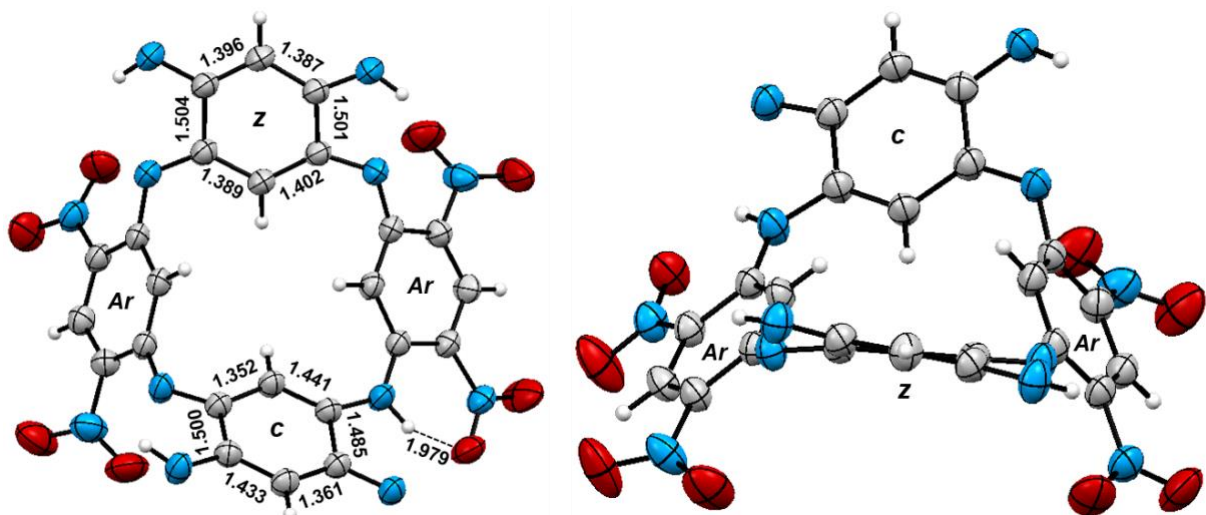


Une nouvelle famille de macrocycles : les azacalixquinarènes

Une nouvelle famille de macrocycles, les Azacalixquinarènes, a été synthétisée et caractérisée par des chercheurs du CINaM et du Spectropole d'Aix-Marseille Université et de l'université de Nantes. Les études cristallographiques par diffraction des rayons X sur monocristal ont permis notamment de mettre en évidence la présence de deux formes pour ces composés : une forme canonique (non chargée) et une forme zwitterionique.

En 2013 des chercheurs de ces équipes ont synthétisé et caractérisé le premier exemple d'azacalixphyrine (ACP), une molécule dérivée des azacalixarènes (ACA) et baptisée 'la cousine cachée des porphyrines' (Siri et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013). Ils ont notamment mis en évidence la forme bis-zwitterionique de l'état électronique fondamental de l'ACP et ont confirmé plus tard cette découverte en l'observant sur l'unité monocyclique de base de l'ACP : la 2,5-diaminobenzoquinone diimine. Dans l'étude présentée ici ils se sont intéressés à la synthèse de nouveaux macrocycles, baptisés azacalixquinarènes (ACQ), combinant différents types de monocycles de base ainsi qu'à l'étude de l'impact de ces substitutions sur l'équilibre forme canonique/forme zwitterionique. Les études cristallographiques par diffraction des rayons X sur monocristal montrent que le volume de la cavité dans les macrocycles à quatre cycles est plus grand que pour leur précurseur azacalixarène à cause des déformations dues aux fonctions imines. Ces études ont également permis de mettre clairement en évidence la présence d'une forme zwitterionique (z vs. canonique c, cf. image ci-dessous) des ACP à 4 et 6 cycles, localisée sur une seule des quinones les composant.



Ainsi la nature des substituants influence l'état fondamental des unités quinoniques et les chaînes alkyles ainsi que le fort caractère électro-donneur des noyaux aryles permettent de promouvoir ce caractère zwitterionique. Cet équilibre fin et facilement accordable entre les formes canoniques et zwitterioniques dans une même architecture macrocyclique ouvre la voie à de nombreuses applications pour lesquelles une détection très sensible est nécessaire.

Article lié : Simon Pascal, Lucien Lavaud, Cloé Azarias, Alexandre Varlot, Gabriel Canard, Michel Giorgi, Denis Jacquemin et Olivier Siri. Azacalixquinarenes : from Canonical to (Poly-) Zwitterionic Macrocycles. *The Journal of Organic Chemistry*, janvier 2019, DOI : 10.1021/acs.joc.8b02847

Chercheur référent : Simon Pascal CINAM UMR 7325, Aix-Marseille Université ; pascal@cinam.univ-mrs.fr