

SYNTHÈSE FACILE D'UNE SÉRIE D'ACÉTAMIDO POLYÉTHERS MACROCYCLIQUES ET COMPLEXATION DE QUELQUES CATIONS ALCALINS

A. Ben Hadj Amor^a, A. Ouerghui^a, M. Bellassoued^b, F. Meganem^{a*}

^aLaboratoire de synthèse organique, Faculté des sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna, Bizerte Tunisie

^bLaboratoire de Synthèse Organométallique, Université de Cergy-Pontoise,
5, Mail Gay Lussac, Neuville-sur-Oise, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France

(Reçu le 5 Juin 2004, accepté le 22 Novembre 2004)

ABSTRACT: Six novel diacetamido-crown ethers have been prepared in one pot synthesis by the reaction of their corresponding nitro derivatives with a mixture of acetic acid, iron powder and acetic anhydrid. The acetamido function was fixed on the aromatic rings. The substituted compounds were characterized by: IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, DSC, UV, mass spectrometry (S.M.) and elemental analysis. Some of these diacetamido-crown ethers were screened for their alkaline cation complexation.

Key Words: Synthesis, Diacetamido-crown ethers, Alkaline cation complexation.

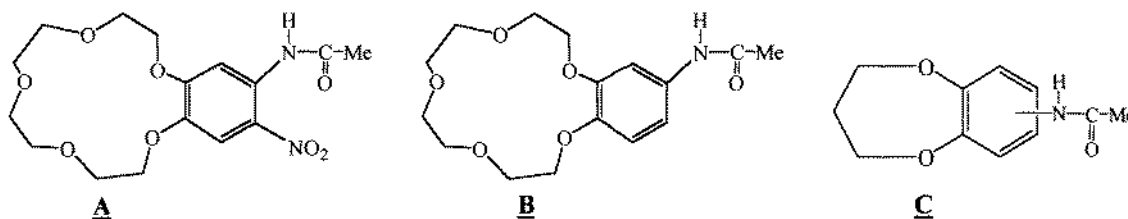
RESUME: Six nouveaux diacétamido-éthers couronnes ont été préparés par une synthèse en un pot en faisant réagir leurs dérivés dinitrés avec un mélange d'acide acétique, de fer en poudre et d'anhydride acétique. La fonction acétamide est fixée sur le noyau benzénique. Les couronnes substituées ont été caractérisées par: IR, RMN ¹H, RMN ¹³C, DSC, UV, spectrométrie de masse (S.M.) et par analyse élémentaire. Certains des diacétamido-éthers couronnes obtenus ont été testés pour leurs aptitudes à complexer les cations alcalins.

Mots clefs: Synthèse, Diacétamido-éthers couronnes, Complexation des cations alcalins.

INTRODUCTION

Les composés macrocycliques présentent un intérêt particulier dans divers domaines d'application, parmi lesquels on cite la complexation des cations métalliques [1-4]. Certains composés macrocycliques présentent des propriétés biologiques intéressantes [2]. Parallèlement à la mise à jour de nombreux macrocycles naturels, une chimie synthétique des macrocycles s'est développée en particulier celle des éthers couronnes qui peuvent être utilisés pour la détection des ions métalliques, ainsi qu'à leur piégeage et à leur récupération de leur environnement [5-9].

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la transformation de quelques couronnes aromatiques nitrées, en couronnes contenant des groupements acétamides, connus pour leur stabilité chimique, tout en essayant d'obtenir des complexants sélectifs. La synthèse de quelques acétamido-couronnes (**A**, **B**) a été déjà présentée dans un travail antérieur [10]. La méthode décrite demande des conditions compliquées et des réactifs chers. Nous proposons une nouvelle voie de synthèse en un pot plus facile et plus économique que la précédente. Pour la mise au point de la méthode et avant son application aux composés couronnes on a synthétisé le diéther cyclique **C** [11].



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



SYNTHESE DES DIACETAMIDO ETHERS COURONNES

Les dérivés nitrés, synthétisés selon Feigenbaum [12], ont été réduits par le mélange fer et acide acétique, en présence d'anhydride acétique, pour mener aux nouvelles acétamido-couronnes obtenues avec des rendements qui ont varié entre 35 et 77%. L'équation de la réaction de synthèse est donnée à la Fig.1:

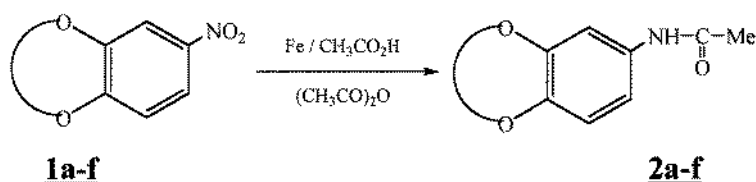
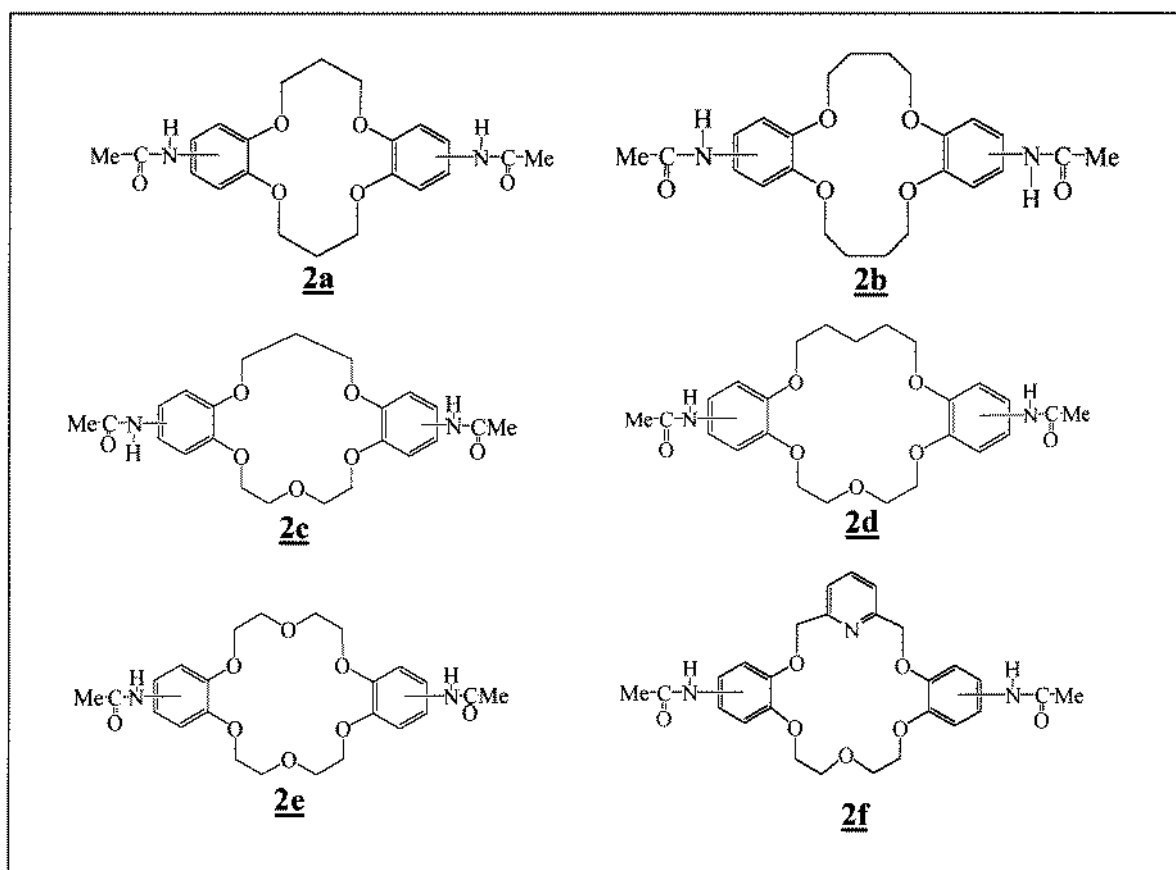


Figure 1: Equation de synthèse

La méthode est appliquée à toutes les nouvelles couronnes fonctionnalisées (**2a- 2b- 2c - 2d - 2e- 2f**) (Tableau. 1) . On obtient en fait un mélange de deux produits, l'amine et l'acétamide correspondant où l'acétamide est majoritaire. Généralement l'amine est soluble dans l'éther éthylique et dans l'heptane à chaud; alors que l'acétamide ne l'est pas. Il est soluble dans l'éthanol ou le toluène ce qui constitue un moyen efficace de séparation. L'amide obtenu est extrait comme décrit dans la partie expérimentale. La structure de chaque composé a été confirmée par l'analyse élémentaire, IR, UV, RMN ¹H et SM. Il est à noter qu'on n'a pas cherché à récupérer les amines obtenues en faibles quantités.

Tableau 1. Structures des nouveaux diacétamido éthers couronnes (**2a.....2f**).



COMPLEXATION DES DIACETAMIDO ETHERS COURONNES **2b**, **2e** et **2f** PAR QUELQUES CATIONS ALCALINS

La complexation peut être suivie par spectrophotométrie, lorsque l'addition d'un cation métallique à la solution du ligand entraîne des variations spectrales appréciables du spectre initial [13-14-15]. En fait les variations des spectres d'absorption d'un ligand suite à l'ajout de quantités croissantes de cations métalliques sont dues à l'apparition d'une ou de plusieurs espèces nouvelles. La complexation se manifeste alors par des modifications du spectre du ligand; à savoir une augmentation ou une diminution de l'absorbance, un déplacement des bandes ou une apparition de points isobestiques. Les dérivés benzéniques des éthers couronnes préparés absorbent en général dans l'UV entre 200 et 300nm. Les spectres des substances étudiées ont été enregistrés dans le domaine de l'UV entre 270 et 310nm. Nous avons choisi cet intervalle car il correspond à une bande d'absorption du cycle benzénique, bien formée, pouvant être exploitée en analytique. Notons aussi que les différents sels métalliques utilisés, n'absorbent pas dans le domaine d'étude de la complexation.

Description des spectres :

Sur ces enregistrements, la courbe supérieure correspond au spectre du ligand libre et les courbes suivantes aux mélanges ligand et cation métallique. L'addition des sels métalliques entraîne des changements significatifs des spectres UV des ligands qui se traduisent par une diminution des absorbances. A partir d'une certaine valeur du rapport métal/ligand ($R_{M/L}$), les spectres se superposent indiquant ainsi la fin de la complexation.

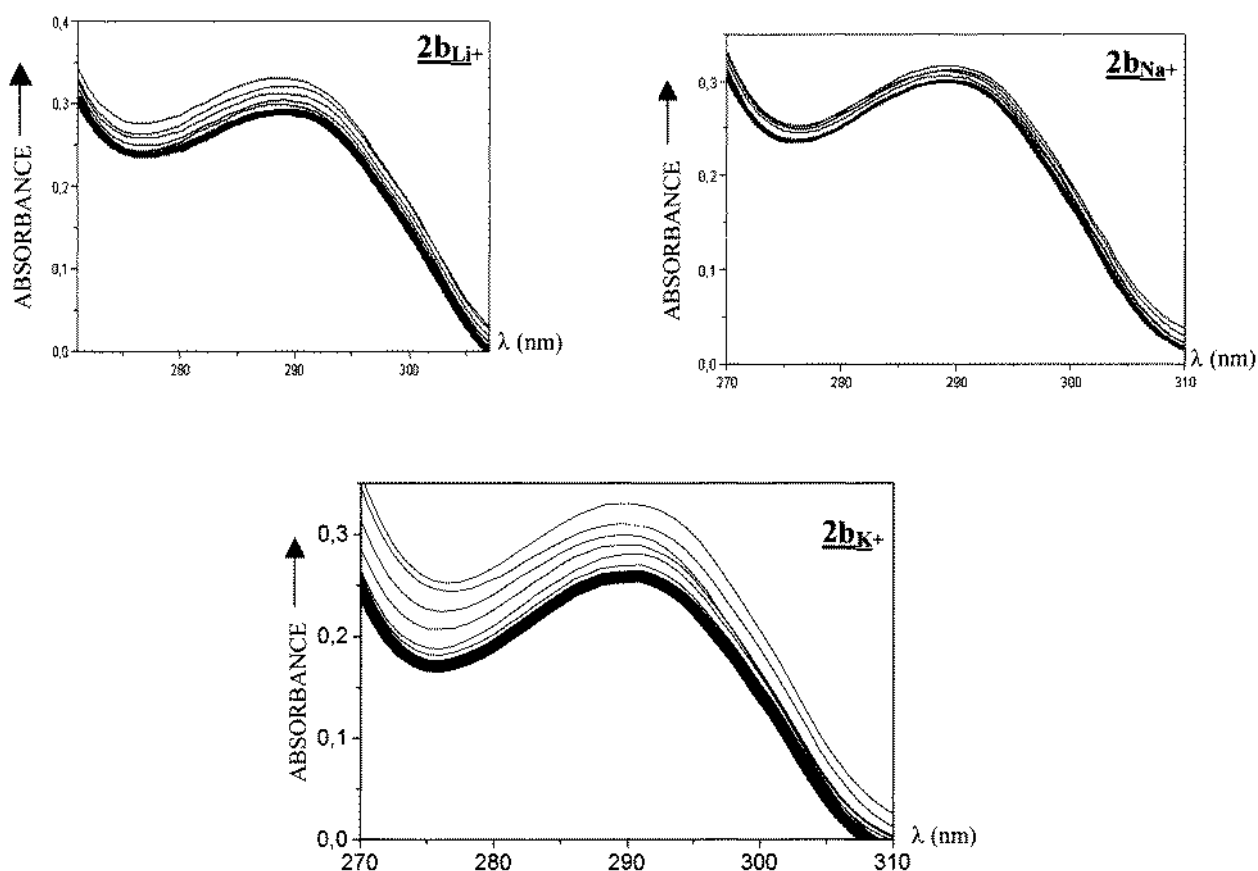


Figure 2: Spectres d'absorption U.V relatifs à la complexation de Li^+ , de Na^+ et de K^+ par **2b**. $C_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $0 \leq R_{M/L} \leq 3.5$, dans l'acétonitrile à $T = 25^\circ\text{C}$.

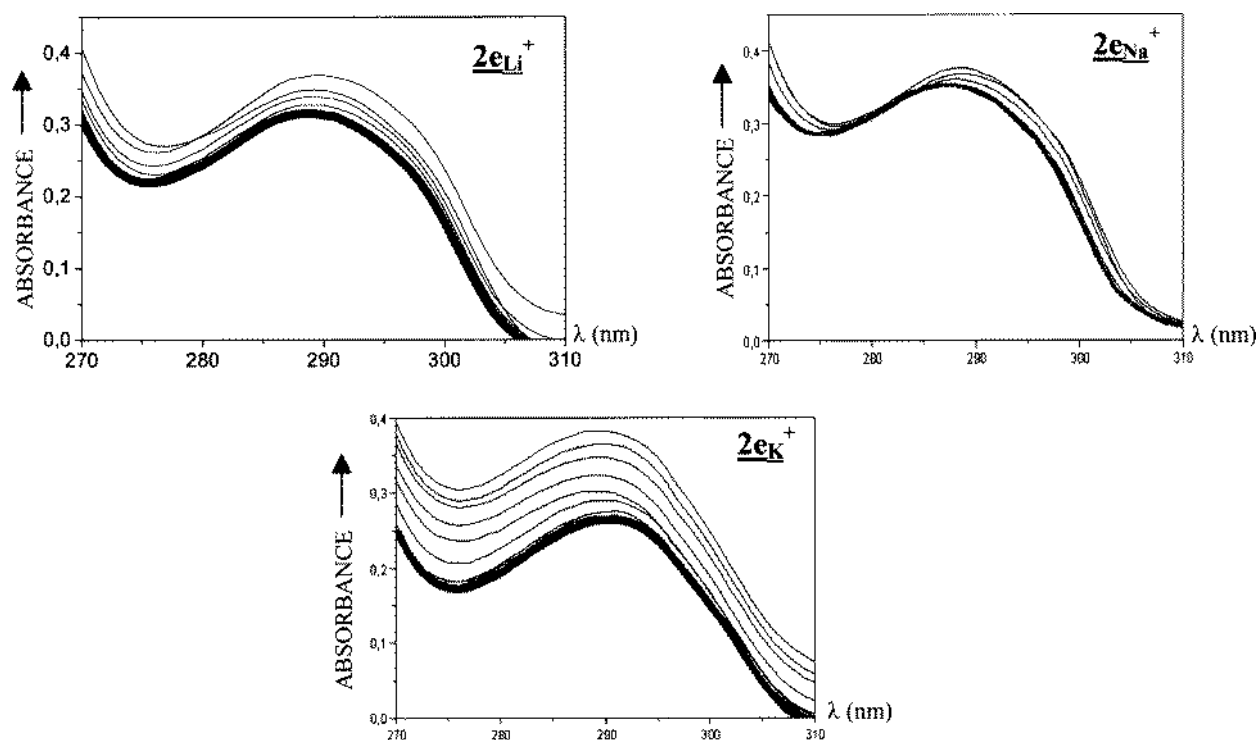


Figure 3: Spectres d'absorption U.V relatifs à la complexation de Li^+ , de Na^+ et de K^+ par $\underline{2e}$.
 $C_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $0 \leq R_{M/L} \leq 3.5$; dans l'acétonitrile à $T = 25^\circ\text{C}$.

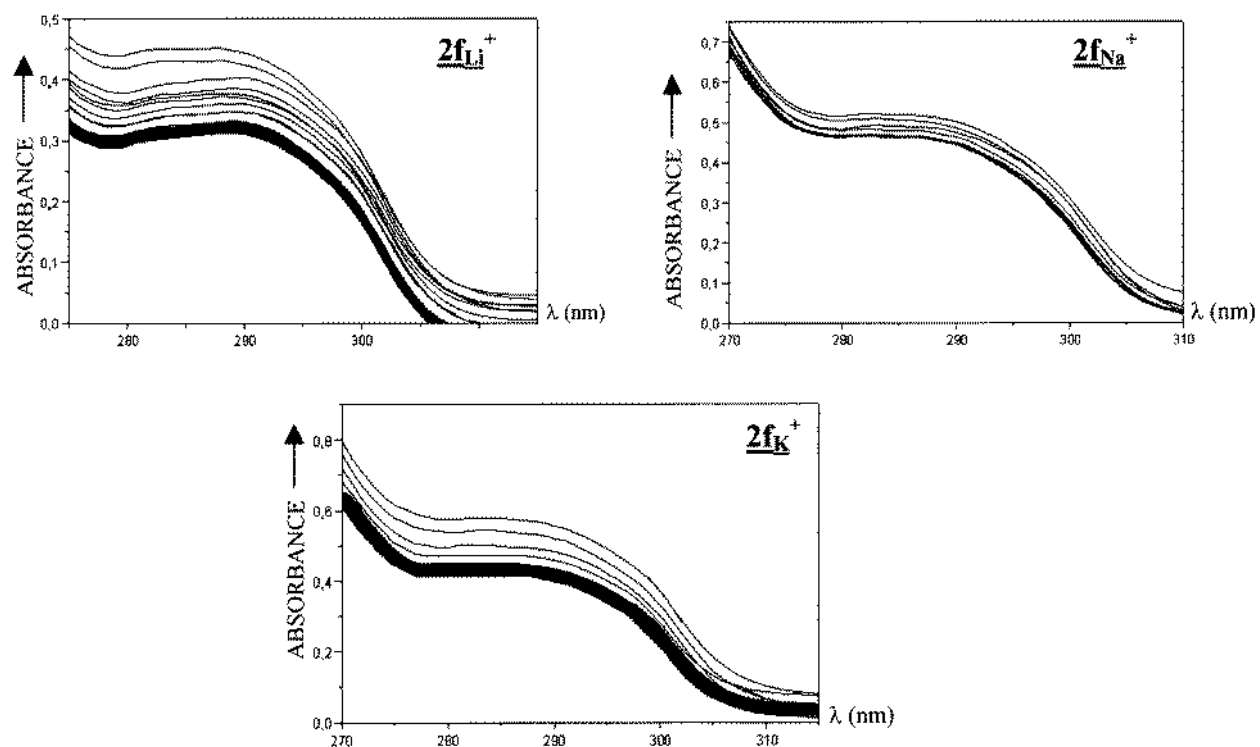


Figure 4: Spectres d'absorption U.V relatifs à la complexation de Li^+ , de Na^+ et de K^+ par $\underline{2f}$.
 $C_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $0 \leq R_{M/L} \leq 4.5$, dans l'acétonitrile à $T = 25^\circ\text{C}$.

Les spectres des ligands **2b**, **2e** et **2f** montrent respectivement une bande centrée sur $\lambda_b = 287\text{nm}$, $\lambda_c = 286\text{nm}$ et $\lambda_f = 283\text{nm}$. L'allure des spectres de complexation des ligands par les cations alcalins est similaire à celle des ligands libres. La complexation se traduit par un abaissement général des absorbances des spectres des ligands (**Fig. 2**, **Fig. 3** et **Fig. 4**). Les rapports métal/ligand (R_{ML}) à la fin de la complexation des cations alcalins par les ligands **2b**, **2e** et **2f** sont donnés dans le **tableau 2**.

Tableau 2 : Rapports métal/ligand (R_{ML}) à la fin de la complexation des cations alcalins par les ligands **2b**, **2e** et **2f**

Ligand / Métal	Li^+	Na^+	K^+
2b R_{ML}	2	1,5	3
2e R_{ML}	3	2,5	2
2f R_{ML}	4	3	2,5

CONCLUSION:

Le présent travail a présenté une synthèse en un pot efficace pour l'obtention d'acétamidoéthers couronnes. Six nouveaux dérivés couronnes ont été décrits. Trois de ces nouveaux dérivés ont été soumis à des tests qualitatifs de complexation de certains cations alcalins. Les rapports métal/ligand (R_{ML}) de fin de complexation dans l'acétonitrile à 25°C, ont été déterminés pour ces ligands. Ces rapports (R_{ML}) ont varié entre 1.5 et 4, pour les ligands et les cations étudiés. Cette étude préliminaire des propriétés complexantes des acétamido éthers couronnes semble montrer qu'ils sont aptes à complexer et à extraire les cations alcalins. L'étude quantitative complète de la complexation des cations alcalins par les éthers couronnes portant des fonctions acétamides reste à faire.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage:

Les points de fusion ont été, déterminés à l'aide d'un appareil DSC92 SETARAM dont le domaine de température peut varier de -140°C jusqu'à 600°C. La limite de détection est de 15 à 30mW. Les creusets utilisés sont en aluminium. Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-300 en prenant le TMS comme référence interne. Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Lambda-1 en utilisant une cuve en quartz de 1 cm. Les spectres d'absorption infra-rouge sont relevés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer FTIR Spectrum-1000 en utilisant les produits pastillés dans du KBr. Les spectres de masse ont été obtenus sur un spectromètre de masse Nermag R-10-10 C. Les analyses élémentaires ont été effectuées au SIAR service d'analyse de l'Université P. et M. Curie. Les composés nitrés ont été synthétisés selon des procédures conventionnelles {**1a** [16], **1c** [17], **1e** [18], **1f** [19]}.

Synthèse des acétamides:

Dans un erlenmeyer rodé muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde, on introduit un équivalent du dérivé nitré, 4 équivalents d'acide acétique (Prolabo) et 4 équivalents d'anhydride acétique (Prolabo). Après une heure de reflux, 3 équivalents de fer en poudre ont été ajoutés et le reflux a été maintenu pendant 24 heures. Le produit obtenu sera introduit par la suite dans un bêcher contenant de l'eau distillée glacée. On ajoute une solution aqueuse de soude 1N jusqu'à $\text{pH} = 9$. Après filtration, on extrait le résidu par 3x50mL de chloroforme. Après évaporation du solvant, on récupère une poudre qu'on recristallise dans de l'éthanol. On obtient généralement un produit blanc.



2a: poudre blanche, Rdt=77%; $T_F=248^\circ\text{C}$; UV, Méthanol, $C=9.16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1=215$, $\varepsilon_1=21834$; $\lambda_2=251$, $\varepsilon_2=16157$; $\lambda_3=286$, $\varepsilon_3=5786$; IR (KBr) ν_{max} : 3296 (N-H), 2930 (CH_2)^a et (CH_3)^a, 2867 (CH_2)^s et (CH_3)^s, 1660 (C=O), 1263 (Ar-N), 1121 (Ar-O); RMN ¹H (DMSO- d_6) $\delta = 9.80$ (2H, s, Ar-NH), 7.30~7.31 (2H, d, $J = 2.20\text{Hz}$, Ar-H), 7.01~7.07 (2H, dd, $J = 8.70$ et 2.20Hz , Ar-H), 6.85~6.90 (2H, d, $J = 8.70\text{Hz}$, Ar-H), 4.11 (8H, m, Ar-O- CH_2), 2.10 (4H, m, C- CH_2 -C), 1.99 (6H, s, C- CH_3) ppm; S.M (m/z, %) par ionisation chimique: 432 ($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 4), 417 (77), 416 (36), 415 (100), 414 (5), 373 (4), 248 (4,5), 226 (3), 208 (6), 192 (5); Anal. Elem. pour $\text{C}_{22}\text{H}_{26} \text{N}_2\text{O}_6$: Calculé%: C, 63.76; H, 6.28; N, 6.76. Trouvé%: C, 63.81; H, 6.30; N, 6.86.

2b: poudre blanche, Rdt=60%; $T_F=298^\circ\text{C}$; UV, Méthanol, $C=1.66 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1=210$, $\varepsilon_1=65060$; $\lambda_2=251$, $\varepsilon_2=30120$; $\lambda_3=287$, $\varepsilon_3=3915$; IR (KBr) ν_{max} : 3280 (N-H), 2934 (CH_2)^a et (CH_3)^a, 2862 (CH_2)^s et (CH_3)^s, 1667 (C=O), 1257 (Ar-N), 1121 (Ar-O); RMN ¹H (DMSO- d_6) $\delta = 9.80$ (2H, s, Ar-NH), 7.06~7.28 (2H, d, 2.20Hz , Ar-H), 7.00~7.01 (2H, dd, 8.53 et 2.20Hz , Ar-H), 6.88~6.89 (2H, d, 8.53Hz , Ar-H), 4.95 (8H, m, Ar-O- CH_2), 1.99 (6H, s, C- CH_3), 1.88 (8H, m, C- CH_2 -C) ppm; S.M (m/z, %) par ionisation chimique: 443 (MH^+ , 100), 442 (28), 401 (7); Anal. Elem. pour $\text{C}_{24}\text{H}_{30} \text{N}_2\text{O}_6$: Calculé%: C, 65.15; H, 6.78; N, 6.33. Trouvé%: C, 65.30; H, 6.84; N, 6.40.

2c: poudre blanche, Rdt=50%; $T_F=272^\circ\text{C}$; UV, Méthanol, $C=2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1=212$, $\varepsilon_1=63600$, $\lambda_2=251$, $\varepsilon_2=39600$, $\lambda_3=286$, $\varepsilon_3=12960$; IR (KBr) ν_{max} : 3253 (N-H), 2931 (CH_2)^a et (CH_3)^a, 2858 (CH_2)^s et (CH_3)^s, 1651 (C=O), 1252 (Ar-N), 1128 (Ar-O); RMN-¹H (DMSO- d_6) $\delta = 9.80$ (2H, s, Ar-NH), 7.28 (2H, d, $J = 2.30\text{Hz}$, Ar-H), 6.90~6.98 (2H, $J = \text{dd}$, 8.90 et 2.30Hz , Ar-H), 6.84 (2H, d, $J = 8.90\text{Hz}$, Ar-H), 4.09 (8H, m, Ar-O- CH_2), 4.02 (4H, m, C- CH_2 -O), 3.78 (2H, m, C- CH_2 -C), 1.99 (6H, s, C- CH_3) ppm; SM (m/z, %) par ionisation chimique: 445 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 444 (26.5); Anal. Elem. pour $\text{C}_{22}\text{H}_{26} \text{N}_2\text{O}_6$: Calculé%: C, 62.16; H, 6.30; N, 6.30. Trouvé%: C, 62.24; H, 6.38; N, 6.41.

2d: poudre blanche, Rdt=35%; $T_F=257^\circ\text{C}$; UV, Méthanol, $C=3.41 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1=213$, $\varepsilon_1=49118$; $\lambda_2 = 252$, $\varepsilon_2=26845$; $\lambda_3=286$, $\varepsilon_3=9735$; IR (KBr) ν_{max} : 3274(N-H), 2920 (CH_2)^a et (CH_3)^a, 2860 (CH_2)^s et (CH_3)^s, 1660 (C=O), 1257 (Ar-N), 1137(Ar-O); RMN ¹H (DMSO- d_6) $\delta = 9.80$ (2H, s, Ar-NH), 7.30(2H, d, $J = 2.10\text{Hz}$, Ar-H), 7.10(2H, dd, $J = 8.75$ et 2.10Hz , Ar-H), 6.80 (2H, d, $J = 8.75\text{Hz}$, Ar-H), 4.00 (12H, m, O- CH_2), 2.00 (6H, s, C- CH_3), 1.80 (6H, m, CH_2 - CH_2 - CH_2) ppm; Anal. Elem. pour $\text{C}_{25}\text{H}_{32} \text{N}_2\text{O}_7$: Calculé%: C, 63.49; H, 6.82; N, 5.93. Trouvé%: C, 63.52; H, 6.90; N, 6.12.

2e: poudre blanche, Rdt=56%; $T_F=258^\circ\text{C}$; UV, Méthanol, $C=4.21 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1=214$, $\varepsilon_1=47450$; $\lambda_2 = 251$, $\varepsilon_2=34442$; $\lambda_3=286$, $\varepsilon_3=12826$; IR (KBr) ν_{max} : 3252 (N-H), 2932 (CH_2)^a and (CH_3)^a, 2867 (CH_2)^s and (CH_3)^s, 1686 (C=O), 1263 (Ar-N), 1131 (Ar-O); RMN ¹H (DMSO- d_6) $\delta = 9.76$ (2H, s, Ar-NH), 7.23 (2H, d, $J = 2.20\text{Hz}$, Ar-H), 7.03 (2H, dd, $J = 8.80$ et 2.20Hz , Ar-H), 6.81~6.86(2H, d, $J = 8.80\text{Hz}$, Ar-H), 4.00(8H, m, Ar-O- CH_2), 3.82 (8H, m, C- CH_2 -O), 1.99(6H, s, C- CH_3) ppm; S.M (m/z, %) par ionisation chimique: 492($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 9), 477 (5.5), 476 (31), 475(100), 474 (17.5), 461(3), 460(9.5); Anal. Elem. pour Calculé%: $\text{C}_{24}\text{H}_{30} \text{N}_2\text{O}_8$: C, 60.76; H, 6.33; N, 5.90. Trouvé%: C, 60.80; H, 6.40; N, 6.08.

2f: poudre blanche, Rdt=59%; $T_F=269^\circ\text{C}$; UV, Méthanol, $C=4.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda_1=211$, $\varepsilon_1=5496$; $\lambda_2=252$, $\varepsilon_2=3594$, $\lambda_3=285$, $\varepsilon_3=1127$; IR (KBr) ν_{max} : 3261 (N-H), 2939 (CH_2)^a et (CH_3)^a, 2879 (CH_2)^s et (CH_3)^s, 1661 (C=O), 1243 (Ar-N), 1130 (Ar-O); RMN ¹H (DMSO- d_6) $\delta = 9.83$ (2H, s, Ar-NH), 6.84~7.93 (9H, m, Ar-H), 5.01(4H, s, Ar-O- CH_2 -Py), 4.01 (4H, m, Ar-O- CH_2), 3.71 (4H, m, C- CH_2 -O), 2.00 (6H, s, C- CH_3) ppm; S.M (m/z, %) par impact électronique: 507(M^+ , 8), 450(5), 253(6.5), 227(6.5), 151(7), 150(6.5), 150(11), 149(30), 136(6.5), 133(12), 132(7), 126(12),



125(12.5), 107(32.5), 106(44), 105(13), 104(19), 96(6.5), 95(11.5), 87(6), 86 (6.5), 84(6), 82 (6), 80 (12), 79(16), 78(28), 77(13), 73(13.5), 71(15), 70(6.5), 69(15), 67(11), 65(16), 60(28.5), 59(18), 58(7), 57(32.5), 56(8), 55(20.5), 43(100), 42(19), 41(27.5), 39(12.5); Anal. Elem. pour $C_{24}H_{30}N_2O_8$ Calculé%: C, 63.39; H, 5.72; N, 8.28. Trouvé%: C, 63.41; H, 5.79; N, 8.38.

Complexation :

La complexation des cations alcalins par les trois éthers couronnes **2b**, **2e** et **2f** a été suivie par spectrophotométrie d'absorption dans l'U.V. La concentration en ligand était de $5 \cdot 10^{-5}M$ pour **2b**, **2e** et **2f** dans l'acétonitrile à 25 °C. Les sels métalliques utilisés sont LiBr, NaBr et KBr ; et sont tous de qualité analytique. Les spectres ont été enregistrés entre 270nm et 315nm.

REFERENCES

- [1] R. M. Izatt et J. J. Christensen ; *Synthesis of macrocycles* ; Wiley-Interscience ; 1987.
- [2] B. Dietrich, P. Viout et J. M. Lehn, *Aspects de la chimie des composés macrocycliques* ; Inter Editions ; Editions du CNRS, Paris, 1991.
- [3] G. Gokel; *Crown ethers and cryptands*; Royal Society of Chemistry; Cambridge England; 1991.
- [4] M. Hiraoka ; *Crown ethers and analogous compounds* ; Elsevier, Netherlands; 1992.
- [5] N. G. Luk'yanenko, A. V. Bogat-Skii , V. N. Pastushok, E. Yu. Kulygina, L. R. Berdnikova et M. U. Mamina, *Plenum. Publishing. Corporation.*, 1981, 433.
- [6] C. S. Chen, H. E. Chao et S. J. Wang, *Synth. Commun.*, 1987, 17, 1431
- [7] G. Pokol, B. Ágai, T. M. T. Tran, I. Bitter, L. Töke et S. Gál, *Thermochimica Acta.*, 1998, 319, 87.
- [8] C. I. Ratcliffe, G. W. Buchanan et J. K. Denike, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 2900.
- [9] E. A. Luboch et J. F. Biernat, *Tetrahedron.*, 1990, 46(7), 2461.
- [10] D. S. Wulfman et C. F. Cooper, *Synthesis.*, 1978, 924.
- [11] A. Ouerghui, F. Hlel et F. Meganem, *Rev. Roum. Chim.*, 2003, 48(2), 125.
- [12] F. W. Feigenbaum et K. H. Michel, *J. Polym. Sci. Part. A.*, 1971, 9, 817.
- [13] A. Hamdi, R. Abidi, P. Thuéry. M. Nierlich, Z. Asfari et J. Vincens. *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 3595.
- [14] A. Jabbari et M. Shamsipur. *Spectrom. Lett.*, 1993, 26(9), 1715.
- [15] a-P. Parzuchowski , E. Malinowska , G. Rokicki , Z. Brzózka , V. Böhmer , F. Arnaud-Neu et B. Souley, *New J. Chem.*, 1999, 7, 757.
b- P. Thuéry, M. Nierlich, B. Souley, Z. Asfari et J. Vincens , *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2589.
- [16] A. Ould Haddou, G. Jaouen et F. Meganem, *J. Soc. Chim. Tun.*, 1999, 4(5), 379.
- [17] F. Ammari, T. Mhamdi, G. Jaouen et F. Meganem, *J. Soc. Chim. Tun.*, 2000, 4(8), 771.
- [18] J. C. Pedersen, *U. S. Pat3* , 1972, 687-978.
- [19] A. Ben Hadj Amor et F. Meganem, *J. Soc. Chim. Tun.* 2002, 4(12), 1551.