

PRÉPARATION ET STRUCTURE CRISTALLINE DU 1,4,7,10,13- BENZOPENTAOXA CYCLOPENTADECIN-2,3,5,6,8,9,11,12-OCTAHYDRO-15,16-DINITRO

A. Ouerghui ^a, A. Ben Hadj Amor ^a, J. Marrot ^{b*}, F. Meganem ^{a*}

^a *Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences de Bizerte
7021 Jarzouna, Bizerte, Tunisie*

^b *Institut Lavoisier, Université de Versailles Saint-Quentin-en Yvelines
45, Avenue des Etas Unis, 78035 Versailles Cedex France.*

(Reçu le 5 Septembre 2004, accepté le 29 Avril 2004)

ABSTRACT : The synthesis of 1,4,7,10,13-Benzopentaoxacyclopentadecin-2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-15,16-dinitro is achieved by the nitration of 1,4,7,10,13- benzopentaoxacyclopentadecin-2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro. This compound is characterized by spectroscopic technics, IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C- NMR, mass spectrometry and by XR diffraction. A monocystal from the product was selected and its crystal structure solved. The solid crystallizes in the monoclinic system with space group P2₁/n and a = 11,7443 (3) ; b = 8,5135 (3) ; c = 17,4845(5) Å ; β = 108,324 (1)° and Z = 4 . The cavities of the macrocycle are rigidified by five intramolecular hydrogen bonds, whereas six hydrogen bonds between a molecule and three near neighbors ensure crystal cohesion.

Key words : Dinitrobenzo-15-crown-5, crystal structure of C₁₄H₁₈N₂O₉.

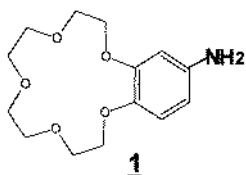
RESUME : Ce travail est une contribution à l'étude structurale du composé 1,4,7,10,13-Benzopentaoxacyclopentadecin-2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-15,16-dinitro préparé par nitration du composé 1,4,7,10,13-Benzopentaoxacyclopentadecin-2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro. Ce solide a été caractérisé par diverses techniques spectroscopiques, IR, UV, RMN-¹H, RMN-¹³C, spectrométrie de masse et diffraction des rayons X sur monocristal. Le solide cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P2₁/n et a = 11,7443 (3) ; b = 8,5135 (3) ; c = 17,4845(5) Å ; β = 108,324 (1)° et Z = 4. Les cavités du macrocycle sont rigidifiées par cinq liaisons hydrogène intramoléculaires, alors que six liaisons hydrogène entre une molécule et trois autres proches voisines assurent la cohésion du cristal étudié.

Mots clefs : Dinitrobenzo-15-couronne-5, étude structurale cristalline du C₁₄H₁₈N₂O₉.

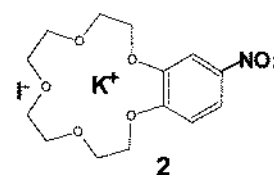
INTRODUCTION

Depuis les premiers travaux de Pedersen [1], le nombre des études consacrées aux éthers couronnes ne cesse de croître. Plusieurs travaux ont été réalisés sur la benzo-15 couronne-5 et ses dérivés fonctionnalisés [2, 3, 4, 5, 6,]. Les études structurales ont été menées afin d'utiliser ces composés comme réactifs complexants de certains cations métalliques. Une étude structurale cristalline relevée de la littérature faite sur deux dérivés de la benzo-15-couronne-5 ; le monoamino **1** et le mononitro **2** [7] aboutit aux résultats suivants:

monoclinique
P2₁/n
a = 8,433(6)
b = 18,961(6)
c = 9,135(6) Å
β = 94,35(6)°
Z = 4, R = 0,051



monoclinique
P2₁/n
a = 7,956(3)
b = 13,435(4)
c = 17,998(7) Å
β = 94,44(3)°
Z = 2, R = 0,056



Le présent travail s'intéresse à l'obtention de monocristaux du dérivé dinitré **3** et à l'étude de sa structure cristalline.

* correspondant, e-mail: Faouzi.Meganem@fsb.rnu.tn



RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons réalisé la synthèse du dinitrobenzo-15-couronne-5 **3** par nitration de la benzo-15-couronne-5 selon la méthode de Feigenbaum et Michel [8] (Rdt = 89 %). La structure moléculaire de **3** a été confirmée par plusieurs techniques spectroscopiques qui est en bon accord avec les résultats de la littérature (Rdt = 84%) [6]. Les conditions de la collecte, les distances interatomiques ainsi que les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés respectivement dans les tableaux I, II, et III.

La structure cristalline du composé $C_{14}H_{18}N_2O_9$ peut être décrite par une organisation de groupements moléculaires du macrocycle $C_{14}H_{18}N_2O_9$ qui sont disposés parallèlement au plan (1 0 1). La cohésion entre les molécules est assurée par des liaisons hydrogène des types O(21) ... H - C(18) avec la distance O...H de l'ordre de 2,776 Å ; O(24)...H - C(9) où la distance O...H est de l'ordre de 2,68 Å et O(22)...H - C(11), où la distance O...H est de 2,65 Å (**figure-1**).

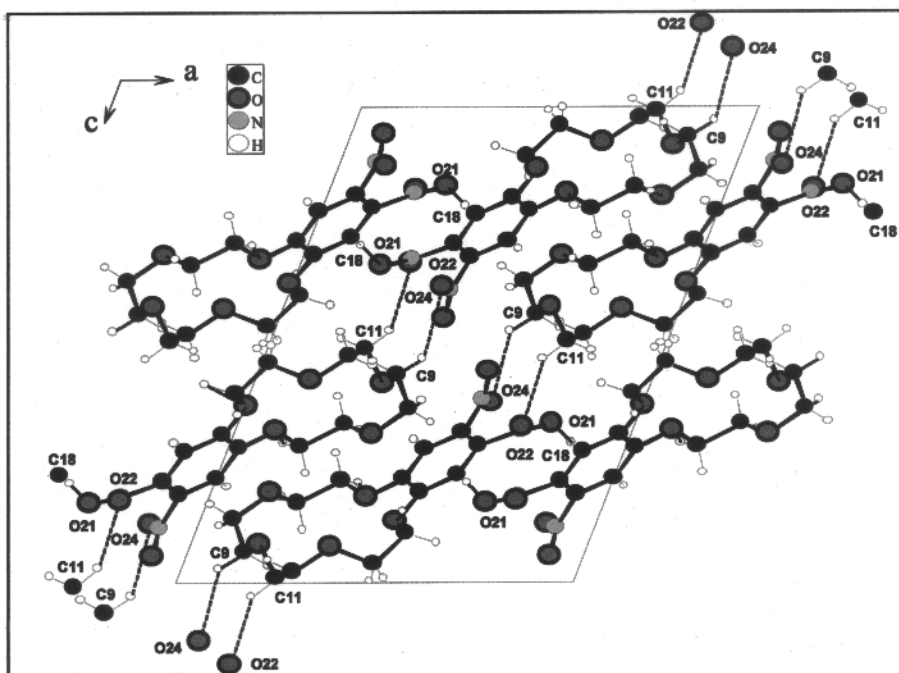


Figure-1 : Projection de la structure de **3** suivant **b** et liaisons hydrogène inter-moléculaires.

Cette molécule de grande taille, présente des liaisons hydrogène intramoléculaires du type C - H ... O dans les fragments $CH_2 - O - CH_2$ qui assurent la rigidité du macrocycle avec des distances H...O de l'ordre de 1,98Å **Figure-2**.

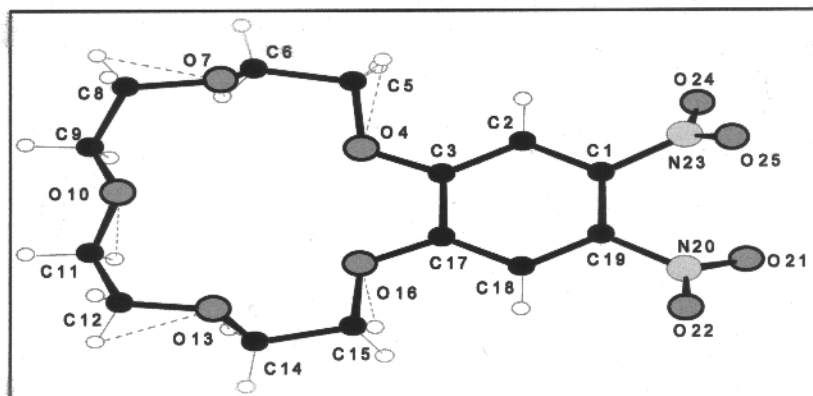


Figure-2 : Liaisons hydrogène intramoléculaires du produit **3**.

Cette étude montre que la molécule de $C_{14}H_{18}N_2O_9$ **figure-3** est formée par deux cycles, un cycle benzénique renfermant six carbones C(1), C(2), C(3), C(17), C(18) et C(19) dont la liaison C – C est de l'ordre de 1,38Å comparable à la distance C – C dans le benzène idéal. L'angle formé par trois atomes de carbone voisins variant entre 119,3° et 121,7°.

Le deuxième cycle est un hétérocycle formé par les carbones C(3), C(15), C(14), C(12), C(11), C(9), C(8), C(6) et C(5) et les cinq oxygènes O(4), O(7), O(10), O(13) et O(16). La distance $C_{Ar}-O$ est de l'ordre de 1,35Å, résultat en bon accord avec la littérature [9, 10, 11]. La distance C – C est de l'ordre de 1,40Å pour les carbones proches du cycle aromatique et 1,50Å pour les carbones les plus éloignés. Dans ce cycle les angles O – C – O varient de 106° à 115°. Les angles C – O – C varient de 109° à 119°, alors que les angles O – C – C varient de 104° à 115°.

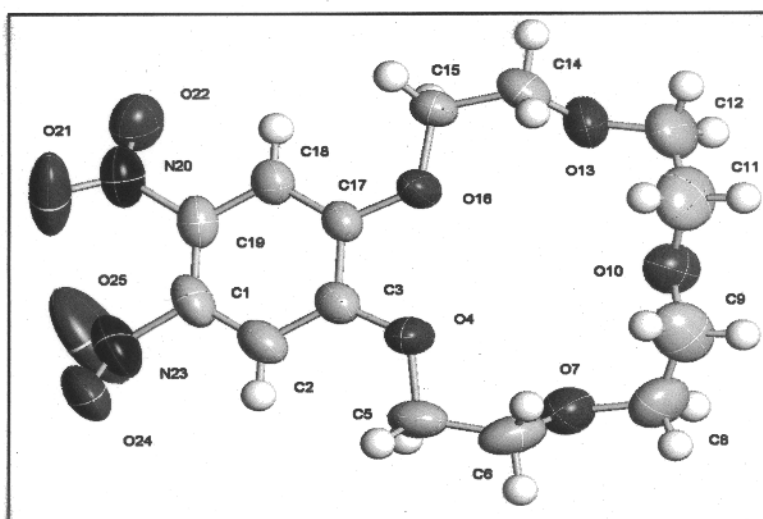


Figure-3 : Représentation en Ortep de l'unité asymétrique de la molécule **3**.

Cette étude montre que les atomes C(1), C(2), C(3), C(17), C(18), C(19), N(20), N(23), O(16) et O(4) se trouvent dans le même plan, alors que les atomes C(6), C(8), C(9), C(11), C(12), C(14), O(10), O(7), et O(13) adoptent une conformation bateau. **figures -4**. En plus de ces deux cycles on a deux groupements nitro portés sur les carbones C(1) et C(19) du noyau benzénique. La distance $C_{Ar}-N$ est de l'ordre de 1,45 Å égale à la distance trouvée dans la littérature pour un composé similaire [10]. La distance N – O est de l'ordre de 1,20 Å résultat comparable à celui rencontré dans la littérature [10]. Alors que l'angle de O–N–O est de l'ordre de 125°.

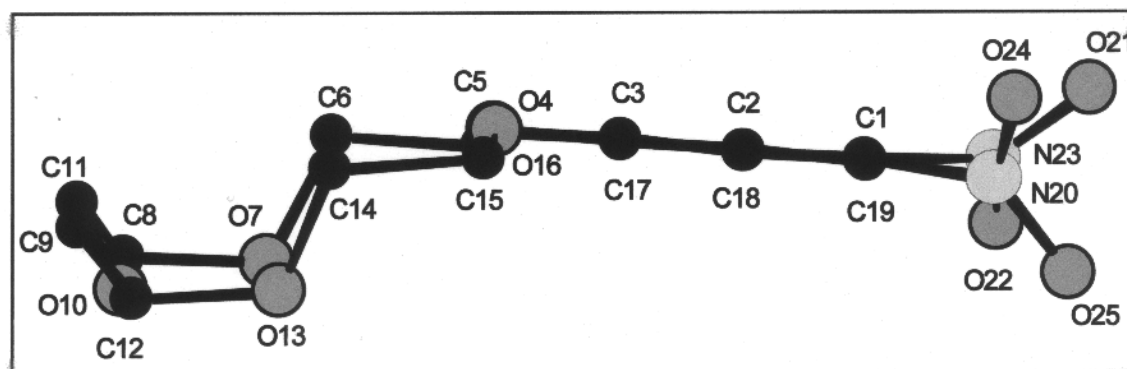


Figure-4 : Représentation de la molécule de $C_{14}H_{18}N_2O_9$ (vue en profil).



Tableau I : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de **3**.

Données cristallographiques

- Formule chimique	$C_{14}H_{18}N_2O_9$
- Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	358,30
- Système cristallin	monoclinique
- Groupe d'espace	$P2_1/n$
- Paramètres de la maille (Å)	$a = 11,7443(3)$ $b = 8,5135(3)$; $\beta = 108,324(1)$ deg $c = 17,4845(5)$
- Volume (Å ³) ; Z	1659,55(9) ; 4
- Facteur d'absorption linéaire (mm^{-1})	0,121
- Morphologie du cristal	Prismatique
- Dimensions du cristal (mm)	$0,48 \times 0,22 \times 0,14$
- Densité calculée ($Mg \cdot cm^{-3}$)	1,434
- Couleur du cristal	jaunâtre

Collecte des intensités

- Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
- Température (K)	296
- Radiation, longueur d'onde (Å)	$Mo(K\alpha) = 0,71073$
- Largueur de balayage	1,20
- Monochromateur	Graphite
- Mode de balayage	ω
- Domaine de balayage (°)	$1 < \theta < 30$
- Limite des indices	$-15 \leq h \leq 11, -8 \leq k \leq 11, -23 \leq l \leq 23$
- Nombre total de réflexions mesurées	11159
- Nombre total de réflexions indépendantes	4149 (Rint = 0,06)

Résolution et affinement de la structure

- Affinement basé sur F^2	
- Paramètres affinés	226
- Facteurs de reliabilité	$R / R_w = 0,06 / 0,19$
- ESD	1,019
- Densité électronique résiduelle ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	$(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min} = 0,537 / -0,261$
- Programme de résolution	SHELXS-86
- Programme d'affinement	SHELXL-97

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

La structure a été résolue en utilisant les méthodes directes au moyen du programme SHELXS-86 [12], puis affinée par la méthode des moindres carrés au moyen du programme SHELXL-97 [13]. La collecte des intensités a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles Nonius Kappa CCD.

Synthèse du: **1, 4, 7, 10, 13- Benzopentaoxacyclopentadecin-2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12-octahydro-15,16-dinitro 3**

Dans un erlenmeyer on introduit 2,7g (0,01 mol) de benzo-15-couronne-5* (Acros) dans 30 ml



de CHCl_3 . A l'aide d'une ampoule à brome munie d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on additionne goutte à goutte un mélange de 2ml de HNO_3 (65%) dans 2ml de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ glacial. On laisse le mélange réagir pendant 18 h à la température de 60°C . On verse le mélange sur 300 ml d'eau glacée, puis on extrait le milieu par du CHCl_3 (4 x 20 ml). Après évaporation du solvant sous vide, on récupère le dérivé **3** avec un (Rdt = 89 %). On recristallise ce produit dans de l'éthanol, par évaporation lente du solvant à 25°C . Nous obtenons des monocristaux jaunes, de forme prismatique de qualité acceptable pour une étude structurale cristalline par diffraction des rayons X.

Son analyse élémentaire, et par les méthodes spectroscopiques a donné des résultats conformes à ceux de la littérature [5].

Tableau -II : Distances inter-atomiques et angles des liaisons de **3**.

Liaison	Distance Å	Nature de l'angle	Angle (°)
C(1) – C(19)	1,372(4)	C(19) – C(1) – C(2)	121,0(2)
C(1) – C(2)	1,384(4)	C(19) – C(1) – N(23)	121,7(3)
C(1) – N(23)	1,479(4)	C(2) – C(1) – N(23)	117,2(3)
C(2) – C(3)	1,378(3)	C(3) – C(2) – C(1)	119,5(3)
C(3) – O(4)	1,344(3)	O(4) – C(3) – C(2)	125,2(2)
C(3) – C(17)	1,413(3)	O(4) – C(3) – C(17)	115,52(2)
O(4) – C(5)	1,444(3)	C(2) – C(3) – C(17)	119,3(2)
C(5) – C(6)	1,518(4)	C(3) – O(4) – C(5)	119,14(2)
C(6) – O(7)	1,396(4)	O(4) – C(5) – C(6)	104,9(2)
O(7) – C(8)	1,442(4)	O(7) – C(6) – C(5)	109,5(2)
C(8) – C(9)	1,422(5)	C(6) – O(7) – C(8)	115,7(2)
C(9) – O(10)	1,380(4)	C(9) – C(8) – O(7)	115,9(3)
O(10) – C(11)	1,444(4)	O(10) – C(9) – C(8)	111,7(3)
C(11) – C(12)	1,409(5)	C(9) – O(10) – C(11)	109,3(3)
C(12) – O(13)	1,411(4)	C(12) – C(11) – O(10)	112,2(3)
O(13) – C(14)	1,420(4)	C(11) – C(12) – O(13)	114,6(3)
C(14) – C(15)	1,490(4)	C(12) – O(13) – C(14)	115,9 (3)
C(15) – O(16)	1,435(3)	O(13) – C(14) – C(15)	108,7(2)
O(16) – C(17)	1,354(3)	O(16) – C(15) – C(14)	106,2(2)
C(17) – C(18)	1,376(3)	C(17) – O(16) – C(15)	118,43(2)
C(18) – C(19)	1,380(3)	C(1) – C(19) – C(18)	120,2(2)
C(19) – N(20)	1,467(4)	C(1) – C(19) – N(20)	121,8(2)
N(20) – O(22)	1,211(3)	C(18) – C(19) – N(20)	117,9(3)
N(20) – O(21)	1,199(4)	O(22) – N(20) – O(21)	123,4 (3)
N(23) – O(24)	1,216(4)	O(22) – N(20) – C(19)	117,6(2)
		O(21) – N(20) – C(19)	119,0(3)
		O(25) – N(23) – (24)	125,4(3)
		O(25) – N(23) – C(1)	117,1(3)
		O(24) – N(23) – C(1)	117,4(3)

CONCLUSION

En conclusion, ce travail a montré que l'on peut accéder à des monocristaux du dérivé macrocyclique **3** par évaporation lente à température ambiante de sa solution éthanolique. La structure cristalline de **3** montre que les cavités des macrocycles sont rigidifiées dans une conformation privilégiée par des liaisons hydrogène intramoléculaires alors que la cohésion du cristal du produit étudié est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires.

**Tableau-III:** Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique de **3**

Atome	x	y	z	U(eq)
C(1)	0,4240(3)	0,6307(3)	0,3151(2)	0,067(1)
C(2)	0,5025(3)	0,6999(3)	0,2805(2)	0,066(1)
C(3)	0,5281(2)	0,6253(3)	0,2179(1)	0,053(1)
O(4)	0,6037(2)	0,6793(2)	0,1800(1)	0,064(1)
C(5)	0,6815(3)	0,8096(3)	0,2145(2)	0,073(1)
C(6)	0,7708(3)	0,8161(4)	0,1679(2)	0,080(1)
O(7)	0,8484(2)	0,6878(2)	0,1889(1)	0,076(1)
C(8)	0,9162(3)	0,6536(4)	0,1350(2)	0,096(1)
C(9)	0,8542(4)	0,5688(4)	0,0640(2)	0,101(1)
O(10)	0,8263(2)	0,4184(2)	0,0816(1)	0,075(1)
C(11)	0,7501(4)	0,3453(6)	0,0090(2)	0,108(1)
C(12)	0,7147(4)	0,1927(5)	0,0233(2)	0,107(1)
O(13)	0,6438(2)	0,1860(2)	0,0750(1)	0,079(1)
C(14)	0,5199(3)	0,2191(3)	0,0390(2)	0,073(1)
C(15)	0,4671(2)	0,2587(3)	0,1038(2)	0,057(1)
O(16)	0,5059(2)	0,4155(2)	0,1291(1)	0,057(1)
C(17)	0,4736(2)	0,4792(3)	0,1902(1)	0,048(1)
C(18)	0,3964(2)	0,4119(3)	0,2258(1)	0,055(1)
C(19)	0,3706(2)	0,4893(3)	0,2878(2)	0,060(1)
N(20)	0,2796(2)	0,4205(4)	0,3190(2)	0,079(1)
O(21)	0,2062(3)	0,5061(4)	0,3332(2)	0,079(1)
O(22)	0,2796(2)	0,2792(3)	0,3268(1)	0,137(1)
N(23)	0,4045(3)	0,7121(4)	0,3846(2)	0,087(1)
O(24)	0,3805(2)	0,8513(3)	0,3773(2)	0,097(1)
O(25)	0,4167(5)	0,6359(5)	0,4444(2)	0,103(1)

REERENCES

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 87, 7017.
 [2] R. Ungaro, B. El Hadj et J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 5198.
 [3] K. Kikukawa, K. Nagira et T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 93, 6760.
 [4] R. Kruse et E. Breitmaier, *Chem. Ber.*, **1981**, 114, 832.
 [5] E. Luboch, A. Cygan et J. F. Biernat, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 2461.
 [6] G. J. Kirkovits, R. S. Zimmerman, M. T. Huggins, V. M. Lynch et J. L. Sessler, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 3768.
 [7] R. D. Rogers, S. E. Huggins, H. F. Rodger et A. H. Bond, *Supramol. Chem.*, **1992**, 1, 59.
 [8] W. M. Feigenbaum et R. H. Michel, *J. Polym. Sci. Part A*, **1970**, 19, 817.
 [9] T. Ben Chaabane, A. Ould Haddou et F. Meganem, *J. Chem. Cryst.*, **2000**, 30, 459.
 [10] A. Turjanki, Z. Debora Chaia, F. Doctorovich, D. Estrin, R. Rosenstein et O. E. Piroc, *Acta Cryst.*, **2000**, C56, 682.
 [11] J. A. de Boer, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, G. J. V. Hummel et F. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4073.
 [12] G. M. Sheldrick. SHELXS-86 In crystallographic computing 3, Edited by G. M. Sheldrick, C. Krüger and R. Goddard, *Oxford University Press*, **1985**.
 [13] G. M. Sheldrick. SHELXL-97 a program for the refinement of crystal structures from diffraction data, *University of Göttingen*, **1997**.