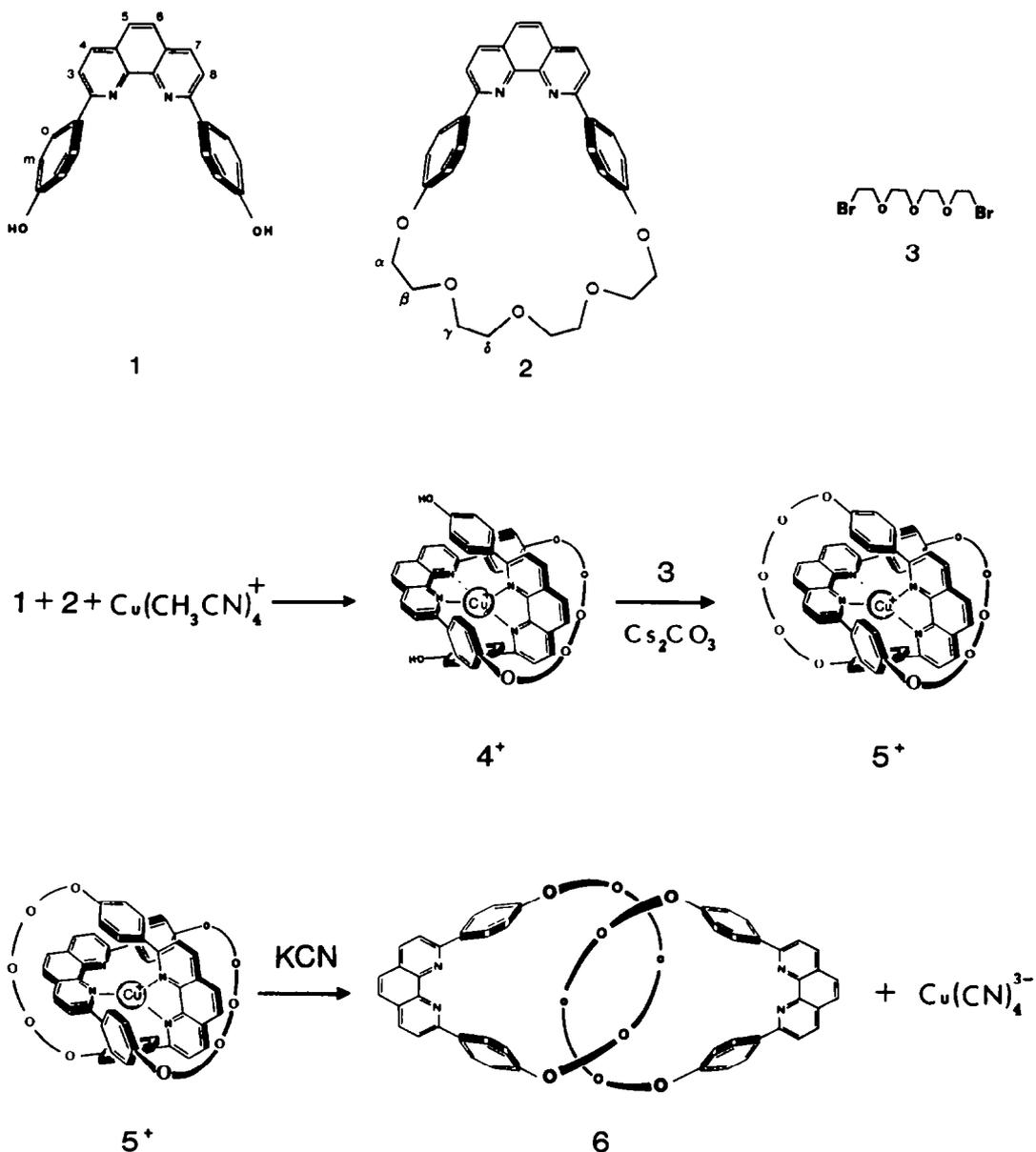


Figure 1.

Le complexe  $4^+$  est préparé en mélangeant des quantités stoechiométriques de **2**<sup>1</sup>,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+ \cdot \text{BF}_4^-$ <sup>8</sup> puis **1** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$  (1:1:1), sous argon. Après agitation de deux heures à température ordinaire puis évaporation des solvants,  $4^+ \cdot \text{BF}_4^-$  est obtenu quantitativement ; c'est un solide rouge sombre, stable à l'air. La réaction de cyclisation est effectuée, sous argon, dans des conditions de haute dilution : on ajoute goutte à goutte un mélange équimolaire de  $4^+$  et de **3**<sup>9</sup> dissous dans la DMF à une suspension de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  en larges excès (DMF) maintenue à 65°C (+1°C). Après agitation et chauffage à 65°C pendant deux jours, on obtient un mélange brut rouge sombre qui est ultérieurement purifié par chromatographie (voir partie expérimentale). On isole principalement le monocycle **2** (1,05 mole par mole de  $4^+$  initialement utilisé) et des petites quantités du caténate  $5^+ \cdot \text{BF}_4^-$  (3,3 %).  $5^+ \cdot \text{BF}_4^-$  est un solide rouge foncé que l'on peut recristalliser dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ <sup>10</sup>.

Par comparaison avec la préparation de son homologue supérieur  $1,2$ , la synthèse de  $5^+$  est décevante : le dépouillement de la réaction est délicat et le rendement en  $5^+$  est mauvais. Par contre, on récupère une fraction importante du composé  $2$  entrant dans la composition du précurseur  $4^+$ . Cette observation tend à indiquer que  $4^+$  a une stabilité limitée et que, au cours de la réaction, une proportion importante de ce produit se décompose en ses constituants.

## 2. Caractérisation et étude de la structure en solution du caténate $5^+$ par RMN de $^1\text{H}$

Comme représenté sur la Figure 2, le spectre de RMN de  $^1\text{H}$  de  $4^+$  (figure 2a) est caractéristique d'un complexe à coordinats encastés <sup>11</sup>.

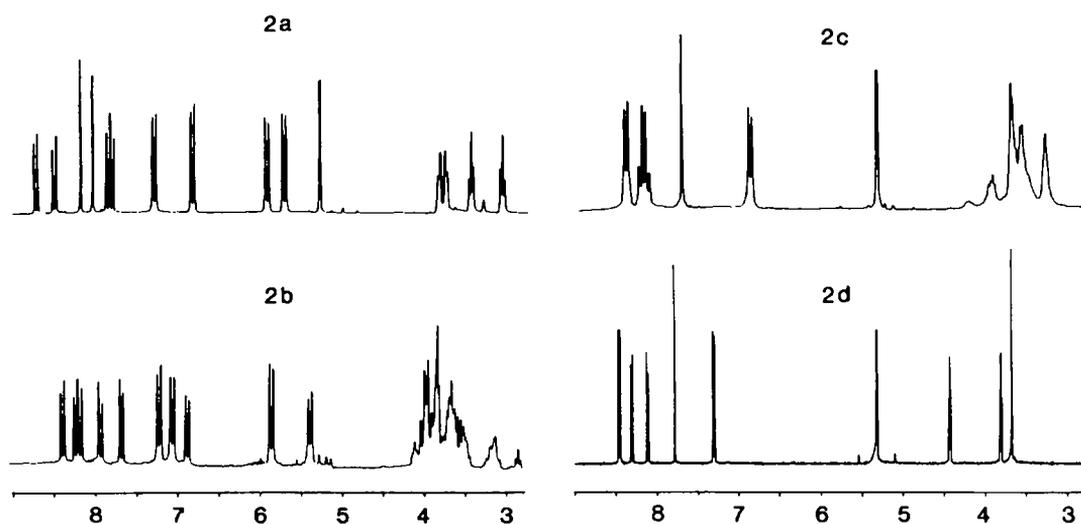


Figure 2.

Spectres de RMN de  $^1\text{H}$ . 2a : complexe  $4^+$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz) ; 2b : caténate  $5^+$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200 MHz) ; 2c : caténand  $6$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz) ; 2d : composé  $2$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz).

Les hydrogènes Ho et Hm des substituants phényle des molécules  $1$  et  $2$  constitutives du complexe sont blindés de plus de 1 ppm par rapport aux mêmes hydrogènes des ligands séparés. Un spectre analogue avait été obtenu pour l'intermédiaire de synthèse conduisant au caténate constitué de deux cycles à 30 atomes<sup>1</sup>.

Cependant, le spectre du produit  $5^+$  (Figure 2b) isolé après cyclisation ne s'est pas simplifié comme attendu : non seulement on conserve un dédoublement des sites Hm ; Ho ;  $\text{H}_{3,8}$  ;  $\text{H}_{4,7}$  mais de plus, les deux singulets des hydrogènes  $\text{H}_{5,6}$  des deux molécules de phénanthroline de  $4^+$  sont remplacés par un quartet AB et la chaîne polyoxyéthylène a perdu son aspect AA'XX'.

Le dédoublement des signaux de Hm ; Ho ;  $\text{H}_{3,8}$  ;  $\text{H}_{4,7}$  de  $5^+$  n'est pas dû à la superposition de spectres appartenant à deux molécules différentes mais provient d'une molécule unique asymétrique. Cette asymétrie du fragment anisyl-phénanthroline est démontrée par la carte de connectivité spatiale obtenue par une expérience de RMN à deux dimensions du type NOESY.<sup>12</sup>

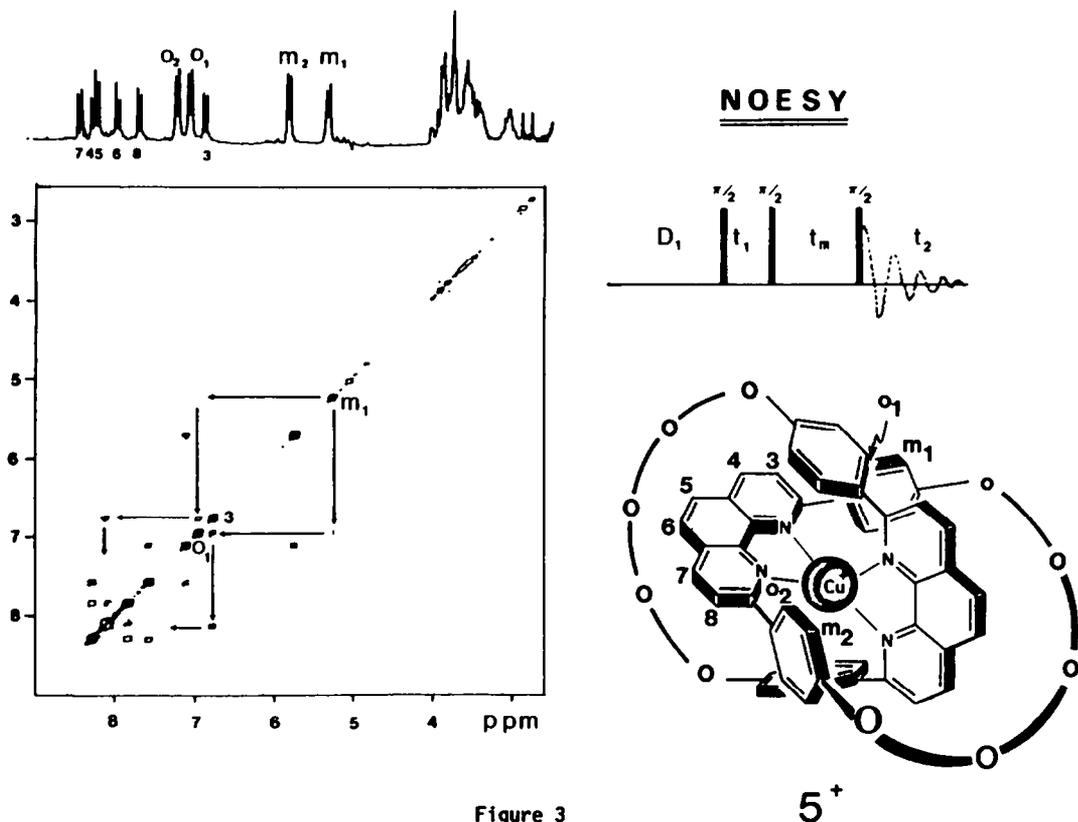


Figure 3

Spectre de RMN 2D de type NOESY du caténate  $5^+$  ( $CD_3CN$ )

La Figure 3 représente cette carte de proximité : à partir d'un site  $m_1$  situé d'un côté de la molécule, on aboutit au site  $m_2$  situé du côté opposé selon le cheminement :  $m_1 \Rightarrow O_1 \rightarrow 3 \Rightarrow 4 \Rightarrow 5 \Rightarrow 6 \Rightarrow 7 \Rightarrow 8 \Rightarrow O_2 \Rightarrow m_2$ .

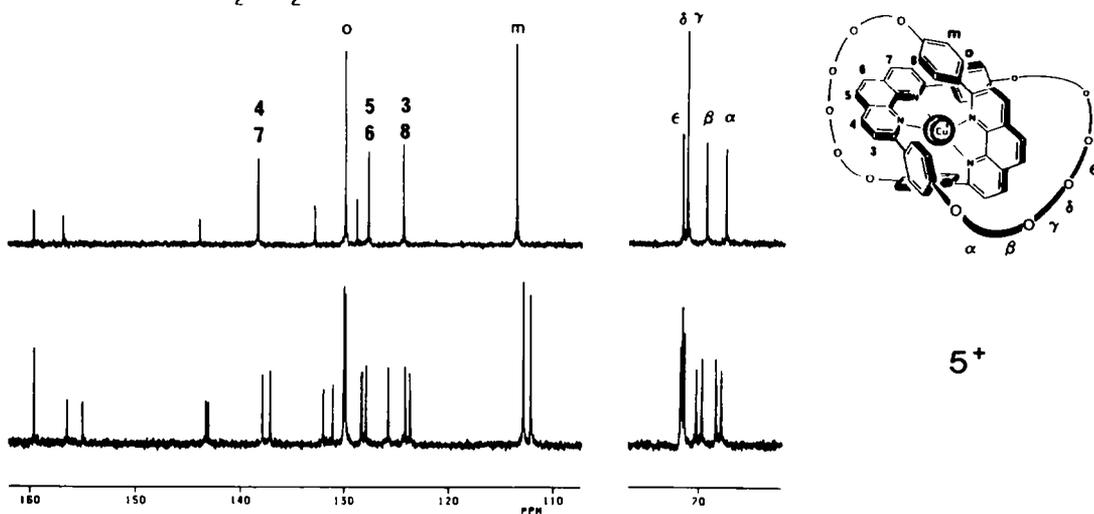


Figure 4

Spectres de RMN de  $^{13}C$  (400 MHz) ; en haut : caténate de cuivre (I) comportant deux anneaux entrelacés à 30 atomes ( $CD_2Cl_2$ ) ; en bas : caténate  $5^+$  ( $CD_2Cl_2$ ).

Le spectre de RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $5^+$  confirme aussi l'asymétrie des cycles constitutifs de ce caténate : par rapport au spectre de  $^{13}\text{C}$  du caténate à 30 atomes (Figure 4) on observe un dédoublement de tous les carbones aromatiques et on dénombre 8 résonances différentes pour les 8 atomes de carbone de la chaîne polyoxyéthylène.

Les cycles constitutifs du caténate  $5^+$  ont perdu les éléments de symétrie qui rendaient identiques les couples de carbones (ou d'hydrogènes) tels que  $\alpha_1 - \alpha_2$  ou  $m_1 - m_2$ ,  $o_1 - o_2, \dots$ . Cependant, les deux cycles constitutifs de  $5^+$  se correspondent encore par une opération de symétrie qui peut être un axe d'ordre 2 (la molécule  $5^+$  serait alors chirale) ou un centre de symétrie (la molécule  $5^+$  serait alors achirale).

L'addition d'un énantiomère du trifluoro-méthyl anthryl éthanol  $13$  à une solution de  $5^+$  permet de tester la chiralité du caténate.

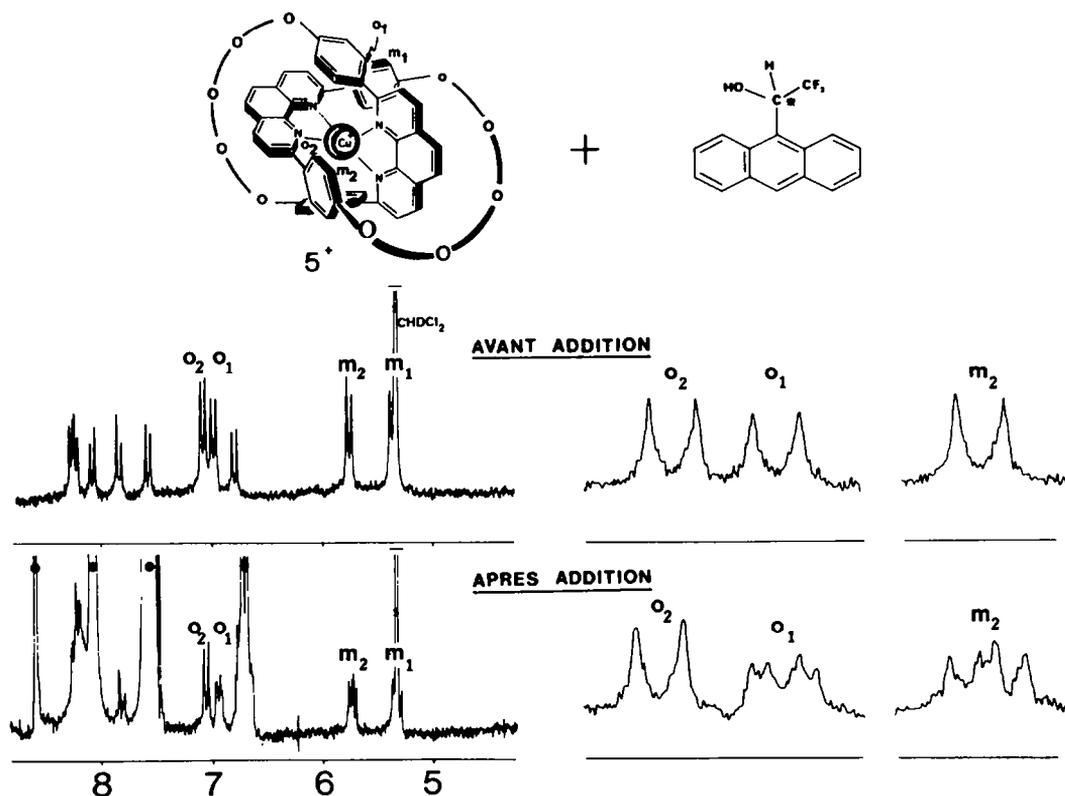


Figure 5

Mise en évidence de la chiralité du composé  $5^+$  ; spectres de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) en absence et en présence de ( $R^-$ )-trifluoro-méthyl-anthryl éthanol (signaux indiqués par un point) ; les spectres de droite correspondent à l'étalement des signaux de  $H_o$  et de  $H_m$ .

La Figure 5 illustre le dédoublement des signaux des hydrogènes  $m_1$ ,  $m_2$  et  $o_1$ ,  $o_2$  provoqué par l'addition de l'énantiomère ( $R^-$ ) du trifluoro-méthyl anthryl éthanol à une solution de  $5^+$ . Ce dédoublement disparaît lorsque l'on rajoute une quantité égale de l'énantiomère ( $S^+$ ).

La chiralité de  $5^+$  en solution permet de proposer que sa structure doit être voisine de celle adoptée par le caténate à 30 atomes à l'état solide<sup>3</sup>.

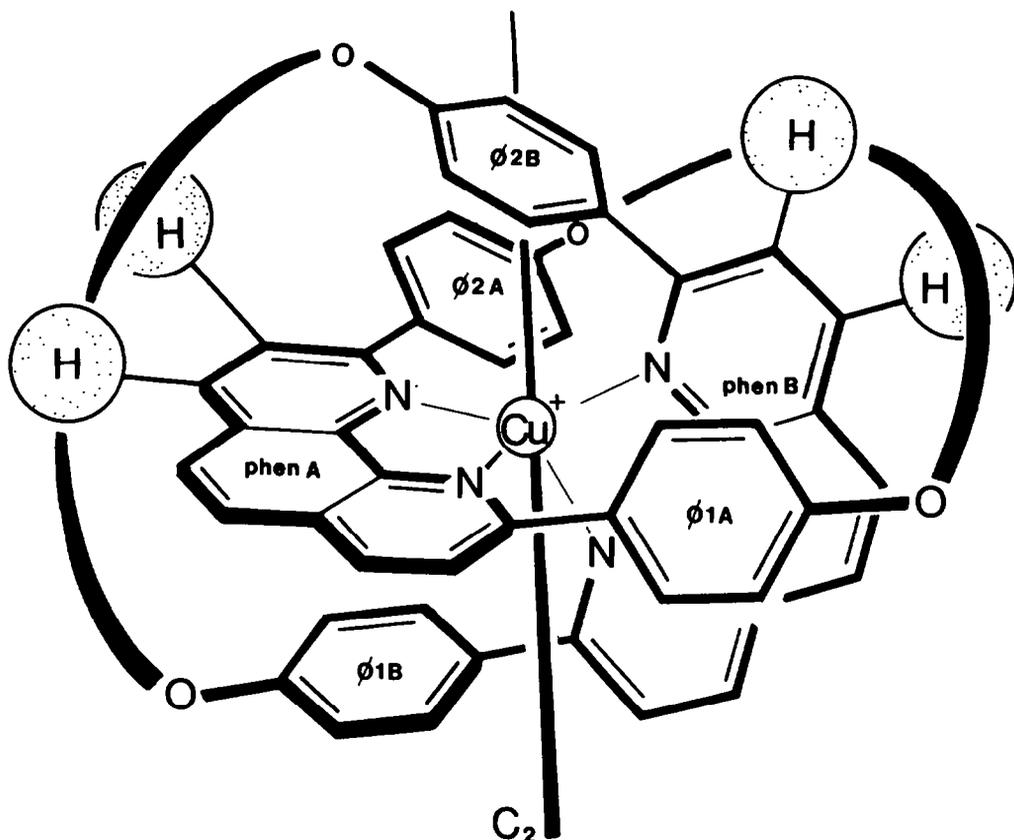


Figure 6

Représentation schématique de la molécule  $5^+$  illustrant sa chiralité ; l'axe de symétrie  $C_2$  interconvertit  $\Phi 1A$  et  $\Phi 1B$  d'une part et  $\Phi 2A$  et  $\Phi 2B$  d'autre part ainsi que phen A et phen B.

Le motif 2,9-diphényl 1,10-phénanthroline (dpp) est rendu asymétrique par la réalisation des empilements phényle 1A ( $\Phi 1A$ ) / phénanthroline B (phen B), phényle 1B ( $\Phi 1B$ ) / phénanthroline A (phen A) ainsi que phényle 2A ( $\Phi 2A$ ) / phényle 2B ( $\Phi 2B$ ) ; alors que les cycles A et B se correspondent par un axe de symétrie d'ordre 2 visualisé sur la Figure 6.

On a pu montrer que pour le caténate à 30 atomes, le processus de symétrisation de la molécule pouvait être figé à  $-95^\circ\text{C}$ , l'enthalpie libre d'activation étant de 7,7 kcal/mole<sup>5</sup>. Pour le caténate  $5^+$ , le chauffage de l'échantillon à  $160^\circ\text{C}$  dans le DMSO ( $-d_6$ ) ne modifie pas le spectre d'une manière significative. Une expérience de transfert de saturation réalisée à cette température montre que les échanges  $0_1 \leftrightarrow 0_2$  ;  $m_1 \leftrightarrow m_2$  ; ... ne sont pas encore détectables par RMN. Ainsi en considérant que  $k_{433}^{433} < 2s^{-1}$  on calcule que  $\Delta G_{433}^\ddagger > 25$  kcal/mole. Le passage du caténate comportant deux anneaux à 30 atomes au caténate  $5^+$  (27 atomes par cycle) correspond à la suppression d'un groupe  $-O-CH_2-CH_2$  dans chaque chaîne polyoxyéthylène. Un tel raccourcissement augmente donc l'énergie libre d'activation du processus de symétrisation de 17 kcal/mole. Cette augmentation brutale traduit le fait que la chaîne polyoxyéthylène du caténate  $5^+$  est gênée stériquement pour passer d'une position asymétrique proche de  $H_3$ ,  $H_4$  et  $H_5$  à la position équivalente voisine de  $H_6$ ,  $H_7$  et  $H_8$ .

La réalisation d'une série de spectres à basse température permet de mettre en évidence un phénomène cinétique provoquant un élargissement des hydrogènes méta et ortho sans affecter les hydrogènes de la phénanthroline (Figure 7a).

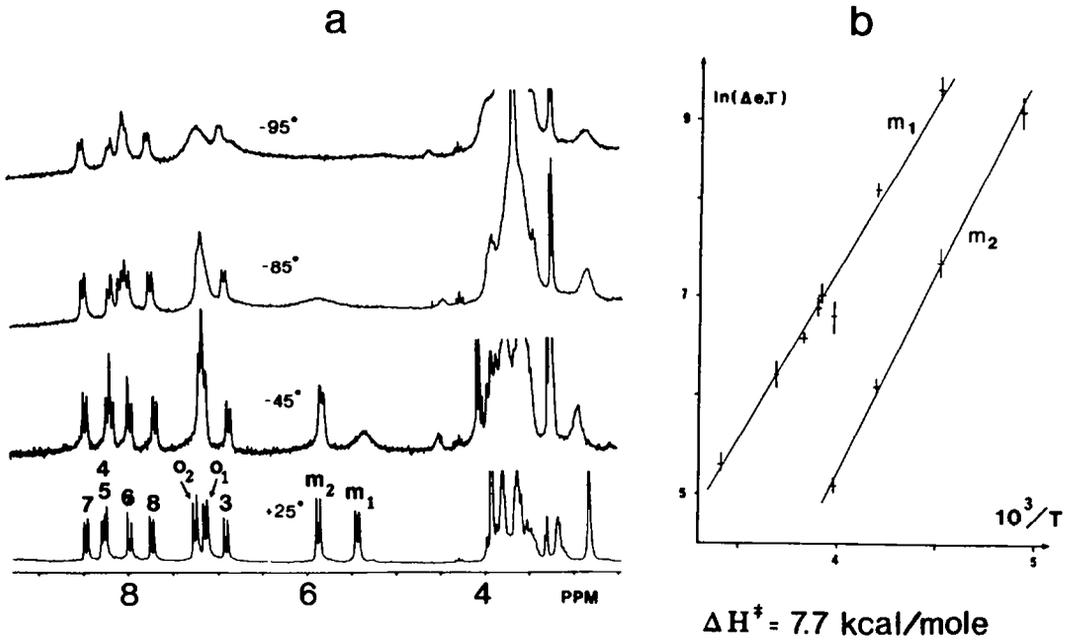


Figure 7

Spectres de RMN de <sup>1</sup>H du composé 5<sup>+</sup> à température variable (200 MHz).

La décoalescence des signaux n'a pas pu être observée à -100°C dans un mélange acétone (-d<sub>6</sub>)/méthanol (-d<sub>4</sub>) (2/1).

Cependant, en combinant les équations (1) et (2) liant la vitesse d'échange  $k_e$  à l'élargissement initial  $\nu$  et aux paramètres thermodynamiques, on définit une droite d'équation (3) permettant de calculer l'enthalpie d'activation à partir du graphe  $\ln(k_e.T) = f(1/T)$

$$(1) \quad k_e = \frac{\Delta\nu^2}{2\Delta e}$$

$$(2) \quad k_e = \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

$$(3) \quad \ln(\Delta e.T) = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \ln\left(\frac{2k_b}{\Delta\nu^2}\right)$$

- $\Delta\nu$ : différence de déplacement chimique des deux sites en échange (en Hz)
- $k_b$ : la constante de Boltzmann (en J.K<sup>-1</sup>).
- $h$ : la constante de Planck (en J.s).
- $T$ : la température (en K).
- $R$ : la constante des gaz parfaits (en cal.K<sup>-1</sup>)
- $\Delta H^\ddagger$ : l'enthalpie d'activation (en cal.mole<sup>-1</sup>)
- $\Delta S^\ddagger$ : l'entropie d'activation (en cal.K<sup>-1</sup>)

Les résultats relatifs aux hydrogènes  $m_1$  et  $m_2$  sont représentés Figure 7b : aux erreurs expérimentales près, les enthalpies d'activation mesurées pour les hydrogènes  $m_1$  et  $m_2$  sont égales ( $\Delta H^\ddagger = 7,6$  kcal/mole pour  $m_1$  ;  $\Delta H^\ddagger = 7,8$  kcal/mole pour  $m_2$ ). Puisque les signaux des hydrogènes de la phénanthroline ne sont pas affectés, le processus doit correspondre à un empêchement à la rotation des groupes phényle, de façon à rendre non équivalents les hydrogènes ortho et méta situés de part et d'autre de  $\Phi 1A$ ,  $\Phi 1B$  et de  $\Phi 2A$ ,  $\Phi 2B$ . Ce type de barrière est caractérisé en général par une enthalpie libre d'activation très faible : inférieure à 1 kcal/mole<sup>14</sup>. L'augmentation de la barrière d'activation de 7 kcal/mole doit être attribuée aux contraintes introduites par la courte chaîne polyoxyéthylène. La différence entre les barrières de rotation des substituants phényle des caténates à 30 atomes et à 27 atomes est perceptible dans la dynamique de réorientation des deux molécules en solution, à température ambiante<sup>5</sup> : les temps de relaxation des carbones ortho et méta de  $5^+$  sont égaux à ceux de la phénanthroline alors que, dans le caténate homologue supérieur, les carbones ortho et méta ont un temps de relaxation plus long de 15 % que celui des carbones de la phénanthroline. Dans le caténate comportant deux cycles à 30 atomes, la rotation interne des phényles est assez rapide pour modifier les temps de relaxation de  $^{13}C$  alors que, pour le caténate  $5^+$ , la rotation est juste assez rapide pour moyenner les déplacements chimiques.

### 3. Décomplexation du caténate $5^+$ par le cyanure de potassium

Alors que son homologue supérieur se démetalle rapidement et quantitativement en présence d'un large excès de KCN (entre 50 et 2000 d'excès molaire), le caténate  $5^+$  ne conduit au ligand libre **6** que dans des conditions très particulières (Figure 1). De fait, aux concentrations habituelles utilisées au cours de nos précédentes démétallations,  $5^+$  se dissocie sans pour autant conduire au caténand **6**. Ainsi par exemple, en utilisant un excès molaire de 100 en KCN par rapport à  $5^+$ , on observe la disparition quasi totale de ce dernier avec formation du macrocycle **2** comme produit majeur à côté de divers produits de fragmentation. Cet essai montre clairement qu'aux concentrations élevées en KCN, la sortie du métal s'accompagne de la rupture de tout le squelette caténand. Aux concentrations beaucoup plus faibles, la décomplexation s'avère extrêmement lente. En définitive, différents essais nous ont permis de définir les conditions optimales de décomplexation : à  $4 \cdot 10^{-3}$  mole/l de KCN pour  $4 \cdot 10^{-4}$  mole/l de  $5^+$  dans  $CH_3CN-H_2O$  (9/1), **6** est formé quantitativement mais avec une cinétique très lente. Comme l'indique la grande analogie entre les spectres de RMN de  $^1H$  **2c** et **2d** (Figure 2), la démétallation s'accompagne d'un grand changement conformationnel : dans le caténand **6**, les deux sous-unités dpp ne sont plus encadrées l'une dans l'autre.

La très grande inertie de  $5^+$  vis-à-vis de KCN à faible concentration, jointe à son extrême fragilité lorsqu'on le place dans des conditions plus brutales, prouvent bien que nous sommes en présence d'une molécule fortement tendue et rigide. Du fait des contraintes énormes qu'imposent les mouvements réciproques des deux anneaux (coulissage, distorsions, etc...) lors de la décomplexation, le processus de démétallation est rendu particulièrement difficile, comme en témoigne son extrême lenteur.

Il est intéressant de remarquer que la basicité du caténand **6** est encore plus prononcée que celle déjà étonnamment élevée de son homologue supérieur<sup>16</sup> : une tentative de purification de **6** par chromatographie sur couche mince de silice ( $CH_2Cl_2/MeOH$ ) conduit quantitativement à sa transformation en caténate de proton  $6.H^+$ , comportant un  $H^+$  par molécule de caténand **6** :



Comme l'indiquent les données de RMN de  $^1H$ , (voir partie expérimentale)  $6.H^+$  comporte deux motifs dpp encadrés l'un dans l'autre.

## Conclusion

Le caténate  $5^+$ , comportant deux anneaux entrelacés à 27 atomes et un centre cuivre (I), est très différent de son homologue supérieur (deux cycles à 30 atomes).

- la synthèse de  $5^+$  est particulièrement difficile et se fait avec un très mauvais rendement.

- le caténate  $5^+$  est d'une inertie cinétique exceptionnelle vis-à-vis de la démétallation, ce processus étant même accompagné de la rupture d'un anneau malgré des conditions expérimentales douces.

- la rigidité du système est telle que le caténate  $5^+$  est chiral, à l'échelle de temps de la RMN, même à température élevée (160°C).

Ces anomalies sont dues aux tensions de cycle extrêmes imposées par l'entrelacement des deux anneaux à 27 atomes coordonnés à Cu(I). Par rapport au caténate constitué de deux cycles à 30, une diminution de la longueur des anneaux de 10 % seulement, entraîne une modification surprenante de la rigidité du système et des propriétés qui en découlent.

## Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son soutien financier. Patrick MALTESE, Ingénieur de Recherche, est également remercié pour sa contribution à l'étude de RMN.

## PARTIE EXPERIMENTALE.

### 1. Généralités

Les ligands 1 et 2 ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature<sup>1</sup>

Le complexe  $Cu(CH_3CN)_4BF_4$  a été préparé selon la littérature<sup>8</sup> ainsi que le dibromo-1,11, trioxa-3,6,9 undécane<sup>9</sup>.

Les solvants, de qualité Normapur ou pour analyse sont utilisés tels quels sauf l'acétonitrile qui a été distillé sur hydrure de calcium avant emploi.

Provenance des principaux réactifs et supports chromatographiques :

- carbonate de césium,  $Cs_2CO_3$  : EGA n°20,212-6
- dioxyde de manganèse,  $MnO_2$  : Merck n° 805958
- phénanthroline-1,10, monohydrate : EGA n° P-1, 280-4
- bromo-4 anisole : EGA n° B-650-1, distillé sous pression et conservé sur  $K_2CO_3$
- tétrafluoroborate de sodium : EGA n° D-5, 480-4
- silice, Merck n° 7734.

Les points de fusion non corrigés ont été pris à l'aide d'un microscope à point de fusion Reichert.

Les spectres d'absorption visible et ultra-violet ont été mesurés sur un spectrophotomètre Varian, Carry 118.

### 2. Spectroscopie de RMN

Les spectres RMN ont tous été pris sur des appareils Bruker WP 200 SY et AM 400.

L'expérience bidimensionnelle NOESY est réalisée à partir des logiciels standards DISNMR, le temps de mélange fixé à 0,50s étant proche du temps de relaxation des différents hydrogènes aromatiques. La solution dégazée est scellée sous vide dans un tube contenant environ 4 mg de  $5^+$  dans 0,5 ml de  $CD_3CN$ .

Les élargissements des hydrogènes des sites  $m_1$  et  $m_2$  sont obtenus par comparaison aux largeurs des sites de la phénanthroline qui ne sont pas affectés. Pour le site  $m_2$  qui n'est pas élargi à température ambiante, l'"élargissement d'échange" est calculé à partir du temps de

relaxation spin-spin  $T_2$  selon  $\Delta e = (\Pi T_2)^{-1}$ . Le temps de relaxation est mesuré -sur un échantillon non tournant- selon une séquence Carr-Purcell-Meiboom-Gill avec cyclage de phase éliminant les effets de couplage <sup>17</sup>.

Les données de RMN de  $^1\text{H}$  (déplacements chimiques) des différents composés sont indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : déplacements chimiques des différents composés en RMN de  $^1\text{H}$  :  $\delta$  en ppm, dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Composé	H <sub>4,7</sub>	H <sub>3,8</sub>	H <sub>5,6</sub>	H <sub>0</sub>	H <sub>m</sub>	Autres
1 <sup>a</sup>	8,55	8,37	7,98	8,56	7,14	-Ø-OH : 10,14
2	8,30	8,11	7,78	8,45	7,31	H <sup>a</sup> : 4,43 H <sup>b</sup> : 3,81 H <sub>γ,δ</sub> : 3,68
4 <sup>†</sup>	8,74 8,52	7,88 7,83	8,21 8,06	6,86 7,33	5,75 5,97	H : 3,49 H <sup>a</sup> : 3,11 H <sup>b</sup> : 3,86; 3,80 H <sub>γ,δ</sub> : 3,86; 3,80
5 <sup>†b</sup>	H <sub>4</sub> :8,16 H <sub>7</sub> :8,32	H <sub>3</sub> :6,80 H <sub>8</sub> :7,61	H <sub>5</sub> :8,11 H <sub>6</sub> :7,87	H <sub>o1</sub> :6,99 H <sub>o2</sub> :7,15	H <sub>m1</sub> :5,30 H <sub>m2</sub> :5,78	H <sub>α1,α1'</sub> : 3,08 ; 3,16 H <sub>α2,α2'</sub> : 3,48 H <sub>β1,β1'</sub> : 3,80 H <sub>β2,β2'</sub> : 3,60
6	8,18	8,10	7,69	8,36	6,85	H : 3,90 H <sub>β,γ,δ</sub> : 3,67-3,27

a) dans la DMF

b) dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

### 3. Synthèse du caténate 5<sup>†</sup>

#### \* Préparation du précurseur 4<sup>†</sup>

Cette préparation a été réalisée sur ligne à vide sous atmosphère d'argon. 835 mg (1,6 mmole) de macrocycle 2 sont dissous dans 20 ml de chlorure de méthylène puis soigneusement dégazés à l'argon. Dans un second ballon de Schlenck on dissout 528 mg (1,68 mmole) de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\cdot\text{BF}_4$  dans 20 ml d'acétonitrile préalablement dégazé. Les deux solutions sont ensuite mélangées à température ambiante à l'aide d'une cannule de transfert. Au moment du mélange on observe l'apparition immédiate d'une coloration orange intense. Après agitation pendant une demi-heure sous argon, on rajoute progressivement sur ce complexe (en 15 minutes) 595 mg (1,6 mmole) de ligand 1 dissous dans 20 ml de DMF dégazée. Dès l'addition des premières gouttes de cette solution, on voit apparaître une intense coloration rouge sombre caractéristique du complexe 4<sup>†</sup>. Après deux heures d'agitation à température ambiante et sous argon, on évapore les solvants à l'évaporateur rotatif. On obtient 1,657 g (Rendit quantitatif) d'un solide rouge très sombre. La chromatographie sur couche mince (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 10\% \text{ MeOH}$ ) et la RMN (voir Tableau 1) montrent qu'il s'agit du précurseur 4<sup>†</sup>. $\text{BF}_4^-$  que l'on utilise par la suite sans autre purification.

#### \* Préparation du caténate 5<sup>†</sup>

Sous balayage d'argon on place dans un tétacoil 1,5 g (4,6 mmoles) de carbonate de césium finement broyé et 400 ml de diméthylformamide. A cette suspension, préchauffée à 65°C on rajoute, par goutte à goutte lent (durée totale de l'addition : 32 h) un mélange de 1,554 g (1,5 mmole) du complexe 4<sup>†</sup>. $\text{BF}_4^-$  et de 544 mg (1,7 mmole) de dibromo-1,11 trioxa-3,6,9 undécane 3 dans

150 ml de diméthylformamide dégazée. Le milieu réactionnel est agité vigoureusement et maintenu à 65°C sous argon durant toute l'addition. Lorsque celle-ci est terminée on maintient encore le chauffage à 65°C et l'agitation durant 48 h supplémentaires. La solution-suspension de couleur brun-rouge est ensuite évaporée à sec à l'évaporateur rotatif. Le résidu rouge sombre obtenu est repris par 250 ml d'eau distillée et 250 ml de chlorure de méthylène. Après décantation et filtration des solides insolubles, la phase aqueuse est extraite trois fois avec 100 ml de chlorure de méthylène. Les phases organiques sont rassemblées, réduites à environ 100 ml par évaporation partielle du solvant puis traitées durant 3 h avec une solution saturée de tétrafluoroborate de sodium. On décante la phase organique, on lave à l'eau distillée puis on sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, on obtient 1,70 g d'un solide rouge sombre visqueux qui est chromatographié sur colonne de silice (50 g; colonne montée à  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ , 50/50; brut déposé à sec sur alumine neutre). On passe progressivement au chlorure de méthylène pur puis au chlorure de méthylène additionné de méthanol. Entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pur et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 1 % de MeOH on élue 875 mg du macrocycle 2. A  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 6 % de MeOH on élue 60 mg de caténate  $5^+$  (Rendt = 3,34 %). Un échantillon analytique est obtenu par cristallisation dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$  (50 : 50)

$5^+.\text{BF}_4^-$ : cristaux rouge sombre (F = 172-173°C)  
RMN de  $^1\text{H}$ : voir Tableau 1.

Spectre électronique ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  nm ( $\epsilon$ ) = 515 (2000) ; 435 (2400) ; 328 (51 200) ; 275 (63 500) ; 249 (73 800).

#### 4. Démétallation du complexe $5^+.\text{BF}_4^-$ et obtention du caténand 6.

A 16 mg de complexe  $5^+$  (0,0134 mmole) dissous dans 40 ml d'acétonitrile, on rajoute, à température ambiante, 9 mg (0,138 mmole) de cyanure de potassium en solution dans 4 ml d'eau. La décoloration du complexe  $5^+$  étant lente, on laisse agiter ce mélange durant 12 h au bout desquelles on observe la formation d'un précipité incolore et la décoloration totale de la solution. Celle-ci est évaporée à sec, le résidu solide est repris par 30 ml d'eau et 30 ml de chlorure de méthylène; la phase aqueuse est encore extraite 3 fois avec 20 ml de chlorure de méthylène. Les phases organiques rassemblées sont soigneusement relavées à l'eau (3 fois) pour éliminer KCN avant d'être séchées sur sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient 14 mg de solide amorphe jaune pâle (Rendt brut : quantitatif). Le caténand 6 a été caractérisé par son spectre de RMN du proton (voir (Tableau 1).

Un essai de purification du ligand 6 sur chromatoplaque préparative ( $\text{SiO}_2$ ; éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 10 % du méthanol) n'a permis d'obtenir que la forme protonée,  $6.\text{H}^+$  (7 mg) dont le contre ion  $\text{X}^-$  est indéterminé.

Le composé  $6.\text{H}^+.\text{X}^-$ , solide vitreux jaune vif, n'a pas été caractérisé autrement que par son spectre de RMN du proton.

Nous ne disposons pas d'une attribution non-ambigue du spectre de  $6.\text{H}^+.\text{X}^-$ ; cependant, les déplacements chimiques des protons  $\text{Hm}_1$  ( $\delta = 5,52$  ppm) et  $\text{Hm}_2$  ( $\delta = 5,98$  ppm) ainsi que le dédoublement des signaux correspondants sont caractéristiques d'un caténate dissymétrique, comportant deux entités dpp encadrées l'une dans l'autre.

#### REFERENCES

1. C.O. DIETRICH-BUCHECKER, J.P. SAUVAGE et J.P. KINTZINGER, *Tetrahedron Lett.*, **1983**,24, 5095
2. C.O. DIETRICH-BUCHECKER, J.P. SAUVAGE et J.M. KERN, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3043
3. M. CESARIO, C.O. DIETRICH-BUCHECKER, J. GUILHEM, C. PASCARD et J.P. SAUVAGE, *Chem. Comm.*,**1985**, 244
4. J. DALE, *Top. Stereochem.*, **1976**, 9, 199
5. B. CHEVRIER, A. EDEL, et J.P. KINTZINGER, *Nouv. J. Chim.*, à soumettre

6. En fait, la synthèse du caténate décrit dans le présent article avait été entreprise avant celle du composé comportant deux anneaux à 30 atomes ; au vu des mauvais rendements, des difficultés extrêmes de purification de  $5^+$  (Figure 1), et des doutes quant à la structure du produit obtenu (avant étude approfondie en RMN et en spectroscopie de masse), l'homologue supérieur avait été préféré.
7. J.P. SAUVAGE, *Nouv. J. Chim.*, **1985**, 9, 299
8. H. MEERWEIN, V. HEDERICK, K. WUNSDERLICH, *Arkiv. Pharm.*, **1958**, 291, 541
9. J.R. DANN, P.P. CHIESA, J.W. GATES, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 1991
10. Des cristaux de très bel aspect extérieur ont pu être obtenus ; malheureusement, de nombreux essais de diffraction des rayons X se sont avérés négatifs (M. CESARIO, J. GUILHEM et C. PASCARD, ICSN, Gif-sur-Yvette) du fait du caractère amorphe ou microcristallin du solide. Une étude récente de  $5^+ \cdot \text{BF}_4^-$  par spectroscopie de masse (FAB) a fourni la masse attendue : M. BARBER, C.O. DIETRICH-BUCHECKER, J.P. SAUVAGE, G. TELLER et J. WEISS, à publier.
11. C.O. DIETRICH-BUCHECKER, J.P. KINTZINGER, P. MALTESE, P.A. MARNOT, J.P. SAUVAGE, *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 573
12. a) J. JEENER, B.H. MEIER, P. BACHMANN, R.R. ERNST, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 4547  
b) A. KUMAR, R.R. ERNST, K. WUTHRICH, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **1980**, 95, 1
13. W. PIRKLE, M.S. HOEKSTRA, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**; 98, 1832
14. R.J. KURLAND, W.B. WISE, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1877
15. A.M. ALBRECHT-GARY, Z. SAAD, C.O. DIETRICH-BUCHECKER, J.P. SAUVAGE, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 3205
16. M. CESARIO, C.O. DIETRICH-BUCHECKER, A. EDEL, J. GUILHEM, J.P. KINTZINGER, C. PASCARD et J.P. SAUVAGE, *J. Am. Chem. Soc.*, à paraître.
17. a) H.Y. CARR, E.M. PURCELL, *Phys. Rev.*, **1954**, 94, 630  
b) S. MEIBOOM, D. GILL, *Rev. Sci. Instrum.*, **1958**, 29, 688.